

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE DEPÓSITOS ORGÁNICOS PESADOS (PARAFINAS E HIDRATOS), EN POZOS PRODUCTORES CON EL SISTEMA ARTIFICIAL DE BNC, DEL AIKMZ.

> T E S I S QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA PETROLERA Y GAS NATURAL

P R E S E N T A: ING. ALFONSO PALACIOS ROQUE

TUTOR: Dr. EDGAR RAMÍREZ JARAMILLO

2010





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.

Agradecimientos

A Dios por bendecirme cada día y darme una excelente familia, que siempre me demuestra su apoyo y amor.

A mi esposa Nara por el apoyo incondicional que siempre me brinda, fundamental para la realización del presente trabajo. Quien junto con mi próximo bebe es la inspiración para seguir superándome.

Al Dr. Edgar Ramírez Jaramillo por compartirme sus conocimientos, que me llevaron al buen desempeño del presente trabajo de investigación, mi más sincero reconocimiento y gratitud por su apoyo incondicional.

A mis sinodales Dr. Edgar Rangel Germán, Dr. Erick Emanuel Luna Rojero, M.I. Noel E. Santamaria Guevara y M.I. Felipe de J. Lucero Aranda por el tiempo que dedicaron a la revisión del trabajo y por los comentarios valiosos que emitieron, los cuales contribuyeron al enriquecimiento del mismo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y en especial a todos mis profesores del Posgrado de Ingeniería.

A Pemex Exploración y Producción a través de sus representantes: Ing. José R. Serrano Lozano, M.I. Félix Alvarado Arellano, Ing. Lázaro A. Mendoza May, Ing. José Luis Guzman Almazo, por la oportunidad que me brindaron de seguir capacitándome.

A todos mis compañeros de las Coordinaciones de Operación, Diseño de Explotación y Enlace Operativo por el apoyo que me brindaron durante la elaboración del presente trabajo de investigación.

| 1.1 | Agradecimientos | .i - 1 |
|-----|------------------|---------|
| 1.2 | Resumen | .i - 2 |
| 1.3 | Contenido | .i - 4 |
| 1.4 | Lista de Figuras | .i - 6 |
| 1.5 | Lista de Tablas | .i - 10 |
| 1.6 | Nomenclatura | .i - 14 |

I GENERALIDADES DE LA DEPOSITACIÓN DE SÓLIDOS ORGÁNICOS

| 1.1 | Depositación de ParafinasI | - 19 |
|-----|--|------|
| 1.2 | Depositación de HidratosI | - 25 |
| 1.3 | Teoría de Inyección de Gas en Pozos ProductoresI | - 32 |
| 1.4 | Problemática del Campo KMZI | - 37 |

II REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

| 2.1 | Modelos Termodinámicos de la Precipitación | de Parafinas | II - 44 |
|-----|--|--------------|----------|
| 2.2 | Modelos Termodinámicos de la Precipitación | de Hidratos | II - 49 |
| 2.3 | Modelos de Flujo | | II - 62 |
| 2.4 | Modelos de Inyección de Gas de BNC | | .ll - 71 |

III MODELO PROPUESTO

| 3.1 | Ecuación de Estado (Peng-Robinson) | III - 75 |
|-----|---|----------|
| 3.2 | Modelos Termodinámicos para el Equilibrio de Fases | III - 77 |
| 3.3 | Modelo de Cálculo Flash Adiabático para Mezclas de Corrientes | III - 87 |
| 3.4 | Modelo de Inyección de Gas de BNC | III - 94 |

IV APLICACIÓN

| 4.1 | Descripción de los Pozos a Estudiar | IV - 100 |
|--------|--|----------|
| 4.1.1 | Estado Mecánico | IV - 102 |
| 4.1.2 | Giroscópico | IV - 105 |
| 4.1.3 | PVT | IV - 106 |
| 4.1.4 | Envolventes de Precipitación de Parafinas e Hidratos | IV - 110 |
| 4.1.5 | Datos de Producción | IV - 114 |
| 4.1.6 | Producción del Agua | IV - 114 |
| 4. 1.7 | Gradientes de Presión y Temperatura | IV - 116 |

V ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

| 5.1 | Gradiente de Presión y Temperatura de los Gases de Inyección de BNCV - 118 |
|-----|--|
| 5.2 | Comportamiento Termodinámico de los Gases de Inyección de BNCV - 122 |
| 5.3 | Envolvente de Precipitación de Sólidos-Gradiente de Presión TemperaturaV - 126 |
| 5.4 | Perfil P-T-zV - 135 |

VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

BIBLIOGRAFÍA (REFERENCIAS)

ANEXOS

| А | Caracterización de la Fracción Pesada (Función gamma) | A - 146 |
|---|--|---------|
| В | Desarrollo del Cálculo Flash Adiabático | B - 155 |
| С | Cálculo de las Entalpías | C - 158 |
| D | Validación del Modelo de Inyección de Gas de BNC | D - 171 |
| Е | Simulador de Flujo PIPESOLIDS $_{\ensuremath{\mathbb{B}}}$ | E - 183 |

| No. de Fig. | Descripción | Pag. |
|-------------|---|--------|
| Fig. 1 | Parafina obstruyendo una tubería de producción | I - 20 |
| Fig. 2 | Desarrollo típico de depositación de parafinas (WDE) | I - 22 |
| Fig. 3 | Clasificación de los hidratos | I - 26 |
| Fig. 4 | Tipos de cavidad | l - 27 |
| Fig. 5 | Relación entre el tamaño de la molécula huésped y el tipo de hidrato formado | l - 29 |
| Fig. 6 | Línea de formación de hidratos | I - 30 |
| Fig. 7 | Diagrama de equilibrio de fases para un sistema hidrato-agua- hidrocarburo | I - 30 |
| Fig. 8 | Clasificación de los sistemas artificiales de producción | l - 32 |
| Fig. 9 | Configuración de un aparejo de producción con BNC | I - 34 |
| Fig. 10 | Tipos de válvulas para BNC | I - 35 |
| Fig. 11 | Esquema del proceso de inyección del BNC | l - 37 |
| Fig. 12 | Ubicación geográfica de los campos del AIKMZ | l - 38 |
| Fig. 13 | Comportamiento de afluencia de un pozo con BNC del AIKMZ | I - 39 |
| Fig. 14 | Comportamiento de la admisión del gas BNC de un pozo del AIKMZ | I - 40 |

| No. de Fig. | Descripción | Pag. |
|-------------|--|----------|
| Fig. 15 | Diagrama que relaciona $\mu^{s}_{_{puro,i}}(P,T)$ al $\mu^{L}_{_{puro,i}}(P,T)$ | III - 78 |
| Fig. 16 | Modelo de múltiples fases sólidas para la precipitación de parafinas | III - 81 |
| Fig. 17 | Esquema de un nodo sumador | III - 88 |
| Fig. 18 | Diagrama de flujo del procedimiento de cálculo del flash adiabático | III - 94 |
| Fig. 19 | Ubicación de los pozos en estudio | IV - 100 |
| Fig. 20 | Estado mecánico del pozo Ku-21 | IV - 102 |
| Fig. 21 | Estado mecánico del pozo Z-2031 | IV - 104 |
| Fig. 22 | Envolventes de precipitación de sólidos orgánicos del pozo Ku-21 | IV - 113 |
| Fig. 23 | Envolventes de precipitación de sólidos orgánicos del pozo Z-2031 | IV - 113 |
| Fig. 24 | Perfil de presión y temperatura del pozo Ku-21 | IV - 117 |
| Fig. 25 | Perfil de presión y temperatura del pozo Z-2031 | IV - 117 |
| Fig. 26 | Gradiente de presión y temperatura del gas de BNC del pozo Ku-21 | V - 119 |
| Fig. 27 | Gradiente de presión y temperatura del gas de BNC del pozo Z-2031 | V - 120 |
| Fig. 28 | Envolvente de fases del gas residual (BNC) | V - 123 |
| Fig. 29 | Envolvente de fases del gas residual (BNC) y perfil de inyección en el E.A. del pozo Ku-21 | V - 124 |

| No. de Fig. | Descripción | Pag. |
|-------------|--|---------|
| Fig. 30 | Envolvente de fases del nitrógeno (BNC) | V - 124 |
| Fig. 31 | Envolvente de fases del nitrógeno (BNC) y perfil de inyección en el E.A. del pozo Z-2031 | V - 125 |
| Fig. 32 | Comportamiento del frac. mol del pseudocomponente 8, en el pozo Ku-21 | V - 132 |
| Fig. 33 | Comportamiento del frac. mol del pseudocomponente 8, en el pozo Z-2031 | V - 132 |
| Fig. 34 | Envolventes de precipitación de parafinas del pozo Ku-21 | V - 134 |
| Fig. 35 | Envolventes de precipitación de parafinas del pozo Z-2031 | V - 134 |
| Fig. 36 | Perfil P-T-z del pozo Ku-21 | V - 136 |
| Fig. 37 | Perfil P-T-z del pozo Z-2031 | V - 137 |
| Fig. 38 | Gráfica del coeficiente A, ajustado con un polinomio de 2do grado | C - 165 |
| Fig. 39 | Gráfica del coeficiente A, ajustado con un polinomio de 4To grado | C - 165 |
| Fig. 40 | Gráfica del coeficiente A, ajustado con un polinomio de 6To grado | C - 166 |
| Fig. 41 | Gráfica del coeficiente A, ajustado con una función lineal | C - 166 |
| Fig. 42 | Gráfica del coeficiente B, ajustado con una función lineal | C - 167 |
| Fig. 43 | Gráfica del coeficiente C, ajustado con una función lineal | C - 167 |
| Fig. 44 | Gráfica del error absoluto, ajustado con una función lineal | C - 169 |

| No. de Fig. | Descripción | Pag. |
|-------------|--|---------|
| Fig. 45 | Gráfica del coeficiente A, ajustado y suavizado | C - 169 |
| Fig. 46 | Comparación gráfica del cálculo de la presión de inyección del gas para el pozo Ku-21 | D - 173 |
| Fig. 47 | Comparación gráfica del cálculo de la presión de inyección del gas para el pozo Z-2031 | D - 174 |
| Fig. 48 | Cálculo integral de la presión de inyección del gas de BNC del pozo Ku-21 | D - 176 |
| Fig. 49 | Cálculo integral de la presión de inyección del gas de BNC del pozo Z-2031 | D - 178 |
| Fig. 50 | Perfil de temperatura en el sistema de inyección de gas de BNC del pozo Ku-21 | D - 180 |
| Fig. 51 | Perfil de temperatura en el sistema de inyección de gas de BNC del pozo Z-2031 | D - 182 |
| Fig. 52 | Esquema de un sistema de flujo | E - 183 |
| Fig. 53 | Regímenes de flujo en tuberías verticales | E - 185 |

| N | o. de Tab. | Descripción | Pag. |
|---|------------|---|----------|
| | Tab. 1 | Características de las parafinas | I - 24 |
| | Tab. 2 | Características de las clases de enrejado | l - 28 |
| | Tab. 3 | Estructura de hidratos simples | l - 28 |
| | Tab. 4 | Resumen de los análisis realizados a los pozos | I - 41 |
| | Tab. 5 | Condiciones de operación de pozos, durante el muestreo de crudo | I - 41 |
| | Tab. 6 | Resultados de la humedad detectada en la corriente del gas de BNC | I - 42 |
| | Tab. 7 | Análisis composicional PIONA (% Volumen) | I - 43 |
| | Tab. 8 | Propiedades de las cavidades del hidrato | III - 84 |
| | Tab. 9 | Parámetros del potencial de Kihara | III - 85 |
| | Tab. 10 | Propiedades de referencia para la estructura I y II | III - 87 |
| | Tab. 11 | Variables características por especificar en un flash adiabático | III - 94 |
| | Tab. 12 | Distribución del aparejo de producción del pozo Ku-21 | IV - 103 |
| | Tab. 13 | Distribución del aparejo de producción del pozo Z-2031 | IV - 105 |
| | Tab. 14 | Giroscópico del pozo Ku-21 | IV - 105 |
| | Tab. 15 | Giroscópico del pozo Z-2031 | IV - 106 |
| | Tab. 16 | Análisis composicional del crudo de los pozos del campo Ku | IV - 107 |
| | Tab. 17 | Propiedades calculadas a la fracción pesada del campo Ku | IV - 107 |
| | Tab. 18 | Análisis composicional del crudo del pozo del campo Zaap | IV - 108 |

| No. de Tab. | Descripción | Pag. |
|-------------|---|----------|
| Tab. 19 | Propiedades calculadas a las fracciones pesadas del campo Zaap | IV - 109 |
| Tab. 20 | Análisis composicional realizado al gas residual que proviene de la línea 156 | IV - 109 |
| Tab. 21 | Propiedades calculadas de los residuos (gas residual BN) | IV - 110 |
| Tab. 22 | Análisis composicional realizado la nitrógeno que proviene de la línea 249 | IV - 110 |
| Tab. 23 | Composición final del pozo Ku-21 | IV - 111 |
| Tab. 24 | Composición final del pozo Z-2031 | IV - 112 |
| Tab. 25 | Datos de producción de los pozos en estudio | IV - 114 |
| Tab. 26 | Resultados muestro superficial mensual al aceite del Z-2031 | IV - 115 |
| Tab. 27 | Resultados de la muestra de agua recuperada del fondo del Z-2031 | IV - 115 |
| Tab. 28 | Análisis de Stiff & Davis muestra de agua del Z-2031 | IV - 116 |
| Tab. 29 | Datos de presión y temperatura, del perfil de inyección del pozo Ku-21 | V - 118 |
| Tab. 30 | Datos de presión y temperatura, del perfil de inyección del pozo Z-2031 | V - 120 |
| Tab. 31 | Resultados finales de los perfiles de presión y temperatura de los pozos en estudio | V - 121 |
| Tab. 32 | Propiedades termodinámicas ajustadas del gas asociado endulzado (BNC) | V - 122 |
| Tab. 33 | Propiedades termodinámicas ajustadas del nitrógeno (BNC) | V - 122 |
| Tab. 34 | Composiciones resultantes del cálculo flash adiabático para el pozo Ku-21 | V - 127 |
| Tab. 35 | Composiciones resultantes del cálculo flash adiabático para el pozo Z-2031 | V - 128 |

| No. de Tab. | Descripción | Pag. |
|-------------|---|---------|
| Tab. 36 | Puntos de formación incipiente de parafinas considerando el gas residual (BNC), para el pozo Ku-21 | V - 129 |
| Tab. 37 | Puntos de formación incipiente de parafinas considerando el nitrógeno (BNC), para el pozo Ku-21 | V - 130 |
| Tab. 38 | Puntos de formación incipiente de parafinas considerando el gas residual (BNC), para el pozo Z-2031 | V - 130 |
| Tab. 39 | Puntos de formación incipiente de parafinas considerando el nitrógeno (BNC), para el pozo Z-2031 | V - 131 |
| Tab. 40 | Puntos de inicio de formación de parafinas en el aparejo del pozo Ku-21 | V - 136 |
| Tab. 41 | Puntos de inicio de formación de parafinas en el aparejo del pozo Z-2031 | V - 138 |
| Tab. 42 | Puntos de cuadratura para los factores X y W | A - 149 |
| Tab. 43 | Coeficientes para calcular la Hv del nitrógeno (BN) | C - 163 |
| Tab. 44 | Coeficientes para calcular la Hv del gas tratado (BN) | C - 163 |
| Tab. 45 | Coeficientes para calcular la Hv del aceite (Ku-21 y Z-2031) | C - 164 |
| Tab. 46 | Coeficiente A ajustado y error absoluto de cada componente del aceite | C - 168 |
| Tab. 47 | Polinomios de ajuste de los coeficientes A, B y C de cada componente del aceite | C - 170 |
| Tab. 48 | Valores de los coeficientes A, B y C de cada pseudocomponente del aceite | C - 170 |
| Tab. 49 | Validación de la presión de inyección, con datos de Bertuzzi | D - 171 |
| Tab. 50 | Comparación de los resultados del cálculo de la presión de inyección del pozo Ku-21 | D - 172 |
| Tab. 51 | Comparación de los resultados del cálculo de la presión de inyección del pozo Z-2031 | D - 173 |

| No. de Tab. | Descripción | Pag. |
|-------------|---|---------|
| Tab. 52 | Validación cálculo integral de la presión de inyección del pozo Ku-21 | D - 175 |
| Tab. 53 | Validación cálculo integral de la presión de inyección del pozo Z-2031 | D - 177 |
| Tab. 54 | Validación de la temperatura de inyección, para un pozo inyector de agua | D - 178 |
| Tab. 55 | Cálculo del perfil de temperatura en el sistema de gas de BNC del pozo Ku-21 | D - 179 |
| Tab. 56 | Cálculo del perfil de temperatura en el sistema de gas de BNC del pozo Z-2031 | D - 181 |

| Descripción |
|---|
| Actividad del componente i |
| Constante (depende de la composición del aceite) |
| Energía libre cuando las cadenas forman esferas sólidas (J) |
| Energía libre del gas ideal (J) |
| Energía libre de esferas sólidas de un fluido relativo al gas ideal (J) |
| Energías libres de dispersión y de interacción asociadas (J) |
| Energía libre de dispersión (J) |
| Constante (depende de la composición del aceite) |
| Densidad de energía cohesiva |
| Número de componentes en la celda |
| Calor específico del fluido (J/Kg-K) |
| Calor específico del hidrato (J/Kg-K) |
| Constante de Langmuir de la molécula huésped j en la cavidad i |
| Capacidad calorífica del gas (J/Kg-K) |
| Diámetro de la tubería (in) |
| Difusividad efectiva |
| Diámetro del conglomerado (µm) |
| Diámetro del segmento i de las esferas sólidas (µm) |
| Diámetro de la partícula (µm) |
| Dimensión fractal |
| Fugacidad del componente i en la fase líquido o vapor (MPa) |
| Fugacidad de la especie huésped j en la fase vapor (MPa) |
| Fugacidad del agua sobre el enrejado del hidrato (MPa) |
| Fugacidad del componente i en el estado estándar (MPa) |
| Aceleración de la gravedad (m/s ²) |
| Energía libre de Gibbs |
| Gradiente geotérmico del fluido (K/m) |
| Entalpía en exceso (J) |
| Fracción de volumen de tubería |
| Factor de entrampamiento |
| Entalpía del líquido puro i (J) |
| |

| h_i^+ | Entalpía del componente puro i en el estado de gas ideal (J) |
|-----------------------|--|
| h _{in} | Coeficiente de transferencia de calor (w/m ² -K) |
| K _e | Conductividad geotérmica (W/m-K) |
| k | Constante de Boltzman (J/K) |
| Ki ^{v1} | Constante de equilibrio de las fases vapor - líquido |
| Ki ^{s1} | Constante de equilibrio de las fases líquido - sólido |
| L | Longitud de la tubería (m) |
| M_{S}^{T} | Masa depositada en la pared (kg) |
| Μ | Peso molecular (kg/K-mol) |
| M _i | Número de sitios de asociación |
| m | Velocidad de flujo de masa (m/s) |
| m _i | Número efectivo de componentes en el segmento |
| N _W | Número de moléculas de agua por unidad de celda |
| N _{Lv} | Número adimensional de la velocidad del líquido |
| N _{gv} | Número adimensional de la velocidad del gas |
| n | Número de cavidades |
| n _L | Moles de la fase líquida (mol) |
| nv | Moles de la fase vapor (mol) |
| Ρ | Presión del sistema (kg/cm ²) |
| P _c | Presión crítica (kg/cm ²) |
| P _e | Esfuerzo cortante (adm) |
| P_m | Presión media del segmento (kg/cm ²) |
| P _r | Número de Prandtl |
| P _{ri} | Presión reducida del componente i |
| Q_q | Flujo de calor (J/s-m ²) |
| R | Constante universal de los gases (J/mol-K) |
| R _e | Número de Reynolds |
| R _s | Relación de solubilidad (m³/m³) |
| <i>r</i> _i | Radio de la cavidad (µm) |
| r | Radio de la tubería (m) |
| r _w | Radio del pozo (m) |
| S | Sección de área (m ²) |
| Si | Fracción molar del componente i en la fase sólida |
| Т | Temperatura absoluta (K) |

| T _c | Temperatura crítica (K) |
|--------------------|---|
| T _{fluid} | Temperatura media en el centro del flujo (K) |
| T ^f | Temperatura de fusión (K) |
| T_{wf} | Temperatura de fondo (K) |
| T _r | Temperatura de la roca (K) |
| T _{ri} | Temperatura reducida del componente i |
| U | Coeficiente global de transferencia de calor (kg/s ³ -K) |
| V _{sL} | Velocidad superficial de la fase líquida (m/s) |
| V_{sg} | Velocidad superficial de la fase gaseosa (m/s) |
| Vi | Volumen molar del componente i |
| V _i | Número de cavidades del tipo i |
| W _{si} | Fracción sólida del componente |
| Xi | Fracción molar del componente i en la fase líquida |
| y i | Fracción molar del componente i en la fase vapor |
| Y _{ij} | Fracción de ocupación de la cavidad del tipo i por el componente j |
| Ζ | Factor de compresibilidad del gas |
| Zi | Fracción mol del componente i en la mezcla |
| Z _f | Factor de compresibilidad en el punto crítico |

Letras Griegas

| ΔCp ^o _w | Diferencia de la capacidad calorífica del agua de un hidrato (J/mol-K) |
|------------------------------------|--|
| $\Delta Cp^{\beta\text{-Lo}}{}_w$ | Diferencia de la capacidad calorífica entre el hidrato de gas hipotético y la |
| | fase líquida de agua pura (J/mol-K) |
| ΔCp _f | Capacidad calorífica de fusión (J/mol-K) |
| ΔG_{M} | Diferencia de la energía libre de Gibbs de la mezcla |
| $\Delta \mu^o{}_w$ | Diferencia potencial químico del agua de un hidrato (J/mol) |
| $\Delta\mu^{\beta\text{-H}}{}_{w}$ | Diferencia entre el potencial químico del agua en la fase hidrato y en el |
| | hidrato vacío hipotético (J/mol) |
| $\Delta \nu^{\beta-Lo}{}_{w}$ | Diferencias de volumen molar entre el hidrato de gas hipotético y la fase |
| | líquida de agua pura (cm ³ /mol) |
| $\Delta h^{\beta-Lo}{}_{w}$ | Diferencia de entalpía entre el hidrato de gas hipotético y la fase líquida de |
| | agua pura (J/mol) |
| ΔH | Entalpía de fusión (J/mol) |
| | |

| ΔH_M | Cambio de entalpía de la mezcla (J/mol) |
|---------------------|---|
| α | Coeficiente de transferencia de calor (kg/s ² -K) |
| α _g | Fracción de volumen del gas |
| α _s | Fracción de volumen del sólido |
| Φ | Fracción de volumen de una partícula |
| Φ_{eff} | Fracción de volumen efectivo de partícula |
| Φ_{max} | Fracción de volumen máximo |
| Φ_i^L | Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida |
| Φ_i^{\vee} | Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor |
| λ _r | Conductividad térmica de la roca (W/m-K) |
| ε/ <i>k</i> | Parámetro de energía de dispersión (J) |
| 3 | Tolerancia para la convergencia |
| η _L | Viscosidad de la fase líquida (kg/m-s) |
| η _g | Viscosidad de la fase vapor (kg/m-s) |
| χ | Coeficiente de actividad |
| ρ _m | Densidad de la mezcla (kg/m³) |
| ρ _s | Densidad de la fase sólida (kg/m³) |
| ρ _g | Densidad de la fase gaseosa (kg/m³) |
| φ | Ángulo de inclinación del eje del tubo sobre la horizontal |
| ສ | Coeficiente de Joule-Thompson |
| σ_{j} | Distancia entre superficies de núcleos correspondientes a un potencial cero |
| | (μm) |
| σ _{ii} | Relación con esferas blandas (µm) |
| Τ _P | Esfuerzo cortante en la pared (kg/m ²) |
| μ | Viscosidad aparente (cp) |
| μ _o | Viscosidad del líquido disperso(cp) |
| Г | Velocidad de corte (m/s) |
| θ _{ji} | Fracción de ocupación de cavidades del tipo i |
| ω _i | Factor acéntrico del componente i |
| | |

Abreviaturas

| BNC | Bombeo Neumático Continuo |
|-----|---------------------------|
| EA | Espacio Anular |
| BEC | Bombeo Electrosumergible |

| BH | Bombeo Hidráulico |
|------|---------------------------------|
| BNI | Bombeo Neumático Intermitente |
| MI | Muestra Insuficiente |
| Nc | Número de Componentes |
| PCP | Bombeo de Cavidades progresivas |
| ТР | Tubería de Producción |
| TR | Tubería de Revestimiento |
| TR's | Tuberías de Revestimiento |

RESUMEN

La depositación de la materia orgánica (parafinas e hidratos), se puede presentar en todo el sistema integral de producción (cara de la formación, tuberías de revestimiento y de producción, accesorios de producción subsuperficiales y superficiales), obstruyendo el área de flujo, provocando caídas de presión adicionales, que impactan directamente en la productividad de los pozos.

El presente trabajo es un estudio la precipitación y depositación de sólidos orgánicos (parafinas e hidratos), debido a que es uno de los principales problemas que afectan directamente al aseguramiento del flujo, generando grandes pérdidas económicas; por la producción diferida que ocasiona y los altos costos de tratamientos correctivos.

Como parte de este estudio, se desarrolló un modelo termodinámico para predecir el equilibrio de fases de hidrocarburos mezclados con diferentes gases (simulación en el pozo del proceso de inyección de gas de Bombeo Neumático Continuo, BNC). Estos cálculos se realizaron aplicando el concepto de flash adiabático.

Para realizar el cálculo flash adiabático en el punto de inyección del gas de BNC, lugar donde convergen dos corrientes (inyección de gas de BNC y los fluidos aportados por el pozo), se propone un método de solución para el conjunto de ecuaciones de balance de masa y de energía, relaciones de equilibrio, suma de composiciones y entalpías, que representan el modelo de equilibrio para un arreglo esquematizado como nodo sumador (representa la unión de dos corrientes).

El cálculo de la precipitación y depositación de la materia orgánica (parafinas e hidratos), requiere de la determinación de los perfiles de presión y temperatura, por medio de correlaciones de flujo multifásico; el cálculo del equilibrio de fases, para determinar la existencia de la fase sólida; la descripción de la cinética del depósito sólido a través de mecanismos de transferencia de masa del seno del fluido hacia la pared y finalmente su depositación en la pared interna de la tubería.

Para validar el desempeño del modelo, se analizó la predicción de la precipitación y depositación de los sólidos orgánicos, en dos pozos productores con un sistema artificial de producción (en este caso Bombeo Neumático Continuo) los cuales pertenecen al Activo Integral Ku-Maloob-Zaap (AIKMZ) de la Región Marina Noroeste (RMNE) de Pemex Exploración y Producción (PEP).

La selección de los dos pozos se llevó a cabo en base a las condiciones de producción y al tipo de gas de BNC (nitrógeno / gas residual) utilizado para el levantamiento de los fluidos aportados por la formación, quedando el Ku-21 que pertenece al campo Ku y que consume gas residual de BNC y el Z-2031 que pertenece al campo Zaap y que consume nitrógeno como gas de BNC.

Con este modelo se construyeron las envolventes de precipitación de hidratos y parafinas, primero para el fluido original y posteriormente se simuló la inyección del gas de BNC. Se observó que los pozos en estudio no son susceptibles de presentar precipitación de hidratos, por lo que la última parte del presente trabajo se enfocó al estudio exclusivo de la precipitación de las parafinas. Al final se superpusieron las envolventes de precipitación de parafinas con los gradientes dinámicos profundidad-presión-temperatura, con el fin de ubicar la posible zona de depositación a lo largo de la tubería de producción.

El modelo demostró ser una herramienta predictiva útil y económica, que puede ser empleada para el análisis de compatibilidad en mezclas de fluidos. Los ingenieros de productividad de pozos la pueden utilizar en conjunto con otras herramientas predictivas, como lo son los mapas de estabilidad de inyección de gas de BNC, para incrementar tanto la confiabilidad de los diseños de los aparejos de producción con Bombeo Neumático Continuo, como la productividad de los pozos. Esto ayudará a mejorar la rentabilidad del Activo como línea de negocio.

1. Generalidades

1.1 Depositación de Parafinas

Los depósitos orgánicos constituyen una preocupación permanente para los ingenieros de yacimientos, producción y refinación, ya que ocasionan daños en los yacimientos, aparejos de producción, líneas de proceso, equipos superficiales y tanques de almacenamiento.

Las parafinas representan uno de los depósitos orgánicos, que comúnmente se encuentran vinculados a los fluidos propios de un yacimiento. La palabra parafina se deriva del latín parum (= apenas) + affinis, aquí utilizado con el significado de "falta de afinidad", o "falta de reactividad".

Para entender como se forman y depositan las parafinas es indispensable estudiar primero como están conformados los fluidos propios de un yacimiento, los cuales constituyen una mezcla multicomponente, formada principalmente por parafinas, naftenos y aromáticos, junto con cantidades variables de azufre, oxígeno, nitrógeno y gas disuelto, así como de pequeñas proporciones de componentes metálicos.

La mayoría de los hidrocarburos se clasifican como:

- Alcanos
 Su fórmula general es C_nH_{2n+2}.
- Cicloalcanos o cicloparafinas-naftenos: hidrocarburos cíclicos saturados, derivados del ciclopropano (C₃H₆) y del ciclohexano (C₆H₁₂). Muchos de estos hidrocarburos contienen grupos metilo en contacto con cadenas parafínicas ramificadas. Su fórmula general es C_nH_{2n}.
- Hidrocarburos aromáticos: hidrocarburos cíclicos insaturados constituidos por el benceno (C₆H₆) y sus homólogos. Su fórmula general es C_nH_n.
- Alquenos u olefinas: moléculas lineales o ramificadas que contienen un enlace doble de carbono (-C=C-). Su fórmula general es C_nH_{2n}. Tienen terminación -"eno".
- Dienos: Son moléculas lineales o ramificadas que contienen dos enlaces dobles de carbono. Su fórmula general es C_nH_{2n-2}.

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

Los alcanos o "serie de las parafinas", constituyen la fracción predominante en la mayoría de los aceites crudos, están formados por compuestos que contienen menos de seis átomos de carbono y que existen como gases o líquidos muy volátiles, como los compuestos de C₄ a C₆.

Los compuestos de C₇ a C₁₆ (pesos moleculares entre 99 y 222) representan la fracción considerada como la más valiosa (gasolina, kerosina, diesel, etc.). Para componentes cuyo peso molecular es mayor de los 237 y que corresponden al C₁₇, se les denomina ceras o parafinas. Los alcanos con peso molecular mayor de los 275 y que corresponden al C₂₀, tienen puntos de difusión muy grandes, lo que propicia la solidificación y formación de cristales que se precipitan en los aceites crudos. A pesar de que las parafinas pueden tener un peso molecular bajo (C₂₀ - C₄₀) o uno alto como los iso-alcanos o ciclo-alcanos, para la mayoría de los investigadores las parafinas pueden definirse como el resultado de la combinación de hidrocarburos parafínicos cuya composición se encuentra entre el C₁₈H₃₈ e hidrocarburos nafténicos C₃₀H₆₀.

Las parafinas depositadas reducen la producción de un sistema de flujo, hasta llegar a detenerla por completo como se puede ver en la figura 1, que ilustra una sección de tubería de producción afectada por depositación de parafinas. De ahí la importancia de su estudio, para propiciar el aseguramiento de flujo.



Fig.-1 Parafina obstruyendo una tubería de producción

El estudio de las parafinas se remonta al año de 1932 en donde **Riestle** realizó uno de los trabajos precursores sobre la depositación de parafinas, en el cual estableció que los depósitos de parafinas consisten en pequeños cristales, los cuales tienden a aglomerarse y formar partículas granulares del tamaño de los granos de la sal. También argumentó que la solubilidad de las parafinas se incrementa en aceites crudos que contienen mayores fracciones livianas y es directamente proporcional a la temperatura, así mismo, estableció que la depositación es más severa al incrementarse la diferencia de temperatura, entre el punto de enturbiamiento del crudo (punto donde un fluido característico de yacimiento inicia a perder la movilidad, como consecuencia de la disminución de la temperatura del sistema que lo transporta) y la temperatura de la pared del depósito de la parafina.

En 1961, **Graham** distinguió entre soluciones moleculares y coloidales. Las parafinas se encuentran en su estado original en el primer grupo: hidrocarburos de alto peso molecular disueltos en hidrocarburos de bajo peso molecular. Las parafinas disueltas se presentarán íntimamente asociadas al aceite crudo, siempre y cuando el fluido del yacimiento se encuentre en estado monofásico. Sin embargo, cuando se alcanza el punto de burbuja el fluido del yacimiento pasa del estado monofásico, al bifásico. Este cambio termodinámico parece ser el factor condicionante aunque no determinante para la formación de las parafinas.

Dado que la medición precisa del comportamiento de fases de las parafinas, es caro y requiere técnicas sofisticadas para el manejo apropiado de las muestras de los fluidos del yacimiento, **Leontaritis** (1996) sugirió que los diagramas de fases pueden ser desarrollados rápida y económicamente por medio de la simulación, requiriendo un número limitado de datos para su calibración. Así mismo, estableció que la cristalización de las parafinas ocurre a temperaturas bajas.

La figura 2 describe las características típicas de un diagrama de fases de parafinas (o envolvente de precipitación). Dicho diagrama se refiere al lugar geométrico donde las condiciones termodinámicas propician la nucleación y cristalización de las parafinas.



Fig.-2 Desarrollo típico de depositación de parafinas (WDE)

Otra forma de ver el cambio de estado que experimenta un fluido, es a través de la vaporización y del rango del punto de disociación de los componentes que conforman una mezclas de hidrocarburos, ya que ambos parámetros causarán la formación de las fases líquida, sólida y vapor, al ser sometidas a los diversos cambios de presión, temperatura o composición durante su transporte a través del sistema integral de producción.

Por otra parte, cuando el abatimiento de la temperatura alcanza un cierto valor, los componentes pesados que conforman la fase líquida, pueden precipitarse en forma de cristales parafínicos. La precipitación de las parafinas se puede visualizar como la incapacidad del aceite para mantenerlas en solución, la pérdida de solubilidad puede deberse al abatimiento de la temperatura o la formación de una fase gaseosa por parte de las fracciones ligeras. Al punto en el cual el abatimiento de la temperatura genera la formación de las parafinas, se le denomina punto nube o bien temperatura de aparición de la cera (WAT).

La precipitación de las parafinas puede ocurrir en aceites crudos pesados, ligeros y en condensados de gas a temperaturas menores a los 150 °F (65.5 °C). El fluido propio de un condensado de gas está conformado por componentes hidrocarburos como el metano C₁, etano C₂ y por otros componentes pesados como el C₄₀ o C₅₀ o incluso por componentes con mayor peso molecular que estos últimos. Mientras que el aceite crudo está conformado por componentes hidrocarburos pesados como el C₁₀₀. A presión atmosférica y temperatura de 75 °F componentes como el C₁, C₂, C₃ y C₄ están en estado gaseoso, mientras que los componentes del n-C₅ al n-C₁₅ están en estado líquido y los alcanos normales de mayor peso molecular al del n-C₁₅ están en estado sólido disueltos en la fase líquida.

Por otra parte, el peso molecular de la solución y del soluto (aceite y parafina respectivamente), así como la fracción peso de este último, constituyen los parámetros más importantes que afectan a la temperatura de aparición de la cera (WAT), el cual es un parámetro trascendente en el estudio de las parafinas, ya que los hidrocarburos líquidos arriba de su punto de enfriamiento (o temperatura de aparición de la cera WAT), se comporta como fluidos Newtonianos, pero debajo de esas temperaturas se convierten en una suspensión dependiente del tiempo y de las fuerzas de corte (fluidos no Newtonianos).

Cabe mencionar que es indispensable diferenciar entre el concepto de precipitación y depositación de las parafinas. El primero es un proceso de equilibrio que se describe por la termodinámica, mientras que el segundo es un proceso de no-equilibrio que involucra fenómenos de transferencia de masa (difusión molecular) y momento, así como de los esfuerzos de corte.

Bajo condiciones reales de operación en un sistema integral de producción, las moléculas de las parafinas primero se precipitarán formando una fase sólida propia y luego se depositarán, es decir, las ceras precipitadas pueden adherirse a superficies frías por efecto de la difusión (como las paredes de un pozo), dando lugar a un depósito de ceras sobre las mismas.

En general, la formación de cualquier depósito, sea este de naturaleza orgánica o inorgánica (incrustación), queda definida por las siguientes áreas de estudio:

TERMODINÁMICA ----- CINÉTICA ------ DINÁMICA DE LOS FLUIDOS

La termodinámica define las condiciones y el equilibrio de las reacciones; la cinética estudia los términos que determinan la velocidad de reacción. Por su parte, la dinámica de los fluidos permite describir los sitios preferenciales de flujo en donde se alojarán los depósitos.

El entendimiento de estos factores, es la base para el desarrollo de los modelos matemáticos que permiten predecir las condiciones de formación y depositación de los sólidos orgánicos como las parafinas, tema que se estudiará a fondo en los capítulos 2 y 3, del presente trabajo.

La tabla 1, presenta un resumen de las características principales de las parafinas.

| Características de las Parafinas | | |
|--|--|--|
| Factor | Descripción | |
| Dofinición | Son hidrocarburos de cadena lineal o ramificada de 20 a 100 átomos | |
| Definición | de carbono | |
| Estructura Química Estructura cristalina | | |
| | Punto de escurrimiento | |
| Propiedades Físicas | Punto de fusión de parafinas puras y mezclas | |
| | Densidad | |
| | Solubilidad | |
| | Depositación por cristalización | |
| Droblomáticos que | Taponamiento del sistema | |
| Generan | Solidificación por alto punto de escurrimiento | |
| | Mayor costos operativos | |
| | Pérdidas de producción | |
| | Distribución de las moléculas de alcanos (hidrocarburos saturados | |
| Factores que Generan la | de cadena lineal que contiene el petróleo). | |
| Depositación | Disminución de la temperatura | |
| | Disminución de la presión | |
| | Alta presión en las tuberías de producción y de descarga | |
| Problemas Operativos en | Incremento de la carga neta. | |
| Pozos | Perdida de producción | |
| | Rotura de líneas | |

Tab.-1 Características de las parafinas

1.2 Depositación de Hidratos

Los hidratos de gas son un grupo especial de substancias químicas cristalinas que se forman naturalmente, de agua y de gases de poco peso molecular, llamados compuestos de inclusión. Tienen una estructura clatratica o de jaula que incluyen moléculas de gas como el metano. La molécula anfitrión en la estructura clathratica es agua, en forma de hielo y la molécula de inclusión ó huésped es el metano y otros gases.

Los hidratos son substancias sólidas que se asemejan al hielo, sin embargo, se pueden formar a temperaturas sobre el punto de congelación del agua. Generalmente todos los gases (exceptuando el hidrógeno, helio y neón) forman hidratos, sin embargo, los más conocidos y abundantes en la naturaleza son los hidratos de metano.

Los hidratos tienen una densidad relativa de aproximadamente 0.98, lo cual traerá como consecuencia su flotabilidad en el agua y su no flotabilidad (hundimiento) en hidrocarburos líquidos. La formación de hidratos se favorece con la presencia de agua y con la existencia de flujo turbulento en la corriente del gas.

Los hidratos pueden ser representados por medio de la formula HC_nH₂O, en la cual n representa el número de moléculas de agua en reacción con el hidrocarburo.

Fórmulas de los hidratos

| CH ₄ 6H ₂ O | Metano |
|--|--------------------|
| $C_2H_68H_2O$ | Etano |
| C ₃ H ₈ 17H ₂ O | Propano |
| $C_4H_{10}17H_2O$ | Iso-Butano |
| N ₂ 6H ₂ O | Nitrógeno |
| CO ₂ 6H ₂ O | Dióxido de carbono |
| H_2S6H_2O | Ácido sulfhídrico |

Los hidratos se pueden clasificar por el tipo de la estructura cristalina que adoptan, siendo estas: estructura I, estructura II y estructura H.

Las estructuras I y II se forman con moléculas invitadas (molécula huésped) relativamente pequeñas, por ejemplo el metano, etano, dióxido de carbono, etc, para la estructura I, mientras que el propano, butano e isobutano, etc, para la estructura II. Dichas estructuras están constituidas por 46 y 136 moléculas de agua respectivamente.

La estructura H se forma con al menos una molécula invitada pequeña como el metano y por una molécula grande como el cyclooctano. Dicha estructura esta constituida por 34 moléculas de agua.

La estructura II es la más común y presenta el aspecto de un enrejado rodeado por moléculas de agua, así mismo, las cavidades que contiene esta estructura son de dos clases: dodecaedros con 20 caras pentagonales, en donde el enlace del hidrógeno en las moléculas de agua son los vértices en el pentágono y 16-edros con 12 pentágonos y 4 hexágonos. Las cavidades dividen las caras, unas de otras, formando una estructura bastante compleja (ver figura 3).



Fig.-3 Clasificación de los hidratos

Las estructuras mencionadas están conformadas por tres cavidades, una pequeña denominada dodecaedro pentagonal 5^{12} (a) y dos grandes denominadas tetrakaidecahedro 5^{12} 6^{2} (b) y hexakaidecahedro 5^{12} 6^{4} (c), como se muestra en la figura 4.



Fig.-4 Tipos de cavidad

La cavidad denominada dodecaedro pentagonal y denotada como 5^{12} está conformada de caras de cinco lados y en total son doce, mientras que la cavidad denominada tetrakaidecahedro que se denota como 5^{12} 6² también está conformada por doce caras de cinco lados, pero a demás tiene dos caras de seis lados, una en la parte superior y otra en la inferior. Finalmente la cavidad denominada hexakaidecahedro y que se denota como 5^{12} 6⁴ tiene cuatro caras de seis lados, además de doce caras pequeñas de cinco lados.

La estructura I esta compuesta de dos cavidades 5^{12} y seis cavidades 5^{12} 6², mientas que la estructura II esta compuesta de dieciséis cavidades 5^{12} y ocho cavidades 5^{12} 6². En la estructura I las cavidades 5^{12} se unen por medio del vértice, a diferencia de la estructura II cuyas cavidades 5^{12} se unen por medio de la cara compartida.

Finalmente la estructura H está constituida por tres tipos de enrejados: Dodecaedro con 12 caras pentagonales; Dodecaedro irregular con tres caras cuadradas, 6 caras pentagonales y 3 caras exagonales; Icosaedro irregular con 12 caras pentagonales y 8 caras exagonales.

La ocupación de las cavidades mencionadas depende principalmente del tamaño, de la naturaleza química y de la forma de la molécula huésped que constituye el hidrato.

En la tabla 2 se presenta un resumen de las características principales de los tres tipos de estructura (I, II y H) de los hidratos.

| Constanísticos | Estructura de hidratos | | | | | | |
|---|------------------------|-------------|---------|-------------|-----------------|--|--------------------------------|
| Caracteristicas | Ι | | II | | Н | | |
| Enrejado | Pequeño | Grande | Pequeño | Grande | Pequeño | Mediano | Grande |
| Descripción | 512 | $5^{12}6^2$ | 512 | $5^{12}6^4$ | 5 ¹² | 4 ³ 5 ⁶ 6 ³ | 5 ¹² 6 ⁸ |
| No. de cavidad/celda unitaria | 2 | 6 | 16 | 8 | 3 | 2 | 1 |
| Radio promedio Å | 3.95 | 4.33 | 3.91 | 4.73 | 3.91† | 4.06† | 5.71† |
| Variación del radio,* % | 3.4 | 14.4 | 5.5 | 1.73 | NA | NA | NA |
| Numero de coordinación** | 20 | 24 | 20 | 28 | 20 | 20 | 36 |
| Numero de agua/celda unitaria | 46 | | 136 | | 34 | | |
| NA = No disponible, * Variación en distancia de los átomos de oxigeno del centro del enrejado,** Numero de oxígenos en la periferia de cada enrejado, + estimado para enrejado SH | | | | | | | |

Tab.-2 Características de las clases de enrejado (Sloan, 2000)

En la tabla 3 se enlistan los tipos de estructura que forman los hidratos simples de los principales componentes del gas natural, así como los rangos de presión a los cuales se forman.

| Espacia Huáspad | Tipo de | Rango de | | |
|--------------------|------------|----------------|--|--|
| Especie nuespeu | Estructura | Presión (bar) | | |
| Metano | I | 26.41 - 4050 | | |
| Nitrógeno | II | 160.1 - 3288.9 | | |
| Etano | I | 5.45 - 33.6 | | |
| Propano | II | 1.65 - 5.42 | | |
| i-butano | II | 1.09 - 1.67 | | |
| Ácido Sulfhídrico | I | 0.93 - 22.41 | | |
| Dióxido de Carbono | I | 13.24 - 43.7 | | |

Tab.-3 Estructura de hidratos simples (Sloan, 1998)

El trabajo publicado por **Von Stackelberg** en 1949, permite un mejor entendimiento de la estructura química de estas moléculas. Dicho autor descubrió la relación entre el tamaño de la molécula huésped y el tipo de hidrato formado, como se puede observar en la ver figura 5.



Fig.-5 Relación entre el tamaño de la molécula huésped y el tipo de hidrato formado (Salas, 2008)

La formación de los hidratos se lleva a cabo en la interfase formada por el agua líquida y el fluido hidrocarburo, dicha interfase puede ser líquido - agua libre, agua líquida - hidrocarburo líquido o agua absorbida - fluido hidrocarburo.

Dado que la formación de los hidratos se lleva a cabo en la interfase hidrocarburo - agua, el régimen de flujo jugará un papel importante, ya que afecta la tendencia de la formación de hidratos.

Otro de los factores importantes que influyen en la formación de los hidratos es la solubilidad de los hidrocarburos ligeros en el agua.

Los hidratos se forman en ambientes donde la presión es alta y la temperatura es baja, los cuales se encuentran delimitados como se puede observar en la figura 6.



Fig.-6 Línea de formación de hidratos (Rubio, 2002)

La figura 7 representa un diagrama de equilibrio de fases para un sistema hidrato-aguahidrocarburo, en la cual se puede observar fácilmente que los hidratos existen en la región de presión-temperatura arriba de la curva ABCD. Debajo de la curva de hidratos, y a su derecha, no se pueden formar hidratos. Arriba de la curva de presión de vapor línea HFCI, el hidrocarburo existe en fase líquida. Mientras que hacia la izquierda de la línea EBFG, el agua existe en fase sólida (como el hielo). A la derecha de la línea EBFG, el agua estará en fase líquida. Sin embargo, en la práctica el agua casi nunca se encontrará en la región hacia la izquierda de la línea EBFG, excepto quizás en áreas sumamente frías.



Fig.-7 Diagrama de equilibrio de fases para un sistema hidrato-agua-hidrocarburo (Rubio, 2002)

Los hidratos de gas al igual que las parafinas se forman y depositan en los sistemas de producción, transporte y procesamiento de gas y presentan las siguientes seis formas:

- 1. Mineral molecular, caracterizado por la interconexión a través de pasajes en forma de cavidades.
- 2. Complejos canales, cuando los hidratos forman moléculas con una estructura cristalina que presenta concavidades tubulares.
- 3. Complejos estratos, formando entrampamientos con estratos moleculares intercalados.
- 4. Complejos que se forman con grandes moléculas presentando cavidades, espacios formados por inclusiones en los cuales reside una molécula.
- 5. Complejos polímeros lineales formados por moléculas entrampadas, teniendo una forma semejante a un tuvo.
- 6. Clatratos, que se forman cuando la inclusión molecular se halla en cavidades cerradas en forma de esferas.

1.3 Teoría de Inyección de Gas en Pozos Productores

Un sistema artificial de producción es el sistema mediante el cual se le proporciona energía adicional al pozo, para transportar los fluidos desde el fondo hasta la superficie, venciendo las caídas de presión que se presentan en el aparejo de producción.

Los sistemas artificiales de producción se pueden clasificar principalmente en dos grupos, de los cuales se derivan una gran variedad de sistemas, como se puede observar en la figura 8.



Fig.-8 Clasificación de los sistemas artificiales de producción (ver nomenclatura)

Dentro del grupo de los sistemas artificiales de producción que no utilizan bomba subsuperficial, se encuentra el Bombeo Neumático Continuo (GL, Gas Lift, siglas en inglés), sistema con el cual operan los pozos seleccionados para validar el modelo propuesto. Dicho sistema está considerado como uno de los sistemas más flexibles y de mayor capacidad extractiva en la industria petrolera. Es utilizado en pozos con alto índice de productividad (>0.5 bl/día/psi) y presiones de fondo altas (columna hidrostática del orden del 50% o más, con relación a la profundidad del pozo).

El BNC consiste en inyectar gas de alta presión en forma continua, desde el espacio anular hacia la tubería de producción, por medio de una válvula subsuperficial de BNC, la cual se ubica a la mayor profundidad posible, en base a la presión máxima disponible de la red de suministro del gas. Dicho sistema es el que más se le parece al flujo natural, por lo que puede ser considerado como una extensión del mismo. En un pozo fluyente, cuando el fluido viaja hacia la superficie, la presión de la columna de fluido se reduce, el gas se libera de la solución y se expande. El gas por ser más ligero que el aceite, lo desplaza, reduciendo la densidad del fluido y el peso de la columna de fluido sobre la formación. Esta reducción del peso de la columna del fluido produce que la diferencial de presión entre el pozo y el yacimiento genere el flujo de fluidos en el pozo.

Los efectos que genera el gas de BNC dentro de la TP son: reducir la densidad de la columna de fluidos; expansión del gas conforme las condiciones de presión cambian a lo largo de la profundidad y el empuje de los baches de líquido cuando las burbujas son suficientemente grandes para llenar el diámetro interno de la TP.

El equipo de superficie que forma parte de un sistema artificial de BNC, se encuentra constituido principalmente por una planta compresora, un sistema de distribución, control y medición del gas de inyección y un sistema de recolección de fluidos.

Existentes tres tipos de instalaciones subsuperficiales para el sistema artificial de BNC, que se denominan abiertas, cerradas y semicerradas y que se clasifican en base al equipo subsuperficial que contengan, como lo es un empacador, una válvula fija ó ambos.

De las tres instalaciones subsuperficiales, la configuración "semicerrada" es la más utilizada y está conformada principalmente por un empacador, una tubería de producción, por mandriles y por válvulas de BNC.

El empacador tiene como objetivo aislar el espacio anular que se forma entre la TP y la TR, para lo cual, se ubica arriba de los disparos, evitando que el gas de inyección genere una contrapresión en la formación.

Los mandriles son tuberías con diseños especiales, que en sus extremos poseen roscas para conectarse al aparejo de producción. Sirven de receptáculo para instalar una válvula de inyección del gas, a la profundidad requerida por el diseño del sistema. Existen tres tipos de mandriles: convencional, concéntrico y de bolsillo.

Los mandriles de bolsillo son los más utilizados en la industria petrolera, se caracterizan por tener la válvula de BNC instalada en su interior, en un receptáculo denominado bolsillo. Dicho mandril permite que una válvula de BNC, sea instalada y recuperada con un equipo de línea de acero (ULA), sin necesidad de sacar la tubería.

La figura 9 muestra una configuración "semicerrada", conformada por todos los elementos descritos anteriormente (TP, empacador, mandriles y equipo superficial).



Fig.-9 Configuración de un aparejo de producción con BNC

Finalmente el componente más importante es la válvula subsuperficiales de BNC, ya que son las encargadas de transferir el gas del espacio anular a la tubería de producción, en donde la energía de la presión del gas es convertida a velocidad.

Las válvulas subsuperficiales de BNC generalmente se clasifican en tres grupos, las conocidas como IPO (Injection Pressure Operated) sensibles a la presión de inyección, las PPO (Production Pressure Operated) sensibles a la presión de producción y finalmente las válvulas orificio que no son exactamente lo que conocemos como una válvula, ya que no abren ni cierran, se utilizan principalmente para el BNC. A pesar de existir otros tipos de válvulas, estos grupos representan bien a la gran mayoría de las válvulas utilizadas en la industria petrolera, la figura 10 muestra las válvulas mencionadas.


Fig.-10 Tipos de válvulas para BNC

Las válvulas de orificio de BNC tienen como ventaja la independencia a las variaciones de presión que se pudieran presentar corriente abajo en la TP. Ésta independencia genera un gasto constante del gas inyectado, aun cuando se presenten variaciones en la presión de producción, con lo cuál se minimizarán los baches y se maximizará la producción de los hidrocarburos. Los pozos que se analizarán en el presente trabajo operan con dichas válvulas.

Todas las válvulas de BNC poseen un dispositivo de retención que evita la migración del líquido de la tubería de producción a la corriente del gas de inyección, durante el cierre temporal del pozo por algún tipo de libranza efectuada al mismo.

Las válvulas de BNC también se pueden clasificar en válvulas de descarga y en válvulas operantes, en base a la función que desempeñan durante el proceso de inyección del gas. Las válvulas de descarga tienen como función reducir la presión de inyección del gas requerida para descargar un pozo y la función de las válvulas operantes es proveer una correcta inyección mediante la dispersión del gas inyectado, para minimizar la formación de baches de líquido.

Las válvulas de descarga se ubican a distintas profundidades y tienen diferentes calibraciones para permitir que el punto de inyección baje gradualmente. Esta filosofía de operación permite que las válvulas superiores cierren a medida que el punto de inyección baja hasta alcanzar el mandril que aloja a la denominada "Válvula Operante", evitando una inyección múltiple del gas.

Cabe mencionar que los diseños de los aparejos de producción con BNC de los pozos de la RMNE, se caracterizan por no contener mandriles con válvulas de descarga, es decir, se instala un solo mandril en donde se coloca una válvula de orificio, que es por dónde el gas fluye de manera única y continua, por lo tanto, la válvula de orificio realiza ambas funciones, la de descarga durante el arranque del pozo y la de operante durante el resto de la vida productiva del pozo.

A continuación, se describirá el proceso de inyección del BNC, ya que durante el mismo, se generan una serie de cambios termodinámicos que pudieran dar origen a la precipitación y posterior depositación de los sólidos orgánicos.

El proceso de invección de BNC, inicia con el suministro del gas a alta presión, por medio de una fuente externa de energía (Fig. 11, punto 1), que puede ser un compresor o un anillo de BNC. El gas fluye a través de una red de tuberías de distribución, pasando por una válvula reguladora (válvula de aguja o de control) y un sistema de medición (por lo general es un fittining con una placa de orificio y un registrador), hasta llegar a la boca del pozo (Fig. 11, punto 2). Posteriormente el gas entra al espacio anular, en este punto la invección se realiza en forma lenta para transferir gradualmente la presión del sistema hacia la TR (Fig. 11, punto 3). El gas continúa fluyendo por el espacio anular hasta alcanzar la válvula subsuperficial de BNC. La presión de inyección en este punto debe ser mayor que la presión del flujo en la TP a la misma profundidad, para asegurar que el gas fluya a través de dicha válvula (Fig. 11, punto 4). Una vez que el gas es transferido del espacio anular a la TP, se presenta una interacción con la mezcla de hidrocarburos provenientes del intervalo productor (Fig. 11, punto 5, 6 y 7), dando como resultado un cambio en la composición de la mezcla de hidrocarburos, lo cual trae como consecuencia la disminución de la densidad de dicha mezcla, que como se ha mencionado generará una disminución en la presión de fondo (Pwf) y por consiguiente un incremento en el flujo de fluidos. Posteriormente la mezcla nueva fluye por la TP hasta llegar a la superficie (Fig. 11, punto 8), durante este trayecto la expansión del gas inyectado ayudará al desplazamiento del fluido.

Finalmente, en la superficie la mezcla es separada en los diversos fluidos que la conforman y el gas se envía a tratamiento (Fig. 10, punto 9), para su posterior reutilización en el proceso de inyección de BNC.



Fig.-11 Esquema del proceso de inyección del BNC

1.4 Problemática del Campo KMZ

Ku Maloob Zaap (KMZ) se localiza frente a las costas de Tabasco y Campeche, a 105 kilómetros al noreste de Ciudad del Carmen, Campeche. Su historia comenzó con el descubrimiento del campo Ku en 1980 por el Pozo Ha-1A que dio inicio a su producción en marzo de 1981. Posteriormente se descubrieron los campos Maloob en el año 1984 y Zaap en el año 1991.



Fig.-12 Ubicación geográfica de los campos del AIKMZ

La producción del AIKMZ es de 850,000 bpd, de los cuales el 85% se obtiene con la operación del sistema artificial de producción de bombeo neumático continuo (BNC), descrito anteriormente, razón por la cual la operación de dicho sistema es estratégica para mantener la plataforma de producción y cumplir con las metas volumétricas programadas por el AIKMZ.

Los pozos que producen con BNC presentan problemáticas relacionadas con la falta de admisión de gas, lo que origina problemas operativos en la producción de los pozos y por consecuencia impactos a los cumplimientos de las cuotas de producción. De acuerdo a la figura 13, se puede observar que la operación de dichos pozos se vuelve crítica, ya que presentan una pérdida gradual de admisión de BNC. Bajo condiciones normales de operación, un pozo admite un promedio de 2.3 MMpcd de gas de BNC y produce un gasto de aceite de aproximadamente 6.7 Mbpd, sin embargo, la admisión de gas de BNC disminuye gradualmente hasta valores menores de 1.0 MMpcd, lo que representa una pérdida de producción de aproximadamente 2.0 Mbpd o más, dependiendo del pozo.



Fig.-13 Comportamiento de afluencia de un pozo con BNC del AIKMZ

Para contrarrestar dicha problemática, el personal operativo del AIKMZ implementó el desfogue del espacio anular, para generar un efecto de arrastre y recuperar la admisión del pozo, sin embargo, dicha práctica no es completamente efectiva, ya que llega un momento en el cual, la admisión no se recupera, causando el abatimiento y cierre del pozo, como se observa en la figura 13.

Analizando el comportamiento de la admisión de gas BNC de algunos pozos del AIKMZ, a través de las gráficas L-10, se observó que dicha pérdida se presenta en forma gradual (formando un caracol), aún cuando la presión de la red de BNC permanece constante, como se observa en la figura 14. De estudios reportados en la literatura relacionados a esta problemática, se encontró que dicho comportamiento corresponde al generado por una congelación en el circuito de inyección, que se corrige suspendiendo el suministro de gas, lo cual podría explicar la práctica operativa del desfogue del espacio anular a fin de recuperar la admisión del gas de BNC. El origen de la congelación puede deberse a la formación de agua libre, que en combinación con las bajas temperaturas y altas presiones, típicas de un sistema de inyección de BNC, representan una combinación adecuada para la formación de hidratos.



Fig.-14 Gráfica L-10 que muestra el comportamiento de la admisión del gas BNC de un pozo del AIKMZ

Para descartar la factibilidad de la existencia de agua libre, se realizó un análisis tanto del gas de formación, como del gas de BNC, en busca de vapor de agua, bajo el supuesto de que el agua asociada a la producción de aceite, podría desplazarse a la fase gaseosa por disminución de la presión y en este cambio de fase originar sólidos. La determinación de humedad del gas BNC y del gas de formación, se realizó in situ mediante la norma ASTM D 1142-95, con la cual se determina el contenido de vapor de agua en el gas combustible, por medio de la medición de la temperatura de rocío.

Se encontró que la corriente del gas producido, presenta mayor humedad en aquellos pozos terminados en la formación BTP KS. Sin embargo, de acuerdo a las condiciones de presión y temperatura prevalecientes en la cabeza de los pozos, podría incrementarse considerablemente la humedad en el gas de formación (más de 20 veces) antes de registrar cantidades apreciables de agua en el aceite, es decir, la cantidad de agua que aporta actualmente el yacimiento es tan baja que podrá seguir migrando a la fase gaseosa conforme avanzan los fluidos en el aparejo de producción, sin generar depositaciones a las condiciones de operación actuales.

Para sustentar lo anterior, se realizó un análisis al aceite crudo de cinco pozos de diferentes plataformas, en los cuales se recuperaron muestras superficiales, sin detectar cantidades significativas de agua. Los resultados se presentan en la tabla 4.

| Plataforma | Pozo | Corte de agua (%) |
|------------|-----------|----------------------|
| | Ku 21 | 0,0 |
| KU A | Ku 66 | 0,0 |
| Ku F | Ku 1292 | 0,0 |
| Ku I | Ku 87 | 0,0 |
| Ku M | Zaap 2031 | 0,2 |

Tabla 4. Resumen de los análisis realizados a los pozos

La tabla 5 presenta las condiciones operativas a las cuales se recuperaron las muestras de aceite crudo.

| Pozo | Presión | (kg/cm²) | Temperatura (°C) | | |
|-----------|---------|----------|------------------|---------|--|
| | Cabeza | Bajante | Cabeza | Bajante | |
| Ku 21 | 9.8 | 6.5 | 83 | 82 | |
| Ku 21 | 9.7 | 6.5 | 82 | 81 | |
| Ku 1292 | 12.6 | 9.5 | 85 | 84 | |
| Ku 87 | 12.2 | 11.0 | 84 | 83 | |
| Zaap 2031 | 13.0 | 8.2 | 85 | 84 | |

Tabla 5. Condiciones de operación de pozos, durante el muestreo de aceite crudo

En cuanto al análisis del gas de BNC, la humedad registrada en la corriente del mismo no se puede considerar baja, más aún, si se toma en cuenta que a las condiciones de operación de las instalaciones superficiales, la saturación de vapor de agua ocurriría a 40 lb/mmscf de gas (valor obtenido en el proyecto F.30713 del IMP), por lo que es de esperarse que en el sistema de inyección de BNC, exista agua en fase líquida con las implicaciones de corrosión y formación de sólidos. Del estudio antes mencionado se concluyó que la cantidad de agua que está entrando a través de las válvulas de BNC, sería de entre 8 y 36 litros por día dependiendo de cada pozo, suponiendo que se encuentra en fase líquida. La tabla 6 presenta los resultados de los muestreos realizados a la corriente del gas BNC.

| Instalación | Tr | Pr | Humedad | Q _{GI} | Q _{GT} | Q _{WI} | Q _{WP} | Humedad _{SAT} inst. superficial | Humedad _{sat} mandril |
|--------------|------|--------------------|----------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|--|-----------------------------------|
| | °C | kg/cm ² | lb/MMpcd | MMpcd | | Expresado L/d bl/d | | lb/MMpcd | |
| Red BN Ku-I | 22.9 | 70 | 27.13 | | | | | 40 | |
| P. Ku-87 | 16.5 | 13 | 66.54 | 2.24 | 3.53 | 27,6 | 0.67 | 1659 | 447 |
| Red BN Ku-A | 12.8 | 65 | 15.92 | | | | | 36 | |
| P. Ku-21 | 27.7 | 6 | 265.70 | 1.14 | 3.24 | 8,2 | 2.46 | 2519 | 463 |
| Red BN Ku-F | 19.8 | 63 | 24.5 | | | | | 31 | |
| P. Ku-1292 | 21.0 | 11 | 107.52 | 3.24 | 5.75 | 36,0 | 1.77 | 2409 | 493 |
| Red BN Ku-M | 22.2 | 70 | 26.09 | | | | | 31 | |
| P. Zaap 2031 | 27.0 | 9 | 181.76 | 3.00 | 3.22 | 35,5 | 1.67 | 827 | 581 |

 Tabla 6. Resultados de la humedad detectada en la corriente del gas de BNC

Las evidencias obtenidas de las corrientes del gas (amargo y BNC) y del aceite crudo, parecen indicar que es el agua del sistema de inyección de gas de BNC, la que pudiera estar dando origen a las problemáticas que presentan los pozos del AIKMZ.

Otra situación que se tiene en los pozos productores con BNC del Activo, se puede observar en los resultados del análisis composicional PIONA (Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos) que se presentan en la tabla 7. Los resultados muestran que los aceites crudos de los pozos son altamente propensos a la formación de parafinas. Por lo que si bien no se han reportado antecedentes de depositación de parafinas en los pozos del campo, esto no significa que nunca se vayan a presentar.

| Pozo | Total de Parafinas | Total de Isoparafinas | Total de Olefinas | Total de Naftenos | Total de Aromáticos |
|-----------|-----------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| Ku 41 | 96.61 | 2.66 | 0.0 | 0.63 | 0.09 |
| Ku 61 | 97.91 | 1.92 | 0.0 | 0.33 | 0.04 |
| Ku 87 | 96.98 | 2.48 | 0.0 | 0.48 | 0.06 |
| Ku 458 | 99.54 | 0.37 | 0.0 | 0.08 | 0.01 |
| Zaap 2031 | 97.91 | 1.70 | 0.0 | 0.34 | 0.05 |

Tabla 7. Análisis composicional PIONA (% Volumen)

Por otra parte, recientemente el Activo inició la inyección de 59.0 MMpcd de nitrógeno como gas de levantamiento (BNC), en trece pozos de los campos Maloob y Zaap. Con lo que se obtuvo una producción base de 100.0 Mbpd de aceite crudo de 13 °API. Ante esto, se estudiará el efecto de la inyección del nitrógeno y la posibilidad de generar la formación de parafinas.

2. Revisión del Estado del Arte

Los modelos predictivos para la precipitación y la depositación de sólidos orgánicos (parafinas e hidratos), se pueden dividir básicamente en dos grupos:

- Modelo Termodinámicos
- Modelos de Flujo

A continuación se presenta el estado del arte que guarda el fenómeno la de precipitación y depositación de sólidos orgánicos (parafinas e hidratos), en sistemas que transportan hidrocarburos.

2.1 Modelos Termodinámicos de la Precipitación de Parafinas

Con el objeto de obtener resultados más confiables, mejorando la predicción de la depositación de las parafinas como una función de la temperatura, presión y composición de la mezcla, algunos trabajos han partido de la teoría de soluciones regulares, simulando primero el equilibrio vapor-líquido y posteriormente con la fase líquida, se determina el equilibrio líquido-sólido.

El modelado del comportamiento de fases de las mezclas, es fundamental tanto para la simulación del problema del depósito de las parafinas, como para el diseño de las instalaciones superficiales. Los sólidos en los fluidos producidos, presentan gran influencia sobre el comportamiento de fases, conforme cambian las condiciones de equilibrio vapor-líquido-sólido.

Beret en 1975 al igual que otros autores, intentaron modelar el equilibrio de fases de mezclas de hidrocarburos, considerando la posible formación de una fase sólida. El problema principal que presentaron estos modelos, fue la tendencia a predecir cantidades mayores de parafina precipitada a temperaturas por abajo del punto nube. Así mismo, la problemática encontrada en esos modelos, se debe a una pobre estimación de los parámetros de solubilidad, de los coeficientes de actividad y más aún, de la suposición de que los hidrocarburos se precipitan para formar una solución sólida ideal, que está en equilibrio con el líquido y el vapor.

El trabajo presentado por **Marrufet en 1998**, permite concluir que habrá menor cantidad de parafina precipitada en la zona cercana a la presión de saturación. Así mismo, a menor presión la liberación del gas en solución coadyuvará al rompimiento del equilibrio de la fase sólida en la mezcla.

En los experimentos que realizó, se puede observar la influencia de la temperatura en el porcentaje del volumen de parafina precipitada, como una función del incremento del peso molecular de la fracción C_7^+ . Otro efecto que se puede visualizar en dicho proceso, es el de la relación de solubilidad gas-aceite (Rs), en donde a menores relaciones de solubilidad, aumentará el peso molecular y se presentará la mayor depositación, al alcanzar la presión de saturación, debido a que la solubilidad de la parafina decrece a medida que se libera el gas, los cristales comenzarán a unirse y dejarán de viajar libres en el flujo.

El estado de equilibrio sólido-líquido-vapor tiene que ser modelado de tal forma que tanto la composición, como las propiedades de las fases, se obtengan a la temperatura y presión correspondientes a un análisis puntual dentro del sistema de producción en estudio.

El modelo asume una solución sólida homogénea, S, que se encuentra en equilibrio con una solución líquida, L y con una mezcla de gas, V. Para tener un estado de equilibrio trifásico, la fugacidad del componente i en la fase sólida, f^s, debe ser igual a sus fugacidades en las fases líquido y gas.

$$f_i^S = f_i^L \qquad (2.1a)$$

$$1 < i < n$$

$$f_i^L = f_i^V \qquad (2.1b)$$

Donde f_i^s es la fugacidad del componente i en la fase sólida, f_i^L es la fugacidad del componente *i* en la fase líquida y f_i^V es la fugacidad del componente *i* en la fase vapor.

La fugacidad, *f*, es una medida de la energía libre de Gibbs de un gas real y tiene unidades de presión. Puede ser considerada como una presión de vapor modificada, para representar la tendencia que tienen las moléculas a escapar de una fase a otra. Se puede aproximar como:

$$f = P * \exp\left[\int_{0}^{P} \left(\frac{z-1}{P}\right) dP\right]$$
(2.2)

Donde *f* es la fugacidad, *P* es la presión y z es el factor de compresibilidad del gas.

Por otra parte, la fugacidad de un componente en una fase, con respecto a la fugacidad de el mismo en otra fase, físicamente se puede definir como una medida del potencial de transferencia de dicho componente entre las fases. La fase con la menor fugacidad del componente aceptará al componente de la segunda fase. Si las fugacidades del componente en las dos fases son iguales, existirá una transferencia neta igual a cero. Una transferencia neta igual a cero para todos los componentes, implicará un sistema hidrocarburo en equilibrio termodinámico.

El coeficiente de fugacidad (Φ), representa la razón entre la fugacidad y la presión (f / P) y se calcula con la siguiente expresión:

$$\phi = \exp\left[\int_{0}^{P} \left(\frac{z-1}{P}\right) dP\right]$$
(2.3)

Donde P es la presión y z es el factor de compresibilidad del gas.

A medida que la presión se aproxima a cero, Φ_i tiende a uno. El coeficiente de fugacidad del componente *i* en una mezcla líquida o gaseosa de hidrocarburos, es función de la presión del sistema, de la fracción molar y de la fugacidad del componente, se define por medio de las siguientes expresiones:

$$\phi_i^V = \left(\frac{f_i^V}{y_i P}\right) \tag{2.4}$$

$$\phi_i^L = \left(\frac{f_i^L}{x_i P}\right) \tag{2.5}$$

$$\phi_i^s = \left(\frac{f_i^s}{s_i P}\right) \tag{2.6}$$

Donde Φ_i^V es el coeficiente de fugacidad del componente *i* en la fase vapor, *y*; Φ_i^L es el coeficiente de fugacidad del componente *i* en la fase líquida, *x*; Φ_i^S es el coeficiente de fugacidad del componente *i* en la fase sólida, *s*; *P* es la presión; *y*_i es la fracción mol del componente *i* en la fase vapor; *x*_i es la fracción mol del componente *i* en la fase vapor; *x*_i es la fracción mol del componente *i* en la fase sólida; *f*_i^V es la fugacidad del componente *i* en la fase vapor; *f*_i^L es la fugacidad del componente *i* en la fase sólida; *f*_i^V es la fugacidad del componente *i* en la fase vapor; *f*_i^L es la fugacidad del componente *i* en la fase sólida; *f*_i^V es la fugacidad del componente *i* en la fase sólida.

La fugacidad del componente *i* en la fase líquida, se relaciona con la composición de esta fase a través del coeficiente de actividad y_i , el cual a su vez se relaciona con x_i y con la fugacidad en el estado de referencia f_i^o , por medio de la siguiente expresión:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i^L}{x_i f_i^o} \tag{2.7}$$

Donde a_i es la actividad del componente i; f_i^o es la fugacidad del componente i en el estado estándar (f_i a la temperatura del sistema); f_i^L es la fugacidad del componente i en la fase líquida y x_i es la fracción mol del componente i en la fase líquida.

El parámetro de solubilidad indica el comportamiento de solvencia relativa de un solvente específico, o una medida de la presión interna, que es ejercida por las moléculas en una solución. Se deriva de la densidad de energía cohesiva del solvente, que a su vez se deriva del calor de vaporización.

El parámetro de solubilidad se calcula con la siguiente expresión:

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta U_i^V}{V_i}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.8}$$

Donde ΔU^{V_i} es el calor de vaporización del componente *i* y V_i es el volumen molar del componente *i*.

El valor del parámetro de solubilidad es característico para cada molécula específica. Cuando dos líquidos que contienen moléculas significativamente diferentes son mezclados, la presión interna ejercida por el líquido de mayor presión interna (mayor parámetro de solubilidad), forzará fuera de la matriz de la solución a las moléculas de menor presión interna (menor parámetro de solubilidad), dando como resultado dos fases inmiscibles.

Prausnitz en 1969 determinó la expresión para el cálculo de los parámetros de solubilidad de cada componente en la fase líquida.

$$\delta_i^L = \left(\frac{\Delta H^V - RT}{V}\right)_i^{\frac{1}{2}}$$
(2.9)

Donde ΔH^{V} es la entalpía de vaporización del componente *i*; V_{i} es el volumen molar del componente *i*; *R* es la constante universal de los gases y *T* es la temperatura del sistema.

Así mismo, los parámetros de solubilidad de cada componente *i* en la fase sólida, son calculados en base a la energía de cohesión (CE) modificada, para componente en soluciones sólidas:

$$CE \simeq \left(H_i^G - H_i^L - RT\right) + \left(H_i^L - H_i^S\right) = \left(\Delta H^V + \Delta H^f - RT\right)_i$$
(2.10)

Donde H^{L_i} es la entalpía del componente *i* en la fase líquida, H^{s_i} es la entalpía del componente *i* en la fase sólida, ΔH^{v} es la entalpía de vaporización del componente *i*, ΔH^{f} es la entalpía de fusión del componente *i*, *R* es la constante universal de los gases y *T* es la temperatura del sistema.

Sustituyendo la ecuación (2.10) en la ecuación (2.8) se obtiene la solubilidad del componente i en la fase sólida:

$$\delta_i^S = \left(\frac{\Delta H^V + \Delta H^f - RT}{V}\right)_{i,S}^{\frac{1}{2}}$$
(2.11)

Donde δ_i^s es el parámetro de solubilidad del componente *i* en la fase sólida; ΔH^v es la entalpía de vaporización del componente *i*; ΔH^j es la entalpía de fusión del componente *i*; *R* es la constante universal de los gases; *T* es la temperatura del sistema; *V*_i es el volumen molar del componente *i*.

Los coeficientes de actividad se estiman mediante la teoría de solución regular modificada:

$$\ln \gamma_i = \frac{V_i \left(\overline{\delta} - \delta_1\right)^2}{RT}$$
(2.12)

Donde Y_i es el coeficiente de actividad del componente *i*; V_i es el volumen molar del componente *i*; δ es el parámetro de solubilidad; *R* es la constante universal de los gases y *T* es la temperatura del sistema.

2.2 Modelos Termodinámicos de la Precipitación de Hidratos

Desde el punto de vista termodinámico, el cálculo relacionado a hidratos se enfoca a la predicción de la presión de formación incipiente, la cual para flujos de aceites crudos involucra la consideración de las siguientes fases: hidrato, hielo, líquido acuso y gas. La predicción de dicha presión, depende principalmente de la capacidad de los modelos termodinámicos para describir cada fase.

El primer trabajo documentado fue presentado por **Hammerschmidt en 1934**, quien demostró que los hidratos de gas eran los causantes del taponamiento de las tuberías, al transportar gas natural.

Carson y Katz en 1942 propusieron el primer método de los llamados coeficiente de distribución, en el cual se utiliza la constante de equilibrio sólido-vapor (VSE) para predecir las condiciones de formación de hidratos. Los autores se basaron en la suposición de que los hidratos son soluciones sólidas, para cálculo de la constante VSE de manera empírica a partir de los valores K de la manera siguiente:

Para la relación de equilibrio líquido - vapor (L-V):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}, \ con \ i = 1, 2, 3....n$$
 (2.13*a*)

Donde y_i es la fracción mol del componente *i* en la fase vapor y x_i es la fracción mol del componente *i* en la fase líquida.

Para la relación de equilibrio líquido - sólido (L-S):

$$K_i = \frac{s_i}{x_i}, \ con \ i = 1, 2, 3....n$$
 (2.13b)

Donde x_i es la fracción mol del componente *i* en la fase líquida, s_i es la fracción mol del componente *i* en la fase sólida y *n* es el número de componentes.

Considerando lo anterior, la constante de equilibrio se puede calcular en cualquiera de los dos casos de equilibrio: Líquido-Vapor (L-V) ó Líquido-Sólido (L-S). x_i , y_i , y s_i representan las fracciones molares de los componentes *i*-ésimos de la fase, liquida, vapor y sólida respectivamente. Las condiciones para la formación de hidratos se representan con la siguiente ecuación.

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\mathcal{Y}_i}{K_i} = 1 \tag{2.14}$$

Donde y_i es la fracción mol del componente *i* en la fase vapor, K_i es la constante de equilibrio componente *i* y *n* es el número de componentes.

Van der Waals and Platteeuw en 1959, propusieron que los hidratos de gas son estructuras cristalinas como el hielo, las cuales absorben moléculas ligeras de gas. Presentaron las ecuaciones fundamentales para la predicción del comportamiento termodinámico de los hidratos.

Su modelo combinó la termodinámica estadística con la teoría clásica de adsorción, convirtiéndose en la base para todos los modelos predictivos que actualmente se han desarrollado. Para el desarrollo del modelo, los autores se basaron en las siguientes hipótesis:

- Cada cavidad contiene al menos una molécula de gas
- No hay interacciones entre moléculas atrapadas
- La partición del gas ideal es aplicable a las moléculas huésped

También supusieron que la fase sólida se puede describir con un modelo similar al propuesto por Langmuir, para la adsorción del gas. El potencial químico del agua en una celda ocupada por una molécula de gas, formando un hidrato, se expresa con la siguiente ecuación:

$$\mu_{w}^{H}(P,T) = \mu_{w}^{\beta} RT \sum_{i}^{NCAV} \lambda_{i} \ln \left(1 - \frac{\sum_{k} f_{k} C_{ki}}{1 + \sum_{k} f_{k} C_{ki}}\right) \qquad (2.15)$$

Donde μ^{g}_{w} es el potencial químico del agua en una celda vacía, λ_{i} es el número de cavidades de tipo *i* por molécula de agua en la rejilla, f_{k} es la fugacidad del componente i en la fase gaseosa, C_{ki} es la constante de Langmuir, *R* es la constante universal de los gases, *T* es la temperatura del sistema y *NCAV* es el número de cavidades.

Se utiliza una ecuación de estado (EOS), para calcular la fugacidad del componente gaseoso *i*, en la fase vapor.

$$f_i^V(P,T,y) = \varphi_m^V(P,T,y,EoS) * P * y_i \ con \ i = 1,2..n$$
 (2.16)

Donde y_i es la fracción mol del componente *i* en la fase vapor y *P* es la presión del sistema y φ^{V_m} es el coeficiente de fugacidad.

Los autores utilizaron la teoría de celdas de Lennard-Jones-Devonshire, para transformar la constante de Langmuir, quedando de la siguiente manera:

$$C(T) = \frac{4\pi}{kT} \int_{0}^{\infty} \exp\left[\frac{-w(r)}{kT}\right] r^{2} dr \qquad (2.17)$$

Donde w(r) es el potencial esférico simétrico de una celda, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura del sistema y r es el radio de la celda.

Parrish y Prausnitz en 1982, realizaron la primera modificación al trabajo de Van der Waals and Platteeuw, considerando múltiples moléculas huésped en las estructuras de los hidratos. Así mismo, utilizaron el potencial de Kihara con un núcleo esférico, para describir la interacción huésped-anfitrión, quedando el potencial de la celda como:

$$w(r) = 2z\varepsilon \left[\frac{\sigma_j^{12}}{R^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R}\delta^{11}\right) - \frac{\sigma_j^6}{R_i^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a}{R}\delta^5\right)\right]$$
(2.18)

Donde:

$$\delta^{N} = \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right] \frac{1}{N}$$
(2.19)

y *R* es el radio de la cavidad, *z* es el número de coordinación, *a* es el radio del núcleo, ε es la energía característica, σ + 2*a* es el diámetro de la colisión, δ es el parámetro de solubilidad y σ es la distancia entre superficies de núcleos correspondientes a un potencial cero.

El potencial químico del agua en una fase β (líquido o hielo) es:

$$\mu_w^{\alpha}(P,T) = \mu_w^{o}(P,T) + RT \ln(a_w) \qquad (2.20)$$

Donde μ^{o_w} es el potencial químico del agua pura en forma de hielo o líquido, a_w es el coeficiente de actividad del agua pura en forma de hielo o líquido, *R* es la constante universal de los gases y *T* es la temperatura del sistema.

Partiendo de las condiciones de equilibrio, se pueden definir las siguientes ecuaciones:

$$\mu_w^{\alpha}(P,T) = \Delta \mu_w^H(P,T) \tag{2.21}$$

$$\Delta \mu_{w}^{\alpha}(P,T) = \Delta \mu_{w}^{\alpha}(P,T) - \mu_{w}^{\beta}(P,T) \qquad (2.22)$$

$$\Delta \mu_w^H(P,T) = \Delta \mu_w^H(P,T) - \mu_w^\beta(P,T)$$
(2.23)

Donde μ^{g}_{w} es el potencial químico del agua en una celda vacía, μ^{a}_{w} es el potencial químico del agua, $\Delta \mu^{H}_{w}$ es el diferencia del potencial químico del hidrato en la fase acuosa y $\Delta \mu^{a}_{w}$ es la diferencia del potencial químico del agua.

Utilizando la ecuación 2.20, la ecuación 2.21 se puede re-escribir como:

$$\frac{\Delta\mu_w^{\alpha}}{RT} = \frac{\Delta\mu_o^{\alpha}}{RT} - \int_{T_o}^T \frac{\Delta h_w^{\alpha}}{RT^2} dT + \int_{P_o}^P \frac{\Delta v}{RT^2} dP - \ln(a_w)$$
(2.24)

Donde $\Delta\mu$ es la diferencia en el potencial químico, subíndice "o" representa un estado de referencia, T_o = 293.15 K, Δh_w es la diferencia de entalpía molar, Δv es la diferencia de volumen entre la rejilla vacía y el agua en forma de hielo o líquida respectivamente. *R* es la constante universal de los gases y *T* es la temperatura del sistema.

Así, la diferencia de entalpía se puede escribir de la siguiente manera:

$$\Delta H_w^H = \Delta H_o + \Delta C_p \left(T - T_o \right) \tag{2.25}$$

Donde ΔH_o es la diferencia de entalpía de un estado de referencia, ΔC_p es la diferencia de capacidad calorífica, *T* es la temperatura del sistema.

Tanto ΔH_o como Δv consideran que la presión es independiente debido a que el efecto de ésta es pequeño en fases condensadas. Por lo que, para obtener la presión a la que se forma la fase de hidrato a una temperatura dada o viceversa, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta\mu_o^{\alpha}}{RT_o} = \int_{T_o}^{T} \frac{\Delta H_o + \Delta C_p (T - T_o) dT}{RT^2} + \frac{\Delta V}{R\bar{T}} (P - P_o) = \ln(a_w) - \sum_{i}^{NCAV} \lambda_i \ln\left(1 - \frac{\sum_k f_k C_{ki}}{1 + \sum_{ki} f_k C_{ki}}\right)$$
(2.26)
$$Donde: \ \bar{T} = (T - 273.15)/2$$
(2.27)

y *R* es la constante universal de los gases, *T* es la temperatura del sistema, *P* es la presión del sistema, ΔH_o es la diferencia de entalpía de un estado de referencia, ΔV es la diferencia de volumen y ΔC_p es la diferencia de capacidad calorífica.

Munck y cols. en 1988 determinaron los parámetros del modelo para la actividad del agua, sin embargo, los coeficientes de Langmuir fueron evaluados por diversos autores para simplificar los cálculos, tal es el caso de dicho autor, quien determinó la siguiente ecuación:

$$C_i(T) = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{B}{T}\right)$$
(2.28)

Donde *T* es la temperatura del sistema, *A* y *B* fueron determinadas por los autores para estructuras I y II, considerando las cavidades pequeña y grande, en varios componentes.

Con el objeto de mejorar la predicción de la presión, varios autores han elegido resolver la igualdad de la fugacidad del agua, en lugar de utilizar la igualdad de los potenciales químicos:

$$f_{w}^{\alpha}(P,T) = f_{w}^{V}(P,T) = f_{w}^{H}(P,T) \qquad (2.29)$$

Donde α es la fase líquida o hielo, f_w^V es la fugacidad del vapor en la fase acuosa y f_w^H es la fugacidad del hidrato en la fase acuosa.

Las fugacidades se pueden calcular con la siguiente ecuación:

$$f_{w}^{H}(P,T) = f_{w}^{\beta}(P,T) \exp\left(\frac{\Delta \mu_{w}^{H}(P,T)}{RT}\right)$$
(2.30)

Donde $f_w^{\ \beta}$ es la fugacidad de la rejilla hipotética vacía, *R* es la constante universal de los gases, *T* es la temperatura del sistema y $\Delta \mu^{H_w}$ es la diferencia en el potencial químico del hidrato en la fase acuosa.

Por otra parte, **Sloan en 1976** relacionó por primera vez la fugacidad del agua en la fase hidrato con la diferencia del potencial químico del agua en un hidrato vacío y en uno lleno. La fugacidad del agua en el hidrato vacío, se resuelve con la ecuación común de equilibrio de fases:

$$f_{w}^{\beta}(P,T) = \phi_{w}^{\beta}P_{w}^{\beta} \exp \int_{P_{w}^{\beta}}^{P} \left(\frac{V_{w}^{\beta}}{RT}\right) dP \qquad (2.31)$$

Los valores de la fugacidad de un hidrato vacío o de la presión de vapor del hidrato se ajustan a partir de datos experimentales. En 1987 el mismo autor reportó las ecuaciones para la presión de vapor del hidrato vacío, para las estructuras I y II.

$$P_{w}^{\beta}(atm) = 17.440 - \frac{6003.9}{T}, Estructura I$$
 (2.32)

$$P_{w}^{\beta}(atm) = 17.332 - \frac{6017.6}{T}, Estructura II$$
 (2.33)

Donde *T* es la temperatura del sistema.

Las ecuaciones anteriores se obtuvieron al ajustar datos experimentales a diferentes temperaturas para diversos compuestos.

Ng y Robinson en 1980 ajustaron datos experimentales, para obtener la fugacidad del hidrato vacío en función de la temperatura.

$$\ln(f_{w}^{\beta}) = \ln(f_{w}^{\beta^{o}}) + \left(\frac{d}{dP}\ln(f_{w}^{\beta})\right)_{T}P \qquad (2.34)$$

donde:
$$\ln(f_{w}^{\beta^{o}}) = A^{I,O,II} - \frac{B^{I,O,II}}{T}$$

y (2.35)

$$\left(\frac{d}{dP}\ln\left(f_{w}^{\beta}\right)\right)_{T} = C^{I,O,II} - D^{I,O,II}$$

$$(2.36)$$

Cabe mencionar que a pesar de que dicho modelo proporciona buenos resultados, no se puede considerar como predictivo, ya que se utilizó para representar datos experimentales. Así mismo, se demostró que su consistencia termodinámica no puede ser aceptable, debido a que no cumple con los postulados de la termodinámica.

$$\left(\frac{d}{dP}\ln\left(f_{w}^{\beta}\right)\right)_{T} = \frac{V_{w}^{\beta}}{RT}$$

$$(2.37)$$

Por otra parte, la ecuación (2.36) a temperaturas menores a 278.8 K, predice un volumen molar negativo para la rejilla vacía.

Chen y Gou en 1998 basaron su trabajo en la solución de la siguiente ecuación de equilibrio:

$$f_i^{\alpha}(P,T) = f_i^{V}(P,T) = f_w^{H}(P,T)$$
 (2.38)

En donde, la fugacidad del *i*-ésimo componente que forma la fase del hidrato en la fase vapor, se calcula con la siguiente ecuación:

$$f_i^V(P,T,y) = \varphi_m^V(P,T,y,EoS) * P * y_i$$
 (2.39)

Donde y_i es la fracción mol del componente *i* en la fase vapor, *P* es la presión del sistema y φ^{V_m} es el coeficiente de fugacidad.

Los autores expresaron la fugacidad como el producto de la fugacidad del primer hidrato formado, para el caso en el que la fase de gas este en equilibrio con un rejilla de hidrato vacía y un segundo término basado en la teoría de Langmuir. Así mismo, propusieron que las moléculas de gas están disueltas en la fase acuosa y podrán formar cúmulos con ciertos números de moléculas de agua en los alrededores de cada molécula huésped. Los cúmulos y las moléculas de gas disueltas, formaran la primera base de los hidratos llamada "Hidrato Básico" por asociación con cualquier otro y sus cavidades serán llenadas, no así, las cavidades creadas por la asociación de cúmulos, las cuales permanecen vacías. Lo anterior, se describe con la siguiente ecuación:

$$\mu_{B}(P,T) = \mu_{w}(P,T) + \lambda_{2}\mu_{B}(P,T) \qquad (2.40)$$

Donde μ_B es el potencial químico del hidrato básico, μ_w es el potencial químico del agua, μ_g es el potencial químico del gas, λ_2 es el número de moléculas de gas por agua en el hidrato básico, *P* es la presión del sistema y *T* es la temperatura del sistema.

Posteriormente, las moléculas de gas disueltas en el agua, se adsorben por la unión de cavidades creadas por la asociación del hidrato básico.

La teoría de adsorción de Langmuir se aplica en la descripción del llenado de las cavidades por moléculas pequeñas de gas, lo cual no ocurre para las moléculas grandes (etano, propano, etc.). La ecuación utilizada para describir este fenómeno es:

$$\mu_{B}(P,T) = \mu_{B}^{o}(P,T) + \lambda_{1}RT\ln(1-\Sigma_{i}\theta_{i}) \qquad (2.41)$$

En donde:

$$\Sigma_i \theta_i = \frac{\sum_i f_i C_i}{1 + \sum_i f_i C_i}$$
(2.42)

y λ_1 es el número de cavidades unidas por molécula de agua en el hidrato básico, *P* es la presión del sistema, *T* es la temperatura del sistema, *f_i* es la fugacidad del componente *i* y *R* es la constante universal de los gases.

Combinando las condiciones de equilibrio y la ecuación (2.42), la relación de equilibrio se transforma en:

$$\mu_B(P,T) = \mu_B^o(P,T) + RT \ln(f_i) \qquad (2.43)$$

Donde:

$$f_i = x_i f_i^o \left(1 - \sum_j \theta_j \right)^{\alpha} \tag{2.44}$$

$$f_{i}^{o} = \exp\left[\frac{\mu_{B}^{o}(P,T) - \mu_{w}(P,T) + \lambda_{2}\mu_{g}^{o}(P,T)}{\lambda_{2}RT}\right]$$
(2.45)

$$y$$

$$\alpha = \frac{\lambda_{1}}{\lambda_{2}}$$
(2.46)

Los términos $\mu_w y \mu_g$ sólo dependen de la temperatura, presión y de la actividad del agua, por lo que los autores la re-inscribieron como el producto de tres funciones que representan las contribuciones de los tres parámetros mencionados, en la forma:

$$f_i^{o}(P,T) = f_i^{o}(P)f_i^{o}(T)f_i^{o}(a_w)$$
 (2.47)

Con

$$f_i^o(a_w) = a_w^{-1/\lambda_2}$$
, (2.48)

$$f_{i}^{o}(P) = \exp\left(\frac{\beta P}{T}\right) \qquad (2.49)$$

$$y$$

$$f_{i}^{o}(T) = A \exp\left(\frac{B'}{T-C'}\right) \qquad (2.50)$$

Donde β es igual a 0.4242 K/bar para la estructura I y 1.0224 K/bar para la estructura II respectivamente.

Los autores determinaron el valor de los coeficientes A', B' y C', de manera experimental para varios componentes, considerando la estructura I y II.

En caso de tener equilibrio con el hielo, se debe utilizar una ecuación dependiente de la temperatura, como la siguiente:

$$f_i^o(T) = A' \exp\left(\frac{B'}{T-C'}\right) x \exp\left[\frac{D(T-273.15)}{T}\right]$$
(2.51)

Donde *T* es la temperatura del sistema, D = 22.5 para la estructura l y D = 49.5 para la estructura II.

Klauda y Sandler en el 2000 propusieron una nueva aproximación para calcular el potencial de la celda, desarrollando diferentes correlaciones para estimar los valores del volumen molar y de la presión de vapor de la rejilla vacía. Su aproximación es similar a la propuesta por Sloan (1976).

Xiao Sen, Hui Jie Wu y Peter Englezos en el 2006 implementaron la aplicación de ecuaciones de estado tipo SAFT (Self Associating Fluid Theory - Teoría de los fluidos asociantes). El modelo SAFT está basado en la teoría de perturbación termodinámica de primer orden de Wertheim.

El cálculo de las fases líquido - vapor, se basa en el concepto de la energía libre de Helmholtz para una mezcla de *n* componentes, que forman cadenas de moléculas. Dicha energía se expresa como la suma de las energías de repulsión de esferas sólidas, formación de cadenas sólidas, dispersión y términos asociativos:

,

.

$$A^{res} = A - A^{id} = A^{hs} + A^{chain} + A^{disp} + A^{asoc}$$
(2.52)

Donde *A*^{*id*}, *A*^{*hs*} y *A*^{*chain*} son la energía libre del gas ideal, de las esferas sólidas de un fluido relativo al gas ideal y de las esferas sólidas formadas por las cadenas respectivamente, mientras que *A*^{*disp*} y *A*^{*asoc*} son las contribuciones de las energías libres de dispersión y de interacción asociadas respectivamente. Las moléculas se consideran como una cadena compuesta de segmentos de esferas de tamaño y parámetros de iteración igual, mediante el potencial de Lennard-Jones (L-J).

Los términos de repulsión de esferas sólidas A^{sh}, se calcularon con la ecuación de **Mansoori y** cols. (1971):

$$\frac{A^{hs}}{NkT} = \frac{6\sum_{i=1}^{n} x_{i}m_{i}}{\pi p_{s}} \left[\frac{3\zeta_{1} - \zeta_{2} - \frac{\zeta_{2}^{3}}{\zeta_{3}^{2}}}{1 - \zeta_{3}} + \frac{\zeta_{2}^{3}}{\zeta_{3}^{2}} + \frac{\zeta_{2}^{3}}{\zeta_{3}^{2}} \ln(1 - \zeta_{3}) \right] - \sum_{x=1}^{n} x_{i}m_{i}\ln(1 - \zeta_{3}) \qquad (2.53)$$

Donde:

$$\zeta_{1} = \frac{\pi}{6} \rho_{n} \sum_{i=1}^{N} x_{i} m_{i} d_{ii}^{I} , \quad con \ I = 1, 2, 3$$
(2.54)

$$\rho_s = \rho_n \sum_{i=1}^n x_i m_i \tag{2.55}$$

Donde *N* es el número de moléculas, *k* es la constante de Boltzman, x_i es la fracción mol del componente *i* en la fase líquida, *T* es la temperatura absoluta, m_i es el número efectivo de componentes en el segmento *i*, ρ_n es la densidad de las moléculas en solución y d_{ii} es el diámetro del segmento *i* de las esferas sólidas.

Su relación con las esferas blandas (σ_{ii}) está basada en la teoría de perturbación de Barker-Henderson, la cual se expresa como:

$$\frac{A^{cadena}}{NkT} = \sum_{i=1}^{N} x_i (1 - m_i) \ln(g_{ii}^{hs} d_{ii})$$
(2.56)

Donde:

$$g_{ij}^{seg}(d_{ij}) \approx g_{ij}^{hs}(d_{ij}) = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{3d_{ii}d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}} + \frac{\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + 2\left[\frac{d_{ii}d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}}\right]^2 \frac{\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \qquad (2.57)$$

$$g_{ij}^{hs}(d_{ij}) = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{3d_{ii}\zeta_2}{2(1 - \zeta_3)^2} + \frac{3d_{ii}^2\zeta_2^2}{2(1 - \zeta_3)^3}$$
(2.58)

Donde *g* es función del radio de distribución del segmento o de la esfera para cada *i,j*.

Los términos de la energía libre de dispersión *A*^{*disp*}, son calculados con la expresión basada en el potencial L-J (Lennard-Jones):

$$\frac{A^{dis}}{NkT} = \sum_{i=1}^{N} x_i m_i \frac{1}{T_R} \left(A_1^{dis} + \frac{A_2^{dis}}{T_R} \right)$$
(2.59)

Donde:

у

$$A_{1}^{dis} = \rho_{R} \left(-8.5959 - 4.5424\rho_{R} + 2.1268\rho_{R}^{2} + 10.285\rho_{R}^{3} \right)$$
 (2.60)

$$A_2^{dis} = \rho_R \left(-1.9075 - 9.9724 \rho_R + 22.216 \rho_R^2 + 15.904 \rho_R^3 \right)$$
 (2.61)

$$T_R = \frac{kT}{\varepsilon_x} \tag{2.62}$$

.

$$\rho_R = \frac{6}{\sqrt{2\pi}} \zeta_3 \tag{2.63}$$

$$\varepsilon_x \sigma_x^3 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3$$
(2.64)

$$\sigma_x^3 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \sigma_{ij}^3$$
 (2.65)

$$\sigma_x^3 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \sigma_{ij}^3$$
 (2.66)

$$y_{i} = \frac{x_{i}m_{i}}{\sum_{j=1}^{n} x_{j}m_{j}}$$
(2.67)

En donde σ_{ij} y ε_{ij} son los parámetros entre diferentes segmentos que se calculan combinando las siguientes reglas:

$$\sigma_{ij} = \frac{\left(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}\right)}{2} \tag{2.68}$$

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}}$$
(2.69)

Donde k_{ii} son los parámetros de interacción binaria.

Los términos de la energía libre de asociación *A*^{asoc} se modelan partiendo de la energía libre de Helmholtz, que de acuerdo con la expresión de **Chapman y cols**. (1989) queda como:

$$\frac{A^{asoc}}{NkT} = \sum_{i=1}^{\infty} x_i \left[\left(\sum_{A_i} \ln x^{A_i} - \frac{x^{A_i}}{2} \right) + \frac{1}{2} M_i \right]$$
(2.70)

Donde: M_i es el número de sitios de asociación sobre las moléculas *i*. El termino x^{Ai} es la fracción mol de las moléculas *i* que no se adhieren al sitio *A*, en mezclas con otros componentes. x^{Ai} se define como:

$$x^{Ai} = \left[1 + N_A \sum_{j}^{n} \sum_{Bj} j \rho^{Bi} \Delta^{AiBj}\right]^{-1}$$
(2.71)

 Σ_{Bj} es la sumatoria de todos los sitios en las moléculas *j*, *A*_{*j*}, *B*_{*j*}, *C*_{*j*}..., ρ es la densidad molar de las moléculas en la solución, Δ^{AiBj} es el esfuerzo asociado, el cual está dado por:

$$\Delta^{AiBj} = d_{ij}^{3} g_{ij} \left(d_{ij} \right)^{seg} k^{AiBj} \left[\exp \left(\frac{\varepsilon^{AiBj}}{kT} \right) - 1 \right]$$
(2.72)

Donde k^{AiBj} es el volumen asociado y ε^{AiBj} es la energía de asociación. Para mezclas asociativas, se utilizan las reglas de mezclado:

$$k^{AjBi} = k^{AiBj} = \left(\frac{k^{AjBi} + k^{AiBj}}{2}\right) \tag{2.73}$$

$$\varepsilon^{AjBi} = \varepsilon^{AiBj} = \sqrt{\varepsilon^{AjBi}} \varepsilon^{AiBj}$$
 (2.74)

Cabe mencionar que los autores utilizaron el modelo de **Van der Waals y Platteeuw** (1959), para determinar la fugacidad del agua y la fase de hidrato. Los resultados obtenidos con la ecuación SAFT son satisfactorios en la predicción de los efectos de inhibidores de metanol, glicol etileno, glicerol y glicol trietileno sobre la formación de hidratos de gas. Sin embargo, los autores utilizaron únicamente componentes puros, en la determinación del efecto de los inhibidores.

2.3 Modelos de Flujo

Parafinas

Los modelos matemáticos que describen el comportamiento de los hidrocarburos en sistemas de transporte (tuberías), se pueden dividir básicamente en dos categorías que son: los modelos empíricos y modelos mecanísticos (multicomponentes y/o composicionales). Los primeros son aquello modelos cuya base de desarrollo son las mediciones experimentales correlacionando las variables involucradas en el sistema, así mismo, se basan en el estudio del flujo multifásico en tuberías utilizando el modelo de "aceite negro", el cual considera una mezcla de hidrocarburos que contiene un volumen de líquido y que debido al abatimiento de la presión y de la temperatura, se liberará un volumen determinado de gas. Estos modelos además consideran a las fases de la mezcla como dos componentes, cuyas propiedades dependen únicamente de la presión y de la temperatura y pueden ser calculadas a través de correlaciones experimentales. Por otra parte los modelos mecanísticos, son aquellos que incorporan aspectos termodinámicos para considerar la composición de la mezcla y ecuaciones de estado para predecir el equilibrio de fases de la misma.

Varios investigadores han enfocado sus estudios al mecanismo de depositación de cera o parafina, como por ejemplo el de Brown y cols. en 1993; Burger y cols. en 1991; Hsu y cols. en 1998; Hunt en 1962; Majeed y cols, en 1990; Singh y cols. en 1999; Weingarten y Euchner en 1986; Weispfening en 2001 y Ramírez-Jaramillo y cols en 2004. A continuación se describen algunos de estos modelos.

Burger en 1991 identificó como probables mecanismos de depositación de parafina a la difusión molecular, movimiento Browniano, dispersión de corte y asentamiento gravitacional. Dichos mecanismos se describen brevemente.

Depositación por difusión molecular. En este mecanismo, la sección de flujo que sigue un régimen laminar, es atravesada por una corriente de flujo cruzado, el cual transporta las parafinas hacia la pared de la tubería, en donde el crecimiento del deposito estará gobernado por la velocidad, la temperatura y la concentración de los perfiles establecidos por el flujo. Así el transporte de las parafinas estará controlado también por los gradientes prevalecientes en la sub-capa laminar, la cual se localiza en la pared de la tubería y tiene una temperatura media menor que la temperatura promedio del fluido.

A medida que la mezcla del líquido se enfría, cada componente parafínico se vuelve menos soluble y cuando se alcanza una cierta temperatura, se generará la precipitación de las parafinas de mayor peso molecular. En el transporte del aceite a través de una tubería, se presenta un gradiente radial de temperatura en el fluido, generando a su vez un gradiente de concentración, el cual aumentará hacia la pared fría.

En algún punto del sistema de transporte, la temperatura disminuirá por debajo del punto nube, lo que provocará que los cristales de parafina salgan de la solución, estableciéndose un equilibrio líquido-sólido, hasta que en un punto del sistema, se inicie el crecimiento del anillo ceroso. En la pared de la tubería que es la región más fría, las condiciones de rugosidad coadyuvaran a retener las primeras partículas en la estructura porosa.

En este mecanismo se utiliza la ley de Fick de la difusión molecular para estimar la posición y la cantidad de materia que se depositará en la pared interna de la tubería. Esta dada por:

$$\frac{dm_m}{dt} = \rho_d D_m A \frac{dC^*}{dr}$$
(2.75)

Donde m_m es la masa de la parafina depositada, ρ_d es la densidad de la fase sólida depositada, D_m es el coeficiente de difusión de la parafina en el aceite, A es el área interna efectiva de la tubería, C^* es la fracción de volumen de parafina en solución, r es la coordenada radial y t es el tiempo.

Burger en 1991 adecuó la ley de Fick en términos del coeficiente de solubilidad de la parafina del aceite *dCldT*, quedando de la siguiente manera:

$$\frac{dm_m}{dt} = \rho_d D_m A \frac{dC}{dT} \left(\frac{dT}{dr}\right)$$
(2.76)

Donde dT l dr es el gradiente de temperatura radial (puede ser obtenido de la solución de la ecuación de la energía para un flujo de fluido en la tubería).

Así mismo, propuso utilizar la correlación de Wilke y Chang de 1955, para determinar el coeficiente de difusión molecular:

$$D_{m} = \frac{7.4x10^{-9} \left[T(\varepsilon M)^{\frac{1}{2}} \right]}{\mu V^{0.6}}$$
(2.77)

Donde *T* es la temperatura absoluta, ε es el parámetro de asociación, *M* es el peso molecular del solvente (aceite), μ es la viscosidad dinámica del aceite y *V* es el volumen molecular del soluto (parafina).

Como el término V^{0.6} es proporcional a la temperatura absoluta y dado que ϵ y M son constantes propias de una mezcla particular, la ecuación anterior se reduce a:

$$D = \frac{C_1}{\mu} \tag{2.78}$$

Donde C_1 es la constante y μ es la viscosidad dinámica del aceite.

Esta ecuación fue empleada en diversos modelos, tales como el de Creek y cols., 1999; Majeed y cols., 1990; Souza Mendes y Barga, 1996; Weingarten y Euchner, 1986, convirtiéndose en un parámetro de ajuste en experimentos de depositación de parafinas. Por otra parte, está práctica contribuyó a la aceptación de la difusión molecular, como un mecanismo responsable de la depositación de la parafina en la pared de la tubería.

Depositación de parafinas por difusión Browniana. Dado que algunas de las regiones del flujo de aceite en una tubería se encuentran por debajo de la temperatura de formación de las parafinas, los cristales de parafinas pueden precipitarse fuera de la solución y quedar suspendidos en el aceite. Dichos cristales pueden colisionar con moléculas de parafinas suspendidas en el aceite bajo agitación térmica. En presencia de un gradiente de concentración de cristales de parafinas, puede existir también un transporte neto de los cristales en la dirección de decremento de la concentración. Este proceso es caracterizado por el coeficiente de difusión Browniano y el flujo de las partículas puede estudiarse con el apoyo de la ley de difusión de Fick:

$$\frac{dm_B}{dt} = \rho_d D_B A \frac{dC^*}{dr}$$
(2.79)

Donde m_B es la masa de la parafina depositada, ρ_d es la densidad de la fase sólida, D_B es el coeficiente de difusión Browniano de cristales de parafina en el aceite, A es el área interna efectiva de la tubería, C^* es la fracción de volumen de parafina fuera de la solución y r es la coordenada radial.

Algunos autores como Brown y cols., 1993; Burger y cols., 1999; Majeed y cols., 1990; Weingarten y Euchner, 1986; Hsu y cols., 1998, no consideraron la difusión Browniana como un mecanismo de depositación relevante.

Svendsen en 1993, propuso un modelo matemático que combina la teoría de equilibrio de fases y la mecánica de fluidos, para la depositación de las parafinas en tuberías que transportan aceite crudo. Dicho modelo se basa en las siguientes premisas:

 La medición de la depositación de las parafinas puede realizarse si la temperatura del interior de la tubería es inferior a la temperatura de precipitación.

- La existencia de un gradiente negativo en la temperatura del flujo de aceite crudo, ya que un gradiente cero, implicaría la no ocurrencia del fenómeno de depositación, mientras que un gradiente mayor a cero implicaría nuevamente la disolución de la parafina en el aceite.
- La fricción generada por la rugosidad de la tubería debe ser muy grande, para que los cristales de parafina puedan adherirse a la pared.

Un aceite ceroso se comportará como un fluido newtoniano cuando su temperatura se encuentra por encima del punto nube y cuando esta por debajo se comportará como un fluido no newtoniano, es decir, su viscosidad se hará dependiente del tiempo. El régimen de flujo puede ser muy variado, de acuerdo a las condiciones que empujan al fluido a través de la tubería, por lo que puede cambiar de turbulento a laminar y viceversa. En virtud de que la interfase parafina-petróleo se mueve en forma lenta, este modelo cuasi-estático aplica para todos los procesos que involucran masa y energía. El calor asociado a la fricción, difusión térmica mixta y transiciones de fase se suponen despreciables, en comparación con el calor por convección.

El autor parte de los trabajos desarrollados por **Won** (1999) y por **Hansen** (1988), para la determinación del cálculo de la constante de equilibrio líquido-sólido (K_i). Propuso una ecuación basada en una regla de mezclado homogénea para parafinas en solución:

$$Ki = \frac{S_i}{X_i} = \frac{\gamma_{xi}}{\gamma_{si}} \exp\left[\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{fi}}\right)\right]$$
(2.80)

Donde S_i es la fracción mol en la fase sólida, X_i es la fracción mol en la fase líquida, Y_{si} es el coeficiente de actividad de la fase sólida, Y_{Xi} es el coeficiente de actividad de la fase líquida, H_i es el calor de fusión de cada componente, *R*es la constante universal de los gases y T_{fi} es la temperatura del punto de fusión de cada componente.

El autor propuso la caracterización de la mezcla por medio del cálculo de la fracción de peso de cada componente *W_i* en la mezcla de crudo:

$$w_i = \frac{z_i M_i}{\sum\limits_{i=1}^n z_i M_i}$$
(2.81)

Donde Z_i es la fracción moles en la mezcla ($z_i = L_y y_i + L_x x_i + L_s s_i$) y M_i es el peso molecular del componente *i*.

La determinación del flujo de la masa radial, se realiza por medio de la ecuación de Fick:

$$j = -D_m \frac{\partial \rho_x}{\partial r} \tag{2.82}$$

Donde D_m es la constante de difusión promedio, ρ_x es la densidad del fluido y r es la distancia radial.

Este modelo tiene como limitante, el requerir una gran cantidad de datos de entrada, entre los que se encuentran la composición del fluido, datos de equilibrio, propiedades de flujo y datos térmicos. A demás, el modelo solo está considerado para mezclas binarias y no hace distinción alguna de los diferentes patrones de flujo que se pudieran presentar, por lo que solo considera el flujo tapón.

Hidratos

Los modelos de flujo a diferencia de los termodinámicos, incorporan la capacidad de predecir la precipitación y depositación de los hidratos en tuberías que transportan hidrocarburos. Dicho proceso, inicia con la presencia de un cambio significativo en el balance de energía en el flujo. Posteriormente, la depositación de los hidratos en el interior de la tubería, genera un cambio en el área transversal del flujo y por consiguiente una redistribución de la presión y de la temperatura. En el centro de la tubería el flujo es turbulento, es decir el N_{Re} >10⁷, con lo cual se podría generar una subcapa laminar en la pared de la tubería, dado que la temperatura de los alrededores es menor que la del fluido, la formación de hidratos pudiera iniciarse en las paredes.

Gukhman en 1975 estableció que la velocidad de la mezcla de hidrocarburos, es menor en las cercanías de las paredes de la tubería, lo cual propicia la precipitación y depositación de los cristales de hidratos sobre las paredes.

Autores tales como **R.M. Musaev (1970), B.L. Krivoshein (1970) y Yu. P. Korotaev (1973)**, supusieron que el crecimiento de la capa de hidratos en la pared de la tubería está gobernado únicamente por las condiciones de humedad del sistema, las cuales no toman en cuenta los fenómenos termodinámicos involucrados en la formación y crecimiento de la capa de hidratos en presencia de condensados, lo cual estará determinado por la transferencia de calor entre el gas y el hidrato. Tampoco tomaron en cuenta la reacción de la capa del hidrato sobre el flujo del gas.

Bondarev, Gabysheva y Kanibolotski en 1983 crearon un método de solución para el flujo de gas en una tubería, en cuyas paredes se formó una capa de depósito de hidratos. Así mismo, desarrollaron una ecuación de transferencia para la masa, momentum y energía. Para la propagación del calor en las regiones ocupadas por el hidrato, utilizaron la ecuación de conducción de calor, así como sus respectivas condiciones iniciales y de frontera.

Obtuvieron una ecuación diferencial para describir la ley de movimiento de la interfase gas hidrato, aplicando la primera ley de la termodinámica para un volumen de control que se mueve con la interfase gas - hidrato. El problema formulado de esta forma, es el de transferencia de calor asociado. La no idealidad del gas y la dependencia de la temperatura y presión en la transición de fase, hacen que este problema tenga que ser resuelto a través de métodos numéricos. Los autores establecieron las siguientes suposiciones:

- La velocidad de flujo de masa del gas es mucho mayor que la cinética de formación de la capa del hidrato.
- La velocidad del flujo de gas es mucho menor que la velocidad del sonido.
- El movimiento del gas en la tubería, es modelado con la formulación hidráulica propuesta por Vasill'ev y cols. (1978).
- El proceso de conducción de calor supone un plano paralelo en la pared del hidrato y la tubería.
- La velocidad característica de crecimiento de la capa del hidrato es mucho menor que la velocidad de un proceso transiente en el gas, lo que significa que en la ecuación para la fase gaseosa, se pueden ignorar las derivadas temporales.

Ibraheem y Adewumi en 1998 examinaron el efecto de la concentración de hidratos, velocidades de flujo del gas y la orientación del riser sobre la hidrodinámica de una mezcla de fluidos. Utilizaron la ecuación de conservación de masa y momentum para cada fase, esto con el fin de describir el problema de transporte gas-sólido en ductos, lo cual se logra utilizando un enfoque sobre un modelo de dos fluidos. Los autores concluyeron que las técnicas de solución empleadas representan un problema no trivial. Este modelo es considerado como el primer paso en la construcción de modelos viables, para la predicción más exacta de la formación y transporte de hidratos en flujos de gas natural.

Mainly y cols. en 1999 investigaron las propiedades reológicas de las suspensiones de hidratos en diferentes fases de hidrocarburos. Desarrollaron un modelo fenomenológico para entender y predecir las propiedades reológicas de los hidratos en suspensión.

Una suspensión con hidratos puede considerarse como monodispersa de esferas sólidas, es decir, un fluido en donde la viscosidad es función de la fracción volumen Φ , así como del esfuerzo cortante adimensional:

$$Pe = \frac{\tau \left(\frac{d_p}{2}\right)^3}{k_B T}$$
(2.83)

Donde: T es el esfuerzo cortante; $d_p/2$ es el radio de la partícula; k_BT es la energía térmica; Pe es el esfuerzo cortante adimensional. En los límites de ambos esfuerzos, la viscosidad depende solo de la fracción volumen. Para condiciones de esfuerzos alrededor de Pe = 1, se presentan pequeños esfuerzos y la viscosidad depende también del tamaño de las partículas. Considerando radios de partículas de hidratos más grandes que 1 µm y esfuerzos de corte típicos en condiciones de flujo mucho más grandes que 1 Pa, para el sistema hidrato/aceite crudo, se tiene que $Pe \approx 10^2 >> 1$. Se puede entonces considerar que, en este caso, la contribución de la interacción hidrodinámica domina con respecto a la contribución del movimiento Browniano y es posible considerar que la suspensión con hidratos se comporta como un fluido Newtoniano.

Por otra parte, se han observado frecuentemente, pequeños esfuerzos de corte en suspensiones concentradas. Este fenómeno está asociado a un comportamiento tixotrópico, que es generalmente atribuido a procesos de agregación reversible que ocurren entre partículas bajo flujo cortante.

En este trabajo, las ecuaciones expresan la relación entre la viscosidad relativa μ_r y la pareja (Φ, Φ_{max}) . La viscosidad relativa se define como la relación entre la viscosidad aparente μ de la suspensión y la viscosidad del líquido disperso μ_o ; Φ es la fracción de volumen de una partícula y Φ_{max} es la fracción de volumen máximo para la cual las partículas pueden empacarse. **Camargo y Palermo en 2002**, usaron la ecuación propuesta por Mills (1985), adaptada para esferas sólidas de igual tamaño, derivada solo para interacciones hidrodinámicas:

$$\mu_r = \frac{1-\phi}{\left(1-\frac{\phi}{\phi_{\text{max}}}\right)^2}; \quad \phi_{\text{max}} = \frac{4}{7}$$
(2.84)

Donde Φ_{max} se toma como la concentración aleatoria de esferas de diámetro determinado.

Típicamente se pueden considerar diámetros de tubería de alrededor de 0.1 m y velocidades del líquido entre un rango de 1 a 5 m/s. Para una velocidad de 1 m/s, una viscosidad de 100 cp permite estimar un número de Reynolds de 1000 y el flujo puede ser laminar, pero cuando la viscosidad está alrededor de 10 cp y el número de Reynolds es mayor de 10,000, el régimen de flujo es principalmente turbulento.

En régimen laminar, el cálculo para la caída de presión está relacionado con la determinación de la viscosidad de corte aparente del aceite. Cuando se conoce la viscosidad, el cálculo de la caída de presión puede realizarse utilizando la ecuación de movimiento, la cual es el resultado de un balance de fuerzas en estado estacionario para flujo en tuberías, propuesta por **Sinquin, Palermo y Peysson en 2004**:

$$\tau_{w} = \frac{\partial P}{\partial z} \frac{R}{2} \tag{2.85}$$

Donde *P* es la presión del sistema, *R* es el radio de la tubería y *Z* es la longitud de la tubería.

El balance de las fuerzas en la pared va ha depender del tipo de régimen (laminar o turbulento). Introduciendo el factor de fricción *f*, se puede obtener una expresión que nos determine la caída de presión ($\Delta p/L$) en una tubería:

$$\frac{\Delta p}{L} = f \frac{\rho U^2}{r} \tag{2.86}$$

En donde *U* es la velocidad promedio del flujo, *r* es el radio de la tubería, ρ es el volumen de masa de la fase que fluye. El factor de fricción *f* dependerá únicamente del número de Reynolds, el cual se expresa como:

$$N_{\rm Re} = \frac{\rho UD}{\mu} \tag{2.87}$$
En donde μ es la viscosidad dinámica de la fase líquida. Para flujo laminar, es decir, un número de Reynolds entre 2,000 y 3,000, el factor de fricción se puede calcular por medio del perfil de la ecuación de Poiseuille. Para un fluido newtoniano, dicha ecuación se reduce a:

$$f = \frac{16}{N_{\text{Re}}} \tag{2.88}$$

A pesar de que para el flujo turbulento se ha desarrollando varias correlaciones, **Sinquin**, **Palermo y Peysson en 2004**, propusieron utilizar el diagrama de Moody para determinar el factor de fricción. En dicho diagrama, el factor *f* es casi constante para flujos turbulentos grandes y depende principalmente de la rugosidad de la tubería ε . Para un número de Reynolds grande, *f* se puede calcular con la correlación de Nikuradse:

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 4\log\left(\frac{D}{2\varepsilon}\right) + 3.48 \tag{2.89}$$

Para número de Reynolds entre 3,000 y 10,000, el factor *f* presenta una dependencia pequeña a la velocidad. Esta puede ser estimada a través del modelo **Word-Colebrook**, para tuberías con rugosidad intermedia:

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 4\log\left(\frac{D}{2\varepsilon}\right) + 3.48 - 4\log\left[1 + 9.35\left(\frac{D}{2\varepsilon}\frac{1}{N_{\text{Re}}\sqrt{f}}\right)\right] \qquad (2.90)$$

Los autores concluyeron que el incremento en la caída de presión que se presenta cuando los hidratos se forman en la tubería, está gobernada por el factor de fricción cuando se tienen condiciones de flujo turbulento y por la viscosidad aparente de la suspensión cunado se tiene un régimen de flujo laminar.

2.4 Modelos de Inyección de Gas de BNC

Para determinar la presión de inyección del gas a lo largo del espacio anular hasta la profundidad de la válvula operante se cuenta con el método gráfico y con expresiones matemáticas. El método gráfico no se considerará por ser impractico para los fines que se persiguen en el presente trabajo. A continuación se presentarán las expresiones matemáticas más importantes, aplicables a la válvula subsuperficial de BNC tipo orificio, las cuales son utilizadas en los pozos seleccionados para validar modelo propuesto.

Algunas expresiones matemáticas permiten tener una aproximación de la presión de inyección. Tienen aplicaciones prácticas, pero no de diseño, por no ser exactas, un ejemplo es la ecuación (2.91) que se expresa como:

$$P_{iny} = P_{sup} + \left(2.3 \left(\frac{P_{sup}}{100}\right) \left(\frac{D_{v}}{1000}\right)\right)$$
(2.91)

Donde P_{sup} es la presión superficial en la red de gas de BNC y D_V es la profundidad vertical del punto de inyección (válvula operante).

Para determinar la presión de inyección por medio de un método por ensaye y error, se requiere llevar a cabo los siguientes pasos:

a) Determinar la temperatura promedio:

$$\bar{T} = \left(\frac{T_{\sup} + T_{fondo}}{2}\right) \tag{2.92}$$

Donde:

$$T_{fondo} = \left(\frac{1.6}{100} * D_{v}\right) + T_{sup}$$
 (2.93)

b) Suponer una presión de inyección de fondo y determinar la presión promedio:

$$\bar{P} = \frac{P_{iny.superficial} + P_{iny.fondoupuesta}}{2}$$
(2.94)

- c) Determinar el factor de compresibilidad del gas *Z*, para las condiciones medias de presión y temperatura.
- d) Calcular la presión de inyección a la profundidad de la válvula de gas de BNC:

$$P_{iny.cal} = P_{iny.superficial} \exp\left(\frac{\gamma_{gas}^* D_v}{53.34^* (\bar{T} + 460)^* \bar{Z}}\right)$$
(2.95)

c) Repetir el procedimiento hasta obtener la presión de inyección.

Ikoku en 1980, estableció un modelo para determinar la presión del gas inyectado a boca del pozo (P_{ic}), partiendo de la presión del gas corriente arriba de la válvula operante. El modelo propuesto se representa mediante la ecuación (2.96).

$$P_{ic} = \left(\frac{P_{icv}^2 + A}{\exp(XTDV)}\right)^{0.5}$$
(2.96)

Por otra parte, la determinación de la caída de presión a través del orificio de la válvula de BN, se puede determinar en base a recomendaciones como la del API (American Petroleum Institute), la cual establece que el tamaño del orificio de la válvula de BN, se debe de seleccionar de tal forma que se genere una presión diferencial de 100 lb/pg² a través del orificio de la misma.

También se puede utilizar la ecuación de **Cook Dotterweich**, para calcular la caída de presión a través del orificio de la válvula de BN, por medio de un proceso de ensayo y error, utilizando la ecuación (2.97).

$$i_g = 0.1555C_d AP_{ii} \left[\frac{64.34kH}{\gamma_g (T + 460)(k - 1)} \right]^{0.5}$$
(2.97)

Donde:

$$H = \left(\frac{P_e}{P_{th}}\right)^{2/k} - \left(\frac{P_e}{P_{th}}\right)^{(k+1)/k}$$
(2.98)

y P_{th} es la presión en la cabeza del pozo, P_e es la presión corriente abajo del estrangulador, P_{ti} es la presión de los fluidos en la TP en el punto de inyección, *k* es la relación de calores específicos, i_g es el gasto de inyección de gas, *A* es el área del puerto de la válvula de BNC, C_d es el coeficiente de descarga y γ_g = densidad relativa del gas de inyección. La válvula de orificio de BNC se modelada con la ecuación (2.99), la cual fue desarrollada considerando flujo adiabático a través de un orificio.

$$q = \frac{C_n P_1 d_i^2}{\sqrt{\gamma_g T_1 Z_1}} \sqrt{\left(\frac{k}{k-1}\right) \left(y^{\frac{2}{k}} - y^{\frac{k+1}{k}}\right)}$$
(2.99)

Donde γ_g es la densidad relativa del gas de inyección, Z_1 es el factor de compresibilidad del gas a las condiciones de la válvula de BNC, T_1 es la temperatura corriente arriba de la válvula de BNC, k es la relación de calores específicos, y es la relación de presiones (corriente abajo/ corriente arriba), d_i es el diámetro del orificio de la válvula y P_1 es la presión corriente arriba de la válvula de BNC.

3. Modelo Propuesto

En el presente capítulo, se describe un modelo de cálculo que predice la precipitación de los sólidos orgánicos (parafinas e hidratos), tanto para el fluido original como para las mezclas del aceite crudo y el gas de inyección de BNC.

3.1 Ecuación de Estado (Peng-Robinson)

El equilibrio Vapor-Líquido de las mezclas de hidrocarburos se lleva a cabo utilizando una ecuación tipo cúbica. El modelo propuesto en el presente trabajo, utiliza la ecuación de estado de Peng-Robinson para determinar las propiedades termodinámicas a partir de los datos PVT.

La ecuación de estado de Peng Robinson está dada por la siguiente expresión:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$$
(3.1)

Donde v es el volumen del recipiente que contiene a las moléculas del gas, P es la presión que ejercen las moléculas sobre las paredes del recipiente, T es la temperatura del sistema, a contiene las contribuciones de las fuerzas intermoleculares por unidad de volumen, b es el volumen propio de las moléculas del gas y R es la constante universal de los gases

La predicción del equilibrio de fases, requiere la solución de una ecuación cúbica para z en términos de A y B para una fase, la cual se describe de la siguiente forma:

$$z^{3} - (1-B)z^{2} + (A-3B^{2}-2B)z - (AB-B^{2}-B^{3}) = 0 \qquad (3.2)$$

Donde:

$$A = \frac{ap}{\left(RT\right)^2} \tag{3.3}$$

$$B = \frac{bp}{RT} \tag{3.4}$$

$$z = \frac{pv}{RT} \tag{3.5}$$

La solución de la ecuación cúbica por métodos analíticos genera una o tres raíces. En la región de dos fases, la raíz de mayor valor corresponde al factor de compresibilidad del vapor, mientras que la raíz de menor valor positiva a la del líquido. En el punto crítico se tiene que:

$$\begin{cases} a(T_c) = 0.45742 \frac{(RT)^2}{p_c} \\ b(T_c) = 0.07780 \frac{RT}{p_c} \end{cases}$$
(3.6) (3.7)

Para temperaturas diferentes a la crítica, la constante "*a*" se relaciona a una función dimensional de la temperatura reducida y el factor acéntrico α (T_r, ω), que se expresa de la siguiente manera:

$$a(T) = a(T_c) * \alpha(T_r, \omega)$$
(3.8)

Donde:

$$\alpha = (1 + \beta (1 - \sqrt{T_r}))^2 \qquad (3.9)$$

у

$$\beta = \begin{cases} 0.3796 + 1.485\omega - 0.1644\omega^2 + 0.01667\omega^3 \ si \ \omega \ge 0.5 & (3.10) \end{cases}$$

$$\left[0.3764 + 1.54226\omega - 0.1644\omega^{2} + 0.26992\omega^{3} \, si \, \omega \le 0.5 \right]$$
(3.11)

Mientras que la constante "b" se determina de la siguiente manera:

$$b = b(T_c) \tag{3.12}$$

3.2 Modelos Termodinámicos para el equilibrio de fases

El cálculo del equilibrio de fases, se realiza en base a la igualdad de las fugacidades de las fases involucradas (líquido-vapor-sólido). La descripción de las fases requiere más de un modelo para determinar las fugacidades de los componentes de la mezcla de hidrocarburos.

La fase vapor tradicionalmente se modela con una ecuación de estado tipo cúbica, mientras que para la fase líquida se emplea un modelo de solución. Así mismo, se han llevado a cabo diversos esfuerzos para encontrar una expresión que relacione el potencial químico de la fase líquida con el potencial químico de la fase sólida en términos de ciertas propiedades de fusión (entalpía, calor y capacidad calorífica) y que permita determinar la fugacidad de la fase sólida.

Parafinas

Como se mencionó anteriormente, previo a la determinación de los componentes que conforman la fase sólida, se determina la fugacidad de cada componente, utilizando la diferencia de potencial químico entre la fase sólida y líquida y ciertas propiedades de fusión (entalpía, calor y capacidad calorífica).

Para determinar la diferencia de potencial químico ($\Delta \mu_i = \Delta \mu_{puro,i}^L(P,T) - \Delta \mu_{puro,i}^S(P,T)$), es necesario considerar que $\mu_{puro,i}^S(P,T)$ representa el potencial químico del componente sólido puro *i* a la presión y temperatura de referencia; $\mu_{puro,i}^L(P,T)$ representa el potencial químico del componente líquido subcolgelado puro *i* a la misma presión y temperatura.

Así mismo, se debe utilizar el diagrama de la figura 15, en el cual $\Delta \mu_i$ representa la diferencia de potencial químico del componente puro *i*, desde el punto 1 hasta el 6 y considerando un proceso isotérmico durante dicha trayectoria, se tiene que:

$$\Delta \mu_i = \Delta h_i - \Delta s_i \tag{3.13}$$

Donde Δh_i representa la diferencia de entalpía del componente puro *i* y Δs_i representa la diferencia de entropía del componente puro *i*. Ambos términos se pueden expresar de manera similar al término $\Delta \mu_i$, es decir, $\Delta h_i = \Delta h_{puro,i}^L(P,T) - \Delta h_{puro,i}^S(P,T)$ y $\Delta s_i = \Delta s_{puro,i}^L(P,T) - \Delta s_{puro,i}^S(P,T)$.

| P ^f _i ,T ^f _i 4 (L) | (S) 3 P ^f _i , T ^f _i |
|--|---|
| P ^f i,T ♀ 5 (L) | (S) 20 Pf _i ,T |
| L (P,T) ● 6 (L) µ ^L _{puro,i} (P,T) | (S) 1● S (P,T) µ ^S _{puro,i} (P,T) |

Fig.-15 Diagrama que relaciona $\mu^{s}_{puro,i}(P,T)$ al $\mu^{L}_{puro,i}(P,T)$

Para el cálculo de los términos Δh_i y Δs_i , se requiere seguir la trayectoria de 1 a 2, de 2 a 3 y así sucesivamente hasta llegar el punto 6 (ver figura 15). Iniciando con el trayecto del punto 1 al 2, se tienen que:

$$\Delta h_i^{2 \to 1} = \int_P^{P_i^f} \left[v_i^s - T \left(\frac{\partial v_i^s}{\partial T} \right)_P \right] dP \qquad (3.14)$$

Donde v_i es el volumen molar y P^{f_i} es la presión a la temperatura del punto de fusión T^{f_i} .

Continuando con el trayecto del punto 2 al 3, se tiene que:

$$\Delta h_i^{3 \to 2} = \int_T^{T_i^f} C p_i^s dT \qquad (3.15)$$

Donde Cp es la capacidad calorífica y T es la temperatura del sistema.

En el trayecto del punto 3 al 4, Δh_i representa el calor de fusión a T^f_i y P^f_i , el cual se expresa como Δh^f_i , por lo que $\Delta h^{3 \rightarrow 4}_i = \Delta h^f_i$. En el trayecto del punto 4 al 5, el componente puro está en el estado líquido enfriado. Análogo a los trayectos previos, se puede establecer que:

$$\Delta h_i^{5 \to 4} = \int_{T_i^f}^T C p_i^L dT \qquad (3.16)$$

$$\Delta h_i^{6 \to 5} = \int_{P_i^f} \left[v_i^L - T \left(\frac{\partial v_i^L}{\partial T} \right)_P \right] dP \qquad (3.17)$$

Por lo tanto:

$$\Delta h_i = \Delta h_i^{2 \to 1} + \Delta h_i^{3 \to 2} + \Delta h_i^{4 \to 3} + \Delta h_i^{5 \to 4} + \Delta h_i^{6 \to 5}$$
(3.18)

Considerando que $\Delta Cp_i = \Delta Cp_i^L - \Delta Cp_i^S$ y que $\Delta v_i = \Delta v_i^L - \Delta v_i^S$ y utilizando las ecuaciones anteriores, se tiene que:

$$\Delta h_i = \Delta h_i^f - \int_T^{T_i^f} \Delta C p_i dT + \int_P^{P_i^f} \left[-\Delta v_i + T \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_P \right] dp \qquad (3.19)$$

Considerando despreciable el efecto de la temperatura sobre ΔCp_i , se tiene que:

$$\Delta h_i = \Delta h_i^f + \Delta C p_i \left(T - T_i^f \right) - \int_{P}^{P_i^f} \Delta v_i dP + T \int_{P}^{P_i^f} \left(\frac{\partial \Delta v_i}{\partial T} \right)_P dp \qquad (3.20)$$

De manera análoga se deriva la expresión para el término Δs_i , quedando como:

$$\Delta s_i = \frac{\Delta h_i^f}{T_i^f} + \Delta C p_i \ln \frac{T}{T_i^f} + \int_P^{P_i^f} \left(\frac{\partial \Delta v_i}{\partial T}\right)_P dp \qquad (3.21)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.20) y (3.21) en la (3.13), se obtiene que:

$$\mu_{puro,i}^{L}(P,T) - \mu_{puro,i}^{S}(P,T) = \Delta h_{i}^{f} \left(1 - \frac{T}{T_{i}^{f}}\right) + \Delta C p_{i} \left[\left(T - T_{i}^{f}\right) - T \ln \frac{T}{T_{i}^{f}}\right] - \int_{P}^{P_{i}^{f}} \Delta v_{i} \, dp \qquad (3.22)$$

La ecuación (3.22) se puede escribir en forma adimensional al dividirla entre RT:

$$\frac{\mu_{puro,i}^{L}(P,T) - \mu_{puro,i}^{S}(P,T)}{RT} = \frac{\Delta h_{i}^{f}}{RT_{i}^{f}} \left(\frac{T}{T_{i}^{f}} - 1\right) - \frac{\Delta Cp_{i}}{R} \left(\frac{T}{T_{i}^{f}} - 1\right) + \frac{\Delta Cp_{i}}{R} \left[\ln\frac{T_{i}^{f}}{T}\right] + \frac{1}{RT} \int_{p_{i}^{f}}^{P} \Delta v_{i} \, dp \qquad (3.23)$$

La ecuación (3.23) permite calcular el potencial químico de un componente sólido puro en términos del potencial químico de un componente líquido puro enfriado, a partir de los siguientes datos: la entalpía de fusión Δh_i^f , la temperatura del punto de fusión T_i^f y la capacidad calorífica de fusión ΔCp_i , ya que el término Δv_i se puede despreciar.

Suponiendo que en una mezcla multicomponente, la solución sólida y la solución líquida están en equilibrio, se puede establecer que:

$$\mu_i^L(P,T,x^L) = \mu_i^S(P,T,x^S)$$
(3.24)

Tomando en cuenta que $(d\mu_i = RTd \ln f_i)_T$, entonces:

$$\mu_{i}^{L}(P,T,x^{L}) = \mu_{purqi}^{L}(P,T) + RT \ln \frac{f_{i}^{L}(P,T,x^{L})}{f_{purqi}^{L}(P,T)}$$
(3.25)

у

$$\mu_{i}^{s}(P,T,x^{s}) = \mu_{purqi}^{s}(P,T) + RT \ln \frac{f_{i}^{s}(P,T,x^{L})}{f_{purqi}^{s}(P,T)}$$
(3.26)

Combinando las ecuaciones (3.25) y (3.26), se tiene que:

$$f_{purqi}^{S}(P,T) = f_{purqi}^{L}(P,T) \exp\left[-\frac{\mu_{purqi}^{L}(P,T) - \mu_{purqi}^{S}(P,T)}{RT}\right]$$
(3.27)

Se puede observar que $f_{i}^{L}(P,T,x^{L}) = f_{i}^{S}(P,T,x^{S})$, sin embargo, el líquido puro enfriado pudiera no estar en equilibrio con el sólido a la presión y temperatura especificadas. Por lo que despreciando el término de corrección de Poynting, dado por el último término del lado derecho de la ecuación (3.23); y sustituyendo los términos restantes en la ecuación (3.27), se obtiene la expresión para determinar la fugacidad del componente sólido puro:

$$f_{purgi}^{S}(P,T) = f_{purgi}^{L}(P,T) \exp\left[\frac{\Delta h_{i}^{f}}{RT_{i}^{f}}\left(1-\frac{T_{i}^{f}}{T}\right) - \frac{\Delta Cp_{i}}{R}\left(1-\frac{T_{i}^{f}}{T}\right) - \frac{\Delta Cp_{i}}{R}\ln\frac{T_{i}^{f}}{T}\right] (3.28)$$

La ecuación (3.28) permite determinar la fugacidad del componente puro *i* en la fase sólida como una función de la fugacidad del componente puro *i* en la fase líquida, $f^{L}_{puro,i}(P,T,\mathbf{x}^{L})$, de la entalpía de fusión, Δh^{f}_{i} , de la temperatura del punto de fusión, T^{f}_{i} y de la capacidad calorífica de fusión, ΔCp_{i} . Cabe mencionar que utilizando una ecuación de estado, se puede determinar la fugacidad del componente puro *i* en la fase líquida, $f^{L}_{nuro,i}(P,T,\mathbf{x}^{L})$.

El modelo propuesto en el presente trabajo, utiliza el modelo de múltiples fases sólidas, el cual se describe a continuación.

El modelo de múltiples fases sólidas, fue incorporado por **Lira-Galeana y cols. (1996)**. Éste modelo parte de la premisa de que los hidrocarburos pesados son mutuamente insolubles en el estado sólido e incorpora el concepto termodinámico por etapas, el cual supone que una vez que se forman el sólido (parafina), no se vuelve a mezclar con sólidos adicionales que se precipitan a temperaturas menores (ver figura 16).



Fig.-16 Modelo de múltiples fases sólidas para la precipitación de parafinas (Pérez-García, 2006)

En base a las premisas del análisis de estabilidad, un componente puede existir como un sólido puro sí se cumple con la siguiente condición:

$$f_i(P,T,z) - f_{puro,i}^S(P,T) \ge 0$$
, $i = 1,...,c$ (3.29)

Donde $f_i(P,T,z)$ es la fugacidad del componente i

El modelo de múltiples fases sólidas para cada componente puro i, a la presión y temperatura de referencia, debe cumplir con:

$$f_i^L(P,T,x^L) = f_{puro,i}^S(P,T)$$
, $i = (c - c_S + 1)....,c$ (3.30)

Donde c_s es el número de fases sólidas, determinado por la ecuación (3.29).

El balance de materia para componentes no precipitantes está dado por:

$$z_{i} - x_{i}^{L} \left[1 - \sum_{j=(c-c_{S}+1)}^{c} \frac{n_{j}^{S}}{F} \right] = 0 , \ i = 1, \dots, (c-c_{S}),$$
(3.31)

Donde n_j^s es el número de moles de la fase sólida j; *F* es el número de moles de alimentación.

Mientras que para los componentes precipitantes, donde todas las fases sólidas son puras, esta dado por:

$$z_{i} - x_{i}^{L} \left[1 - \sum_{j=(c-c_{S}+1)}^{c} \frac{n_{j}^{S}}{F} \right] - \frac{n_{i}^{S}}{F} = 0 , \quad i = 1..., (c - c_{S} + 1), ..., c - 1, c_{s} > 1.$$
 (3.32)

La ecuación de restricción para el componente *i* en la fase líquida es:

$$\sum_{i=1}^{c} x_i^{L} = 1$$
 (3.33)

Existen $(c+c_s)$ ecuaciones y $(c+c_s)$ incógnitas. Las incógnitas son x^L y n_j^S $(j=1,\ldots,c_s)$.

Para resolver el problema general del equilibrio de fases vapor-líquido-multisólido se puede emplear la técnica de la minimización directa de la energía libre de Gibbs. Para resolver el problema de la minimización de la energía de Gibbs, se empleó a demás el método numérico denominado "Recocido Simulado" (Corona y cols., 1987). Es una herramienta robusta, que se utiliza para encontrar el valor mínimo global de la energía libre de Gibbs, sobre un amplio rango de temperaturas y presiones. Dicho método se emplea en este trabajo.

Hidratos

Del análisis bibliográfico realizado en el capítulo 2, se observó que el cálculo relacionado a los hidratos, desde el punto de vista termodinámico, se enfoca a la predicción de la presión de formación incipiente, es decir, al estado termodinámico en el cual una cantidad infinitesimal de la fase hidrato, se encuentra en equilibrio con otras fases. El modelo termodinámico propuesto en el presente trabajo, está basado en el concepto que utilizaron los autores **Van der Waals and Platteeuw (1959)** y **Sloan (1998)**, sin embargo, considera una aproximación termodinámica más clásica, para el cálculo de equilibrio de fases, la cual se basa en la igualdad de las fugacidades de los componentes involucrados.

Cada una de las estructuras posibles que pueden presentar los hidratos (I, II o H), se deben considerar como fases separadas, debido a que los sistemas que contienen una o más moléculas huésped, son propensos a presentar hidratos mixtos. Por otra parte, el cálculo de la formación incipiente de hidratos en flujos de petróleo crudo, involucra la consideración de las siguientes fases: líquido acuoso-hielo-gas-hidrato (H-L-V).

Fase Vapor

La fugacidad de cualquier componente *j* en la fase vapor, está dada por la siguiente ecuación.

$$f_j^V = y_j \phi_j^V p \tag{3.34}$$

Donde y_j es la fracción mol del componente j en la fase vapor, Φ^{V}_{j} es el coeficiente de fugacidad del componente j en la fase vapor y p es la presión del sistema

Fase Líquida

La fugacidad de cualquier componente *j* en la fase líquida, está dada por la siguiente ecuación:

$$f_j^L = x_j \phi_j^L p \tag{3.35}$$

Donde x_j es la fracción mol del componente j en la fase líquida, Φ_j^V es el coeficiente de fugacidad del componente j en la fase líquida y p es la presión del sistema.

Fase Hidrato

La fugacidad del agua en la fase hidrato se expresa como:

$$f_{w}^{H} = f_{w}^{\beta} \exp\left(\frac{-\Delta \mu_{w}^{\beta-H}}{RT}\right)$$
(3.36)

Donde f_{w}^{β} es la fugacidad del agua en un hidrato de gas hipotético usado como referencia (se supone que el hidrato no contiene especies huésped en sus cavidades), $\Delta \mu^{\beta \cdot H}_{w}$ es la diferencia entre el potencial químico del agua en la fase hidrato y en el hidrato vacío hipotético, *R* es la constante universal de los gases y *T* es la temperatura absoluta a la cual ocurre la formación incipiente de hidratos de gas.

Van der Waals and Platteeuw (1959) derivaron la ecuación para el cálculo del término $\Delta \mu^{\beta-H}_{w}$ quedando como:

$$\Delta \mu_w^{\beta-H} = -RT\sum_{i=1}^2 v_i \ln \left[1 - \sum_{j=1}^n \theta_{ji} \right]$$
(3.37)

Donde V_i es el número de cavidades del tipo *i* por moléculas de agua (reportada en la tabla 8) y θ_{ii} es la fracción de ocupación de cavidades del tipo *i* con moléculas huésped del tipo *j*.

| Propiedad | Estructura I | | Estru | ctura II |
|-------------------|--------------|------|--------|----------|
| Cavidad | Chica Grande | | Chica | Grande |
| Vi | 2/46 | 6/46 | 16/136 | 8/136 |
| Zi | 20 | 42 | 20 | 28 |
| R _{i,} Å | 3.95 | 4.33 | 3.91 | 4.73 |

Tabla 8. Propiedades de las cavidades del hidrato

La fracción de ocupación (θ_{ji}), está dada por la siguiente expresión, la cual es similar a la isoterma de Langmuir:

$$\theta_{ji} = \frac{C_{ji}f_j}{1 + \sum_{j=1}^{n} C_{ji}f_j}$$
(3.38)

Donde C_{ji} es la constante de Langmuir de la molécula huésped *j* en la cavidad *i* y f_j es la fugacidad de la especie huésped *j* en la fase vapor.

En la ecuación (3.38) el término C_{ji} (constante de Langmuir) describe las interacciones entre la molécula huésped y las moléculas de agua a su alrededor dentro de cada cavidad y es evaluada con la siguiente expresión:

$$C_{ji}(T) = \frac{4\pi}{kT} \int_{0}^{R_{i}-a_{j}} \exp\left[\frac{-w_{ji}(r)}{kT}\right] r^{2} dr \qquad (3.39)$$

Donde R_i es el radio de la cavidad *i*, *k* es la constante de Boltzmann y W_{ij} (*r*) es el potencial esféricamente simétrico de la molécula huésped *j* en la cavidad *i*.

Considerando todas las interacciones huésped-anfitrión, descritas por el potencial de Kihara, se obtiene el potencial esféricamente simétrico w_{ji} (r), tal y como lo describen **Mckoy y Sinanoglu**, (1963):

$$w_{ji}(r) = 2z_i \varepsilon_j \left[\frac{\sigma_j^{12}}{R_i^{11} r} \left(\delta_i^{10} + \frac{a_j}{R_i} \delta^{11} \right) \frac{\sigma_j^6}{R_i^5 r} \left(\delta_i^4 + \frac{a_j}{R_i} \delta^5 \right) \right]$$
(3.40)

Donde:

$$\delta_{i}^{N} = \left[\left(1 - \frac{r}{R_{i}} - \frac{a_{j}}{R_{i}} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R_{i}} - \frac{a_{j}}{R_{i}} \right)^{-N} \right]$$
(3.41)

 z_i es el número de coordinación (número de moléculas de agua en la periferia de cada cavidad r), a_j es el radio del núcleo esférico, σ_j es la distancia entre superficies de núcleos correspondientes a un potencial cero y ε_i es la profundidad del pozo potencial intermolecular.

Los parámetros de Kihara para el nitrógeno y el metano (Sloan, 1998), se enlistan en la tabla 9.

| Proniedad | Componente | | |
|----------------------------|------------|-----------|--|
| Topicuuu | Metano | Nitrógeno | |
| α,Å | 0.3834 | 0.3526 | |
| σ, Å | 3.1650 | 3.0124 | |
| ε /k _, K | 154.54 | 125.15 | |

Tabla 9. Parámetros del potencial de Kihara

Retomando la ecuación (3.36) el término f^{β}_{w} , que representa la fugacidad del agua en el hidrato de gas, se determina con la siguiente expresión:

$$f_{w}^{\beta} = f_{w}^{L_{o}} \exp\left[-\frac{\Delta\mu_{w}^{\beta-L_{o}}}{RT}\right]$$
(3.42)

Donde f_{w}^{Lo} es la fugacidad de agua líquida y pura (calculada con la ecuación de estado)

En la ecuación (3.42), la cantidad dentro del paréntesis está dada por la corrección propuesta por **Holder y cols. (1980)**:

$$\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L_o}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^o}{RT_o} - \int_{T_o}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-L_o}}{RT^2} dT + \int_{P_o}^P \frac{\Delta v_w^{\beta-L_o}}{RT} dP \qquad (3.43)$$

El término $\Delta \mu_{w}^{o}$ de la ecuación (3.43), es la diferencia entre el potencial químico del agua de un hidrato vacío hipotético con el hielo a la temperatura T_{o} (273.15 K) y presión absoluta T_{o} . Los términos $\Delta h^{\beta-Lo}_{w}$ y $\Delta v^{\beta-Lo}_{w}$ son las diferencias de entalpía y volumen molar entre un hidrato vacío hipotético y agua líquida pura respectivamente.

La diferencia en volumen molar se supone independiente de la temperatura y de la presión, mientras que la entalpía molar depende de la temperatura:

$$\Delta h_w^{\beta-L_o} = \Delta h_w^o + \int_{T_o}^T \Delta C p_w^{B-L_o} dT$$
(3.44)

En la ecuación (3.44), el término Δh^o_w se determina experimentalmente como la diferencia en la entalpía molar entre el hidrato de gas hipotético y agua pura a la temperatura de referencia T_o . Mientras que el término $\Delta C p^{B-Lo}_w$ es la diferencia en la capacidad calorífica entre el hidrato de gas hipotético y la fase líquida del agua pura y se calcula con la siguiente expresión:

$$\Delta C p_w^{\beta - L_o} = \Delta C p_w^o + b \left(T - T_o \right)$$
(3.45)

En la ecuación (3.45), el término $\Delta C p^o_w$ se determina experimentalmente y representa la diferencia de capacidad calorífica entre el hidrato de gas y agua pura a la presión y temperatura de referencia. Los valores de referencia de las propiedades $\Delta C p^o_w$, $\Delta \mu^o_w$, Δh^o_w , Δv^{B-Lo}_w y b, se presentan en la tabla 10.

| Propiedad | Estructura I | Estructura II |
|---|--------------|---------------|
| $\varDelta Cp^o_w$, (J/mol-K) | -38.12 | -38.12 |
| $\varDelta \mu^o{}_w$,(J/mol) | 1,263.6 | 883.82 |
| $\varDelta h^o{}_w$,(J/mol) | -4,623.27 | -4,987.27 |
| Δv^{B-Lo}_{w} ,(cm ³ /mol) | 4.6 | 5.0 |
| <i>b</i> , J/mol-K ² | 0.141 | 0.141 |

Tabla 10. Propiedades de referencia para la estructura I y II (Castillo-Borja y Vázquez Román, 2001)

El cálculo de la presión a la cual ocurre la formación incipiente de los hidratos a una temperatura y composición global del gas establecidas, debe satisfacer rigurosamente el criterio de igualdad de fugacidades para el componente en cada fase:

$$f_j^L = f_j^V = f_j^H$$
, $j = 1...n$ (3.46)

Donde *L* es la fase líquida, *V* es la fase vapor, *H* es la fase hidrato en cualquiera de las estructuras l o II y *n* es el número total de componentes.

3.3 Modelo de Cálculo Flash Adiabático para Mezclas de Corrientes

El flash adiabático es una operación de separación de tan solo una etapa isobárica en la cual, unas condiciones adecuadas de temperatura, presión y composición, pueden propiciar la generación de dos fases (líquido - vapor) en equilibrio, por la mezcla de dos corrientes de alimentación.

La solución del modelo de equilibrio de fases (L-V) en el punto de inyección, lugar de convergencia de dos corrientes (gas de BNC/fluido de la formación), se conceptualizará utilizando el esquema de un nodo sumador, el cual representa la unión de dos o más corrientes de proceso, como observa en la figura 17.



Fig.-17 Esquema de un nodo sumador

En la figura 17, la corriente uno representa al fluido producido por el pozo, por lo que sus parámetros son: F_1 es el número de moles en la corriente del aceite, P_1 es la presión del aceite al llegar al punto de convergencia, T_1 es la temperatura del aceite al llegar al punto de convergencia, Z_1 es la composición del aceite. Mientras que la corriente dos representa el gas de BNC (gas residual o nitrógeno) y sus parámetros son: F_2 es el número de moles en la corriente del gas de BNC, P_2 es la presión del gas de BNC al llegar al punto de convergencia, T_2 es la temperatura del gas de BNC al llegar al punto de convergencia, Z_2 es la composición del gas de BNC. Ambas corrientes producirán una corriente de salida, cuyos parámetros son: F_s es el número de moles de la mezcla a la salida del punto de convergencia, P_s es la presión de salida de la mezcla, T_s es la temperatura de salida de la mezcla, Z_s es la composición de salida de la mezcla. La corriente de salida será la base para modelar el resto de la tubería de producción.

En un nodo sumador se presentan las siguientes premisas:

- Puede generarse una caída de presión
- P₁ puede ser igual o no a P₂
- Normalmente se adopta, P_s = mínima [P₁, P₂]
- La diferencia de condiciones entre las corrientes de entrada, puede provocar un cambio de fases en la corriente de salida. Se debe asumir una separación de fases y determinar el estado de la corriente de salida (flash adiabático - presión de la corriente de salida)

Así mismo, para un nodo sumador se tienen las siguientes hipótesis:

- No existe reacción química
- Estado estacionario
- Corrientes de entrada en una sola fase
- Proceso adiabático

Las ecuaciones fundamentales que conforman el cálculo flash adiabático se deducen del balance de materia y de energía.

Balance de Materia

El número de ecuaciones de balance de materia dependerá del tipo de balance empleado (especies o elementos). Partiendo de la figura 21 se realizará el siguiente balance de materia:

Global:

$$F_s = F_1 + F_2 \tag{3.47}$$

$$F_s = L + V \tag{3.48}$$

$$\theta_s = \frac{V}{F_s} \tag{3.49}$$

Despejando V de la ecuación (3.48) y sustituyendo en la (3.49), se tiene que:

$$L = \left(1 - \Theta_s\right) F_s \tag{3.50}$$

Donde F_s es el número de moles de la mezcla, F_1 es el número de moles del aceite, F_2 es el número de moles del gas de BNC, *L* es el número de moles en la fase líquida, *V* es el número de moles en la fase vapor y θ_s es la fracción vaporizada de salida.

Por componente

$$Z_{i1}F_1 + Z_{i2}F_2 = Z_{is}F_s \tag{3.51}$$

$$Z_{is}F_s = x_{is}(1-\theta_s)F_s + y_{is}\theta_s F_s \qquad (3.52)$$

Donde F_s es el número de moles de la mezcla, Z_{is} es la composición de la mezcla de salida, x_{is} es la composición de la fase líquida de salida, y_{is} es la composición de la fase vapor de salida y θ_s es la fracción vaporizada de salida.

Como la sumatoria de las fracciones molares debe ser igual a 1, entonces:

$$\sum_{i=1}^{N_c} x_{is} - \sum_{i=1}^{N_c} y_{is} = 0$$
 (3.53)

Equilíbrio líquido - vapor

Para evaluar la función objetivo es necesario determinar simultáneamente la constante de equilibrio, cuyo cálculo depende de la composición y de la temperatura de salida y forma parte del proceso iterativo que permite obtener dicha función.

$$k_{is} = f(T_s, x_{is}, y_{is})$$
 (3.54)

Función objetivo

La función objetivo se obtiene al sustituir las expresiones que permiten calcular las composiciones de la fase líquida y vapor de salida (x_{is} , y_{is}) en la ecuación 3.53 (el anexo B contiene el detalle del desarrollo completo), dando como resultado la siguiente expresión:

$$\sum_{i=1}^{N_c} \frac{z_i (1-k_i)}{\theta_s (k_i - 1) + 1} = 0$$
(3.55)

La ecuación (3.55) permite calcular la fracción vaporizada de salida " θ_s ", suponiendo que la constante de equilibrio " k_i " es función de la presión y de la temperatura, dicha ecuación fue propuesta por **Rachford y Rice (1952)**.

Balance de Energía

La solución del balance de energía requiere un proceso iterativo, mediante el cual se obtiene implícitamente la temperatura de salida. Utilizando la figura 17, se tiene que la función objetivo es:

$$h_1F_1 + h_2F_2 = h_s(1 - \theta_s)F_s + H_s\theta_sF_s$$
 (3.56)

Donde:

$$h_1 = f(T_1, P_1, z_{i1}) \tag{3.57}$$

$$h_2 = f(T_2, P_2, z_{i2})$$
(3.58)

$$h_s = f(T_s, P_s, x_{is})$$
(3.59)

$$H_s = f(T_s, P_s, y_{is})$$
(3.60)

у

 θ_s es la fracción vaporizada de salida, F_s es el caudal molar de salida, F_1 es el caudal molar de la corriente uno, F_2 es el caudal molar de la corriente dos, L es el caudal molar de la corriente líquida, V es el caudal molar de la corriente vapor, H_s es la entalpía de salida de la corriente vapor, h_s es la entalpía de salida de la corriente del líquido y k_i es la constante de equilibrio.

La evaluación del balance de energía (ecuación 3.56), requiere el cálculo de las entalpías de cada una de las corrientes que interviene en el proceso, por lo cual, la entalpía se determina de la siguiente manera. Partiendo de las ecuaciones fundamentales de la termodinámica, dadas por:

$$H = T_s + \sum_{i=1}^{N_c} n_i \mu_i$$
 (3.61)

$$A = -PV + \sum_{i=1}^{N_c} n_i \mu_i$$
 (3.62)

$$G = \sum_{i=1}^{N_c} n_i \mu_i \tag{3.63}$$

$$dH = dV + PdV + VdP \tag{3.64}$$

Combinando las ecuaciones (3.62) y (3.64), se obtiene que:

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^{N_c} n_i d\mu_i \qquad (3.65)$$

Con:

$$H = H(S, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$$
 (3.66)

La ecuación (3.65) se puede expresar en forma diferencial, de la siguiente manera:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,n} dP + \sum_{i=1}^{N_c} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,S,n_i} dn_i \qquad (3.67)$$

Con:

$$\boldsymbol{\mu}_{i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_{i}}\right)_{P,S,n_{j}} \tag{3.68}$$

El anexo B del presente trabajo contiene el desarrollo completo de las ecuaciones fundamentales del cálculo flash adiabático (3.55 y 3.56).

Estrategia de cálculo:

La identificación completa de cada corriente requiere $N_c + 2$ variables (N_c es el número de componente en la mezcla), que se reducen a $N_c + 1$ variables, asumiendo conocida la presión y las fases asociadas. Para el balance de materia y de energía se tendrá un total de $3N_c + 1$ variables de las corrientes. Por lo tanto, la estrategia de cálculo queda de la siguiente manera:

- Incógnitas: 3N_c + 8 (*F*_s, número de moles de la mezcla; *Z*_{is}, composición de la mezcla de salida; *x*_{is}, composición de la fase líquida de salida; *y*_{is}, composición de la fase vapor de salida; *θ*_S, fracción vaporizada de salida; *L*, número de moles en la fase líquida; *V*, número de moles en la fase vapor; *k*_i, constante de equilibrio; *H*_S, entalpía de salida de la corriente vapor; *h*_S, entalpía de salida de la corriente del líquido y *T*_s, temperatura de salida)
- Ecuaciones: 3N_c + 6

Procedimiento de cálculo del flash adiabático:

- 1. Estimar un valor inicial para la temperatura y la fracción vaporizada.
- Comparar el valor de las funciones objetivo con respecto al error (función sumatoria y balance de energía, ecuaciones (3.55) y (3.56) respectivamente). Si se satisface el criterio, ir al paso 5, de lo contario continuar con el paso 3.
- Calcular resolviendo el sistema correspondiente, los incrementos para las dos variables (temperatura y fracción vaporizada). Proceder al cálculo del valor nuevo de dichas variables.
- 4. Si se ha cubierto el número preestablecido de iteraciones, detener el proceso y emitir un mensaje de advertencia que no se logró la convergencia (sistema sin solución). De lo contrario regresar al paso 2.
- 5. Calcular el resto de las variables (x_{is} , y_{is} , z_{is} , F_s , $L \neq V$). Utilizar la ecuación (3.47) para determinar F_s . Las fracciones x_{is} e y_{is} se determinan con las ecuaciones (B.10) y (B.11) del anexo B, respectivamente. Los caudales molares de las corrientes de vapor y líquido, se determinan a partir de la fracción vaporizada: $V = \theta F_s \neq L = F_s (1 \theta)$.

Cabe mencionar que durante el proceso del cálculo se debe considerar la regla de decisión, la cual establece que el valor absoluto de la función objetivo f(T), que corresponde al balance de energía debe ser del orden de 10⁻⁶, para que el flash adiabático sea considerado resuelto.

La corrección de la temperatura supuesta T_{θ} , se realiza mediante una única iteración en la ecuación de balance de energía (3.56), utilizando el método de Newton-Rapshon, por lo que la nueva temperatura corregida es:

$$T_{1} = T_{0} - \frac{f(T_{0})}{f'(T_{0})}$$
(3.69)

La derivada $f(T_0)$ se determina utilizando un método numérico, como el de las diferencias centrales, de la siguiente forma:

$$f'(T_{0}) = \frac{f(T_{0} + h) - f(T_{0} - h)}{2h}$$
(3.70)

En la ecuación (3.70), h es un valor positivo del orden de 10^{-3} .



En la figura 18 se presenta el diagrama de flujo del procedimiento de cálculo, descrito anteriormente.

Fig.-18 Diagrama de flujo del procedimiento de cálculo del flash adiabático

En la tabla 11 se enlistan las variables características por especificar en un flash adiabático, las cuales permiten definirlo adecuadamente. Iteraciones

| Composición | Presión | Flujos Molares | Entalpías |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|
| X ₁ | D | F ₁ | H ₁ |
| X ₂ | ۲ _S | F ₂ | H ₂ |

Tabla 11. Variables características por especificar en un flash adiabático

3.4 Modelo de Inyección de Gas de BNC

Adicional al modelo de cálculo flash adiabático para mezclas de corrientes propuesto en el presente trabajo, se desarrolló un modelo de inyección de gas de BNC para determinar las condiciones termodinámicas (presión y temperatura) del gas en el punto de convergencia. Dicho modelo contempla el cálculo de los perfiles de presión y temperatura a través del sistema de inyección (espacio anular y válvula subsuperficial de orificio).

Cálculo del perfil de presión.

El conducto del gas de BNC se modela con la ecuación (3.71), la cual representa el flujo del gas en el espacio anular, propuesta por Ikoku (1980).

$$P_{ic} = \left(\frac{P_{icv}^2 + A}{\exp(XTDV)}\right)^{0.5}$$
(3.71)

Donde:

$$A = \frac{667 f i_g^2 \, \bar{T}^2 \, \bar{Z}^2 (\exp(XMD) - 1)}{(d_{ci} - d_{ie})^3 (d_{ci} + d_{ie})^2} \tag{3.72}$$

$$XTVD = \frac{0.0375\gamma_g D_{vi}}{\bar{T}\,\bar{Z}} \tag{3.73}$$

$$XMD = \frac{0.0375\gamma_g D_{mi}}{\bar{T}\,\bar{Z}} \tag{3.74}$$

y d_{ci} es el diámetro interior de la TR, d_{te} es el diámetro exterior de la TP, *f* es el factor de fricción, i_g es el gasto de inyección de BNC, D_{vi} es la profundidad vertical de la válvula de BNC y D_{mi} es la profundidad desarrollada de la válvula de BNC.

El factor de fricción se calcula en función del número de Reynolds, el cual para flujo anular se determina con la siguiente expresión:

$$N_{\rm Re} = \frac{20105.6i_g \gamma_g}{\mu_g (d_{ci} + d_{ie})}$$
(3.75)

En la determinación del factor de fricción, se utilizó la ecuación de **Colebrook y White** para tuberías verticales rugosas, lo cual implica un proceso iterativo.

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 1.74 - 2\log_{10}\left(\frac{2\varepsilon}{d} + \frac{18}{N_{\text{Re}}\sqrt{f}}\right)$$
(3.76)

La válvula de orificio se modela por medio de la ecuación (3.77), la cual considera flujo adiabático a través del orificio. Todas las pérdidas irreversibles son consideradas con un coeficiente de descarga.

$$q = \frac{C_n P_1 d_i^2}{\sqrt{\gamma_g T_1 Z_1}} \sqrt{\left(\frac{k}{k-1}\right) \left(y^{\frac{2}{k}} - y^{\frac{k+1}{k}}\right)}$$
(3.77)

Donde:

$$y = \frac{P_2}{P_1} \tag{3.78}$$

$$k = \frac{C_p}{C_v} \tag{3.79}$$

$$C_n = \frac{C_s C_D T_{sc}}{P_{sc}} = 844.57$$
(3.80)

Para el cálculo del coeficiente de descarga se utilizó la ecuación de **Ashford y Pierce**, la cual se describe a continuación:

$$CD = 2.398 - 0.477 \ln(\phi_v)$$
 (3.81)

Donde øv es el diámetro de la válvula de inyección de gas de BNC (pg).

La ecuación (3.77) es aplicable tanto a flujo crítico como a flujo subcrítico, sin embargo, si se requiere conocer las condiciones de flujo crítico se aplica la ecuación (3.81).

$$y_{c} = \left(\frac{P_{2}}{P_{1}}\right)_{c} = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}$$
 (3.82)

El coeficiente de la relación de calores específicos (k), se determinó con la siguiente relación:

$$k = b_0 + (b_1X) + (b_2X^2) + (b_3X^3) + (b_4X^4) + (b_5X^5) + (b_6X^6) + (b_7X^7) + (b_8X^8) + (b_9X^9)$$
(3.83)

Donde:

 $Y = (0.01*T_v) - 1.5$ $b_0 = 1.245874 - (0.02733Y) - (0.017771Y^2) + (0.00305Y^3) + (0.013167Y^4)$ $b_1 = -0.027336 + (0.001484Y) - (0.015829Y^2) - (0.0033Y^3) + (0.015654Y^4)$ $b_2 = 0.002485 - (0.008877Y) + (0.020643Y^2) + (0.009488Y^3) - (0.021162Y^4)$ $b_3 = 0.002334 - (0.007175Y) + (0.025258Y^2) + (0.009194Y^3) - (0.024669Y^4)$ $b_4 = 0.000717 + (0.006973Y) - (0.017431Y^2) - (0.007491Y^3) + (0.017444Y^4)$ $b_5 = 0.002823 - (0.004985Y^2) - (0.004656Y^3) + (0.06673Y^4)$ $b_6 = -(0.001784Y) + (0.003282Y^2) + (0.002643Y^3) - (0.004141Y^4)$ $b_7 = 0.000029 - (0.000056Y) - (0.000191Y^2) + (0.000223Y^3)$ $b_8 = 0.000041 + (0.00008Y) + (0.000275Y^2) - (0.000321Y^3)$ $b_9 = 0.000028 + (0.000056Y)$

 $X = (10*\gamma_g) - 7.1$

y γ_g es la densidad relativa del gas de BNC, T_v es la temperatura a la profundidad válvula subsuperficial de BNC.

Cálculo del perfil de Temperatura.

La temperatura a lo largo del espacio anular se puede determinar con las ecuaciones propuestas por **Romero-Juárez**, las cuales a su vez están basadas en la ecuación de **Ramey**.

$$T(D,t) = g_G D + T_{es} - g_G A + (T_{fs} + g_G A - T_{es}) \exp(-D/A)$$
(3.84)

Donde:

$$A = Fi_g \tag{3.85}$$

$$F = \frac{\rho_g C_{fg}}{1.12k_{he}} \left(\frac{1 + Bf(t)}{B}\right)$$
(3.86)

$$B = \frac{d_{ii}U}{806.4} \tag{3.87}$$

$$f(T) = 10^{X} \tag{3.88}$$

$$X = 0.31333\log(Y) - 0.06\log(Y)^{2} + 0.006666\log(Y)^{3}$$
 (3.89)

$$Y = \frac{552t}{d_{ce}^2} \tag{3.90}$$

$$U = \frac{k_{han}}{(d_{ci} - d_{le})}$$
(3.91)

y d_{ci} es el diámetro interior de la TR, d_{te} es el diámetro exterior de la TP, U es el coeficiente de transferencia de calor total, C_{fg} calor específico del gas, k_{han} conductividad del espacio anular, k_{he} conductividad de la formación, t es el tiempo.

Para calcular la temperatura a través de la válvula subsuperficial de orificio se consideró el cambio en la temperatura por el efecto de la expansión del gas, al presentarse un abatimiento de la presión en dicha válvula. Este fenómeno se conoce como efecto Joule-Thompson.

$$T_{\nu} = \left[Ta + (\eta/a)\Delta P_{\nu}\right] + \left[T_{1} - (Ta + (\eta/a)\Delta P_{\nu})\exp(-ax)\right]$$
(3.92)

Donde:

$$a = 0.2618 \frac{d_{v}U}{W_{fg}C_{fg}}$$
(3.93)

$$\eta = 0.0048823T_{pc}((18/T_{pr}^2 - 1)/P_{pc}C_{fg}\gamma_g)$$
(3.94)

y T_{pc} temperatura pseudocrítica, P_{pc} presión pseudocrítica, C_{fg} calor específico del gas de BNC, U es el coeficiente de transferencia de calor total, γ_g es la densidad relativa del gas de BNC, dv es el diámetro de la válvula subsuperficial de orificio, η coeficiente Joule-Thompson, ΔP_v caída de presión en la válvula subsuperficial de orificio, Ta temperatura alrededor de la válvula de orificio.

Las condiciones termodinámicas (P_1 y T_1) del gas en el punto de convergencia, obtenidas con el modelo de inyección de gas de BNC descrito previamente, constituyen una parte de los datos de entrada que utiliza el modelo de cálculo flash adiabático para mezclas de corrientes propuesto en el presente trabajo.

4. Aplicación

Con el objeto de validar el desempeño del modelo composicional propuesto en el presente trabajo, se analizará la predicción de las envolventes de precipitación de los sólidos orgánicos (parafinas/hidratos), en dos pozos productores con el sistema artificial denominado Bombeo Neumático Continuo, los cuales que pertenecen al AIKMZ de la RMNE.

4.1 Descripción de los Pozos a Estudiar

La selección de los dos pozos se llevó a cabo en base a las condiciones de producción y al tipo de gas de BNC (nitrógeno / gas residual) que utilizan para el levantamiento de los fluidos aportados por la formación. Los pozos seleccionados son: el Ku-21 que pertenece al campo Ku y que consume gas residual como gas de BNC y el Z-2031 que pertenece al campo Zaap y que consume nitrógeno como gas de BNC.



Fig.-19 Ubicación de los pozos en estudio

El Ku-21 es un pozo marino que se ubica en la Sonda de Campeche a una latitud de 19.519 y a una longitud de -92.188, en un tirante de agua de 63.39 m. Sus coordenadas geográficas son: 19° 31′ 9.5′′ en el eje x y -92° 11′ 19.5′′ en el eje y. Es un pozo direccional que está clasificado como de desarrollo, su perforación se llevo a cabo del 1-09-1982 al 19-01-1983, alcanzando una profundidad total de 3,129.0 m y una profundidad verticalizada de 2,880.5 m; su terminación oficial concluyó el 27-01-1983, quedando disparado en el intervalo 3,060 - 3,090 (mD), que pertenece a la formación BTP-KS del campo Ku.

Dicho pozo inició su historia de producción en los primeros meses de 1983, desde esta fecha ha acumulado una producción de 110,000 Mbls de aceite crudo pesado y 55,000 MMpc de gas de formación. Actualmente, el pozo produce un gasto de aceite de 4,693 bpd de 21 °API y 1.7 MMpcd de gas de formación, sin corte de agua (0% de agua) y consume 3.6 MMpcd de gas de BNC (gas asociado endulzado). La operación y el manejo de su producción, se llevan a cabo en la plataforma PP-Ku-A. El pozo se caracteriza por tener un comportamiento errático debido a las constantes problemáticas de falta de admisión de gas de BNC que ha presentado, por lo que es comúnmente intervenido con limpiezas ácidas integrales al aparejo de producción.

Por otra parte, el Z-2031 también es un pozo marino que se ubica en la Sonda de Campeche a una latitud de 19.562 y a una longitud de -92.184, en un tirante de agua de 71.32 m. Sus coordenadas geográficas son: 19° 33′ 45.37′′ en el eje x y -92° 11′ 3.36′′ en el eje y. Es un pozo direccional que está clasificado como de desarrollo, su perforación se llevo a cabo del 10-03-1992 al 23-06-1992, alcanzando una profundidad total de 4,111 m y una profundidad verticalizada de 3,278.8 m; su terminación oficial concluyó el 12-07-1992, quedando disparado en el intervalo 3,545 - 3,580 (mD), que pertenece a la formación BTP-KS del campo Zaap.

Dicho pozo inició su historia de producción en el 2004, desde esta fecha ha acumulado una producción de 4,500 Mbls de aceite crudo extrapesado y 550 MMpc de gas de formación. Actualmente, el pozo produce un gasto de aceite de 5,922 bpd de 13 °API y 2.3 MMpcd de gas de formación, con un corte del 0.4% de agua y consume 5.0 MMpcd de gas de BNC (nitrógeno). La operación y el manejo de su producción, se llevan a cabo en la plataforma PP-Ku-M. El pozo se caracteriza por utilizar nitrógeno como gas de BNC y por no presentar problemáticas de falta de admisión de gas de BN.

4.1.1 Estado Mecánico

El estado mecánico de un pozo es la representación gráfica de la configuración del sistema de tuberías de revestimiento (TR) y producción (TP). Contienen información básica del pozo, como son las longitudes y diámetros de las tuberías (TP y TR), así como los principales accesorios del aparejo de producción, dicha información constituye la base para el desarrollo del presente análisis.

El estado mecánico del pozo Ku-21, se presenta en al figura 20.



Fig.-20 Estado mecánico del pozo Ku-21

El estado mecánico del pozo del Ku-21 se encuentra conformado por siete tuberías de revestimiento (una TR conductora de 30", una TR superficial de 20", dos TR's intermedias de 13 3/8" y 9 5/8", una TR de producción de 7" y dos de 4 $\frac{1}{2}$ ") y un aparejo de producción combinado con tuberías de 4 $\frac{1}{2}$ y 7", el mandril con la válvula subsuperficial tipo orificio de $\frac{1}{2}$ " de diámetro (punto de inyección) se localiza a una profundidad de 1,685.7 (mD).

En la tabla 12 se presenta la configuración de los principales componentes del aparejo de producción con sistema artificial de gas de BNC del pozo Ku-21.

| Componente | Profundidad | Ø Interior de la | Ø Exterior de la | Ø Interior de la |
|---------------|-------------|------------------|------------------|------------------|
| Componente | Medida (m) | Tubería (pg) | Tubería (pg) | TR (pg) |
| Comb 4 1/2" | 10.09 | 3.813 | 4.5 | 8.681 |
| T.P 4 1/2" | 18.99 | 3.958 | 4.5 | 8.681 |
| T.P 7" | 133.52 | 6.276 | 7 | 8.681 |
| T.P 4 1/2" | 143.2 | 3.958 | 4.5 | 8.681 |
| V.T. 4 1/2" | 145.2 | 3.813 | 7.125 | 8.681 |
| Comb 7 " - 4 | 145.55 | 3.958 | 7 | 8.681 |
| T.P 7" | 1,543.65 | 6.276 | 7 | 8.681 |
| T.P 4 1/2" | 1,553.48 | 3.958 | 4.5 | 8.681 |
| MANDRIL 4 1/2 | 1,556.65 | 3.833 | 7.031 | 8.681 |
| T.P 7" | 1,672.66 | 6.276 | 7 | 8.681 |
| T.P 4 1/2" | 1,682.56 | 3.958 | 4.5 | 8.681 |
| MANDRIL 4 1/2 | 1,685.7 | 3.833 | 7.031 | 8.681 |
| T.P 4 1/2" | 1,705.17 | 3.958 | 4.5 | 8.681 |
| T.P 4 1/2" | 1,709.43 | 3.875 | 4.5 | 8.681 |
| B.L. 4 1/2" | 2,442.64 | 3.875 | 4.5 | 6.184 |
| TR 4 1/2" | 3,075.0 | 3.875 | 4.5 | 3.826 |

Tabla 12. Distribución del aparejo de producción del pozo Ku-21



En la figura 21 se presenta el estado mecánico del pozo Z-2031.

Fig.-21 Estado mecánico del pozo Z-2031

El estado mecánico del pozo Z-2031, está conformado por seis tuberías de revestimiento (una TR conductora de 30", una TR superficial de 20", dos TR's intermedias de 13 3/8" y 9 5/8", dos TR's de producción de 7" y 5") y un aparejo de producción combinado con tuberías de 2 7/8, 3 $\frac{1}{2}$, 4 $\frac{1}{2}$ y 5", el mandril con la válvula subsuperficial tipo orificio de $\frac{1}{2}$ " de diámetro (punto de inyección) se localiza a una profundidad de 3,155.9 (mD).

| Components | Profundidad | Ø Interior de la | Ø Exterior de la | Ø Interior de la |
|--------------|-------------|------------------|------------------|------------------|
| Componente | Medida (m) | Tubería (pg) | Tubería (pg) | TR (pg) |
| TP 41/2" | 19.85 | 3.958 | 4.5 | 8.681 |
| TP 5" | 142.27 | 4.276 | 5 | 8.681 |
| TP 41/2" | 149.68 | 3.958 | 4.5 | 8.681 |
| V.T. 41/2" | 151.1 | 3.813 | 6.74 | 8.681 |
| TP 4 1/2" | 155.44 | 3.958 | 4.5 | 8.681 |
| TP 5" | 891 | 4.276 | 5 | 8.681 |
| TP 5" | 2,707.2 | 4.276 | 5 | 6.094 |
| MANDRIL 27/8 | 2,712.9 | 2.375 | 5.25 | 6.094 |
| T. P. de 5" | 3,144.2 | 4.276 | 5 | 6.094 |
| TP 27/8" | 3,153.4 | 2.437 | 2.875 | 6.094 |
| MANDRIL 27/8 | 3,155.9 | 2.375 | 5.25 | 6.094 |
| TP 5" | 3,385.1 | 4.276 | 5 | 6.094 |
| TP 31/2" | 3,390.7 | 2.875 | 3.5 | 6.094 |
| Empacador 7" | 3,393.0 | 3.6 | 5.812 | 6.094 |
| TP 3 1/2" | 3,406.0 | 2.875 | 3.5 | 4.276 |

En la tabla 13 se presenta la configuración de los principales componentes del aparejo de producción con sistema artificial de gas de BNC del pozo Z-2031.

Tabla 13. Distribución del aparejo de producción del pozo Z-2031

4.1.2 Giroscópico

En la tabla 14 se presenta la configuración de la trayectoria de la perforación del pozo Ku-21.

| Profundidad | Profundidad Vertical Desplazamiento | | Ángulo Desviación | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------|-------------------|--|
| Medida (m) | Verdadera (m) | Acumulado (m) | (grados) | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 670 | 670 | 0 | 0 | |
| 678 | 678 | 0 | 0 | |
| 687 | 686.99 | 0.42415 | 2.7012 | |
| 1100 | 1093.59 | 72.8496 | 10.0998 | |
| 1190 | 1178.18 | 103.583 | 19.9671 | |
| 1280 | 1259.47 | 142.208 | 25.4151 | |
| 1350 | 1320.66 | 176.205 | 29.0563 | |
| 1653 | 1580.67 | 331.781 | 30.894 | |
| 1843 | 1749.79 | 418.374 | 27.1135 | |
| 2243 | 2066.08 | 663.243 | 37.7467 | |
| 2281 | 2096.09 | 686.554 | 37.8391 | |
| 2432 | 2220.54 | 772.071 | 34.4953 | |
| 2481 | 2262.53 | 797.327 | 31.0254 | |
| 2517 | 2294.06 | 814.701 | 28.8562 | |
| 2686 | 2449.14 | 881.866 | 23.4175 | |
| 2878 | 2632.01 | 940.369 | 17.7402 | |
| 3110.8 | 2862.54 | 972.800 | 8.00779 | |
| Tabla 14. Giroscópico del pozo Ku-21 | | | | |

| Profundidad | Profundidad Vertical Desplazamiento | | Ángulo Desviación |
|-------------|-------------------------------------|---------------|-------------------|
| Medida (m) | Verdadera (m) | Acumulado (m) | (grados) |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 660 | 660 | 0 | 0 |
| 673 | 672.99 | 0.51097 | 2.25262 |
| 708 | 707.87 | 3.40623 | 4.74502 |
| 821 | 818.21 | 27.7801 | 12.4565 |
| 885 | 879.27 | 46.9548 | 17.4339 |
| 971 | 958.25 | 80.9867 | 23.3109 |
| 1000 | 983.74 | 94.8163 | 28.482 |
| 1028 | 1007.61 | 109.453 | 31.5153 |
| 1224 | 1168.19 | 221.836 | 34.9867 |
| 1724 | 1574.99 | 512.549 | 35.5508 |
| 1981 | 1779.91 | 667.651 | 37.1218 |
| 2606 | 2259.34 | 1068.62 | 39.9069 |
| 2734 | 2361.77 | 1145.37 | 36.8474 |
| 2880 | 2483.21 | 1226.42 | 33.7179 |
| 3307 | 2849.18 | 1446.41 | 31.0105 |
| 3496 | 3018.12 | 1531.15 | 26.6373 |
| 3590 | 3107.6 | 1559.94 | 17.84 |

En la tabla 15 se presenta la configuración de la trayectoria de la perforación del pozo Z-2031.

Tabla 15. Giroscópico del pozo Z-2031

4.1.3 PVT

En la caracterización del pozo Ku-21, se utilizó el PVT de pozo Ku-47 de la plataforma Ku-G por ser él representativo del campo Ku, el cual fue elaborado por la compañía CORELAB en 1981. Dicho PVT está conformado por dos experimentos que son: la Separación Flash, es decir, expansión a volumen constante y la separación diferencial. La composición total de la muestra hasta el pseudocomponente C_{20}^{+} se muestra en la tabla 16.
| Componente | Formula | Fracc. Mol | Peso Molecular |
|----------------------|------------------------|------------|-------------------|
| Sulfuro de Hidrógeno | HS ₂ 0.0141 | | 34.0600 |
| Dióxido de Carbono | CO ₂ | 0.0268 | 44.0100 |
| Nitrógeno | N ₂ | 0.0037 | 28.0130 |
| Metano | C ₁ | 0.3244 | 16.0430 |
| Etano | C ₂ | 0.0862 | 30.0700 |
| Propano | C ₃ | 0.0613 | 44.0970 |
| i-Butano | i-C ₄ | 0.0085 | 58.1240 |
| n-Butano | n-C ₄ | 0.0332 | 58.1240 |
| i-Pentano | i-C ₅ | 0.0139 | 72.1510 |
| n-Pentano | n-C ₅ | 0.0195 | 72.1510 |
| Hexanos | C ₆ | 0.0278 | 86.1770 |
| Heptanos | C ₇ | 0.0669 | 99.0000 |
| Octanos | C ₈ | 0.0360 | 112.0000 |
| Nonanos | C ₉ | 0.0250 | 126.0000 |
| Decanos | C ₁₀ | 0.0183 | 140.0000 |
| Undecano | C ₁₁ | 0.0090 | 156.3130 |
| Dodecano | C ₁₂ | 0.0131 | 170.3400 |
| Tridecano | C ₁₃ | 0.0184 | 184.3670 |
| Tetradecano | C ₁₄ | 0.0121 | 198.3940 |
| Pentadecano | C ₁₅ | 0.0127 | 212.4210 |
| Hexadecano | C ₁₆ | 0.0093 | 226.4480 |
| Heptadecano | C ₁₇ | 0.0094 | 240.4750 |
| Octadecano | C ₁₈ | 0.0045 | 254.5020 |
| Nonadecano | C ₁₉ | 0.0057 | 268.5290 |
| Icosanos más | C ₂₀ | 0.1402 | 320.0000 |
| TOTA | LES | 1.0000 | |

Tabla 16. Análisis composicional del crudo de los pozos del campo Ku

La tabla 17 presenta las propiedades físicas de la fracción pesada de la composición del crudo del campo Ku.

| Componente | Densidad Gm/cc @ 60 °F | °API @ 60 °F | Peso Molecular |
|-------------|---------------------------|-----------------|----------------|
| Heptano más | 0.9295 | 20.6 | 320 |

Tabla 17. Propiedades calculadas a la fracción pesada del campo Ku

Para la caracterización del pozo Z-2031, se utilizó el PVT de pozo Ku-407 de la plataforma Ku-H por ser él representativo del campo Zaap, el cual fue elaborado por el departamento de investigación experimental, de la división de yacimientos del IMP, en diciembre de 1983.

Dicho PVT está conformado por dos experimentos que son: la Separación Flash, es decir, expansión a volumen constante y separación diferencial. La composición total de la muestra hasta el pseudocomponente C_{20}^{+} se muestra en la tabla 18.

| Componente | Formula | Fracc. Mol | Peso Molecular |
|----------------------|------------------|------------|-------------------|
| Sulfuro de Hidrógeno | HS ₂ | 0.0073 | 34.0600 |
| Dióxido de Carbono | CO ₂ | 0.0366 | 44.0100 |
| Nitrógeno | N ₂ | 0.0218 | 28.0130 |
| Metano | C ₁ | 0.2899 | 16.0430 |
| Etano | C ₂ | 0.0634 | 30.0700 |
| Propano | C ₃ | 0.0526 | 44.0970 |
| i-Butano | i-C ₄ | 0.0106 | 58.1240 |
| n-Butano | n-C ₄ | 0.0578 | 58.1240 |
| i-Pentano | i-C ₅ | 0.0137 | 72.1510 |
| n-Pentano | n-C ₅ | 0.0180 | 72.1510 |
| Hexanos | C ₆ | 0.0311 | 86.1770 |
| Heptanos | C ₇ | 0.0317 | 99.0000 |
| Octanos | C ₈ | 0.0281 | 112.0000 |
| Nonanos | C ₉ | 0.0241 | 126.0000 |
| Decanos | C ₁₀ | 0.0215 | 140.0000 |
| Undecano | C ₁₁ | 0.0189 | 156.3130 |
| Dodecano | C ₁₂ | 0.0123 | 170.3400 |
| Tridecano | C ₁₃ | 0.0129 | 184.3670 |
| Tetradecano | C ₁₄ | 0.0127 | 198.3940 |
| Pentadecano | C ₁₅ | 0.0107 | 212.4210 |
| Hexadecano | C ₁₆ | 0.0111 | 226.4480 |
| Heptadecano | C ₁₇ | 0.0100 | 240.4750 |
| Octadecano | C ₁₈ | 0.0089 | 254.5020 |
| Nonadecano | C ₁₉ | 0.0080 | 268.5290 |
| Icosanos más | C ₂₀ | 0.1858 | 320.0000 |
| ΤΟΤΑ | LES | 1.0 | |

Tabla 18. Análisis composicional del crudo del pozo del campo Zaap

La tabla 19 presenta las propiedades de las fracciones pesadas de la composición del crudo del campo Zaap.

| Componente | nente Densidad °API Gm/cc @ 60 °F @ 60 °F | | Peso Molecular |
|------------------------------|--|--------|----------------|
| C ₇ ⁺ | 39.669 | 0.9846 | 482 |
| C ₁₁ ⁺ | 29.127 | 0.9991 | 585 |

Tabla 19. Propiedades calculadas a las fracciones pesadas del campo Zaap

En la caracterización de la corriente del gas de BNC al pozo Ku-21, se utilizó el análisis composicional realizado al gas residual que proviene de la línea 156, el cual fue elaborado por la compañía CORELAB, el 10 de mayo de 2009. Las condiciones que prevalecieron durante el muestreo fueron 77.9 kg/cm² y 27 °C. La composición total de la muestra hasta el pseudocomponente C_{11}^{+} se muestra en la tabla 20.

| Componente | Formula | Fracc. Mol | Peso Molecular |
|----------------------|------------------|------------|-------------------|
| Sulfuro de Hidrógeno | HS ₂ | 0.0080 | 34.0600 |
| Dióxido de Carbono | CO ₂ | 0.0011 | 44.0100 |
| Nitrógeno | N ₂ | 0.0821 | 28.0130 |
| Metano | C ₁ | 0.7476 | 16.0430 |
| Etano | C ₂ | 0.1069 | 30.0700 |
| Propano | C ₃ | 0.0331 | 44.0970 |
| i-Butano | i-C ₄ | 0.0034 | 58.1240 |
| n-Butano | n-C ₄ | 0.0102 | 58.1240 |
| i-Pentano | i-C ₅ | 0.0020 | 72.1510 |
| n-Pentano | n-C ₅ | 0.0025 | 72.1510 |
| Hexanos | C ₆ | 0.0015 | 86.1770 |
| Heptanos | C ₇ | 0.0006 | 99.0000 |
| Octanos | C ₈ | 0.0006 | 112.0000 |
| Nonanos | C ₉ | 0.0003 | 126.0000 |
| Decanos | C ₁₀ | 0.0001 | 140.0000 |
| Undecano | C ₁₁ | 0.0000 | 156.3130 |
| ΤΟΤΑ | LES | 1.0000 | |

Tabla 20. Análisis composicional realizado al gas residual que proviene del gasoducto 156

| Componente | Peso Molecular (g mol-1) | Densidad (g cm-3 @ 60°F) |
|------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| C ₇ ⁺ | 105.3 | 0.7401 |
| C ₈ ⁺ | 113.9 | 0.7478 |
| C ₁₀ ⁺ | 134 | 0.7780 |

La tabla 21 presenta las propiedades calculadas de los residuos del gas residual de BNC.

Tabla 21. Propiedades calculadas de los residuos (gas residual BNC)

Para la caracterización de la corriente del nitrógeno utilizado como gas de BNC en el pozo Z-2031, se utilizó el análisis composicional realizado al nitrógeno que proviene de la línea 249, el cual fue elaborado por la compañía CORELAB el 11 de mayo de 2009. Las condiciones que prevalecieron durante el muestreo fueron 135 kg/cm² y 55 °C. Los resultados de dicho análisis se presentan en la tabla 22.

| Componente | Formula | Fracc. Mol | Peso Molecular |
|----------------------|------------------|-------------------------|-------------------|
| Sulfuro de Hidrógeno | HS ₂ | 0.0000 | 34.0600 |
| Dióxido de Carbono | CO ₂ | 0.0021 | 44.0100 |
| Nitrógeno | N ₂ | 0.9936 | 28.0130 |
| Metano | C ₁ | 0.0000 | 16.0430 |
| Etano | C ₂ | 0.0000 | 30.0700 |
| Propano | C ₃ | 0.0004 | 44.0970 |
| i-Butano | i-C ₄ | i-C ₄ 0.0000 | |
| n-Butano | n-C ₄ | 0.0005 | 58.1240 |
| i-Pentano | i-C ₅ | 0.0000 | 72.1510 |
| n-Pentano | n-C₅ | 0.0003 | 72.1510 |
| Hexanos | C ₆ | 0.0031 | 86.1770 |
| ΤΟΤΑ | LES | 1.0000 | |

Tabla 22. Análisis composicional realizado la nitrógeno que proviene del gasonitróducto

4.1.4 Envolventes de Precipitación

Para llevar a cabo la generación de las envolventes de precipitación de los sólidos orgánicos (parafinas/hidratos), es necesario realizar primero el fraccionamiento de la fracción pesada (C_n^+), mediante la aplicación el método de Whitson, el cual se describe de manera completa, en el anexo A del presente trabajo.

Para cada una de las composiciones originales de los pozos analizados (Ku-23 y Z-2031) en el presente trabajo, se seleccionó como nueve el número de fracciones del C_{20}^{+} , lo que significó que la fracción C_{20}^{+} se fraccionó en nueve pseudocomponentes y aplicando el método de Whitson se obtuvieron las fracciones mol y los pesos moleculares de las composiciones finales.

La tabla 23 contiene la fracción mol y el peso molecular de cada uno de los componentes y pseudocomponentes que conforman la composición final del pozo Ku-21.

| Componente | te Formula Fracc. Mol | | Peso Molecular |
|----------------------|-----------------------|--------|-------------------|
| Sulfuro de Hidrógeno | H_2S | 0.1000 | 34.0600 |
| Dióxido de Carbono | CO ₂ | 0.0480 | 44.0100 |
| Nitrógeno | N ₂ | 0.0370 | 28.0130 |
| Metano | C ₁ | 0.0120 | 16.0430 |
| Etano | C ₂ | 0.0990 | 30.0700 |
| Propano | C_3 | 0.1520 | 44.0970 |
| i-Butano | i-C ₄ | 0.1830 | 58.1240 |
| n-Butano | n-C₄ | 0.1990 | 58.1240 |
| i-Pentano | i-C ₅ | 0.2270 | 72.1510 |
| n-Pentano | n-C₅ | 0.2510 | 72.1510 |
| Hexanos | C_6 | 0.2620 | 86.1770 |
| Heptanos | C ₇ | 0.4380 | 99.0000 |
| Octanos | C ₈ | 0.6450 | 112.0000 |
| Nonanos | C ₉ | 0.7580 | 126.0000 |
| Decanos | C ₁₀ | 0.1330 | 140.0000 |
| Undecano | C ₁₁ | 0.5350 | 156.3130 |
| Dodecano | C ₁₂ | 0.5686 | 170.3400 |
| Tridecano | C ₁₃ | 0.6211 | 184.3670 |
| Tetradecano | C ₁₄ | 0.6790 | 198.3940 |
| Pentadecano | C ₁₅ | 0.7060 | 212.4210 |
| Hexadecano | C ₁₆ | 0.7419 | 226.4480 |
| Heptadecano | C ₁₇ | 0.7700 | 240.4750 |
| Octadecano | C ₁₈ | 0.7898 | 254.5020 |
| Nonadecano | C ₁₉ | 0.8270 | 268.5290 |
| Pseudo 1 | Pseudo 1 | 0.0292 | 378.1100 |
| Pseudo 2 | Pseudo 2 | 0.0209 | 471.7700 |
| Pseudo 3 | Pseudo 3 | 0.0207 | 541.2800 |
| Pseudo 4 | Pseudo 4 | 0.0185 | 614.0400 |
| Pseudo 5 | Pseudo 5 | 0.0160 | 693.6600 |
| Pseudo 6 | Pseudo 6 | 0.0134 | 784.8000 |
| Pseudo 7 | Pseudo 7 | 0.0114 | 904.4500 |
| Pseudo 8 | Pseudo 8 | 0.0087 | 1120.0700 |
| Pseudo 9 | Pseudo 9 | 0.0009 | 2683.6500 |

Tabla 23. Composición final del pozo Ku-21

La tabla 24 contiene la fracción mol y el peso molecular de cada uno de los componentes y pseudocomponentes que conforman la composición final del pozo Z-2031.

| Componente | Formula | Fracc. Mol | Peso Molecular |
|----------------------|------------------|------------|-------------------|
| Sulfuro de Hidrógeno | H_2S | 0.1000 | 34.0600 |
| Dióxido de Carbono | CO ₂ | 0.0480 | 44.0100 |
| Nitrógeno | N ₂ | 0.0370 | 28.0130 |
| Metano | C ₁ | 0.0120 | 16.0430 |
| Etano | C ₂ | 0.0990 | 30.0700 |
| Propano | C ₃ | 0.1520 | 44.0970 |
| i-Butano | i-C ₄ | 0.1830 | 58.1240 |
| n-Butano | n-C ₄ | 0.1990 | 58.1240 |
| i-Pentano | i-C ₅ | 0.2270 | 72.1510 |
| n-Pentano | n-C₅ | 0.2510 | 72.1510 |
| Hexanos | C ₆ | 0.2620 | 86.1770 |
| Heptanos | C ₇ | 0.4380 | 99.0000 |
| Octanos | C ₈ | 0.6450 | 112.0000 |
| Nonanos | C ₉ | 0.7580 | 126.0000 |
| Decanos | C ₁₀ | 0.1330 | 140.0000 |
| Undecano | C ₁₁ | 0.5350 | 156.3130 |
| Dodecano | C ₁₂ | 0.5686 | 170.3400 |
| Tridecano | C ₁₃ | 0.6211 | 184.3670 |
| Tetradecano | C ₁₄ | 0.6790 | 198.3940 |
| Pentadecano | C ₁₅ | 0.7060 | 212.4210 |
| Hexadecano | C ₁₆ | 0.7419 | 226.4480 |
| Heptadecano | C ₁₇ | 0.7700 | 240.4750 |
| Octadecano | C ₁₈ | 0.7898 | 254.5020 |
| Nonadecano | C ₁₉ | 0.8270 | 268.5290 |
| Pseudo 1 | Pseudo 1 | 0.0369 | 379.8700 |
| Pseudo 2 | Pseudo 2 | 0.0280 | 471.8800 |
| Pseudo 3 | Pseudo 3 | 0.0282 | 541.3200 |
| Pseudo 4 | Pseudo 4 | 0.0252 | 614.0500 |
| Pseudo 5 | Pseudo 5 | 0.0190 | 687.8300 |
| Pseudo 6 | Pseudo 6 | 0.0189 | 771.7100 |
| Pseudo 7 | Pseudo 7 | 0.0150 | 884.1500 |
| Pseudo 8 | Pseudo 8 | 0.0121 | 1070.7900 |
| Pseudo 9 | Pseudo 9 | 0.0023 | 2738.4700 |

Tabla 24. Composición final del pozo Z-2031

Con la composición final y la información comentada en los puntos 4.1.1 y 4.1.2 de cada uno de los pozos en estudio, se procedió a construir las envolventes de precipitación de sólidos orgánicos (parafinas/hidratos), utilizando el software PIPESOLIDS_® del IMP, el cual posee un modelo de flujo multifásico composicional, que tiene acoplado modelos de equilibrio de fases para sólidos orgánicos (asfáltenos, hidratos y parafinas), modelos de difusión molecular y modelos reológicos, los cuales se detallan en el anexo E.

La figura 22 contiene las envolventes de precipitación de hidratos y parafinas del pozo Ku-21. En dicha figura se puede observar que sólo existirá precipitación de parafinas, ya que los hidratos se formarán a temperaturas por debajo de los 37 °C y la temperatura mínima del pozo es de 83 °C.



Fig.-22 Envolventes de precipitación de sólidos orgánicos del pozo Ku-21

En la figura 23 se presentan las envolventes de precipitación (P/H) del pozo Z-2031. Como en el caso anterior, sólo existirá precipitación de parafinas, ya que los hidratos se formarán a temperaturas por debajo de los 37 °C y la temperatura mínima del pozo es de 85 °C.





La superposición del gradiente de presión y temperatura con la envolvente de precipitación de cada pozo, nos permitirá ratificar la precipitación única de las parafinas. Lo cual se verá en el siguiente capítulo.

4.1.5 Datos Producción

La información requerida para la determinación de los depósitos de sólidos orgánicos, se deriva principalmente de los datos de producción. Cabe mencionar que el pozo Ku-21, es considerado como aceite pesado (21 °API), mientras que el pozo Z-2031 es extrapesado (13 °API); los dos son considerados de alta productividad. En la tabla 25 se presentan los principales datos de producción de los pozos en estudio.

| Parámetro | Ku-21 | Z-2031 |
|---------------------------------------|---------|--------|
| Qo (bpd) | 4693 | 5922.2 |
| Qgf (MMpcd) | 1.736 | 2.272 |
| Q iny GL (MMpcd) | 3.605 | 5.0 |
| RGA (m ³ /m ³) | 56.3747 | 67.98 |
| °API | 20.7 | 13.0 |
| % Agua | 0 | 0.4 |
| Pwh (kg/cm ²) | 9.8 | 13 |
| T wh (°C) | 83 | 85 |
| P cabezal (kg/cm ²) | 6.5 | 8.2 |
| T cabezal (°C) | 78 | 80 |
| Pwf (kg/cm ²) | 106.11 | 128.8 |
| Twf (°C) | 119.8 | 119.6 |

Tabla 25. Datos de producción de los pozos en estudio

4.1.6 Producción de Agua

El pozo Z-2031 produce agua y su fracción en superficie muy variable, como se puede observar en la tabla 26, en la cual se presentan los resultados del muestro superficial mensual al aceite del pozo.

| Fecha | °API | % Agua | % Sedimento | Salinidad Agua (ppm) |
|------------|------|--------|-------------|-------------------------|
| 11/12/2009 | 12.5 | 0 | 0 | - |
| 27/11/2009 | 12.7 | 0 | 0 | - |
| 13/11/2009 | 12.6 | 0 | 0 | - |
| 16/10/2009 | 12.8 | 0 | 0 | - |
| 06/10/2009 | 12.8 | 0.1 | 0 | - |
| 19/09/2009 | 14 | 4 | 0 | 33000 |
| 05/09/2009 | 12.2 | 0.15 | 0 | - |
| 05/09/2009 | 12 | 0.1 | 0 | - |
| 04/09/2009 | 14.1 | 4 | 0 | 31000 |
| 04/09/2009 | 14.4 | 3.8 | 0 | 29000 |
| 04/09/2009 | 22.3 | 2.3 | 0 | 20000 |
| 04/09/2009 | 13.1 | 2 | 0 | 46000 |
| 16/05/2009 | 14.8 | 1.2 | 0.05 | 197500 |
| 27/01/2009 | 12.1 | 0 | 0 | - |

Tabla 26. Resultados muestro superficial mensual al aceite del Z-2031

Para determinar las propiedades fisicoquímicas del agua del pozo Z-2031, se recuperó una muestra de fondo. En la tabla 27 se presenta un resumen de los resultados obtenidos.

| Pozo | рН | Salinidad | Са | Mg | Ва | Sr | SO₄ | HCO ₃ |
|--------|------|-----------|-----|------|------|-----|-------|------------------|
| | | | | | mg/L | | | |
| Z-2031 | 6,81 | 147 553 | 158 | 53,8 | 1,5 | 2,8 | 4 000 | 660 |

Tabla 27. Resultados de la muestra de agua recuperada del fondo del Z-2031

También se realizó el cálculo del índice de estabilidad de Stiff y Davis al agua del pozo Z-2031, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 28.

| Propiedades Físicas | | | Sólidos en Susp | ensión y Sol | ución (mg/L) |
|---------------------|--------------|-----------------------|---------------------|----------------------|------------------|
| | | | | | |
| Gravedad especifica | a 24°C | IMI 0.01 | Solidos totales | | MI |
| pH a 25°C | | 6.81 | Sólidos disueltos | | MI |
| Color (Unidades de | color PtCo) | MI | Sólidos suspendido | S | MI |
| Turbidez (FTU) | | MI | Dureza total como (| CaCO₃ | 616 |
| | | | Dureza por Ca cor | mo CaCO₃ | 395 |
| | | | Dureza por Mg co | mo CaCO₃ | 220 |
| | | | Alcalinidad "F" com | o CaCO ₃ | 0.0 |
| Gases en D | Disolución (| mg/L) | Alcalinidad "M" com | io CaCO ₃ | 541 |
| | | Salinidad como NaCl | | 147553 | |
| | | Índice de estabilidad | | -0.48 | |
| | | | | | <u>Corrosiva</u> |
| lones D | | | isueltos | | |
| Cationes | mg/L | meq/L | Aniones | mg/L | meq/L |
| Sodio | 59105 | 2570 | Cloruros | 89426 | 2515 |
| Potasio | 722 | 18.5 | Carbonatos | 0.0 | 0.0 |
| Calcio | 158 | 7.89 | Bicarbonatos | 660 | 10.8 |
| Magnesio | 53.8 | 4.42 | Hidróxidos | 0.0 | 0.0 |
| Fierro | 7.5 | 0.402 | Sulfatos | 4000 | 83.3 |
| Bario | 1.5 | 0.022 | | | |
| Estroncio | 2.8 | 0.065 | | | |
| Silicio | 57 | 8.11 | | | |

Tabla 28. Análisis de Stiff & Davis muestra de agua del Z-2031

*MI significa muestra insuficiente

4. 1.7 Gradientes de Presión y Temperatura

Para generar los gradientes de presión y temperatura de los pozos en estudio, se utilizó el software denominado PROSPER de la compañía "Petroleum Experts", esto debido a que no se cuenta con datos de campo. PROSPER es una herramienta que permite modelar y optimizar la producción de un pozo, forma parte del software "Modelado Integral de Producción" (IPM), cuya función es modelar el sistema integral de producción (aceite y gas), incluyendo yacimiento, pozos y redes superficiales.

Los valores de la presión y temperatura determinados para cada caso de estudio, serán considerados para efectuar el cálculo del equilibrio termodinámico en cada punto del mallado vertical en el aparejo de producción. En la figura 24 se puede observar el gradiente de presión y temperatura a lo largo del aparejo de producción del pozo Ku-21.



Fig.-24 Perfil de presión y temperatura del pozo Ku-21

En la figura 25 se puede observar el gradiente de presión y temperatura a lo largo del aparejo de producción del pozo Z-2031.





5 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos al aplicar el modelo propuesto, a los dos casos de estudio (Ku-21 y Z-2031). Cabe mencionar, que en el capítulo 4 se observó que los pozos en estudio no son susceptibles de presentar precipitación de hidratos, por lo tanto, esta última parte del presente trabajo tendrá como objetivo estudiar exclusivamente la precipitación de las parafinas.

5.1 Gradiente de Presión y Temperatura de los Gases de Inyección de BNC

La realización adecuada de los balances de materia y energía en el punto de inyección facilita la determinación de las fases presentes tanto en la corriente de inyección del gas de BNC, como en los fluidos aportados por la formación productora.

Para llevar a cabo el modelado del comportamiento termodinámico de los gases de inyección, es indispensable determinar primero las condiciones de operación (P y T), en el punto de inyección de la corriente del gas de BNC.

Las condiciones de operación en el punto de inyección se determinaron de acuerdo a la construcción de los perfiles de presión y temperatura en la corriente de inyección del gas de BNC en la TR, para lo cual se utilizó el modelo propuesto en el capítulo 3, cuya validación se presenta en el anexo D.

En la tabla 29 se presentan las presiones y temperaturas que conforman el perfil de inyección del gas de BNC, utilizado en el pozo Ku-21. Dicho perfil se determinó con la información presentada en la tabla 52 del anexo D.

| Profundidad Medida (m) | Presión en el Espacio Anular (kg/cm²) | Temperatura en el Espacio Anular (°C) |
|---------------------------|---|---|
| 0 | 68 | 23 |
| 133.5 | 69.952 | 26.74 |
| 595.1 | 70.76831 | 41.09 |
| 1,031.2 | 72.5936 | 55.63 |
| 1,685.7 | 74.7554 | 78.04 |
| 1,685.7 | 34.3236 | 31.75 |

 Tabla 29. Datos de presión y temperatura, del perfil de inyección del pozo Ku-21

La figura 26 presenta el gradiente de presión y temperatura del gas de inyección de BNC del pozo Ku-21, el cual contempla el comportamiento del gas de BNC en el espacio anular (EA) y en la válvula de orifico subsuperficial de BNC. La línea roja representa el comportamiento de la temperatura y la línea azul representa el comportamiento de la presión, ambos parámetros se incrementan conforme el gas avanza por el EA. Para la temperatura esto se debe a la mayor conductividad calorífica que tiene la TP y la formación. Mientras que para la presión se debe al peso de la columna que ejerce el gas de BNC. Finalmente ambos parámetros sufren un abatimiento importante al pasar por la válvula de BNC.



Fig.-26 Gradiente de presión y temperatura del gas de BNC del pozo Ku-21

De forma análoga, la tabla 30 presenta las presiones y temperaturas que conforman el perfil de inyección del gas de BNC, utilizado en el pozo Z-2031. Dicho perfil se determinó con la información presentada en la tabla 53 del anexo D.

| Profundidad Medida | Presión en el Espacio | Temperatura en el |
|--------------------|------------------------------|---------------------|
| (m) | Anular (kg/cm ²) | Espacio Anular (°C) |
| 0 | 107 | 55 |
| 666.50 | 112.4033 | 52.40 |
| 1,474.00 | 117.1756 | 60.61 |
| 2,712.90 | 123.1103 | 87.23 |
| 3,155.90 | 124.3442 | 99.18 |
| 3,155,90 | 102,1756 | 77.63 |

Tabla 30. Datos de presión y temperatura, del perfil de inyección del pozo Z-2031

La figura 27 presenta el gradiente de presión y temperatura del gas de inyección de BNC del pozo Z-2031, en dicha figura se puede observar que el comportamiento tanto de la presión como de la temperatura de inyección, es muy similar al presentado en la figura 26 para el pozo Ku-21.



Fig.-27 Gradiente de presión y temperatura del gas de BNC del pozo Z-2031

En la tabla 31 se presenta a manera de resumen los resultados obtenidos con el modelo propuesto, para los perfiles de presión y temperatura en los pozos en estudio (Ku-21 y Z-2031).

Dichos resultados serán el punto de partida para realizar los balances de materia y de energía, que son la parte complementaria del cálculo flash adiabático, en cual se llevará a cabo en la convergencia de las dos corrientes (fluidos producidos y gas de BNC).

| Роzo | Ku-21 | Z-2031 |
|---|---------|---------|
| Presión en la T.R. a boca de pozo (kg/cm ²) | 68.00 | 107.00 |
| Presión en la T.R. punto de inyección (kg/cm ²) | 74.75 | 124.34 |
| Presión en la T.P. punto de inyección (kg/cm ²) | 34.32 | 102.17 |
| ΔP TR _{Zo - Ziny} (kg/cm ²) | + 6.75 | + 17.34 |
| ΔP _{V. BNC} (kg/cm ²) | - 40.43 | - 22.17 |
| Temp. superficial del fluido de inyección (°C) | 23.00 | 55.00 |
| Temperatura en la válvula, lado TR (°C) | 78.04 | 99.18 |
| Temperatura en la válvula, lado TP (°C) | 31.75 | 77.63 |
| ΔT TR _{Zo - Ziny} (°C) | + 55.4 | + 44.18 |
| ΔT _{V. BNC} (°C) | - 46.29 | - 21.55 |

 Tabla 31. Resultados finales de los perfiles de presión y temperatura de los pozos en estudio

5.2 Comportamiento Termodinámico de los Gases de Inyección de BNC

Además de determinar las condiciones de operación en el punto de inyección, se requiere determinar las fases presentes en la corriente de inyección del gas de BNC, para poder llevar a cabo de manera adecuada el cálculo flash adiabático.

Para determinar las fases presentes en el punto de inyección, se determinó el comportamiento termodinámico de los gases de inyección de BNC, como lo son: el gas residual utilizado en el pozo Ku-21 y el nitrógeno utilizado en el pozo Z-2031.

El comportamiento termodinámico de los gases de inyección de BNC, se llevó a cabo con el simulador PVTsim.16, el cual permitió ajustar las propiedades termodinámicas y generar la envolvente de fase de cada uno de los gases de inyección.

En la tabla 32 se presenta el ajuste de las propiedades termodinámicas del gas residual, el cual se realizó de acuerdo a las condiciones de la corriente de inyección de gas de BNC (tabla 31).

| | Condiciones de Operación en el EA | | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| Componente | 68 (kg/cm ²) | 69.9 (kg/cm ²) | 70.7 (kg/cm ²) | 72.5 (kg/cm ²) | 74.4 (kg/cm ²) | |
| | 83 (°C) | 87.8 (°C) | 96.3 (°C) | 103.36 (°C) | 113.72 (°C) | |
| Volumen (cm ³ /mol) | 406.45 | 401.85 | 409.95 | 409.54 | 411.86 | |
| Densidad (g/cm ³) | 0.0509 | 0.0515 | 0.0505 | 0.0506 | 0.0503 | |
| Factor Z | 0.9153 | 0.9185 | 0.9262 | 0.9313 | 0.9387 | |
| Peso Molecular | 20.7 | 20.7 | 20.7 | 20.7 | 20.7 | |
| Entalpía (J/mol) | 2225.7 | 2437 | 2856 | 3189.6 | 3691.8 | |
| Entropía (J/mol C) | -18.7 | -18.33 | -17.27 | -16.57 | -15.49 | |
| Capacidad Calorífica - Cp (J/mol C) | 50.41 | 50.67 | 50.87 | 51.17 | 51.58 | |
| Capacidad Calorífica - Cv (J/mol C) | 36.26 | 36.59 | 37.16 | 37.64 | 38.34 | |
| K (Cp/Cv) | 1.39 | 1.385 | 1.369 | 1.359 | 1.345 | |
| Coeficiente JT (C/bar) | 0.33 | 0.317 | 0.2989 | 0.2834 | 0.2629 | |
| Velocidad del Sonido (m/s) | 412.9 | 416.4 | 422.2 | 427.1 | 434 | |
| Viscosidad (cP) | 0.0143 | 0.0145 | 0.0147 | 0.0149 | 0.0151 | |
| Conductividad Térmica(mW/m C) | 41.412 | 41.72 | 42.166 | 42.604 | 43.252 | |

Tabla 32. Propiedades termodinámicas ajustadas del gas residual (BNC)

De manera análoga la tabla 33 presenta el ajuste de las propiedades termodinámicas del nitrógeno, el cual también se realizó de acuerdo a las condiciones prevalecientes en la corriente de inyección de BNC (tabla 31).

| | Condiciones de Operación en el EA | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Componente | 107.0 (kg/cm ²) | 112.4 (kg/cm ²) | 117.1 (kg/cm ²) | 123.1 (kg/cm ²) | 124.3 (kg/cm ²) |
| | 85 (°C) | 93.9 (°C) | 104.9 (°C) | 116.7 (°C) | 118.8 (°C) |
| Volumen (cm ³ /mol) | 292.57 | 286.7 | 284.61 | 280.79 | 279.77 |
| Densidad (g/cm ³) | 0.0966 | 0.0986 | 0.0993 | 0.1007 | 0.101 |
| Factor Z | 1.0306 | 1.0355 | 1.0404 | 1.0458 | 1.0468 |
| Peso Molecular | 28.26 | 28.26 | 28.26 | 28.26 | 28.26 |
| Entalpía (J/mol) | 2112.5 | 2391.4 | 2742.2 | 3117.5 | 3184.1 |
| Entropía (J/mol C) | -31.47 | -31.12 | -30.54 | -29.99 | -29.91 |
| Capacidad Calorífica - Cp (J/mol C) | 33.01 | 32.97 | 32.89 | 32.82 | 32.82 |
| Capacidad Calorífica - Cv (J/mol C) | 22.14 | 22.17 | 22.2 | 22.24 | 22.25 |
| K (Cp/Cv) | 1.491 | 1.487 | 1.481 | 1.476 | 1.475 |
| Coeficiente JT (C/bar) | 0.0882 | 0.0791 | 0.0696 | 0.06 | 0.0582 |
| Velocidad del Sonido (m/s) | 412.1 | 418.6 | 425.9 | 433.8 | 435.3 |
| Viscosidad (cP) | 0.0215 | 0.0219 | 0.0224 | 0.0229 | 0.0229 |
| Conductividad Térmica(mW/m C) | 32.654 | 32.576 | 32.424 | 32.304 | 32.29 |

Tabla 33. Propiedades termodinámicas ajustadas del nitrógeno (BNC)

Utilizando las propiedades termodinámicas ajustadas y las composiciones en fracción mol de los gases de inyección, las cuales se presentaron en las tablas 18 y 20 del capítulo 4, se procedió a la generación de las envolventes de fases.

En la figura 28 se presenta la envolvente de fases del gas residual, utilizado en la inyección de gas de BNC al pozo Ku-21. Cabe mencionar el que punto crítico se encontró a una presión de 89.34 bar y a una temperatura de -48.73 °C.



Fig.-28 Envolvente de fases del gas residual (BNC)

En la figura 29 se presenta la envolvente de fases del gas residual acoplada al perfil de inyección de dicho gas en el espacio anular del pozo Ku-21, observándose que a condiciones de fondo, el perfil de inyección P-T-z (Fig. 26) no interseca la envolvente, con lo cual se puede concluir que sólo existirá una fase (gaseosa) en el punto de inyección.



Fig.-29 Envolvente de fases del gas residual (BNC) y perfil de inyección en el E.A. del pozo Ku-21

En la figura 30 se presenta la envolvente de fases del nitrógeno, utilizado en la inyección de gas de BNC al pozo Z-2031. No se detectó el punto crítico, lo cual es congruente ya que dicho gas se presenta en estado líquido a una temperatura de -110 °C y presión atmosférica.





En la figura 31 se presenta la envolvente de fases del nitrógeno acoplada al perfil de inyección P-T-z (Fig. 27) de dicho gas en el espacio anular del pozo Z-2031, observándose que el perfil no interseca la envolvente, con lo cual se puede concluir que sólo existirá una fase (gaseosa) en el punto de inyección.



Fig.-31 Envolvente de fases del nitrógeno (BNC) y perfil de inyección en el E.A. del pozo Z-2031

El comportamiento termodinámico de ambos gases de inyección, permite concluir que sólo existirá la fase gaseosa en la corriente de inyección del gas BNC, lo cual se considerará en los balances de materia y de energía utilizados en el cálculo flash adiabático.

5.3 Envolvente de Precipitación de Sólidos-Gradiente de Presión Temperatura

Con el modelo termodinámico propuesto se procedió ha generar las envolventes de precipitación de las parafinas, considerando las composiciones de los gases de inyección utilizados como gas de BNC, mezcladas con la composición original de cada uno de los pozos en estudio.

En la primera etapa del estudio, se procedió a realizar la caracterización del pseudocomponente (C_n^+) utilizando la metodología descrita en el anexo A, mediante la función de distribución estadística gamma.

Para estos fluidos se amplió dicha metodología al pseudocomponente C_{20}^{+} , el cual fue discretizado en nueve pseudocomponentes, los cuales fueron caracterizados mediante correlaciones publicadas en la literatura. El resultado de dicho proceso se muestra en las tablas 34 y 36, columnas correspondientes a la composición original.

En una segunda etapa del estudio, se decidió calcular las envolventes de precipitación para cada pozo, considerando tanto el gas residual como el nitrógeno. Esto con el fin de estudiar el efecto de la compatibilidad en la precipitación de las parafinas que tendrían ambos gases, en los fluidos de los dos pozos analizados.

La tabla 34 presenta la composición de salida obtenida mediante el cálculo del flash adiabático para una condición dada de presión y temperatura, después del mezclado de la composición original del aceite aportado por el pozo Ku-21, con los gases de inyección de BNC. Estas composiciones de salida fueron cambiando como función de la temperatura y de la presión utilizadas para definir la envolvente de precipitación de parafinas para dicho pozo. Por cuestión de espacio, sólo se presenta las composiciones obtenidas para las condiciones de P = 5.1 kg/cm² y T = 110.35 °C para el caso de la mezcla fluido original más gas residual de BNC; para la mezcla fluido original más nitrógeno, las condiciones fueron P = 3.6 kg/cm² y T = 110.45 °C.

| | | Composición | Composición Orig. | Composición Orig. |
|------------------|----------------|--------------|-------------------|-------------------|
| Componente | Peso Molecular | Original | + Gas Residual | + Nitrógeno BNC |
| | | Fracción Mol | Fracción Mol | Fracción Mol |
| N ₂ | 28.013 | 0.00370 | 0.04289 | 0.49864 |
| CO ₂ | 44.01 | 0.02680 | 0.01394 | 0.01444 |
| H ₂ S | 34.06 | 0.01410 | 0.01104 | 0.00704 |
| C ₁ | 16.043 | 0.32440 | 0.53599 | 0.16219 |
| C ₂ | 30.07 | 0.08620 | 0.09654 | 0.04309 |
| C ₃ | 44.097 | 0.06130 | 0.04719 | 0.03084 |
| i-C ₄ | 58.124 | 0.00850 | 0.00594 | 0.00424 |
| n-C ₄ | 58.124 | 0.03320 | 0.02169 | 0.01684 |
| i-C ₅ | 72.151 | 0.01390 | 0.00794 | 0.00694 |
| n-C₅ | 72.151 | 0.01950 | 0.01099 | 0.00989 |
| C ₆ | 86.177 | 0.02780 | 0.01464 | 0.01544 |
| C ₇ | 99 | 0.06690 | 0.03374 | 0.03344 |
| C ₈ | 112 | 0.03600 | 0.01829 | 0.01799 |
| C ₉ | 126 | 0.02500 | 0.01264 | 0.01249 |
| C ₁₀ | 140 | 0.01830 | 0.00919 | 0.00914 |
| C ₁₁ | 156.313 | 0.00900 | 0.00449 | 0.00449 |
| C ₁₂ | 170.34 | 0.01310 | 0.00654 | 0.00654 |
| C ₁₃ | 184.367 | 0.01840 | 0.00919 | 0.00919 |
| C ₁₄ | 198.394 | 0.01210 | 0.00604 | 0.00604 |
| C ₁₅ | 212.421 | 0.01270 | 0.00634 | 0.00634 |
| C ₁₆ | 226.448 | 0.00930 | 0.00464 | 0.00464 |
| C ₁₇ | 240.475 | 0.00940 | 0.00469 | 0.00469 |
| C ₁₈ | 254.502 | 0.00450 | 0.00224 | 0.00224 |
| C ₁₉ | 268.529 | 0.00570 | 0.00284 | 0.00284 |
| Pseudo 1 | 378.11 | 0.02922 | 0.01461 | 0.01461 |
| Pseudo 2 | 471.77 | 0.02092 | 0.01046 | 0.01046 |
| Pseudo 3 | 541.28 | 0.02077 | 0.01038 | 0.01038 |
| Pseudo 4 | 614.04 | 0.01850 | 0.00925 | 0.00925 |
| Pseudo 5 | 693.66 | 0.01609 | 0.00804 | 0.00804 |
| Pseudo 6 | 784.8 | 0.01347 | 0.00670 | 0.00673 |
| Pseudo 7 | 904.45 | 0.01147 | 0.00573 | 0.00573 |
| Pseudo 8 | 1120.07 | 0.00877 | 0.00438 | 0.00438 |
| Pseudo 9 | 2683.65 | 0.00095 | 0.00047 | 0.00047 |

Tabla 34. Composiciones resultantes del cálculo flash adiabático para el pozo Ku-21

De igual forma que el caso del pozo KU-21, en la tabla 35 se presenta la composición de salida para una condición de P y T, obtenida mediante el cálculo del flash adiabático, para la mezcla conformada por la composición original del aceite aportado por el pozo Z-2031 y los gases de inyección de BNC. Mismo que el pozo Ku-21 pero poniendo los valores correspondientes de P y T para cada caso.

| | | Composición | Composición Orig. | Composición Orig. |
|------------------|----------------|--------------|-------------------|-------------------|
| Componente | Peso Molecular | Original | + Gas Residual | + Nitrógeno BNC |
| | | Fracción Mol | Fracción Mol | Fracción Mol |
| N ₂ | 28.013 | 0.007350 | 0.044724 | 0.500474 |
| CO ₂ | 44.01 | 0.036600 | 0.018847 | 0.019347 |
| H ₂ S | 34.06 | 0.021850 | 0.014923 | 0.010923 |
| C ₁ | 16.043 | 0.289940 | 0.518754 | 0.144954 |
| C ₂ | 30.07 | 0.063470 | 0.085180 | 0.03173 |
| C ₃ | 44.097 | 0.052670 | 0.042882 | 0.026532 |
| i-C ₄ | 58.124 | 0.010610 | 0.007004 | 0.005304 |
| n-C ₄ | 58.124 | 0.057810 | 0.034001 | 0.029151 |
| i-C ₅ | 72.151 | 0.013750 | 0.006874 | 0.006874 |
| n-C ₅ | 72.151 | 0.018080 | 0.010039 | 0.009189 |
| C ₆ | 86.177 | 0.031180 | 0.016838 | 0.017138 |
| C ₇ | 99 | 0.031700 | 0.016598 | 0.015848 |
| C ₈ | 112 | 0.028100 | 0.014348 | 0.014048 |
| C ₉ | 126 | 0.024100 | 0.012348 | 0.012048 |
| C ₁₀ | 140 | 0.021520 | 0.010908 | 0.010758 |
| C ₁₁ | 156.313 | 0.018900 | 0.009498 | 0.009448 |
| C ₁₂ | 170.34 | 0.012300 | 0.006149 | 0.006149 |
| C ₁₃ | 184.367 | 0.012900 | 0.006449 | 0.006449 |
| C ₁₄ | 198.394 | 0.012700 | 0.006349 | 0.006349 |
| C ₁₅ | 212.421 | 0.010700 | 0.005349 | 0.005349 |
| C ₁₆ | 226.448 | 0.011100 | 0.005549 | 0.005540 |
| C ₁₇ | 240.475 | 0.010000 | 0.004999 | 0.004999 |
| C ₁₈ | 254.502 | 0.008900 | 0.004449 | 0.004449 |
| C ₁₉ | 268.529 | 0.008000 | 0.003999 | 0.003999 |
| Pseudo 1 | 378.11 | 0.036938 | 0.018466 | 0.018466 |
| Pseudo 2 | 471.77 | 0.028029 | 0.014012 | 0.014012 |
| Pseudo 3 | 541.28 | 0.028210 | 0.014103 | 0.014103 |
| Pseudo 4 | 614.04 | 0.025237 | 0.012617 | 0.012617 |
| Pseudo 5 | 693.66 | 0.019062 | 0.009529 | 0.009529 |
| Pseudo 6 | 784.8 | 0.018938 | 0.009467 | 0.009467 |
| Pseudo 7 | 904.45 | 0.015034 | 0.007516 | 0.007516 |
| Pseudo 8 | 1120.07 | 0.012122 | 0.006060 | 0.006060 |
| Pseudo 9 | 2683.65 | 0.002310 | 0.001154 | 0.001154 |

Tabla 35. Composiciones resultantes del cálculo flash adiabático para el pozo Z-2031

Las composiciones de salida obtenidas con el cálculo flash reflejaron los resultados esperados, de acuerdo a lo que dicta la teoría, ya que en las tablas 34 y 35 se puede observar que cuando se mezcló la composición original con la del gas residual de BNC, que es rico en metano, la composición de salida resultó enriquecida por el metano, de igual forma al mezclar la composición original con la del nitrógeno utilizado como gas de BNC, la composición de salida resultó enriquecida por terresultó en ambos pozos.

En la tabla 36 se presentan los puntos de formación incipiente de las parafinas para la mezcla con el gas residual de BNC en el pozo Ku-21, dichos puntos fueron calculados con el modelo propuesto y permiten construir la envolvente de precipitación. Con el modelo también se identificó el elemento precipitante que fue el Pseudocomponente 8 y la masa precipitada que aporta (fracción mol).

| Temperatura | Presión | Frac. Mol/Pseudo 8 |
|-------------|----------|--------------------|
| (°C) | (kg/cm²) | (%) |
| 110.35 | 5.098581 | 1E-10 |
| 108.85 | 50.98581 | 1E-10 |
| 108.35 | 101.9716 | 1E-10 |
| 106.55 | 151.9377 | 2E-10 |
| 106.45 | 158.056 | 0.000981487 |
| 106.25 | 159.0757 | 0.001541477 |
| 105.35 | 160.0954 | 0.002705386 |
| 105.15 | 163.1546 | 0.002909852 |
| 104.35 | 166.2137 | 0.003364175 |
| 104.15 | 168.2532 | 0.00345999 |
| 103.35 | 170.2926 | 0.003709979 |
| 103.15 | 172.332 | 0.003768353 |
| 102.35 | 183.5489 | 0.003964164 |
| 102.05 | 193.7461 | 0.004040701 |
| 101.55 | 214.1404 | 0.003629763 |

 Tabla 36. Puntos de formación incipiente de parafinas considerando el gas residual (BNC), para el pozo Ku-21

En la tabla 37 se presentan los puntos de formación incipiente de las parafinas para la mezcla con el nitrógeno como gas de BNC en el pozo Ku-21. Dichos puntos fueron calculados con el modelo propuesto. También se incluye la fracción mol obtenida de los dos elementos precipitantes que para este caso fueron los pseudocomponentes 7 y 8.

| Temperatura | Presión | Frac. Mol/Pseudo 7 | Frac. Mol/Pseudo 8 |
|-------------|----------|--------------------|--------------------|
| (°C) | (kg/cm²) | (%) | (%) |
| 110.45 | 3.059149 | 1E-11 | 1E-11 |
| 109.85 | 66.28155 | 1E-11 | 1E-11 |
| 109.35 | 127.4645 | 1E-11 | 1E-11 |
| 109.07 | 145.8194 | 1E-11 | 1E-11 |
| 107.55 | 147.8589 | 1E-11 | 1E-10 |
| 107.25 | 148.3687 | 1E-11 | 0.00000003 |
| 106.95 | 149.3884 | 1E-11 | 0.001521555 |
| 106.75 | 149.898 | 1E-11 | 0.002011363 |
| 106.55 | 151.9377 | 1E-11 | 0.002511352 |
| 106.05 | 152.9574 | 1E-11 | 0.003011535 |
| 105.65 | 153.9771 | 1E-11 | 0.003290998 |
| 105.05 | 154.9969 | 1E-11 | 0.003569351 |
| 104.55 | 158.056 | 1E-11 | 0.003782023 |
| 104.05 | 188.6475 | 1E-11 | 0.004184579 |
| 103.55 | 203.9432 | 1E-11 | 0.004274038 |
| 102.95 | 295.7177 | 1E-10 | 0.004376827 |
| 102.45 | 321.2106 | 0.002124757 | 0.004383513 |
| 101.85 | 336.5064 | 0.003680522 | 0.004385289 |

Tabla 37. Puntos de formación incipiente de parafinas considerando el nitrógeno (BNC), para el pozo Ku-21

De igual forma, la tabla 38 presenta los puntos de formación incipiente de las parafinas para la mezcla con el gas residual de BNC en el pozo Z-2031. Esta tabla también contiene la fracción mol obtenida del único elemento precipitante que fue el Pseudocomponente 8.

| Temperatura (°C) | Presión (kg/cm ²) | Frac. Mol/Pseudo 8 (%) |
|---------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 105.95 | 2.039432 | 0.000000001 |
| 105.35 | 63.22241 | 0.000000001 |
| 105.25 | 101.9716 | 0.000000001 |
| 104.65 | 158.056 | 0.0014164788 |
| 103.95 | 178.4503 | 0.0036876803 |
| 103.35 | 188.6475 | 0.0044126048 |
| 102.75 | 214.1404 | 0.0032028436 |
| 102.55 | 249.8305 | 0.0048602493 |
| 102.35 | 280.422 | 0.0055439802 |
| 102.15 | 305.9149 | 0.0056670985 |
| 101.75 | 346.7035 | 0.0059360485 |

Tabla 38. Puntos de formación incipiente de parafinas considerando el gas residual (BNC), para el pozo Z-2031

En la tabla 39 se presentan los puntos de formación incipiente de las parafinas para la mezcla con el nitrógeno como gas de BNC en el pozo Z-2031. También se incluye la fracción mol obtenida del elemento precipitante que para este caso es el pseudocomponente 8.

| Temperatura (°C) | Presión (kg/cm²) | Frac. Mol/Pseudo 8 (%) |
|---------------------|---------------------|---------------------------|
| 110.45 | 6.118297 | 0.000000001 |
| 109.85 | 76.47872 | 0.000000001 |
| 109.35 | 135.6223 | 0.000000001 |
| 109.07 | 145.8194 | 0.000000001 |
| 107.55 | 147.8589 | 0.000000001 |
| 107.25 | 148.3687 | 0.000000001 |
| 106.95 | 149.3884 | 0.000000001 |
| 106.75 | 149.8983 | 0.000000001 |
| 106.55 | 151.9377 | 0.000000001 |
| 106.05 | 152.9574 | 0.000000001 |
| 105.65 | 153.9771 | 0.000000004 |
| 105.55 | 158.056 | 0.0004413065 |
| 104.85 | 163.1546 | 0.0032908296 |
| 104.55 | 192.7264 | 0.0050716051 |
| 104.25 | 203.9432 | 0.0053908390 |
| 103.85 | 295.7177 | 0.0059810015 |
| 103.65 | 331.4078 | 0.0060235117 |
| 103.15 | 341.6049 | 0.0060343626 |

Tabla 39. Puntos de formación incipiente de parafinas considerando el nitrógeno (BNC), para el pozo Z-2031

En la figura 32 se presenta el comportamiento de la fracción mol del pseudocomponente 8, que es el componente que se precipita y que puede ser comparado, al mezclar el aceite pesado del pozo Ku-21, con los gases de inyección.



Fig.-32 Comportamiento de la fracción mol del pseudocomponente 8, en el pozo Ku-21

De igual forma, la figura 33 presenta el comportamiento de la fracción mol del pseudocomponente 8, que es el componente que se precipita al mezclar el aceite extrapesado del pozo Z-2031, con los gases de inyección.





En la anterior figura se observa una pequeña discrepancia en la fracción mol del pseudocomponente 8, para el caso en el que la composición original se mezcló con el gas residual, lo cual puede ser atribuible a una inestabilidad del método numérico al resolver las ecuaciones del modelo de equilibrio.

En las gráficas 32 y 33 se puede observar que la fracción mol del componente que precipita se comportó de acuerdo a la teoría, es decir, disminuye a medida que se incrementa la temperatura.

Del análisis de las tablas 34, 35, 38 y 39, así como de las figuras 32 y 33, se observa que conforme el sistema se enfría, la cantidad de masa precipitada incrementa. Así mismo, el aceite extrapesado (13 °API) del pozo Z-2031 al ser mezclado con los gases de inyección, genera una mayor cantidad de masa precipitada, que el aceite pesado (21 °API) del pozo Ku-21. También se observó que al mezclar el aceite pesado del pozo Ku-21 con el nitrógeno, se incrementó el número de componentes que precipitan y por consiguiente la masa precipitada, es decir, que la inyección de nitrógeno podría ser un acelerador de la precipitación de parafinas, ya que genera un mayor desequilibrio termodinámico. Esto podría deberse a que el nitrógeno no se solubiliza completamente en el aceite ocasionando que los componentes más pesados disminuyan su solubilidad, propiciando la formación de su fase sólida propia. Finalmente los aceites de ambos pozos al ser mezclados con nitrógeno como gas de BNC, generaron la mayor cantidad de masa precipitada.

En la figura 34 se presenta la comparación de las envolventes de precipitación de las parafinas del pozo Ku-21. En dicha figura, se pueden analizar dos casos, el primero se presenta a presiones mayores de 150.0 kg/cm², en donde los gases de inyección de BNC aceleraron la precipitación de parafinas, el nitrógeno lo hizo en mayor proporción que el gas residual, sin embargo, esta situación no se presentará en el aparejo de producción del pozo. El segundo caso que es el de interés para nuestro estudio, se observa a presiones menores de 150.0 kg/cm², en donde los gases de inyección de BNC disminuyeron la temperatura de formación incipiente de precipitación de parafinas (WAT), el gas residual lo hizo en mayor proporción que el nitrógeno, lo cual podría ser una desventaja, ya que como se vio anteriormente, a menores temperaturas del sistema la cantidad de masa precipitada se incrementa drásticamente. Esta parte del estudio será corroborada al integrar el perfil P-T-z a las curvas de precipitación.



Fig.-34 Envolventes de precipitación de parafinas del pozo Ku-21

En la figura 35 se presenta la comparación de las envolventes de precipitación de las parafinas del pozo Z-2031.





En la figura anterior como en la del pozo Ku-21, se pueden analizar dos casos, el primero se presenta a presiones mayores de 170.0 kg/cm², en donde el nitrógeno fue el único gas que aceleró la precipitación de parafinas, sin embargo, esta situación no se presentará en el aparejo de producción del pozo. El segundo caso que es el de interés para nuestro estudio, se observa a presiones menores de 170.0 0 kg/cm², en donde los gases de inyección de BNC generaron menores temperaturas de formación incipiente de precipitación de parafinas (WAT), el gas residual lo hizo en mayor proporción que el nitrógeno.

El crudo extrapesado del pozo Z-2031 en combinación con los gases de inyección generó las menores temperaturas de formación incipiente de precipitación de parafinas (WAT), lo que podría generar las mayores cantidades de masa precipitada.

5.4 Perfil P - T - z

Para establecer el punto de inicio de la depositación de parafinas dentro del aparejo de producción de los pozos en estudio, se utilizó como primera aproximación la metodología propuesta por **Zapata-González y cols., 1998**. En dicha metodología, se propone la superposición de la envolvente de precipitación de sólidos y del perfil dinámico P-T-z en un mismo diagrama, con el fin de ubicar, dentro de la TP la zona probable de depositación de sólidos. Como se comentó en el capítulo 4, se utilizaron los gradientes generados por el software comercial PROSPER, los cuales fueron presentados en las figuras 24 y 25 del capítulo 4.

La figura 36 presenta la superposición del gradiente de presión del pozo Ku-21, con cada una de las envolventes de precipitación. En dicha figura, se observa que los puntos probables de inicio de la depositación de parafinas se dan por abajo del punto de inyección para las tres situaciones. Esto hace suponer que la depositación de las parafinas está gobernada por las condiciones de presión y temperatura en el parejo de producción, y es independiente del proceso de inyección del gas de BNC.



Fig.- 36 Perfil P-T-z del pozo Ku-21

En la tabla 40 se presentan las condiciones de operación (P y T) y las profundidades correspondientes, de cada punto de inicio depositación que se genera en cada una de las tres situaciones. Se puede observar que la composición original mezclada con gas residual de BNC, es la que iniciará su proceso de depositación a la menor profundidad, en el aparejo de producción del pozo Ku-21. Lo que permite desplazar el problema hacia la superficie.

| Composición Utilizada | Profundidad Medida (m) | Presión (kg/cm²) | Temperatura (°C) |
|--------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|
| Orig. + Gas Residual BNC | 2,243.0 | 52.47 | 117.05 |
| Orig. + Nitrógeno BNC | 2,356.5 | 57.23 | 117.89 |
| Original | 2,517.0 | 65.32 | 118.76 |

Tabla 40. Puntos de inicio de formación de parafinas en el aparejo del pozo Ku-21

La figura 37 presenta la intersección del gradiente de presión del pozo Z-2031, con cada una de las envolventes de precipitación, lo cual genera los puntos probables de inicio de depositación de las parafinas para cada situación.



Fig.-37 Perfil P-T-z del pozo Z-2031

En la figura anterior se observa que a diferencia del pozo Ku-21, en el pozo Z-2031 los puntos de inicio de la depositación de parafinas, se dan por arriba del punto de inyección para las tres situaciones. Esto puede deberse a que en el sistema integral de producción del pozo Z-2031 hay mejores condiciones de operación, es decir, mayor presión, por ser un pozo cuya historia de producción inició en el 2004, a diferencia del pozo Ku-21, cuya historia de producción inició en 1983.

En la tabla 41 se presentan las condiciones de operación (P y T) y las profundidades correspondientes, de cada punto de inicio de depositación que se genera en cada una de las tres situaciones. Se puede observar que la composición original mezclada con gas residual de BNC al igual que en el pozo Ku-21, es la que iniciará su proceso depositación a la menor profundidad, en el aparejo de producción del pozo Z-2031.

| Composición Utilizada | Profundidad Medida (m) | Presión (kg/cm²) | Temperatura (°C) |
|--------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|
| Orig. + Gas Residual BNC | 1,724.0 | 55.19 | 107.88 |
| Orig. + Nitrógeno BNC | 2,606.0 | 79.87 | 115.98 |
| Original | 3,012.1 | 92.64 | 118.33 |

Tabla 41. Puntos de inicio de formación de parafinas en el aparejo del pozo Z-2031

En las tablas 40 y 41 y las figuras 36 y 37 se puede observar para ambos pozos, que la composición original al ser mezclada con gas residual de BNC, iniciará su proceso de depositación a una profundidad menor que el resto, lo cual tiene como desventaja que a menor profundidad las fuerzas de arrastre son menores, lo que incrementará la posibilidad de que la masa precipitada se deposite en esta sección del aparejo de producción. Sin embargo, tiene la ventaja de que a menor profundidad, es menor el costo de los tratamientos actuales de remoción de los tapones de parafinas, como él de la inyección de aceite caliente.

También se puede observar que el aceite extrapesado del pozo Z-2031 al ser mezclado con los gases de inyección, es más sensible a la depositación, ya que generó las menores WAT, lo cual podría generar la mayor cantidad de masa depositada.

Estos resultados representan una primera aproximación al problema de depositación. Si se requiere tener mayor certidumbre de los resultados obtenidos en las figuras 36 y 37 se propone como trabajo futuro emplear el simulador PIPESOLIDS® desarrollado por el IMP. Dicho simulador posee un modelo de flujo multifásico composicional, el cual tiene acoplado modelos de equilibrio de fases para sólidos orgánicos (asfáltenos, hidratos y parafinas), modelos de difusión molecular y modelos reológicos. Con este simulador sería posible ubicar de manera más exacta la profundidad, extensión y grosor de la capa del depósito, como función del tiempo, que se pudiera formar en la TP. Detalles del modelo empleado en el simulador se dan en el anexo E.

El modelo demostró ser una herramienta predictiva útil y económica, que puede ser empleada para el análisis de compatibilidad en mezclas de fluidos. Así mismo, puede complementar a otras herramientas predictivas, como lo son los mapas de estabilidad de inyección de gas de BNC, para incrementar tanto la confiabilidad de los diseños de los aparejos de producción con BNC, como la productividad de los pozos.

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La generación de materia orgánica (parafinas/hidratos) en el sistema integral de producción, genera un impacto económico considerable, ya que reduce los ritmos de producción de hidrocarburos y por consiguiente incrementa los costos de producción y mantenimiento, debido a producción diferida que genera y a los constantes tratamientos de limpiezas a los que son sometidos los pozos.

Por lo anterior, es indispensable generar una herramienta predictiva de cálculo (computacional), que sea capaz de determinar las condiciones bajo las cuales se presenta el fenómeno de precipitación, así como su posible ubicación. Esta información es trascendente para la toma de decisiones y ayudará a implementar programas de mantenimiento, que minimicen la producción diferida.

Previo al planteamiento del modelo de equilibrio termodinámico propuesto en el presente trabajo, se realizó una revisión bibliográfica enfocada a trabajos que considerarán la inyección del gas de BNC a la corriente de los hidrocarburos, sin encontrar ningún antecedente del mismo. Sin embargo, en los procesos de modelado, simulación y optimización de la industria química, se encontró el tratamiento matemático y termodinámico para considerar la convergencia de dos corrientes que intervienen en un determinado proceso.

La solución del modelo de equilibrio termodinámico propuesto, en el punto de inyección, lugar de convergencia de dos corrientes (gas de BNC/fluido de la formación), se conceptualizó utilizando el esquema de un nodo sumador, el cual representa la unión de dos o más corrientes de proceso.

La solución del modelo propuesto se basó en el cálculo flash adiabático, el cual es una operación de separación de tan sólo una etapa isobárica en la cual, unas condiciones adecuadas de temperatura, presión y composición, propician la generación de dos fases (líquido - vapor) en equilibrio, al mezclar dos o más corrientes de alimentación (gas de BNC/fluido de la formación).

Las ecuaciones fundamentales del cálculo flash adiabático, se dedujeron a partir de los balances de materia y de energía. La evaluación de la función objetivo del balance de materia, se realizó utilizando la técnica propuesta por Rachford y Rice (1952).

Mientras que la evaluación de la función objetivo obtenida del balance de energía se realizó utilizando el cálculo de las entalpías de cada una de las corrientes que interviene en el proceso.

El cálculo flash adiabático permitió determinar los parámetros de salida T_s, P_s y z_{is}, los cuales son el punto de partida para realizar un flash multifásico y multicomponente S-L-V, y así determinar las relaciones L-V, L-S y V-S con los modelos aplicables.

El desempeño del modelo propuesto se evaluó en base a los datos reales de dos pozos (Ku-21 y Z-2031), pertenecientes a los campos Ku y Zaap del Activo Integral KMZ con el sistema artificial de producción de Bombeo Neumático Continuo.

Para conocer las condiciones de la corriente del gas de inyección en el punto de convergencia, se desarrolló un modelo para el cálculo del perfil de presión y de temperatura, el cual considera el comportamiento estático del gas en el espacio anular y a través de la válvula de orificio subsuperficial de BNC. Este modelo sólo es aplicable a pozos con aparejos de producción de BNC con válvulas operantes de orificio.

La evaluación del modelo de inyección del gas de BNC, se realizó en base a la comparación de los resultados proporcionados por un simulador comercial (PROSPER), obteniéndose diferencias mínimas, con lo cual se determinó que dicho modelo es confiable para representar las condiciones de operación del gas de BNC.

En ambos pozos, se determinó que el gas de BNC llega al punto de convergencia con los fluidos aportados por la formación productora en un sólo estado (vapor), sin embargo, en el pozo Ku-21 se observó que la trayectoria del gas está al límite de entrar a la región de dos fases y cualquier variación en las condiciones superficiales de operación, podrían generar que el gas llegue al punto de convergencia en dos fases, lo cual debe ser considerado al llevar a cabo los balances de materia y de energía y así desarrollar adecuadamente el cálculo del flash adiabático.

Los resultados obtenidos con el modelo propuesto, indicaron que las composiciones originales del crudo pesado (21 °API) del pozo Ku-21 y del crudo extrapesado (13 °API) del pozo Z-2031, en combinación con los gradientes de presión y temperatura de los pozos en mención, no son susceptibles de presentar precipitaciones de hidratos, por tal razón, el desarrollo final del presente trabajo se enfocó exclusivamente a la precipitación de las parafinas.

Por otra parte, los resultados indicaron que las composiciones de salida obtenidas con el cálculo flash adiabático, reflejaron los resultados esperados de acuerdo a lo que dicta la teoría, ya que al mezclar la composición original con la del gas dulce de BNC, que es rico en metano, se observó que la composición de salida resultó enriquecida por el metano, de igual forma al mezclar la composición original con la del nitrógeno utilizado como gas de BNC, la composición de salida resultó enriquecida por efete por casos de estudio.

También se observó que conforme el sistema se enfría la cantidad de masa precipitada de parafinas se incrementa. Así mismo, el aceite extrapesado (13 °API) del pozo Z-2031 al ser mezclado con los gases de inyección, genera una mayor cantidad de masa precipitada, que el aceite pesado (21 °API) del pozo Ku-21. Por otra parte, al mezclar el aceite pesado del pozo Ku-21 con el nitrógeno, se incrementó el número de elementos y por consiguiente la masa precipitada, es decir, que la inyección de nitrógeno podría ser un acelerador de la precipitación de parafinas, ya que genera un desequilibrio mayor. Así mismo, los aceites de ambos pozos al ser mezclados con nitrógeno como gas de BNC, generaron la mayor cantidad de masa precipitada.

Evaluando ambos casos de estudio con las dos corrientes de inyección de gas de BNC (gas residual/ nitrógeno), se concluye que la inyección del nitrógeno como gas de BNC, incrementa la precipitación de las parafinas, lo cual podría ser una desventaja del uso de dicho gas, como parte del sistema artificial de producción denominado BNC.

Finalmente, se observó que la composición original al ser mezclada con gas dulce de BNC, iniciará su proceso de precipitación a una profundidad menor que el resto de las mezclas, lo cual, tiene como desventaja que a menor profundidad las fuerzas de arrastre son menores, lo que incrementa la posibilidad de que la masa precipitada se deposite en esta sección del aparejo de producción. Sin embargo, tiene la ventaja de que a menor profundidad los tratamientos actuales de remoción de los tapones de parafinas son menos costosos.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo pueden complementar y sustentar con los obtenidos en el "Estudio de Precipitación de Asfáltenos en los Pozos del Activo KMZ", realizados por el IMP en el 2001, proporcionando un entendimiento mejor del comportamiento termodinámico de los crudos pesados y extrapesados, así como él de sus mezclas con los gases de inyección de BNC.

Por las condiciones de presión y temperatura que prevalecen en los pozos en estudio, así como por los gastos de producción con que operan, las fuerzas de remoción podrían ser tan grandes que impidan la depositación de las parafinas en el aparejo de producción.

Para corroborar lo anterior, se recomienda complementar el modelo propuesto en este trabajo, con los siguientes modelos: reológico, de difusión molecular, de cinética de crecimiento de la capa de depósito y de flujo, para extender el estudio a la depositación de la materia orgánica en los aparejos de producción con el sistema artificial denominado BNC.
Caracterización de la Fracción Pesada (Función gamma)

La fracción pesada (C_n^+) de un fluido conformado por hidrocarburos, llega a constituir la parte principal del mismo y genera problemas significativos al utilizar las ecuaciones de estado, para predecir las propiedades termodinámicas y el comportamiento volumétrico del fluido. Los problemas surgen por la dificultad de caracterizar adecuadamente la fracción pesada (fracción plus), en términos de sus propiedades críticas y factores acéntricos, ya que normalmente la fracción pesada, está conformada por un número indefinido de componentes.

Se ha demostrado que al utilizar directamente la fracción pesada como un componente individual, en el cálculo del comportamiento de fases de una mezcla, se generan errores en la predicción. Sin embargo, diversos autores han establecido que esos errores pueden ser minimizados, al fragmentar la fracción pesada en un número determinado de pseudocomponentes.

El problema radica en cómo dividir adecuadamente la fracción C_n^+ , en un número de pseudocomponentes caracterizados por la fracción mol, peso molecular y densidad relativa. De tal forma que cuando esas propiedades son combinadas adecuadamente, se ajusten a las propiedades de la fracción pesada medida, que son: M_n^+ y γ_n^+ , donde el primero corresponde al peso molecular de la formación pesada y el segundo representa su densidad relativa.

A.1 Fraccionamiento

El fraccionamiento de los pseudocomponentes consiste en dividir la fracción C_n^+ , en un grupo de hidrocarburos con un número de carbono individual (C_7 , C_8 , C_9 , etc.), los cuales se describen por las mismas propiedades físicas utilizadas para los componentes puros.

Se han propuesto varios modelos de fraccionamiento, sin embargo, aquel que se pretenda emplear, se deben satisfacer los siguientes requerimientos:

- La suma de las fracciones mol de los pseudocomponentes, debe ser igual a la fracción mol del C_n⁺.
- La suma del producto de las fracciones mol y del peso molecular de los pseudocomponentes, debe ser igual al producto de la fracción mol y del peso molecular del C_n⁺.

3. La suma del producto de las fracciones mol y del peso molecular dividida por la densidad relativa para cada componente individual, debe ser igual al del C_n⁺.

Dichos requerimientos se expresan matemáticamente de la siguiente forma:

$$\sum_{i=n}^{k} z_i = z_{n^+} \tag{4.1}$$

$$\sum_{i=n}^{k} \mathbf{k}_{i} M_{i} = z_{n^{+}} M_{n^{+}}$$
(4.2)

$$\sum_{i=n}^{k} \left[\frac{z_i M_i}{\gamma_i} \right] = \frac{z_{n^+} M_{n^+}}{\gamma_{n^+}}$$
(4.3)

Donde *k* es un número de cortes deseados.

Utilizando las ecuaciones (A.2) y (A.3) se puede calcular el peso molecular y la densidad relativa de la última fracción, que queda después de la fragmentación.

$$M_{k} = \frac{z_{n^{+}}M_{n^{+}} - \sum_{i=1}^{k-1} k_{i}M_{i}}{z_{n^{+}}}$$

$$\gamma_{k} = \frac{z_{k}M_{k}}{\frac{z_{k}M_{k}}{\gamma_{k}} - \sum_{i=1}^{k-1} \left[\frac{z_{i}M_{i}}{\gamma_{i}}\right]}$$
(4.4)
(4.5)

Donde Z_n^+ es la fracción mol del C_n^+ , *i* es el número de átomos de carbono, *K* es el último hidrocarburo en el C_n^+ , con *n* átomos de carbono, Z_k es la fracción mol del pseudocomponente con *k* átomos de carbono, M_n^+ , γ_n^+ es el peso molecular y densidad relativa del C_n^+ (medidos), M_k , γ_k es el peso molecular y densidad relativa del pseudocomponente

Método de Whitson

La fragmentación de los pseudocomponentes realizada en el presente trabajo, se llevó a cabo con el método de Whitson, quien en 1983 propuso la función probabilística gamma de tres parámetros, para describir la distribución molar de la fracción C_n^+ . Dicha función tiene la flexibilidad de describir un rango mayor de distribución por medio del ajuste de su varianza, la cual se encuentra a la izquierda, como un parámetro de ajuste. El autor expresó la función de la siguiente forma:

$$p \mathbf{M} = \frac{(M - \eta)^{\alpha - 1} \exp \left[\frac{M}{\beta} (M - \eta) / \beta\right]}{\beta^{\alpha} \Gamma \mathbf{M}}$$

$$\mathbf{M} = \frac{M_{Cn^{+}} - \eta}{\alpha}$$

$$\mathbf{M} = \frac{M_{Cn^{+}} - \eta}{\alpha}$$

$$\mathbf{M} = \frac{M_{Cn^{+}} - \eta}{\alpha}$$

Con:

Donde Γ = función gamma

Los tres parámetros que conforman la función gamma son: α , η y Mc_n^+ . El parámetro clave es α , el cual define la forma de la distribución, su valor se encuentra en el rango de 0.5 a 2.5 para fluidos propios de un yacimiento. Mientras que el parámetro η puede ser físicamente interpretado como el peso molecular mínimo encontrado en el C_n^+ . Una relación entre ambos parámetros está dada por:

$$\eta \approx \frac{110}{1 - (1 + 4/\alpha^{0.7})}$$
(4.8)

Whitson y cols. (1989) elaboraron una aplicación más útil del modelo gamma, mediante la aplicación de la función cuadrática de gauss, para describir la distribución molar de la fracción C_n^+ .

Con este método, un fluido multicomponente propio de un yacimiento, puede ser tratado simultáneamente como en la caracterización de un fluido monocomponente. Al realizar el fraccionamiento cada fluido puede tener diferentes propiedades del C_n^+ , de modo que cada fracción, fragmentada tiene el mismo peso molecular, mientras que la fracción mol es diferente para cada uno de ellos.

A continuación se presenta el procedimiento propuesto por el autor, para la fragmentación del C_n^+ en pseudocomponentes.

1.- Con la densidad relativa y el peso molecular del C_n^+ , determinar los parámetros de caracterización de Watson, con la siguiente ecuación:

$$K_{w} \approx 4.5579 \left[\frac{M^{0.15178}}{\gamma^{0.84573}} \right]$$
 (4.9)

2.- Seleccionar el número de fracciones de C_n^+ , *N*; por ejemplo sí *N* = 5 significa que la fracción C_n^+ , se fraccionará en cinco pseudocomponentes.

3.- En base al número seleccionado de pseudocomponentes, *N*, obtener los valores *N* para las variables cuadráticas de gauss, X_i , y los factores del peso, W_i , utilizando un compendio matemático (Abramowwitz & Stegun). La figura 42 muestra un ejemplo de este tipo de variables.

| X | W |
|--------------------------|---------------------------|
| Puntos de cuadratura t | riple (fracción pesada) |
| 0.415774556783 | 0.71109300992900 |
| 2.294280360279 | 0.27851773356900 |
| 6.289945082937 | 0.01038925650160 |
| Puntos de cuadratura qui | íntuple (fracción pesada) |
| 0.263560319718 | 0.521755610583 |
| 1.413403059107 | 0.398666811083 |
| 3.596425771041 | 0.0759424496817 |
| 7.085810005859 | 0.00361175867992 |
| 12.640800844276 | 0.0000233699723858 |

Tabla 42. Puntos de cuadratura para los factores X y W

4.- Establecer los parámetros de la función gamma: α y η . Cuando no hay información disponible para determinar dichos parámetros, se recomienda utilizar los siguientes valores: α = 1 y η = 90.

5.- Determinar el peso molecular de la última fracción, *N*, que es M_{N} . Para este parámetro se recomienda el siguiente valor:

$$M_N = 2.5 M c_{n^+}$$
 (4.10)

6.- Calcular el término β^* modificado, con la siguiente ecuación:

$$\beta^* = \frac{M_N - \eta}{X_N} \tag{4.11}$$

7.- Calcular el parámetro ∂, con la siguiente ecuación:

$$\partial = \exp\left(\frac{\alpha\beta^*}{Mc_{n^+} - \eta} - 1\right) \qquad (4.12)$$

8.- Calcular la fracción mol z_i y el peso molecular M_i , para cada fracción aplicando las siguientes relaciones:

$$z_i = z_{n^+} V_i f(X_i)^-$$
 (4.13)

$$M_i = \eta + \beta^* X_i \qquad (4.14)$$

Con:

$$f(X_i) = \frac{(X_i)^{\alpha - 1}}{\Gamma(\alpha)} \frac{(1 + \ln \partial)^{\alpha}}{\partial^{X_i}}$$
(4.15)

Donde: *i* = 1...N

Abramowitz y Stegun (1970), aproximaron la función gamma $\Gamma(\alpha)$, por medio de la siguiente expresión:

$$\Gamma(x+1) = 1 + \sum_{i=1}^{8} A_i x^i$$
 (4.16)

Donde: $0 \le x \le 1$; y $A_1 = -0.577191652$; $A_2 = 0.988205891$; $A_3 = -0.897056937$, $A_4 = 0.918206857$; $A_5 = -0.756704078$; $A_6 = 0.482199394$; $A_7 = -0.193527818$; $A_8 = -0.035868343$.

La ecuación auxiliar Γ (*x*+1) = *x* Γ (*x*), se utiliza cuando *x* < 1 ó cuando *x* > 1. Sin embargo cuando *x* = 1, entonces Γ (1) = 1.

9.- Comparar el peso molecular medido de la fracción C_n^+ , el cual es Mc_n^+ , con el valor del peso molecular ($M^*c_n^+$) calculado con la sigiente expresión:

$$M^{*}c_{n^{+}} = \sum_{i=n}^{N} \left(\frac{z_{n}}{zc_{n^{+}}} \right) M_{n}$$
 (4.17)

Sí $M^*c_n^+$ no se ajusta al valor medido, modificar ligeramente el valor del parámetro ∂ y repetir los pasos 7 y 8, hasta alcanzar un ajuste satisfactorio.

10.- Utilizar el valor de K_w determinado en el paso 1, para calcular la densidad relativa de cada una de las fracciones, aplicando la siguiente ecuación:

$$\gamma_i = 6.0108 \left[\frac{M_i^{0.17947}}{K_w^{1.18241}} \right]$$
(4.18)

A.2 Agrupamiento

Generalmente, la predicción satisfactoria del comportamiento PVT por medio de una ecuación de estado, se puede obtener utilizando un número suficientemente grade de pseudocomponentes, en la caracterización de la fracción pesada de una mezcla de hidrocarburos. Sin embargo, en los modelos composicionales, el tiempo de cómputo y el costo se pueden incrementar significativamente al incrementar el número de pseudocomponentes en el sistema. Por lo tanto, la limitación estricta es colocar un número máximo de componentes, que se pueden utilizar en los modelos composicionales y los componentes originales tienen que ser agrupados en un número menor de pseudocomponentes.

Al agrupamiento de los componentes originales en número menor, se le asocian dos problemas principales, los cuales no afectan la capacidad predictiva de la ecuación de estado y a continuación se mencionan:

- 1. ¿Como seleccionar el grupo de componentes puros que serán representados por un pseudocomponente?
- 2. ¿Qué regla de mezclado se debe utilizar para determinar las propiedades físicas, para el nuevo pseudocomponente agrupado?

Con el objeto de resolver dichos cuestionamientos, se han desarrollado varios trabajos entre los que destacan: Lee y cols. (1979); Whitson (1980); Mehra, Heidemann y Aziz (1980); Montel y Gouel (1984); González, Colonomos y Rusinmek (1986). Para el desarrollo del presente trabajo se seleccionó el método de Whitson, el cual se describe a continuación:

Método de Whitson

Whitson en 1980, propuso un esquema de agrupamiento mediante el cual la distribución composicional de la fracción C_n^+ , se reduce a unos cuantos grupos de número de carbono múltiples (MCN). El autor sugirió que el número necesario de grupos MCN, para describir la fracción pesada, está dado por la siguiente regla empírica:

$$N_g = Int [+3.3\log(N-n)]$$
 (4.19)

Donde N_g es el número de grupos *MCN*, *Int* significa entero, *N* es el número de átomos de carbono del último componente del sistema, *n* es número de átomos de carbono del primer componente en la fracción pesada, C_n^+ .

La función entero requiere que la expresión real evaluada en el interior de los paréntesis sea redondeada al entero más cercano.

El peso molecular de cada grupo MCN se calcula con la siguiente expresión:

$$M_{I} = Mc_{n} \left(\frac{M_{N^{+}}}{Mc_{n}}\right)^{1/N_{g}}$$
(4.20)

Donde M_N^+ es el peso molecular del último componente reportado en el análisis de extensión del sistema de hidrocarburos, M_{Cn}^+ es peso molecular de la fracción pesada, *I* = 1, 2,*N*.

Por ejemplo, los componentes de los grupos de hidrocarburos del M_{I-1} al M_{I} , cuyos pesos moleculares caen dentro de los límites de los valores de esos pesos moleculares, están incluidos en el grupo MCN i-esimo.

Debido a que las propiedades de los componentes individuales se pueden mezclar de diferentes maneras, cada una dando diferentes propiedades para los pseudocomponentes, la selección de una regla de mezclado adecuada es tan importante como el esquema de agrupamiento. Para el desarrollo del presente trabajo se seleccionó la regla de mezclado de Hong, la cual se describe a continuación:

Regla de mezclado de Hong

Hong en 1982 concluyó que la fracción promedio del peso, W_i , es el mejor parámetro de mezclado para caracterizar la fracción C_n^+ , utilizando las siguientes reglas de mezclado.

Definiendo la fracción peso normalizada de un componente, *i*, dentro de un grupo de fracciones globalizadas ($i \in L$), de la siguiente manera:

$$w_i^* = \frac{z_i M_i}{\sum\limits_{i \in L}^{L} z_i M_i}$$
(4.21)

Las reglas de mezclado propuestas son:

Presión pseudocrítica:

$$P_{cL} = \sum_{i \in L}^{L} w_i^* P_{ci} \tag{4.22}$$

Temperatura pseudocrítica:

$$T_{cL} = \sum_{i \in L}^{L} w_i^* T_{ci}$$

Volumen pseudocrítico:

$$V_{cL} = \sum_{i \in L}^{L} w_i^* V_{ci}$$
 (4.24)

Factor pseudoacéntrico:

$$\omega_L = \sum_{i \in L}^L w_i^* \omega_i \tag{4.25}$$

Peso pseudomolecular:

$$M_L = \sum_{i \in L}^{L} w_i^* M_i$$

Coeficiente de interacción binaria:

$$k_{kL} = 1 - \sum_{i \in L}^{L} \sum_{i \in L}^{L} w_i^* w_j^* \left(- k_{ij} \right)$$
(4.27)

Donde w^*_i es la fracción peso normalizada del componente *i*, del grupo globalizado, k_{kL} es el coeficiente de interacción binaria entre el componente $k_{i-esimo}$ y la fracción agrupada, el subíndice *L* denota la fracción agrupada.

Desarrollo del Cálculo Flash Adiabático

En el presente anexo se lleva a cabo el desarrollo de las ecuaciones fundamentales que conforman el cálculo del flash adiabático, propuesto en el capitulo 3.

Partiendo del siguiente balance de materia:



Donde *F* es el número de moles de la mezcla, *L* es el número de moles en la fase líquida, *V* es el número de moles en la fase vapor, θ es la fracción vaporizada de salida, *z*_i es la composición de la mezcla, *x*_i es la composición de la fase líquida de la mezcla, *y*_i es la composición de la fase vapor de la mezcla.

Sustituyendo la ecuación (B.4) en la (B.1), se obtiene:

Sustituyendo las ecuaciones (B.4) y (B.5) en la (B.2), se obtiene:

$$Fz_i = F(1 - \theta)x_i + \theta Fy_i \qquad \qquad \textbf{B.6}$$

Considerando la constante de equilibrio:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} \qquad \qquad \textbf{(B.7)}$$

Donde k_i es la constante de equilibrio.

Sustituyendo la ecuación (B.7) en la (B.6), se obtiene:

Dividiendo la ecuación (B.8) entre *F* y factorizando, se obtiene:

$$z_i = x_i \left[\mathcal{R}_i + 1 \right] - \theta$$

De la ecuación (B.9) se derivan las siguientes dos ecuaciones:

Considerando que la sumatoria de las fracciones molares debe ser igual a 1, entonces:

$$\sum_{i=1}^{n} x_i - \sum_{i=1}^{n} y_i = 0$$
 (8.12)

Sustituyendo las ecuaciones (B.10) y (B.11) en la (B.12), se obtiene:

-

La ecuación (B.14) permite calcular la fracción vaporizada de salida " θ ", suponiendo que la constante de equilibrio " k_i " es función de la presión y de la temperatura. Dicha ecuación es la demostración de la ecuación (3.55), propuesta en el capitulo 3.

Derivando la ecuación (B.14) con respecto a la fracción vaporizada " θ ", se obtiene:

Partiendo del siguiente balance de energía:

$$Q + FH_F = VH_s + Lh_s \qquad \qquad \textbf{B.16}$$

Definiendo el caudal molar de alimentación "F" y la entalpía específica de alimentación H_F , en función de las corrientes de alimentación (gas de BN y fluidos de la formación), se obtiene:

$$F = F_1 + F_2 \qquad \qquad \textbf{B}.17$$

$$H_F = h_1 + h_2 \tag{B.18}$$

Considerando que no existe calor incorporado o extraído, es decir:

Sustituyendo las ecuaciones (B.17), (B.18) y (B.19) en la (B.16), se obtiene:

$$h_1F_1 + h_2F_2 = VH_s + Lh_s \qquad \qquad \textbf{B.20}$$

Donde, *F* es el caudal molar de salida, F_1 es el caudal molar de la corriente uno, F_2 es el caudal molar de la corriente dos, *L* es el caudal molar de la corriente líquida, *V* es el caudal molar de la corriente vapor, H_S es la entalpía de salida de la corriente vapor, h_S es la entalpía de salida de la corriente 1, h_S es la entalpía de la corriente 2.

Sustituyendo las ecuaciones (B.4) y (B.5) obtenidas del balance de materia, en la (B.20), se tiene:

$$h_1F_1 + h_2F_2 = \theta_sF_sH_s + (1 - \theta_s)F_sh_s$$
 (B.21)

 $H_{\rm S}$ es la entalpía de salida de la corriente vapor, $h_{\rm S}$ es la entalpía de salida de la corriente del líquido y θ_s es la fracción vaporizada de salida.

La ecuación (B.21) es la demostración de la ecuación (3.56), propuesta en el capitulo 3.

Cálculo de las Entalpías

A continuación se presentan las ecuaciones y el procedimiento de cálculo, que permiten estimar la entalpía de las fracciones de los hidrocarburos, las cuales son propuestas en el libro de datos técnicos del API, en su sexta edición de 1997.

Para la Región I (fase líquida), en la cual la $T_r \le 0.8$ y $P_r \le 1$, se recomienda la siguiente ecuación:

$$H_{L} = A_{1} \left[-259.7 \right] + A_{2} \left[-259.7 \right]^{2} + A_{3} \left[-3 - (259.7)^{3} \right]$$
 (C.1)

Donde:

$$A_{1} = 10^{-3} \left[-117126 + (23.722 + 24.907 * \gamma_{r})K + \frac{(14982 - 46.535)}{\gamma_{r}} \right]$$
 (C.2)

$$A_{2} = 10^{-6} \left[(1.0 + 0.8246 \mathcal{K}) + \left(56.086 - \frac{13.817}{\gamma_{r}} \right) \right]$$
 (C.3)

$$A_{3} = -10^{-9} \left[(1.0 + 0.8246 \Re) + \left(9.6757 - \frac{2.3653}{\gamma_{r}} \right) \right]$$
 (C.4)

y H_L es la entalpía de la fracción líquida cuando $T_r \le 0.8$ y $P_r \le 1$, [Btu/lbs], p_r es la presión reducida = p/p_{pc} , p es la presión [psia], p_{pc} es la presión pseudocrítica [psia], T_r es la temperatura reducida = T/T_{pc} , T es la temperatura [°R], T_{pc} es la temperatura pseudocrítica [°R], K es el factor de caracterización de Watson y Y_r = densidad relativa [60°F/60°F].

No se requieren correcciones por efectos de la presión para la fase líquida, cuando la temperatura reducida es menor de 0.8 y la presión reducida es menor de 1.

Para la Región II (fase líquida o gaseosa), en la cual la $T_r > 0.8$ y $P_r > 1$, se recomiendan las siguientes ecuaciones:

$$H_{L} = H_{L^{+}} + B_{1} \left[\mathbf{T} - 0.8T_{pc} \right] + B_{2} \left[\mathbf{T}^{2} - 0.64T_{pc}^{2} \right] + A_{3} \left[\mathbf{T}^{3} - 0.512T_{pc}^{3} \right] \quad (\mathbf{C}.5) + \frac{RT_{pc}}{M} \left[4.507 + 5.266\omega - \left(\frac{\overline{H^{0}} - \overline{H}}{RT_{pc}}\right) \right]$$

Donde H_{L} es la entalpía de la fracción del crudo [Btu/lbs] y H_{L}^{+} es la entalpía de la fase líquida a una temperatura reducida de 0.8 calculada con la ecuación (C.1) [Btu/lbs].

$$B_{1} = 10^{-3} \left[-35644 + 29.72K + B_{4} \left(301.42 - \frac{24846}{\gamma_{r}} \right) \right]$$
 (C.6)

$$B_{2} = 10^{-6} \left[-14624 + (77.62 - 2.772K)K - B_{4} \left(301.42 - \frac{253.87}{\gamma_{r}} \right) \right]$$
 (C.7)

$$B_3 = -10^{-9} - 56.487 - 2.95B_4$$

$$B_4 = 10^{-6} \left[\left(\frac{12.8}{K} - 1.0 \right) - \left(1 - \frac{10.0}{K} \right) (\gamma_r - 0.885) (\gamma_r - 0.70) (10^4) \right]^2$$
 (C.9)

Para 10 < *K* < 12.8 y 0.7 < Y_r < 0.885 y donde B_4 = 0, para el resto de los casos; ω es el factor acentrico y (H^0 - H/RT_{pc}) es el efecto de la presión sobre la entalpía [adm.].

Para determinar de manara óptima la entalpía de las fracciones de los hidrocarburos se recomienda llevar a cabo el siguiente procedimiento:

- 1.- Determinar el peso molecular y el factor de caracterización de Watson, con los datos disponibles de la composición.
- 2.- Calcular la presión y temperatura pseudocrítica de la fracción.
- 3.- Calcular el factor acentrico (ω) de la fracción.

- 4.- Calcular la presión y temperatura reducida. Si la fracción se encuentra dentro de la fase vapor o líquida con $T_r > 0.8$ y $P_r > 1$, continuar con el paso 6.
- 5.- Calcular la entalpía de la fase líquida con la ecuación (C.1). Ésta es la entalpía para la fracción del crudo.
- 6.- Calcular la entalpía de la fase líquida para una T_r de 0.8. Utilizar $T = 0.8T_{pc}$.
- 7.- Determinar el factor de corrección por presión para la entalpía (H^0 - H/RT_{pc}). Éste paso puede ser omitido si $p_r < 0.01$.
- 8.- Determinar la entalpía deseada para la fracción del crudo, utilizando la ecuación (C.5).

Se debe notar que el calentamiento de la vaporización puede ser calculado considerando la diferencia entre las entalpías de la fase líquida y vapor a una presión y temperatura de referencia.

Cabe mencionar que dicho método no es confiable en las inmediaciones de la región crítica, fuera de ésta llega ha tener una exactitud de +/- 3 (Btu/lb) para los líquidos y +/- 5 (Btu/lb) para los gases. La exactitud del método recae fuertemente en la exactitud de las propiedades críticas, del peso molecular y del factor acentrico.

El método para calcular la entalpía, implica a su vez la determinación del factor de corrección por presión (H^0 - H/RT_c). A continuación se describen las ecuaciones y el método para el cálculo de dicho factor:

$$\left(\frac{\overline{H}^{0}-\overline{H}}{RT_{c}}\right) = \left(\frac{\overline{H}^{0}-\overline{H}}{RT_{c,0}}\right)^{0} + \frac{\omega}{\omega^{h}} \left[\left(\frac{\overline{H}^{0}-\overline{H}}{RT_{c,h}}\right)^{h} - \left(\frac{\overline{H}^{0}-\overline{H}}{RT_{c,0}}\right)^{0} \right] \qquad (C.10)$$

Donde $(H^{0}-H/RT_{pc})$ es el efecto de la presión sobre la entalpía [adm.], $(H^{0}-H/RT_{c,0})^{0}$ es el efecto de la presión sobre un fluido ligero, $(H^{0}-H/RT_{c,0})^{0}$ es el efecto de la presión sobre un fluido pesado, T_{c} es la temperatura crítica del fluido [°R], ω es el factor acentrico del fluido y ω^{h} es el factor acentrico del fluido pesado de referencia = 0.3978.

$$\left(\frac{\overline{H}^{0}-\overline{H}}{RT_{c,i}}\right)^{i} = -T_{r}\left[z^{i}-1-\frac{b_{2}+2b_{3}/T_{r}+3b_{4}/T_{r}^{2}}{T_{r}v_{r}}-\frac{c_{2}-3c_{3}/T_{r}^{2}}{2T_{r}v_{r}^{2}}+\frac{d_{2}}{5T_{r}v_{r}^{5}}+3E\right]$$
(C.11)

Donde:

$$E = \frac{c_4}{2T_r^3 \gamma} \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{v_r^2} \right) \exp\left(\frac{\gamma}{v_r^2}\right) \right]$$
 (C.12)

 $\left(\frac{\overline{H}^{0}-\overline{H}}{RT_{c,i}}\right)^{i} = \left(\frac{\overline{H}^{0}-\overline{H}}{RT_{c,0}}\right)^{0} \text{ cuando la ecuación es aplicada a un fluido ligero}$ $\left(\frac{\overline{H}^{0}-\overline{H}}{RT_{c,i}}\right)^{i} = \left(\frac{\overline{H}^{0}-\overline{H}}{RT_{c,h}}\right)^{h} \text{ cuando la ecuación es aplicada a un fluido pesado}$

Donde $v_r = p_c V/RT_c$; $z^i = z^o o z^h$, depende de la ecuación que se pretenda utilizar; z^o es el factor de compresibilidad del fluido ligero; z^h es el factor de compresibilidad del fluido pesado; b_2 , b_3 , b_4 , c_2 , c_3 , c_4 , $\forall y \beta$ son dos grupos de constantes unas para un fluido ligero y otras para unos pesado

La entalpía total de un fluido de interés puede ser determinada con la siguiente ecuación:

$$H = H^{0} - \frac{RT_{c}}{M} \left[\left(\frac{\overline{H}^{0} - \overline{H}}{RT_{c}} \right) \right]$$
 (C.13)

Donde H^0 es la entalpía del gas ideal [Btu/lb], R es la constante universal del gás [1.986 Btu/lb-mol °R], M es el peso molecular

Procedimiento para determinar el factor de corrección por presión.

a) Determinar la temperatura crítica, la presión crítica, peso molecular y el factor acentrico.

b) determinar la presión y la temperatura reducida, a las cuales se desea calcular la entalpía.

- c) Determinar el factor de compresibilidad, de acuerdo a las propiedades y constantes de un fluido ligero.
- d) Determinar el factor $(H^0 H/RT_c)^0$
- e) Repetir el paso C, utilizando las propiedades y constantes de un fluido pesado.
- f) Determinar el factor $(H^0 H/RT_{c,h})^h$
- g) Determinar el factor $(H^0 H/RT_c)$
- h) Determinar la entalpía del gas ideal y utilizar la ecuación (C.13), para determinar la entalpía del fluido real.

Generalmente las diferencias entre los valores calculados y los experimentales para el efecto de la presión sobre la entalpía, son muy pequeñas del orden de +/- 3 Btu/lb. En la región crítica los errores son del orden de +/-15 Btu/lb. Las ecuaciones pueden ser utilizadas en un rango de 0.3 y 4 para la temperatura reducida y de 0.0 a 10 para la presión reducida. La confiabilidad del método disminuye conforme incrementa la incertidumbre de las propiedades críticas.

Entalpía de vapor de un hidrocarburo puro

Para calcular el calor de vaporización de un hidrocarburo puro, a la presión de saturación y temperaturas entre la normal de ebullición y $T_r = 0.9$, se recomienda utilizar la siguiente ecuación termodinámicamente consistente:

Donde H_{vap} es la entalpía del vapor a T_r [Btu/lb], T_r es la temperatura reducida, A, B, C son coeficientes.

La entalpía de vaporización se considera confiable dentro de un rango del 3%. Sin embargo, errores grandes pueden ser obtenidos cuando la ecuación se utiliza fuera del rango especificado de la temperatura.

En la tabla 43 se presentan los coeficientes correspondientes a la composición del nitrógeno utilizado como gas de BN en el pozo Z-2031.

| Componente | А | В | С |
|-----------------|----------|---------|--------|
| N ₂ | 98.4169 | -0.1137 | 0.4281 |
| CO ₂ | 148.8386 | -0.6692 | 0.9386 |
| C ₃ | 262.3463 | 0.3649 | 0.000 |
| nC₄ | 244.4772 | 0.3769 | 0.000 |
| nC₅ | 232.4351 | 0.3838 | 0.000 |
| C ₆ | 221.5256 | 0.3861 | 0.000 |

Tabla 43. Coeficientes para calcular la H_v del nitrógeno (BN)

En la tabla 44 se presentan los coeficientes correspondientes a la composición del gas residual utilizado como gas de BN en el pozo Ku-21.

| Componente | А | В | С |
|-----------------|----------|---------|--------|
| C ₁ | 245.4093 | -0.1119 | 0.4127 |
| C ₂ | 98.4169 | -0.1137 | 0.4281 |
| C ₃ | 252.8613 | 0.0045 | 0.3236 |
| iC ₄ | 324.1932 | 0.3736 | 0 |
| nC ₄ | 148.8386 | -0.6692 | 0.9386 |
| iC ₅ | 262.3463 | 0.3649 | 0 |
| nC ₅ | 234.463 | 0.3853 | 0 |
| C ₆ | 244.4772 | 0.3769 | 0 |
| C ₇ | 224.9082 | 0.3952 | 0 |
| C ₈ | 232.4351 | 0.3838 | 0 |
| C ₉ | 221.5256 | 0.3861 | 0 |
| C ₁₀ | 226.8672 | 0.3967 | 0 |
| C ₁₁ | 229.8033 | 0.3974 | 0 |
| C ₁₂ | 213.6732 | 0.3834 | 0 |
| C ₁₃ | 216.6662 | 0.4152 | 0 |
| C ₁₄ | 234.2188 | 0.3859 | 0 |
| C ₁₅ | 210.2515 | 0.4004 | 0 |

| C ₁₆ | 217.8657 | 0.3657 | 0 |
|-----------------|----------|--------|---|
| C ₁₇ | 200.9626 | 0.3827 | 0 |
| C ₁₈ | 198.3833 | 0.3909 | 0 |

Tabla 44. Coeficientes para calcular la H_v del gas tratado (BN)

En la tabla 45 se presentan los coeficientes correspondientes a la composición del aceite utilizado en los pozos Ku-21 y Z-2031.

| Componente | A | В | С |
|-----------------|----------|---------|--------|
| C ₁ | 245.4093 | -0.1119 | 0.4127 |
| C ₂ | 252.8613 | 0.0045 | 0.3236 |
| C ₃ | 262.3463 | 0.3649 | 0 |
| iC ₄ | 234.463 | 0.3853 | 0 |
| nC ₄ | 244.4772 | 0.3769 | 0 |
| iC ₅ | 224.9082 | 0.3952 | 0 |
| nC₅ | 232.4351 | 0.3838 | 0 |
| C ₆ | 221.5256 | 0.3861 | 0 |
| C ₇ | 213.6732 | 0.3834 | 0 |
| C ₈ | 210.2515 | 0.4004 | 0 |
| C ₉ | 200.9626 | 0.3827 | 0 |
| C ₁₀ | 198.3833 | 0.3909 | 0 |
| C ₁₁ | 196.4374 | 0.3932 | 0 |
| C ₁₂ | 194.8972 | 0.4068 | 0 |
| C ₁₃ | 191.1433 | 0.416 | 0 |
| C ₁₄ | 188.4746 | 0.418 | 0 |
| C ₁₅ | 185.5884 | 0.4185 | 0 |
| C ₁₆ | 183.7068 | 0.4211 | 0 |
| C ₁₇ | 182.5114 | 0.4329 | 0 |
| C ₁₈ | 179.556 | 0.4169 | 0 |
| C ₁₉ | 178.1126 | 0.4275 | 0 |

Tabla 45. Coeficientes para calcular la H_v del aceite (Ku-21 y Z-2031)

Como se observó en las tablas 43, 44 y 45, se cuenta con los coeficientes que permiten determinar la H_v , para cada uno de los componentes que conforman las composiciones del gas de BNC (nitrógeno y gas residual), no así, para el caso de la composición del aceite, de la cual no se cuenta con los coeficientes (A, B y C) para los nueve pseudocomponentes.

Por lo anterior, se procedió ha graficar la tendencia de los coeficientes A, B y C, en función del peso molecular de cada componente que conforma la composición del aceite. Posteriormente, se procedió ha generar una función que representara el comportamiento de la tendencia de cada uno de los coeficientes, para lo cual, se probaron polinomios de segundo, cuarto y sexto grado, así como una función lineal.

Se observó que la función lineal es la que mejor representa el comportamiento de los tres coeficientes, ya que en los tres casos generó el menor error.

La figura 38 presenta el comportamiento del coeficiente A en función del peso molecular, ajustado por un polinomio de segundo grado.



Fig.-38 Gráfica del coeficiente A, ajustado con un polinomio de 2do grado

La figura 39 presenta el comportamiento del coeficiente A en función del peso molecular, ajustado por un polinomio de cuarto grado.



Fig.-39 Gráfica del coeficiente A, ajustado con un polinomio de 4To grado

La figura 40 presenta el comportamiento del coeficiente A en función del peso molecular, ajustado por un polinomio de sexto grado.



Fig.-40 Gráfica del coeficiente A, ajustado con un polinomio de 6To grado

La figura 41 presenta el comportamiento del coeficiente A en función del peso molecular, ajustado por una función lineal. Para la composición del aceite.



Fig.-41 Gráfica del coeficiente A, ajustado con una función lineal

La figura 42 presenta el comportamiento del coeficiente B en función del peso molecular, ajustado por una función lineal. Para la composición del aceite.



Fig.-42 Gráfica del coeficiente B, ajustado con una función lineal

La figura 43 presenta el comportamiento del coeficiente C en función del peso molecular, ajustado por una función lineal. Para la composición del aceite.



Fig.-43 Gráfica del coeficiente C, ajustado con una función lineal

Una vez que se decidió que la función lineal es la que representa el mejor ajuste, se implementó una técnica, para distribuir el error y construir la función, que permita determinar los tres coeficientes de los nueve pseudocomponentes. Para tal fin, primero se obtuvo la relación entre el valor real y el calculado, a la cual se le denominó constante x, es decir, x = valor real/valor calculado, obteniéndose valores del error absoluto.

Posteriormente, los valores del error absoluto los cuales están plasmados en la columna de la X de la tabla 46, se graficaron en función del peso molecular y se ajustaron por métodos matemáticos. Los resultados obtenidos se pueden observar en la columna X Ajustado de la tabla en mención.

Finalmente, cada coeficiente A calculado fue corregido por su respectivo valor de error absoluto ajustado (X Ajustado), obteniéndose un polinomio de ajuste, con el cual se obtiene la función que permite determinar los coeficientes A, B y C para la composición del aceite.

| Componente | Coef. A Real | Coef. A Calculado | x | X Ajustado | Coef. A Ajustado | Error Ajustado |
|-----------------|-----------------|----------------------|--------|---------------|---------------------|-------------------|
| C ₁ | 245.4093 | 248.3256 | 0.9883 | 0.9958 | 247.2926 | 1.0077 |
| C ₂ | 252.8613 | 243.83616 | 1.0370 | 0.9964 | 242.9593 | 0.9608 |
| C ₃ | 262.3463 | 239.37856 | 1.0959 | 0.9970 | 238.6518 | 0.9097 |
| iC ₄ | 234.463 | 234.92096 | 0.9981 | 0.9975 | 234.3393 | 0.9995 |

| nC ₄ | 244.4772 | 234.92096 | 1.0407 | 0.9975 | 234.3393 | 0.9585 |
|-----------------|----------|-----------|--------|--------|----------|--------|
| iC ₅ | 224.9082 | 230.43152 | 0.9760 | 0.9981 | 229.9909 | 1.0226 |
| nC ₅ | 232.4351 | 230.43152 | 1.0087 | 0.9981 | 229.9909 | 0.9895 |
| C ₆ | 221.5256 | 225.97392 | 0.9803 | 0.9986 | 225.6684 | 1.0187 |
| C ₇ | 213.6732 | 221.8984 | 0.9629 | 0.9992 | 221.7120 | 1.0376 |
| C ₈ | 210.2515 | 217.7592 | 0.9655 | 0.9997 | 217.6895 | 1.0354 |
| C ₉ | 200.9626 | 213.3016 | 0.9422 | 1.0002 | 213.3528 | 1.0617 |
| C ₁₀ | 198.3833 | 208.844 | 0.9499 | 1.0008 | 209.0111 | 1.0536 |
| C ₁₁ | 196.4374 | 203.65408 | 0.9646 | 1.0015 | 203.9498 | 1.0382 |
| C ₁₂ | 194.8972 | 199.19648 | 0.9784 | 1.0020 | 199.5973 | 1.0241 |
| C ₁₃ | 191.1433 | 194.70704 | 0.9817 | 1.0026 | 195.2086 | 1.0213 |
| C ₁₄ | 188.4746 | 190.24944 | 0.9907 | 1.0031 | 190.8461 | 1.0126 |
| C ₁₅ | 185.5884 | 185.79184 | 0.9989 | 1.0037 | 186.4785 | 1.0048 |
| C ₁₆ | 183.7068 | 181.33424 | 1.0131 | 1.0043 | 182.1060 | 0.9913 |
| C ₁₇ | 182.5114 | 176.8448 | 1.0320 | 1.0048 | 177.6972 | 0.9736 |
| C ₁₈ | 179.556 | 172.3872 | 1.0416 | 1.0054 | 173.3146 | 0.9652 |
| C ₁₉ | 178.1126 | 167.9296 | 1.0606 | 1.0059 | 168.9271 | 0.9484 |
| | | | | | | |

ANEXOS

Tabla 46. Coeficiente A ajustado y error absoluto de cada componente del aceite

En la figura 44 se puede observar la distribución del error absoluto y el polinomio de ajuste a dicha distribución.



Fig.-44 Gráfica del error absoluto, ajustado con una función lineal

En la figura 45 se puede observar la distribución final de los valores del coeficiente A, ajustados por su respectiva función lineal, la cual generó el menor error.



Fig.-45 Gráfica del coeficiente A, ajustado y suavizado

La técnica descrita anteriormente también fue utilizada para generar los polinomios de ajuste de los coeficientes B y C. En la tabla 47 se presentan los polinomios finales de los tres coeficientes (A, B y C), de los pseudocomponentes que conforman el aceite de los pozos Ku-21 y Z-2031.

| Coeficiente | Ecuación general para determinar los coeficientes de otros componentes |
|-------------|--|
| А | y = (-0.3104x + 252.39)/1.0017 |
| В | y = (0.0012x + 0.1917)/3.1918 |
| c | y = -0.0003x + 0.082 |

Tabla 47. Polinomios de ajuste de los coeficientes A, B y C de cada componente del aceite

Con la función de ajuste de cada coeficiente (A, B y C), se calcularon los valores de cada pseudocomponentes de la composición del aceite. En la tabla 48 se presentan los resultados finales, que se utilizaron para determinar las entalpías de las corrientes, para el cálculo del flash adiabático.

| Componente | А | В | С |
|------------|--------------|--------|---------|
| Pseudo 1 | 199.1988342 | 0.3902 | 0.0000 |
| Pseudo 2 | 105.7680365 | 0.2374 | -0.0595 |
| Pseudo 3 | 84.23092064 | 0.2636 | -0.0804 |
| Pseudo 4 | 61.70216777 | 0.2909 | -0.1022 |
| Pseudo 5 | 37.00420898 | 0.3209 | -0.1261 |
| Pseudo 6 | 8.773543413 | 0.3551 | -0.1534 |
| Pseudo 7 | -28.31987775 | 0.4001 | -0.1894 |
| Pseudo 8 | -95.13141997 | 0.4812 | -0.2540 |
| Pseudo 9 | -579.6700443 | 1.0690 | -0.7231 |

Tabla 48. Valores de los coeficientes A, B y C de cada pseudocomponente del aceite

Validación del Modelo de Inyección de Gas de BNC

El presente anexo tiene como objeto mostrar la validación del modelo de inyección del gas de BNC, el cual permite calcular de manera integral el perfil de presión y de temperatura, que se genera en el espacio anular (conducto del gas de BNC) y a través de la válvula de orificio subsuperficial de inyección.

La validación de éste modelo es trascendental, ya que la calidad de los resultados que genera, impactarán los resultados finales que se obtienen con el cálculo flash adiabático.

Perfil de Presión de Inyección del Gas de BNC

Para validar la presión de inyección del gas de BNC corriente arriba de la válvula de orificio (Pci), se utilizaron los datos propuestos por **Bertuzzi y col. (1953)**, los cuales se presentan en la tabla 49.

| D | Gasto de gas de BN (MMpcd) | 0.192300 |
|--------------|---|---------------|
| A T | Densidad relativa del gas de inyec.(adm) | 0.668000 |
| Ö | Viscosidad del gas (cp) | 0.012960 |
| 5 | Diámetro interior de TR (pg) | 5.0 |
| D F | Diámetro exterior de TP (pg) | 2.375 |
| - | Profundidad V. punto de inyec. (m) | 1,161,000.0 |
| E N | Profundidad D. punto de inyec. (m) | 1,161,020.0 |
| T | Rugosidad (adm) | 0.000590 |
| A | Temp. T.P. media punto de inyección (°F) | 162.0 |
| D A | Presión T.R. a boca de pozo (lb/pg ²) | 552.0 |
| | Diámetro de la válvula de BN (pg) | 0.218750 |
| | Z en v. de B.N. (adm) | 0.941641 |
| FACTORES | XTVD | 0.190651 |
| DEL MODELO | XMD | 0.190654 |
| DE INYECCIÓN | Nre | 27,021.270097 |
| | f | 0.024280 |
| | A | 6.305611 |
| | Presión T.R. punto de inyección (lb/pg ²) | 607.20 |
| RESULTADOS | Presión T.R. punto de inyec. referencia (lb/pg ²) | 605.00 |
| | Diferencia Observada (%) | 0.363 |

Tabla 49. Validación de la presión de inyección, con datos de Bertuzzi

Como se puede observar en la tabla 49, se obtuvo una diferencia menor al 1% en el cálculo de la presión de inyección. Dicha diferencia puede ser atribuible al cálculo del factor de fricción, ya que en la referencia mencionada, no establecen este valor.

Una vez que se determino que el modelo de inyección propuesto genera aproximaciones razonables, se procedió a su validación con datos de campo, procedentes de los pozos en estudio (Ku-21 y Z-2031). Ésta validación se llevó a cabo considerando como datos reales, los datos calculados con el software Prosper, además los resultados obtenidos con el modelo se compararon con los que se obtuvieron con un método de ensayo y error y con una ecuación práctica, los cuales se mencionaron en el capitulo 3.

En la tabla 50 se presentan los resultados obtenidos para el cálculo de la presión de inyección del pozo Ku-21, pudiéndose observar que la menor diferencia se genera con el modelo de inyección propuesto.

| Cálculo de la Piny corriente arriba de la vál. de orificio (kg/cm²) | | |
|---|-------|--|
| Pozo | Ku-21 | |
| Prosper | 73.41 | |
| Método Ensayo y Error | 70.45 | |
| Ecuación Práctica | 70.52 | |
| Modelo Propuesto | 74.76 | |
| Diferencia Observada Método Ensayo y Error | 4.03 | |
| Diferencia Observada Ecuación Práctica | 3.95 | |
| Diferencia Observada Modelo Propuesto | 1.84 | |

Tabla 50. Comparación de los resultados del cálculo de la presión de inyección del pozo Ku-21

La figura 46 presenta de manera gráfica la comparación del cálculo de la presión de inyección para el pozo Ku-21.

ANEXOS



Fig.-46 Comparación gráfica del cálculo de la presión de inyección del gas para el pozo Ku-21

De manera análoga, la tabla 51 presenta los resultados obtenidos para el cálculo de la presión de inyección del pozo Z-2031. El modelo de inyección propuesto nuevamente generó la menor diferencia.

| Cálculo de la Piny corriente arriba de la vál. de orificio (kg/cm²) | | |
|---|--------|--|
| Pozo | Z-2031 | |
| Prosper | 124.35 | |
| Método Ensayo y Error | 127.99 | |
| Ecuación Práctica | 128.96 | |
| Modelo Propuesto | 125.48 | |
| Diferencia Observada Método Ensayo y Error | 2.93 | |
| Diferencia Observada Ecuación Práctica | 3.71 | |
| Diferencia Observada Modelo Propuesto | 0.91 | |



La figura 47 presenta de manera gráfica la comparación del cálculo de la presión de inyección para el pozo Z-2031.



Fig.-47 Comparación gráfica del cálculo de la presión de inyección del gas para el pozo Z-2031

Finalmente se llevó a cabo la validación del cálculo integral de la presión de inyección en el sistema del gas de BNC de los pozos en estudio (Ku-21 y Z-2031). Como se mencionó, dicho cálculo implica la determinación de las caídas de presión en el espacio anular y en la válvula de orificio subsuperficial de BNC.

Los datos que se tomaron como referencia son los generados por el software comercial Prosper. Como se observa las diferencias mínimas encontradas se pueden atribuir al cálculo del coeficiente de descarga, del coeficiente de la relación de calores específicos (k) y como ya se mencionó al cálculo del coeficiente de fricción (f). En la tabla 52 se presentan los resultados obtenidos del cálculo integral de la presión de inyección en el sistema de gas de BNC del pozo Ku-21, pudiéndose observar las diferencias que se generan con el modelo de inyección propuesto, los cuales están dentro de un rango aceptable.

| D A T O S D E E N T | Pozo | Ku-21 |
|---|---|--------------|
| | Gasto de gas de BN (MMpcd) | 3.3 |
| | Densidad relativa del gas de inyec.(adm) | 0.700 |
| | Viscosidad del gas (cp) | 0.012960 |
| | Diámetro interior de TR (pg) | 8.681 |
| | Diámetro exterior de TP (pg) | 7.0 |
| | Profundidad V. punto de inyec. (m) | 1,609.8 |
| | Profundidad D. punto de inyec. (m) | 1,685.7 |
| R | Rugosidad (adm) | 0.000590 |
| D | Temp. T.P. media punto de inyección (°F) | 236.7 |
| A | Presión T.R. a boca de pozo (lb/pg ²) | 966.96 |
| | Diámetro de la válvula de BN (pg) | 0.422 |
| FACTORES | Z en v. de B.N. (adm) | 0.930877 |
| | XTVD | 0.191789 |
| DEL MODELO | XMD | 0.200834 |
| DE LA PRESIÓN | Nre | 229,106.0000 |
| DE INYECCIÓN | f | 0.017840 |
| | Α | 2434.21426 |
| RESULTADOS DE LA PRESIÓN DE INYECCIÓN EN LA TR | Presión T.R. punto de inyección (lb/pg ²) | 1063.13 |
| | Presión T.R. real punto de inyección (lb/pg ²) | 1043.9 |
| | Diferencia Observada (%) | 1.84 |
| FACTORES DEL MODELO | κ | 1.221412345 |
| | CD | 0.830413438 |
| RESULTADOS DE LA PRESIÓN DE INYECCIÓN EN LA TP | Presión T.P. punto de inyección (lb/pg²) | 488.13 |
| | Presión T.R. punto de inyec. referencia (lb/pg ²) | 488.7 |
| | Diferencia Observada (%) | 0.1121 |

Tabla 52. Validación cálculo integral de la presión de inyección del pozo Ku-21

La figura 48 presenta de manera gráfica el cálculo integral de la presión de inyección en el sistema de gas de BNC del pozo Ku-21, el cual incluye las caídas de presión en el espacio anular y en válvula subsuperficial.



Fig.-48 Cálculo integral de la presión de inyección del gas de BNC del pozo Ku-21

En la tabla 53 se presentan los resultados obtenidos del cálculo integral de la presión de inyección en el sistema de gas de BNC del pozo Z-2031, pudiéndose observar las diferencias que se generan con el modelo de inyección propuesto, los cuales están dentro de un rango aceptable y son menores que las que se generaron en el pozo Ku-21.

| D A T O | Pozo | Z-2031 |
|---|---|------------|
| | Gasto de gas de BN (MMpcd) | 3.9 |
| | Densidad relativa del gas de inyec.(adm) | 0.9757 |
| | Viscosidad del gas (cp) | 0.012960 |
| | Diámetro interior de TR (pg) | 8.681 |
| E | Diámetro exterior de TP (pg) | 5.3 |
| E | Profundidad V. punto de inyec. (m) | 2,719.7 |
| N T | Profundidad D. punto de inyec. (m) | 3,155.9 |
| R A | Rugosidad (adm) | 0.000590 |
| D A | Temp. T.P. media punto de inyección (°F) | 245.9 |
| | Presión T.R. a boca de pozo (lb/pg²) | 1521.54 |
| | Diámetro de la válvula de BN (pg) | 0.438 |
| | Z en v. de B.N. (adm) | 0.91064290 |
| FACTORES | XTVD | 0.31883572 |
| DEL MODELO | XMD | 0.36997501 |
| DE LA PRESIÓN | Nre | 306,819.44 |
| DE INYECCIÓN | f | 0.01602941 |
| | Α | 564.24915 |
| RESULTADOS | Presión T.R. punto de inyección (lb/pg²) | 1784.34 |
| DE LA PRESIÓN DE INYECCIÓN | Presión T.R. real punto de inyección (lb/pg ²) | 1768.2 |
| EN LA TR | Diferencia Observada (%) | 0.9131 |
| FACTORES | к | 1.220189 |
| DEL MODELO | CD | 0.874708 |
| RESULTADOS DE LA PRESIÓN DE INYECCIÓN EN LA TP | Presión T.P. punto de inyección (lb/pg ²) | 1453.346 |
| | Presión T.R. punto de inyec. referencia (lb/pg ²) | 1461.8 |
| | Diferencia Observada (%) | 0.578 |

Tabla 53. Validación cálculo integral de la presión de inyección del pozo Z-2031

De manera análoga, la figura 49 presenta de manera gráfica el cálculo integral de la presión de inyección en el sistema de gas de BNC del pozo Z2031, el cual incluye las caídas de presión en el espacio anular y en válvula de orificio subsuperficial de BNC.



Fig.-49 Cálculo integral de la presión de inyección del gas de BNC del pozo Z-2031

Perfil de Temperatura de Inyección del Gas de BNC

Para validar la temperatura de inyección del gas de BNC corriente arriba de la válvula de orificio (Tci), se utilizaron los datos propuestos para un pozo inyector de agua, los cuales se presentan en la tabla 54:

| | Pozo | E-10-2 | | |
|--|---|------------|--|--|
| D | Profundidad del punto de inyección (ft) | 14000 | | |
| A | Gasto del agua de inyección (bpd) | 2400 | | |
| | Temp. superficial del fluido de inyección (°F) | 60 | | |
| S | Temp. del medio ambiente (°F) | 70 | | |
| 5 | Diámetro exterior de la TR (pg) | 5.675 | | |
| D F | Diámetro interior de la TR (pg) | 6.625 | | |
| E | Tiempo de simulación (días) | 50 | | |
| E | Gradiente geotérmico (°F/ft) | 0.019 | | |
| Т | Diámetro exterior de la TP (pg) | 2.725 | | |
| R | Diámetro interior de la TP (pg) | 3 | | |
| A | Densidad del fluido de inyección (lbm/ft ³) | 62.4 | | |
| Ă | Capacidad calorífica del fluido inyector (Btu/lbm-°F) | 1 | | |
| | Conductividad térmica de la tierra (Btu/dia-ft-°F) | 33.6 | | |
| | Conductividad térmica del E.A. (Btu/dia-ft-°F) | 9.432 | | |
| FACTORES | f (t) | 3.57322083 | | |
| | В | 0.28596128 | | |
| DEL MODELO | F | 11.7235422 | | |
| DE | Α | 28136.5012 | | |
| RESULTADO | Temperatura en el punto de inyección (°F) | 120.36128 | | |
| Tabla 54. Validación de la temperatura de inyección, para un pozo inyector de agua | | | | |

Posteriormente, se llevó a cabo la validación del cálculo integral del perfil de temperatura en el sistema del gas de BNC de los pozos en estudio (Ku-21 y Z-2031). Dicho cálculo implica la determinación de las caídas de temperatura en el espacio anular y en la válvula de orificio subsuperficial de BNC.

En la tabla 55 se presenta la información necesaria para realizar el cálculo integral del perfil de temperatura en el sistema de inyección de gas de BNC del pozo Ku-21, así mismo, se presentan los resultados obtenidos con el modelo propuesto, en cada punto de dicho sistema (TR y válvula de orificio subsuperficial de BNC).

| | Роzo | Ku-21 | | |
|--|---|------------|--|--|
| D | Profundidad del punto de inyección (ft) | 5,530.5 | | |
| A | Gasto del agua de inyección (bpd) | 587,711.5 | | |
| | Temp. superficial del fluido de inyección (°F) | 73.4 | | |
| s | Temp. del medio ambiente (°F) | 95 | | |
| | Diámetro exterior de la TR (pg) | 8.681 | | |
| E D | Diámetro interior de la TR (pg) | 9.625 | | |
| | Tiempo de simulación (días) | 1 | | |
| E | Gradiente geotérmico (°F/ft) | 0.019 | | |
| Т | Diámetro exterior de la TP (pg) | 6.276 | | |
| R | Diámetro interior de la TP (pg) | 7.031 | | |
| | Densidad del fluido de inyección (lbm/ft ³) | 0.05482764 | | |
| A | Conductividad térmica de la tierra (Btu/dia-ft-°F) | 33.6 | | |
| | Conductividad térmica del E.A. (Btu/dia-ft-°F) | 9.432 | | |
| | Presión de superficial de inyección | 966.96 | | |
| FACTORES | C _{fg} | 0.666734 | | |
| | f (t) | 1.621541 | | |
| | В | 1.0677350 | | |
| DE | F | 0.0024849 | | |
| TEMPERATURA | А | 1460.41978 | | |
| | Temperatura en la válvula, lado TR (°F) | 172.471 | | |
| RESULTADO | Temperatura en la válvula, lado TR (°C) | 78.04 | | |
| | Presión de inyección a la prof. válvula (psi) | 1063.1 | | |
| DATOS DE | Diámetro de la válvula (pg) | 0.421875 | | |
| ENTRADA | Caída de presión en la válvula (psi) | 575 | | |
| | Temperatura en la vecindad de la válvula (°F) | 233 | | |
| FACTORES | JT | 0.157903 | | |
| | Uv | 137.19272 | | |
| | Wg | 216.63999 | | |
| DE | C _{fgv} | 0.6355881 | | |
| TEMPERATURA | Av | 0.1100449 | | |
| RESULTADO | Temperatura en la válvula, lado TP (°F) | 89.14 | | |
| | Temperatura en la válvula, lado TP (°C) | 31.75 | | |
| Tabla 55. Cálculo del perfil de temperatura en el sistema de gas de BNC del pozo Ku-21 | | | | |
La figura 50 presenta de manera gráfica el cálculo integral del perfil de temperatura en el sistema de inyección de gas de BNC del pozo Ku-21, el cual incluye las caídas de temperatura en el espacio anular y en la válvula de orificio subsuperficial de BNC.



Fig.-50 Perfil de temperatura en el sistema de inyección de gas de BNC del pozo Ku-21

De manera análoga la tabla 56 presenta la información necesaria para realizar el cálculo integral del perfil de temperatura en el sistema de inyección de gas de BNC del pozo Z-2031, así mismo, presenta los resultados obtenidos con el modelo propuesto, en cada punto de dicho sistema (TR y válvula de orificio subsuperficial de BNC).

| | Pozo | Z-2031 |
|----------------------------|---|-------------|
| D A T | Profundidad del punto de inyección (ft) | 10,354.0 |
| | Gasto del agua de inyección (bpd) | 700,979.5 |
| | Temp. superficial del fluido de inyección (°F) | 131 |
| Ö | Temp. del medio ambiente (°F) | 95 |
| 5 | Diámetro exterior de la TR (pg) | 8.681 |
| D | Diámetro interior de la TR (pg) | 9.625 |
| E | Tiempo de simulación (días) | 1 |
| E N T A D A | Gradiente geotérmico (°F/ft) | 0.019 |
| | Diámetro exterior de la TP (pg) | 2.375 |
| | Diámetro interior de la TP (pg) | 5.25 |
| | Densidad del fluido de inyección (lbm/ft ³) | 0.05482764 |
| | Conductividad térmica de la tierra (Btu/dia-ft-°F) | 33.6 |
| | Conductividad térmica del E.A. (Btu/dia-ft-°F) | 9.432 |
| | Presión de superficial de inyección | 1,521.5 |
| FACTORES | C _{fg} | 0.764800 |
| DEL MODELO | f (t) | 1.621541 |
| DE | В | 0.194315 |
| TEMPERATURA | F | 0.007541 |
| EN EL E.A. | A | 5286.203 |
| RESULTADO | Temperatura en la válvula, lado TR (°F) | 210.53 |
| | Temperatura en la válvula, lado TR (°C) | 99.18 |
| | Presión de inyección a la prof. válvula (psi) | 0.4375 |
| DATOS DE | Diámetro de la válvula (pg) | 3,936,000.0 |
| ENTRADA | Caída de presión en la válvula (psi) | 331.326 |
| | Temperatura en la vecindad de la válvula (°F) | 245.9 |
| FACTORES | JT | 0.122450 |
| DEL MODELO | Uv | 65.97726 |
| DE | Wg | 158.72690 |
| TEMPERATURA | C _{fgv} | 0.7146768 |
| EN LA VÁLVULA | Av | 0.066616 |
| RESULTADO | Temperatura en la válvula, lado TP (°F) | 171.73 |
| | Temperatura en la válvula, lado TP (°C) | 77.63 |

Tabla 56. Cálculo del perfil de temperatura en el sistema de gas de BNC del pozo Z-2031

La figura 51 presenta de manera gráfica el cálculo integral del perfil de temperatura en el sistema de inyección de gas de BNC del pozo Z-2031, el cual incluye las caídas de temperatura en el espacio anular y en válvula de orificio subsuperficial de BNC.



Fig.-51 Perfil de temperatura en el sistema de inyección de gas de BNC del pozo Z-2031

El modelo de inyección de gas de BNC, también permite determinar los puntos intermedios de los perfiles de presión y temperatura en el espacio anular, con los cuales se determinan las propiedades termodinámicas de los gases de inyección, que son el punto de partida para la construcción de las evolventes de fases, para las mezclas del fluido original y los gases de BCN.

Simulador de Flujo PIPESOLIDS®

Posee un modelo de flujo multifásico composicional, el cual tiene acoplado modelos de equilibrio de fases para sólidos orgánicos (asfáltenos, hidratos y parafinas), modelos de difusión molecular y modelos reológicos. A continuación se describen cada uno de ellos.

1 Modelo de Flujo

El modelo de flujo multifásico propuesto en el presente trabajo fue desarrollado por **Ramírez-Jaramillo y cols. (2004)**. Se describirán los aspectos más importantes del mismo. En la figura 52, esquematiza un sistema de flujo, conformado por una sección de tubería de dimensiones r y z y longitud L, por donde fluye un fluido con una composición inicial z_i .



Fig.-52 Esquema de un sistema de flujo (Ramírez-Jaramillo, 1999)

En dicha esquema, el fluido es una mezcla de hidrocarburos de *n* componentes, y por lo tanto las fracciones mol de las fases potencialmente presentes (L, S, V), son función de la presión y de la temperatura para un punto determinado. Por la parte inferior de la tubería, cuyo radio interno es R_0 , entra la mezcla a una presión P_0 , temperatura T_0 y gasto volumétrico Q_0 .

Tanto la temperatura exterior de la tubería, como la presión del fluido, cambian a lo largo de la sección de la tubería, dando lugar a que el fluido se enfríe y se expanda, durante su ascenso por el interior de la misma. Así mimo, el proceso de transferencia de calor por convección forzada inducirá un cambio en la temperatura del fluido. La sección de la tubería se dividirá en tres regiones: el núcleo turbulento, la zona de transición y la subcapa laminar adyacente a la pared. Sin embargo, como el objetivo del presente modelo es estudiar la depositación de sólidos orgánicos (parafinas e hidratos), se tomará en cuenta que bajo condiciones de flujo turbulento no se presentará la depositación de los sólidos, por lo tanto la región de interés para nuestro análisis es la subcapa laminar, es decir la zona inmediata a la pared interna de la tubería. En el núcleo turbulento, la energía calorífica se transporta rápidamente, despreciándose la variación radial del perfil de temperatura. En la región adyacente a la pared, se asume un transporte de energía calorífica a través de la subcapa laminar, originando una caída de temperatura significativa. Finalmente en la zona de transición, el transporte de energía calorífica se llevará a cabo por conducción y por turbulencia.

El procedimiento de cálculo utilizado para obtener las caídas de presión a lo largo de la tubería vertical considera un efecto combinado, el cual está conformado por las pérdidas de energía por fricción, por el cambio de la energía potencial y por el cambio en la energía cinética. Éste balance de energía, el cual es la base para el cálculo de las caídas de presión, representa el gradiente de presión total y se expresa de la siguiente manera:

$$\left(\frac{dP}{dL}\right)_{Total} = \left(\frac{dP}{dL}\right)_{cinetica} + \left(\frac{dP}{dL}\right)_{potencial} + \left(\frac{dP}{dL}\right)_{fricción} \qquad (E.1)$$

Cada término se puede calcular dependiendo del modelo a utilizar. Para este caso, existen un número importante de correlaciones semi-empiricas (BB, HB, O, DR, etc.) con las cuales es posible calcular la caída de presión a lo largo de la tubería.

Una característica propia del flujo multifásico es la presencia de regímenes de flujo, los cuales representan las distribuciones de cada una de las fases en el interior de la tubería. Los patrones de flujo dependen de las condiciones de presión y temperatura, del gasto del flujo, del diámetro de la tubería y de las propiedades de los fluidos. Ésta complejidad a su vez se debe a los cambios de composición, al gasto del flujo, a las propiedades físicas de cada fase resultante de la caída de presión y a la transferencia de calor con el medio circundante.

En una tubería vertical, se pueden presentar principalmente cuatro regímenes de flujo: burbuja, bache, de transición y niebla (ver figura 53).



Dichos regímenes de flujo afectan el gradiente de presión, el cual a su vez afectará la temperatura, la transferencia de calor y al proceso de depositación. Por lo tanto, se asume que el régimen de flujo afecta indirectamente al proceso de depositación. En cada uno de los regímenes de flujo, una capa laminar delgada del fluido se encontrará siempre adyacente a la pared. Dentro de esta capa, el flujo laminar propicia la difusión molecular de la materia orgánica en la dirección radial. Por otra parte, en el núcleo se asume un perfil de temperatura constante, con lo cual el proceso de depositación será afectado por el régimen de flujo a través del gradiente de presión, el cual por si mismo es función del régimen de flujo.

2 Modelo de Cinética de Crecimiento de la Capa de Depósito

En el cálculo del grosor de la capa de los sólidos depositados sobre la pared de la tubería, se considera que $M_w^T(t,z)$ representa a la masa total de depositación de parafinas al tiempo *t*, desde z = 0 hasta z = L (L es la longitud total de la tubería). Esta se expresa en la siguiente forma (**Svendsen, 2003**):

$$M_{w}^{T}(t,z) = \sum_{i=1}^{n} M_{w}^{i}(t,z) = 2\pi \left\{ \int_{0}^{t} \int_{0}^{L} \left[r_{w} \left(\sum_{i=1}^{n} J_{MD}^{i} \Big|_{r=r_{w}} + J_{gel} - J_{Sr} \right) dz dt \right] \right\}$$
(E.2)

Donde r_w es el radio efectivo de la tubería, t es el tiempo, z es la distancia.

El incremento en la cantidad de depositación por metro de tubería al tiempo *t*, se determina derivando la ecuación (E.2) con respecto a la posición longitudinal, quedando de la siguiente manera:

$$\frac{\partial M_{w}^{T}}{\partial z} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial M_{w}^{i}}{\partial z} = 2\pi \left\{ \int_{0}^{t} \left[r_{w} \left(\sum_{i=1}^{n} J_{MD}^{i} \Big|_{r=r_{w}} + J_{gel} - J_{Sr} \right) dt \right] \right\}$$
 (E.3)

Derivando la ecuación (E.2) con respecto al tiempo, se determina la cantidad de masa depositada total como función del tiempo:

$$\frac{\partial M_{w}^{T}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial M_{w}^{i}}{\partial t} = 2\pi \left\{ \int_{0}^{L} \left[r_{w} \left(\sum_{i=1}^{n} J_{MD}^{i} \Big|_{r=r_{w}} + J_{gel} - J_{Sr} \right) dz \right] \right\} \quad (E.4)$$

La tasa de depositación de materia orgánica, depende de la composición del aceite, la temperatura del fluido, de la temperatura externa que circunda a la tubería, de las condiciones de flujo, de las dimensiones de la tubería y de la presión. El análisis de la depositación se lleva a cabo en la región más cercana a la pared interior de la tubería, ya que en este punto existe un vínculo entre el proceso de la componente radial de la difusión, el flujo de calor de la superficie y el flujo de fluidos en la capa límite.

El modelo aplica el proceso de la transferencia de calor con flujo de calor constante en la superficie externa de la tubería. El flujo que es inducido por el gradiente de temperatura radial y la presión existente, inducirá un gradiente de concentración radial. Así mismo, el modelo supone que las moléculas que se difunden hacia la pared se depositan y forman un apilamiento de capas de materia orgánica, las cuales no son removidas por las fuerzas de corte.

En este modelo el flujo de masa se calcula para todos los componentes que pasan a la fase sólida en el sistema, por lo que el flujo total estará conformado por la suma de los flujos de cada uno de los componentes. Además se utiliza la suposición de que la depositación es solamente de las moléculas que se precipitan sobre la pared.

La ecuación de continuidad para la fase líquida, en ausencia de fuentes y sumideros es:

Donde ρ_L es la densidad del líquido, J_L es el flujo de masa de la fase líquida.

El modelo utiliza la ecuación constitutiva para el flujo de masa, la cual sigue la ley de Fick:

En la ecuación (E.6), el término D representa al coeficiente de difusión promedio y se expresa de la siguiente manera:

La constante C_1 debe ser determinada para cada aceite, por lo general se utiliza la expresión propuesta por **Burger y cols. (1981)**, para determinar su valor:

$$C_1 = 7.4 \times 10^{-8} \frac{T(\psi M)^{\frac{1}{2}}}{V^{0.6}}$$
 (E.8)

Donde Ψ es el parámetro de asociación, *M* es el peso molecular, *V* es el volumen molar, $V^{0.6}$ es proporciona la *T*.

Del tratamiento matemático realizado por **Svendsen (1993)** a la ecuación (E.6), se obtuvo la siguiente expresión:

$$J_{MD} = \sum_{i=1}^{n} J_{MD}^{i} \tag{E.9}$$

Donde:

$$J_{MD} = \sum_{i=1}^{n} J_{MD}^{i} = -D \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial \rho_{xi}}{\partial r} = -D \rho_{m} \sum_{i=1}^{n} \left[-T \frac{\partial w_{si}}{\partial T} + (1 - w_{si}) \frac{T}{\rho_{m}} \frac{\partial \rho_{m}}{\partial T} \right] \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \qquad (E.10)$$

y W_{si} es la fracción sólida del componente i en la fase sólida.

La remoción por corte es otro mecanismo responsable de la formación de la capad de deposita, el cual se describe como función del esfuerzo cortante en la pared, de la cantidad de masa depositada y de dos parámetro de ajuste que se determinan de manera experimental para cada mezcla en estudio. Se propone utilizar la ecuación desarrollada por Kern y Seaton (2002), que se expresa como:

$$J_{Sr} = A_1 \exp\left(\frac{-B_1}{T}\right) \tau_P M \left(-dt, z\right)$$
 (E.11)

Donde $A_I y B_I$ son las constantes que dependen de la composición del aceite, *T* es la temperatura promedio del intervalo, M(t-dt,z) es la masa depositada en un tiempo dado, T_p es el esfuerzo cortante en la pared, se defina como:

Donde r_w es el radio efectivo de la tubería (incluye la capa de depósito).

Se ha visto que en el proceso de depositación de los sólidos orgánicos, la formación y posterior depositación en la pared de la tubería, dan origen a la formación de una capa de gel, conformada por una fase líquida y una fase sólida estática. Dicha capa se comporta como un medio poroso, en donde las moléculas de sólidos continúan difundiéndose por la variación radial de la temperatura.

Debido a que el envejecimiento del gel se manifiesta como un incremento del contenido de parafinas en la capa de depósito, se establece que existe también un proceso de difusión interno. Así mismo, por la existencia de un gradiente de temperatura a través de la capa de gel, se establece que existe un flujo de difusión interno dentro del depósito de gel. **Singh y cols. (2000)**, propusieron para la difusión interna la siguiente expresión:

$$J_{gel} = -D_e \frac{dC_{ws}}{dT} \frac{dT}{dr}$$
(E.13)

Donde *C*_{ws} es la solubilidad de la parafina en el líquido (obtenida del equilibrio termodinámico).

Se utiliza la ecuación de difusividad efectiva de partículas, propuesta por **Cussler y cols. (1998)**, la cual es función de la porosidad del gel y se expresa como:

$$D_e = \frac{D_{wo}}{1 + \alpha^2 F_w^2 / (1 - F_w)}$$
 (E.14)

Donde D_{wo} es el coeficiente de difusividad molecular de parafina en aceites cerosos, α es la forma promedio de los cristales de la parafina, F_w es la fracción peso de la parafina sólida, se expresa como:

$$F_{w} = \frac{M(t,z)}{\rho_{gel}\pi(r_{o} - r_{w})^{2}\Delta z} \qquad (E.15)$$

Es importante mencionar que éste mecanismo, solo aplica para la depositación de parafinas.

El radio interno efectivo de la tubería $r_w(t,z)$, se determina con la siguiente expresión:

$$r_{w} = \left(r_{0}^{2} - \frac{1}{\pi \rho_{s}} \frac{\partial M_{w}^{T}}{\partial z}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (E.16)$$

Donde ρ_s es la densidad del sólido depositado, r_0 es el radio interior de la tubería sin depósito.

Finalmente, el grosor correspondiente a la capa de depósito del sólido se determina con la siguiente expresión:

3 Modelo Reológico (Parafinas, Hidratos)

El modelo reológico permite describir el comportamiento de la viscosidad de la mezcla de los hidrocarburos en presencia de sólidos orgánicos (parafina/hidrato) formando su propia fase.

Parafinas

El modelo propuesto incluye el cambio que experimentan las propiedades reológicas del líquido, durante su transporte a lo largo de la tubería. Como propiedades reológicas se considera el cambio que experimenta dicho fluido al pasar de un comportamiento newtoniano a uno no newtoniano.

Se inicia con la descripción de la ecuación constitutiva del fluido, la cual se representa como:

$$\underline{\tau} = 2\eta \langle \Pi_D, w_s \rangle_{\underline{P}}$$
 (E.18)

Donde la viscosidad $\eta(\pi_D, w_S)$ es una función tanto del segundo invariante del tensor de deformación (π_D), como de la fracción peso de la fase sólida. Debido a la complejidad reológica de la viscosidad del fluido, se utiliza una ecuación semiempírica tipo Casson, la cual predice satisfactoriamente la dependencia de la viscosidad con la concentración y la velocidad de corte para sistemas multicomponentes.

$$\eta = \eta_{liquido} \exp \Phi \phi_{s\,\delta lido} + \frac{E\phi_{s\,\delta lido}}{\gamma^{0.5}} + \frac{F\phi_{s\,\delta lido}^4}{\gamma} \qquad (E.19)$$

Donde ^{*y*} es la velocidad de corte del fluido en la pared, Φ_{solido} es la fracción peso de la fase sólida, *D* = 37.82, *E* = 83.96, *F*= 8.559 x 10⁶.

El término $_{s} = _{liquido} exp(D _{sólido})$ de la ecuación (E.19), corresponde a la viscosidad de una suspensión, la cual se tendrá en el caso límite cuando $_{sólido}$ 0.

Hidratos

Debido a la naturaleza tipo coloidal que presentan los hidratos, es necesario utilizar un modelo reológico adecuado para describir el comportamiento de la viscosidad de la mezcla de hidrocarburos con la presencia de los hidratos formando su propia fase.

El modelo reológico propuesto en este trabajo, se basa principalmente en la ecuación de Mills (1985), la cual se utiliza para predecir la viscosidad de suspensiones concentradas.

$$\mu_r = \frac{1 - \Phi_{eff}}{\left(1 - \frac{\Phi_{eff}}{\Phi_{max}}\right)^2}; \Phi_{max} = \frac{4}{7}$$
 (E.20)

Donde:

$$\Phi_{eff} = \Phi \left(\frac{d_A}{d_P} \right)^{(6-fr)}$$
 (E.21)

y Φ es la fracción de volumen de una partícula, Φ_{max} se interpreta físicamente como la máxima fracción volumen a la cual las partículas pueden empacarse o formar un cúmulo de partículas de hidrato.

La porosidad del agregado resultante se puede tomar en cuenta al introducir una dimensión fractal (f_r), la cual relaciona el número de partículas (N) por agregado fractal con la longitud característica del sistema (d_A : diámetro del agregado; d_p : diámetro de la partícula):

Debido a que durante el flujo del fluido, se aplican fuerzas de tipo viscoso sobre los agregados, estos no pueden crecer indefinidamente. El máximo tamaño se alcanza dependiendo del balance de fuerzas entre el esfuerzo cortante y las fuerzas de adhesión (F_a) entre partículas. Al considerar un mecanismo de destrucción basado en la erosión de micro cúmulos (**Mühle, 1993**), el máximo tamaño que pueden alcanzar los agregados bajo condiciones de flujo laminar esta dada por:

$$d_{A,\max} = \left[\frac{F_a \Psi_P}{\mu_o \gamma}\right]^{\frac{1}{4-fr}}$$
(E.23)

Donde:

$$F_{a} = \frac{A(d_{p}/2)}{12d_{s}^{2}}$$
 (E.24)

y *A* es la Cte. de Hamaker, d_s es la separación entre dos moléculas.

4 Procedimiento General de Cálculo

El procedimiento general de cálculo implica la determinación de los perfiles de presión y temperatura en el pozo, para lo cual se utilizan correlaciones de flujo multifásico para calcular las caídas de presión, en forma conjunta con la ecuación de estado de Peng-Robinson, la cual permite calcular el equilibrio de fases líquido-vapor.

Una vez discretizada la tubería en un número determinado de segmentos a lo largo del eje axial, se realizan los cálculos de presión y temperatura en el extremo de cada uno de los segmentos. El modelo deberá satisfacer en primer lugar el balance de calor junto con las relaciones de equilibrio de fases, además, deberá estimar un valor de presión para el segmento, que deberá converger con la estimación de la presión predeterminada en cada segmento. Las siguientes etapas complementan el algoritmo de cálculo:

1.- En un punto específico de la tubería, donde la presión, temperatura y longitud son conocidos (p_1 , L_1 y T_1), suponer una caída de presión inicial y un incremento longitud inicial correspondiente a la caída de presión (Δp^i , ΔL^i).

2.- Con esos valores iniciales de presión y de longitud, calcular la presión en el extremo del segmento ($p_2 = p_1 \pm \Delta p^i$), los signos \pm indican la dirección del cálculo.

3.- Determinar las propiedades PVT con el valor de p_2 calculado y utilizar la correlación de Juárez-Romero para determinar la temperatura del fluido (T_2) en el extremo del segmento, la cual está conformada por las siguientes expresiones:

$$T \bigstar = T_{wf} - G_e \left(A \left(1 - e^{-\frac{z}{A}} \right) - z \right)$$
 (E.25)

Donde:

$$A = \frac{8640W_f C_f \langle \mathbf{K}_e + DUF_T \rangle}{2\pi D K_e U}$$
(E.26)

y *D* es el diámetro de la tubería, *U* es el coeficiente global de transferencia de calor, T_{wf} es la temperatura de fondo fluyendo, *z* es la longitud, w_f es el gasto másico, C_f es el calor específico del fluido, K_e es la conductividad geotermal, G_e es el gradiente del fluido, F_T es la función dependiente del tiempo (valida para tiempos menores a 400 días).

$$\log F(t) = 0.3133 \log Y - 0.06 \log Y^{2} + 0.006666 \log Y^{3}$$
 (E.27)

Donde:

$$Y = \frac{552t}{D^2} \tag{E.28}$$

De lo contrario, si t ≥ 400 días, entonces F_T = 1

4.- Calcular los valores medios de la presión y temperatura (p_m y T_m), utilizando los valores calculados de ambos parámetros en el extremo del segmento.

$$p_m = \frac{p_i + p_{i+1}}{2} \quad y \quad T_m = \frac{T_i + T_{i+1}}{2}$$
 (E.29)

5.- Determinar las propiedades PVT de la mezcla (R_s , B_o , Z_f , ρ_L , ρ_g , η_L , η_g , σ_L , V_{sL} and V_{sg}), utilizando los valores medios (p_m y T_m). Posteriormente, calcular la caída de presión en el segmento en base a la ecuación (E.1), así como el número de Reynolds (N_{Re}), el colgamiento del líquido (H_L), la densidad de la mezcla y estimar los regímenes de flujo.

6.- Calcular la temperatura de la pared, con la siguiente expresión:

Donde T_{fluido} es la temperatura media en el núcleo, Q es el flujo de calor, A es la superficie interna, h_{in} es el coeficiente de transferencia de calor, depende del tipo de flujo:

$$h_{in} = 0.026 \frac{k_b}{D} \left(\frac{D\rho_m V_s}{\eta_b} \right)^{0.8} \left(\frac{C_p \eta}{k_b} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\eta_b}{\eta_o} \right)^{0.14}, R_e > 20,000 \quad (E.31)$$

$$h_{in} = 1.86 \frac{k_b}{D} \left(R_e P_r \frac{D}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\eta_b}{\eta_o} \right)^{0.14} , R_e \langle 20,000 \rangle$$
 (E.32)

Donde *D* es el diámetro de la tubería, *L* es la longitud de la tubería, *P_r* es el número de Prandtl, *Cp* es la capacidad calorífica de la mezcla, η_b es la viscosidad de la mezcla, k_b es la conductividad térmica de la mezcla.

7.- Evaluar el incremento de longitud para el segmento considerado por medio de $\Delta L^{i+1} = \Delta p / \Delta P_T$. Sí ΔL^i y ΔL^{i+1} son iguales, el procedimiento continúa en el paso 8, de lo contrario, el procedimiento regresa al paso 2.

8.- Si ΔL^{i+1} es igual o mayor que la longitud total de la tubería, los cálculos se dan por concluidos, de lo contrario, el procedimiento de cálculo continuará con el siguiente segmento de tubería.

Para el caso de la depositación de sólidos (parafinas/hidratos), agregar al procedimiento de cálculo los siguientes pasos.

9.- Calcular el gradiente de temperatura radial (dT/dr) por medio de la aproximación $(dT/dr) \approx (\Delta T/\Delta r)$, donde $\Delta T = T_{\text{pared}} - T_{\text{fluido}}$ y Δ_r es el ancho de la capa límite.

10.- Calcular el equilibrio de fases utilizando la temperatura de la pared (T_{pared}) y la presión media del segmento (p_m), para determinar las propiedades y cantidades de las fases del fluido (líquido y gas) y fase sólida (parafinas/hidratos). En caso de detectarse la presencia de las fracciones sólidas, el procedimiento continúa en el paso 11, de lo contrario, continúa en el paso 19.

11.- Calcular el flujo másico de los componentes de la fase sólida por medio de la ley de Fick y la cantidad de sólidos removidos por los esfuerzos cortantes de acuerdo a lo establecido por Kern y Seaton:

$$J_{MD} = \sum_{i=1}^{n} J_{MD}^{i} = -D\rho_{m} \sum_{i=1}^{n} \left[-T \frac{\partial w_{si}}{\partial T} + \P - w_{si} \frac{T}{\rho_{m}} \frac{\partial \rho_{m}}{\partial T} \right] \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \qquad (E.33)$$
$$J_{sr} = A_{1} \tau_{p} M_{s}^{T} \P - dt, z \exp\left(-\frac{B_{1}}{T}\right) \qquad (E.34)$$

Donde W_{si} es la fracción sólida del componente i de la fase sólida, D es el coeficiente de difusión, T es la temperatura promedio del intervalo, ρ_m es la densidad de la mezcla, T_p es la fuerza de corte sobre la pared, $M_{s}^{T}(t-dt,z)$ es la masa sólida depositada en un tiempo dado, $A_{I} y B_{I}$ son las constantes que dependen de la composición del aceite

12.- Calcular la masa total depositada en la pared interna de la tubería a un tiempo dado y a una distancia *z* a partir de la sección de entrada, para cada componente de la fase sólida, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{\partial M_s^T \left(-dt, z \right)}{\partial z} = \frac{\partial M_s^T \left(z \right)}{\partial z} + 2\pi \int_t^{t+\Delta t} r_w \left(z \right) M_{MD}^i - J_{SR} dt \qquad (E.35)$$

Donde $r_w(t = 0, z) = R_o$ = radio interno efectivo de la tubería

13.- Calcular el radio efectivo de la tubería $r_w(t, z)$ y el espesor de la capa depositada h(t, z), utilizando las siguientes expresiones:

$$h(z) = R_o - r_w(z)$$
 (E.37)

14.- Calcular la masa sólida depositada para cada componente a lo largo de la longitud de la tubería a un tiempo $t + \Delta t$, utilizando la siguiente expresión:

$$M_{s}^{i} \left(+ \Delta t \right) = M_{s}^{i} \left(- + \int_{0}^{L} \frac{\partial M_{s}^{i} \left(+ \Delta t, z \right)}{\partial z} dz \right)$$
(E.38)

15.- Calcular la cantidad de masa total de sólidos depositados a un tiempo $t + \Delta t$, con la siguiente expresión:

$$M_s^T \P + \Delta t = \sum_{i=1}^n M_s^i \P + \Delta t$$
 (E.39)

16.- Calcular la cantidad de sólidos depositados por unidad de área de pared interna limpia de tubería, con la siguiente expresión:

17.- Realizar un balance de masa para el segmento en estudio, con la siguiente expresión:

El primer término de la ecuación (E.41) representa a la masa del fluido que entra al segmento en la posición i + l a partir de la posición i. El primer término del lado derecho de la igualdad representa a la masa del fluido que existe en la posición i, mientras que el segundo término representa a la masa total depositada como una función del tiempo y se expresa como:

$$\frac{dM_s^T}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{dM_s^T}{dt} = 2\pi \left\{ \int_0^L \left[r_w \left(\sum_{i=1}^N J_{MD} \mathbf{I}_{r=r_W}^i - J_{SR} \right) \right] dz \right\} \quad \textbf{(E.42)}$$

Si la ecuación (E.42) se cumple el procedimiento continúa en el paso 18, de lo contrario, $p_m^* = p_m \pm \Delta p$ y el procedimiento regresa al paso 9.

18.- Calcular el diámetro nuevo de la tubería, el cual considera la capa depositada ($D=2r_w$).

19.- Calcular los extremos superiores de los intervalos $p_2 = p_1 + \Delta p$ y $L_2 = L_1 + \Delta L^{i+1}$. El procedimiento de cálculo finalizará, siempre y cuando se alcance la longitud total de la tubería, de lo contrario, establecer $p_1 = p_2$ y $L_1 = L_2$ y regresar al paso 2.

7 BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Asheim H.. "Criteria for Gas- Lift Stability". SPE, U. of Trondheim. 1988, p. 1452 1456.
- 2.- Bagirov, E. y Lerche, I., "Hydrates Represent Gas Source, Drilling Hazard". Oil & Gas Journal, (1997).
- Castillo Borja F., Vázquez Román R., Alvarado J. F. J., "Un Estudio sobre Hidratos de Metano Tipo II a Temperatura Ambiente con Dinámica Molecular", Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol. 5, (2006).
- Chialvo, A., Houssa, M. y Cummings, P., "Molecular Dynamics Study of the Structure and Thermophysical Properties of Model SI Clathrate Hydrates". Journal of Physical Chemistry, (2002).
- 5.- Fairuzov Y. V. and Guerrero-Sarabia I., "Effect of Operating Valve on Stability of Gas-Lift Wells". SPE 97275, 2005, p. 1 - 7.
- 6.- Faruk, C. "Reservoir Formation Damege", University of Oklahoma. Gulf Publishing Company, (2000).
- 7.- Garaicochea F., "Apuntes de Transporte de Hidrocarburos", UNAM, 1985.
- 8.- Herrera Camilo G., Vázquez Román R. y García Sanchéz F., "Uso de Reglas de Mezclado Tipo Wong-Sandler en la Estimación de la formación Incipiente de Hidratos". Revista Méxicana de Ingeniería Química vol. 2 (2003), 117-126.
- 9.- IKoku C.U., "Natural Gas Production Engineering", John Wiley and Sons, NY, 1984.
- 10.- James P. Brill, H. Dale Beggs. "Two-Phase Flow in Pipes". Sixth Edition, January 1998.

- Mohammadi A.H., SPE, and Tohidi, B. SPE, Heriot-Watt U., "Gas Hydrates and Deepwater Operation: Predicting the Hydrate-Free Zone". SPE Europec/EAGE Annual Conference and Exhibition, 12-15 June 2006, Vienna, Austria.
- 12.- Pérez García T. E., "Aplicación de un Modelo Composicional en la Predicción de la Depositación de Parafinas en Campos del Activo Cinco Presidentes", Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería, UNAM, (2008).
- Poblano Romero E., "Estabilidad de Flujo en Pozos con Bombeo Neumático Continuo (BNC)", Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería, UNAM, (2002).
- 14.- Rachford, H. y J. D. Rice, J. Petr. Tech., Sec. 1, p. 19. Octubre 1952
- 15.- Ramírez-Jaramillo E., Lira-Galeana C. and Manero O., "Modeling Asphaltene in Productions Pipeline". Energy & Fuels, 2006, vol. 20, p. 1184 1196.
- Ramírez-Jaramillo E., del Rio J. M. and Lira-Galeana C., "Equations to Predict Precipitation Onset and Bubblepoint Pressures of Asphaltenic Reservoir Fluids". AIChE Journal, 2009, vol. 55, p. 1814 - 1822.
- 17.- Ramírez-Jaramillo E., Lira-Galeana C. and Manero O.. "Modeling Wax Deposition in Pipeline". Petroleum Science and Technology, 2004, vol. 22, p. 821 861.
- 18.- Reistle LE Jr. "Paraffin and Congelating Oil Problem", Bull 348 USBM (1932).
- 19.- Rivera Toledo M., "Especificación de Variables de Diseño, Separadores Flash". Universidad Iberoamericana (2008).
- 20.- Rubio C.J., "Modelo Matemático para Predecir las Condiciones de Formación de Hidratos de Gas Natural", Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería, UNAM, (2002).

- 21.- Salas Munguia J., "Estudio de la Formación de Depósitos de Hidratos en Tuberías que Transportan Hidrocarburos", Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería, UNAM, (2008).
- 22.- Sánchez C. A.; Arturo J. E.; Cárdenas A. C.. "Algoritmo Etapa a Etapa para al Simulación de Cascadas de Extracción en Fase Líquida Aplicando el Modelo de Equilibrio". Revista EIA, ISSN1794-1237, No. 12, p. 39 -58, (2009). Escuela de Ingeniería de Antioquia, Medellín.
- 23.- Scenna N.J., "Modelado, Simulación y Optimización de Proceso Químicos". ISBN: 940-42-00-22-2 (1999). Capítulo IX. p. 345-372.
- 24.- Soto Agüera A., "Operaciones Básicas, Separadores Flash", Universidad Politécnica de Madrid, Departamento de Ingeniería Química (2004).
- 25.- Svensson Ekberg H., "Design of Adiabatic Flash Unit". Department of Chemical Engineering, Lund University.
- 26.- Technical Data Book Petroleum Refining, API, Sixth Edition, April 1997.
- 27.- Zapata González C., Lira Galeana C., Firó Reyes J. y Lucero Aranda F., "Predicción y Control de Depositación de Asfáltenos en Pozos". Subdirección de Exploración y Producción. Instituto Mexicano del Petróleo. 1998.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Edgar René Rangel Germán

Secretario: Dr. Erick Emanuel Luna Rojero

Vocal: Dr. Edgar Ramírez Jaramillo

1^{er} Suplente: M.I. Noel E. Santamaria Guevara

2^{do} Suplente: M.I. Felipe de J. Lucero Aranda

Lugar donde se realizó la tesis: México, D.F.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Edgar Ramírez Jaramillo

FIRMA