



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

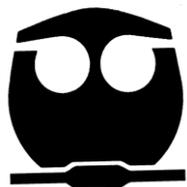
FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE UN MÓDULO COMPUTACIONAL
PARA SIMULAR EXPERIMENTOS PVT DE SISTEMAS
DE GAS Y CONDENSADO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA
JORGE SOLARES RAMÍREZ**



MÉXICO, D.F.

AÑO 2014



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Roberto Enríquez Mendoza
VOCAL: Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda
SECRETARIO: Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Olivera
1^{er} SUPLENTE: M.I. Carolina Bermúdez Salguero
2^o SUPLENTE: Ing. Mario Eduardo Cruz Sánchez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Departamento de Ingeniería Química, División de estudio de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Humberto Hinojosa Gómez

SUSTENTANTE:

Jorge Solares Ramírez

Agradecimientos:

A mi amada esposa, por su apoyo constante y ánimo que me brinda día con día para alcanzar nuevas metas, tanto profesionales como personales.

A mi precioso hijo Eder Saúl, para quien ningún sacrificio es suficiente, que con su luz ha iluminado mi vida y hace mi camino más claro.

A mis padres, que con su amor y enseñanza, han sembrado las virtudes que se necesitan para vivir con anhelo y felicidad, por darme la vida y estar con migo en todo momento.

A mis hermanos, por su apoyo y estar siempre presentes, acompañándome para poderme realizar.

Al Dr. Enrique Bazúa Rueda, por haberme ofrecido su tiempo, valiosos conocimientos, apoyo y asesoría en la elaboración de este trabajo.

Al Dr. Humberto Hinojosa, por su disposición y ayuda en todo momento para la realización del presente trabajo.

A la UNAM por su generosidad y cobijo.

A Grupo SSC, por el apoyo proporcionado para la elaboración de este trabajo.

A todos, gracias.

Jorge Solares Ramírez.



ÍNDICE:

Índice	i
Introducción.	1
Objetivo.	3
Capítulo 1: Caracterización de la fracción pesada.	4
1.1 Caracterización de la fracción pesada del petróleo	4
1.2 Análisis experimental de la fracción C ₇₊ .	5
1.2.1 Destilación TBP.	5
1.2.2 Cromatografía.	7
1.3 Distribución Molar.	7
1.3.1 Método de los intervalos.	9
1.3.2 Método de la cuadratura.	11
1.4 Estimación de las propiedades de inspección.	12
1.4.1 Factores de Caracterización.	12
1.4.1.1 Factor de caracterización de Watson.	12
1.4.1.2 Factor de Aromaticidad de Jacoby.	13
1.4.1.3 Factor de Aromaticidad de Yarborough.	14
1.4.1.4 Factor de Aromaticidad de Søreide.	15
1.4.2 Temperatura Normal de Ebullición.	15
1.5 Propiedades Críticas.	17
1.5.1 Temperatura Crítica.	17
1.5.2 Presión Crítica .	18
1.5.3 Factor Acéntrico.	19
1.5.4 Correlación basada en expansión por medio de perturbaciones.	20
Capítulo 2: Fluidos de yacimiento y Experimentos PVT.	23
Experimentos PVT	25
2.1 Análisis composicional.	26



2.1.1 Muestras del fondo del pozo.	26
2.1.2 Muestras recombinadas.	28
2.2 Experimento de Expansión a Composición Constante.	29
2.3 Experimento de Agotamiento a Volumen Constante.	32
Capítulo 3: Módulo computacional.	35
3.1 Programas para la caracterización de la fracción pesada, descripción.	35
3.2 Reproducción de los experimentos PVT.	37
3.2.1 Subrutina para la envolvente de fases P – T.	38
3.2.2 Subrutina par obtener las propiedades de la envolvente de fases P – T.	40
3.2.3 Algoritmo para la reproducción del experimento de Expansión a Composición Constante.	40
3.2.4 Algoritmo para la reproducción del experimento de Agotamiento a Volumen Constante.	43
3.2.5 Ajuste de la presión de saturación.	45
Capítulo 4: Resultados y discusión de las simulaciones.	46
4.1 Reportes PVT.	46
4.1.1 Reportes de los experimentos CCE y CVD.	48
4.2 Resultados fluido 1.	50
4.2.1 Caracterización de la fracción pesada C_{7+} .	50
4.2.1.1 Simulación de los experimentos PVT.	51
4.2.1.2 Primer ajuste.	54
4.2.1.3 Segundo ajuste.	56
4.2.2 Caracterización de la fracción pesada C_{30+} .	59
4.2.2.1 Simulación de los experimentos PVT.	61
4.2.2.2 Primer ajuste.	63
4.2.2.3 Segundo ajuste.	66
4.2.3 Comparación de la caracterización C_{7+} y C_{30+} .	68
4.3 Resultados fluido 2.	72



4.3.1 Caracterización de la fracción pesada C_{7+} .	72
4.3.1.1 Simulación de los experimentos PVT.	73
4.3.1.2 Primer ajuste.	76
4.3.1.3 Segundo ajuste.	78
4.3.2 Caracterización de la fracción pesada C_{30+} .	81
4.3.2.1 Simulación de los experimentos PVT.	82
4.3.2.2 Primer ajuste.	85
4.3.2.3 Segundo ajuste.	87
4.3.3 Comparación de la caracterización C_{7+} y C_{30+} .	89
4.4 Discusión de los resultados de las simulaciones.	93
Conclusiones.	94
Referencias.	96



INTRODUCCIÓN

En la industria petrolera se realizan estudios para determinar el comportamiento de fases correspondientes al fluido del yacimiento, para el manejo apropiado de los pozos petroleros. La información del comportamiento del fluido es utilizada para evaluar las reservas de un yacimiento, predecir su vida productiva y definir los esquemas óptimos de producción.

La mayoría de los yacimientos de petróleo son explotados mediante una disminución progresiva de la presión con una temperatura de yacimiento prácticamente constante durante el proceso de extracción; como consecuencia, la presión es la principal variable que determina el comportamiento de los fluidos a las condiciones de yacimiento.

Es necesario contar con datos volumétricos confiables, por lo que se realiza una serie de pruebas que simulan los procesos de recuperación de petróleo obtenidos experimentalmente en laboratorios de análisis. Estos experimentos se llevan a cabo variando la presión del fluido con un especial énfasis en la determinación de datos volumétricos, por lo que son llamados experimentos PVT (Presión-Volumen-Temperatura) (Danesh, 2003). No obstante, los datos obtenidos de los experimentos PVT son de poca utilidad sin la existencia de una ecuación de estado (EOS) que los reproduzca razonablemente bien.

El uso de una EOS para predecir el comportamiento de fluidos de yacimientos de petróleo es de importancia fundamental. En forma general, la composición de los fluidos de yacimiento es descrita por un número de componentes conocidos y por una fracción que representa a los componentes más pesados, los cuales pueden ser compuestos orgánicos con naturaleza parafínica, nafténica y/o aromática. Esta fracción es comúnmente denominada *fracción pesada* y su cantidad en un fluido de yacimiento va desde 1 % mol para petróleos ligeros hasta más de 50 % mol para aceites pesados (Craft, 1991). Los pesos moleculares promedio de la fracción pesada pueden variar desde 110 hasta más de 400 (McCain, 1990).

En la práctica, el problema de desconocer la composición química de la fracción pesada e incertidumbre asociada a las propiedades termodinámicas de cada componente que la conforma



puede ser resuelto a través de una caracterización aproximada mediante el uso conjunto de métodos experimentales y matemáticos. Esta caracterización aproximada puede ser agrupada en tres tareas principales (Whitson, 1983):

1. Dividir la fracción pesada en un número definido de fracciones o pseudocomponentes con composiciones molares conocidas.
2. Definir el peso molecular, densidad relativa y punto normal de ebullición para cada pseudocomponente.
3. Estimar las propiedades críticas y factor acéntrico para cada pseudocomponente.

No obstante, las tareas anteriores no garantizan una buena representación de los experimentos PVT, hecho que ocasiona que algunos parámetros de la caracterización estén sujetos a una posterior optimización al comparar los datos de los experimentos PVT con los resultados obtenidos con la EOS y la caracterización de la fracción pesada.

El presente trabajo consta de 4 capítulos, el capítulo 1 se discuten las principales técnicas de caracterización de la fracción pesada. En el capítulo 2 se explica con detalle los principales experimentos PVT llevados a cabo sobre un fluido de yacimiento clasificado como gas y condensado. En el capítulo 3 se describe el módulo computacional para simular dos de los experimentos PVT más importantes, el experimento de Expansión a Composición Constante (CCE - *Constant Composition Expansion*) y el experimento de Agotamiento a Volumen Constante (CVD - *Constant Volume Depletion*). Finalmente, el capítulo 4 muestra información de dos fluidos, los resultados de las caracterizaciones y las simulaciones efectuadas incluyendo una estrategia de ajuste, además de gráficas características de cada experimento PVT y su envolvente de fases.



OBJETIVO

Desarrollar los algoritmos y rutinas para simular los experimentos Expansión a Composición Constante (*Constant Composition Expansion, CCE*) y Agotamiento a Volumen Constante (*Constant Volume Depletion, CVD*) e implementar un procedimiento de ajuste de parámetros de la ecuación de estado de Peng-Robinson para representar los datos experimentales correspondientes a dos fluidos de yacimiento clasificados como gas y condensado.



CAPÍTULO 1

CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PESADA

1.1 Caracterización de la fracción pesada del petróleo.

El cálculo y la predicción del comportamiento de fases y las propiedades de un fluido de yacimiento, requieren el uso de una ecuación de estado (EOS). Como consecuencia, las propiedades críticas, factor acéntrico, peso molecular y los parámetros de interacción binarios (PIB) de todos los componentes de la mezcla son necesarios para efectuar los cálculos numéricos con la ecuación de estado.

Uno de los problemas que existe en la simulación de fluidos de yacimiento es que el petróleo es una mezcla compleja de cientos o quizás miles de compuestos hidrocarburos con diferentes números de carbonos, ramificaciones y formas. Usualmente no se pueden identificar la mayor parte de estos compuestos encontrados y aunque fuese posible, las propiedades críticas y otros parámetros de la ecuación de estado de los componentes más pesados no se conocen con exactitud.

Para resolver este problema en forma práctica se lleva a cabo una caracterización aproximada de los componentes pesados mediante el uso conjunto de métodos matemáticos e información experimental del fluido en cuestión. Cabe destacar que no existe una caracterización única para el fluido de un yacimiento determinado. Por ejemplo, se requieren parámetros y propiedades diferentes para ecuaciones de estado diferentes, por lo tanto se tiene que determinar la calidad de una caracterización específica al comparar las predicciones del comportamiento de fases del fluido en cuestión con datos medidos experimentalmente sobre presión/volumen/temperatura (PVT).

La caracterización de la fracción pesada puede ser dividida en tres tareas principales (Whitson, 1983):

- 1) Dividir la fracción pesada en un número definido de fracciones (pseudocomponentes) con composiciones molares conocidas.
- 2) Definir el peso molecular, densidad relativa y punto de ebullición de cada fracción.



3) Estimar las propiedades críticas y el factor acéntrico de cada fracción.

La cuestión más importante en este sentido es cómo caracterizar la fracción pesada, la cual se denotará con el símbolo C_{7+} , cuando solamente son conocidas la fracción mol ($z_{C_{7+}}$), el peso molecular promedio ($M_{C_{7+}}$) y la densidad relativa ($\gamma_{C_{7+}}$) de la misma. Al hacer referencia a la fracción pesada como C_{7+} indica que ésta fracción agrupa a todos los compuestos que destilan a una temperatura mayor o igual que la del heptano en una destilación TBP (ASTM, 1984). Este símbolo dependerá del nivel de análisis composicional del fluido de yacimiento, de modo que, si el análisis composicional se llevó a cabo hasta los compuestos que destilan en el intervalo del decano al undecano, la fracción pesada será referida con el símbolo C_{11+} y corresponderá a aquella fracción pesada en la que sus constituyentes destilan a una temperatura mayor o igual a la temperatura de ebullición del undecano.

1.2 Análisis experimental de la fracción C_{7+} .

La base más confiable para la caracterización de la fracción C_{7+} son los datos experimentales obtenidos por destilación a alta temperatura o por cromatografía de gases.

La destilación TBP (*true boiling point*) provee los datos clave para la caracterización de C_{7+} , incluyendo cantidades másicas y molares, densidad relativa, peso molecular y punto de ebullición de cada corte de la destilación. Otras propiedades de interés que se pueden medir en cada corte de destilación son la viscosidad e índice de refracción. La destilación simulada por cromatografía de gases requiere muestras más pequeñas que una destilación TBP. Sin embargo, el análisis cromatográfico solamente permite la determinación de la masa de los cortes (Chorn, 1984).

1.2.1 Destilación TBP.

En la destilación TBP, el líquido del tanque de almacenamiento (aceite o condensado) es separado en fracciones o cortes por intervalos de puntos de ebullición, donde el estándar más utilizado es el de los puntos de ebullición de las n-parafinas. El análisis TBP requiere un alto grado de separación, el cual regularmente es controlado mediante el número de etapas teóricas y la relación de reflujo



del aparato utilizado. Las fracciones obtenidas del TBP frecuentemente son tratados como componentes al tener puntos de ebullición y propiedades críticas únicas.

La norma ASTM D-2892 (ASTM, 1984) describe el procedimiento utilizado para análisis TBP de líquidos provenientes del tanque de almacenaje. Esta norma especifica el procedimiento general para la destilación TBP, incluyendo las especificaciones del equipo, relación de reflujo, tamaño de la muestra y los cálculos necesarios para obtener la gráfica de volumen de destilado acumulado contra presión.

Para evitar la descomposición térmica de los hidrocarburos (*cracking*) en la práctica, la destilación empieza a presión atmosférica hasta alcanzar cierta temperatura y continúa la destilación a presión reducida. Las temperaturas de ebullición a presión reducida son convertidas a temperaturas normales de ebullición mediante una correlación de la presión de vapor que se corrige por la presión y la composición química de la fracción.

La masa m_i de cada corte de destilación, se mide directamente durante el análisis TBP, y se convierte a moles n_i , a través un del peso molecular M_i . El volumen de la fracción V_i es calculado a partir de la masa m_i y la densidad ρ_i (o densidad relativa γ_i). El peso molecular M_i se mide por el método de disminución del punto de congelación y la densidad ρ_i mediante un picnómetro o un densímetro. Las propiedades promedio de la fracción C_{7+} están dadas por:

$$M_{C_{7+}} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad \dots (1)$$

$$\rho_{C_{7+}} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N V_i} \quad \dots (2)$$

Donde $\rho_{C_{7+}} = \gamma_{C_{7+}} + \rho_W$ y ρ_W es la densidad del agua a condiciones estándar.



1.2.2 Cromatografía.

La cromatografía de gases y en menor medida la cromatografía de líquidos, son utilizadas para cuantificar la cantidad relativa de los compuestos encontrados en sistemas de gas y aceite. La aplicación más importante de la cromatografía en la caracterización de C_{7+} es la destilación simulada.

La mayor desventaja de la destilación simulada es que los parámetros de cada corte no son determinados directamente, sino que se correlacionan a partir de datos TBP o ser estimados a partir de correlaciones.

1.3 Distribución Molar.

La distribución molar se define como la relación que guardan la fracción mol y el peso molecular; aunque no existe una relación única entre las dos variables. Por ejemplo, los datos de los cortes de una muestra de la fracción C_{7+} destilada en 10 cortes separados por los puntos normales de ebullición de las n-parafinas serán diferentes si se comparan con los datos obtenidos de la muestra si ésta es destilada en cortes constantes de 10% de volumen.

Existen diversos modelos para la distribución molar, donde el modelo de la Distribución Gamma de tres parámetros es un modelo general que ha sido aplicado para describir a dicha distribución (Whitson *et al*, 1989). La función de densidad de probabilidad gamma es:

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp\{-(M - \eta) / \beta\}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad \dots(3)$$

Donde $\Gamma(\alpha)$ es la función gamma y el parámetro β esta dado por:

$$\beta = \frac{M_{C_{7+}} - \eta}{\alpha} \quad \dots(4)$$



Los tres parámetros de la función gamma son: M_{C7+} , α y η . El parámetro clave es α , el cual define la forma de la distribución y η puede ser interpretado como el peso molecular mínimo encontrado en la fracción C_{7+} . En la figura 1 se muestra la forma de la distribución $p(M)$ para distintos valores del parámetro α .

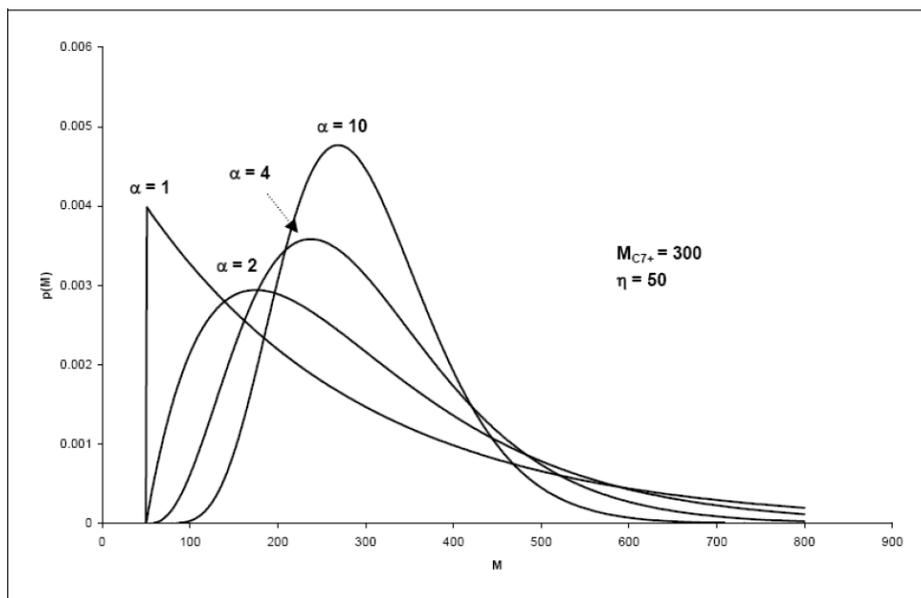


Figura 1. Distribuciones Gamma para diferentes valores del parámetro α .

Por definición, la función gamma está normalizada de modo que el área bajo la curva, integrada desde el valor de η hasta infinito sea igual a la unidad, es decir;

$$\int_{\eta}^{\infty} p(M) dM = 1 \quad \dots(5)$$

La aplicación de esta distribución continua $p(M)$ a la fracción C_{7+} radica al dividir el área bajo la curva en un número definido de secciones, las cuales serán los pseudocomponentes. El área de cada sección será la fracción mol normalizada z_i/z_{C7+} para los límites de pesos moleculares Mb_{i-1} a Mb_i , donde z_i es la fracción mol del pseudocomponente i y z_{C7+} es la fracción mol de la fracción pesada dentro de la mezcla total.



Para llevar a cabo el fraccionamiento del área total bajo la curva en i áreas asociadas y obtener la fracción mol de cada pseudocomponente se utilizan dos enfoques distintos, el método de los intervalos y el método de la cuadratura.

1.3.1 Método de los intervalos.

En el método de intervalos (Whitson y Brule, 2000), consiste en dividir el área bajo la curva en intervalos de peso molecular constantes. Si el área desde η hasta el peso molecular M_{bi} es definida como $P_0(M_b)$, entonces el área de la sección i es $P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})$; esto se muestra gráficamente en la figura 2.

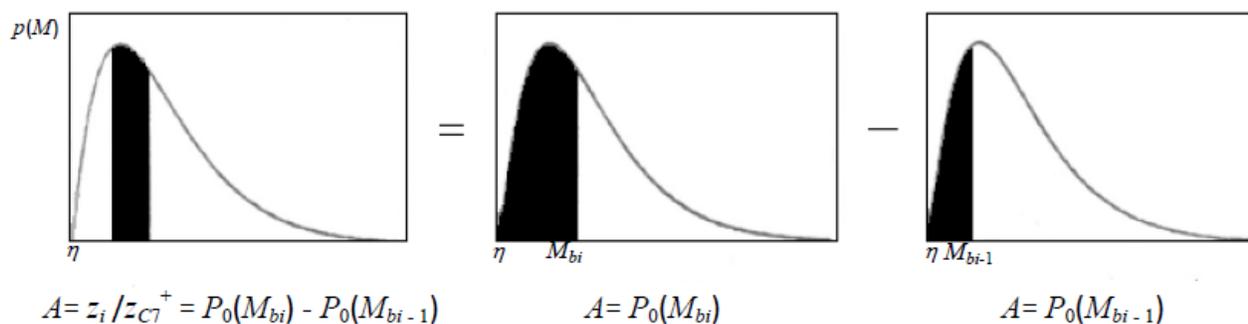


Figura 2. Interpretación gráfica de las áreas bajo la curva de la función de distribución gamma proporcionales a la fracción normalizada.

Entonces, la fracción z_i se puede escribir como:

$$z_i = z_{C7+} [P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})] \quad \dots(6)$$

El peso molecular promedio para cada intervalo se calcula como:

$$M_i = \eta + \alpha\beta \frac{[P_1(M_{bi}) - P_1(M_{bi-1})]}{[P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})]} \quad \dots(7)$$



Donde:

$$P_0 = QS \quad \dots(8)$$

$$P_1 = Q \left(S - \frac{1}{\alpha} \right) \quad \dots(9)$$

Y los parámetros Q y S se calculan como sigue:

$$Q = \frac{\exp(-y)y^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \quad \dots(10)$$

$$S = \sum_{j=0}^{\infty} y_j \left[\prod_{k=0}^j (\alpha + k) \right]^{-1} \quad \dots(11)$$

$$y = \frac{Mb - \eta}{\beta} \quad \dots(12)$$

Para calcular S con la ecuación (11) se utiliza un número suficiente de términos de la sumatoria para obtener un valor apropiado. En este trabajo se encontró que con 25 términos era suficiente. Cuando se selecciona el número de pseudocomponentes N , las ecuaciones (6) a (10) son aplicadas para los primeros $N-1$ pseudocomponentes y el último es calculado de tal forma que M_N y z_N cumplan con las siguientes restricciones:

$$z_{C_{7+}} = \sum_{j=1}^N z_j \quad \dots(13)$$

$$M_{C_{7+}} z_{C_{7+}} = \sum_{j=1}^N M_j z_j \quad \dots(14)$$



1.3.2 Método de la cuadratura.

El método de cuadratura (Whitson *et al*, 1989) emplea la cuadratura Gaussiana para evaluar la integral bajo la curva de la función $p(M)$. Su aplicación se describe a continuación:

a) Especificar el número de pseudocomponentes o fracciones N requeridas y obtener los valores de cuadratura X_i y W_i a partir de tablas matemáticas. Los valores de X_i definen los pesos moleculares de los pseudocomponentes y el peso W_i determina la fracción mol de los pseudocomponentes. Los valores de X_i están entre cero y uno.

b) Especificar los valores de η y α . Cuando no son conocidos para un fluido específico, los valores recomendados son $\eta = 90$ y $\alpha = 1$.

c) Especificar el peso molecular más grande que corresponde a la última fracción. El valor recomendado es $M_N = 2.5M_{C7+}$, y después calcular el término modificado β^* como sigue:

$$\beta^* = \frac{M_N - \eta}{X_N} \quad \dots(15)$$

Este término se utiliza para calcular el peso molecular de cada pseudocomponente.

d) Calcular el parámetro δ :

$$\delta = \exp\left(\frac{\alpha\beta^*}{M_{C7+} - \eta} - 1\right) \quad \dots(16)$$

e) Calcular la fracción mol z_i y el peso molecular promedio de cada pseudocomponente M_i como:

$$z_i = z_{C7+} [W_i f(X_i)] \quad \dots(17)$$

$$M_i = \eta + \beta^* X_i \quad \dots(18)$$



Donde:

$$f(X) = \frac{(X)^{\alpha-1} (1 + \ln \delta)^\alpha}{\Gamma(\alpha) \delta^X} \quad \dots(19)$$

f) Calcular el peso molecular de la fracción pesada a través de la ecuación (14); este valor debe coincidir con el que se utilizó para calcular δ . En caso contrario se modifica el valor de δ hasta que coincida el peso molecular de la fracción pesada de las ecuaciones (14) y (16). Debido a que la cuadratura Gaussiana es un procedimiento aproximado, el valor calculado de M_{C7+} no coincide con el que se tiene de dato de la fracción pesada y habrá un pequeño error que no afecta el procedimiento de caracterización.

1.4 Estimación de las propiedades de Inspección.

La densidad relativa γ_i y la temperatura normal de ebullición (T_{bi}) de los pseudocomponentes obtenidos al seccionar la función $p(M)$ deben ser estimadas en la ausencia de datos TBP experimentales. Estos métodos son sólo aproximados pero ampliamente utilizados.

1.4.1 Factores de Caracterización (Densidad relativa).

Algunos métodos para estimar la densidad relativa y la temperatura normal de ebullición asumen que los factores de caracterización son constantes para la fracción C_{7+} . Estos métodos, a pesar de ser aproximados son ampliamente utilizados.

1.4.1.1 Factor de Caracterización de Watson (K_w).

Este factor también se le conoce como *Universal Oil Products (UOP) Characterization Factor*, y está basado en el punto normal de ebullición (en grados *Rankine*) y la densidad relativa. El factor de Watson también se emplea como parámetro para correlacionar propiedades de fracciones de petróleo, tales como peso molecular, viscosidad, presión de vapor y propiedades críticas. Una



relación aproximada para el factor de Watson (Watson y Nelson, 1935), basada en el peso molecular y densidad relativa es:

$$\gamma_i = 6.0108M_i^{0.17947}K_w^{-1.18241} \quad \dots(20)$$

El valor de K_w debe ser seleccionado de tal forma que la densidad relativa de la fracción C_{7+} calculada con la ecuación (20) sea igual a la experimental.

$$(\gamma_{C_{7+}})_{\text{exp}} = \frac{z_{C_{7+}}M_{C_{7+}}}{\sum_{i=1}^N z_i M_i / \gamma_i} \quad \dots(21)$$

Se requiere del apoyo de un método numérico como Newton – Rapson para encontrar el valor de K_w dada la complejidad de la ecuación (21).

1.4.1.2 Factor de Aromaticidad de Jacoby (Ja).

El factor de aromaticidad de Jacoby (Jacoby y Rzasz, 1952) es una alternativa de caracterización para describir la composición relativa de fracciones de petróleo. El comportamiento de la densidad relativa como función del peso molecular, es similar para el factor de Watson y de Jacoby. Sin embargo, la densidad relativa calculada con el método de Jacoby aumenta más rápidamente a pesos moleculares pequeños y aumenta poco a pesos moleculares altos. Se ha encontrado que esta relación es particularmente buena para fluidos clasificados como gas y condensado (Whitson *et al*, 1989).

La relación para el factor de Jacoby en términos de la densidad relativa es:

$$\gamma_i = 0.8468 - \frac{15.8}{M_i} + Ja \left(0.2456 - \frac{1.77}{M_i} \right) \quad \dots(22)$$



Los primeros dos términos en la ecuación (22), esto es cuando $Ja = 0$, expresan la relación entre la densidad relativa y el peso molecular de las n-parafinas. El factor de Jacoby que satisface la densidad relativa experimental del C_{7+} a través de la ecuación (21) también tiene que ser encontrado mediante un método numérico

1.4.1.3 Factor de Aromaticidad de Yarborough (Ya).

Yarborough (Yarborough, 1978) modificó el factor de aromaticidad de Jacoby para estimar las densidades relativas de las fracciones de petróleo cuando sus fracciones mol y peso molecular son conocidos. Este factor intenta mejorar la correlación de Jacoby al reflejar el carácter nafténico de las fracciones más pesadas. No existe una relación simple para representar este factor (Ya), sin embargo, Whitson (Whitson *et al*, 2000), ha ajustado las curvas propuestas por Yarborough usando la siguiente ecuación:

$$\gamma_i = \exp[A_0 + A_1 i^{-1} + A_2 i + A_3 \ln(i)] \quad \dots(23)$$

Donde i es el número de carbón.

La siguiente tabla contiene las constantes empleadas para la ecuación (23).

Tabla 1. Constantes empleadas para la ecuación de Yarborough.

Ya	A_0	A_1	A_2	A_3
0.0	-7.43855 E-2	-1.72341	1.38058 E-3	-3.34169 E-2
0.1	-4.25800 E-1	-7.00017 E-1	-3.30947 E-5	8.65465 E-2
0.2	-4.47553 E-1	-7.6511 E-1	1.77982 E-4	1.07746 E-1
0.3	-4.39105 E-1	-9.44068 E-1	4.93708 E-4	1.19267 E-1
0.4	-2.73719 E-1	-1.39960	3.80564 E-4	5.92005 E-2
0.6	-7.39412 E-3	-1.97063	5.87273 E-3	-1.67141 E-2
0.8	-3.17618 E-1	-7.78432 E-1	2.58616 E-3	1.08382 E-3



El valor de Y_a que satisface la ecuación (23) tiene que ser encontrado mediante un método numérico. Una técnica de interpolación lineal de la densidad relativa debe ser usada para calcular la densidad relativa para un valor de Y_a que cae entre dos valores del factor Y_a de la tabla 1.

1.4.1.4 Factor de Aromaticidad de Søreide (C_f).

Søreide desarrolló una correlación para la densidad relativa precisa basada en el análisis de 843 curvas de destilación de 68 muestras de C_{7+} (Søreide, 1989). Su correlación es la siguiente:

$$\gamma_i = 0.2855 + C_f (M_i - 66)^{0.13} \quad \dots(24)$$

Para encontrar el valor de C_f que satisface la ecuación (24) es necesario utilizar un método numérico como Newton – Rapson.

1.4.2 Temperatura Normal de Ebullición.

La temperatura normal de ebullición puede ser estimada a partir del peso molecular y la densidad relativa con una de las diversas correlaciones que se muestran a continuación. La T_b para las correlaciones siguientes está en Rankine (R).

Søreide (1989).

Søreide también desarrolló una correlación para la temperatura normal de ebullición basado en 843 curvas TBP de muestras de la fracción C_{7+} de 68 yacimientos. La correlación está dada por:

$$T_b = 1928.3 - (4.695 \times 10^5) M^{-0.03522} \gamma^{3.266} \exp\left(- (4.922 \times 10^{-3}) M - 4.7685\gamma + (3.462 \times 10^{-3}) M\gamma\right) \quad \dots(25)$$


Kesler y Lee (1976).

$$\begin{aligned}
 M = & \left[-12,272.6 + 9,486.4\gamma + (4.6523 - 3.3287\gamma)T_b \right] \\
 & + \left\{ (1 - 0.77084\gamma - 0.02058\gamma^2) \right. \\
 & \times \left[(1.3437 - 720.79T_b^{-1}) * 10^7 \right] T_b^{-1} \left. \right\} \\
 & + \left\{ (1 - 0.080882\gamma + 0.0226\gamma^2) \right. \\
 & \times \left[(1.8828 - 181.98T_b^{-1}) * 10^{12} \right] T_b^{-3} \left. \right\} \quad \dots(26)
 \end{aligned}$$

Riazi y Daubert (1986).

$$M = (4.5673 \times 10^{-5}) T_b^{2.1962} \gamma^{-1.0164} \quad \dots(27)$$

API (1977).

$$M = (2.0438 \times 10^2) T_b^{0.118} \gamma^{1.88} \exp(0.00218T_b - 3.07\gamma) \quad \dots(28)$$

Rao and Bardón (1985).

$$\begin{aligned}
 \ln(M) = & 581.96 T_b^{0.97476} \gamma^{6.51274} \exp\left[(5.43076 \times 10^{-3}) T_b \right. \\
 & \left. - 9.53384\gamma + (1.11056 \times 10^{-3}) T_b \gamma \right] \quad \dots(29)
 \end{aligned}$$

La ecuación (25) es una expresión que proporciona directamente la temperatura de ebullición si se conocen la densidad relativa (γ) y el peso molecular promedio (M) del corte. Las ecuaciones (26) a (29) tienen que ser resueltas para la temperatura de ebullición en términos de M y γ mediante algún método numérico. La correlación recomendada para el cálculo de la temperatura normal de ebullición es la ecuación (25) (Whitson y Brule, 2000).



1.5 Propiedades críticas.

Se deben asignar propiedades críticas a cada pseudocomponente debido a que la temperatura crítica (T_c), la presión crítica (P_c) y el factor acéntrico (ω) de todos los componentes en una mezcla son requeridos para la predicción del comportamiento de fases mediante alguna ecuación de estado. Las propiedades para fracciones de petróleo son determinadas a partir de correlaciones generalizadas en términos de la temperatura de ebullición (T_b), la densidad relativa (γ) o el peso molecular promedio (M). A continuación se presentan las correlaciones más comunes para el cálculo de las propiedades críticas y después se mostrará una correlación basada en una expansión por medio de perturbaciones para calcular todas las propiedades críticas de la fracción de petróleo a partir de una correlación desarrollada para las n-parafinas.

Las unidades de las ecuaciones del resto del capítulo son T_b en R , T_{bF} en $^{\circ}F$, T_c en R y P_c en $psia$. La densidad API es denotada por (γ_{API}) y está relacionada con la densidad relativa (γ) por medio de la siguiente expresión:

$$\gamma_{API} = \frac{141.5}{\gamma} - 131.5 \quad \dots(30)$$

1.5.1 Temperatura Crítica.

La temperatura crítica es tal vez la propiedad crítica mejor correlacionada para fracciones de petróleo y las correlaciones que a continuación se presentan se pueden utilizar para estimar esta propiedad.

Roess (1936).

$$T_c = 645.83 + 1.6667[\gamma(T_{bF} + 100)] - (0.7127 \times 10^{-3})[\gamma(T_{bF} + 100)]^2 \quad \dots(31)$$


Kesler y Lee (1976).

$$T_c = 341.7 + 811\gamma + (0.4244 + 0.1174\gamma)T_b + (0.4669 - 3.2623\gamma) \times 10^5 T_b^{-1} \quad \dots(32)$$

Cavett (1962).

$$\begin{aligned} T_c = & 768.07121 + 1.7133693T_{bF} - (0.10834003 \times 10^{-2})T_{bF}^2 \\ & - (0.89212579 \times 10^{-2})\gamma_{API}T_{bF} + (0.38890584 \times 10^{-6})T_{bF}^3 \\ & - (0.5309492 \times 10^{-5})\gamma_{API}T_{bF}^2 + (0.327116 \times 10^{-7})\gamma_{API}^2T_{bF}^2 \end{aligned} \quad \dots(33)$$

Riazi y Daubert (1980).

$$T_c = 24.27871T_b^{0.58848} \gamma^{0.3596} \quad \dots(34)$$

Nokay (1959).

$$T_c = 19.078T_b^{0.62164} \gamma^{0.2985} \quad \dots(35)$$

1.5.2 Presión Crítica.

A continuación se presentan las principales correlaciones para estimar la presión crítica de las fracciones o pseudocomponentes.

Kesler y Lee (1976).

$$\begin{aligned} \ln(P_c) = & 8.3634 - \frac{0.056}{\gamma} - \left[\left(0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2} \right) \times 10^{-3} \right] T_b \\ & + \left[\left(1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2} \right) \times 10^{-7} \right] T_b^2 - \left[\left(0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma} \right) \times 10^{-10} \right] T_b^3 \end{aligned} \quad \dots(36)$$



Cavett (1962).

$$\begin{aligned} \log(P_c) = & 2.82900406 + (0.94120109 \times 10^{-3})T_{bF} - (0.30474749 \times 10^{-5})T_{bF}^2 \\ & - (0.2087611 \times 10^{-4})\gamma_{API}T_{bF} + (0.15184103 \times 10^{-8})T_{bF}^3 + (0.11047899 \times 10^{-7})\gamma_{API}T_{bF}^2 \\ & - (0.48271599 \times 10^{-7})\gamma_{API}^2T_{bF} + (0.13949619 \times 10^{-9})\gamma_{API}^2T_{bF}^2 \end{aligned} \quad \dots(37)$$

Riazi and Daubert (1980).

$$P_c = (3.12281 \times 10^9)T_b^{-2.3125}\gamma^{2.3201} \quad \dots(38)$$

Las correlaciones anteriores pueden ser utilizadas indistintamente para estimar las propiedades críticas de las fracciones de petróleo para un intervalo de temperatura normal de ebullición desde 600 R hasta aproximadamente 1500 R (Watson y Brule, 2000).

1.5.3 Factor Acéntrico

Pitzer (Pitzer, 1955) definió el factor acéntrico como:

$$\omega = -\log\left(\frac{P_v^*}{P_c}\right) - 1 \quad \dots(39)$$

Donde P_v^* es la presión de vapor a temperatura reducida igual a 0.7 ($T = 0.7 T_c$).

El factor acéntrico proporciona una medida de la pendiente de la curva de presión de vapor desde $Tr = 0.7$ a $Tr = 1.0$. Numéricamente $\omega \approx 0.01$ para metano, $\omega \approx 0.1$ para C_5 y $\omega \approx 0.5$ para C_8 e incrementa hasta valores mayores a 1.0 para fracciones de petróleo más pesadas que C_{25} . La correlación más utilizada para fracciones de petróleo (Watson y Brule, 2000) es la de Lee y Kesler (Lee y Kesler, 1975).



Para $T_{br} = T_b / T_c < 0.8$:

$$\varpi = \frac{-\ln\left(\frac{P_c}{14.7}\right) + A_1 + A_2 T_{br}^{-1} + A_3 \ln(T_{br}) + A_4 T_{br}^6}{A_5 + A_6 T_{br}^{-1} + A_7 \ln(T_{br}) + A_8 T_{br}^6} \quad \dots(40)$$

Donde $A_1 = -5.92714$, $A_2 = 6.09648$, $A_3 = 1.28862$, $A_4 = -0.169347$,

$A_5 = 15.2518$, $A_6 = -15.6875$, $A_7 = -13.4721$, $A_8 = 0.43577$

Para $T_{br} = T_b / T_c > 0.8$ ¹⁴:

$$\varpi = -7.904 + 0.1352K_w - 0.007465K_w^2 + 8.359T_{br} + (1.408 - 0.01063K_w)T_{br}^{-1} \quad \dots(41)$$

La correlación para $T_{br} = T_b / T_c > 0.8$ fue desarrollada específicamente para fracciones de petróleo, mientras que la correlación para $T_{br} = T_b / T_c < 0.8$ está basada en una correlación para la presión de vapor de compuestos puros.

1.5.4 Correlación basada en expansión por medio de perturbaciones.

El segundo enfoque para calcular las propiedades críticas consiste en desarrollar una serie de correlaciones para las propiedades que necesitan ser calculadas (T_c y P_c). Estas correlaciones tienen su origen en el uso de expansiones por medio de perturbaciones, donde inicialmente se correlacionan la temperatura crítica y la densidad relativa de la parafina con el mismo punto de ebullición del pseudocomponente para posteriormente calcular las propiedades del pseudocomponente a través de los métodos perturbativos (Twu, 1984). Se presentan primero las correlaciones para las n-parafinas y después para las fracciones de petróleo.

Correlaciones para las n-parafinas: Las propiedades de las n-parafinas están correlacionadas con la temperatura normal de ebullición (T_b) a través de las siguientes expresiones:



$$T_{cP} = T_b \left[0.533272 + (1.191017 \times 10^{-3}) T_b + (0.779681 \times 10^{-7}) T_b^2 - (0.284376 \times 10^{-10}) T_b^3 + \frac{(0.959468 \times 10^2)}{(0.01 T_b)^{13}} \right] \quad \dots(42)$$

$$P_{cP} = (3.83354 + 1.19629 + 34.8888\alpha + 36.1952\alpha^2 + 104.193\alpha^4)^2 \quad \dots(43)$$

$$v_{cP} = \left[1 - (0.419869 - 0.505839\alpha - 1.56436\alpha^3 - 9481.7\alpha^{14}) \right]^8 \quad \dots(44)$$

$$\gamma_P = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12} \quad \dots(45)$$

Donde el subíndice P hace referencia a las propiedades de las n-parafinas y:

$$\alpha = 1 - \frac{T_b}{T_{cP}} \quad \dots(46)$$

Correlaciones para las fracciones de petróleo: Las propiedades de cualquier fracción de petróleo son estimadas al ajustar la propiedad de la n-parafina con la misma temperatura normal de ebullición con las siguientes expresiones:

$$T_c = T_{cP} \left(\frac{1 + 2f_T}{1 - 2f_T} \right)^2 \quad \dots(47)$$

$$f_T = \Delta\gamma_T \left[\frac{-0.362456}{T_b^{0.5}} + \left(0.0398285 - \frac{0.948125}{T_b^{0.5}} \right) \Delta\gamma_T \right] \quad \dots(48)$$

$$\Delta\gamma_T = \exp[5(\gamma_P - \gamma)] - 1 \quad \dots(49)$$



$$v_c = v_{cP} \left(\frac{1 + 2f_V}{1 - 2f_V} \right)^2 \quad \dots(50)$$

$$f_V = \Delta\gamma_V \left[\frac{0.466590}{T_b^{0.5}} + \left(-0.182421 + \frac{3.01721}{T_b^{0.5}} \right) \Delta\gamma_V \right] \quad \dots(51)$$

$$\Delta\gamma_V = \exp[4(\gamma_P^2 - \gamma^2)] - 1 \quad \dots(52)$$

$$P_c = P_{cP} \left(\frac{T_c}{T_{cP}} \right) \left(\frac{v_{cP}}{v_c} \right) \left(\frac{1 + 2f_P}{1 - 2f_P} \right)^2 \quad \dots(53)$$

$$f_P = \Delta\gamma_P \left[\left(2.56262 - \frac{46.1955}{T_b^{0.5}} - 0.00127885T_b \right) + \left(-11.4277 + \frac{252.14}{T_b^{0.5}} - 0.00230535T_b \right) \Delta\gamma_P \right] \quad \dots(54)$$

$$\Delta\gamma_P = \exp[0.5(\gamma_P - \gamma)] - 1 \quad \dots(55)$$

Twu (Twu, 1984) asegura que sus correlaciones son válidas para C_6 hasta C_{100} , aunque las propiedades de compuestos tan pesados son aproximados porque los datos experimentales para n-parafinas más pesadas que C_{45} no están reportadas.



CAPÍTULO 2

FLUIDOS DE YACIMIENTO Y EXPERIMENTOS PVT

Los fluidos de yacimientos de petróleo son mezclas de gas y aceite que ocurren de manera natural y que existen en el yacimiento a temperaturas y presiones elevadas. Las composiciones de estos fluidos típicamente incluyen cientos o miles de compuestos, primordialmente hidrocarburos, y algunos compuestos inorgánicos, como CO_2 y H_2S . Las propiedades físicas de estas mezclas dependen primariamente de la composición y las condiciones de temperatura y presión. La temperatura del yacimiento usualmente puede considerarse como constante para un yacimiento dado o ser poco dependiente de la profundidad. A medida que el aceite y el gas se producen, la presión del yacimiento disminuye y la mezcla de hidrocarburos remanente puede cambiar en composición y por consecuencia de propiedades volumétricas y de comportamiento de fases (Abramowitz, 1972).

Los fluidos del yacimiento se pueden clasificar, dependiendo de su comportamiento de fases, en:

- ✓ Mezclas de gas natural.
- ✓ Mezclas de gas y condensado.
- ✓ Mezclas cercanas al crítico o aceites volátiles.
- ✓ Aceites negros.

Los tipos de fluidos se distinguen por la localización de la temperatura crítica de la mezcla en relación a la temperatura del yacimiento. Esto es ilustrado en la *figura 3*. Durante la etapa de producción de un yacimiento, la temperatura permanece aproximadamente constante a la temperatura del yacimiento inicial T_{yac} , mientras que la presión disminuye como resultado de la remoción de material del yacimiento. Para un gas natural, el decremento en la presión no tiene impacto en el número de fases. El gas permanecerá como una sola fase a toda presión. Para un gas y condensado, un decremento en la presión llevará en un momento dado a la formación de una segunda fase. Esto ocurre cuando la presión alcanza la línea de puntos de rocío a la temperatura T_{yac} . La segunda fase será una fase líquida, con una mayor densidad que la fase original.

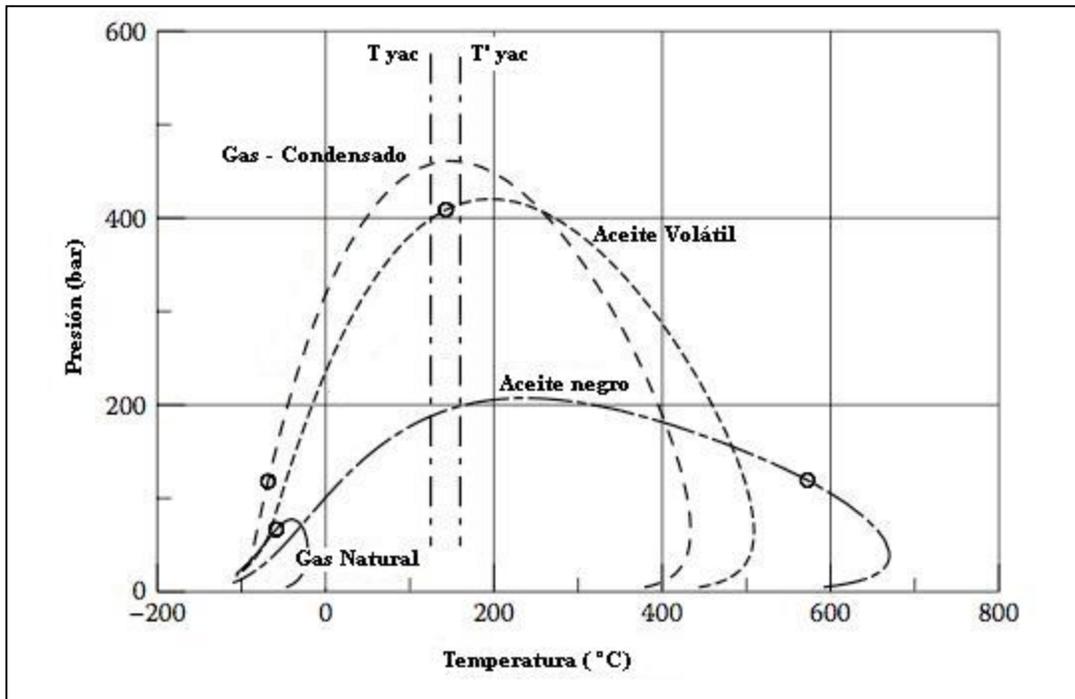


Figura 3. Envolturas de fase para varios tipos de fluido de yacimiento.

Símbolo O – Punto Crítico Líquido – Vapor.

Para una mezcla cerca del punto crítico, un decremento en presión también llevará a la formación de una segunda fase. Si la temperatura es T_{yac} como en la figura 3, la segunda fase será un gas, porque el punto en el cuál se alcanza la envoltura de fases se encuentra sobre la línea de puntos de burbuja; esto es, a la izquierda de la temperatura crítica. Tal mezcla se clasificará como un aceite volátil. En caso de que la temperatura de la mezcla fuera ligeramente mayor, indicada por T'_{yac} en la figura 3, la entrada a la región de dos fases es en la línea de puntos de rocío, a la derecha de la temperatura crítica, y la mezcla sería clasificada como una mezcla de gas y condensado. Los fluidos cerca del punto crítico son mezclas con temperaturas críticas muy cercanas a la temperatura del yacimiento.

Finalmente, con aceites negros, la entrada a la región de dos fases a la temperatura del yacimiento siempre toma lugar en un punto de burbuja y la nueva fase que se forma es un gas.



EXPERIMENTOS PVT

Los experimentos PVT están diseñados para estudiar y cuantificar el comportamiento de fases y las propiedades de un fluido de yacimiento a condiciones de explotación simuladas. Los experimentos PVT son los siguientes:

1. Análisis composicional.
2. Expansión a Composición Constante (*Constant Composition Expansion, CCE*).
3. Expansión de Liberación Diferencial (*Differential Liberation Expansion, DLE*).
4. Agotamiento a Volumen Constante (*Constant Volume Depletion, CVD*).
5. Análisis de Inyección de Gas.
6. Separación multietapa.

Para fines de este trabajo, únicamente mencionaremos los conceptos de los experimentos de análisis composicional, expansión a composición constante y agotamiento a volumen constante

Dependiendo del tipo de fluido de interés, éste es sometido a uno o varios experimentos PVT. La tabla 2 muestra los experimentos realizados para muestras de aceite y de gas – condensado.

Tabla 2. Análisis de laboratorio para sistemas de aceite o de gas –condensado.

S – Estándar, O – Opcional, N – No se lleva a cabo.

<i>Análisis de Laboratorio</i>	<i>Aceite</i>	<i>Gas – Condensado</i>
Muestra de fondo de pozo	S	O
Composición Recombinada	O	S
Destilación TBP de C7+	O	O
Destilación Simulada de C7+	O	O
Expansión a Composición Constante	S	S
Separación multietapa	S	O
Expansión de Liberación Diferencial	S	N
Agotamiento a Volumen Constante	O	S
Análisis de Inyección de Gas	O	O



2.1 Análisis composicional.

Los estudios PVT usualmente están basados en una o más muestras tomadas durante una prueba de producción. Las muestras del fondo del pozo (*Bottomhole samples*) pueden ser obtenidas a través de un contenedor de alta presión durante el período inicial de producción o en una prueba de producción. Alternativamente, muestras del separador pueden ser tomadas durante la producción. Las muestras del fondo del pozo es el método preferido para los yacimientos de aceite volátil, mientras que las muestras recombinadas son tradicionalmente usadas para yacimientos de gas y condensado (API, 1966).

2.1.1 Muestras del fondo del pozo.

La tabla 3 muestra el reporte típico de la composición de un aceite de yacimiento donde la densidad relativa y el peso molecular promedio de la fracción pesada C_{7+} también son reportadas. En el reporte de ejemplo, la composición está dada en % mol y en % peso.

Tabla 3. Reporte típico de la composición de una muestra de aceite del fondo de un pozo.

<i>Componente</i>	<i>% mol</i>	<i>% wt</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>	<i>Peso Molecular</i>
H ₂ S	-----	-----		
CO ₂	0.91	0.43		
N ₂	0.16	0.05		
Metano	36.47	6.24		
Etano	9.67	3.10		
Propano	6.95	3.27		
i-Butano	1.44	0.89		
n-Butano	3.93	2.44		
i-Pentano	1.44	1.11		
n-Pentano	1.41	1.09		
Hexano	4.33	3.97		
Heptanos +	33.29	77.41	0.8515	218
Total	100.00	100.00		



Experimentalmente, la composición de una muestra de aceite obtenida del fondo del pozo es determinada siguiendo los pasos que a continuación se indican:

1. Llevar la muestra a condiciones atmosféricas.
2. Medir los volúmenes del aceite (V_o^-) y gas (V_g^-) a condiciones de superficie.
3. Determinar las fracciones peso del gas y aceite (w_{oi}^- y w_{gi}^-) con cromatografía de gases.
4. Medir el peso molecular (M_o^-) y la densidad relativa (ρ_o^-) del aceite a condiciones de superficie.
5. Convertir las fracciones peso (w_{oi}^- y w_{gi}^-) a fracciones mol (x_{oi}^- y y_{gi}^-).
6. Recombinar matemáticamente las fracciones mol (x_{oi}^- y y_{gi}^-) para calcular la composición de la muestra del pozo (z_i).

En la figura 4 se ilustra el procedimiento experimental para el análisis de la muestra de fondo de un pozo. En esta y figuras subsecuentes, la región gris representa el aceite líquido, mientras que la región clara representa el gas. La densidad relativa del aceite es obtenida con un densitómetro, mientras que el peso molecular promedio es obtenido con una prueba de decremento en el punto de congelación de un solvente. También es calculada la relación gas/aceite del fluido de yacimiento (R_s), el cual indica el volumen de gas liberado a condiciones estándar por volumen de aceite; usualmente es reportado en unidades de *SCF/bbl* (pies cúbicos estándar de gas por barril de aceite). Esta relación se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$R_s = \frac{V_g^-}{V_o^-} \quad \dots(56)$$

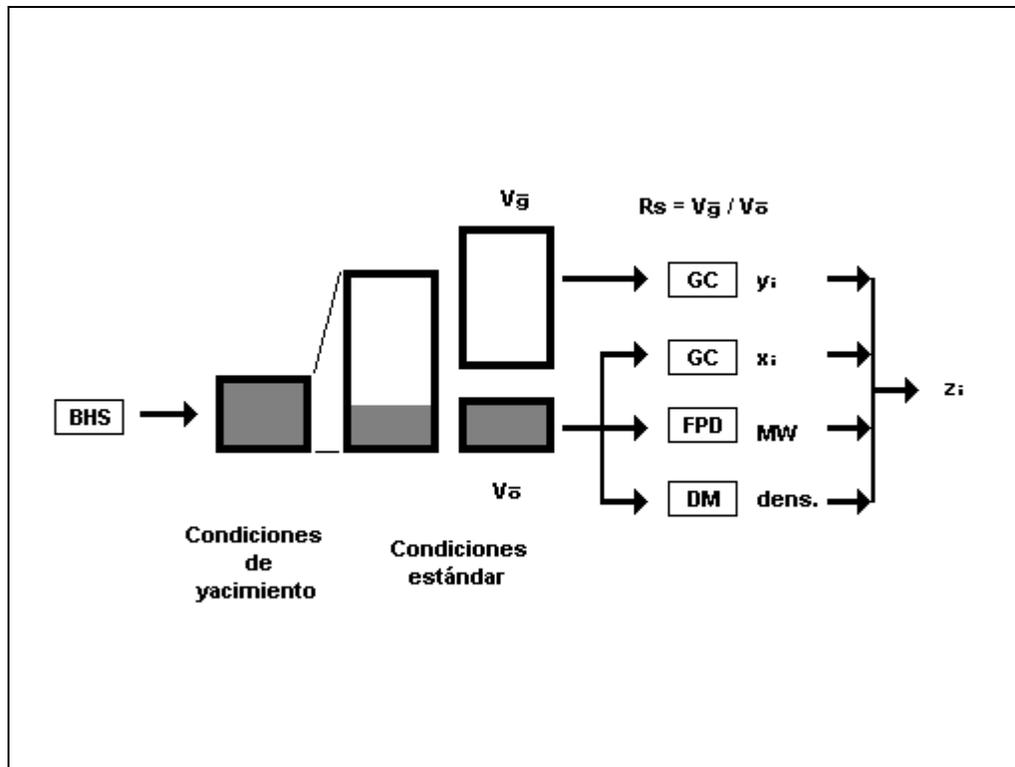


Figura 4. Procedimiento para recombinar la muestra del fondo de pozo o del separador de una etapa para obtener la composición global de la muestra.

BHS: Muestra del fondo de yacimiento, ***GC***: Cromatografía de gases, ***FDP***: Depresión del punto de congelación, ***DM***: Determinación de densidad.

2.1.2 Muestras recombinadas.

La composición del aceite del separador se obtiene usando el mismo procedimiento que se emplea para las muestras del fondo de un pozo, el cual consiste en llevar el aceite del separador a condiciones estándar, medir las propiedades y las composiciones del aceite y gas resultantes y recombinar estas composiciones para dar la composición del aceite del separador.

El gas del separador es analizado directamente con cromatografía de gases, lo cual determina las composiciones del gas en fracción peso. Estas fracciones peso son convertidas a fracción mol usando pesos moleculares apropiados. La tabla 4 muestra los resultados típicos de la composición del separador para un sistema de gas y condensado (Whitson y Brule, 2000).



Tabla 4. Resultados composicionales para el líquido y el gas obtenidos del separador, así como su composición global (recombinada).

<i>Componente</i>	<i>Líquido del Separador % mol</i>	<i>Gas del Separador % mol</i>	<i>Composición Global % mol</i>
CO ₂	Trazas	0.22	0.18
N ₂	Trazas	0.16	0.13
Metano	7.78	75.31	61.92
Etano	10.02	15.08	14.08
Propano	15.08	6.68	8.35
i-Butano	2.77	0.52	0.97
n-Butano	11.39	1.44	3.41
i-Pentano	3.52	0.18	0.84
n-Pentano	6.50	0.24	1.48
Hexano	8.61	0.11	1.79
Heptanos +	34.33	0.06	6.85
Total	100.00	100.00	100.00

2.2 Expansión a composición constante. (*Constant Composition Expansion, CCE*).

El experimento CCE está diseñado determinar la presión de burbuja y especialmente el comportamiento volumétrico a presiones por debajo del punto de burbuja para yacimientos de aceite volátil y de gas y condensado.

La figura 5 ilustra el procedimiento para llevar a cabo el experimento CCE, el cual inicia cuando una celda es llenada con una masa conocida de fluido y después es llevada a una presión apenas por arriba de la presión de yacimiento, asegurando que el fluido esté en la zona de una fase (Whitson y Brule, 2000). La temperatura del sistema es mantenida constante e igual a la temperatura del yacimiento.

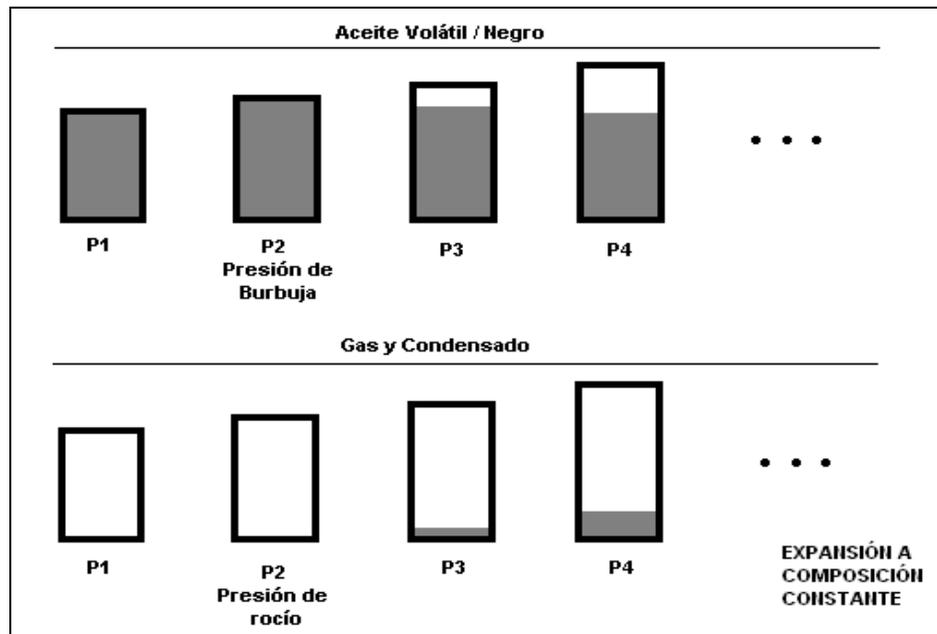


Figura 5. Descripción de un experimento CCE para un Aceite y para Gas y Condensado.

A medida que la presión disminuye, se mide el volumen del aceite o del aceite más el gas liberado. El fluido es agitado a cada presión mediante una rotación de la celda para evitar el fenómeno de sobre-saturación o equilibrio meta estable, donde la mezcla permanece como una sola fase aunque debería existir en dos fases (Peng, 1976). En algunos casos, la sobre-saturación ocurre de 3 a 7 bar debajo del punto de burbuja. Al agitar la mezcla a cada nueva presión, la condición de sobre-saturación es evitada, además de permitir una determinación más precisa del punto de burbuja.

Justo debajo del punto de burbuja, el volumen medido aumentará más rápidamente porque el gas es liberado del aceite, lo que aumenta la compresibilidad de todo el sistema. El volumen total V_t , es medido después de que la mezcla de dos fases ha llegado al equilibrio. La presión es disminuida en etapas que varían de 5 a 200 psí, donde el equilibrio es obtenido a cada presión. Cuando la presión menor es alcanzada, el volumen total es de tres a cinco veces el volumen del punto de burbuja.

Para un aceite negro (aquel sistema en el que la temperatura del yacimiento es mucho menor que la temperatura crítica de la mezcla), la discontinuidad en la tendencia del volumen en función de la presión a la presión de burbuja es muy marcada y puede ser leída gráficamente. Los aceites volátiles no presentan una discontinuidad clara porque la compresibilidad del aceite es similar a la



compresibilidad del sistema en dos fases. Este hecho impide la determinación del punto de burbuja en una celda sin mirilla. En su lugar se usa una celda con mirilla y la saturación es determinada visualmente cuando aparece la primera burbuja.

Los datos reportados incluyen la presión de burbuja P_b , la densidad del punto de burbuja ρ_{ob} o el volumen específico v_{ob} y la compresibilidad isotérmica c . Los volúmenes totales son reportados relativos al volumen del punto de burbuja, lo que se conoce como volumen relativo V_r del sistema, esto es:

$$V_r = \frac{V_T}{V_{ob}} \quad \dots(57)$$

Donde V_T es el volumen total del aceite o del aceite mas el gas liberado, V_{ob} es el volumen del aceite en el punto de burbuja. La compresibilidad isotérmica es reportada para intervalos de presiones por arriba del punto de burbuja, y es calculada como:

$$c = -\frac{1}{V_r} \left(\frac{\partial V_r}{\partial P} \right)_T; \quad P > P_b \quad \dots(58)$$

Los volúmenes totales para presiones menores a la presión de burbuja pueden ser correlacionados por la función Y , definida como:

$$Y = \frac{P_b - P}{P(V_r - 1)}; \quad P < P_b \quad \dots(59)$$

Si los datos experimentales son de buena calidad, la gráfica de la función Y en función de la presión debe presentar una tendencia lineal. Los datos CCE para gas y condensado incluyen el volumen total relativo V_t , (definido como el volumen de gas o gas más aceite dividido por el volumen en el punto de rocío) y los factores de compresibilidad (para presiones mayores a la presión de rocío). La mayoría de los experimentos CCE se llevan a cabo en una celda con mirilla para sistemas de gas y condensado. Adicionalmente el volumen del aceite relativo (V_{or}) puede ser reportado a presiones menores a la presión de rocío.



2.3 Agotamiento a Volumen Constante. (*Constant Volume Depletion, CVD*).

El experimento CVD está diseñado para proveer datos volumétricos y composicionales para yacimientos de aceite volátil y de gas y condensado que son explotados mediante la disminución de la presión. La figura 6 muestra el procedimiento de un experimento CVD para un gas y condensado (Whitson y Brule, 2000).

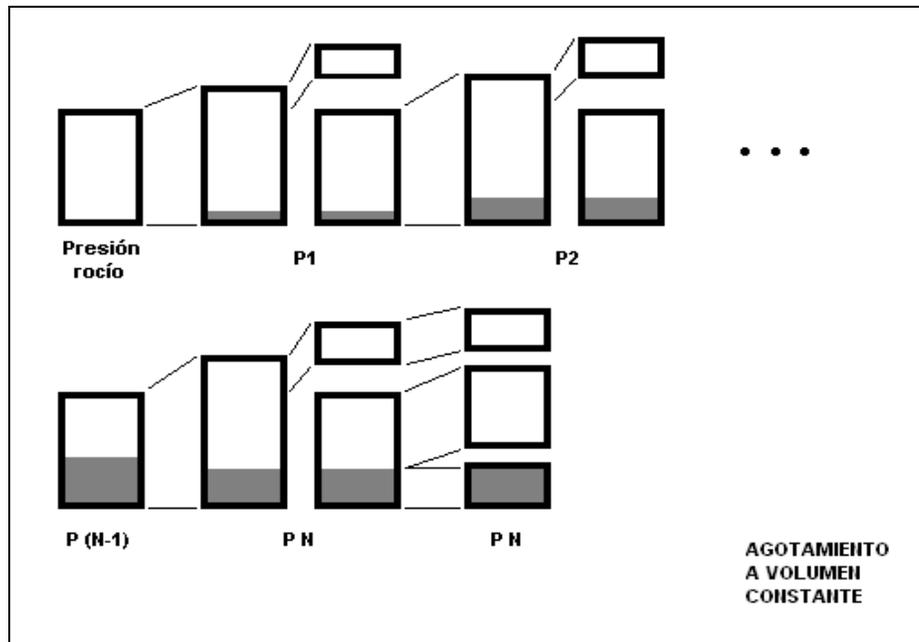


Figura 6. Descripción del experimento CVD para un gas y condensado.

Este experimento genera datos que pueden ser usados directamente por el ingeniero de yacimientos, los cuales incluyen la composición del fluido en función de la presión y la saturación promedio del aceite en el yacimiento (condensación retrógrada y revaporización) que ocurre durante la disminución de la presión del yacimiento.

Inicialmente la presión de rocío P_d , o la presión de burbuja P_b se determina visualmente y el volumen de la celda se mide a las condiciones de saturación. La presión se reduce de 800 a 300 psi, y usualmente en cantidades menores (50 a 250 psi), justo por debajo de la presión de saturación para sistemas más volátiles. La celda se agita hasta que se alcanza el equilibrio y se miden los



volúmenes de aceite y gas (V_o , V_g) respectivamente. A presión constante, una cantidad de gas ΔV_g se retira para igualar el volumen de la celda con el volumen medido a la presión de saturación.

En el laboratorio el gas que fue retirado de la celda se lleva a condiciones atmosféricas, donde la cantidad de gas y condensado que se generan a partir del gas removido se miden. Las composiciones de las dos fases y_g y x_o se determinan así como los volúmenes ΔV_o y ΔV_g , las densidades ρ_o , ρ_g y el peso molecular del aceite M_o , todos a condiciones de superficie. A partir de estas cantidades se calculan los moles de gas removidos Δn_g :

$$\Delta n_g = \frac{\Delta V_o \rho_o}{M_o} + \frac{\Delta V_g}{379} \quad \dots(60)$$

Estos datos se reportan como la producción acumulada n_p , relativa a los moles iniciales del fluido dentro de la celda n , la cual es calculada como sigue:

$$\left(\frac{n_p}{n} \right)_k = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^k (\Delta n_g)_j \quad \dots(61)$$

En la ecuación (61), el subíndice $j = 1$ corresponde a la presión de saturación y $(\Delta n_g)_1 = 0$; esto significa que para llegar a la presión de saturación no se retira material de la celda, si no que la presión se disminuye mediante un aumento progresivo del volumen hasta que se llega a la presión de rocío P_d . Las composiciones y_g y x_o (condiciones de superficie) del gas removido así como sus propiedades, no son reportadas directamente, sino que son recombinadas para dar la composición del gas removido de la celda (y_i), que es la misma del gas remanente en la celda.

Si se conocen los moles de gas removidos y el volumen que ocupaban como una fase a una presión dada, se puede calcular el factor de compresibilidad z del gas de la celda como:

$$Z = \frac{P \Delta V_g}{\Delta n_g RT} \quad \dots(62)$$



En la figura 7 se muestra el comportamiento típico de la producción acumulada en función de la presión de un experimento CVD, para un sistema clasificado como gas y condensado.

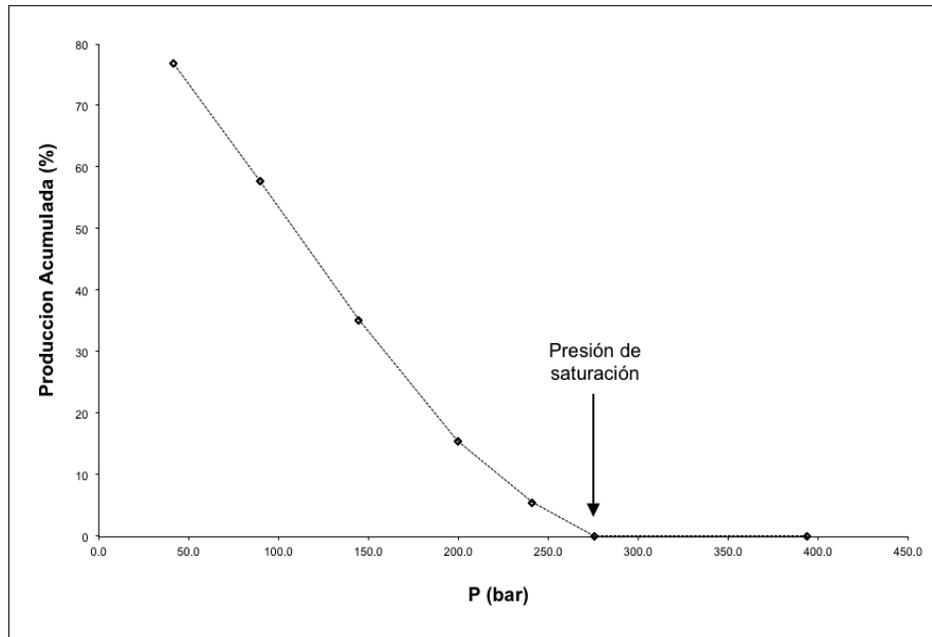


Figura 7. Gráfica típica de la producción acumulada contra la presión para un sistema de gas y condensado.

Se puede observar que a presiones altas, la producción se mantiene en cero porque la presión disminuye debido a un incremento en el volumen del sistema. Esta tendencia se mantiene hasta que el sistema llega a la saturación y a partir de esta presión, la producción acumulada aumentará porque después de cada expansión se retira el gas necesario para regresar el volumen del sistema al volumen en la saturación. Al final del experimento, se habrán retirado casi el 80% de los moles iniciales que fueron cargados en la celda.



CAPÍTULO 3

MÓDULO COMPUTACIONAL

El módulo computacional presentado sirve como instrumento de cálculo para poder caracterizar la fracción pesada a partir de sus propiedades promedio y para simular dos de los experimentos PVT de un fluido de yacimiento. El módulo contiene los siguientes programas:

1. Programas para la caracterización de la fracción pesada (Hinojosa-Gómez, 2006).
2. Programa de simulación del experimento de Expansión a Composición Constante. (*Constant Composition Expansion, CCE*).
3. Programa de simulación del experimento de Agotamiento a Volumen Constante. (*Constant Volume Depletion, CVD*).

Se programaron las rutinas 2 y 3 en lenguaje FORTRAN® con la interfaz de Microsoft Developer Studio 97®, Professional Edition 5.0®.

3.1 Programas para la caracterización de la fracción pesada, descripción.

Este programa permite desdoblar o dividir la fracción pesada en un número definido de pseudocomponentes n , además de estimar las propiedades críticas de cada uno de ellos mediante un menú de correlaciones, las cuales son elegidas por el usuario durante la ejecución del programa.

Para la ejecución del programa se requiere el valor del peso molecular promedio, densidad relativa y fracción mol de la fracción pesada, esta información se obtiene a través de un análisis composicional del fluido de yacimiento de interés. Se requiere además de los parámetros α (determina la forma de la función de distribución) y η (indica el peso molecular mínimo presente en la fracción pesada) que pueden ser obtenidos a partir de una destilación TBP de la fracción pesada (Whitson, 2000). Cuando estos datos no están disponibles, los valores recomendados para realizar la caracterización son 1.0 y 90.0 respectivamente (Whitson, 1989).

El siguiente diagrama muestra el flujo del programa para caracterizar la fracción pesada (Hinojosa-Gómez, 2006):

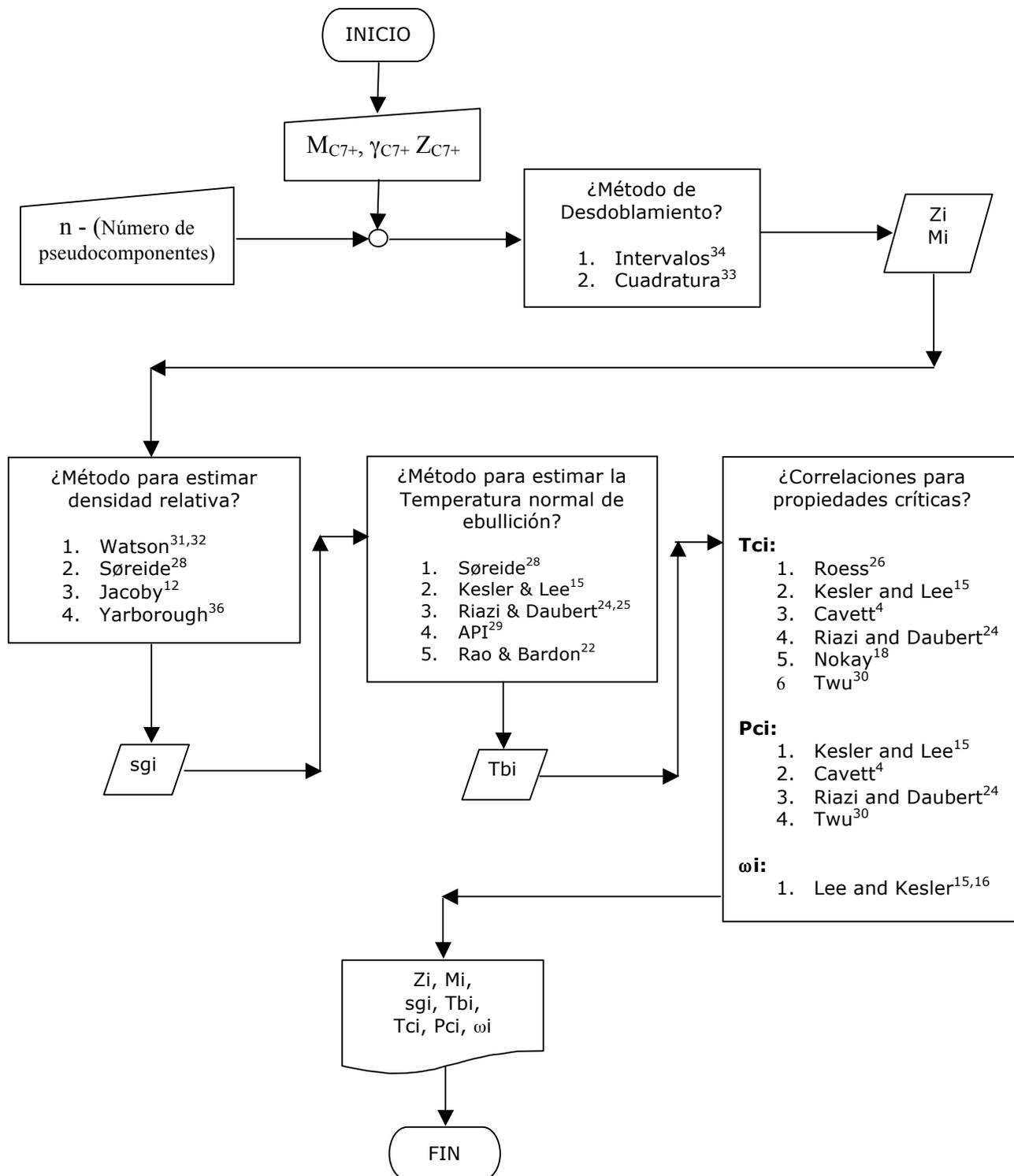


Diagrama 1. Diagrama de flujo del programa para caracterizarla fracción pesada.



Para fines de este trabajo, se realizaron dos tipos de caracterizaciones para los fluidos de yacimiento estudiados, la primera caracterización se empleó la fracción pesada C_{7+} dividiéndola en 5 pseudocomponentes, para la segunda caracterización se empleó la fracción pesada C_{30+} dividiéndola en 3 pseudocomponentes respectivamente, en donde se utilizó el método de la cuadratura (Whitson, 1989).

La densidad relativa y la temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente se calcularon con el método de Søreide (C_f) (Søreide, 1989). La temperatura crítica y presión crítica de cada pseudocomponente se han calculado utilizando el método de Lee y Kesler (Lee, 1975, Kesler, 1976) y el factor acéntrico se ha ajustado a la temperatura normal de ebullición

3.2 Reproducción de los experimentos PVT

Los experimentos PVT están diseñados para obtener datos sobre el comportamiento composicional y de fases de un fluido de yacimiento. Estas características son las que permiten el uso de las ecuaciones de estado para simular los experimentos PVT, de las cuales se ha seleccionado la ecuación cúbica de estado de Peng – Robinson (Peng, 1976), con la regla de mezclado de Van der Waals de un parámetro como ecuación de trabajo (Bazúa-Rueda, 1994).

Las rutinas de los experimentos PVT hacen uso de dos subrutinas preliminares antes de simular el experimento como tal. Estas subrutinas permiten conocer la forma de la envolvente de fases P – T, el valor de la temperatura máxima a la cual existe equilibrio Líquido – Vapor (Cricondenterma), así como la presión de saturación y el volumen molar a la temperatura de yacimiento. Toda esta información ofrece estabilidad a los cálculos. Las subrutinas son las siguientes:

1. Subrutina para la construcción de la envolvente de fases P – T.
2. Subrutina para obtener las propiedades de la envolvente de fases P – T.



3.2.1 Subrutina para la envolvente de fases P – T.

La primera subrutina que es usada por la simulación de cada uno de los experimentos PVT es la envolvente de fases P – T, donde se realiza el cálculo de puntos de burbuja o de rocío, según sea el caso. La estrategia implementada para construir la envolvente de fases es la siguiente: la rutina establece una presión inicial de 0.5 bar, a la cual realiza un cálculo de temperatura de burbuja o rocío. Posteriormente incrementa la temperatura con un paso definido de 3 K y realiza un cálculo de presión de burbuja o rocío, después incrementa la presión con un paso de 3 bar y realiza un cálculo de temperatura de burbuja o rocío.

Con los últimos dos puntos evalúa el valor absoluto de la pendiente $\Delta P/\Delta T$ y dependiendo de su magnitud, asignará el siguiente cálculo de equilibrio, es decir, incrementará o disminuirá la temperatura para calcular la presión o incrementará o disminuirá la presión para calcular la temperatura. Cuando el valor absoluto de la pendiente es menor a 0.5, la presión cambiará poco con respecto a la temperatura; en este caso incrementa o disminuye la temperatura y calcula la presión. Cuando el valor absoluto de la pendiente es mayor a 0.5, la presión de cambiará considerablemente con respecto a la temperatura; en este caso incrementa o disminuye la presión y se calcula la temperatura. El criterio para detener la construcción de la línea de puntos de burbuja está definido como:

$$\sum_{i=1}^{nc} abs(y_i - x_i) \leq \varepsilon \quad \dots(63)$$

Cuando la suma del valor absoluto de la diferencia de composiciones entre el líquido y del vapor es menor a una tolerancia ε (valor = 0.1), el programa asume que la línea de puntos de burbuja o de rocío está lo suficientemente cerca del punto crítico y detiene el proceso iterativo.

Esta tolerancia permite que las líneas de puntos de burbuja y de rocío se aproximen al punto crítico sin comprometer la estabilidad de las rutinas de cálculo de equilibrio. Una tolerancia menor permitiría que las líneas de puntos de burbuja y de rocío se aproximasen más al punto crítico, pero las rutinas de cálculo podrían volverse inestables.



El siguiente diagrama muestra el desarrollo de la subrutina de la envolvente de fases P – T:

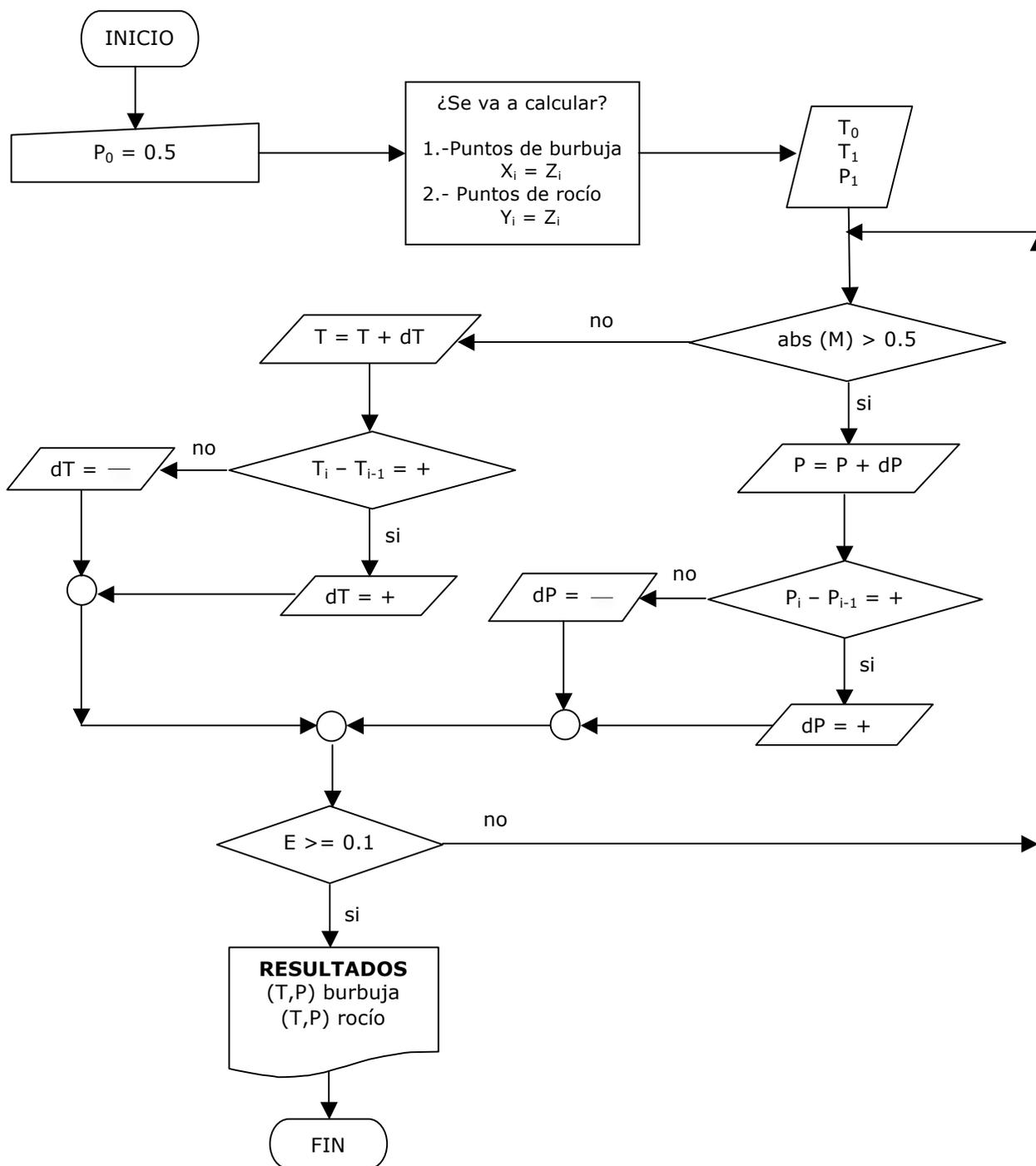


Diagrama 2. Diagrama de flujo del programa para la envolvente de fases P-T



3.2.2 Subrutina para obtener las propiedades de saturación a temperatura de yacimiento.

La segunda subrutina usada por los experimentos PVT es el cálculo de la presión de saturación correspondiente a la temperatura del yacimiento, ya sea que se trate de una presión de burbuja o una presión de rocío. Para lograr esto, la subrutina, además de la composición del fluido, necesita el valor correspondiente a la temperatura de yacimiento (TR).

Para poder localizar la presión de saturación correcta, la rutina realiza una exploración de toda la envolvente $P - T$ en busca de la presión de saturación, discriminando la presión menor en caso de que encuentre más de una presión de saturación a la temperatura del yacimiento.

La rutina está basada en la misma estrategia para la construcción de la envolvente, recorre todos los puntos de burbuja en busca de la presión de saturación a la temperatura del yacimiento, y en caso de no localizarla, recorre todos los puntos de rocío, monitoreando siempre el valor de la pendiente $\Delta P/\Delta T$ para asignar el siguiente cálculo que realizará.

Además de calcular la presión de saturación a la temperatura del yacimiento, la rutina evalúa el volumen molar (cm^3/mol) a la presión de saturación así como la temperatura máxima a la cual existe equilibrio Líquido – Vapor (cricondenterma).

3.2.3 Algoritmo para la reproducción del experimento de Expansión a Composición Constante. (*Constant Composition Expansion, CCE*).

La simulación del experimento CCE consiste en calcular el volumen relativo del sistema que se define como el cociente del volumen total del fluido (una o dos fases) a cualquier presión entre el volumen total del fluido a la presión de saturación para cada una de las presiones a las que se llevó a cabo el experimento. Adicionalmente, si el fluido se clasifica como aceite volátil o negro (la temperatura del yacimiento es menor que la temperatura crítica de la mezcla) se calcula la función Y para todas las presiones menores a la presión de burbuja.



La función Y está definida como:

$$Y = \frac{P_b - P}{P \left[\left(\frac{V_t}{V_b} \right) - 1 \right]} \quad \dots(64)$$

La reproducción del experimento CCE se inicia con la construcción de la envolvente de fases P – T y la determinación de la presión y volumen de saturación de la mezcla a la temperatura del yacimiento. Posteriormente se comparan las presiones del experimento con la presión de saturación y para continuar la simulación se requiere que cuando menos una presión experimental sea menor a la presión de saturación.

En el caso de que todas las presiones del experimento CCE sean mayores a la presión de saturación del sistema, la rutina se detiene y avisa que en la trayectoria establecida sólo existe una fase. En el caso de que existan dos fases, se calcula la vaporización y el volumen molar total del sistema para presiones menores o iguales a la presión de saturación. Para presiones mayores a la presión de saturación solamente se calcula el volumen molar de la fase.

El primer cálculo del experimento CCE se realiza a 0.85 veces la presión mínima del experimento CCE. A esta presión, y a la temperatura del yacimiento, se realiza un cálculo flash dando como datos la temperatura (T), la presión (P) y la composición global del sistema (Z) y se evalúa la vaporización (la relación entre los moles de gas en la mezcla y los moles totales) y el volumen total de la mezcla. Para llegar hasta la siguiente presión experimental, la rutina realiza cálculos a presiones intermedias entre una presión experimental y otra.

Para lograr esto, la rutina incrementa la presión con un tamaño de paso de 3 bar y vuelve a realizar un cálculo flash para calcular la nueva vaporización y el volumen total. Este procedimiento se repite hasta cubrir todas las presiones experimentales que son menores que la presión de saturación. En caso de que el fluido se encuentre en la zona de vaporización retrógrada (aumento de la vaporización con un aumento de la presión), el paso de presión se disminuye a 0.25 bar para asegurar la estabilidad de los cálculos de equilibrio.



El siguiente diagrama muestra el desarrollo para simular el experimento de Expansión a Composición Constante (CCE):

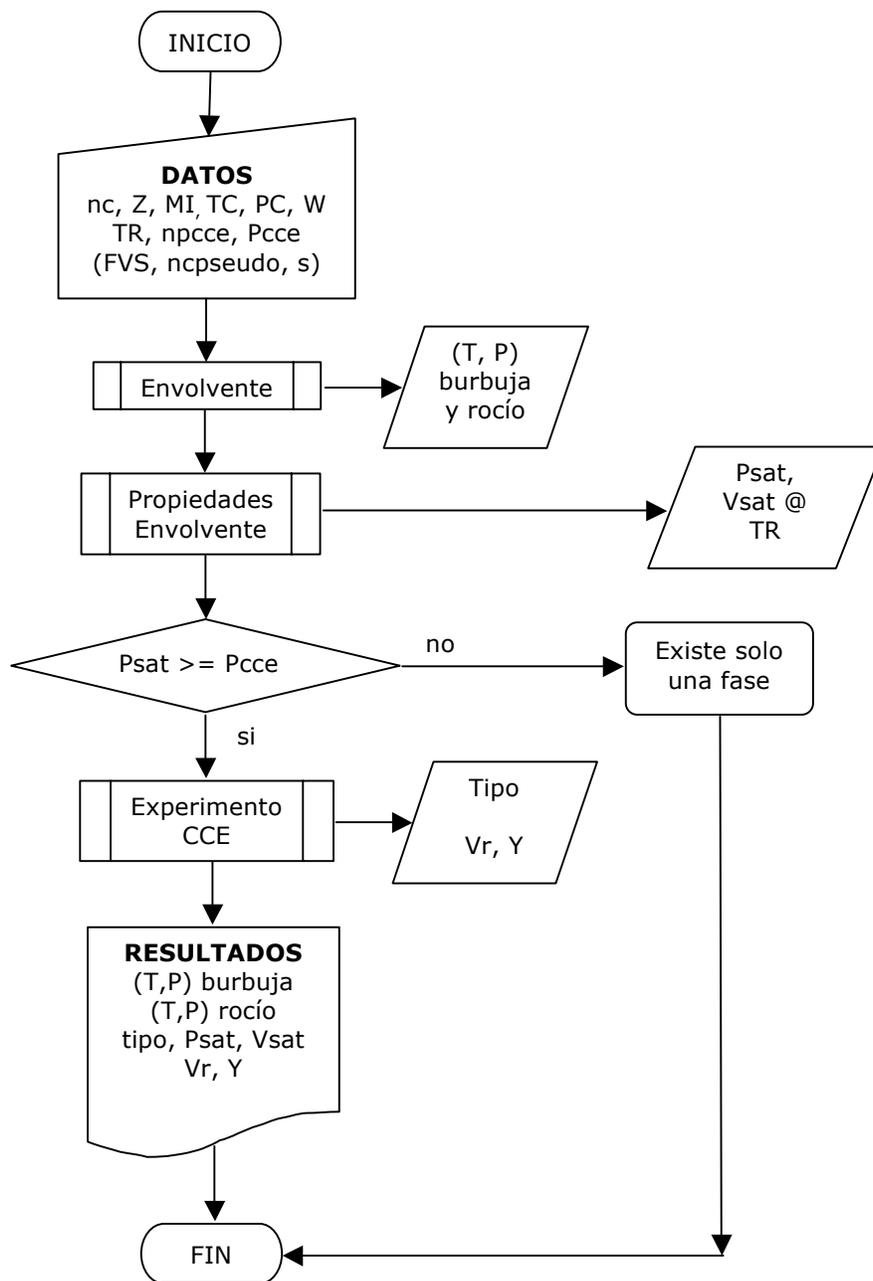


Diagrama 3. Diagrama de flujo del algoritmo para simular el experimento CCE.



3.2.4 Algoritmo para la reproducción del experimento de Agotamiento a Volumen Constante. (*Constant Volume Depletion, CVD*).

La simulación del experimento CVD consiste en determinar la presión y volumen de saturación a la temperatura del yacimiento, además de calcular la composición y las propiedades del gas que se retira de la celda a cada una de las presiones experimentales menores a la presión de saturación. Las propiedades del gas que se determinan son los moles de gas removidos, la producción acumulada (para un mol de mezcla inicial), el peso molecular promedio y el factor de compresibilidad.

La reproducción del experimento CVD se inicia con la construcción de la envolvente de fases P – T y la determinación de la presión y volumen de saturación de la mezcla a la temperatura del yacimiento. Posteriormente se comparan las presiones del experimento con la presión de saturación y para continuar la simulación se requiere que cuando menos una presión experimental sea menor a la presión de saturación. En el caso de que todas las presiones del experimento CVD sean mayores a la presión de saturación del sistema, la rutina se detiene y avisa que en la trayectoria establecida sólo existe una fase. En el caso de que la presión de saturación esté en el intervalo de las presiones del experimento, se calcula el volumen molar de la mezcla monofásica para las presiones que son mayores a la presión de saturación. Para cada una de las presiones menores a la presión de saturación se realizan los siguientes cálculos:

1. Se elige la primera presión experimental por debajo de la presión de saturación calculada y se realiza un cálculo flash dando como datos temperatura (T), presión (P) y la composición inicial del sistema (Z). Como resultado se obtienen los volúmenes molares del líquido y vapor en equilibrio así como sus respectivas composiciones.
2. Se calcula el volumen total que está ocupando la mezcla así como la cantidad de gas que se necesita remover para que el sistema regrese al volumen de saturación. Estos valores son guardados y reportados por el programa al final de la ejecución de la rutina.
3. Se calcula la nueva composición del sistema y la cantidad de moles de mezcla que quedan en la celda. Se toma la siguiente presión experimental y se vuelve a realizar un cálculo flash a esta nueva presión.
4. Se repiten los pasos 2 y 3 hasta llegar a la última presión experimental.



El siguiente diagrama muestra el desarrollo para simular el experimento de Agotamiento a Volumen Constante (CVD):

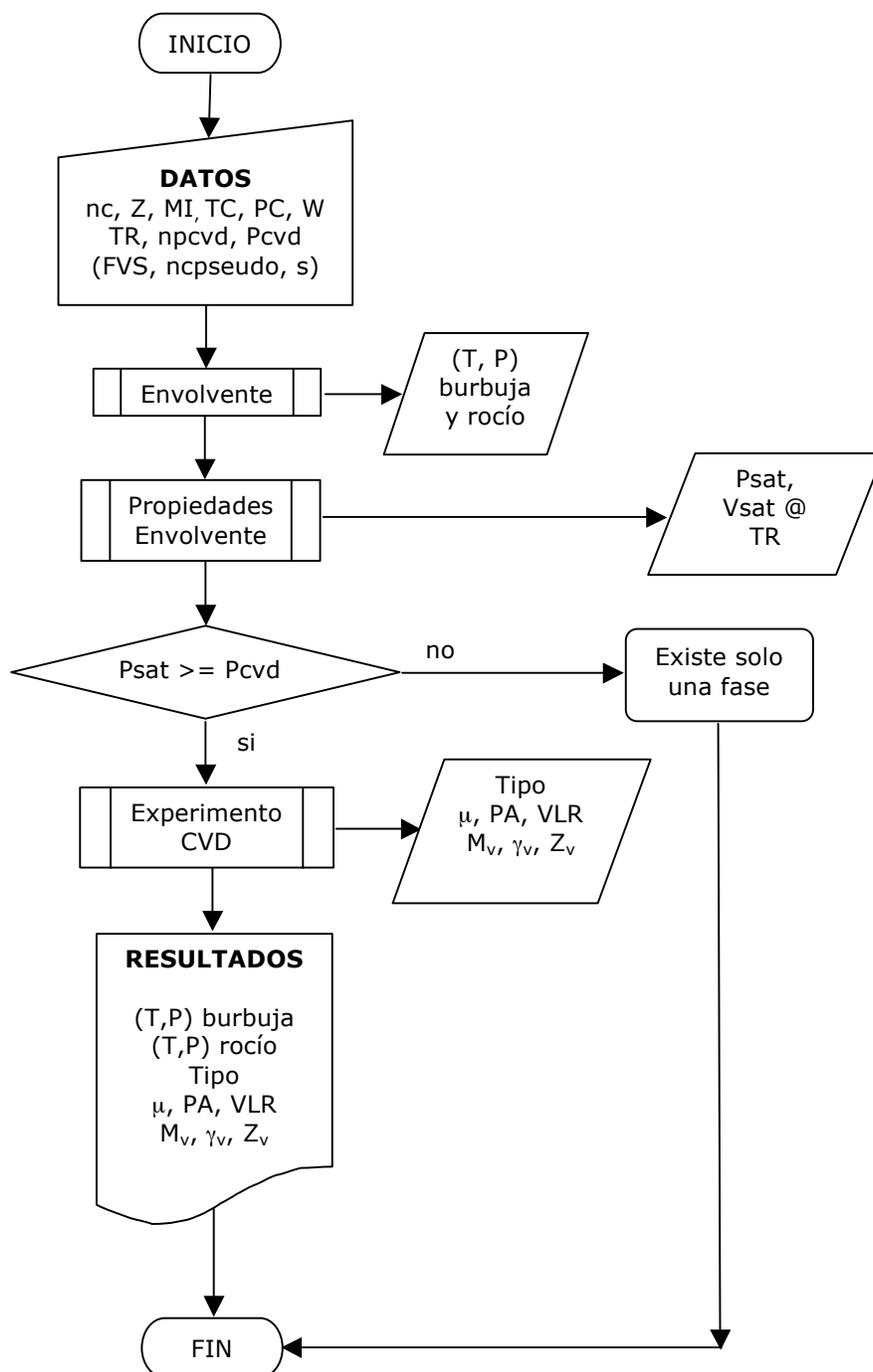


Diagrama 4. Diagrama de flujo del programa para simular el experimento CVD.



3.2.5 Ajuste de la presión de saturación.

La presión de saturación se ajusta utilizando los parámetros de interacción binarios (k_{ij}), donde se empleó la correlación propuesta por Chueh-Prausnitz (Danesh, 2003), con una ligera modificación que consiste en usar pesos moleculares en lugar de volúmenes críticos:

$$K_{ij} = k \left[1 - \frac{M_i M_j}{\left[\frac{M_i^{1/3} M_j^{1/3}}{2} \right]^6} \right] \quad \dots(65)$$

En donde el parámetro k se toma como un parámetro de ajuste y es un valor único, esto discute en el capítulo 4.



CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS SIMULACIONES.

Para objeto de este trabajo, se emplearon dos reportes PVT de diferentes yacimientos, los cuales incluyen para los dos casos, el análisis composicional, experimento de Expansión a Composición Constante y experimento de Agotamiento a Volumen Constante. A partir de este momento, los fluidos se nombraran como *fluido 1* y *fluido 2*.

Cada fluido, se caracterizó de dos formas: la primera caracterización, se empleó la fracción pesada C_{7+} , dividida en 5 pseudocomponentes, en la segunda caracterización, se empleó toda la información composicional del reporte PVT y la fracción pesada C_{30+} , dividida en 3 pseudocomponentes, respectivamente.

4.1 Reportes PVT.

En la tabla 5 se reporta la presión y temperatura de yacimiento para cada fluido analizado; el análisis composicional para cada una de las muestras en la tabla 6, así como las propiedades de las fracciones pesadas C_{7+} y C_{30+} en las tablas 7 y 8. Esta información se utilizó para realizar la caracterización y simulación de los experimentos PVT.

Tabla 5. Condiciones de los yacimientos al momento del muestreo.

<i>Yacimiento</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Presión (bar)</i>
Fluido 1	455.15	393.26
Fluido 2	450.15	391.84



Tabla 6. Análisis composicional de los fluidos 1 y 2.

<i>Componente</i>	<i>Fluido 1 (% mol)</i>	<i>Fluido 2 (% mol)</i>
Nitrógeno	0.279	0.75
Dióxido de Carbono	2.319	2.32
Ácido Sulhídrico	0.998	0.95
Metano	70.827	70.39
Etano	8.796	7.40
Propano	4.414	3.59
Iso-Butano	0.792	0.70
n-Butano	1.644	1.58
Iso-Pentano	0.586	0.59
n-Pentano	0.827	0.85
Hexano	1.443	1.02
Heptano	1.340	1.66
Octano	1.016	1.38
Nonano	0.797	1.15
Decano	0.744	0.95
Undecano	0.511	0.79
Dodecano	0.387	0.66
Tridecano	0.333	0.55
Tetradecano	0.292	0.46
Pentadecano	0.251	0.38
Hexadecano	0.188	0.32
Heptadecano	0.159	0.26
Octadecano	0.148	0.22
Nonadecano	0.131	0.18
Eicosano	0.110	0.15
Heneicosano	0.096	0.13
Docosano	0.082	0.10
Tricosano	0.069	0.09
Tetracosano	0.058	0.07
Pentacosano	0.056	0.06
Hexacosano	0.046	0.05
Heptacosano	0.038	0.04
Octacosano	0.039	0.03
Nonacosano	0.035	0.03
C ₃₀₊	0.148	0.15



Tabla 7. Características de la fracción pesada C_{7+} fluidos 1 y 2.

<i>Yacimiento</i>	<i>% mol</i>	<i>Peso molecular</i>	<i>Densidad relativa</i>
Fluido 1	7.45	165.13	0.8530
Fluido 2	9.86	168.40	0.8075

Tabla 8. Características de la fracción pesada C_{30+} fluidos 1 y 2.

<i>Yacimiento</i>	<i>% mol</i>	<i>Peso molecular</i>	<i>Densidad relativa</i>
Fluido 1	0.15	487.20	0.8885
Fluido 2	0.15	490.20	0.9471

4.1.1 Reportes de los experimentos CCE y CVD.

La información experimental de los experimentos CCE y CVD se presentan en las tablas 9,10,11 y 12.

Tabla 9. Reporte de Expansión a Composición Constante (CCE), Fluido 1.

<i>Presión (bar)</i>	<i>Volumen relativo (Vr)</i>	<i>Presión (bar)</i>	<i>Volumen relativo (Vr)</i>
140.59	2.4606	424.57	0.9722
175.36	1.9594	431.53	0.9646
230.93	1.5045	438.69	0.9570
280.39	1.2757	445.22	0.9502
316.39	1.1642	460.21	0.9352
344.28	1.0985	474.55	0.9217
366.79	1.0553	502.44	0.8975
381.34	1.0311	538.93	0.8700
388.88	1.0197	575.42	0.8469
P_{sat}	393.26	1.0000	645.32
	410.02	0.9898	681.17
	417.26	0.9808	717.52
			0.7805



Tabla 10. Reporte de Agotamiento a Volumen Constante (CVD), Fluido 1.

<i>Presión (bar)</i>	<i>Volumen de líquido retrogrado (VLR)</i>
P_{sat}	0.0000
393.26	0.0715
359.52	0.1012
323.68	0.1231
287.84	0.1359
251.98	0.1415
216.14	0.1408
180.29	0.1366
144.44	0.1296
108.60	0.1219
79.92	0.1150
59.48	

Tabla 11. Reporte de Expansión a Composición Constante (CCE), Fluido 2.

<i>Presión (bar)</i>	<i>Volumen relativo (Vr)</i>	<i>Presión (bar)</i>	<i>Volumen relativo (Vr)</i>
165.48	1.9554	344.75	1.0657
179.27	1.8033	351.65	1.0544
193.06	1.6760	358.54	1.0435
206.85	1.5633	365.44	1.0335
220.64	1.4758	372.33	1.0240
234.43	1.4003	379.23	1.0150
248.22	1.3364	P_{sat}	1.0000
262.01	1.2785	399.91	0.9910
275.80	1.2300	413.70	0.9767
282.70	1.2085	427.49	0.9631
289.59	1.1884	441.28	0.9504
296.49	1.1687	455.07	0.9379
303.38	1.1505	468.86	0.9266
310.27	1.1345	517.12	0.8920
317.17	1.1188	613.65	0.8417
324.06	1.1044	689.50	0.8177
330.96	1.0905	807.12	0.8000
337.85	1.0774		



Tabla 12. Reporte de Agotamiento a Volumen Constante (CVD), Fluido 2.

	<i>Presión (bar)</i>	<i>Volumen de líquido retrogrado (VLR)</i>
P_{sat}	391.84	0.0000
	344.75	0.2265
	310.27	0.2385
	275.80	0.2377
	241.32	0.2320
	206.85	0.2238
	172.38	0.2141
	137.89	0.2032
	68.95	0.1776
	34.47	0.1615
	1.010	0.0947

4.2 Resultados fluido 1.

La caracterización del fluido 1 se hará de dos maneras. Primero caracterizando la fracción pesada a partir de C_{7+} , la segunda caracterización de la fracción pesada a partir de C_{30+} . En el primer caso no se tiene en cuenta el desglose de la fracción C_{7+} dado y en el segundo caso si se incluye.

4.2.1 Caracterización de la fracción pesada C_{7+} .

Para la caracterización de la fracción pesada C_{7+} , se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1) Se consideró caracterizar la fracción pesada en 5 pseudocomponentes.
- 2) Se tomó un valor de $\eta = 90$.
- 3) Se tomó un valor de $\alpha = 1$.
- 4) Para desdoblar la fracción C_{7+} se empleó el método de la cuadratura (Whitson *et al*, 1989).
- 5) Para determinar la densidad relativa y la temperatura normal de ebullición (Tb) se empleó el método de Søreide (C_f) (1989).



- 6) Para determinar la presión y temperatura crítica se empleó el método de Lee y Kesler. (1976).
- 7) Para determinar el factor acéntrico se ajustó a T_b .

En la tabla 13 muestra la información generada a partir del peso molecular, densidad relativa y la fracción mol de la tabla 7, donde se observan las propiedades de la mezcla definida, en la cual se han adicionado también los 5 pseudocomponentes generados con el programa de caracterización de la fracción pesada C_{7+} .

Tabla 13. Resultados de la composición y caracterización de la fracción pesada C_{7+} del fluido 1.

<i>Componente</i>	<i>Composición (% mol)</i>	<i>Peso molecular (g/mol)</i>
Nitrógeno	0.2789	28.0100
Dióxido de Carbono	2.3189	44.0100
Ácido Sulfhídrico	0.9979	34.0800
Metano	70.8262	16.0400
Etano	8.7959	30.0700
Propano	4.4139	44.1000
Iso-Butano	0.7919	58.1200
n-Butano	1.6439	58.1200
Iso-Pentano	0.5859	72.1500
n-Pentano	0.8269	72.1500
Hexano	1.0689	84.0000
Pseudo 1	1.9497	98.6607
Pseudo 2	2.8635	135.9975
Pseudo 3	1.8860	206.8841
Pseudo 4	0.6515	320.1900
Pseudo 5	0.0990	500.5694

4.2.1.1 Simulación de los experimentos PVT.

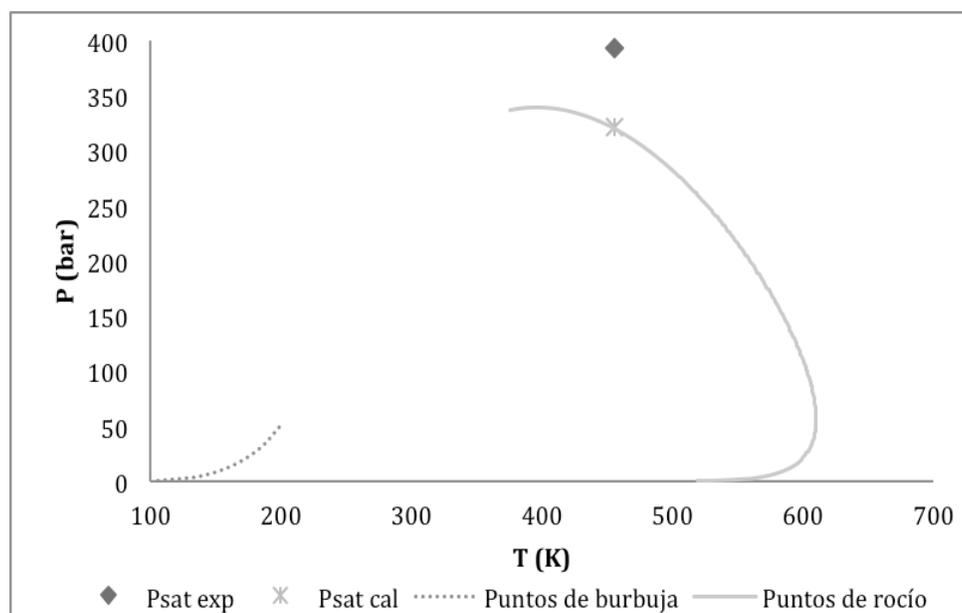
Para realizar las simulaciones de los experimentos CCE y CVD, se empleó la ecuación cúbica de estado de Peng – Robinson (Peng, 1976), con la regla de mezclado de Van der Waals de un parámetro como ecuación de trabajo (Bazúa-Rueda, 1994). Los parámetros de interacción binaria

entre componentes, pseudocomponentes y componente-pseudocomponente se establecieron como cero.

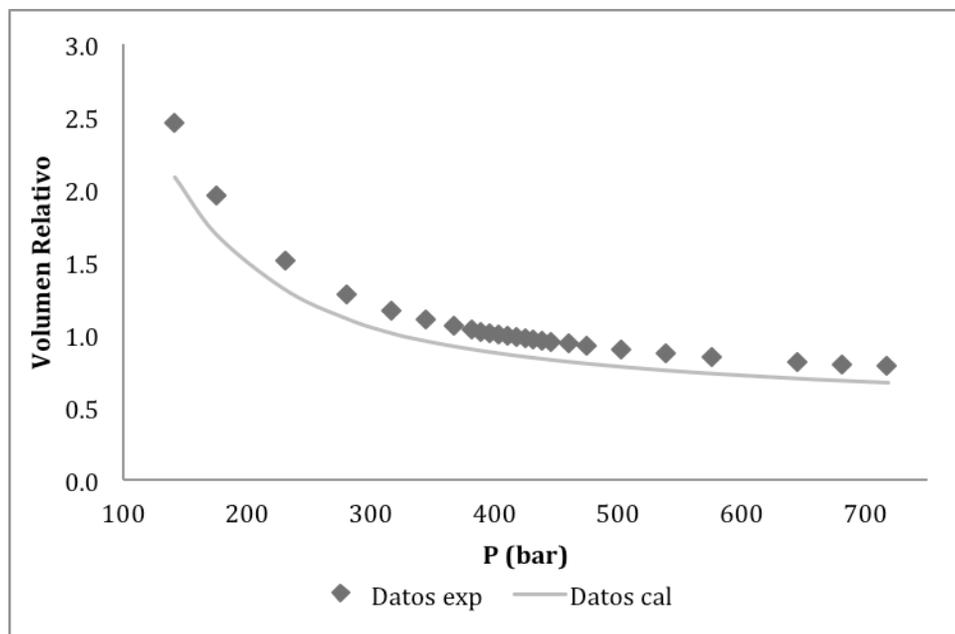
Tabla 14. Presiones de saturación a T=455.15 K.

	<i>Experimental</i>	<i>Calculada</i>
Presión de saturación (bar)	393.26	321.28

En la tabla 14 se muestra la comparación de las presiones de saturación experimental y calculada con el método empleado, se puede observar que la predicción de la presión de saturación es de aproximadamente 70 bar por debajo del valor experimental. En la gráfica 1, se muestra la envolvente de fases P-T con las líneas de puntos de burbuja y puntos de rocío calculadas con la ecuación de estado. Estos resultados hacen evidente la necesidad de realizar un ajuste ya que la correcta reproducción de la presión de saturación de una mezcla de hidrocarburos es fundamental en el estudio del comportamiento del yacimiento. Las líneas de burbuja y rocío son obtenidos con equilibrio de dos fases líquido-vapor. La forma de la envolvente en la gráfica 1 indica que se tiene una región de inmiscibilidad líquido-líquido a una temperatura por debajo de 350 K. Este comportamiento se presenta en todos los cálculos desarrollados en este trabajo.

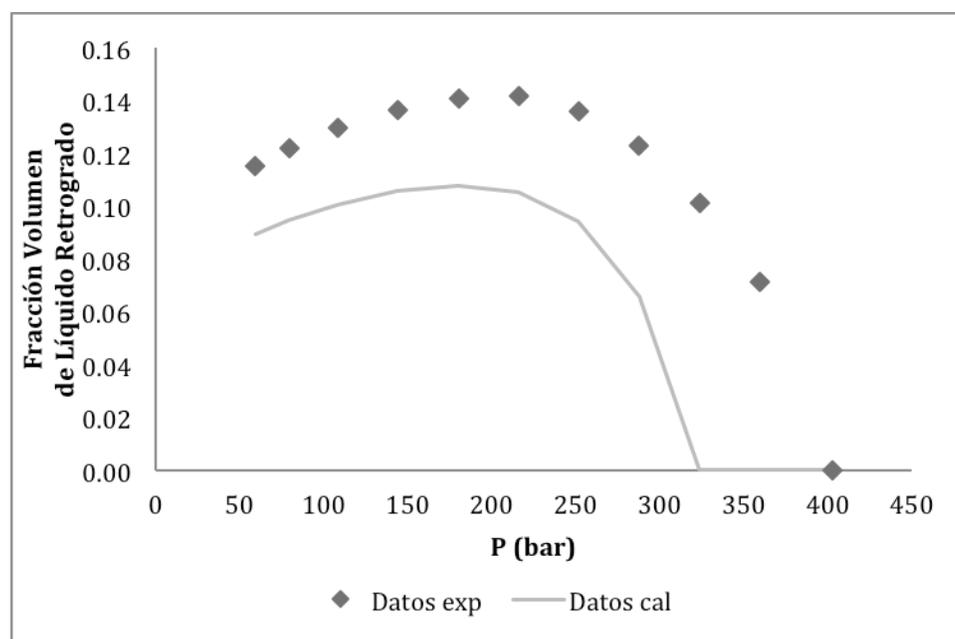


Gráfica 1. Envolvente de fases P-T de la fracción pesada C_{7+} del fluido 1.



Gráfica 2. Volumen Relativo v.s. Presión de la fracción pesada C₇₊ del fluido 1.

En la grafica 2, se comparan los valores experimentales del volumen relativo del experimento CCE con los valores obtenidos con la rutina para el fluido en estudio, en donde los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea corresponde a los valores simulados. Se observa una tendencia similar, sin embargo, la predicción se desarrolla por debajo del valor experimental.



Gráfica 3. Líquido Retrogrado v.s. Presión de la fracción pesada C₇₊ del fluido 1.



En la grafica 3, se comparan los valores experimentales de la fracción volumen de líquido retrogrado del experimento CVD con los valores simulados con la rutina para el fluido en estudio, en donde los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea corresponde a los valores simulados. Se observa una tendencia razonable, sin embargo, la predicción se desarrolla por debajo del valor experimental y el primer punto calculado está aproximadamente 80 bar por debajo del valor experimental.

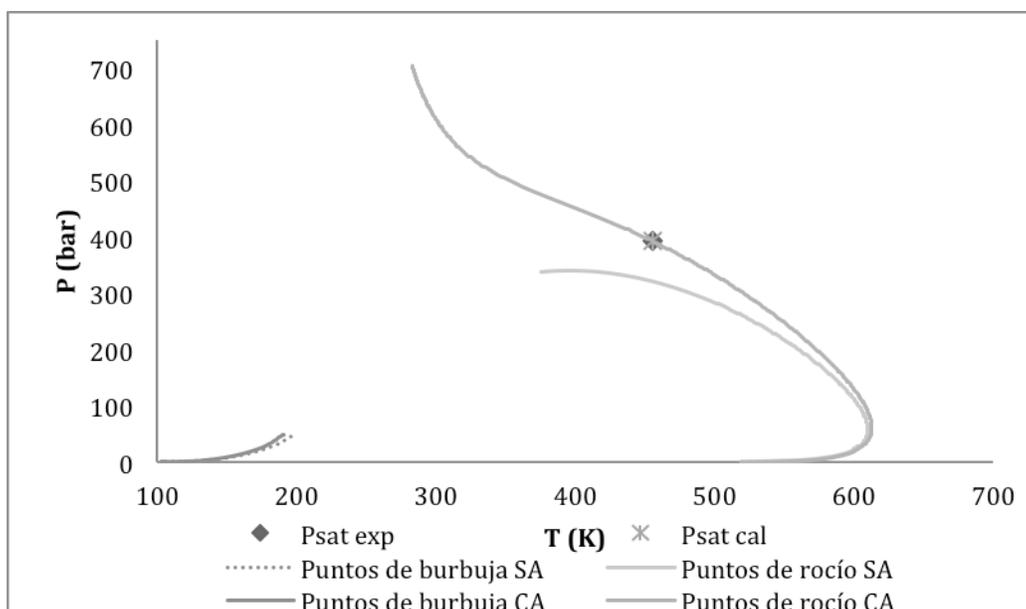
4.2.1.2. Primer ajuste.

En este caso se tomaron los parámetros de interacción binaria entre el metano y los 5 pseudocomponentes resultantes de la caracterización de la fracción pesada C_{7+} . Con la ecuación (65), se establece que el valor de k sea el mismo y se ajusta hasta obtener la presión de saturación deseada, el resto de los parámetros de interacción se toman como cero. El valor obtenido para este ajuste es de $k = 0.1076$.

Tabla 15. Presiones de saturación a T=455.15 K.

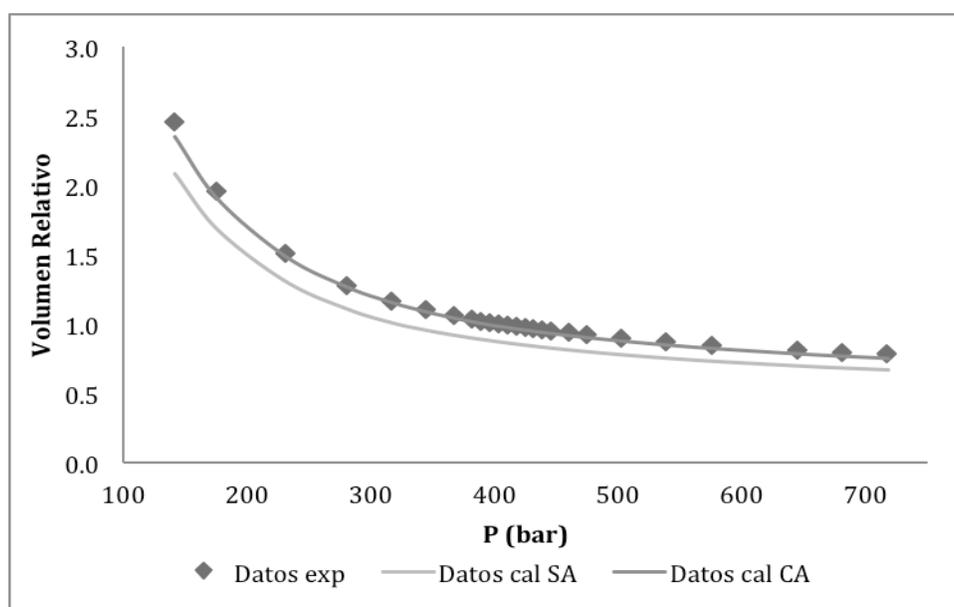
	<i>Experimental</i>	<i>Calculada</i>
Presión de saturación (bar)	393.26	393.28

En la tabla 15 se muestra la comparación de las presiones de saturación experimental y calculada con el método empleado. En la gráfica 4, se muestra la envolvente de fases P-T sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) respectivamente, con las líneas de puntos de burbuja y puntos de rocío calculadas con la ecuación de estado. La tendencia de la línea de puntos de rocío CA presenta cambios perceptibles, mientras que la línea de puntos de burbuja no presentan variaciones importantes.



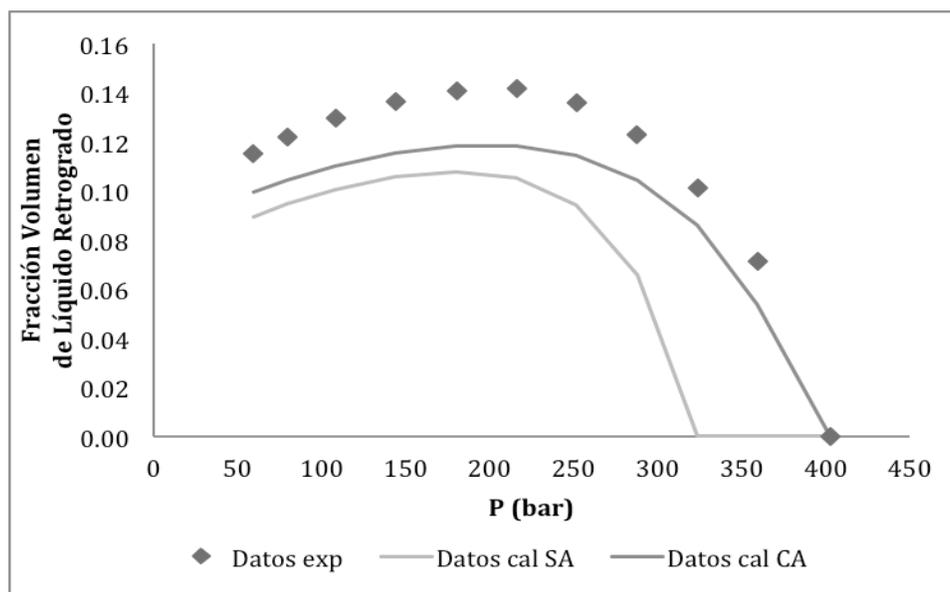
Gráfica 4. Envoltente de fases P-T sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de la fracción pesada C_{7+} del fluido 1.

En la grafica 5, se comparan los valores experimentales del volumen relativo del experimento CCE con los dos valores simulados con la rutina para el fluido en estudio, en donde se observa una mejor concordancia entre los valores experimentales y calculados.



Gráfica 5. Volumen Relativo v.s. Presión sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de la fracción pesada C_{7+} del fluido 1.

En la grafica 6, se comparan los valores experimentales de la fracción volumen de líquido retrogrado del experimento CVD con los valores simulados con la rutina para el fluido en estudio, en donde se observa que el primer punto calculado cae sobre el valor experimental, sin embargo, la predicción de la línea CA se desarrolla por debajo de los valores experimentales. Esto indica la necesidad de un ajuste posterior de la ecuación de estado; si bien hasta este punto se representa de manera correcta la presión de saturación, la cantidad de líquido condensado no es representada cuantitativamente.



Gráfica 6. Líquido Retrogrado v.s. Presión sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de la fracción pesada C_{7+} del fluido 1.

4.2.1.3 Segundo ajuste.

Para este caso se tomaron dos parámetros de interacción binaria, una entre el metano y los 5 pseudocomponentes ($k1$) y la segunda entre los intermedios (butano, pentano y hexano) y los 5 pseudocomponentes ($k2$) con valor único correspondiente. Se establece que los valores de $k1$ y $k2$ sea el mismo y se ajusten simultáneamente hasta que se minimice la diferencia entre la presión de saturación experimental y calculada más la diferencia entre el volumen de líquido retrogrado máximo experimental y calculada.

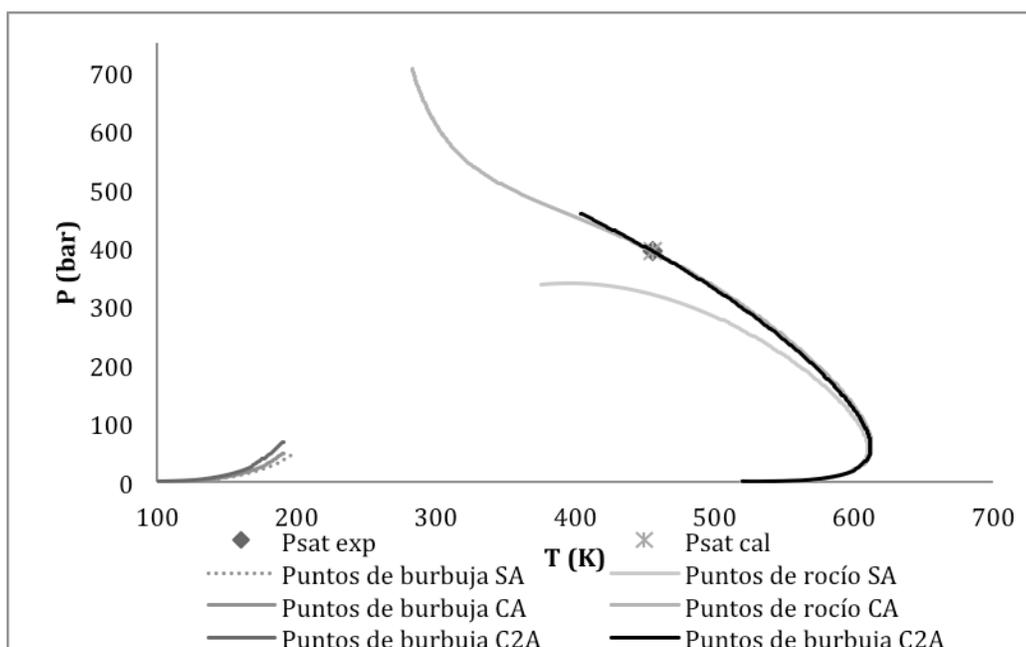
$$\varepsilon = \left| P_{sat_{exp}} - P_{sat_{cal}} \right| + \left| V_{liq_{exp}^{max}} - V_{liq_{cal}^{max}} \right| \quad \dots(66)$$

El resto de los parámetros de interacción se toman como cero. Los valores obtenidos para este ajuste es de $k_1 = 0.1092$ y $k_2 = -1.08$.

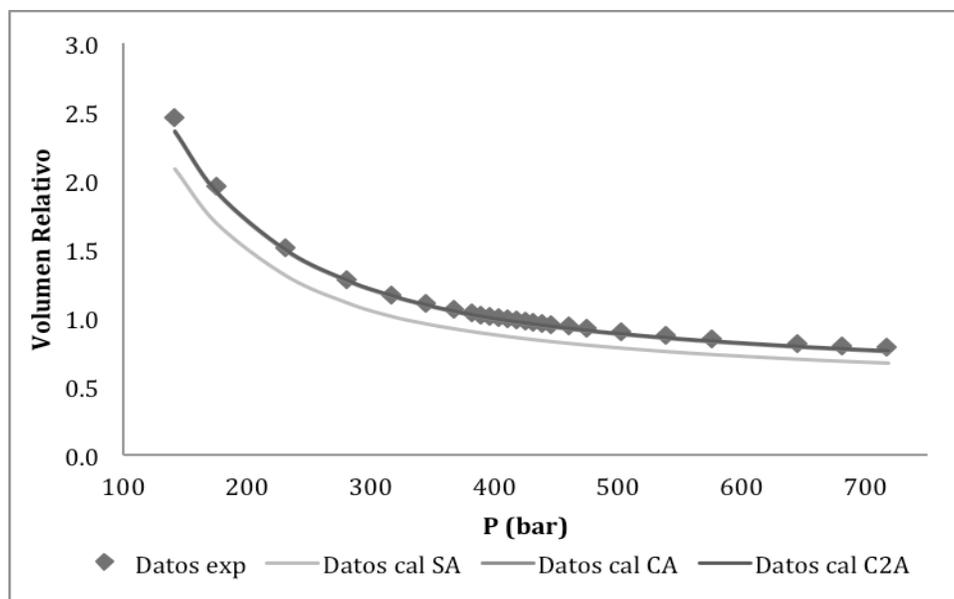
Tabla 16. Presiones de saturación a $T=455.15$ K.

	<i>Experimental</i>	<i>Calculada</i>
Presión de saturación (bar)	393.26	393.29

En la tabla 16 se muestra la comparación de las presiones de saturación experimental y calculada con el método empleado. Se puede observar que la predicción de la presión de saturación es buena. En la gráfica 7, se muestra la envolvente de fases P-T sin ajuste (SA), con un ajuste (CA) y con dos ajustes (C2A) respectivamente, con las líneas de puntos de burbuja y puntos de rocío calculadas con la ecuación de estado. La tendencia de la línea de puntos de rocío C2A es muy similar con la línea de puntos de rocío CA, sin embargo esta línea se ve incompleta por problemas de convergencia que tiene la ecuación de estado a presiones muy altas, mientras que las líneas de puntos de burbuja no presentan variaciones importantes.

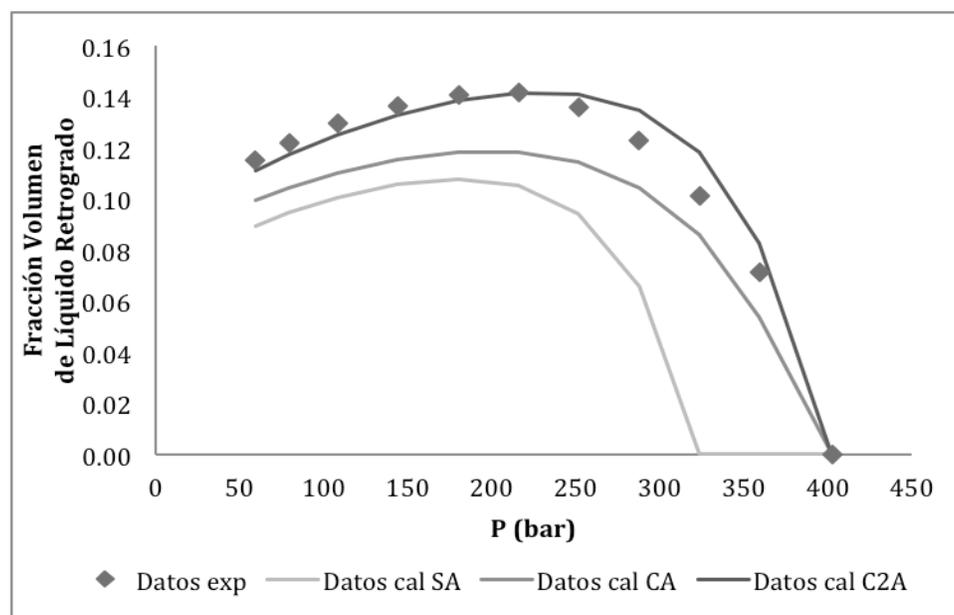


Gráfica 7. Envolvente de fases P-T sin ajuste (SA), con ajuste (CA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{7+} del fluido 1.



Gráfica 8. Volumen Relativo v.s. Presión sin ajuste (SA), con ajuste (CA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{7+} del fluido 1.

En la grafica 8, se comparan los valores experimentales del volumen relativo del experimento CCE con los tres valores simulados con la rutina para el fluido en estudio, en donde se observa que la línea de datos CA y la línea datos C2A son equivalentes.



Gráfica 9. Líquido Retrogrado v.s. Presión sin ajuste (SA), con ajuste (CA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{7+} del fluido 1.



En la grafica 9, se comparan los valores experimentales de la fracción volumen de líquido retrogrado del experimento CVD con los tres valores simulados con la rutina para el fluido en estudio. Se observa que el primer punto calculado corresponde al valor experimental y la predicción de la línea C2A tiene una mejor tendencia de los valores calculados con respecto a los valores experimentales. Esto se debe a que con un valor de k_2 negativo, se desarrolla afinidad entre los componentes intermedios y pseudocomponentes, lo que ocasiona que los componentes intermedios condensen junto con los pseudocomponentes.

4.2.2 Caracterización de la fracción pesada C_{30+} .

Para la caracterización de la fracción pesada C_{30+} , se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1) Se consideró caracterizar la fracción pesada en 3 pseudocomponentes.
- 2) Se tomó un valor de $\eta = 360$.
- 3) Se tomó un valor de $\alpha = 1$.
- 4) Para desdoblar la fracción C_{7+} se empleó el método de la cuadratura (Whitson *et al*, 1989).
- 5) Para determinar la densidad relativa y la temperatura normal de ebullición (T_b) se empleó el método de Søreide (C_f) (1989).
- 6) Para determinar la presión y temperatura crítica se empleó el método de Lee y Kesler. (1976).
- 7) Para determinar el factor acéntrico se ajustó a T_b .

En la tabla 17 muestra la información generada a partir del peso molecular, densidad relativa y la fracción mol de la tabla 8, donde se observan las propiedades de la mezcla definida , en la cual se han adicionado también los 3 pseudocomponentes generados con el programa de caracterización de la fracción pesada C_{30+} .



Tabla 17. Resultados de la composición y caracterización de la fracción pesada C_{30+} del fluido 1.

<i>Componente</i>	<i>Composición (% mol)</i>	<i>Peso molecular (g/mol)</i>
Nitrógeno	0.2790	28.01
Dióxido de Carbono	2.3190	44.01
Ácido Sulfhídrico	0.9980	34.08
Metano	70.8277	16.04
Etano	8.7961	30.07
Propano	4.4140	44.10
Iso-Butano	0.7920	58.12
n-Butano	1.6440	58.12
Iso-Pentano	0.5860	72.15
n-Pentano	0.8270	72.15
Hexano	1.0690	84.00
Mciclo-Pentano	0.1360	84.00
Benceno	0.0930	84.00
Ciclo-Hexano	0.1450	84.00
Heptano	0.8510	96.00
Mciclo-Hexano	0.2520	96.00
Tolueno	0.2370	96.00
Octano	0.8290	107.00
C2-Beneceno	0.0110	107.00
M&p-Xileno	0.1150	107.00
Xileno	0.0610	107.00
Nonano	0.7970	121.00
Decano	0.7440	134.00
Undecano	0.5110	147.00
Dodecano	0.3870	161.00
Tridecano	0.3330	175.00
Tetradecano	0.2920	190.00
Pentadecano	0.2510	206.00
Hexadecano	0.1880	222.00
Heptadecano	0.1590	237.00
Octadecano	0.1480	251.00
Nonadecano	0.1310	263.00
Eicosano	0.1100	275.00
Heneicosano	0.0960	291.00
Docosano	0.0820	305.00
Tricosano	0.0690	318.00
Tetracosano	0.0580	331.00
Pentacosano	0.0560	345.00
Hexacosano	0.0460	359.00
Heptacosano	0.0380	374.00
Octacosano	0.0390	388.00



Continuación de la tabla 17. Resultados de la composición y caracterización de la fracción pesada C_{30+} del fluido 1.

Nonacosano	0.0350	402.00
Pseudo 1	0.1324	461.78
Pseudo 2	0.0154	703.03
Pseudo 3	4.3861E-05	1216.17

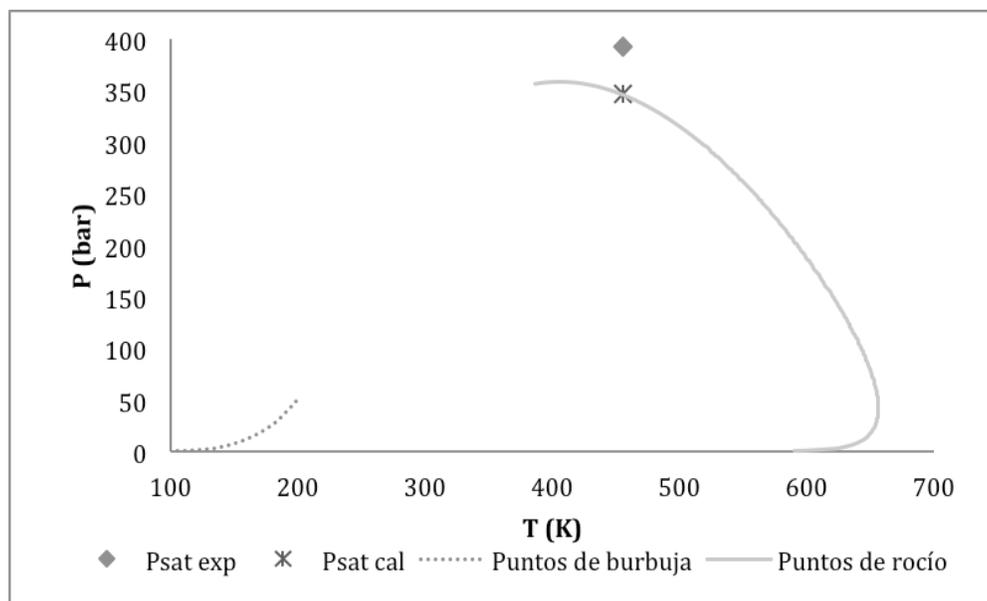
4.2.2.1 Simulación de los experimentos PVT.

Para realizar las simulaciones de los experimentos CCE y CVD, se empleó la ecuación cúbica de estado de Peng – Robinson (Peng, 1976), con la regla de mezclado de Van der Waals de un parámetro como ecuación de trabajo (Bazúa-Rueda, 1994). Los parámetros de interacción binaria entre componentes, pseudocomponentes y componente-pseudocomponente se establecieron como cero.

En la tabla 18 se muestra la comparación de las presiones de saturación experimental y calculada con el método empleado. Dónde se puede observar que la predicción de la presión de saturación es de aproximadamente 50 bar por debajo del valor experimental. En la gráfica 10, se muestra la envolvente de fases P-T con las líneas de puntos de burbuja y puntos de rocío calculadas con la ecuación de estado. Estos resultados hacen evidente la necesidad de realizar un ajuste ya que la correcta reproducción de la presión de saturación de una mezcla de hidrocarburos es fundamental en el estudio del comportamiento del yacimiento.

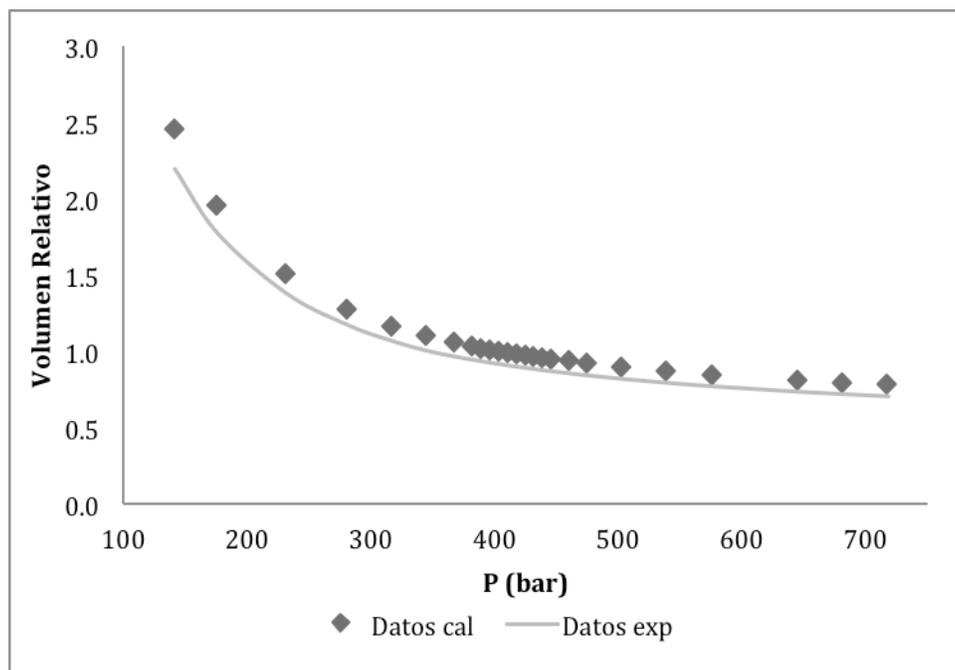
Tabla 18. Presiones de saturación a T=455.15 K.

	<i>Experimental</i>	<i>Calculada</i>
Presión de saturación (bar)	393.26	346.91



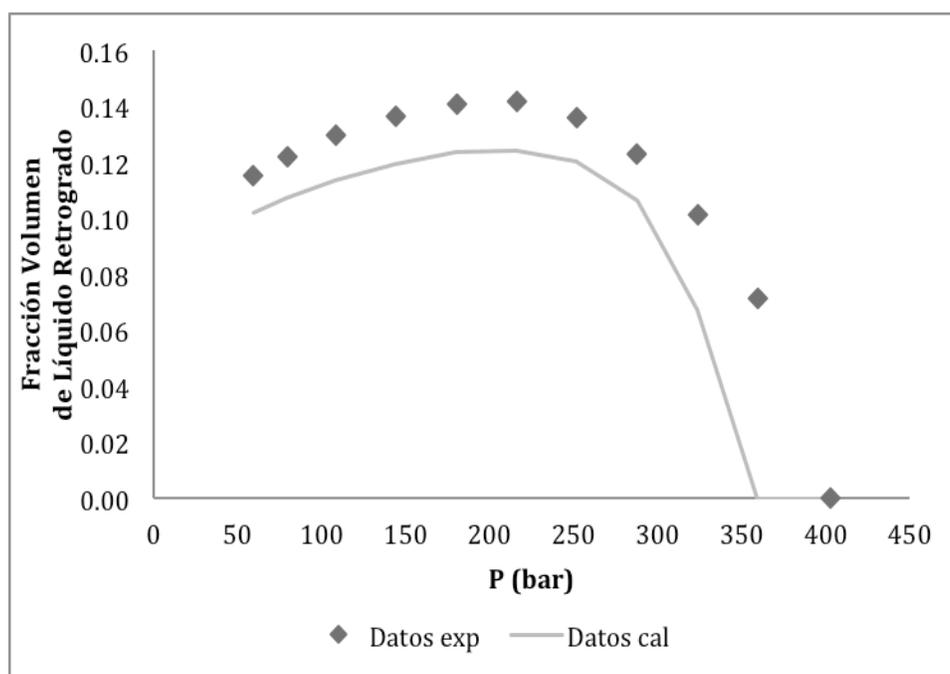
Gráfica 10. Envoltente de fases P-T de la fracción pesada C_{30+} del fluido 1.

En la gráfica 11, se comparan los valores experimentales del volumen relativo del experimento CCE con los valores obtenidos con la rutina para el fluido en estudio, en donde los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea corresponde a los valores simulados.



Gráfica 11. Volumen Relativo v.s. Presión de la fracción pesada C_{30+} del fluido 1.

En la grafica 12, se comparan los valores experimentales de la fracción volumen de líquido retrogrado del experimento CVD con los valores simulados con la rutina para el fluido en estudio, en donde los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea corresponde a los valores simulados. Se observa una mejor tendencia, comparada con los resultados de la caracterización C_{7+} , sin embargo, la predicción se desarrolla por debajo del valor experimental y el primer punto calculado está aproximadamente 40 bar por debajo del valor experimental.



Gráfica 12. Líquido Retrogrado v.s. Presión de la fracción pesada C_{30+} del fluido 1.

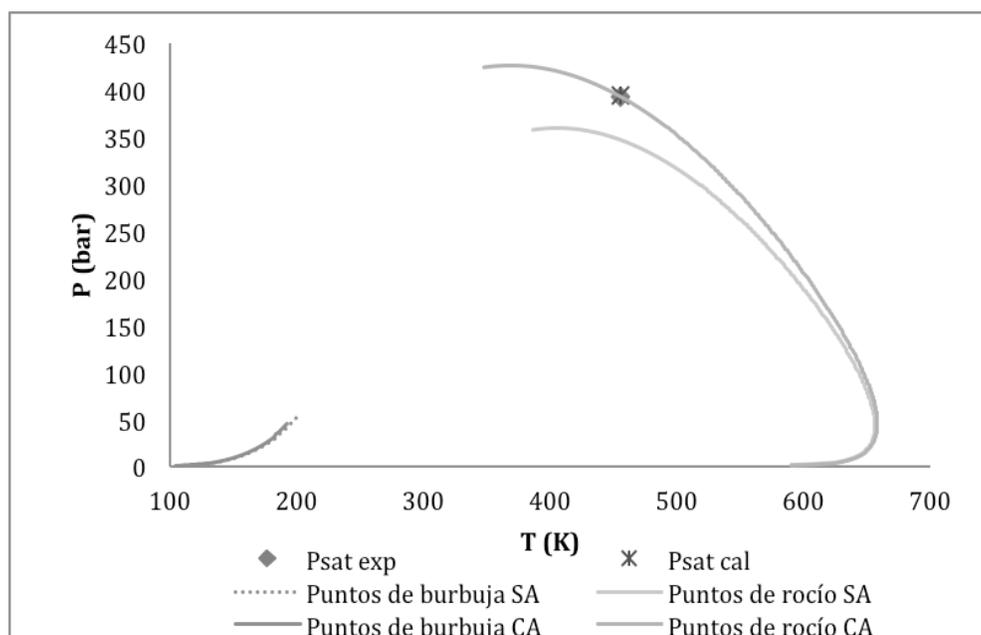
4.2.2.2. Primer ajuste.

En este caso se tomaron los parámetros de interacción binaria entre el metano y desde el hexano hasta el último componente. Con la ecuación (65), se establece que el valor de k sea el mismo y se ajusta hasta obtener la presión de saturación deseada, el resto de los parámetros de interacción se toman como cero. El valor obtenido para este ajuste es de $k = 0.1348$.

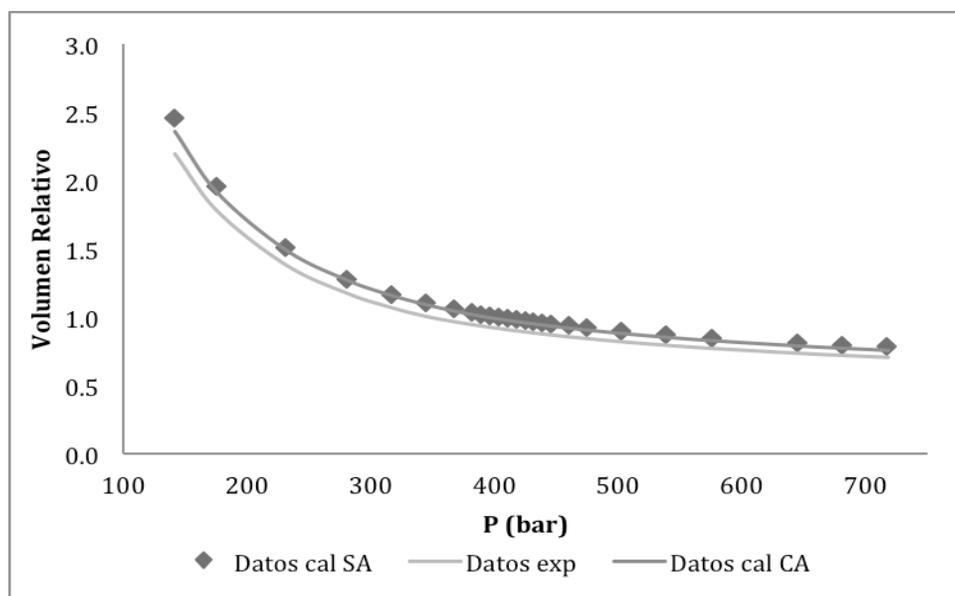
Tabla 19. Presiones de saturación a T=455.15 K.

	<i>Experimental</i>	<i>Calculada</i>
Presión de saturación (bar)	393.26	393.29

En la tabla 19 se muestra la comparación de las presiones de saturación experimental y calculada con el método empleado. Se puede observar que el cálculo de la presión de saturación cae sobre el valor experimental. En la gráfica 13, se muestra la envolvente de fases P-T sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) respectivamente, con las líneas de puntos de burbuja y puntos de rocío calculadas con la ecuación de estado. La tendencia de la línea de puntos de rocío CA presenta cambios perceptibles, mientras que la línea de puntos de burbuja no presentan variaciones importantes.

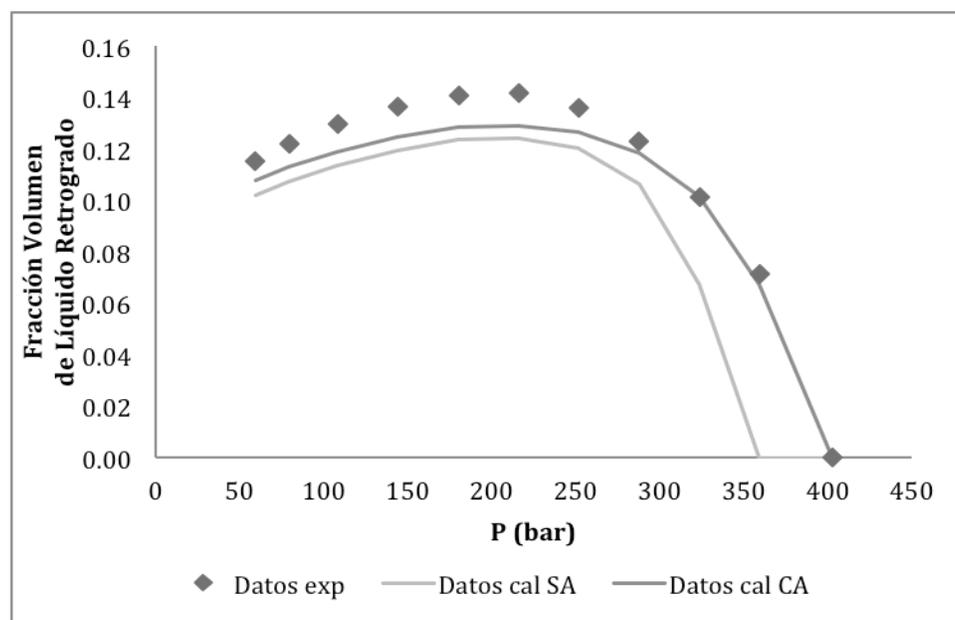


Gráfica 13. Envolvente de fases P-T sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de la fracción pesada C_{30+} del fluido 1.



Gráfica 14. Volumen Relativo v.s. Presión sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de la fracción pesada C_{30+} del fluido 1.

En la grafica 14 se comparan los valores experimentales del volumen relativo del experimento CCE con los dos valores simulados con la rutina para el fluido en estudio, en donde los valores CA caen sobre los valores experimentales.



Gráfica 15. Líquido Retrogrado v.s. Presión sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de la fracción pesada C_{30+} del fluido 1.

En la grafica 15, se comparan los valores experimentales de la fracción volumen de líquido retrogrado del experimento CVD con los valores simulados con la rutina para el fluido en estudio. Se observa que el primer punto calculado corresponde al valor experimental, sin embargo, la predicción de la línea CA se desarrolla por debajo de los valores experimentales.

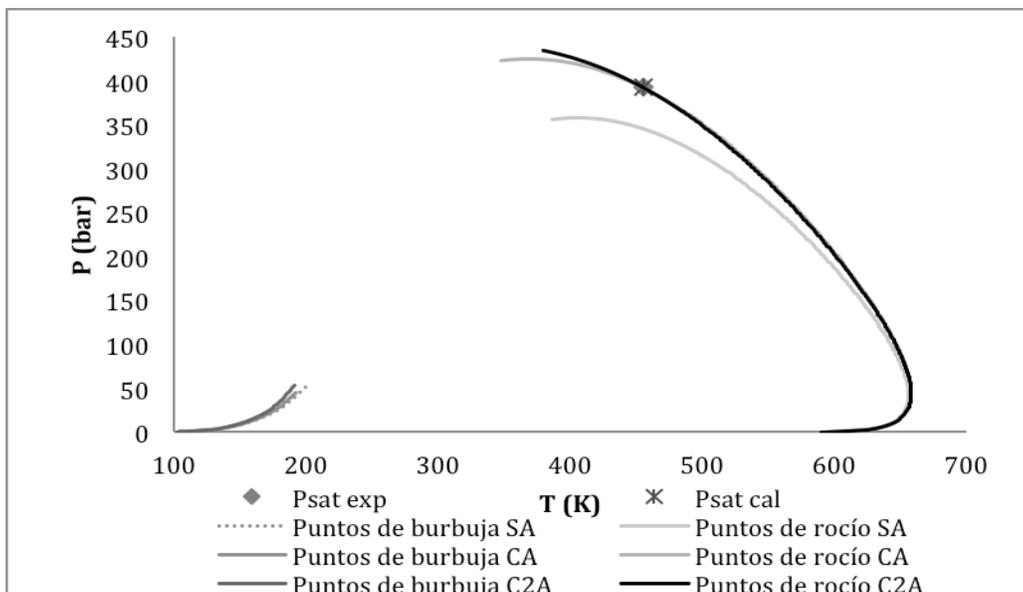
4.2.2.3 Segundo ajuste.

Para este caso se tomaron dos parámetros de interacción binaria, una entre el metano y desde el hexano hasta el último componente ($k1$) y la segunda entre los intermedios (butano, pentano y hexano) y los 3 pseudocomponentes ($k2$) con valor único correspondiente. Con la ecuación (65) se establece que los valores de $k1$ y $k2$ sea el mismo y se minimice la diferencia entre la presión de saturación experimental y calculada más la diferencia entre el volumen de líquido retrogrado máximo experimental y calculada, para el resto de los parámetros de interacción se toman como cero. Los valores obtenidos para este ajuste es de $k1 = 0.2559$ y $k2 = -0.85$.

Tabla 20. Presiones de saturación a T=455.15 K.

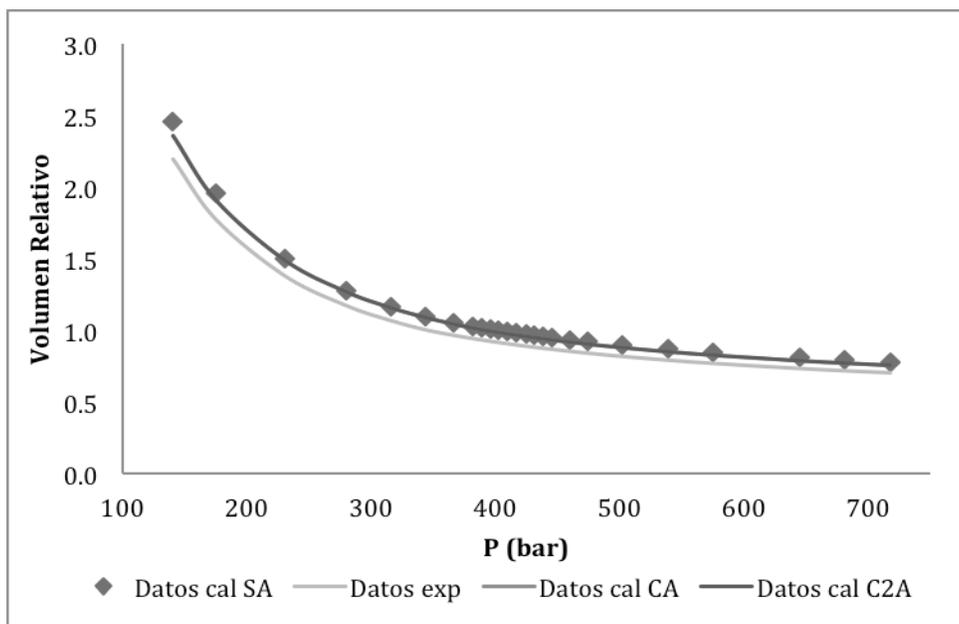
	<i>Experimental</i>	<i>Calculada</i>
Presión de saturación (bar)	393.26	393.24

En la tabla 20 se muestra la comparación de las presiones de saturación experimental y calculada con el método empleado. Dónde se puede observar que el cálculo de la presión de saturación cae sobre el dato experimental. En la gráfica 16, se muestra la envolvente de fases P-T sin ajuste (SA), con un ajuste (CA) y estos dos ajustes (C2A) respectivamente, con las líneas de puntos de burbuja y puntos de rocío calculadas con la ecuación de estado. La tendencia de la línea de puntos de rocío C2A es muy similar con la línea de puntos de rocío CA, sin embargo está línea se ve incompleta por problemas de convergencia que tiene la ecuación de estado a altas presiones, mientras que la línea de puntos de burbuja no presentan variaciones importantes.



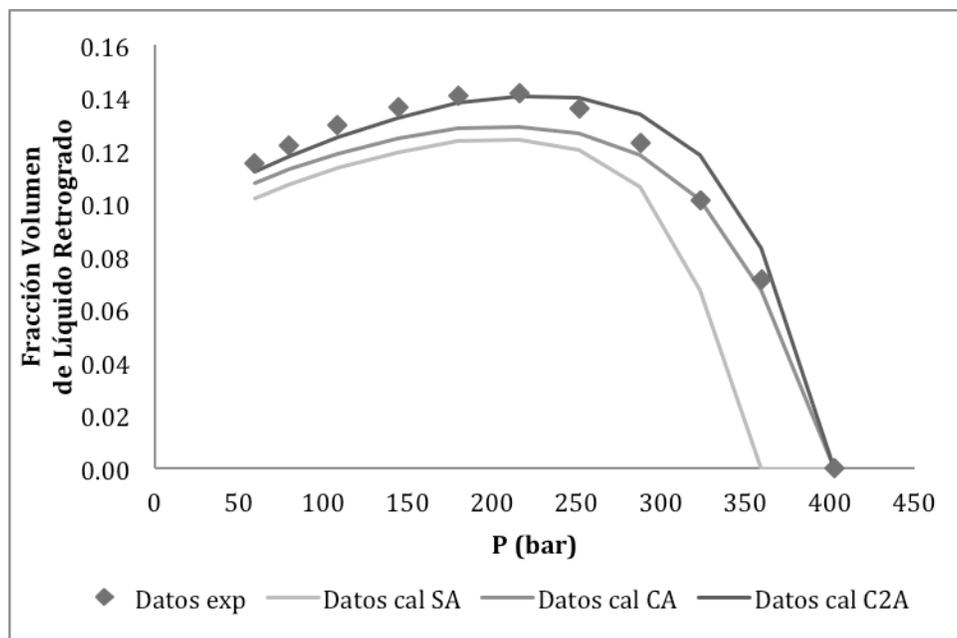
Gráfica 16. Envoltente de fases P-T sin ajuste (SA), con ajuste (CA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{30+} del fluido 1.

En la grafica 17, se comparan los valores experimentales del volumen relativo del experimento CCE con los tres valores simulados con la rutina para el fluido en estudio, en donde se observa que la línea de datos CA es similar a la línea datos C2A.



Gráfica 17. Volumen Relativo v.s. Presión sin ajuste (SA), con ajuste (CA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{30+} del fluido 1.

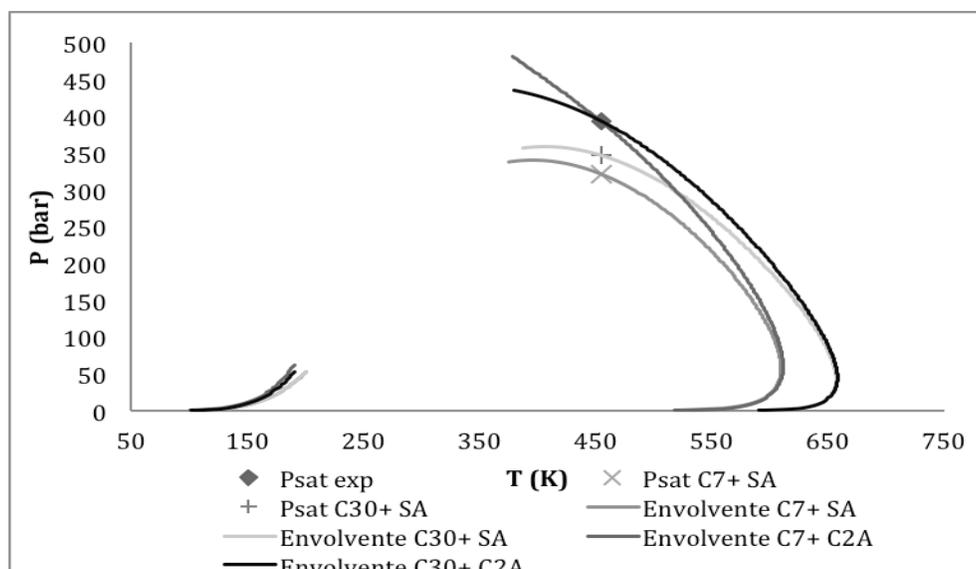
En la grafica 18, se comparan los valores experimentales de la fracción volumen de líquido retrogrado del experimento CVD con los tres valores calculados con la rutina para el fluido en estudio, en donde se observa que el primer punto calculado corresponde al valor experimental y la predicción de la línea C2A tiene una mejor tendencia respecto a los valores experimentales.



Gráfica 18. Líquido Retrogrado v.s. Presión sin ajuste (SA), con ajuste (CA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{30+} del fluido 1.

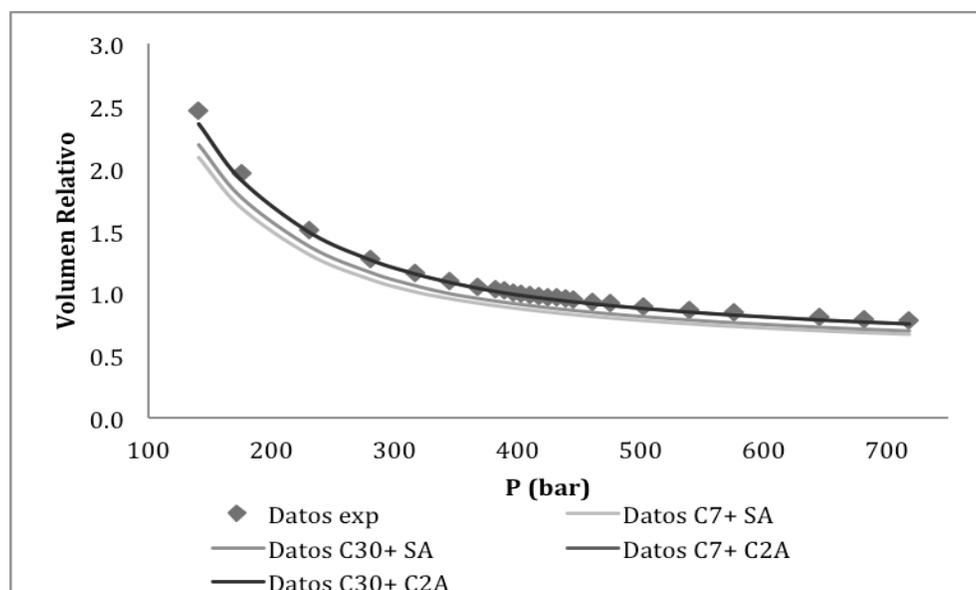
4.2.3 Comparación de la caracterización C_{7+} y C_{30+} .

En la gráfica 19 se presentan las envolventes producidas para el fluido 1 sin ajuste más las dos estrategias de ajuste, en donde se puede apreciar que a cada valor asignado al parámetro de ajuste le corresponde una envolvente de fases para cada caracterización. La tendencia de las líneas de puntos de rocío sin ajuste (SA) para ambas caracterizaciones son muy similares, sin embargo, hay una diferencia considerable en las presiones de saturación calculadas. En cuanto a las líneas de puntos de burbuja no presentan variaciones importantes.



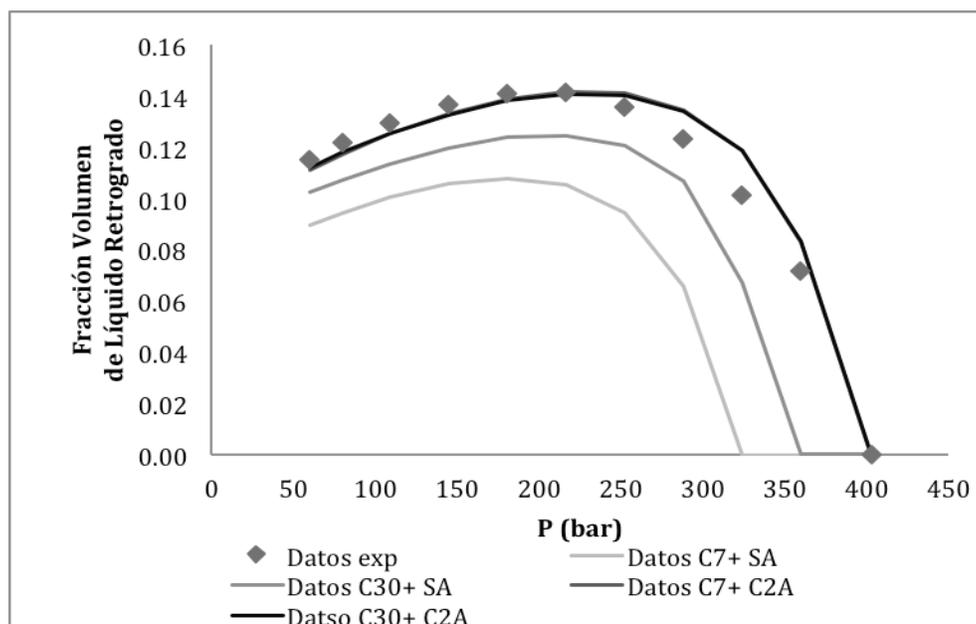
Gráfica 19. Envoltente de fases P-T sin ajuste (SA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{7+} y C_{30+} del fluido 1.

Los resultados del experimento CCE se muestran en la gráfica 20, donde se puede observar las trayectorias del volumen relativo en función de la presión, en donde se presentan simultáneamente los datos experimentales y las líneas calculadas por la simulación, las curvas inferiores corresponden a la caracterización sin ajuste (SA), mientras las líneas que pasan más cerca de los datos experimentales corresponden a los dos ajustes (C2A) para ambas caracterizaciones, en donde se observa que estos ajustes mejoran la predicción del experimento CCE.



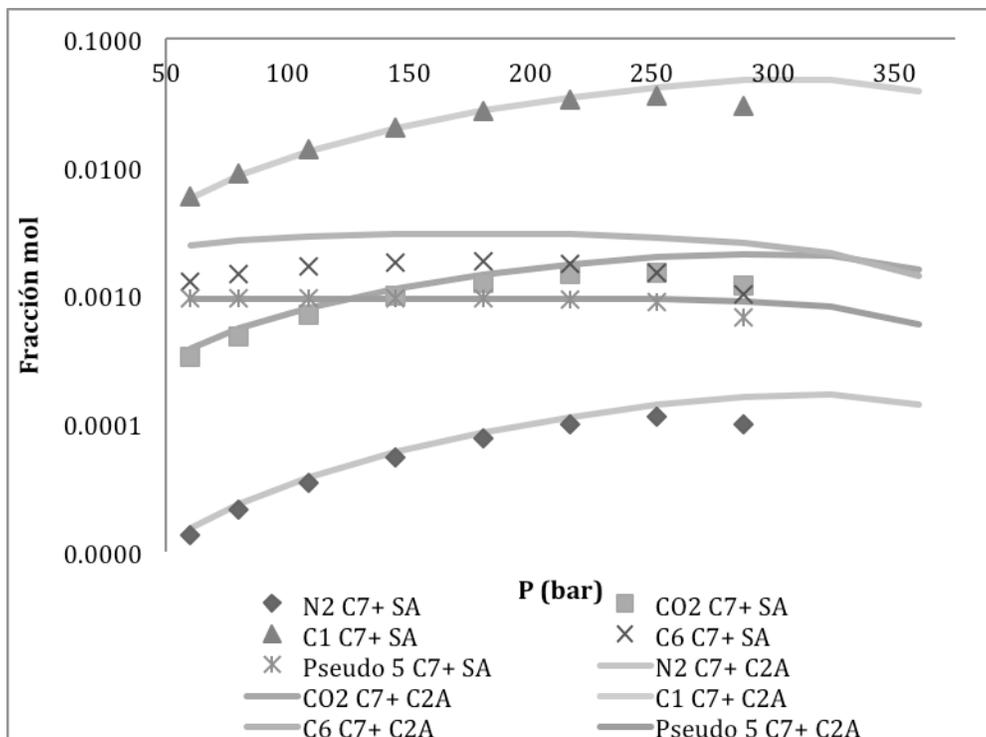
Gráfica 20. Volumen Relativo v.s. Presión sin ajuste (SA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{7+} y C_{30+} del fluido 1.

La comparación de los resultados obtenidos del experimento CVD está representada en la gráfica 21, que muestra las curvas de la fracción volumen de líquido retrogrado en función de la presión, en donde se presentan simultáneamente los datos experimentales y los datos calculados por la simulación, las curvas inferiores corresponden a la caracterización sin ajuste (SA), mientras las líneas que pasan más cerca de los datos experimentales corresponden a los dos ajustes (C2A) para ambas caracterizaciones, en donde se observa que estos ajustes mejoran la predicción del experimento CVD, la caracterización C_{7+} fue mejor.

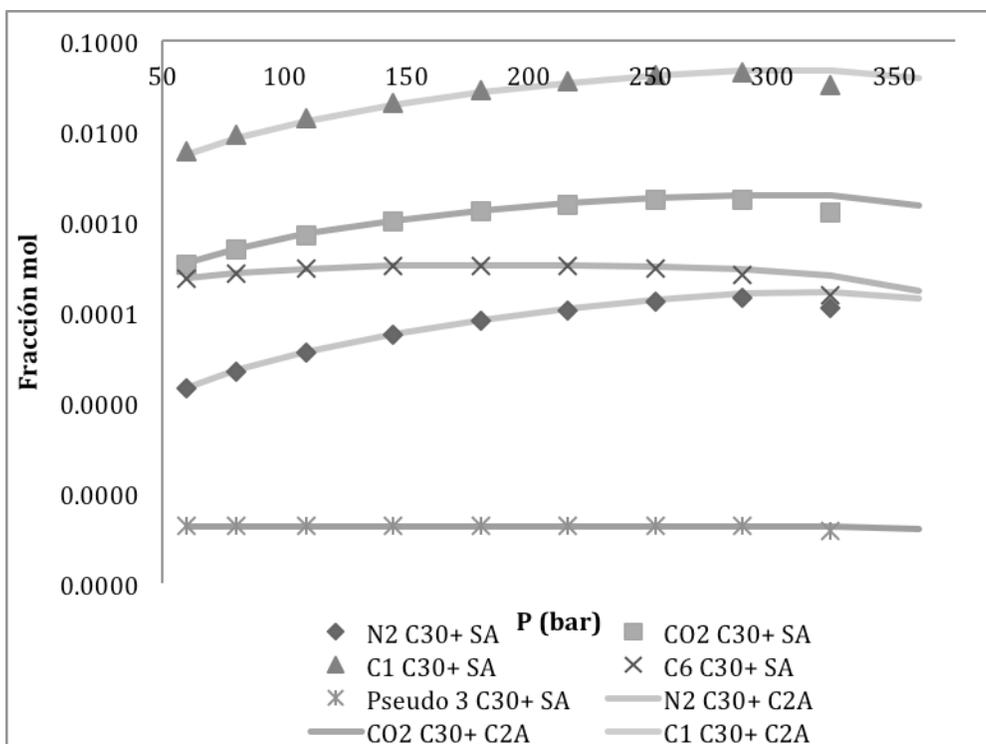


Gráfica 21. Líquido Retrogrado v.s. Presión sin ajuste (SA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{7+} y C_{30+} del fluido 1.

En las gráficas 22 y 23 se muestran la comparación de la cantidad de moles en el líquido para algunos componentes en función de la presión para ambas caracterizaciones. En ambas gráficas se puede observar una tendencia similar, sin embargo, en la caracterización C_{30+} los componentes N_2 , CO_2 y $C1$ se condensan en mayor cantidad inicialmente y después se evaporan, mientras que para C_6 y los pseudocomponentes de ambas caracterizaciones se tiene una tendencia constante, lo cual indica que estos componentes condensan desde el principio. También se puede observar que en ambas caracterizaciones sin ajuste (SA) faltan puntos con respecto a las líneas con dos ajustes (C2A), esto es por que en el experimento CVD (SA) el primer cálculo se realiza por debajo del experimental para ambas caracterizaciones.



Gráfica 22. Comparación de la fracción mol de cada componente en el líquido en función de la presión para la caracterización de C_{7+} para el fluido 1.



Gráfica 23. Comparación de la fracción mol de cada componente en el líquido en función de la presión para la caracterización de C_{30+} para el fluido 1.



4.3 Fluido 2.

La caracterización del fluido 2 se hará de dos maneras. Primero caracterizando la fracción pesada a partir de C_{7+} , la segunda caracterización de la fracción pesada a partir de C_{30+} . En el primer caso no se tiene en cuenta el desglose de la fracción C_{7+} dado y en el segundo caso si se incluye.

4.3.1 Caracterización y simulación de los experimentos de la fracción pesada C_{7+} .

Para la caracterización de la fracción pesada C_{7+} , se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1) Se consideró caracterizar la fracción pesada en 5 pseudocomponentes.
- 2) Se tomó un valor de $\eta = 90$.
- 3) Se tomó un valor de $\alpha = 1$.
- 4) Para desdoblar la fracción C_{7+} se empleó el método de la cuadratura (Whitson *et al*, 1989).
- 5) Para determinar la densidad relativa y la temperatura normal de ebullición (T_b) se empleó el método de Søreide (C_f) (1989).
- 6) Para determinar la presión y temperatura crítica se empleó el método de Lee y Kesler. (1976).
- 7) Para determinar el factor acéntrico se ajustó a T_b .

En la tabla 21 muestra la información generada a partir del peso molecular, densidad relativa y la fracción mol de la tabla 7, donde se observan las propiedades de la mezcla definida, en la cual se han adicionado también los 5 pseudocomponentes generados con el programa de caracterización de la fracción pesada C_{7+} .



Tabla 21. Resultados de la composición y caracterización de la fracción pesada C_{7+} del fluido 2.

<i>Componente</i>	<i>Composición (% mol)</i>	<i>Peso molecular (g/mol)</i>
Nitrógeno	0.7500	28.0100
Dióxido de Carbono	2.3200	44.0100
Ácido Sulfhídrico	0.9500	34.0800
Metano	70.3900	16.0400
Etano	7.4000	30.0700
Propano	3.5900	44.1000
Iso-Butano	0.7000	58.1200
n-Butano	1.5800	58.1200
Iso-Pentano	0.5900	72.1500
n-Pentano	0.8500	72.1500
Hexano	1.0200	84.0000
Pseudo 1	2.4849	98.7114
Pseudo 2	3.7258	136.06793
Pseudo 3	2.5524	206.9906
Pseudo 4	0.9390	320.3548
Pseudo 5	0.1577	500.8270

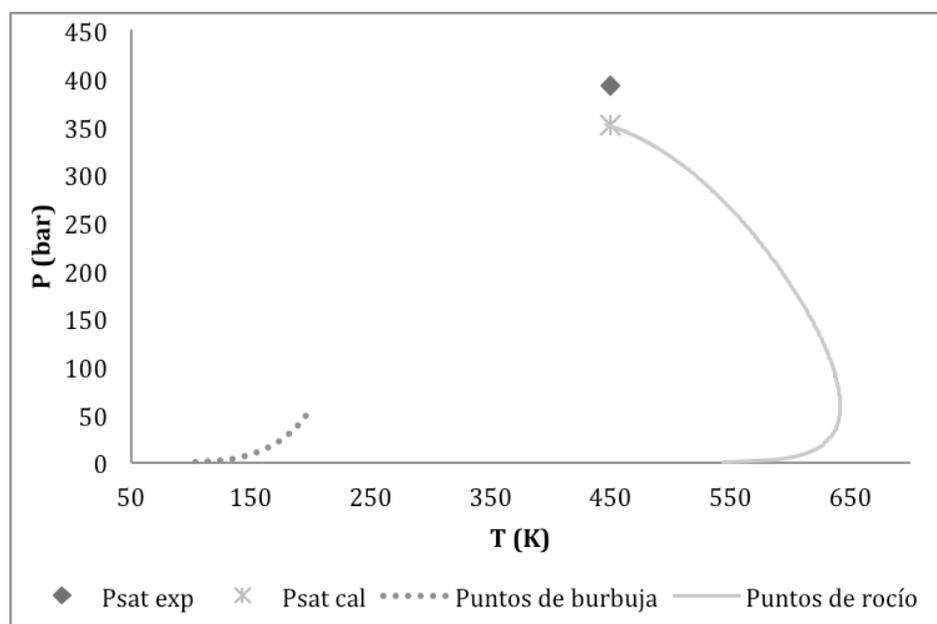
4.3.1.1 Simulación de los experimentos PVT para la caracterización C_{7+} .

Para realizar las simulaciones de los experimentos CCE y CVD, se empleó la ecuación cúbica de estado de Peng – Robinson (Peng, 1976), con la regla de mezclado de Van der Waals de un parámetro como ecuación de trabajo (Bazúa-Rueda, 1994). Los parámetros de interacción binaria entre componentes, pseudocomponentes y componente-pseudocomponente se establecieron iguales a cero.

Tabla 22. Presiones de saturación a $T=450.15$ K.

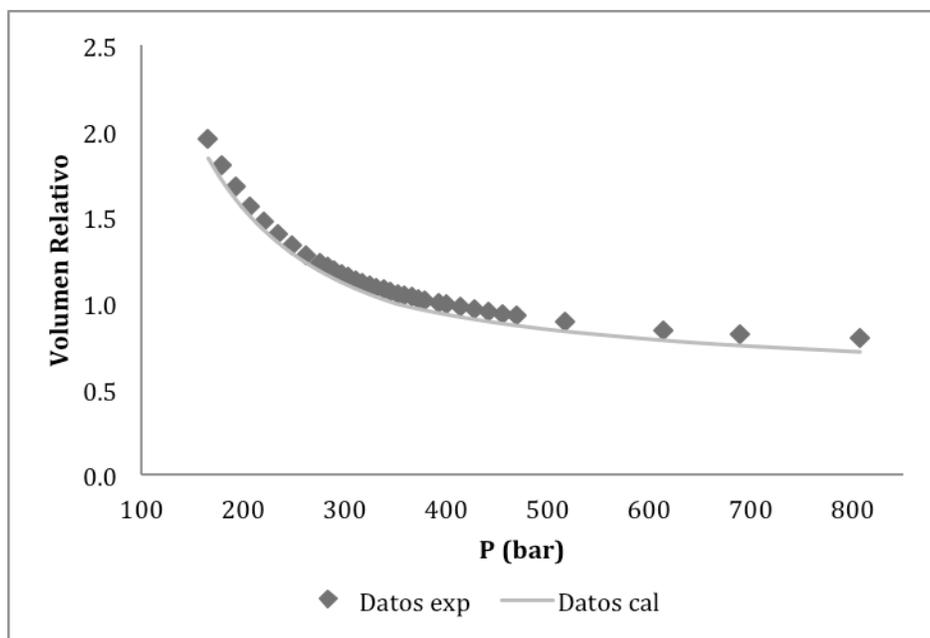
	<i>Experimental</i>	<i>Calculada</i>
Presión de saturación (bar)	391.84	350.83

En la tabla 22 se muestra la comparación de las presiones de saturación experimental y calculada con el método empleado. Se puede observar que la predicción de la presión de saturación es de aproximadamente 40 bar por debajo del valor experimental. En la gráfica 24, se muestra la envolvente de fases P-T con las líneas de puntos de burbuja y puntos de rocío calculadas con la ecuación de estado. Estos resultados hacen evidente la necesidad de realizar un ajuste. Las líneas de burbuja y rocío son obtenidos con equilibrio de dos fases líquido-vapor. La forma de la envolvente en la gráfica 24 indica que se tiene una región de inmiscibilidad líquido-líquido a una temperatura por debajo de 450 K. Este comportamiento se presenta en todos los cálculos desarrollados en este trabajo.

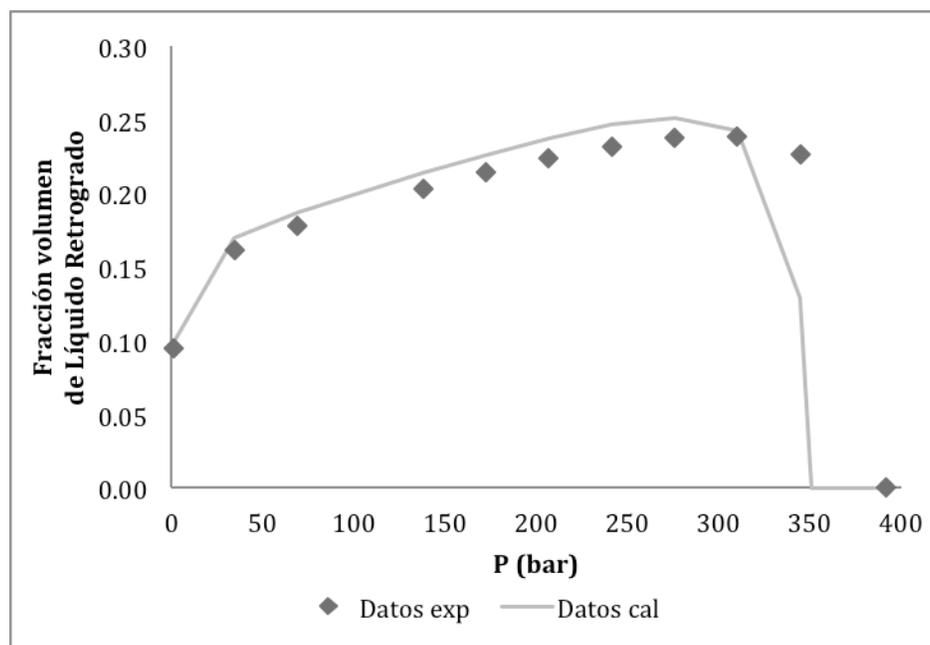


Gráfica 24. Envolvente de fases P-T de la fracción pesada C_{7+} del fluido 2.

En la gráfica 25, se comparan los valores experimentales del volumen relativo del experimento CCE con los valores obtenidos con la rutina para el fluido en estudio, en donde los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea corresponde a los valores simulados. Se observa una tendencia parecida, sin embargo, la predicción se desarrolla por debajo del valor experimental.



Gráfica 25. Volumen Relativo v.s. Presión de la fracción pesada C_{7+} del fluido 2.



Gráfica 26. Líquido Retrogrado v.s. Presión de la fracción pesada C_{7+} del fluido 2.

En la gráfica 26, se comparan los valores experimentales de la fracción volumen de líquido retrogrado del experimento CVD con los valores simulados con la rutina para el fluido en estudio,



en donde los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea corresponde a los valores simulados. Se observa una tendencia razonable, sin embargo, la predicción se desarrolla por arriba del valor experimental y el primer punto calculado está aproximadamente 45 bar por debajo del valor experimental.

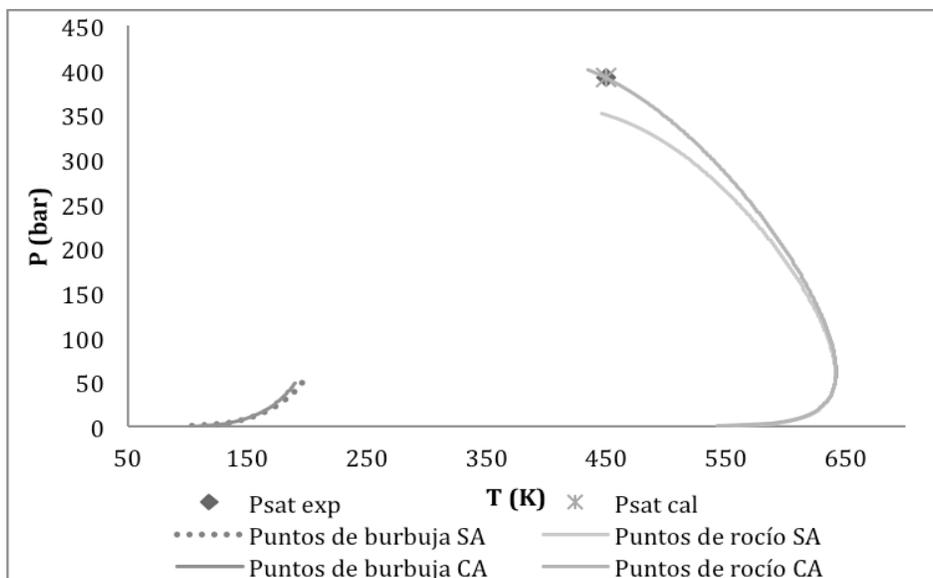
4.3.1.2 Primer ajuste.

En este caso se tomaron los parámetros de interacción binaria entre el metano y los 5 pseudocomponentes resultantes de la caracterización de la fracción pesada C_{7+} . Con la ecuación (65), se establece que el valor de k sea el mismo y se ajusta hasta obtener la presión de saturación deseada, el resto de los parámetros de interacción se toman iguales a cero. El valor obtenido para este ajuste es de $k = 0.1252$.

Tabla . 23 Presiones de saturación a T=450.15 K.

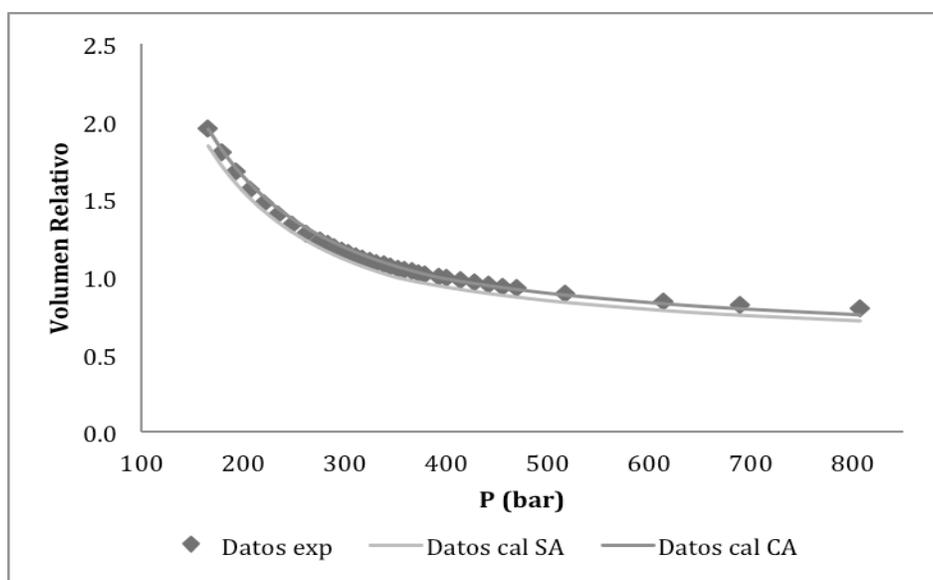
	<i>Experimental</i>	<i>Calculada</i>
Presión de saturación (bar)	391.84	391.79

En la tabla 23 se muestra la comparación de las presiones de saturación experimental y calculada con el método empleado. Se puede observar que la predicción de la presión de saturación es cercana. En la gráfica 27, se muestra la envolvente de fases P-T sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) respectivamente, con las líneas de puntos de burbuja y puntos de rocío calculadas con la ecuación de estado. La tendencia de la línea de puntos de rocío CA presenta cambios perceptibles, mientras que la línea de puntos de burbuja no presentan variaciones.



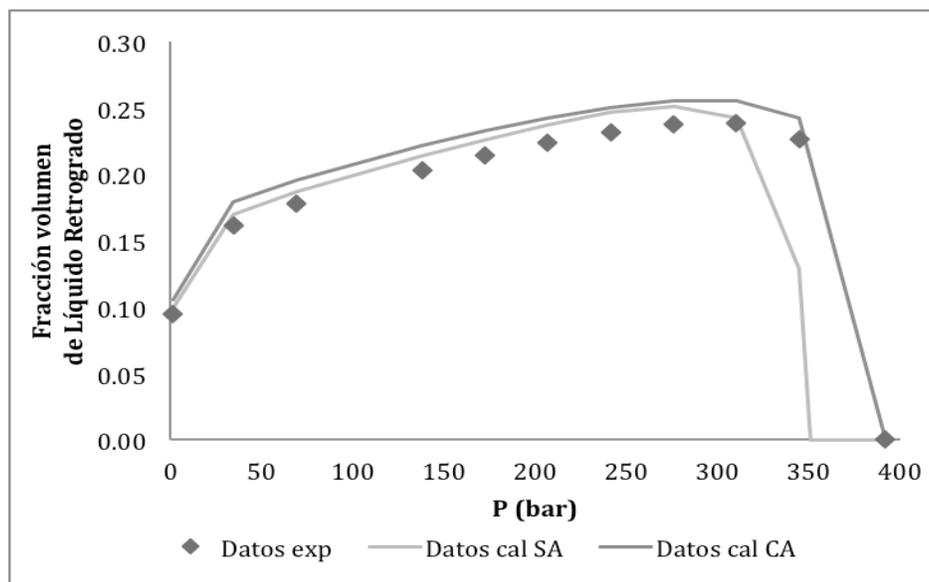
Gráfica 27. Envoltente de fases P-T sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de la fracción pesada C_{7+} del fluido 2.

En la grafica 28, se comparan los valores experimentales del volumen relativo del experimento CCE con los dos valores calculados con la rutina para el fluido en estudio, en donde se observa una mejor tendencia de los valores con ajuste (CA) con respecto a los valores sin ajuste (SA) y se acercan más a los datos calculados.



Gráfica 28. Volumen Relativo v.s. Presión sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de la fracción pesada C_{7+} del fluido 2.

En la grafica 29, se comparan los valores experimentales de la fracción volumen de líquido retrogrado del experimento CVD con los valores simulados con la rutina para el fluido en estudio, en donde se observa que el primer punto calculado corresponde al valor experimental, sin embargo, la predicción de la línea CA se desarrolla por arriba de los valores experimentales.



Gráfica 29. Líquido Retrogrado v.s. Presión sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de la fracción pesada C_{7+} del fluido 2.

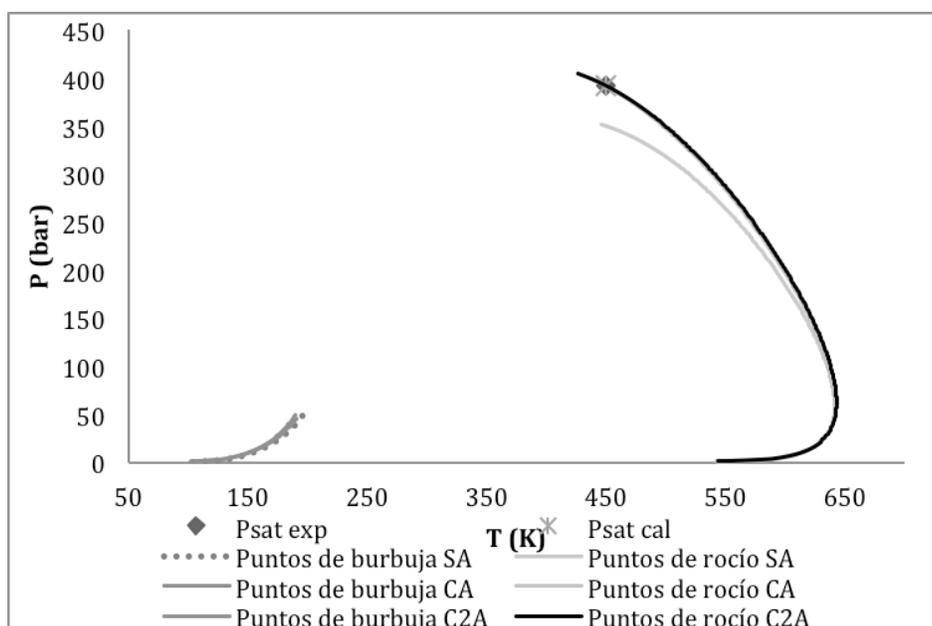
4.2.1.3 Segundo ajuste.

Para este caso se tomaron dos parámetros de interacción binaria, una entre el metano y los 5 pseudocomponentes (k_1) y la segunda entre los intermedios (butano, pentano y hexano) y los 5 pseudocomponentes (k_2) con valor único correspondiente. Con la ecuación (65) se establece que los valores de k_1 y k_2 sea el mismo y se ajusten hasta obtener la presión de saturación deseada y el máximo volumen de líquido retrogrado. El resto de los parámetros de interacción se toman iguales a cero. Los valores obtenidos para este ajuste es de $k_1 = 0.1236$ y $k_2 = 0.2964$.

Tabla 24. Presiones de saturación a $T=450.15$ K.

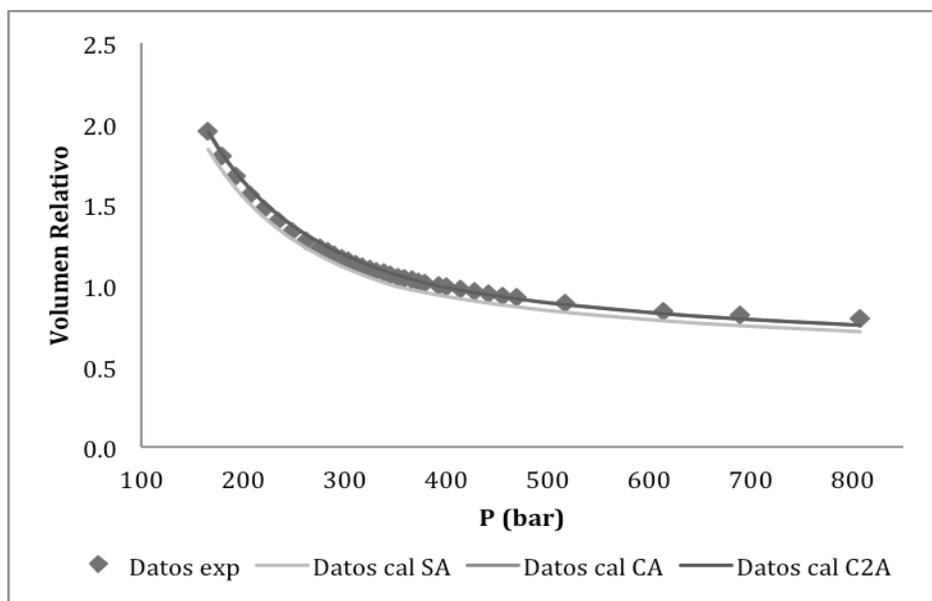
	<i>Experimental</i>	<i>Calculada</i>
Presión de saturación (bar)	391.84	391.83

En la tabla 24 se muestra la comparación de las presiones de saturación experimental y calculada con el método empleado. Dónde se puede observar que la predicción de la presión de saturación es muy cercana. En la gráfica 30, se muestra la envolvente de fases P-T sin ajuste (SA), con un ajuste (CA) y estos dos ajustes (C2A) respectivamente, con las líneas de puntos de burbuja y puntos de rocío calculadas con la ecuación de estado. La tendencia de la línea de puntos de rocío C2A es muy similar con la línea de puntos de rocío CA, sin embargo esta línea se ve incompleta por problemas de convergencia que tiene la ecuación de estado a presiones muy altas, mientras que la línea de puntos de burbuja no presentan variaciones importantes.



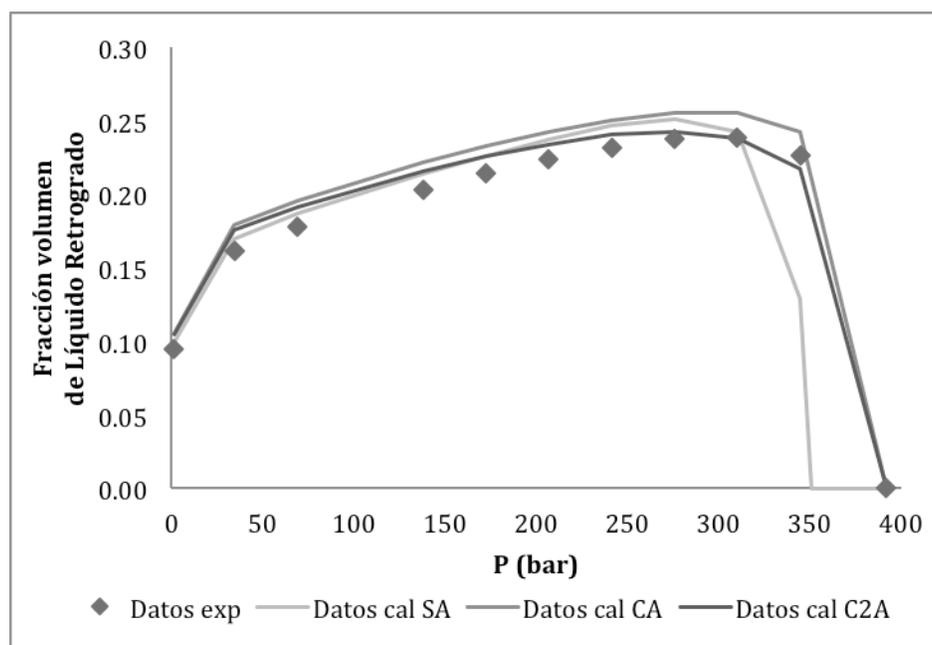
Gráfica 30. Envolvente de fases P-T sin ajuste (SA), con ajuste (CA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{7+} del fluido 2.

En la grafica 31, se comparan los valores experimentales del volumen relativo del experimento CCE con los tres valores calculados con la rutina para el fluido en estudio, en donde se observa que la línea de datos CA es similar a la línea datos C2A.



Gráfica 31. Volumen Relativo v.s. Presión sin ajuste (SA), con ajuste (CA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{7+} del fluido 2.

En la grafica 32, se comparan los valores experimentales de la fracción volumen de líquido retrogrado del experimento CVD con los tres valores calculados con la rutina para el fluido en estudio, en donde se observa que el primer punto calculado corresponde al valor experimental y la predicción de la línea C2A pasa más cerca de los valores experimentales.



Gráfica 32. Líquido Retrogrado v.s. Presión sin ajuste (SA), con ajuste (CA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{7+} del fluido 2.



4.3.2 Caracterización y simulación de los experimentos de la fracción pesada C_{30+} .

Para la caracterización de la fracción pesada C_{30+} , se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1) Se consideró caracterizar la fracción pesada en 3 pseudocomponentes.
- 2) Se tomó un valor de $\eta = 360$.
- 3) Se tomó un valor de $\alpha = 1$.
- 4) Para desdoblar la fracción C_{7+} se empleó el método de la cuadratura (Whitson *et al*, 1989).
- 5) Para determinar la densidad relativa y la temperatura normal de ebullición (Tb) se empleó el método de Søreide (C_7) (1989).
- 6) Para determinar la presión y temperatura crítica se empleó el método de Lee y Kesler. (1976).
- 7) Para determinar el factor acéntrico se ajustó a Tb.

En la tabla 25 muestra la información generada a partir del peso molecular, densidad relativa y la fracción mol de la tabla 8, donde se observan las propiedades de la mezcla definida, en la cual se han adicionado también los 3 pseudocomponentes generados con el programa de caracterización de la fracción pesada C_{30+} .

Tabla 25. Composición y caracterización de la fracción pesada C_{30+} .

<i>Componente</i>	<i>Composición (% mol)</i>	<i>Peso molecular (g/mol)</i>
Nitrógeno	0.7500	28.01
Dióxido de Carbono	2.3200	44.01
Ácido Sulhídrico	0.9500	34.08
Metano	70.3900	16.04
Etano	7.4000	30.07
Propano	3.5900	44.10
Iso-Butano	0.7000	58.12
n-Butano	1.5800	58.12
Iso-Pentano	0.5900	72.15
n-Pentano	0.8500	72.15



Continuación de la tabla 25. Composición y caracterización de la fracción pesada C₃₀₊.

Hexano	1.0200	84.00
Heptano	1.6600	96.00
Octano	1.3800	107.00
Nonano	1.1500	121.00
Decano	0.9500	134.00
Undecano	0.7900	147.00
Dodecano	0.6600	161.00
Tridecano	0.5500	175.00
Tetradecano	0.4600	190.00
Pentadecano	0.3800	206.00
Hexadecano	0.3200	222.00
Heptadecano	0.2600	237.00
Octadecano	0.2200	251.00
Nonadecano	0.1800	263.00
Eicosano	0.1500	275.00
Heneicosano	0.1300	291.00
Docosano	0.1000	305.00
Tricosano	0.0900	318.00
Tetracosano	0.0700	331.00
Pentacosano	0.0600	345.00
Hexacosano	0.0500	359.00
Heptacosano	0.0400	374.00
Octacosano	0.0300	388.00
Nonacosano	0.0300	402.00
Pseudo 1	0.1328	462.56
Pseudo 2	0.0172	706.60
Pseudo 3	6.0773E-05	1225.69

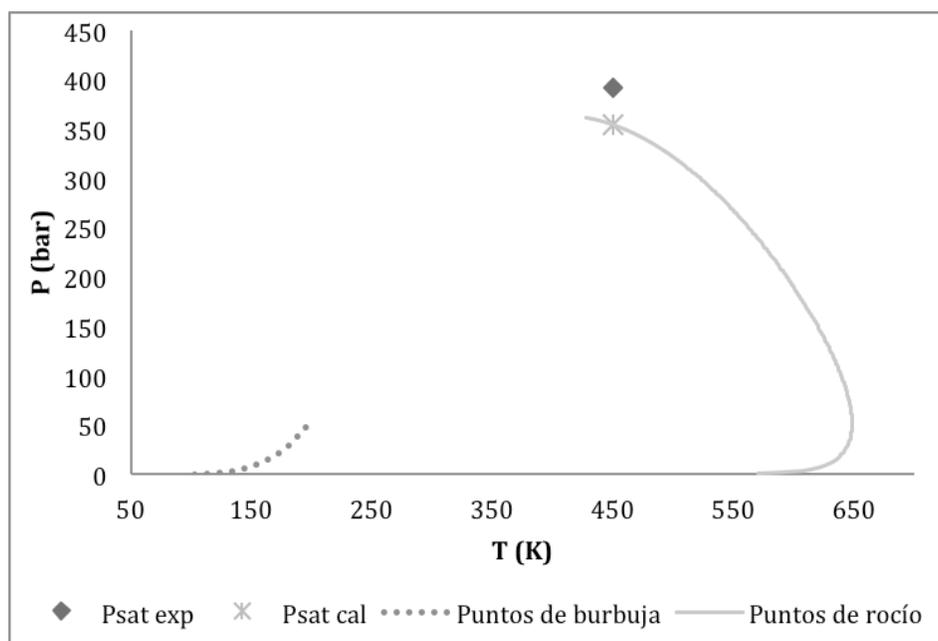
4.3.2.1 Simulación de los experimentos PVT.

Para realizar las simulaciones de los experimentos CCE y CVD, se empleó la ecuación cúbica de estado de Peng – Robinson (Peng, 1976), con la regla de mezclado de Van der Waals de un parámetro como ecuación de trabajo (Bazúa-Rueda, 1994). Los parámetros de interacción binaria entre componentes, pseudocomponentes y componente-pseudocomponente se establecieron iguales a cero.

En la tabla 26 se muestra la comparación de las presiones de saturación experimental y calculada con el método empleado. Se puede observar que la predicción de la presión de saturación es de aproximadamente 45 bar por debajo del valor experimental. En la gráfica 33, se muestra la envolvente de fases P-T con las líneas de puntos de burbuja y puntos de rocío calculadas con la ecuación de estado. Estos resultados hacen evidente la necesidad de realizar un ajuste.

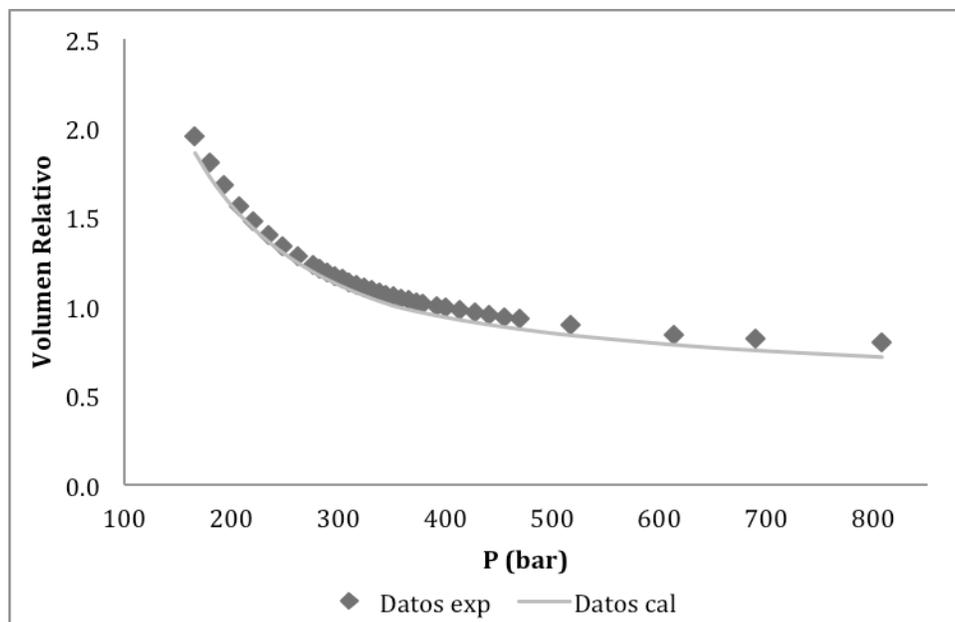
Tabla 26. Presiones de saturación a T=450.15 K.

	<i>Experimental</i>	<i>Calculada</i>
Presión de saturación (bar)	391.84	354.11



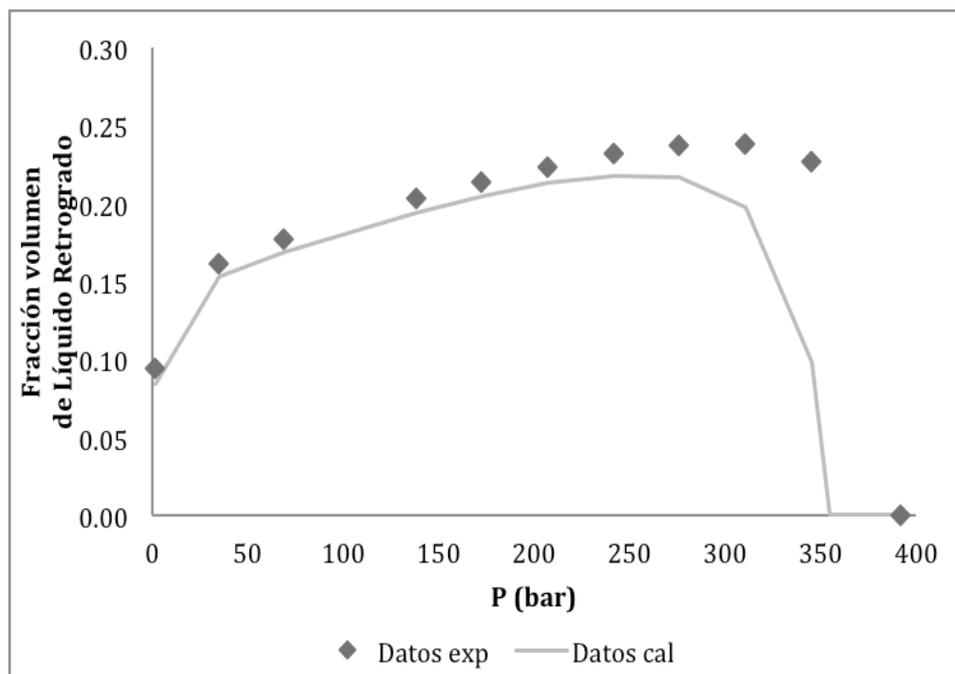
Gráfica 33. Envolvente de fases P-T de la fracción pesada C_{30+} del fluido 2.

En la grafica 34, se comparan los valores experimentales del volumen relativo del experimento CCE con los valores simulados con la rutina para el fluido en estudio, en donde los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea corresponde a los valores simulados. Se observa una tendencia similar, sin embargo, la predicción se desarrolla por debajo del valor experimental.



Gráfica 34. Volumen Relativo v.s. Presión de la fracción pesada C_{30+} del fluido 2.

En la grafica 35, se comparan los valores experimentales de la fracción volumen de líquido retrogrado del experimento CVD con los valores calculados con la rutina para el fluido en estudio, en donde los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea corresponde a los valores calculados. Se observa que la predicción se desarrolla por debajo del valor experimental y el primer punto calculado está aproximadamente 40 bar por debajo del valor experimental.



Gráfica 35. Líquido Retrogrado v.s. Presión de la fracción pesada C_{30+} del fluido 2.

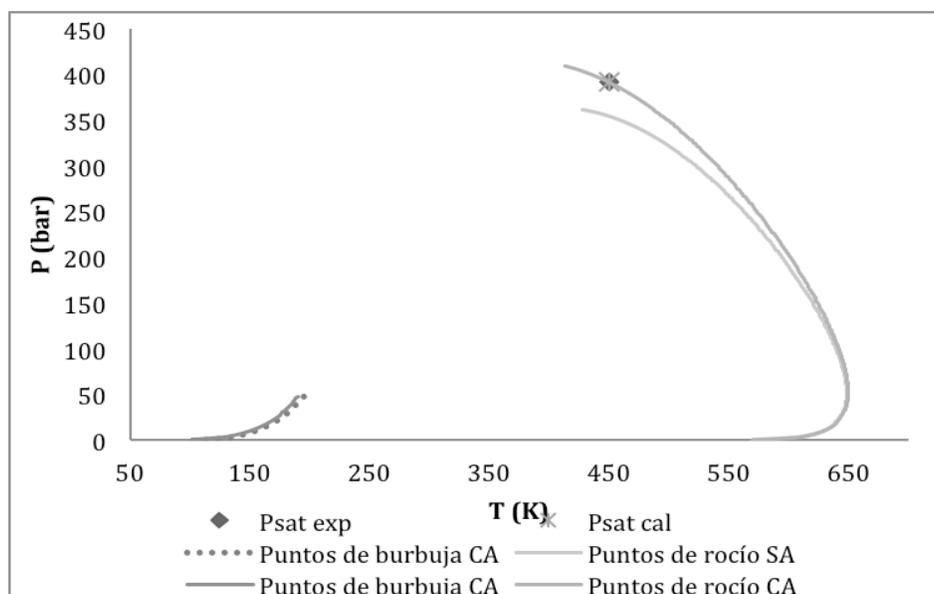
4.3.2.2 Primer ajuste.

En este caso se tomaron los parámetros de interacción binaria entre el metano y desde el hexano hasta el último componente. Con la ecuación (65), se establece que el valor de k sea el mismo y se ajusta hasta obtener la presión de saturación deseada, el resto de los parámetros de interacción se toman como cero. El valor obtenido para este ajuste es de $k = 0.1158$.

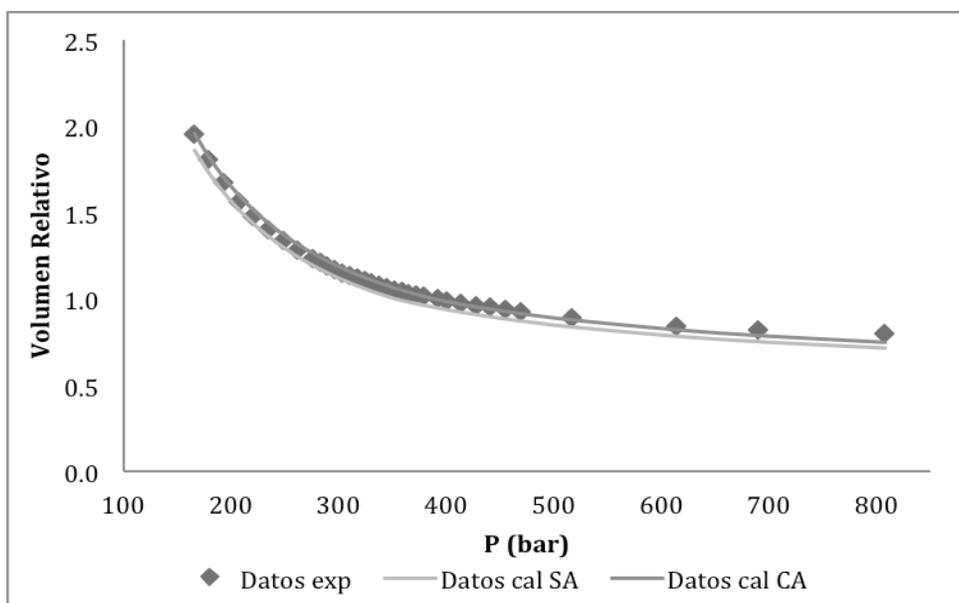
Tabla 27. Presiones de saturación a T=450.15 K.

	<i>Experimental</i>	<i>Calculada</i>
Presión de saturación (bar)	391.84	391.84

En la tabla 27 se muestra la comparación de las presiones de saturación experimental y calculada con el método empleado. Se puede observar que el cálculo de la presión de saturación cae sobre el valor experimental. En la gráfica 36, se muestra la envolvente de fases P-T sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) respectivamente, con las líneas de puntos de burbuja y puntos de rocío calculadas con la ecuación de estado. La tendencia de la línea de puntos de rocío CA presenta cambios perceptibles, mientras que la línea de puntos de burbuja no presentan variaciones.

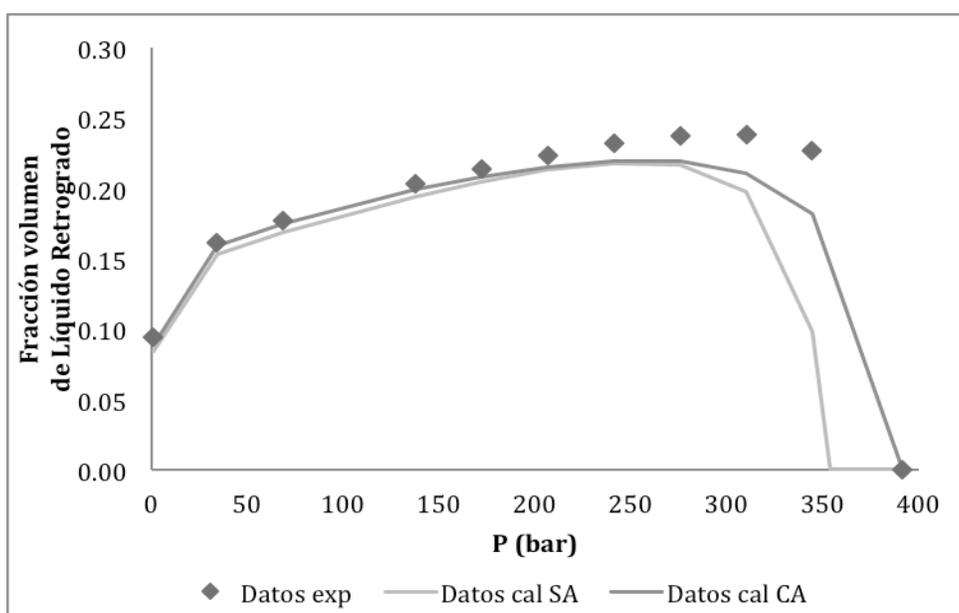


Gráfica 36. Envolvente de fases P-T sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de la fracción pesada C_{30+} del fluido 2.



Gráfica 37. Volumen Relativo v.s. Presión sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de la fracción pesada C_{30+} del fluido 2.

En la grafica 37, se comparan los valores experimentales del volumen relativo del experimento CCE con los dos valores simulados con la rutina para el fluido en estudio, en donde se observa una mejor tendencia de los valores calculados con respecto a los valores experimentales.



Gráfica 38. Líquido Retrogrado v.s. Presión sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de la fracción pesada C_{30+} del fluido 2.



En la grafica 38, se comparan los valores experimentales de la fracción volumen de líquido retrogrado del experimento CVD con los valores simulados con la rutina para el fluido en estudio, en donde se observa que el primer punto calculado corresponde al valor experimental, sin embargo, la predicción de la línea CA se desarrolla por debajo de los valores experimentales.

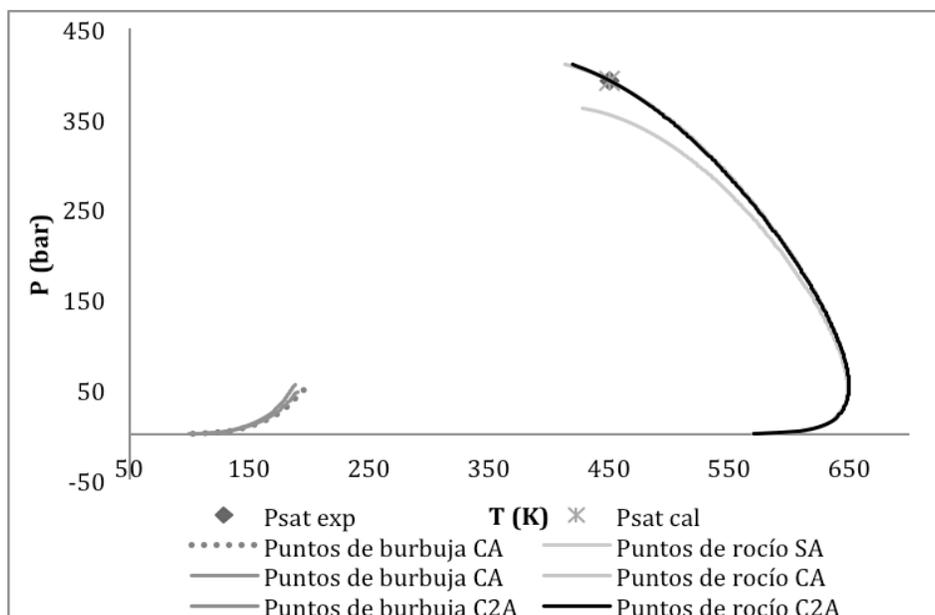
4.2.2.3 Segundo ajuste.

Para este caso se tomaron dos parámetros de interacción binaria, una entre el metano y desde el hexano hasta el último componente ($k1$) y la segunda entre los intermedios (butano, pentano y hexano) y los 3 pseudocomponentes ($k2$) con valor único correspondiente. Con la ecuación (65) se establece que los valores de $k1$ y $k2$ sea el mismo y se minimice la diferencia entre la presión de saturación experimental y calculada más la diferencia entre el volumen de líquido retrogrado máximo experimental y calculada, para el resto de los parámetros de interacción se toman como cero. Los valores obtenidos para este ajuste es de $k1 = 0.087$ y $k2 = -1.0$.

Tabla 28. Presiones de saturación a T=450.15 K.

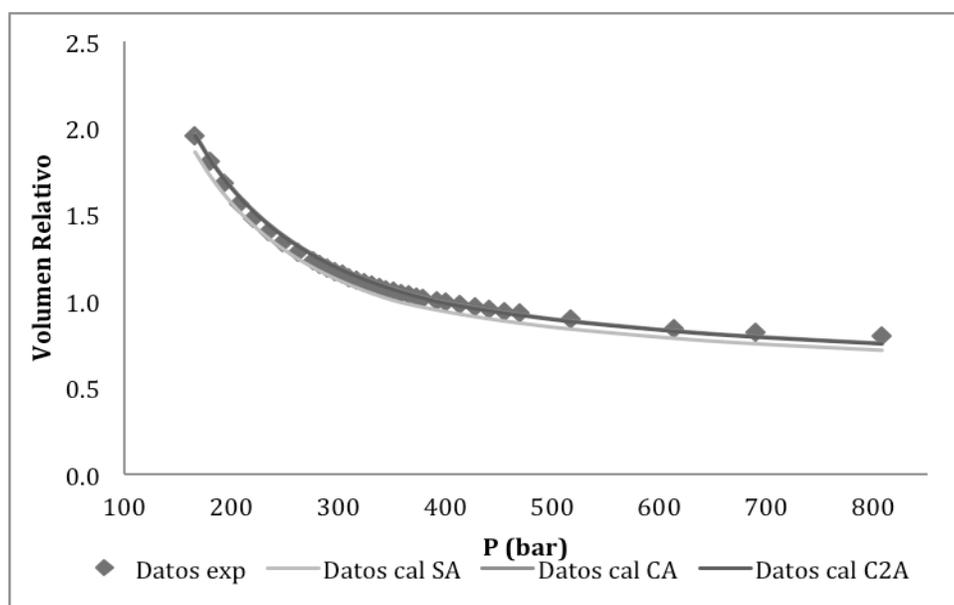
	<i>Experimental</i>	<i>Calculada</i>
Presión de saturación (bar)	391.84	391.86

En la tabla 28 se muestra la comparación de las presiones de saturación experimental y calculada con el método empleado. Se puede observar que el calculo de la presión de saturación cae sobre el dato experimental. En la gráfica 39, se muestra la envolvente de fases P-T sin ajuste (SA), con un ajuste (CA) y estos dos ajustes (C2A) respectivamente, con las líneas de puntos de burbuja y puntos de rocío calculadas con la ecuación de estado. La tendencia de la línea de puntos de rocío C2A es muy similar con la línea de puntos de rocío CA, mientras que la línea de puntos de burbuja no presentan variaciones importantes.



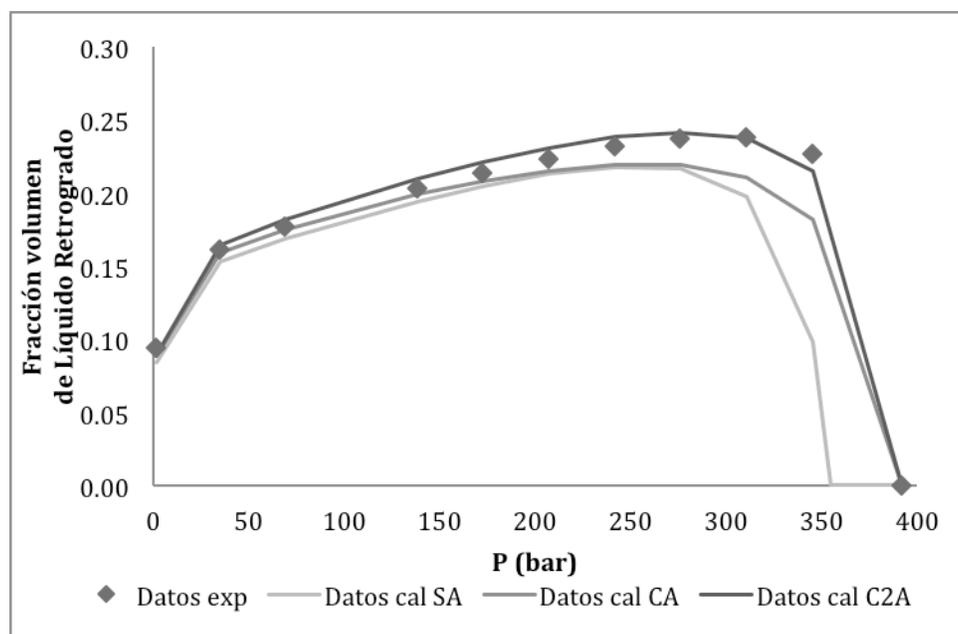
Gráfica 39. Envoltura de fases P-T sin ajuste (SA), con ajuste (CA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{30+} del fluido 2.

En la gráfica 40, se comparan los valores experimentales del volumen relativo del experimento CCE con los tres valores calculados con la rutina para el fluido en estudio, en donde se observa que la línea de datos CA es muy similar a la línea datos C2A.



Gráfica 40. Volumen Relativo v.s. Presión sin ajuste (SA), con ajuste (CA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{30+} del fluido 2.

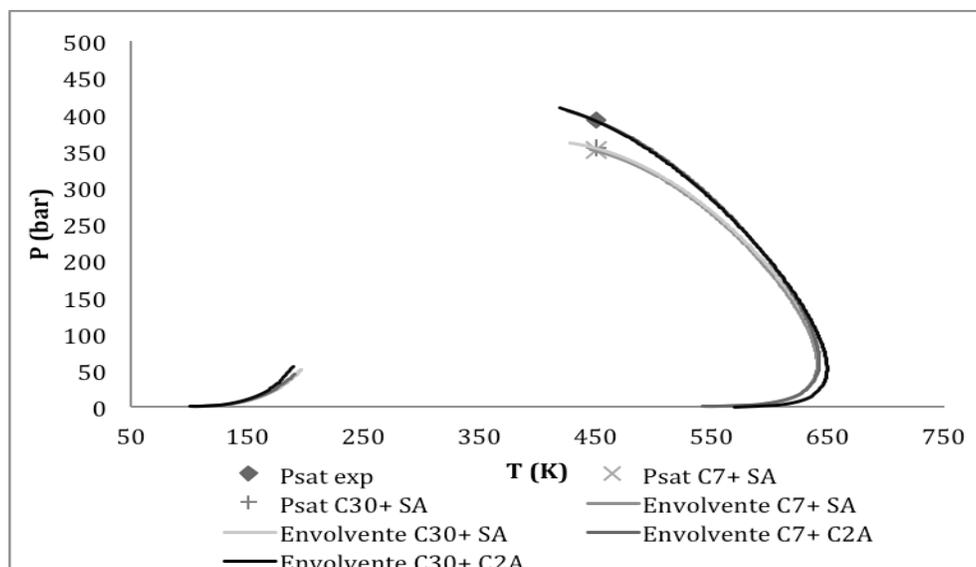
En la gráfica 41, se comparan los valores experimentales de la fracción volumen de líquido retrogrado del experimento CVD con los tres valores calculados con la rutina para el fluido en estudio, en donde se observa que el primer punto calculado corresponde al valor experimental y la línea C2A pasa cerca de los datos experimentales.



Gráfica 41. Líquido Retrogrado v.s. Presión sin ajuste (SA), con ajuste (CA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{30+} del fluido 2.

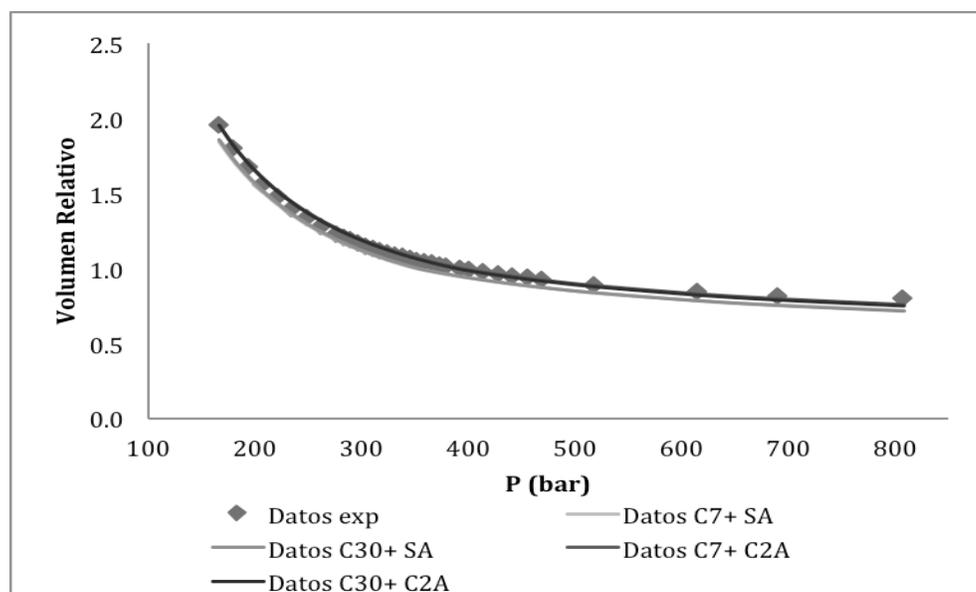
4.3.3 Comparación de la caracterización C_{7+} y C_{30+} .

En la gráfica 42 se presentan las envolventes producidas para el fluido 2 sin ajuste y con las dos estrategias de ajuste, en donde se puede apreciar que a cada valor asignado al parámetro de ajuste le corresponde una envolvente de fases para cada caracterización. La tendencia de las líneas de puntos de rocío sin ajuste (SA) y con dos ajustes (C2A) para ambas caracterizaciones son muy similares, sin embargo, hay una diferencia en el primer punto de rocío calculado. En cuanto a las líneas de puntos de burbuja no presentan variaciones importantes.



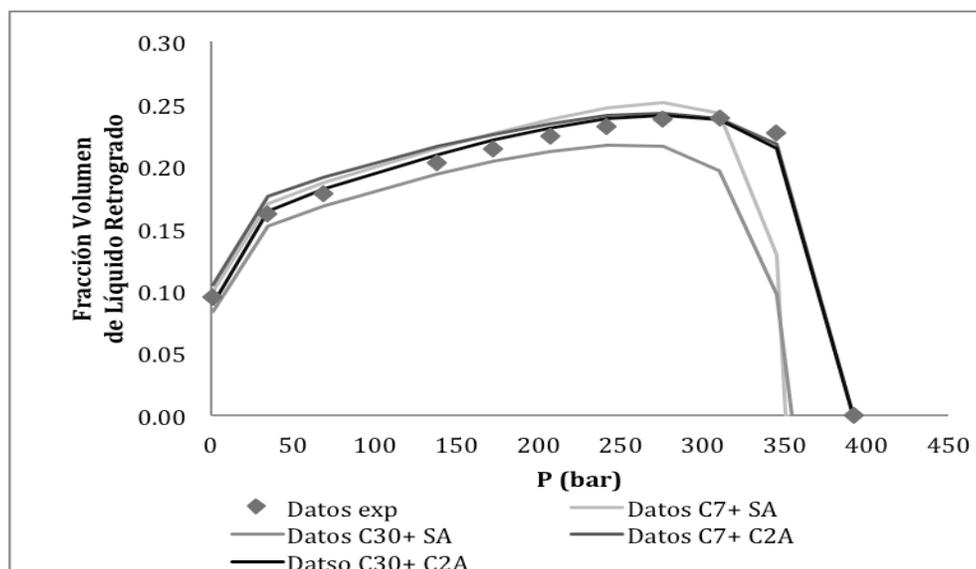
Gráfica 42. Envoltente de fases P-T sin ajuste (SA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{7+} y C_{30+} del fluido 2.

Los resultados del experimento CCE se muestran en la gráfica 43, donde se puede observar las trayectorias del volumen relativo en función de la presión, en donde se presentan simultáneamente los datos experimentales y las líneas predichas por la simulación, las curvas inferiores corresponden a la caracterización sin ajuste (SA), mientras las líneas que pasan más cerca de los datos experimentales corresponden a los dos ajustes (C2A) para ambas caracterizaciones, en donde se observa que estos ajustes mejoran el cálculo del experimento CCE.



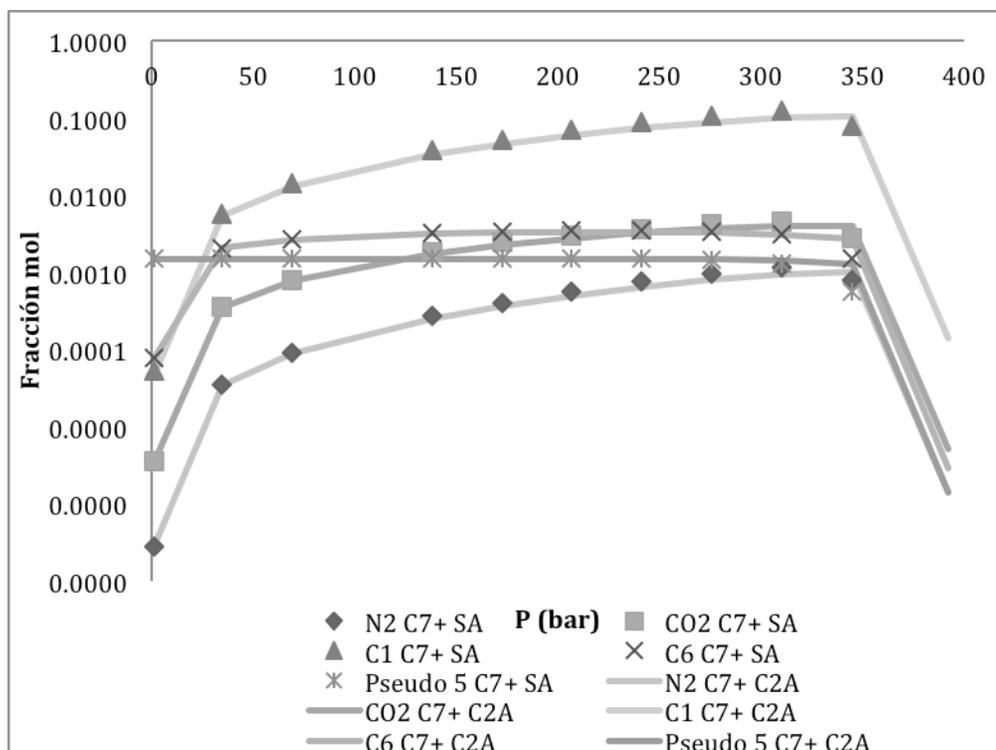
Gráfica 43. Volumen Relativo v.s. Presión sin ajuste (SA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{7+} y C_{30+} del fluido 2.

La comparación de los resultados obtenidos del experimento CVD está representada en la gráfica 44, que muestra las curvas de la fracción volumen de líquido retrogrado en función de la presión, en donde se presentan simultáneamente los datos experimentales y los datos calculados, la curva inferior y superior corresponden a la caracterización sin ajuste (SA), mientras las líneas que pasan más cerca de los datos experimentales corresponden a los dos ajustes (C2A) para ambas caracterizaciones, en donde se observa que estos ajustes mejoran el cálculo del experimento CVD, la caracterización C_{30+} fue mejor.

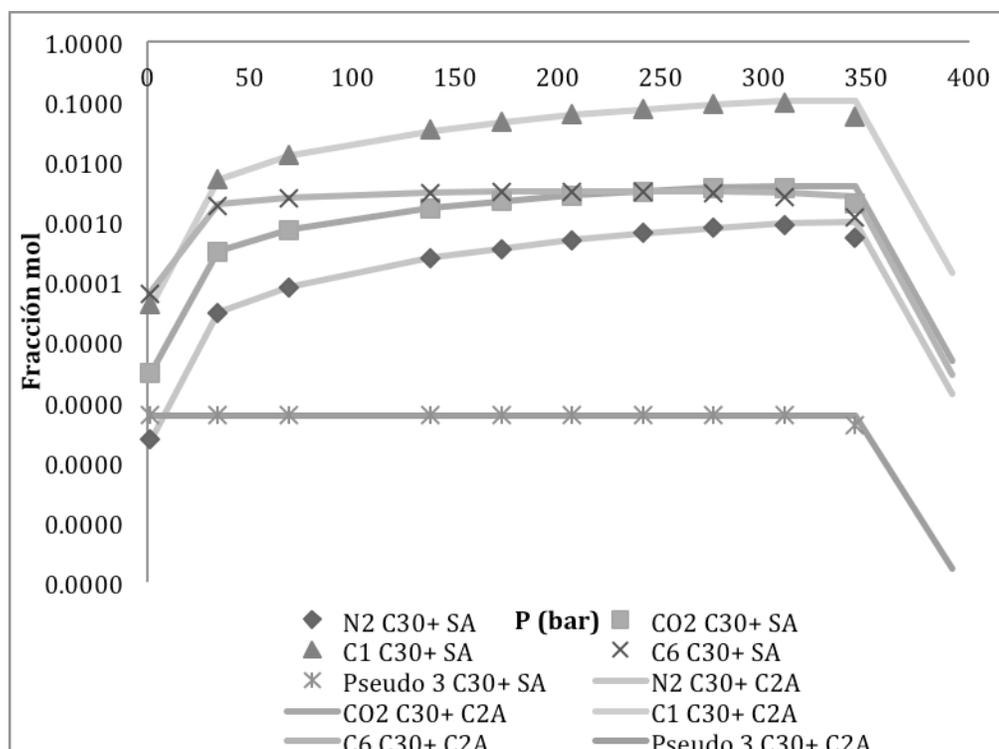


Gráfica 44. Líquido Retrogrado v.s. Presión sin ajuste (SA) y con dos ajustes (C2A) de la fracción pesada C_{7+} y C_{30+} del fluido 2.

En las gráficas 45 y 46 se muestran la comparación de la cantidad de moles en el líquido para algunos componentes en función de la presión para ambas caracterizaciones. En ambas gráficas se puede observar una tendencia similar, sin embargo, en la caracterización C_{30+} los componentes N_2 , CO_2 y $C1$ se condensan en mayor cantidad inicialmente y después se evaporan, mientras que para $C6$ se mantiene condensado hasta 50 bar y después se evapora, finalmente para los pseudocomponentes se tiene una tendencia constante, lo cual indica que estos componentes condensan desde el principio y ya no se evaporan. También se puede observar que en ambas caracterizaciones sin ajuste (SA) faltan puntos con respecto a las líneas con dos ajustes (C2A), esto es por que en el experimento CVD (SA) el primer cálculo se realiza por debajo del experimental para ambas caracterizaciones.



Gráfica 45. Comparación de la fracción mol de cada componente en el líquido en función de la presión de la fracción pesada C_{7+} para el fluido 2.



Gráfica 46. Comparación de la fracción mol de cada componente en el líquido en función de la presión de la fracción pesada C_{30+} para el fluido 2.



4.4 Discusión de los resultados de las simulaciones.

Evaluando los resultados para ambas muestras, se puede observar en todas las gráficas presentadas en este capítulo confirma que la estrategia tomada para representar los experimentos CCE y CVD, han arrojado resultados con buena precisión. Es importante destacar, que estos resultados dependen de la caracterización C_{n+} y el valor de los parámetros de interacción binarios que se propongan.

La predicción de los volúmenes relativos del experimento CCE y la fracción volumen de líquido retrogrado del experimento CVD, fue muy buena para ambos crudos, ya que las tendencias de ambos experimentos son muy similares con respecto a los datos experimentales.

Hasta este punto se ha mostrado que los programas desarrollados pueden simular los experimentos PVT y que pueden ser utilizados como instrumento de cálculo para realizar procedimientos de análisis de sensibilidad de ajuste de parámetros de interacción binarios.



CONCLUSIONES

1. Los programas desarrollados para la reproducción de los experimentos PVT permiten realizar una predicción del comportamiento del fluido de yacimiento a las condiciones del experimento de forma automática y sin la necesidad de ser inicializados por el usuario, todo esto a partir de información composicional de los componentes definidos y de los pseudocomponentes obtenidos durante la caracterización de la fracción pesada, además de los datos de temperatura de yacimiento y las presiones a las cuales se llevaron a cabo los experimentos.
2. Se comprobó la flexibilidad de la correlación de Chueh-Prausnitz al emplear los valores que ofrece como parámetros de regresión, en el ajuste de la presión de saturación y el volumen de líquido retrogrado.
3. El ajuste de la presión de saturación, a partir de los parámetros de interacción binaria propuesto, mejora la representación de los experimentos PVT, en ambos casos los resultados obtenidos con la ecuación de estado se comparan razonablemente bien con los datos experimentales del reporte PVT en la reproducción de los experimentos CCE y CVD.
4. El ajuste de parámetros de interacción binaria metano- n pseudocomponentes, a la presión de saturación a la temperatura de yacimiento, mejora las predicciones para el experimento CCE; sin embargo esta ajuste no predice de manera satisfactoria los experimentos CVD de los crudos tratados en éste trabajo.
5. Se emplearon dos parámetros de ajuste para reproducir los datos experimentales de presión de saturación y la fracción volumen del líquido retrogrado del experimento CVD:
 - a. En el caso del fluido 1 el mejor ajuste se logra con la caracterización C_{7+} con valores de $k_1 = 0.2559$ y $k_2 = -0.85$ respectivamente.
 - b. En el caso del fluido 2 el mejor ajuste se logra con la caracterización C_{30+} con valores de $k_1 = 0.087$ y $k_2 = -1.0$ respectivamente.



-
6. En el caso del fluido 1 se requieren datos de presión de saturación adicionales para conocer el comportamiento de la envolvente de fases P-T real, ya que las caracterizaciones con C_{7+} y C_{30+} , predicen dos envolventes distintas que se cruzan a la temperatura de yacimiento.



REFERENCIAS

1. Abramowitz, M., Stegun, I.A.: “Handbook of Mathematical Functions”, *Dover Publications Inc.*, New York City (1972).
2. Barragán-Aroche, J. F.: “Desarrollo de Programas de Cálculo de Equilibrio de Fases en Sistemas Multicomponentes”, *Tesis de Maestría*, Facultad de Química, UNAM. (1995).
3. Bazúa-Rueda, E. R.: Notas del Curso “Equilibrio Físico”, Facultad de Química, UNAM. (1994).
4. Cavett, R.H.: “Physical Data for Distillation Calculations-Vapor-Liquid Equilibria”, Proc., 27th API Meeting, San Francisco (1962) 351.
5. Chorn, L.G.: “Simulated Distillation of Petroleum Crude Oil by Gas Chromatography – Characterizing the Heptanes plus fraction”, *J. Chrom. Sci.* (January 1984) 17.
6. Coats, K.H., Smart, G.T., SPE Reservoir Eng. (1986), 227-229.
7. Cotterman, R.L.; Bender, R.; Prausnitz, J.M.: “Phase Equilibria for Mixtures Containing Very Many Components. Development and Application of Continuous Thermodynamics for Chemical Process Design”; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, 24, 194.
8. Cotterman, R.L.; Prausnitz, J.M.: “Flash Calculations for Continuous or Semicontinuous Mixtures Using an equation of State”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, 24, 434.
9. Craft, B.C.; Hawkins, M.; Terry, R.E.; “Applied Petroleum Reservoir Engineering”; *second ed*; Prentice – Hall Inc; New Jersey; 1991.
10. Danesh, A.: “PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids”; *ELSEVIER*, Third Impression, (2003).
11. Designation D2892-84, “Distillation of Crude Petroleum”, *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM, Philadelphia, Pennsylvania (1984).
12. Hinojosa-Gomez, H.: “Desarrollo de un modulo computacional para representar los experimentos PVT de sistema aceite-gas”, *Tesis de Maestría*, Facultad de Química, UNAM. (2006).
13. Jacoby, R.H. and Rzasa, M.J.: “Equilibrium Vaporization Ratios for Nitrogen, Methane, Carbon Dioxide, Ethane and Hydrogen Sulfide in Absorber Oil/Natural Gas and Crude Oil/Natural Gas Systems”, *Trans.*, AIME (1952) **195**, 99.



14. Jhaveri, B.S., Youngren, G.K.: "Three-Parameter Modification of the Peng – Robinson Equation of State to Improve Volumetric Predictions", *SPERE* (August 1988), 1033.
15. Kennedy, H.T., Olson, C.R.: "Bubble Formation in Supersaturated Hydrocarbon Mixtures", *Oil & Gas J.* (October 1952) 271.
16. Kesler, M.G. and Lee, B. I.: "Improve Predictions of Enthalpy of Fractions", *Hydro. Proc.* (March 1976) **55**, 153.
17. Lee, B.I. and Kesler, M.G.: "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States", *AIChE J.* (1975) **21**, 510.
18. McCain, W.D. Jr.: "The Properties of Petroleum Fluids"; *second edition*; Penn Well Publishing Co.; Tulsa, Oklahoma; 1990.
19. Nokay, R.: "Estimate Petrochemical Properties", *Chem. Eng.* (23 February 1959) 147.
20. Peneloux, A., Rauzy, E., Freze, R.: "A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes", *Fluid Phase Equilibria* (1982) 8, 7.
21. Peng, D. Y., Robinson, D. B.: "A New-Constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15(1), 59-65, (1976).
22. Pitzer, K.S. et al.: "The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids, II. Compressibility factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization", *J. Amer. Chem. Soc.* (1955) 77, No. 13, 3433.
23. Rao, V.K. and Bardon, M.F.: "Estimating the Molecular Weight of Petroleum Fractions", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* (1985) **24**, 498.
24. Recommended Practice for Sampling Petroleum Reservoir Fluids, *API*, Dallas (1966) 44.
25. Riazi, M. R. and Daubert, T. E.: "Analytical Correlations Interconvert Distillation-Curve Types", *Oil & Gas J.* (August 1986) 50.
26. Riazi, M. R. and Daubert, T. E.: "Simplify Property Predictions", *Hydro. Proc.* (March 1980) 115.
27. Roess, L.C.: "Determination of Critical Temperature and Pressure of Petroleum Fractions", *J. Inst. Pet. Tech.* (October 1936) **22**, 1270.
28. Smith, J.M., Van Ness H.C., Abbot, M.M.: "Introduction to Thermodynamics in Chemical Engineering", 7th Edition, Mc Graw Hill, New York. (2005).



29. Søreide, I.: “Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State”, *Dr. Ing. Dissertation*, Norwegian Inst. of Technology, Trondheim, Norway (1989).
30. *Technical Data Book – Petroleum Refining, Third Edition*. API, New York City (1977)
31. Twu, C.H.: “An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids”, *Fluid Phase Equilibria* (1984) No. 16, 137.
32. Watson, K.M., Nelson, E.F., and Murphy, G.B.: “Characterization of Petroleum Fractions”, *Ind. Eng. Chem.* (1935) **27**, 1460.
33. Watson, K.M., Nelson, E. F.: “Improved Methods for Approximating Critical and Thermal Properties of Petroleum”, *Ind. Eng. Chem.* (1933) **25**, No. 8, 880.
34. Whitson, C. H., Andersen, T. F., Søreide, I.: “C₇₊ Characterization of Related Equilibrium Fluids Using the Gamma Distribution”, *C₇₊ Fraction Characterization*, L. G. Chorn and G. A. Mansoori (eds.), *Advances in Thermodynamics*, Taylor & Francis, New York City (1989) 1, 35-56.
35. Whitson, C.H.; Brule, M.R.: “Phase Behavior”; *Monograph Volume 20, Society of Petroleum Engineers*, 2000.
36. Whitson, C.H.: “Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions”; *SPEJ* (August 1983) 683; *Trans.*, AIME, 275.
37. Yarborough, L.: “Application of a Generalized Equation of State to Petroleum Reservoir Fluids”, *Equations of State in Engineering and Research*, K.C. Chao, R.L. Robinson Jr. (eds.) *Advances in Chemistry Series*, American Chemical Soc., Washington, DC (1978) 182, 386.