



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DE SISTEMAS ACEITE-
GAS DE YACIMIENTOS
MEXICANOS PARA REPRESENTAR LOS EXPERIMENTOS DE
INYECCIÓN DE NITRÓGENO.**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA - PROCESOS**

P R E S E N T A

IQI. GEOVANNY EMMANUEL PAN ECHEVERRÍA

TUTOR
DR. ENRIQUE BAZÚA RUEDA



2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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. SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ.

SECRETARIO: DR. REYNALDO SANDOVAL RAMÍREZ.

VOCAL: DR. RODOLFO GABRIEL CAMACHO VELÁZQUEZ

1er SUPLENTE: DR. FERNANDO BARRAGÁN AROCHE.

2º SUPLENTE: DR. ENRIQUE BAZÚA RUEDA.

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE QUÍMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

TUTOR DE TESIS

Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda.

DEDICATORIAS.

Al CONACYT por el apoyo de beca de maestría que me proporcionó durante estos dos años de estudios.

A mis padres, Alma Rosa y José Francisco.

A mis hermanos Nury, José y Marco.

A Daniel Pacho y Rosa Domínguez por su apoyo y amistad incondicional a pesar de la distancia física que no separa.

A mis exprofesores en UADY, Dr. Mario Dondé Castro e IQI. Ileana Monsreal por haber dejado en mi, huella de su esfuerzo y trabajo en mi etapa de estudiante de Licenciatura.

CONTENIDO

	Página
CONTENIDO	I
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABLAS	V
RESUMEN	VI
ABSTRACT	VII

CAPÍTULO I

1 PRELIMINARES.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Justificación.....	3
1.3 Objetivo general.....	5
1.3.1 Objetivos específicos.....	5
1.4 Materiales y metodología.....	5
1.5 Descripción del esquema de trabajo.....	6

CAPÍTULO II

2 MARCO TEÓRICO.....	9
2.1 Recuperación mejorada de hidrocarburos.....	9
2.1.1 Inyección de nitrógeno.....	9
2.2 Caracterización de la fracción pesada de crudo.....	10
2.3 Análisis experimental de la fracción C ₇₊	12
2.3.1 Análisis TBP.....	12
2.3.2 Cromatografía.....	13
2.3.3 Distribución molar.....	14
2.3.3.1 Método de los intervalos.....	16
2.3.3.2 Método de la cuadratura.....	17
2.3.4 Estimación de las propiedades por inspección.....	19
2.3.4.1 Factores de caracterización de Watson.....	19
2.3.4.2 Factor de aromaticidad de Jacoby.....	20
2.3.4.3 Factor de aromaticidad de Yarborough.....	21
2.3.4.4 Factor de aromaticidad de Søreide.....	21
2.3.5 Temperatura normal de ebullición.....	22
2.4 Propiedades críticas.....	24
2.4.1 Temperatura crítica.....	25
2.4.2 Presión crítica.....	26
2.4.3 Factor acéntrico.....	27
2.5 Experimentos PVT.....	28

2.5.1	Composición del fluido de yacimiento.....	29
2.5.1.1	Muestras obtenidas del fondo del pozo	29
2.5.1.2	Muestras recombinadas	32
2.5.2	Expansión del liberación diferencial	33
2.5.3	Análisis de inyección de gas.....	37
2.6	Fundamentos de equilibrio de fases.	37
2.6.1	Concepto de tanque flash.....	39
2.6.2	Equilibrio líquido-vapor.	40
2.7	Ecuaciones de estado.....	42
2.7.1	Ecuación de estado de Redlich-Kwong.....	43
2.7.2	Ecuación de estado de Soave Redlich-Kwong.	44
2.7.3	Ecuación de estado de Peng-Robinson.	46
2.7.4	Reglas de mezclado y el parámetro de interacción binaria k_{ij}	47
CAPÍTULO III		
3	HERRAMIENTAS DE CÁLCULO Y RECOLECCIÓN DE DATOS.....	50
3.1	Módulo computacional de caracterización PCTSAG.....	50
3.2	Recolección de datos.	52
3.2.1	Reportes PVT	52
3.2.2	Reportes de expansión de liberación diferencial	53
CAPÍTULO IV		
4	CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PESADA Y REPRODUCCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS <i>DLE</i> CON INYECCIÓN DE NITRÓGENO.....	61
4.1	Caracterización de la fracción pesada C_{7+} de las muestras de yacimiento.	61
4.1.1	Cálculo de moles liberados por componente de los experimentos <i>DLE</i>	62
4.1.2	Evaluación del parámetro de caracterización α	63
4.1.3	Caracterización de las muestras de yacimiento sin inyección de nitrógeno....	65
4.1.4	Simulación de los experimentos de liberación diferencial con inyección de nitrógeno.....	76
CONCLUSIONES.....		92
 REFERENCIAS.....		94

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Diagrama general de la estrategia de trabajo.	6
Figura 2 Distribuciones gamma para diferentes valores de α	15
Figura 3. Procedimiento para recombinar la muestra del fondo de pozo.	31
Figura 4. Descripción del experimento DLE para un aceite.....	33
Figura 5. Gráfica típica de la Relación Gas/Aceite Rsd (ecuación 44) contra presión para un aceite volátil.	35
Figura 6. Gráfica típica del Factor de Volumen Bod (ecuación 45) contra la presión para un aceite volátil.....	36
Figura 7. Variables de operación de un tanque de separación flash.....	40
Figura 8. Envoltorio de fases.....	41
Figura 9. Gráfica comparativa entre la relación gas-aceite (Rsd) reportada para la muestra <i>A</i> y las calculadas por PCTSAG a diferentes valores de α de caracterización.....	63
Figura 10. Gráfica comparativa entre la relación gas-aceite (Rsd) reportada para la muestra <i>B</i> y las calculadas por PCTSAG a diferentes valores de α de caracterización.....	64
Figura 11. Gráfica comparativa de la relación gas-aceite (Rsd) a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada	68
Figura 12. Gráfica comparativa de la densidad de líquido (ρ) a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada	68
Figura 13. Gráfica comparativa de la liberación de moles de N_2 a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada	69
Figura 14. Gráfica comparativa de la liberación de moles de Metano a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada.....	69
Figura 15. Gráfica comparativa de la liberación de moles de Etano a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada.....	70
Figura 16. Gráfica comparativa de la liberación de moles de Propano a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada.....	70
Figura 17. Gráfica comparativa de la liberación de moles de C_{7+} a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada	71
Figura 18. Gráfica comparativa de la relación gas-aceite (Rsd) a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada	72
Figura 19. Gráfica comparativa de la densidad de líquido (ρ) a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada	73
Figura 20. Gráfica comparativa de la liberación de moles de N_2 a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada	73
Figura 21. Gráfica comparativa de la liberación de moles de Metano a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada	74
Figura 22. Gráfica comparativa de la liberación de moles de Etano a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada	74
Figura 23. Gráfica comparativa de la liberación de moles de Propano a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada.....	75

Figura 24. Gráfica comparativa de la liberación de moles de C_{7+} a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada.....	75
Figura 25. Esquema del experimento de inyección de nitrógeno aplicado a las muestras <i>A</i> y <i>B</i>	77
Figura 26. Gráfica comparativa de la muestra <i>A</i> de la relación gas-aceite (R_{sd}) para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno.	80
Figura 27. Gráfica comparativa de la muestra <i>A</i> de la relación gas-aceite (R_{sd}) para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno.	81
Figura 28. Gráfica comparativa de la muestra <i>A</i> de la densidad de líquido (ρ) para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno.	81
Figura 29. Gráfica comparativa de la muestra <i>A</i> de la densidad de líquido (ρ) para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno.	82
Figura 30. Gráfica comparativa de la muestra <i>A</i> de la liberación de Nitrógeno para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno.	82
Figura 31. Gráfica comparativa de la muestra <i>A</i> de la liberación de Nitrógeno para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno.	83
Figura 32. Gráfica comparativa de la muestra <i>A</i> de la liberación de Metano para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno.	83
Figura 33. Gráfica comparativa de la muestra <i>A</i> de la liberación de Metano para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno.	84
Figura 34. Gráfica comparativa de la muestra <i>A</i> de la liberación de C_{7+} para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno.	84
Figura 35. Gráfica comparativa de la muestra <i>A</i> de la liberación de C_{7+} para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno.	85
Figura 36. Gráfica comparativa de la muestra <i>B</i> de la relación gas-aceite (R_{sd}) para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno.	86
Figura 37. Gráfica comparativa de la muestra <i>B</i> de la relación gas-aceite (R_{sd}) para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno.	87
Figura 38. Gráfica comparativa de la muestra <i>B</i> de la densidad de líquido (ρ) para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno.	87
Figura 39. Gráfica comparativa de la muestra <i>B</i> de la densidad de líquido (ρ) para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno.	88
Figura 40. Gráfica comparativa de la muestra <i>B</i> de la liberación de Nitrógeno para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno.	88
Figura 41. Gráfica comparativa de la muestra <i>B</i> de la liberación de Nitrógeno para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno.	89
Figura 42. Gráfica comparativa de la muestra <i>B</i> de la liberación de Metano para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno.	89
Figura 43. Gráfica comparativa de la muestra <i>B</i> de la liberación de Metano para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno.	90
Figura 44. Gráfica comparativa de la muestra <i>B</i> de la liberación de C_{7+} para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno.	90
Figura 45. Gráfica comparativa de la muestra <i>B</i> de la liberación de C_{7+} para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno.	91

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1 Constantes empleadas en la ecuación de Yarborough	21
Tabla 2 Análisis de Laboratorio para sistemas de aceite gas - condensado.....	29
Tabla 3 Reporte típico de la composición de una muestra de aceite del fondo del pozo. Densidad a 60°F.....	30
Tabla 4 Resultados composicionales para el líquido y el gas obtenidos del separador, así como su composición global (recombinada).....	32
Tabla 5 Condiciones de los yacimientos al momento del muestreo.	52
Tabla 6 Análisis composicional de las muestras A y B.	53
Tabla 7 Características de la fracción pesada C ₇₊ muestras A y B.	53
Tabla 8 Relación gas – aceite (<i>Rsd</i>) y densidad reportados por etapa de expansión de liberación diferencial de la muestra A.....	54
Tabla 9 Composición del gas liberado en cada etapa de expansión de liberación diferencial reportado de la muestra A.....	55
Tabla 10 Relación gas – aceite (<i>Rsd</i>) y densidad reportados por etapa de expansión de liberación diferencial de la muestra B.	55
Tabla 11 Composición del gas liberado en cada etapa de expansión de liberación diferencial reportado de la muestra B.....	56
Tabla 12 Relación gas – aceite (<i>Rsd</i>) y densidad reportados por etapa de expansión de liberación diferencial de la muestra A con concentración de nitrógeno de 20% molar.	57
Tabla 13 Composición del gas liberado en cada etapa de expansión de liberación diferencial reportado de la muestra A con concentración de 20% molar de nitrógeno.....	57
Tabla 14 Relación gas – aceite (<i>Rsd</i>) y densidad reportados por etapa de expansión de liberación diferencial de la muestra A con concentración de nitrógeno de 30% molar.	58
Tabla 15 Composición del gas liberado en cada etapa de expansión de liberación diferencial reportado de la muestra A con concentración de 30% molar de nitrógeno.....	58
Tabla 16 Relación gas – aceite (<i>Rsd</i>) y densidad reportados por etapa de expansión de liberación diferencial de la muestra B con concentración de nitrógeno de 20% molar.	59
Tabla 17 Composición del gas liberado en cada etapa de expansión de liberación diferencial reportado de la muestra B con concentración de 20% molar de nitrógeno.....	59
Tabla 18 Relación gas – aceite (<i>Rsd</i>) y densidad reportados por etapa de expansión de liberación diferencial de la muestra B con concentración de nitrógeno de 30% molar.	60
Tabla 19 Composición del gas liberado en cada etapa de expansión de liberación diferencial reportado de la muestra B con concentración de 30% molar de nitrógeno.....	60
Tabla 20 Resultados de la caracterización de la <i>muestra A</i>	65
Tabla 21 Resultados de la caracterización de la <i>muestra B</i>	66
Tabla 22 Valores de v_i de la ecuación (69) para el cálculo de k_{ij} de la <i>muestra A</i>	67
Tabla 23 Valores de v_i de la ecuación (69) para el cálculo de k_{ij} de la <i>muestra B</i>	72
Tabla 24 Composiciones de la <i>muestra A</i> con inyección de nitrógeno de 20% y 30% molar.	78
Tabla 25 Composiciones de la <i>muestra B</i> con inyección de nitrógeno de 20% y 30% molar.	79
Tabla 26 Valores de v_i de la ecuación (69) para el cálculo de k_{ij} de la <i>muestra A</i>	80

Tabla 27 Valores de v_i de la ecuación (69) para el cálculo de k_{ij} de la *muestra B*.....**86**

RESUMEN

Las propiedades termodinámicas del petróleo han sido estudiadas y determinadas por diversos estudios como parte de los esfuerzos orientados al mejoramiento de las operaciones realizadas en la industria petrolera, principalmente en la explotación de yacimientos y transporte de crudo. Sin embargo, ello implica un esfuerzo continuo en mejorar los modelos empleados debido a los estrictos requerimientos de los procesos, los cuales, se enfocan a la necesidad de obtener más precisión en los cálculos, más poder predictivo (ante la ausencia de datos precisos) y eficiencia de cálculo en sistemas no ideales.

Siendo el petróleo una mezcla compleja de diferentes tipos de hidrocarburos, no es posible determinar con rigurosa exactitud el número de estos que contiene y en muchos casos, sus parámetros para determinar las características de la mezcla mediante una ecuación de estado, lo cual requiere de métodos adicionales de caracterización basados en características medibles, como densidad, viscosidad, presión de ebullición, etc, lo cual vuelve más complejo el cálculo. La complejidad de la caracterización se incrementa cuando a la muestra se le inyecta nitrógeno, como parte de los estudios del comportamiento del pozo a lo largo de su vida útil.

Mediante el empleo del módulo PCTSAG, se lograron caracterizar muestras de crudo de yacimientos mexicanos y se lograron simular los experimentos de liberación diferencial con inyección de nitrógeno, mediante el planteamiento de una estrategia para sintonizar la simulación identificando y empleando parámetros que tuvieron mayor impacto en los cálculos. Se pudo constatar que los parámetros de la distribución gama para la caracterización de la fracción pesada no tienen gran impacto en el mejoramiento de la caracterización del crudo ni en la reproducción de los experimentos de liberación diferencial, sino que el impacto se observó en el cálculo del factor acéntrico, el cual demostró más precisión en la predicción de los experimentos.

ABSTRACT

The thermodynamics properties of petroleum have been studied and determined by diverse studies like part of the efforts oriented to the improvement of the oil industry, mainly in the operation of well production and transport of crude. Nevertheless, it implies a continuous effort in improving the models used due to the strict requirements of the processes oriented to the necessity to obtain more precision in the calculations, more predictive power (with the absence of precise data) and calculation efficiency in non-ideal systems.

Being petroleum a complex mixture of different types from hydrocarbons, is not possible to determine with rigorous exactitude the number of types of molecules and in many cases its parameters in order to determine the characteristics of the mixture using an equation of state, a problem that requires of additional characterization methods based on measurable characteristics, like density, viscosity, boiling pressure, etc, turns more complex the calculation. The complexity of the characterization is increased when the nitrogen is injected to the sample, like part of the studies of the well behavior throughout its life utility.

Using the PCTSAG module, was possible characterize samples of crude of Mexican wells and we simulated the differential liberation experiments with nitrogen injected, raising a strategy to tune the simulation, identifying and using parameters with more impact in the calculations. It was possible observed that the parameters of the gamma distribution for the heavy fraction characterization do not have considerable impact in the improvement of the characterization of crude nor in the reproduction of the differential liberation experiments, but the impact was observed in the calculation of the acentric factor, which threw better precision in the prediction of experiments.

CAPÍTULO I

1 PRELIMINARES.

1.1 Introducción.

La industria petrolera comprende una gran cantidad de operaciones para la producción, transporte y almacenamiento de productos intermediarios y finales de derivados del petróleo. Ello involucra el empleo de equipos que requieren de un diseño específico que depende de la operación que realicen y las características físicas y químicas del fluido que operen. Los equipos más comunes en la industria petrolera son: separadores agua-aceite, separadores gas-aceite, bombas, compresores, pipas, columnas de separación, reactores, medidores de flujo y nivel, entre otros.

Las propiedades termodinámicas del petróleo han sido estudiadas y determinadas por diversos estudios como parte de los esfuerzos orientados al mejoramiento de las operaciones realizadas en la industria petrolera, principalmente en la explotación de yacimientos y transporte de crudo. Sin embargo, ello implica un esfuerzo continuo en mejorar los modelos empleados debido a los estrictos requerimientos de los procesos, los cuales, se enfocan a la necesidad de obtener más precisión en los cálculos, más poder predictivo (ante la ausencia de datos precisos) y eficiencia de cálculo en sistemas no ideales.

La separación primaria de petróleo es una operación clave en la industria petrolera. Este proceso tiene como objetivo la separación de la corriente proveniente de plataforma en corrientes de aceite crudo, gas, agua y sólidos. La separación primaria, regularmente se lleva a cabo en baterías de tanques separadores de alta o baja presión instalados en un sitio cercano al punto de extracción, que puede ser en tierra firme o en plataformas marinas (Callaghan *et al.* 1985). En esta operación de la industria petrolera, el diseño del equipo, así como las condiciones a las cuales opera en cuanto a presión y temperatura, depende directamente de las características del fluido, en este caso, una mezcla de gas y petróleo crudo proveniente del yacimiento. Sin embargo, las características de los fluidos de

yacimiento cambian constantemente debido a que a lo largo de la vida útil del pozo, la composición del yacimiento sufre variaciones y la presión en el fondo disminuye, como resultado de la extracción de material y su agotamiento. Adicionalmente, los procesos de extracción mejorada, como lo es el caso de la inyección de nitrógeno para extraer más petróleo crudo, afectan drásticamente la composición del fluido extraído, principalmente la fase gaseosa de la cual se obtendrá el gas natural. Por ello, se requiere una evaluación constante de las reservas de crudo así como la determinación de las características de los productos obtenidos. Contando ya estos datos y manteniéndolos regularmente actualizados, es posible calcular el comportamiento del fluido de yacimiento durante los procesos de extracción y separación primaria, determinar las cantidades de productos (gas, aceites, condensados, etc) así como sus características en cuanto a composición y efectuar tomas de decisiones que permitan incrementar la eficiencia de dichas operaciones.

Los procesos de separación física de petróleo crudo en sus componentes, gas y aceite, se rigen mediante la operación de separación física de fases. Los cálculos para determinar las características de las fases líquida y gaseosa, se efectúan mediante el empleo de una ecuación de estado (EOS), contando con la información necesaria, como la mencionada anteriormente. Siendo el petróleo una mezcla compleja de diferentes tipos de hidrocarburos, no es posible determinar con rigurosa exactitud el número de estos que contiene y en muchos casos, sus parámetros para determinar las características de la mezcla mediante una ecuación de estado, lo cual requiere de métodos adicionales de caracterización basados en características medibles, como densidad, viscosidad, presión de ebullición, etc, lo cual vuelve más complejo el cálculo.

El desconocimiento de estas herramientas, genera el uso de métodos basados en conocimientos empíricos del personal que los equipos de separación mediante métodos de “prueba y error”, generando costos altos de mantenimiento y transporte y consecuentemente baja de la eficiencia y calidad que se puede alcanzar en el proceso en un momento dado, dadas las fluctuaciones ocurrentes en el yacimiento mencionadas anteriormente.

1.2 Justificación.

El campo de explotación de Cantarell se localiza hacia la porción occidental de la Península de Yucatán frente a los estados de Campeche y Tabasco, aproximadamente a 80 km de la costa en una franja que comprende las isobatas 20 a 200 m de profundidad, con una superficie aproximada de 15,000 km². Geológicamente queda incluida en la provincia marina de Coatzacoalcos y se ubica al occidente de la plataforma cretácica de Yucatán.

Cantarell es una de las fuentes más importantes de la fortaleza petrolera del país, contribuye con más del 50% de la producción nacional, en los últimos 20 años produjo casi un millón de barriles diarios. Es el único que después de 20 años de explotación, ha incrementado su producción en más del 65%. Por su reserva original ocupa el quinto lugar mundial de los yacimientos gigantescos de aceite y es el campo de explotación más grande del mundo en el mar. De los 4500 millones de pies cúbicos al día (MMPCD) que se producen de gas natural en México, aproximadamente el 35% se obtiene como gas asociado derivado de las operaciones de extracción de crudo en la Sonda de Campeche.

Ante el declive en la presión en el fondo del yacimiento, en mayo del 2000 inició la inyección de nitrógeno en el yacimiento para aumentar la presión y aprovechar la capacidad productiva de los pozos, como parte de las propuestas específicas que maneja la dirección de Pemex Exploración y Producción (PEP) para la recuperación secundaria de crudo en la sonda de Campeche. Para tal efecto, se construyó en Campeche la planta de nitrógeno más grande del mundo, localizada en la península de Atasta, 45 min por helicóptero al sur del principal grupo de proyectos petroleros. Una de las preocupaciones más significativas en el uso de inyección de nitrógeno está en que el contenido de éste se incrementa en el gas natural que se produce en los pozos conforme avanza el tiempo, lo que provoca que su precio de venta se reduzca de forma sustancial. El endurecimiento de las regulaciones ambientales y el alza en los precios del petróleo han hecho que la demanda mundial de gas natural se haya elevado significativamente en los últimos años, lo cual implica un problema la reducción de su precio por baja calidad.

Para efectuar cálculos que nos permitan conocer las características del fluido de yacimiento y predecir su comportamiento a través de las etapas de separación que se requieren, ante los problemas anteriormente mencionados, es necesario el empleo de herramientas computacionales que nos faciliten el cálculo mediante una ecuación de estado termodinámica que nos relacionen presión y composición del fluido de mezcla con la composición y características de las fases gas y aceite. Para ello, basta con conocer las propiedades y características del fluido de mezcla de yacimiento de presión, temperatura y composición, así como los parámetros de la ecuación de estado a emplear para cada componente de la mezcla. Sin embargo, parámetros como la presión, temperatura crítica, factor acéntrico, entre otros, no son conocidos para la mayor cantidad de componentes que se encuentran en el fluido de yacimiento, mejor conocidos como la fracción pesada del crudo, lo que involucra el empleo de esfuerzos de cálculo adicionales a partir de datos provenientes de los experimentos PVT, los cuales proveen de datos volumétricos confiables y una serie de pruebas simples que emulan las etapas de recuperación del petróleo al variar la presión del fluido con énfasis en los datos volumétricos Presión, Volumen y Temperatura. Sin una buena determinación de dichos parámetros, el uso de los experimentos PVT como datos resultan de poca utilidad y como consecuencia, un modelo poco útil para efectuar cálculos.

Considerando solamente el cálculo de propiedades termodinámicas en el equilibrio líquido-vapor, para predecir comportamientos y tomar decisiones, toma muchas horas frente a la computadora empleando únicamente las funciones básicas de Excel® y se hace más extenso el tiempo si se desean hacer análisis para determinar parámetros necesarios por la ecuación de estado para compuestos no identificados. Es por ello que es necesario el empleo de herramientas adicionales para efectuar mejor el cálculo agregando herramientas como lo es el lenguaje Fortran.

El contar con programas de simulación que reproduzcan el comportamiento de los hidrocarburos, mediante una buena determinación de parámetros para los compuestos no identificados de la fracción pesada, permitirá conocer de una manera más confiable los diferentes nodos del sistema integral de producción, entre ellos el proceso de separación de

hidrocarburos en aceite y gas (separación primaria), con lo cual se podrían obtener entre otros los siguientes beneficios: identificación de cuellos de botella, sensibilización del sistema a diferentes condiciones de operación, analizar alternativas para lograr incrementos de producción, minimización de los requerimientos de energía, optimización de la cantidad de gas inyectado en los sistemas de bombeo neumático, mayor eficiencia en los sistemas de transporte, optimización de los diámetros de tuberías de producción y/o líneas de escurrimiento, minimización de caídas de presión del sistema, etc. (Blázquez *et al*, 2003).

1.3 Objetivo general.

- Caracterizar la fracción pesada de diferentes mezclas de petróleo crudo a partir de un conjunto de datos experimentales PVT y determinar los parámetros necesarios para reproducir los experimentos de expansión de liberación diferencial (DLE) de mezclas de petróleo crudo sin nitrógeno y a diferentes concentraciones del mismo.

1.3.1 Objetivos específicos

- Llevar a cabo la caracterización de la fracción pesada de petróleo crudo a partir de datos experimentales PVT empleando la hoja de cálculo PCTSAG.
- Obtener los parámetros de interacción binaria entre los compuestos predominantes conocidos y los pseudocomponentes.
- Reproducir los experimentos de Vaporización Diferencial (DLE) a diferentes concentraciones de nitrógeno en el petróleo crudo.

1.4 Materiales y metodología.

Para efectuar el presente trabajo se contó con los siguientes materiales:

- Computadora laptop con procesador Intel centrino duo corriendo a 1.8 GHZ y 1.5 GB de memoria RAM DDR con Windows Vista.

- Hoja de cálculo PCTSAG con interfaz EXCEL®-Fortran®.

1.5 Descripción del esquema de trabajo.

En la Figura 1 se esquematiza la metodología que se efectuó para alcanzar los objetivos definidos anteriormente.

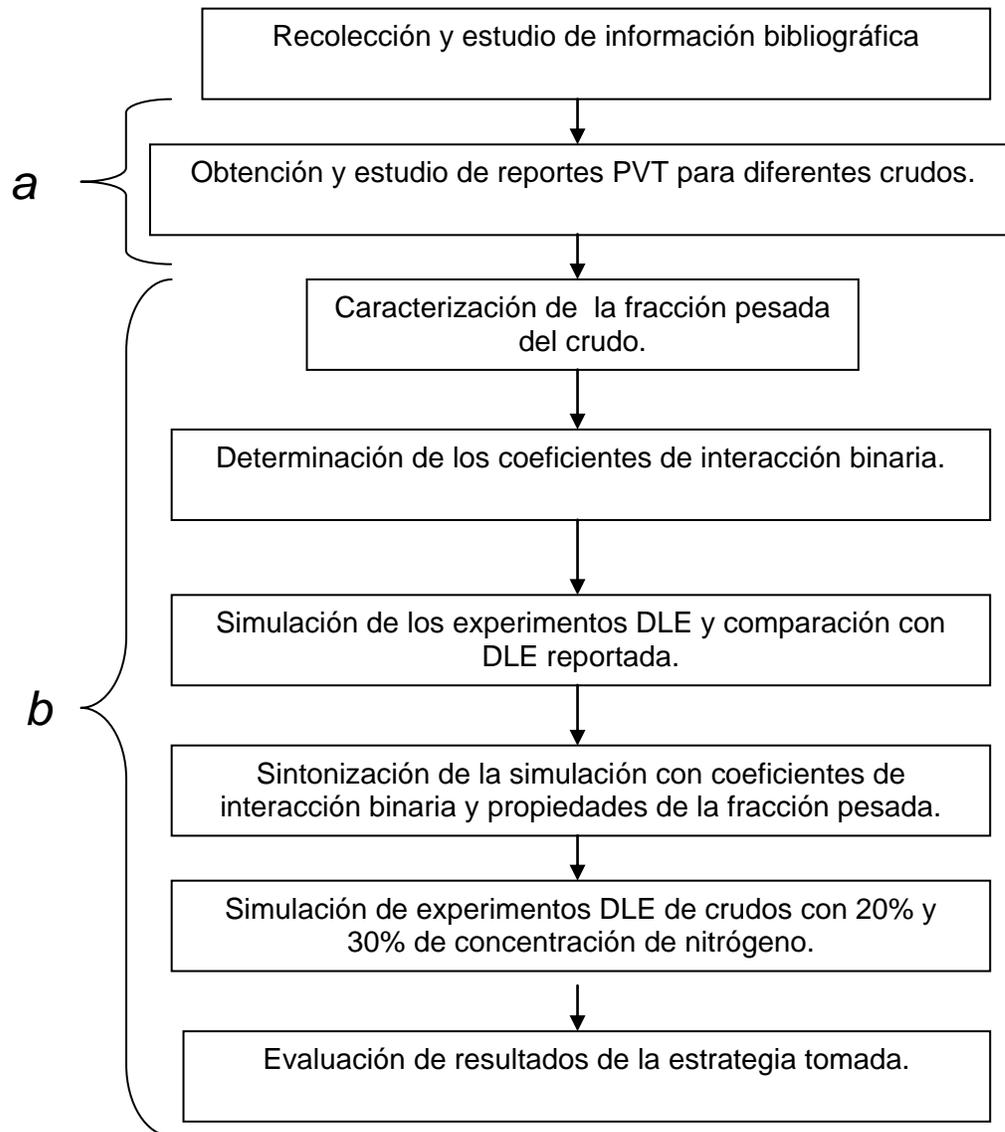


Figura 1. Diagrama general de la estrategia de trabajo. La etapa *a* consta de los trabajos de recolección de datos de campo. La etapa *b* son las tareas de análisis sobre los datos recabados en la etapa *a*.

A continuación, se definen los detalles de cada paso señalados en el diagrama general de la estrategia de trabajo:

a) Recolección de datos de campo

Se emplearon datos experimentales tomados de reportes PVT, los cuales fueron interpretados previa revisión bibliográfica exhaustiva sobre el tema. Se seleccionaron reportes PVT que contuvieran resultados sobre experimentos con inyección de gas a las muestras para poder efectuar la reproducción de dichos experimentos mediante simulación con un módulo computacional. Se verificó la consistencia de los reportes mediante análisis de balance de materia, ya que de contener errores de medición verificables o errores en el reporte, no era posible efectuar una comparación precisa. Finalmente, se seleccionaron dos reportes para efecto de estudio.

b) Simulación de los experimentos, sintonización y análisis.

Para efectuar la simulación de los experimentos DLE, se caracterizaron los crudos de los reportes seleccionados para determinar las propiedades de la fracción pesada C_{7+} . Posteriormente se calcularon los coeficientes de interacción binaria para las parejas de componente-pseudocomponente, ya que estos no se encuentran reportados, pero se emplearon métodos que se discutirán más adelante para determinarlos empleando parámetros de sintonización para ajustar a la presión de saturación a temperatura de yacimiento de las muestras.

Se realizó la simulación del experimento de liberación diferencial (DLE) y se compararon los datos calculados con los reportados en los informes PVT para verificar la precisión de la simulación e identificar los parámetros que afectan en dicha precisión, entre los cuales, se consideraron los coeficientes de interacción binaria de las parejas componente-pseudocomponente y las propiedades estimadas de los pseudocomponentes que se calcularon en la caracterización, efectuando así una nueva sintonización.

Identificado los parámetros adecuados para la simulación, se procedió a efectuar la simulación de los experimentos DLE con inyección de nitrógeno y nuevamente se compararon los resultados con los reportados en los informes PVT y se verificó que la estrategia seguida fue la más adecuada para obtener una mejor precisión en la simulación.

CAPÍTULO II

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Recuperación mejorada de hidrocarburos.

La recuperación mejorada de hidrocarburos se define como la obtención adicional de un aceite o gas de un yacimiento resultado de la introducción de un fluido y/o energía externa al mismo.

El objetivo de los métodos de recuperación mejorada es incrementar la producción del yacimiento mediante la extracción de los hidrocarburos remanentes, para ello, se han propuesto diversos métodos de recuperación mejorada de hidrocarburos, desde la inyección de aire, agua y gas natural, a los más complejos tales como químicos, térmicos y microbianos. Los métodos ofrecen una recuperación de hidrocarburos más alta e involucran el desarrollo de una zona activa (inmiscible, miscible o caliente), la cual es capaz de movilizar y empujar hacia los pozos productores de hidrocarburos remanentes que se encuentra en el espacio poroso del yacimiento (Arévalo, 1994).

2.1.1 Inyección de nitrógeno.

Entre los procesos más empleados, dependiendo del tipo de yacimiento, se encuentra la inyección de gas a alta presión. En la década de los 60s y 70s, el gas natural se empleaba como agente de desplazamiento, sin embargo, el aumento en la demanda del gas natural ocasionó la sustitución de este producto, buscando gases no hidrocarburos que permitieran una recuperación mejorada.

Dentro de los gases no hidrocarburos que se incluyeron fueron el bióxido de carbono, el nitrógeno puro y gases de combustión del gas natural.

En los años 80s se impulsó fuertemente la aplicación de inyección de nitrógeno para la recuperación secundaria de petróleo y gas natural debido a las grandes ventajas que representa este tipo de inyección, tales como (Luna, 2003):

- El nitrógeno es prácticamente infinito debido a que se toma del aire atmosférico.
- El nitrógeno es un fluido inerte y no corrosivo, excluyendo la posibilidad de combinarse químicamente con los fluidos de yacimiento.
- El precio promedio de inyectar nitrógeno es casi la mitad en comparación con la inyección de gas natural o bióxido de carbono.
- Se considera que mejora la recuperación de hidrocarburos, debido a que modifica el comportamiento de fase de la mezcla y favorece la evaporación de componentes intermedios del petróleo en la matriz porosa del casquete de gas.

Como cualquier tecnología, la inyección de nitrógeno presenta ventajas y desventajas. Entre las principales desventajas están el costo de separación del nitrógeno del aire, la compresión del nitrógeno para incrementar la eficiencia del proceso y el hecho de que la concentración de nitrógeno presente en el gas natural o el petróleo vaya en aumento conforme transcurre el tiempo, repercutiendo directamente en el precio de venta del gas.

2.2 Caracterización de fracción pesada de crudo.

El cálculo y la predicción de las propiedades y características de gas y aceites en equilibrio físico en ingeniería de yacimientos petroleros requieren el uso de una ecuación de estado, la cual, relaciona matemáticamente la presión, temperatura y composición de la mezcla con la composición y propiedades de las fases. El empleo de una ecuación de estado requiere de proveer de datos específicos de cada componente de la mezcla en estado puro, como son: las propiedades críticas, factor acéntrico, peso molecular y los parámetros de interacción binarios (PIB).

Siendo que los fluidos de yacimiento son una mezcla compleja de cientos o quizás miles de compuestos hidrocarburos con diferentes números de carbonos, ramificaciones y formas, regularmente 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 para el cálculo con 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 procedimientos y de 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 comparando las predicciones del comportamiento de fases del fluido caracterizado con datos experimentales sobre presión/volumen/temperatura (PVT).

La caracterización de la fracción pesada puede ser dividida en tres tareas consecutivas (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 tarea más importante en este sentido es la de cómo caracterizar la fracción pesada, la cual denotaremos con el símbolo C_{7+} , cuando solamente se conoce la fracción mol ($Z_{C_{7+}}$), el peso molecular promedio ($M_{C_{7+}}$) y la densidad relativa ($\gamma_{C_{7+}}$). Al hacer referencia a la fracción pesada como (C_{7+}) se señala 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.

2.3 Análisis experimental de la fracción C₇₊

La base más confiable para la caracterización de la fracción C₇₊ son los datos experimentales obtenidos de destilación a alta temperatura o a partir de métodos cromatográficos.

La destilación TBP (*true boiling point*) provee los datos necesarios para la caracterización de C₇₊, 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).

2.3.1 Análisis 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 que se obtienen del TBP frecuentemente se les tratan 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 incluye además 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 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 por medio del peso molecular M_i . El volumen de la fracción V_i se calcula a partir de la masa m_i y la densidad relativa ρ_i . El peso molecular M_i se mide por el método de disminución del punto de congelación y la densidad relativa ρ_i mediante un picnómetro o un densímetro. Las propiedades promedio de la fracción C₇₊ se calculan por las ecuaciones (1) y (2).

$$M_{C7+} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (1)$$

$$\rho_{C7+} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N V_i} \quad (2)$$

Donde $\rho_{C7+} = \gamma_{C7+}$

2.3.2 Cromatografía.

La cromatografía de gases, y en menor medida la cromatografía de líquidos, se emplean 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 C₇₊ es la destilación simulada.

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

2.3.3 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 C₇₊ 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.

El modelo de Distribución Gamma de tres parámetros es un modelo general que ha sido aplicado para describir la distribución molar (Whitson *et al*, 1989). La función de densidad de probabilidad gamma es la que se muestra en la ecuación (3).

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{(\alpha-1)} \exp\left[-\frac{M - \eta}{\beta}\right]}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad (3)$$

Donde $\Gamma(\alpha)$ es la función gamma y el parámetro β está dado por la ecuación (4).

$$\beta = \frac{M_{C7+} - \eta}{\alpha} \quad (4)$$

Los tres parámetros de la función gamma son: M_{C7+} (el peso molecular promedio de la fracción pesada), α y η . El parámetro clave es α debido a que define la forma de la distribución como se muestra en la figura 2 y η puede ser interpretado como el peso molecular mínimo encontrado en la fracción pesada.

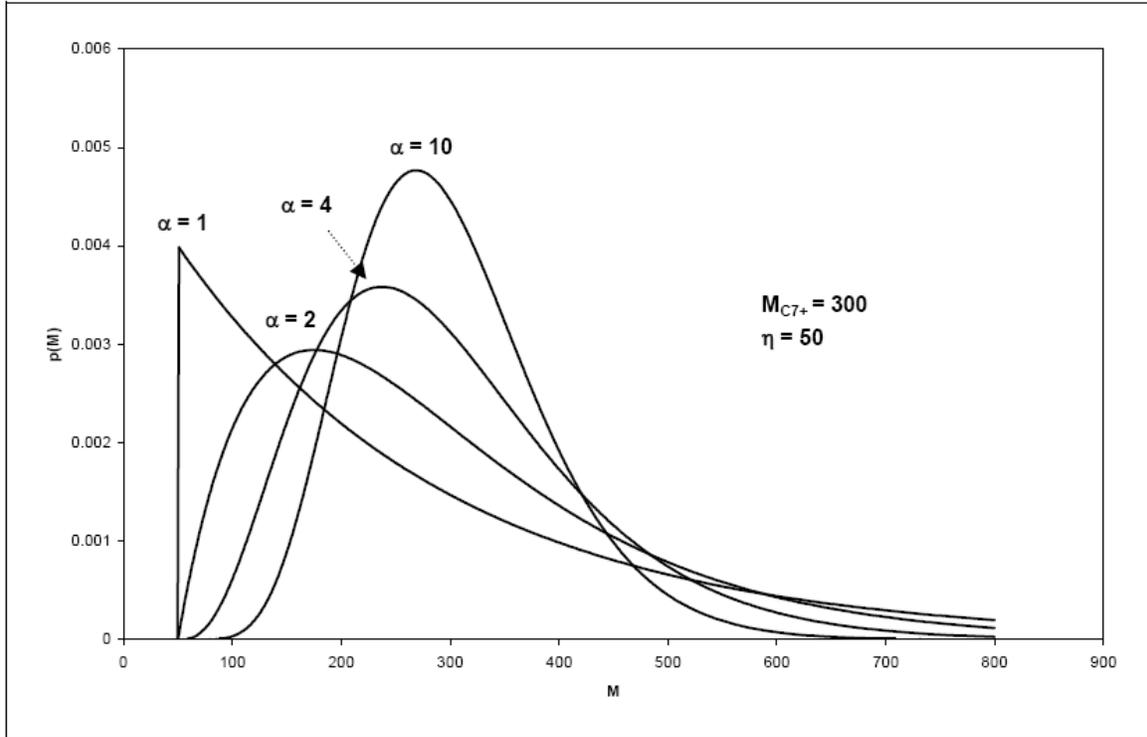


Figura 2. Distribuciones gamma para diferentes valores de α .

La función gamma, por definición, está normalizada de modo que el área bajo la curva integrada desde η hasta el infinito es igual a la unidad, es decir:

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

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

Contando con la fracción mol de la fracción pesada $z_{C_{7+}}$ y su peso molecular promedio $M_{C_{7+}}$ han de especificarse los valores del peso molecular mínimo de la fracción pesada η y la forma de la distribución α . Cuando no se conocen, los valores recomendados son $\eta = 90$ y $\alpha = 1$ (Whitson *et al*, 1989).

Existen dos enfoques distintos para llevar a cabo el fraccionamiento del área total bajo la curva en N áreas asociadas, siendo N el número de pseudocomponentes y obtener la fracción mol de cada pseudocomponente, estos se les conocen como el método de los intervalos y el método de la cuadratura.

2.3.3.1 Método de los intervalos.

En el método de los intervalos (Whitson y Brule, 2000), el área asociada a un pseudocomponente i se delimita por los pesos moleculares Mb_{i-1} y Mb_i tomando en cuenta incrementos constantes, es decir

$$Mb_i - Mb_{i-1} = \Delta M \quad (6)$$

Definiendo el área desde η hasta Mb_i como $P_0(Mb_i)$, el área de la sección i se describe como:

$$z_i = z_{C7+} [P_0(Mb_i) - P_0(Mb_{i-1})] \quad (7)$$

El peso molecular promedio de cada intervalo se calcula entonces como:

$$M_i = \eta + \alpha\beta \frac{[P_1(Mb_i) - P_1(Mb_{i-1})]}{[P_0(Mb_i) - P_0(Mb_{i-1})]} \quad (8)$$

Donde:

$$P_0 = QS \quad (9)$$

$$P_1 = Q \left(S - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (10)$$

Y los parámetros Q y S se calculan como sigue:

$$Q = \frac{\exp(-y)y^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \quad (11)$$

$$S = \sum_{j=0}^{\infty} y_j \left[\prod_{k=0}^j (\alpha + k) \right]^{-1} \quad (12)$$

$$y = \frac{Mb - \eta}{\beta} \quad (13)$$

Para calcular S con la ecuación (12) se utiliza un número suficiente de términos de la sumatoria para obtener un valor apropiado. Se ha encontrado que con 25 términos es suficiente. Cuando se selecciona el número de pseudocomponentes N , las ecuaciones (7) a (11) son aplicadas para los primeros $N-1$ pseudocomponentes y el último es calculado de tal forma que M_N y z_N cumpla que:

$$z_{C7+} = \sum_{j=1}^N z_j \quad (14)$$

$$z_{C7+} M_{C7+} = \sum_{j=1}^N M_j z_j \quad (15)$$

2.3.3.2 Método de la cuadratura.

El método de la 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 η y α . Cuando no se conocen 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:

$$\beta^* = \frac{M_N - \eta}{X_N} \quad (16)$$

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

- d) Calcular el parámetro δ :

$$\delta = \exp\left(\frac{\alpha\beta^*}{M_{C7+} - \eta} - 1\right) \quad (17)$$

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

$$z_i = z_{C7+} [W_i f(X_i)] \quad (18)$$

$$M_i = \eta + \beta^* X_i \quad (19)$$

Donde:

$$f(X) = \frac{X^{\alpha-1}(1-\ln \delta)^\alpha}{\Gamma(\alpha)\delta^X} \quad (20)$$

- f) Calcular el peso molecular de la fracción pesada a través de la ecuación (15); 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 (17) y (15). 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.

2.3.4 Estimación de las propiedades por inspección. Factores de caracterización (Densidad relativa).

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. 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 son sólo aproximados pero muy ampliamente utilizados.

2.3.4.1 Factor de Caracterización de Watson (K_w)

También se le conoce como *Universal Oil Products (UOP) Characterization Factor* (Watson y Nelson, 1933), 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:

$$\gamma_i = 6.0108M_i^{0.17947}K_w^{-1,18241} \quad (21)$$

El valor K_w se debe de seleccionarse de tal forma que la densidad relativa de la fracción pesada C_{7+} calculada con la ecuación (22) sea igual a la experimental.

$$(\gamma_{C_{7+}})_{\text{exp}} = \frac{z_{C_{7+}}M_{C_{7+}}}{\sum_{i=1}^N M_i z_i / \gamma_i} \quad (22)$$

Se requiere del apoyo de un método numérico para encontrar el valor de K_w dada la complejidad de la ecuación anterior.

2.3.4.2 Factor de aromaticidad de Jacoby (Ja).

El factor de aromaticidad de Jacoby (Jacoby y Rzasa, 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 los factores 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 condensados (Whitson *et al*, 1989).

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

$$\gamma_i = 0.8468 - \frac{15.8}{M_i} + Ja \left(0.2456 - \frac{1.77}{M_i} \right) \quad (23)$$

Los primeros dos términos en la ecuación (23), 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 C₇₊ a través de la ecuación (22) también tiene que ser encontrado mediante un método numérico.

2.3.4.3 Factor de Aromaticidad de Yarborough (Ya).

Yarborough (Yarborough, 1978) modificó el factor de aromaticidad de Jacoby para estimar la densidad relativa de las fracciones de petróleo cuando se conocen sus fracciones mol y peso molecular. Este factor trata de 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:

$$\gamma_i = \exp[A_0 + A_1 i^{-1} + A_2 i + A_3 \ln(i)] \quad (24)$$

Donde i es el número de carbón.

La siguiente tabla contiene las constantes empleadas para la ecuación.

Tabla 1 Constantes empleadas en la ecuación de Yarborough

Ya	A_0	A_1	A_2	A_3
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 del factor Ya que satisface la ecuación (24) tiene que ser encontrado mediante un método numérico. Se debe emplear una técnica de interpolación lineal de la densidad

relativa para calcular la densidad relativa para un valor de Y_a que cae entre dos valores del factor Y_a de la tabla 1.

2.3.4.4 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:

$$\gamma_i = 0.2855 + C_f (M_i - 66)^{0.13} \quad (25)$$

Para encontrar el valor de C_f que satisface la ecuación (22) es necesario utilizar un método numérico como Newton – Raphson.

2.3.5 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 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:

$$T_b = 1928.3 - (4.965 \times 10^5) M^{-0.03522} \gamma^{3.266} \exp \left[- (4.922 \times 10^{-3}) M - 4.7685 \gamma + (3.462 \times 10^{-3}) M \gamma \right] \quad (26)$$

Kesler y Lee (1976)

$$\begin{aligned} M = & [-12272.6 + 9486.4\gamma + (4.6523 - 3.3287\gamma)T_b] \\ & + \left\{ (1 - 0.77084\gamma - 0.02058\gamma^2) \times [(1.3437 - 720.79T_b^{-1}) \times 10^7] T_b^{-1} \right\} \\ & + \left\{ (1 - 0.080882\gamma + 0.0226\gamma^2) \times [(1.8828 - 181.98T_b^{-1}) \times 10^{12}] T_b^{-3} \right\} \end{aligned} \quad (27)$$

Riazi y Daubert (1986).

$$M = (4.5637 \times 10^{-5}) T_b^{2.1962} \gamma^{-1.0164} \quad (28)$$

API (1977)

$$M = (2.0438 \times 10^2) T_b^{0.118} \gamma^{1.88} \exp(0.00218T_b - 3.07\gamma) \quad (29)$$

Rao y Bardon (1985)

$$\ln(M) = (1.27 + 0.071K_w) \ln\left(\frac{1.8T_b}{22.31 + 1.68K_w}\right) \quad (30)$$

La ecuación (26) 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 (27) a (30) 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 (26) (Whitson y Brule, 2000).

2.4 Propiedades críticas.

Para la predicción del comportamiento de fases mediante una ecuación de estado, se requieren los datos de temperatura crítica (T_c), presión crítica (P_c) y factor acéntrico (ω) de todos los componentes en una mezcla. Para fracciones de petróleo estas propiedades se determinan 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 posteriormente 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 $psía$. La densidad API es denotada por (γ_{API}) y está relacionada con la densidad relativa (γ) por medio de la ecuación (31).

$$\gamma_{API} = \frac{41.5}{\gamma - 131.5} \quad (31)$$

2.4.1 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 emplean para estimar esta propiedad.

Roess (1936)

$$T_c = 645.83 + 1.6667[\gamma(T_{bF} + 100)] - (0.7127 \times 10^{-3})[\gamma(T_{bF} + 100)]^2 \quad (32)$$

Kesler y Lee (1976)

$$T_C = 341.7 + 811\gamma + (0.4244 + 0.1174\gamma)T_b + (0.4669 - 3.2623\gamma) \times 10^5 T_b^{-1} \quad (33)$$

Cavett (1962)

$$\begin{aligned} T_C = & 768.07121 + 1.7133693T_{bF} - (0.10834003 \times 10^{-2})T_{bF}^2 \\ & - (0.89212579 \times 10^{-2})\gamma_{API} T_{bF} + (0.38890584 \times 10^{-6})T_{bF}^3 \\ & - (0.5309492 \times 10^{-5})\gamma_{API} T_{bF}^2 + (0.327116 \times 10^{-7})\gamma_{API}^2 T_{bF}^2 \end{aligned} \quad (34)$$

Riazi y Daubert (1980)

$$T_C = 24.27871T_b^{0.58848}\gamma^{0.3596} \quad (35)$$

Nokay (1959)

$$T_C = 19.078T_b^{0.62164}\gamma^{0.2985} \quad (36)$$

2.4.2 Presión crítica.

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

Kesler y Lee (1976)

$$\begin{aligned} \ln(P_C) = & 8.3634 - \frac{0.056}{\gamma} - \left[\left(0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2} \right) \times 10^{-3} \right] T_b \\ & + \left[\left(1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2} \right) \times 10^{-7} \right] T_b^2 \\ & - \left[\left(0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma} \right) \times 10^{-10} \right] T_b^3 \end{aligned} \quad (37)$$

Cavett (1962)

$$\begin{aligned} \log(P_C) = & 2.82900406 + (0.94120109 \times 10^{-3}) T_{bF} - (0.30474749 \times 10^{-5}) T_{bF}^2 \\ & - (0.2087611 \times 10^{-4}) \gamma_{API} T_{bF} + (0.15184103 \times 10^{-8}) T_{bF}^3 \\ & + (0.11047899 \times 10^{-7}) \gamma_{API} T_{bF}^2 - (0.48271599 \times 10^{-7}) \gamma_{API}^2 T_{bF} \\ & + (0.13949619 \times 10^{-9}) \gamma_{API}^2 T_{bF}^2 \end{aligned} \quad (38)$$

Riazi y Daubert (1980)

$$P_C = (3.12281 \times 10^9) T_b^{-2.3125} \gamma^{2.3201} \quad (39)$$

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).

2.4.3 Factor acéntrico.

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

$$\omega = -\log\left(\frac{P_v^*}{P_C}\right) - 1 \quad (40)$$

Donde P_v^* es 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 $T_r = 0.7$ a $T_r = 1.0$. 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 (Whitson y Brule, 2000) es la de Lee y Kesler (Lee y Kesler, 1975).

Para $T_{br} = \frac{T_b}{T_c} < 0.8$

$$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{P_C}{14.7}\right) + A_1 + A_2 T_{br}^{-1} + A_3 \ln(T_{br}) + A_4 T_{br}^6}{A_5 + A_6 T_{br}^{-1} + A_7 \ln(T_{br}) + A_8 T_{br}^6} \quad (41)$$

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 $T_{br} = T_b / T_c > 0.8$:

$$\omega = -7.904 + 0.1352K_w - 0.007465K_w^2 + 8.359T_{br} + (1.408 - 0.01063K_w)T_{br}^{-1} \quad (42)$$

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.

2.5 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 que se mencionan a continuación:

- 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 del presente trabajo, únicamente mencionaremos los conceptos de los experimentos de análisis composicional, expansión de liberación diferencial y análisis de inyección de gas.

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 gas - condensado. S – Estándar, O – Opcional, N – No aplica.

<i>Análisis de Laboratorio</i>	<i>Aceite</i>	<i>Gas - Condensado</i>
Muestra de fondo de pozo	S	O
Composición recombinada	O	S
Destilacion 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

2.5.1 Composición del fluido de yacimiento.

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) se obtienen a través de un contenedor de alta presión durante el período inicial de producción o en una prueba de producción. Así mismo, se pueden obtener muestras del separador durante la producción. El método *Bottomhole Samples* es el preferido para los yacimientos de aceite volátil, mientras que las muestras recombinadas son tradicionalmente usadas para yacimientos de gas y condensado (API, 1966).

2.5.1.1 Muestras obtenidas del fondo del pozo

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

Tabla 3 Reporte típico de la composición de una muestra de aceite del fondo del pozo. Densidad a 60°F

<i>Componente</i>	<i>% Mol</i>	<i>% wt</i>	<i>Densidad g/cm³</i>	<i>Peso molecular</i>
H2S	--	--		
CO2	0.91	0.43		
N2	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	100.0	100.00		

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

- 1.- Llevar las muestras a condiciones atmosféricas.
- 2.- Medir los volúmenes de aceite $V_{\bar{o}}$ y de gas $V_{\bar{g}}$ a condiciones de superficie.
3. Determinar las fracciones peso del gas y aceite ($w_{\bar{o}i}$ y $w_{\bar{g}i}$) con cromatografía de gases.
4. Medir el peso molecular ($M_{\bar{o}}$) y la densidad relativa ($\rho_{\bar{o}}$) del aceite a condiciones de superficie.
5. Convertir las fracciones peso ($w_{\bar{o}i}$ y $w_{\bar{g}i}$) a fracciones mol ($x_{\bar{o}i}$ y $y_{\bar{g}i}$).
6. Recombinar matemáticamente las fracciones mol ($x_{\bar{o}i}$ y $y_{\bar{g}i}$) para calcular la composición de la muestra del pozo z_i .

En la Figura 3 se muestra gráficamente el procedimiento experimental para el análisis de la muestra de fondo del pozo. La densidad específica del aceite es obtenida con un densímetro, mientras que el peso molecular promedio se obtiene con una prueba de decremento en el punto de congelación de un solvente. También se calcula la relación gas/aceite del fluido de yacimiento (R_s o GOR), el cual indica el volumen de gas liberado a condiciones estándar por volumen de aceite; usualmente se reporta en unidades de SCF/bbl (pies cúbicos estándar de gas por barril de aceite). Esta relación se calcula mediante la ecuación (43).

$$R_s = \frac{V_{\bar{g}}}{V_{\bar{o}}} \quad (43)$$

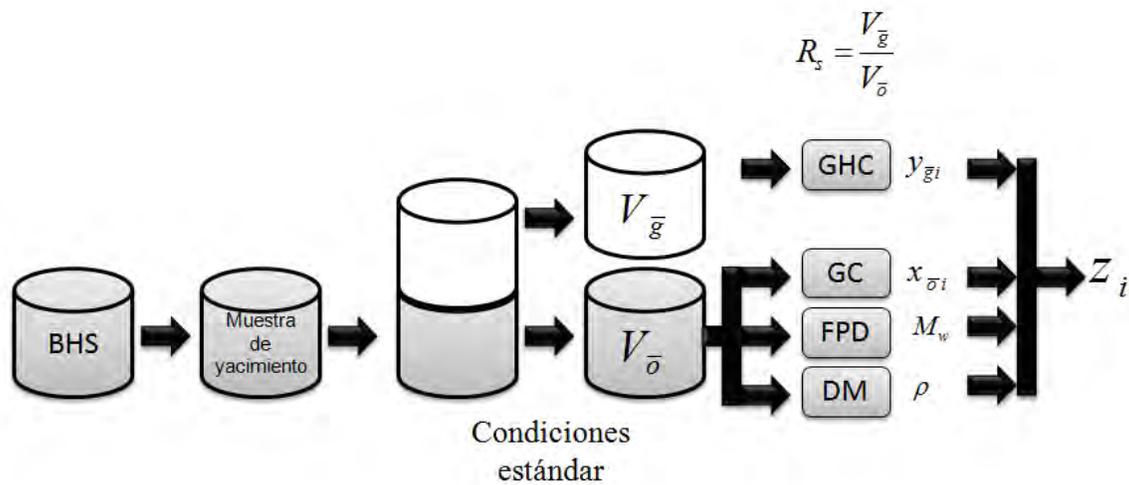


Figura 3. Procedimiento para recombinar la muestra del fondo de pozo o del separador de una etapa para obtener la composición global de una muestra. BHS.- Muestra del fondo de yacimiento. GC.- Cromatografía de gases. FDP.- Depresión del punto de congelación. DM.- Determinación de densidad.

2.5.1.2 Muestras recombinadas.

La composición del aceite del separador se obtiene empleando el mismo procedimiento que se emplea para las muestras del fondo de 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 obtener la composición del aceite del separador.

El gas del separador es analizado directamente con cromatografía de gases para obtener las composiciones del gas en fracción peso. Dichas fracciones peso se convierten 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	6.5	0.24	1.48
Hexano	8.61	0.11	1.79
Heptanos +	34.33	0.06	6.85
Total	100.0	100.0	100.0

2.5.2 Expansión de liberación diferencial. (Differential Liberation Expansion DLE)

El experimento DLE está diseñado para aproximar la disminución de la presión dentro del yacimiento y por lo tanto entregar datos PVT confiables para estimar el desarrollo del yacimiento. La Figura 4 ilustra el procedimiento de laboratorio para el experimento DLE (Whitson y Brule, 2000).

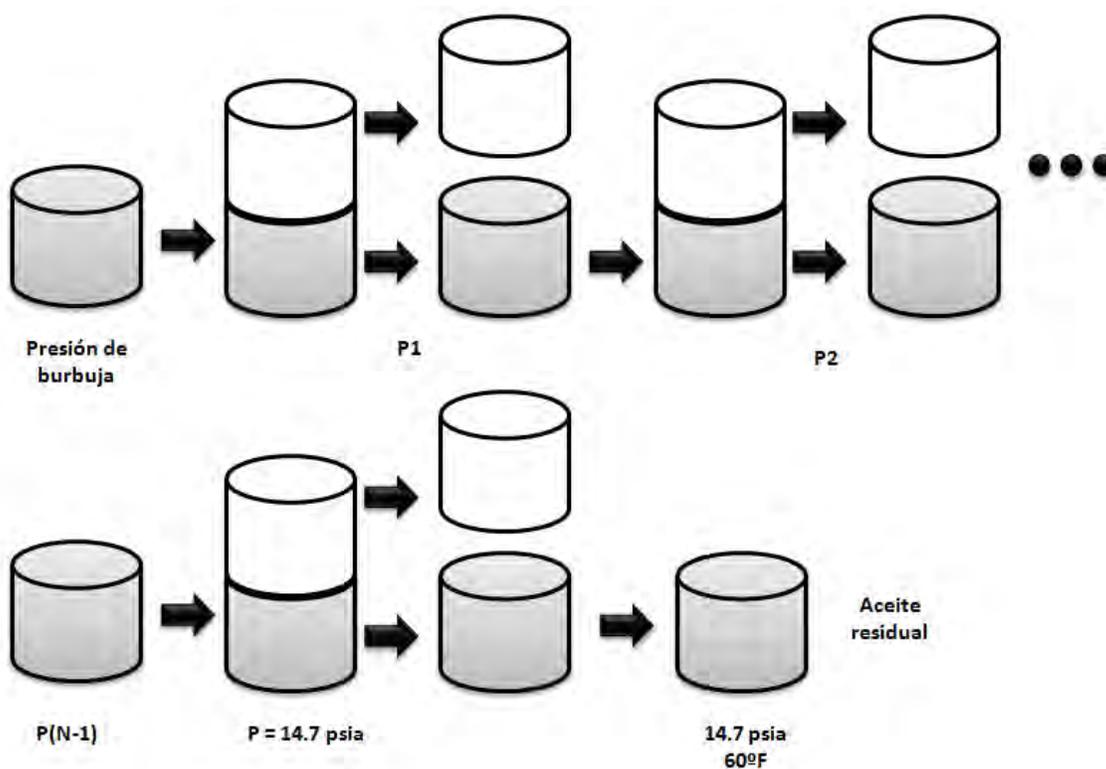


Figura 4. Descripción del experimento DLE para un aceite.

Para este experimento, se llena una celda de presión sin mirilla con una muestra del aceite, el cual se lleva a una sola fase a la temperatura del yacimiento. Se baja la presión hasta que el fluido alcanza su punto de burbuja, donde se mide el volumen del aceite V_{ob} . Debido a que se conoce la masa inicial de la muestra, se puede calcular la densidad del punto de burbuja ρ_{ob} . Posteriormente, la presión se lleva por debajo de la presión de saturación y se agita la celda hasta que el equilibrio se alcanza. Todo el gas que se liberó se remueve a presión constante. Entonces, se mide el volumen ΔV_g , moles Δn_g y de densidad relativa γ_g

del gas que fue retirado. Se mide además el volumen de aceite restante, V_o . Este procedimiento se repite 10 a 15 veces a presiones menores y finalmente a presión atmosférica. El volumen de aceite residual (V_{or}) y la densidad relativa γ_{or} , se miden a 60°F. Otras propiedades se calculan con base en los datos medidos (ΔV_g , V_o , Δn_g , γ_g , V_{or} , γ_{or}), las cuales incluyen los siguientes parámetros:

- a) **Relación gas/aceite diferencial (R_{sd}):** Este parámetro es función de la presión e indica la cantidad de gas que se libera por una cantidad definida de aceite cuando la presión se reduce. La ecuación (44) se utiliza para calcular la R_{sd} en unidades de pies cúbicos estándar por barril de aceite.

$$(R_{sd})_k = \frac{\sum_{j=1}^k 379(\Delta n_g)_j}{V_{or}} \quad (44)$$

La figura 5 muestra el comportamiento típico de la relación gas/aceite de un aceite volátil en función de la presión. Se puede observar que la cantidad de gas que puede ser liberada (volumen de gas referido a condiciones estándar) disminuye de forma casi lineal hasta que a presiones bajas cae abruptamente a cero. Esto indica que a presión atmosférica el aceite ya no es capaz de liberar gas.

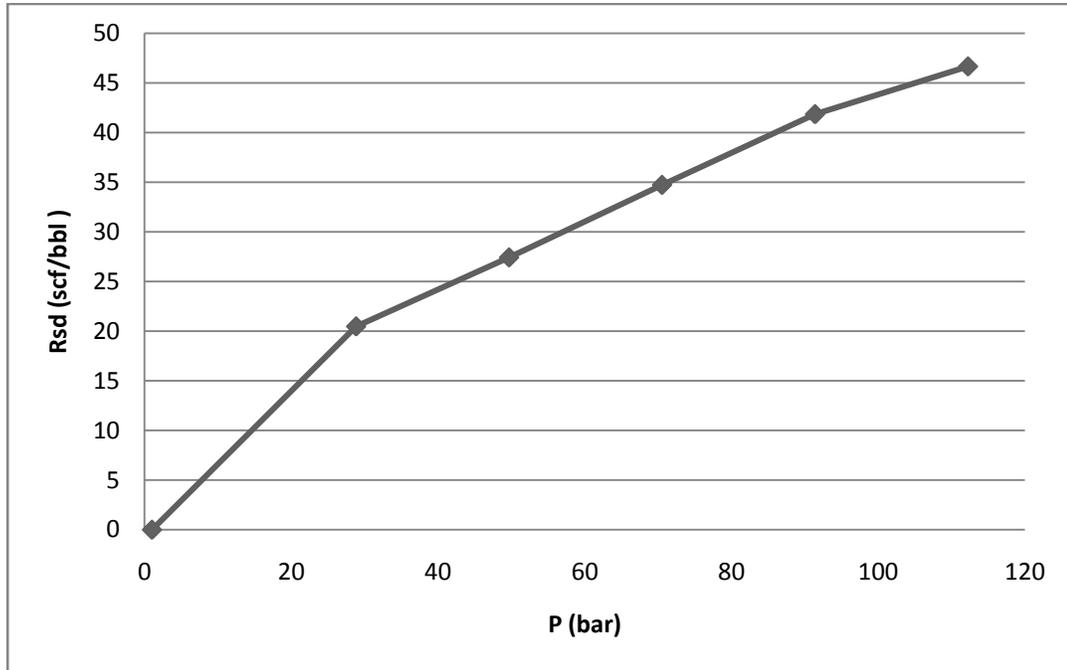


Figura 5. Gráfica típica de la Relación Gas/Aceite R_{sd} (ecuación 44) contra presión para un aceite volátil.

- b) Factor de Volumen del aceite (B_{od}):** Este parámetro indica la forma en la que el volumen del líquido que está dentro de la celda va evolucionando a medida de que la presión se reduce. En la ecuación (45) se expresa la forma de calcular el B_{od} , el cual refiere el volumen del aceite contenido en la celda a la presión del experimento y la temperatura del yacimiento con el volumen de aceite residual $V_{\bar{o}r}$ o volumen de aceite al final del experimento a temperatura estándar.

$$(B_{od})_k = \frac{(V_o)_k}{V_{\bar{o}r}} \quad (45)$$

En la figura 6 se muestra el factor de formación de volumen para un aceite volátil en función de la presión. Este parámetro indica que a medida que la presión disminuye, la cantidad de aceite en la celda disminuirá debido a la liberación de componentes ligeros. El comportamiento es muy similar al mostrado en la figura 5 debido a que la cantidad de aceite remanente en la celda está relacionada directamente con la cantidad de gas que es liberado conforme la presión disminuye.

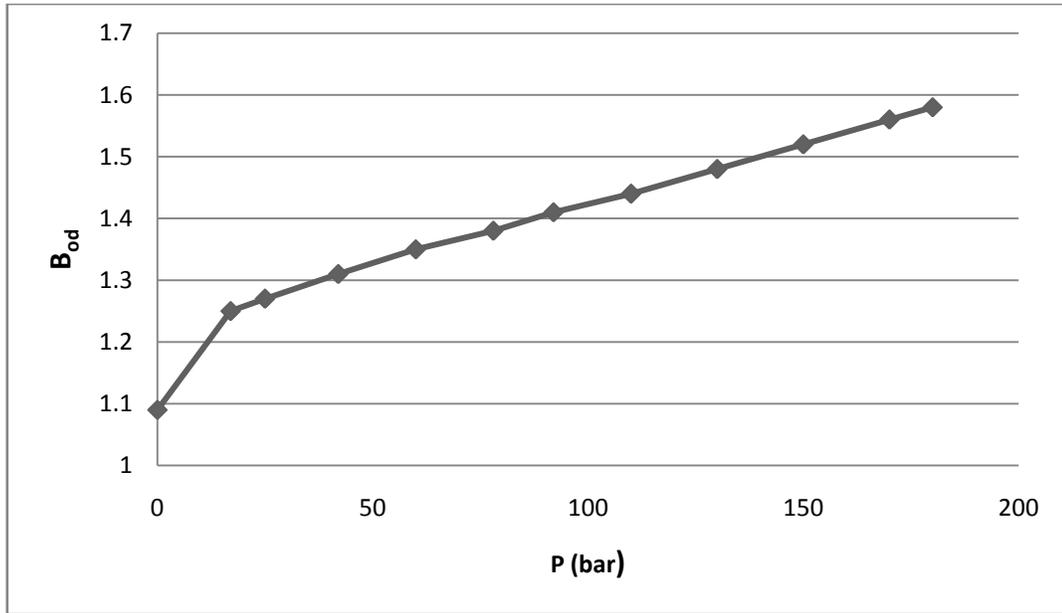


Figura 6. Gráfica típica del Factor de Volumen B_{od} (ecuación 45) contra la presión para un aceite volátil.

- c) Factor de compresibilidad del gas (z):** Este parámetro se calcula mediante la ecuación (46) para la muestra de gas que se retira de la celda después de cada expansión.

$$(z)_k = \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\frac{P\Delta V_g}{\Delta n_g} \right)_k \quad (46)$$

- d) Densidad del aceite (ρ_o):** Para cada experimento se calcula con la ecuación (47).

$$(\rho_o)_k = \frac{V_{or}(62.4\gamma_{or}) + \sum_{j=1}^k \frac{28.97}{5.615} (\Delta n_g)_j (\gamma_g)_j}{(V_o)_k} \quad (47)$$

En las ecuaciones (44) a (47), V_{or} y V_o están en barriles, R_{sd} en pies cúbicos estándar por barril, B_{od} en volumen de gas por volumen de aceite (adimensional), ΔV_g en ft^3 , P en $psia$,

Δn_g en *lbmol* y T en *R*. El subíndice $j=1$ indica la etapa final del DLE a presión atmosférica y temperatura de yacimiento. Los factores numéricos de la ecuación (47) son necesarios por las unidades empleadas.

2.5.3 Análisis de inyección de gas.

Como se mencionó en el capítulo anterior, la inyección de gas en el yacimiento se emplea para incrementar la capacidad de producción de aceite del mismo, mediante el mantenimiento de la presión de éste, desplazando el aceite o vaporizando sus fracciones intermedias o pesadas. Como la inyección de este gas no está inicialmente en equilibrio con el yacimiento, el contacto entre las fases resulta en un proceso de transferencia de masa lo que conduce a un cambio en las propiedades de las dos fases (Whitson y Brule, 2000).

Se puede asumir que el equilibrio en los procesos de inyección de gas se alcanza en la interfase liquido-gas, y por ello, es posible aplicar los conceptos de comportamiento de fases y métodos de modelado para investigar sobre lo que ocurre en estos procesos.

En este análisis, se inyecta una cantidad de gas a la muestra de yacimiento a alta presión y temperatura de yacimiento, se homogeniza y posteriormente se le realiza el análisis composicional y los experimentos mencionados en los apartados anteriores (Danesh, 2003). En este trabajo, el gas inyectado será nitrógeno. Los métodos empleados para este análisis se discutirán más adelante.

2.6 Fundamentos de equilibrio de fases.

La palabra equilibrio denota una condición estática, la ausencia de un cambio. En termodinámica el término se emplea no solo para denotar la ausencia de cambio, sino también la ausencia de cualquier tendencia hacia un cambio a escala macroscópica. Así, un sistema en equilibrio es aquel que existe bajo condiciones tales que no exista una tendencia para que se presente un cambio de estado.

Una fase es una región homogénea de materia. Un gas o mezcla de gases, un líquido o una solución líquida y un cristal sólido son ejemplos de fases (Smith y Van Ness, 1997).

Para un compuesto en particular, los cambios de estado se presentan a una temperatura y presión determinadas por la naturaleza del mismo. En estos cambios, el compuesto pasa del estado sólido al líquido y de éste al gaseoso, pasando por una etapa en la que coexisten dos o más fases, como en el proceso de evaporación de un líquido en el que se observa la formación de la primera burbuja de vapor hasta la evaporación de la última gota de líquido o viceversa.

Un sistema formado por dos o más componentes muestra estos cambios de estado a una presión y temperatura que depende directamente de la composición del sistema y de las propiedades termodinámicas de cada componente.

Para una etapa de equilibrio físico en un sistema multicomponente, las concentraciones de cada componente son diferentes para las fases líquido y gas en equilibrio en coexistencia. Para calcular las condiciones termodinámicas a las cuales se presentan estos cambios y consecuentemente calcular las composiciones de líquido y vapor, se tienen dos alternativas: la primera consiste en la medición directa del estado de equilibrio bajo condiciones controladas, en la segunda se requieren de ecuaciones de estado que se ajusten a las propiedades del sistema y consideren sus interacciones moleculares.

Las ecuaciones de estado termodinámicas relacionan la presión, temperatura y composición del sistema total para determinar la composición de las fases y su cantidad en número de moles dado por los volúmenes específicos, datos que son de importancia si se quiere hacer una predicción sobre la separación de hidrocarburos mediante una simulación o de los experimentos PVT, como se aplicará en el presente trabajo.

2.6.1 Concepto de tanque flash (evaporación súbita).

Un tanque de evaporación súbita (tanque flash) opera bajo el principio de separación de fases en el equilibrio físico para separar una mezcla multicomponente en dos fases y obtener una fase líquida y otra vapor con un porcentaje abundante del o los componentes de interés. Estos componentes de interés han de tener volatilidades diferentes de manera que se busca separar el componente más volátil del menos volátil. Para ello, se necesitan conocer los componentes, sus porcentajes molares en la alimentación al tanque y sus propiedades termodinámicas de equilibrio particulares.

Un separador puede tener múltiples alimentaciones y múltiples salidas de producto dependiendo de lo que se pretende separar y las fases que se encuentren, ya que de líquido a líquido pueden existir dos o más fases si algunos componentes son inmiscibles entre sí.

Si la composición del flujo de alimentación al separador cambia, se presenta un cambio en las composiciones de líquido y vapor, variando la composición de ambas fases y consecuentemente las composiciones de las salidas del separador.

Las variables de operación de un tanque de separación de fases o tanque flash son las que se muestran en la Figura 7, donde n_t es el flujo molar alimentado, z_i la composición de entrada; n_L el flujo y x_i la composición de la fase líquida de salida, n_V el flujo y y_i , la composición de la fase vapor de salida, T y P las condiciones de presión y temperatura de operación (Perry y Chilton, 1997).

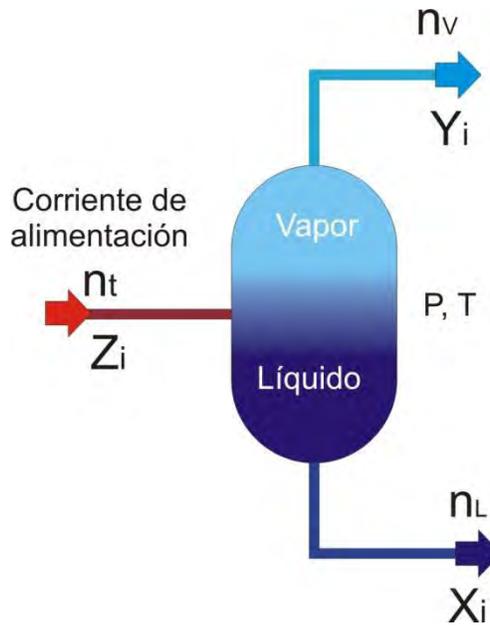


Figura 7. Variables de operación de un tanque de separación flash.

Como se mencionó en el apartado anterior, el experimento de liberación diferencial se basa en la liberación de gas rico en componentes ligeros de una muestra de crudo a partir de la disminución de la presión. Para fines prácticos, podemos considerar que una muestra de crudo pasa por diferentes tanques de separación súbita a diferentes presiones, con liberación de gas en cada etapa, como se mostró en la figura 4. Este mismo esquema de separación es el que se observa en los procesos de separación primaria de hidrocarburos.

2.6.2 Equilibrio líquido -vapor.

La transición de una fase a otra es un proceso que, para la mayoría de las sustancias, se efectúa en una etapa intermedia en la que ambas fases en transición coexisten a una temperatura y presión, especificadas por la composición química del sistema y las temperaturas de ebullición o fusión de cada componente. La presión, temperatura, entalpía específica y entropía a la que se efectúan transiciones de fase pueden graficarse para obtener un diagrama de fases. Este diagrama, llamado envolvente de fases, es el área limitada por la curva de burbujeo y la curva de rocío y se emplea para definir las condiciones para las cuales el gas y el líquido se encuentran en equilibrio. Las cantidades y

composiciones de la mezcla son diferentes en distintos puntos dentro de la región de dos fases. Un ejemplo de envoltente de fases es el que se muestra en la Figura 8.

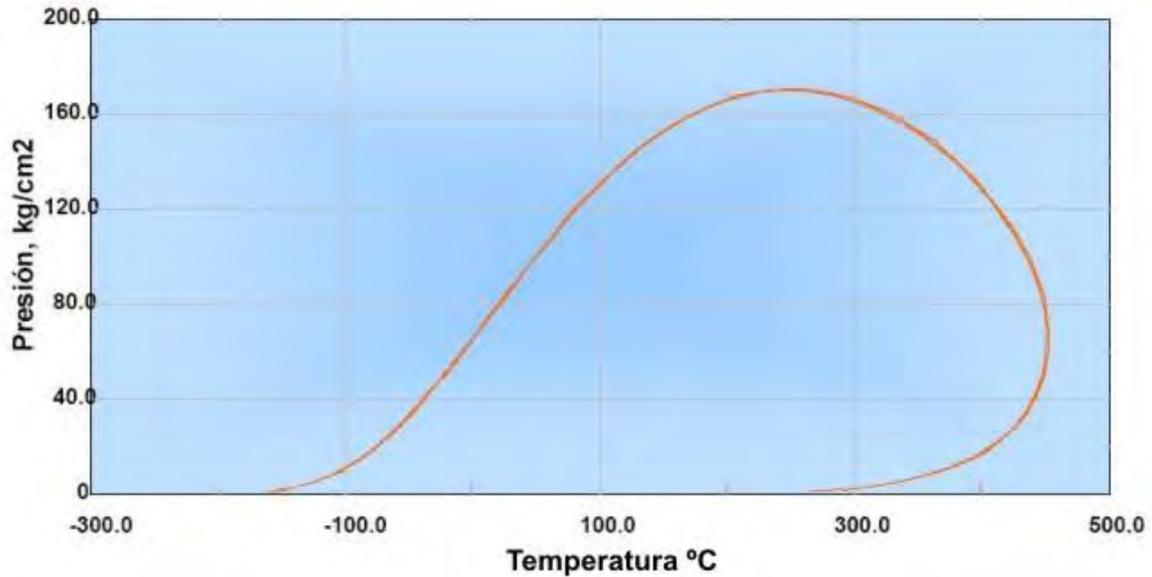


Figura 8. Envoltente de fases

En la simulación de experimentos de liberación diferencial, los cálculos de equilibrio líquido-vapor se aplica para determinar el comportamiento de la muestra del pozo en cuanto a la composición y características del gas liberado y del aceite residual de cada etapa de despresurización.

La distribución de un componente en un sistema vapor-líquido es expresada por la constante de equilibrio K_i , donde el subíndice i representa el componente en cuestión. Esta constante se define como la razón de la fracción molar del componente en la fase gaseosa, (y_i), a la fracción molar del componente en la fase líquida, (x_i), matemáticamente esto se expresa como: $K_i = y_i / x_i$.

El término equilibrio vapor-liquido se refiere a sistemas en que una fase líquida está en equilibrio con su vapor. En un diagrama de fases, el líquido y el vapor coexisten en

equilibrio dentro de una región delimitada por las curvas formadas por los puntos de burbuja y puntos de rocío.

Los métodos para calcular el comportamiento de mezclas de hidrocarburos en esta región de dos fases, permiten determinar las condiciones para su manejo o procesamiento en la superficie.

2.7 Ecuaciones de estado.

Las ecuaciones de estado han sido usadas en muchos trabajos de ingeniería en general; en la ingeniería petrolera se han aceptado como una herramienta bastante útil para diagnosticar el comportamiento de fase de los fluidos.

Una ecuación de estado es aquella que relaciona presión, temperatura, volumen y composición. Puede ser escrita, para el caso de una ecuación de estado cúbica, como:

$$V_m^3 + B_1V_m^2 + B_2V_m + B_3 = 0 \quad (48)$$

donde B1, B2 y B3 dependen de la presión, temperatura, composición y de la cantidad de moles del fluido y V_m es el volumen molar.

Una ecuación cúbica puede tener una o tres soluciones reales. Al encontrar las raíces de la ecuación, el volumen mayor corresponde al vapor y el volumen menor al líquido; si existe una tercera solución simplemente se desprecia, ya que carece de significado físico.

Las ecuaciones cúbicas están basadas en la teoría de Van der Waals y producen expresiones de fácil uso en cálculos de equilibrio de fases.

La ecuación de Van der Waals propuesta en 1873, tiene la forma siguiente:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \quad (49)$$

donde:

P = Presión del sistema

T = Temperatura del sistema

V = Volumen molar

R = constante universal de los gases

b = Volumen real de las moléculas

a = Atracción intermolecular

Los parámetros a y b son normalmente determinados en base a las condiciones críticas, también llamado “criterio de Van der Waals”.

2.7.1 Ecuación de estado de Redlich-Kwong

La ecuación de estado de Redlich-Kwong es una modificación a la ecuación de Van der Waals, sobre todo en el término que contiene la presión de atracción (Redlich y Kwong, 1949). Está dada por la siguiente relación matemática:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (50)$$

donde el parámetro a es una función de la temperatura, $a(T)$.

Al expresar la ecuación (50) en términos del factor de compresibilidad Z , se tiene:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (51)$$

Los parámetros a y b de las expresiones anteriores se obtienen aplicando los criterios de Van der Waals o el Método de volúmenes iguales, de donde se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (52)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (53)$$

Las constantes 0.42748 y 0.08664 son conocidas en la literatura como Ω_a y Ω_b , respectivamente y $\alpha = T_r^{-0.5}$.

2.7.2 Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong.

Otra de las modificaciones adicionales hechas a las ecuaciones de estado fue precisamente la adición del parámetro α (Soave, 1972), lo que hace que sea una función del factor acéntrico y de la temperatura reducida. La ecuación propuesta es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V-b)} \quad (54)$$

Con: $a = a_c \alpha(T_r, \omega)$

Para encontrar la funcionalidad de a , Soave calculó valores de este parámetro para diferentes temperaturas con varios hidrocarburos puros, usando como condición que las fugacidades fueran las mismas para las fases líquida y vapor en la curva de saturación. Se encontró que $\sqrt{\alpha}$ resultó ser una función lineal de $T_r^{-\frac{1}{2}}$ con pendiente negativa; entonces $\alpha = 1$ en $T_r = 1$ con lo anterior se tiene que:

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + m \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2 \quad (55)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (56)$$

Entonces los parámetros a_c y b se calculan de la forma en que se describió anteriormente:

$$a_c = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (57)$$

$$b = 0.08664 \frac{R T_c}{P_c} \quad (58)$$

Sustituyendo las ecuaciones (55) y (57) en la ecuación (56) se tiene:

$$a(T) = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + m \left(1 - T^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2 \quad (59)$$

$$a(T) = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + 0.480 + 1.547\omega - 0.173\omega^2 \left(1 - T^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2 \quad (60)$$

El factor acéntrico definido por Pitzer (Pitzer *et al*, 1995), para componentes puros es:

$$\omega = -(\log_{10} P'_r + 1) ; \text{ para } T_r = 0.7 \quad (61)$$

donde:

P'_r = Presión de vapor reducida, para una temperatura reducida igual a 0.7.

ω = Acéntrica o no-esfericidad de la molécula.

Conforme aumenta el peso molecular de los hidrocarburos, ω aumenta. Se puede observar que los valores para Z_c, Ω_a, Ω_b , son los mismos que los de la ecuación original de Redlich-Kwong (Redlich y Kwong, 1979):

$$Z_c = 0.3333$$

$$\Omega_a = 0.42748$$

$$\Omega_b = 0.08664$$

2.7.3 Ecuación de estado de Peng Robinson.

Otra modificación popular de la ecuación de Redlich Kwong y que mejora la precisión en el cálculo de equilibrio líquido-vapor es la ecuación de estado de Peng Robinson (Robinson, *et al*, 1976). Junto con la ecuación Soave Redlich Kwong del inciso anterior, ambas fueron diseñadas específicamente para el cálculo de equilibrio líquido vapor de fluidos puros.

Para especies puras i las ecuaciones de Soave Redlich Kwong y Peng Robinson son casos especiales como sigue:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (62)$$

donde:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r, \omega) \quad (63)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (64)$$

y Ω_a , y Ω_b son constantes específicas de la ecuación según se vio en el inciso 2.7.2. Para la ecuación de Peng-Robinson los valores son: 0.45724 y 0.07780, respectivamente. Para la ecuación de estado Soave Redlich Kwong:

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2) (1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \quad (65)$$

Para la ecuación de estado Peng Robinson:

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) (1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \quad (66)$$

2.7.4 Reglas de mezclado y el parámetro de interacción binaria k_{ij} .

En las ecuaciones cúbicas de estado discutidas previamente, los parámetros a y b corresponden a componentes puros; al trabajar con mezclas de hidrocarburos es necesario hacer uso de las ecuaciones llamadas reglas de mezclado. Estas reglas desempeñan un papel importante en el estudio de las mezclas de hidrocarburos y se emplean para calcular dichos parámetros, ahora de la mezcla, tomando en consideración los a_i y b_i de componente puro.

La más aplicada de las ecuaciones anteriormente mencionadas es la de Van Der Waals, la cual se expresa de la forma siguiente (Bazúa, 1994):

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (67)$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad (68)$$

La forma en que se encuentran las constantes a_i y b_i para las diferentes ecuaciones de estado, se presentaron anteriormente; k_{ij} es un coeficiente de interacción binario, el cual se

considera igual a cero para interacciones hidrocarburo-hidrocarburo ($k_{ii} = 0$ $k_{jj} = 0$) diferente de cero para hidrocarburo-no hidrocarburo.

Las variables x_i e x_j son fracciones mol del componente i y del componente j , respectivamente. La regla de mezclado de Van Der Waals considera que $k_{ij} = k_{ji}$.

El parámetro k_{ij} es función de la temperatura, si esta dependencia es pequeña, puede despreciarse, pero para moléculas polares, la variación en el parámetro de interacción puede ser significativa, o requerir alguna otra regla de mezclado. Este valor generalmente se le encuentra en tablas o se determina mediante la minimización de la diferencia entre datos calculados por la ecuación de estado y datos experimentales, generalmente la presión de saturación de sistemas binarios. Por ello, se consideran como parámetros de ajuste y no términos físicos rigurosos. Generalmente, los parámetros de interacción binaria que se calculan con una ecuación de estado específica solo son útiles para dicha ecuación.

Los parámetros de interacción entre hidrocarburos con una pequeña diferencia en tamaño, generalmente se les consideran con un valor de cero, pero los valores de k_{ij} para parejas de componentes no hidrocarburo – hidrocarburo y de hidrocarburo ligero – hidrocarburo pesado no pueden considerarse cero. Para el caso de pseudocomponentes de la fracción pesada C_{7+} de hidrocarburos de yacimiento, estos coeficientes no se encuentran en tablas, y dependiendo del número de fracciones que se emplean, determinarlos puede ser una tarea laboriosa que exija rutinas de cálculo de optimización de parámetros k_{ij} . Sin embargo, existen correlaciones que pueden determinar estos coeficientes a partir de propiedades críticas. La más comúnmente usada es la que se muestra en la ecuación (69) (Danesh, 2003).

$$k_{ij} = v_i \left[1 - \left(\frac{2(V_{ci}^{1/3} V_{cj}^{1/3})^{1/2}}{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}} \right)^\theta \right] \quad (69)$$

Donde V_{ci} y V_{cj} son los volúmenes críticos de los componentes i y j respectivamente, v_i y θ son constantes que se determinan para cada ecuación de estado usando datos binarios disponibles o se ajustan mediante una sintonización de la ecuación de estado. Para la mayoría de las aplicaciones de la ecuación (69) se adopta un valor de $\theta=6$.

CAPÍTULO III

3 HERRAMIENTAS DE CÁLCULO Y RECOLECCIÓN DE DATOS.

3.1 Módulo computacional de caracterización PCTSAG.

PCTSAG es un módulo computacional desarrollado por el M en I Alejandro Iván Hernández Martínez con rutinas del M en I Humberto Hinojosa en el equipo de termodinámica aplicada de la UNAM. Su objetivo principal es el de servir de instrumento de cálculo para caracterizar la fracción pesada C_{7+} a partir de sus propiedades promedio y simular los tres experimentos PVT de un fluido de yacimiento, empleando las ecuaciones presentadas en el capítulo II. El módulo contiene los siguientes programas:

- 1.- Programa de caracterización de la fracción pesada C_{7+} .
- 2.- Programa de simulación del experimento de Expansión a Composición Constante. (*CCE, Constant Composition Expansion*).
- 3.- Programa de simulación del experimento de Agotamiento a Volumen Constante (*CVD, Constant Volumen Depletion*)
- 4.- Programa de simulación del experimento de Expansión de Liberación Diferencial (*DLE, Differential Liberation Expansion*)

El módulo computacional está escrito en lenguaje Fortran y se emplea a través de una interfaz con Excel empleando una hoja de cálculo. Dicha hoja de cálculo de Excel se emplea para alimentar los datos de análisis composicional proveniente de los reportes PVT y mediante un módulo de macros programado en el lenguaje Visual Basic, los datos se envían a una librería dinámica que contiene el módulo computacional en Fortran, el cual regresa los resultados, una vez finalizado el cálculo ordenado, y los imprime en la hoja de cálculo en Excel.

Como primer paso para emplear el módulo, debe de realizarse la caracterización de la fracción pesada C_{7+} mencionado anteriormente. Posteriormente, pueden simularse algunos

de los experimentos PVT mencionados anteriormente, los cuales requieren el siguiente conjunto de datos:

1.- La matriz de datos de componentes y pseudocomponentes: Esta matriz de datos contiene los componentes existentes en la mezcla con su respectiva composición, peso molecular, densidad relativa, propiedades críticas y factor acéntrico. Para los pseudocomponentes, estos datos se obtienen a partir de los resultados que proporcionen los cálculos de caracterización de C_{7+} .

2.- Coeficientes de interacción binaria k_{ij} : El programa provee la matriz de coeficientes de interacción binarios entre componentes conocidos, los cuales se toman de tablas reportadas en manuales. Para el caso de las parejas componente-pseudocomponente y pseudocomponente-pseudocomponente, estos se reportan como cero. Esta problemática se discutirá y resolverá más adelante.

3.- Temperatura del yacimiento: Este dato se toma del reporte PVT y se emplea para calcular la presión de saturación a esa temperatura y compararla con la presión de saturación reportada, como referencia sobre los procedimientos de cálculo.

4.- Para experimentos de liberación diferencial, el vector de presiones de dicho experimento: Este vector contiene los valores de presión a los cuales se sometió la muestra en este experimento y se efectuó la liberación de gas, que va desde la presión de saturación hasta la presión atmosférica a la temperatura de yacimiento.

Para la reproducción de estos experimentos, se emplea la ecuación de estado de Peng Robinson con la regla de mezclado de *Van Der Waals* de un parámetro.

3.2 Recolección de datos.

Para objeto de estudio de este trabajo, se emplearon dos reportes PVT de diferentes yacimientos, los cuales incluyen entre sus análisis el análisis composicional, experimento de expansión de liberación diferencial y experimentos con inyección de nitrógeno. Ambos yacimientos los diferenciaremos a partir de ahora como *muestra A* y *muestra B*, los cuales, corresponden a muestras de yacimientos mexicanos de la zona *KU*, pozos 415 y 407 respectivamente de la sonda de Campeche.

3.2.1 Reportes PVT.

En las siguientes tablas, se reportan las condiciones de presión y temperatura en los yacimientos analizados al momento de los muestreos. Se reporta además, el análisis composicional de las muestras así como la densidad relativa y masa molar de la fracción pesada C_{7+} .

Tabla 5 Condiciones de los yacimientos al momento del muestreo.

<i>Yacimiento</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Presión</i> (kg/cm ²)
<i>Muestra A</i>	116.3	154.12
<i>Muestra B</i>	117.3	157.07

Tabla 6 Análisis composicional de las muestras A y B

<i>Componentes</i>	<i>Muestra A</i>	<i>Muestra B</i>
	<i>% molar</i>	<i>% molar</i>
<i>N₂</i>	0.31	0.33
<i>CO₂</i>	2.41	2.47
<i>H₂S</i>	1.96	2.25
<i>Metano</i>	26.17	26.25
<i>Etano</i>	5.81	5.86
<i>Propano</i>	4.56	4.83
<i>i-Butano</i>	0.58	1.13
<i>n-Butano</i>	2.27	4.30
<i>i-Pentano</i>	0.94	1.02
<i>n-Pentano</i>	1.47	1.58
<i>Hexanos</i>	2.41	2.32
<i>C₇₊</i>	51.11	47.66

Tabla 7 Características de la fracción pesada C₇₊ muestras A y B.

<i>Fluido</i>	<i>Masa Molar</i>	<i>Densidad relativa</i>
<i>Muestra A</i>	408.2	0.983
<i>Muestra B</i>	427.6	0.988

3.2.2 Reportes de expansión de liberación diferencial.

En ambos reportes se incluyen los resultados del experimento de expansión de liberación diferencial, tanto para la muestra original como para la inyección de gas nitrógeno a 20% y 30% molar. Los datos tomados de los reportes PVT son los que se presentan a continuación.

Tabla 8 Relación gas – aceite (*Rsd*) y densidad reportados por etapa de expansión de liberación diferencial de la muestra *A*.

<i>Presión (bar)</i>	<i>Rsd m³/m³</i>	<i>Densidad g/cm³</i>
<i>128.49</i>	51.65	0.855
<i>89.99</i>	39.53	0.866
<i>71.23</i>	35.08	0.872
<i>46.21</i>	26.53	0.882
<i>21.89</i>	16.02	0.893
<i>1.01</i>	0	0.917

Tabla 9 Composición del gas liberado en cada etapa de expansión de liberación diferencial reportado de la muestra A.

<i>Presión (bar)</i>	<i>%N₂</i>	<i>%CO₂</i>	<i>%H₂S</i>	<i>%C₁</i>	<i>%C₂</i>	<i>%C₃</i>
<i>128.49</i>	0	0	0	0	0	0
<i>89.99</i>	1.6	4.95	1.87	75.15	8.76	4.41
<i>71.23</i>	1.26	5.27	2.03	73.64	9.41	4.86
<i>46.21</i>	0.87	5.8	2.64	69.51	11.02	5.96
<i>21.89</i>	0.39	6.26	3.92	59.83	14.27	8.68
<i>1.01</i>	0.13	4.03	7.26	21.95	14.15	15.16

<i>Presión (bar)</i>	<i>%iC₄</i>	<i>%nC₄</i>	<i>%iC₅</i>	<i>%nC₅</i>	<i>%C₆</i>	<i>%C₇₊</i>
<i>128.49</i>	0	0	0	0	0	0
<i>89.99</i>	0.39	1.28	0.35	0.47	0.44	0.34
<i>71.23</i>	0.46	1.45	0.4	0.51	0.42	0.29
<i>46.21</i>	0.54	1.75	0.46	0.59	0.51	0.36
<i>21.89</i>	0.95	3.05	0.67	0.89	0.66	0.42
<i>1.01</i>	2.2	8.9	3.08	4.82	5.64	12.68

Tabla 10 Relación gas – aceite (*Rsd*) y densidad reportados por etapa de expansión de liberación diferencial de la muestra B.

<i>Presión (bar)</i>	<i>Rsd m³/m³</i>	<i>Densidad g/cm³</i>
<i>140.31</i>	55.56	0.852
<i>111.35</i>	46.66	0.863
<i>90.67</i>	40.43	0.87
<i>69.98</i>	34.37	0.878
<i>49.29</i>	28.14	0.885
<i>27.63</i>	21.19	0.892
<i>1.01</i>	0	0.92

Tabla 11 Composición del gas liberado en cada etapa de expansión de liberación diferencial reportado de la muestra B.

<i>Presión (bar)</i>	<i>%N₂</i>	<i>%CO₂</i>	<i>%H₂S</i>	<i>%C₁</i>	<i>%C₂</i>	<i>%C₃</i>
<i>140.31</i>	0	0	0	0	0	0
<i>111.35</i>	2.5	4.82	1.72	75.22	8.3	4.18
<i>90.67</i>	1.99	5.08	1.93	74.08	8.91	4.55
<i>69.98</i>	1.52	5.39	2.23	72.7	9.75	4.99
<i>49.29</i>	1.24	5.8	2.71	68.73	11.2	5.97
<i>27.63</i>	0.68	6.42	3.79	61.82	13.83	8.02
<i>1.01</i>	0	4.18	7.2	19.55	12.17	13.84

<i>Presión (bar)</i>	<i>%iC₄</i>	<i>%nC₄</i>	<i>%iC₅</i>	<i>%nC₅</i>	<i>%C₆</i>	<i>%C₇₊</i>
<i>140.31</i>	0	0	0	0	0	0
<i>111.35</i>	0.44	1.39	0.32	0.44	0.37	0.3
<i>90.67</i>	0.43	1.37	0.36	0.5	0.44	0.36
<i>69.98</i>	0.49	1.42	0.36	0.46	0.39	0.3
<i>49.29</i>	0.62	1.96	0.43	0.55	0.46	0.33
<i>27.63</i>	0.74	2.36	0.57	0.76	0.61	0.4
<i>1.01</i>	4.2	14.89	3.31	5.14	5.7	9.82

Se reporta también en los experimentos PVT los resultados de los experimentos de expansión de liberación diferencial para las mismas muestras con gas nitrógeno inyectado a dos diferentes concentraciones. Esta inyección de gas se efectúa a la muestra haciendo que la concentración molar de nitrógeno alcance el 20% y el 30%. Los datos reportados son los que se muestran a continuación.

Tabla 12 Relación gas – aceite (*Rsd*) y densidad reportados por etapa de expansión de liberación diferencial de la *muestra A* con concentración de nitrógeno de 20% molar.

<i>Presión (bar)</i>	<i>Rsd m³/m³</i>	<i>Densidad g/cm³</i>
<i>151.14</i>	41.49	0.865
<i>90.67</i>	28.85	0.876
<i>56.19</i>	21.37	0.884
<i>28.61</i>	13.35	0.894
<i>1.01</i>	0	0.917

Tabla 13 Composición del gas liberado en cada etapa de expansión de liberación diferencial reportado de la *muestra A* con concentración de 20% molar de nitrógeno.

<i>Presión (bar)</i>	<i>%N₂</i>	<i>%CO₂</i>	<i>%H₂S</i>	<i>%C₁</i>	<i>%C₂</i>	<i>%C₃</i>
<i>151.14</i>	0	0	0	0	0	0
<i>90.67</i>	34.28	2.72	2.96	47.23	6.21	3.52
<i>56.19</i>	31.31	3.75	1.48	47.26	8.06	4.7
<i>28.61</i>	21.88	4.76	3.3	46.33	11.46	7.17
<i>1.01</i>	4.54	3.33	6.46	17.92	12.43	14.03

<i>Presión (bar)</i>	<i>%iC₄</i>	<i>%nC₄</i>	<i>%iC₅</i>	<i>%C₅</i>	<i>%C₆</i>	<i>%C₇₊</i>
<i>151.14</i>	0	0	0	0	0	0
<i>90.67</i>	0.43	1.46	0.3	0.4	0.29	0.2
<i>56.19</i>	0.47	1.52	0.35	0.46	0.29	0.35
<i>28.61</i>	0.73	2.35	0.55	0.74	0.47	0.26
<i>1.01</i>	2.05	8.54	3.03	4.94	6.2	16.53

Tabla 14 Relación gas – aceite (*Rsd*) y densidad reportados por etapa de expansión de liberación diferencial de la *muestra A* con concentración de nitrógeno de 30% molar.

<i>Presión (bar)</i>	<i>Rsd m³/m³</i>	<i>Densidad g/cm³</i>
<i>151.14</i>	33.84	0.876
<i>90.67</i>	24.93	0.883
<i>56.19</i>	18.34	0.889
<i>35.50</i>	14.42	0.895
<i>21.72</i>	11.39	0.899
<i>1.01</i>	0	0.919

Tabla 15 Composición del gas liberado en cada etapa de expansión de liberación diferencial reportado de la *muestra A* con concentración de 30% molar de nitrógeno.

<i>Presión (bar)</i>	<i>%N₂</i>	<i>%CO₂</i>	<i>%H₂S</i>	<i>%C₁</i>	<i>%C₂</i>	<i>%C₃</i>
<i>151.14</i>	0	0	0	0	0	0
<i>90.67</i>	60.51	2.07	0.9	25	5.15	3.47
<i>56.19</i>	51.30	2.75	1.39	30.68	6.64	4.33
<i>35.50</i>	33.96	4.03	2.49	39.6	9.52	5.81
<i>21.72</i>	13.95	5.56	4.46	45.33	13.97	9.33
<i>1.01</i>	3.74	3.18	7.54	14.16	12.91	14.83

<i>Presión (bar)</i>	<i>%iC₄</i>	<i>%nC₄</i>	<i>%iC₅</i>	<i>%C₅</i>	<i>%C₆</i>	<i>%C₇₊</i>
<i>151.14</i>	0	0	0	0	0	0
<i>90.67</i>	0.3	1.4	0.24	0.34	0.31	0.31
<i>56.19</i>	0.43	1.12	0.32	0.45	0.37	0.22
<i>35.50</i>	0.65	2.14	0.47	0.64	0.44	0.25
<i>21.72</i>	0.92	3.10	0.84	1.19	0.83	0.52
<i>1.01</i>	2.74	7.23	4.08	4.48	4.59	20.52

Tabla 16 Relación gas – aceite (*Rsd*) y densidad reportados por etapa de expansión de liberación diferencial de la muestra *B* con concentración de nitrógeno de 20% molar.

<i>Presión (bar)</i>	<i>Rs m³/m³</i>	<i>Densidad g/cm³</i>
154.03	41.49	0.873
90.67	29.38	0.883
63.08	23.68	0.889
35.50	17.81	0.897
21.72	13.53	0.903
1.01	0	0.92

Tabla 17 Composición del gas liberado en cada etapa de expansión de liberación diferencial reportado de la muestra *B* con concentración de 20% molar de nitrógeno.

<i>Presión (bar)</i>	<i>%N₂</i>	<i>%CO₂</i>	<i>%H₂S</i>	<i>%C₁</i>	<i>%C₂</i>	<i>%C₃</i>
154.03	0	0	0	0	0	0
90.67	37.18	3.45	1.71	43.86	6.7	3.81
63.08	30.65	3.97	2.17	46.46	8.08	4.66
35.50	21.48	4.83	3.31	47.75	10.82	6.65
21.72	14.17	5.42	4.3	45.57	13.47	8.99
1.01	2.83	3.42	7.36	16.9	13.61	16.22

<i>Presión (bar)</i>	<i>%iC₄</i>	<i>%nC₄</i>	<i>%iC₅</i>	<i>%C₅</i>	<i>%C₆</i>	<i>%C₇₊</i>
154.03	0	0	0	0	0	0
90.67	0.37	1.27	0.38	0.54	0.43	0.3
63.08	0.47	1.58	0.47	0.62	0.48	0.39
35.50	0.66	2.19	0.6	0.81	0.55	0.35
21.72	0.93	3.12	0.87	1.22	0.86	0.54
1.01	2.36	9.67	3.36	5.57	5.99	12.71

Tabla 18 Relación gas – aceite (*Rsd*) y densidad reportados por etapa de expansión de liberación diferencial de la *muestra B* con concentración de nitrógeno de 30% molar.

<i>Presión (bar)</i>	<i>Rsd m³/m³</i>	<i>Densidad g/cm³</i>
<i>154.03</i>	39.18	0.877
<i>90.67</i>	27.60	0.886
<i>56.19</i>	20.66	0.891
<i>35.50</i>	16.56	0.897
<i>14.82</i>	9.79	0.907
<i>1.01</i>	0	0.922

Tabla 19 Composición del gas liberado en cada etapa de expansión de liberación diferencial reportado de la *muestra B* con concentración de 30% molar de nitrógeno.

<i>Presión (bar)</i>	<i>%N₂</i>	<i>%CO₂</i>	<i>%H₂S</i>	<i>%C₁</i>	<i>%C₂</i>	<i>%C₃</i>
<i>154.03</i>	0	0	0	0	0	0
<i>90.67</i>	48.62	2.83	1.64	34.39	5.91	3.55
<i>56.19</i>	40.29	3.46	2.11	38.33	7.57	4.56
<i>35.50</i>	31.64	4.25	3.05	40.27	9.84	6.22
<i>14.82</i>	17.93	5.25	5.29	38.39	14.44	10.49
<i>1.01</i>	2.94	3.13	8.89	12.86	13.81	18.42

<i>Presión (bar)</i>	<i>%iC₄</i>	<i>%nC₄</i>	<i>%iC₅</i>	<i>%C₅</i>	<i>%C₆</i>	<i>%C₇₊</i>
<i>154.03</i>	0	0	0	0	0	0
<i>90.67</i>	0.35	1.2	0.35	0.49	0.37	0.3
<i>56.19</i>	0.44	1.52	0.44	0.56	0.42	0.3
<i>35.50</i>	0.63	2.08	0.54	0.73	0.49	0.26
<i>14.82</i>	1.09	3.69	1	1.31	0.76	0.36
<i>1.01</i>	2.7	11.18	3.97	5.99	5.82	10.29

CAPÍTULO IV

4 CARACTERIZACION DE LA FRACCIÓN PESADA Y REPRODUCCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS *DLE* CON INYECCIÓN DE NITRÓGENO.

4.1 Caracterización de la fracción pesada C_{7+} de las muestras de yacimiento.

Con base en los datos recabados en los reportes PVT y a los resultados de los experimentos de expansión de liberación diferencial, se procedió primeramente a caracterizar la fracción pesada de la fracción de las muestras *A* y *B*.

Como criterio de comparación para considerar que una caracterización está bien calculada para representar experimentos, se tomaron los datos de relación gas-aceite *Rsd* y densidad de los experimentos de liberación diferencial que se mostraron en el capítulo anterior y se compararon con la reproducción del experimento empleando el módulo de cálculo PCTSAG, el cual, considera este experimento como un cálculo de separación flash a diferentes presiones como se muestra en la Figura 4.

Para la caracterización de ambas muestras, se tomó en común los siguientes datos y consideraciones:

- 1.- Se consideró caracterizar la fracción pesada en 5 pseudocomponentes.
- 2.- Valor de $\eta=1$ para la función de distribución gama.
- 3.- Para desdoblar la fracción se empleó el método de la cuadratura.
- 4.- Determinación de la temperatura de ebullición y densidad relativa: *Soreide*.
- 5.- Determinación de la presión y temperatura crítica: *Método de Kesler & Lee*.
- 6.- El factor acéntrico se calculó mediante un ajuste a la temperatura de ebullición.

El valor empleado de α empleado para la función de distribución gama se discute más adelante.

4.1.1 Cálculo de moles liberados por componente de los experimentos DLE.

Con los reportes de los experimentos de expansión de liberación diferencial (*DLE*) que se presentaron en las tablas 8 a 19, se efectuaron cálculos adicionales que permiten efectuar una comparación minuciosa con los resultados que arroja la simulación del mismo experimento empleando PCTSAG. Estos cálculos se emplearon para determinar la cantidad de moles liberados por componente en la fase gas en cada etapa de expansión diferencial, para luego compararlos con los resultados del módulo de cálculo empleando gráficas. La forma en que se realizaron estos cálculos fue de la siguiente manera.

1.- Se calculó la cantidad de gas liberado ΔRsd en m^3 de gas por m^3 de líquido en el tanque entre etapas de liberación diferencial, restándole la etapa anterior a la actual.

$$Rsd_{k-1} - Rsd_k = \Delta Rsd_k \quad (70)$$

2.- Tomando en cuenta que las mediciones de volumen de gas se reportan a condiciones estándar ($P=1.01$ bar, $T=298.15$ K), se calcula la cantidad de gas liberado en moles en la etapa de expansión k .

$$n_{gas} = \frac{P\Delta Rsd_k}{RT} \quad (71)$$

3.- Contando ya con el número de moles totales de gas liberados, se multiplica por la fracción molar del componente reportado por el experimento de liberación diferencial.

$$n_i = n_{gas}y_i \quad (72)$$

Para efectuar los análisis que se presentan en los siguientes apartados, se hace una comparación entre las cantidades de moles liberados por componente entre el experimento reportado de la muestra de yacimiento y el simulado en PCTSAG.

4.1.2 Evaluación del parámetro de caracterización α .

Considerando que el valor de α se sugiere sea de 1, se evaluó la *muestra A* a diferentes valores de α (0.5 y 2) para observar el efecto que tiene en la caracterización, si se notaba alguna mejoría en el ajuste de datos de la relación gas-aceite, densidad y liberación de metano, se optaría por ese valor y no el de 1. Los resultados obtenidos de esta evaluación se muestran en la siguiente figura.

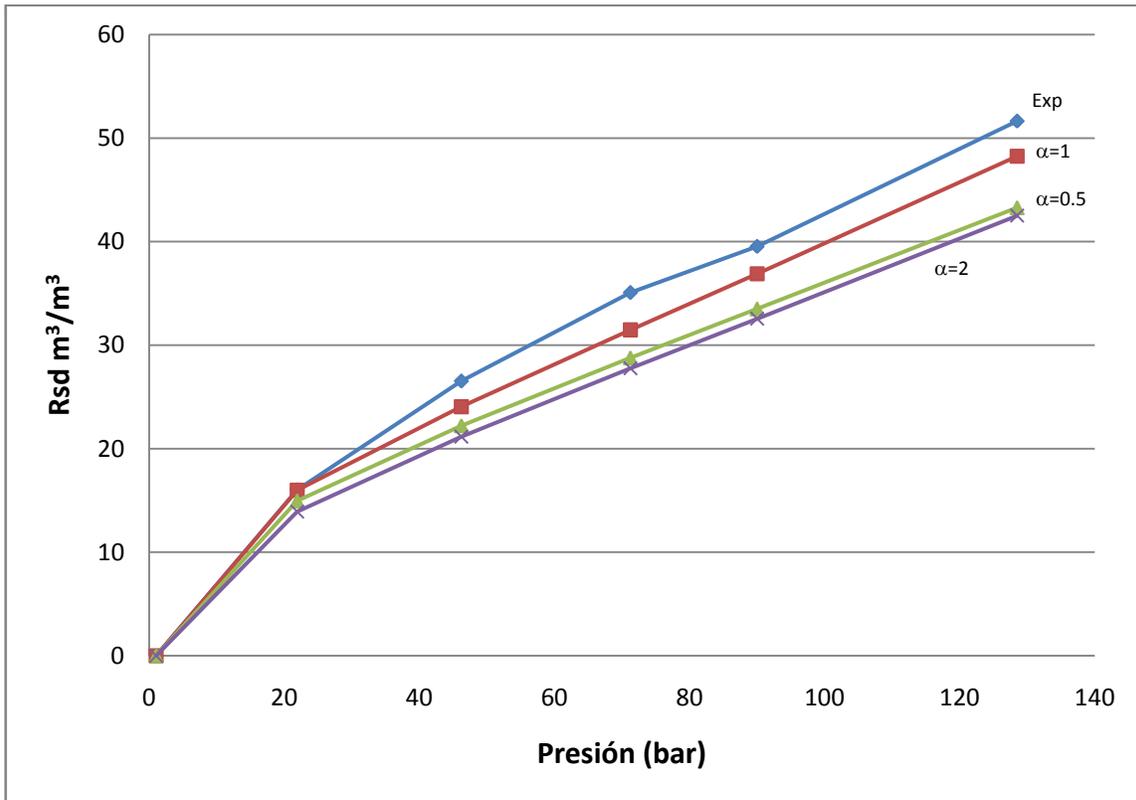


Figura 9. Gráfica comparativa entre la relación gas-aceite (Rsd) reportada para la *muestra A* y las calculadas por PCTSAG a diferentes valores de α de caracterización.

En la figura 9 se puede observar al hacer la comparación, que el valor sugerido de 1 es bueno para caracterizar la *muestra A* debido a que los cálculos a este valor de α se aproximan más a los datos experimentales reportados. Estos cálculos se realizaron calculando los valores de k_{ij} empleando la ecuación (69) ajustando a la presión de saturación reportada a la temperatura de yacimiento. Se ajustaron los valores a los pares

pseudocomponente – metano ya que estos pares son los que tienen más impacto sobre los resultados de la simulación dada la concentración de metano en el gas que se elimina en cada etapa del experimento *DLE*. En la figura 10 se muestra la gráfica comparativa haciendo la misma evaluación a la *muestra B*. Se puede observar que no existe un efecto evidente del parámetro de caracterización α en la simulación del experimento. Por ello, se concluye que podemos emplear valor de 1 para α para las muestras *A* y *B*.

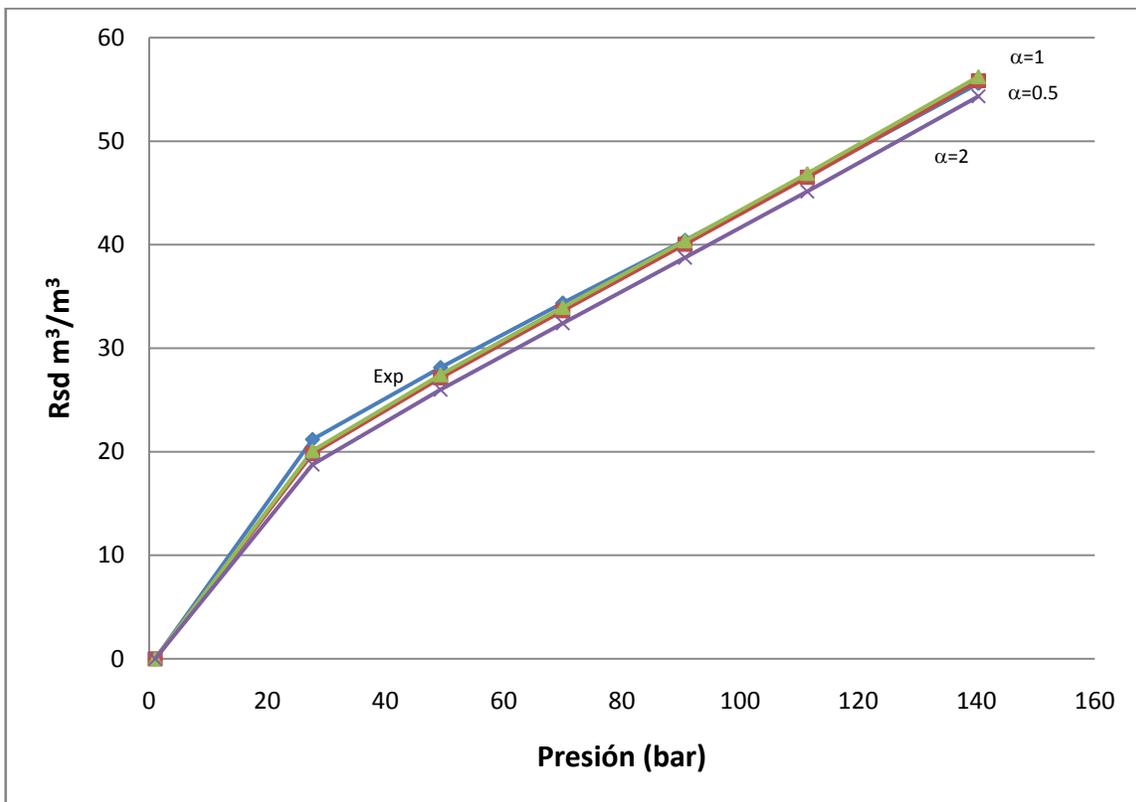


Figura 10. Gráfica comparativa entre la relación gas-aceite (R_{sd}) reportada para la *muestra B* y las calculadas por PCTSAG a diferentes valores de α de caracterización.

4.1.3 Caracterización de las muestras de yacimiento sin inyección de nitrógeno.

En las siguientes tablas se muestran los resultados de la caracterización de las muestras A y B con $\alpha=1$, calculados en el apartado anterior para la evaluación del parámetro α .

Tabla 20 Resultados de la caracterización de la muestra A.

<i>Componente</i>	z_i	M_i	ρ	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	ω_i
<i>N₂</i>	0.0032	28.01	0.47	77.3	126.2	34	0.038
<i>CO₂</i>	0.024	44.01	0.5	194.7	304.21	73.83	0.2236
<i>H₂S</i>	0.0201	34.08	0.5	212.8	373.53	89.6291	0.0941
<i>Metano</i>	0.2535	16.04	0.33	111.66	190.564	45.99	0.0115
<i>Etano</i>	0.0581	30.07	0.45	184.55	305.32	48.72	0.0994
<i>Propano</i>	0.0469	44.1	0.5077	231.11	369.83	42.48	0.1522
<i>i-butano</i>	0.0069	58.12	0.5613	261.43	407.8	36.4	0.1835
<i>n-butano</i>	0.0239	58.12	0.5844	272.65	425.12	37.96	0.2001
<i>i-pentano</i>	0.0098	72.15	0.6274	300.994	460.4	33.8	0.2278
<i>n-pentano</i>	0.0155	72.15	0.6301	309.22	469.7	33.7	0.2515
<i>Hexano</i>	0.024	84	0.69	349.42	519.73	30.50	0.2987
<i>Pseudo1</i>	0.0772	117.39	0.8170	417.21	612.40	31.46	0.3658
<i>Pseudo2</i>	0.1428	208.12	0.8922	550.00	745.73	21.16	0.6079
<i>Pseudo3</i>	0.1457	380.39	0.9582	697.18	878.15	13.84	0.9448
<i>Pseudo4</i>	0.1013	655.74	1.0155	824.11	988.80	9.95	1.2745
<i>Pseudo5</i>	0.0468	1094.10	1.0702	923.86	1079.15	8.09	1.5191

Tabla 21 Resultados de la caracterización de la muestra B.

<i>Componente</i>	z_i	M_i	ρ	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	ω_i
<i>N₂</i>	0.0033	28.01	0.47	77.3	126.2	34	0.038
<i>CO₂</i>	0.0247	44.01	0.5	194.7	304.21	73.83	0.2236
<i>H₂S</i>	0.0225	34.08	0.5	212.8	373.53	89.6291	0.0941
<i>Metano</i>	0.2625	16.04	0.33	111.66	190.564	45.99	0.0115
<i>Etano</i>	0.0586	30.07	0.45	184.55	305.32	48.72	0.0994
<i>Propano</i>	0.0483	44.1	0.5077	231.11	369.83	42.48	0.1522
<i>i-butano</i>	0.0113	58.12	0.5613	261.43	407.8	36.4	0.1835
<i>n-butano</i>	0.043	58.12	0.5844	272.65	425.12	37.96	0.2001
<i>i-pentano</i>	0.0102	72.15	0.6274	300.994	460.4	33.8	0.2278
<i>n-pentano</i>	0.0158	72.15	0.6301	309.22	469.7	33.7	0.2515
<i>Hexano</i>	0.0232	84	0.69	349.42	519.73	30.50	0.2987
<i>Pseudo1</i>	0.0712	118.47	0.8190	419.36	614.86	31.30	0.3688
<i>Pseudo2</i>	0.1319	213.09	0.8955	555.79	751.32	20.83	0.6193
<i>Pseudo3</i>	0.1350	392.73	0.96220	704.93	885.17	13.58	0.9629
<i>Pseudo4</i>	0.0943	679.86	1.0200	831.81	995.89	9.80	1.2926
<i>Pseudo5</i>	0.0440	1136.97	1.0751	930.01	1085.42	8.03	1.5284

Se efectuó posteriormente el balance de materia de acuerdo al procedimiento mostrado en el apartado 4.1.1 tanto con los resultados experimentales del reporte como los calculados por el módulo PCTSAG para el experimento *DLE*.

Se observó, sin embargo, que existe una diferencia entre los datos experimentales y los calculados por el módulo que no pudo ser ajustado con la sintonización los valores de k_{ij} para los principales pares de componentes nitrógeno-pseudocomponente, metano-pseudocomponente y etano-pseudocomponente. Estos desajustes se observaron principalmente en lo que respecta a la liberación de nitrógeno y de componentes de la fracción C_{7+} . Por lo tanto, se optó por considerar que algunos datos de la caracterización de los pesados podría emplearse como parámetro de sintonización, siendo el más viable el factor acéntrico (ω), debido al impacto que tiene esta propiedad sobre el cálculo de la presión de saturación de los componentes pesados, afectando así el grado de liberación de

estos a la fase gas durante las liberaciones de éste en los experimentos *DLE*. Para probar este efecto, el valor del factor acéntrico determinado en la caracterización, tablas 20 y 21, se multiplicó por 0.8 para efectuar las comparaciones. Estos valores del factor acéntrico se denotarán como ω reducida y los originales de la caracterización como ω calculada

Las siguientes figuras, muestran los resultados del balance de materia de moles retirados en la fase gas de los experimentos *DLE* reportados y los simulados en el módulo *PCTSAG*. Los valores empleados del factor v_i de la ecuación (69) para el cálculo de los valores de interacción binaria de los principales pares de componentes son los que se muestran en la tabla 22.

Tabla 22 Valores de v_i de la ecuación (69) para el cálculo de k_{ij} de la muestra *A*.

<i>Par k_{ij}</i>	v_i
<i>$N_2 - Pseudos$</i>	0.2
<i>Metano - Pseudos</i>	0.161
<i>Etano -Pseudos</i>	-0.15

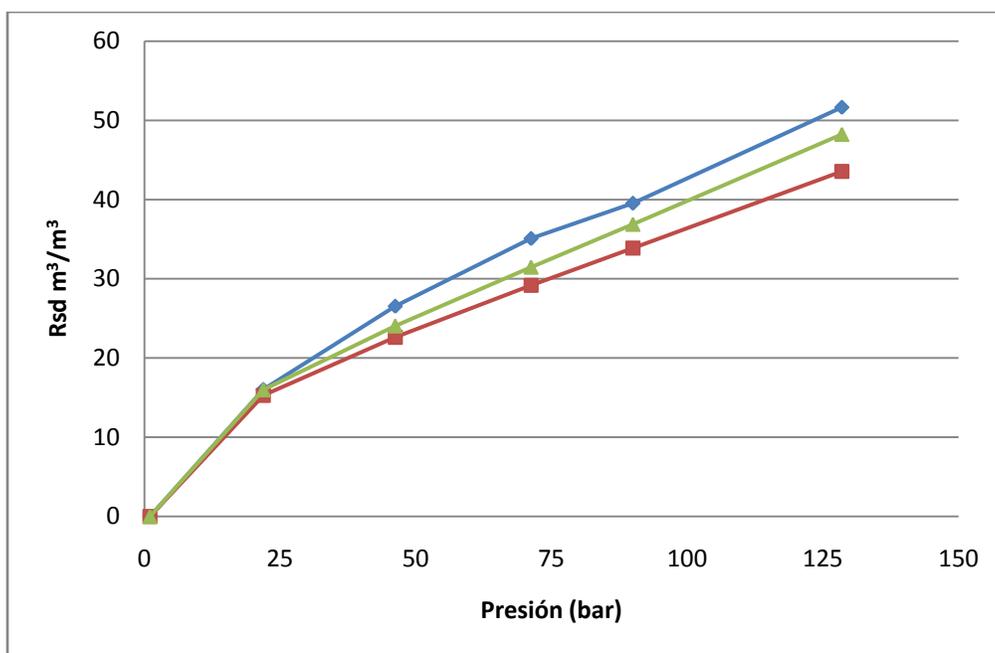


Figura 11. Gráfica comparativa de la relación gas-aceite (Rsd) para la *muestra A* a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada. —♦— Datos experimentales. —■— ω calculada. —▲— ω reducida.

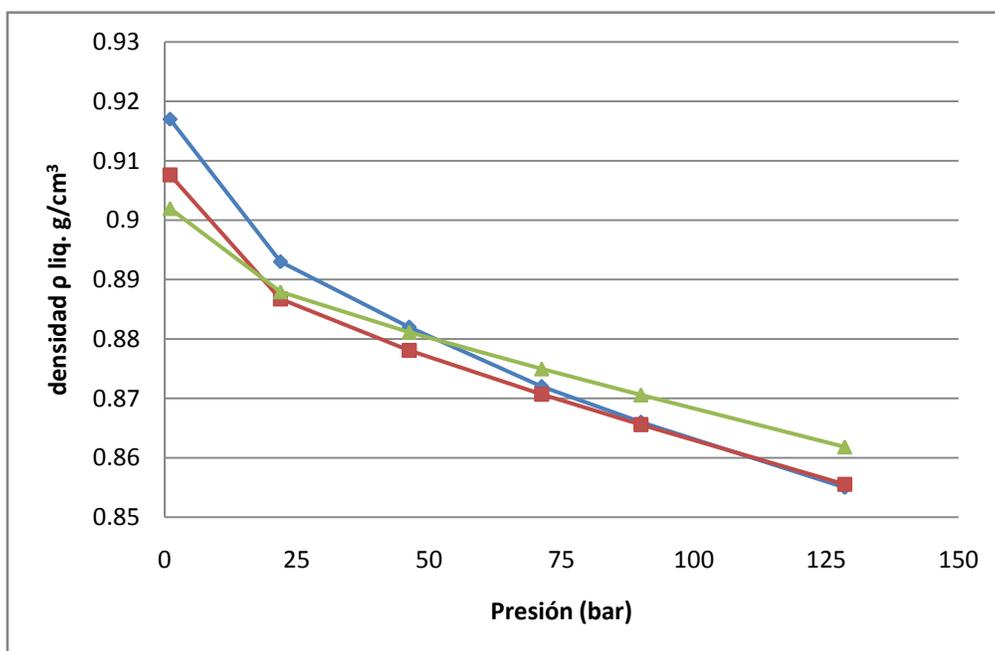


Figura 12. Gráfica comparativa de la densidad de liquido (ρ) para la *muestra A* a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada. —♦— Datos experimentales. —■— ω calculada. —▲— ω reducida.

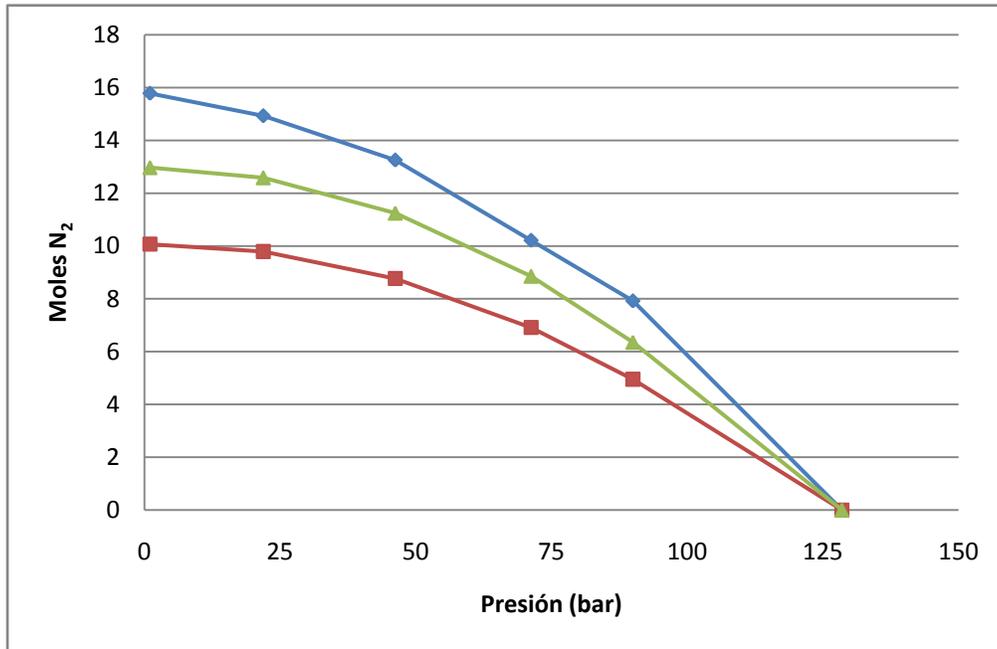


Figura 13. Gráfica comparativa de la liberación de moles de N₂ para la *muestra A* a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada. —♦— Datos experimentales. —■— ω calculada. —▲— ω reducida.

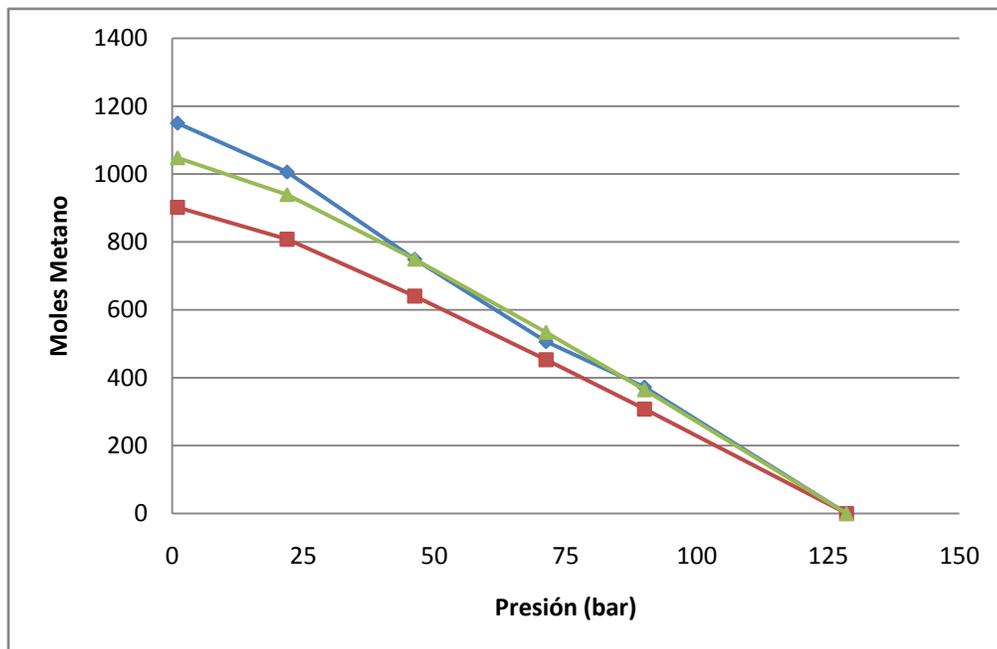


Figura 14. Gráfica comparativa de la liberación de moles de Metano para la *muestra A* a diferentes valores de factor acéntrico ω para los pseudocomponentes de la fracción pesada. —♦— Datos experimentales. —■— ω calculada. —▲— ω reducida.

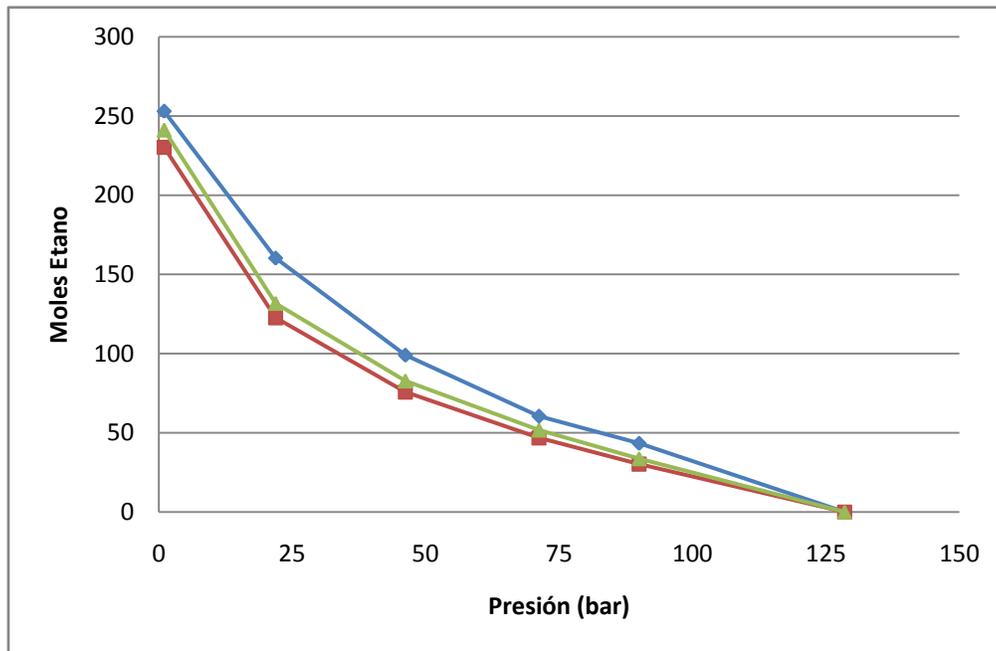


Figura 15. Gráfica comparativa de la liberación de moles de Etano para la *muestra A* a diferentes valores de factor acéntrico ω para los pseudocomponentes de la fracción pesada. —♦— Datos experimentales. —■— ω calculada. —▲— ω reducida.

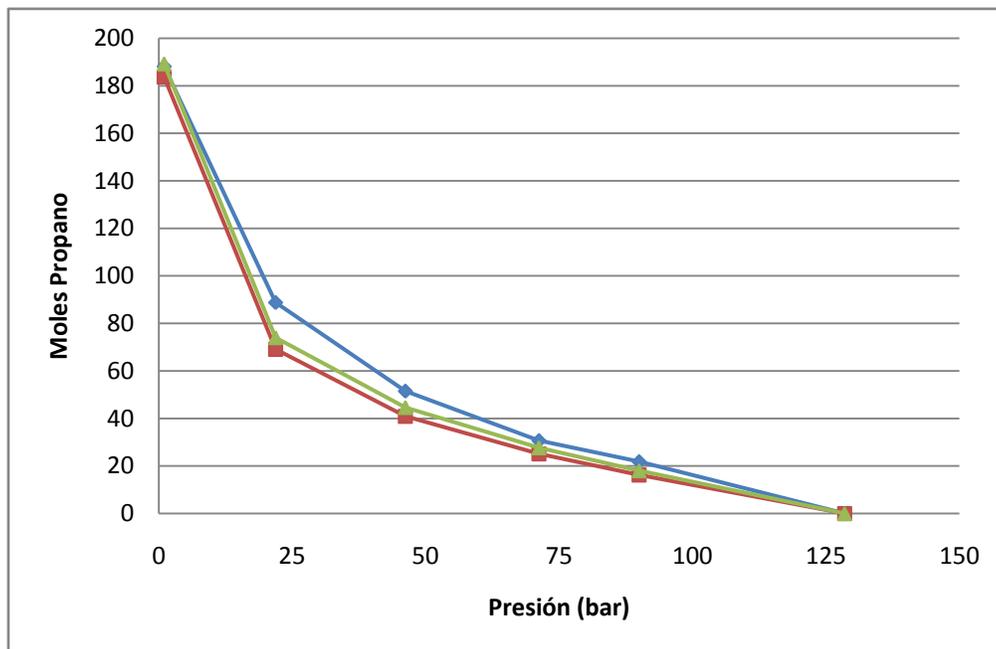


Figura 16. Gráfica comparativa de la liberación de moles de Propano para la *muestra A* a diferentes valores de factor acéntrico ω para los pseudocomponentes de la fracción pesada. —♦— Datos experimentales. —■— ω calculada. —▲— ω reducida.

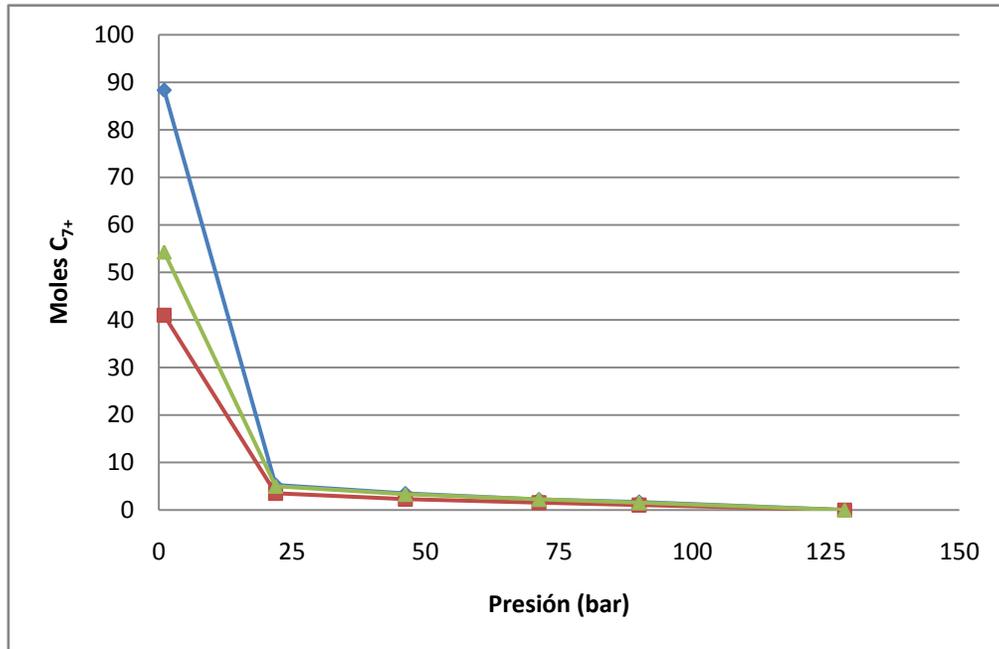


Figura 17. Gráfica comparativa de la liberación de moles de C_{7+} para la muestra A a diferentes valores de factor acéntrico ω para los pseudocomponentes de la fracción pesada. — Datos experimentales. — ω calculada. — ω reducida.

Es posible observar en las Figuras 11 a 17 que al multiplicar el factor acéntrico calculado para la fracción pesada por 0.8, mejoran los resultados de la simulación de los experimentos DLE en comparación con la simulación del experimento sin efectuar este ajuste, particularmente para los cálculos de liberación de N_2 y Metano, siendo el N_2 de mayor interés en mejorar su cálculo de liberación a la fase gas para los estudios que se efectuarán más adelante y que son objetivo de este trabajo. Los resultados para los demás componentes de mezcla, se reportan en el Anexo I.

Para la muestra B, los resultados de la simulación del experimento DLE son los que se muestran a continuación. La tabla 23, reporta los valores de v_i empleados para el cálculo de coeficientes de interacción binaria.

Tabla 23 Valores de v_i de la ecuación (69) para el cálculo de k_{ij} la muestra B.

<i>Par k_{ij}</i>	v_i
<i>$N_2 - Pseudos$</i>	0.2
<i>Metano - Pseudos</i>	0.17
<i>Etano -Pseudos</i>	0

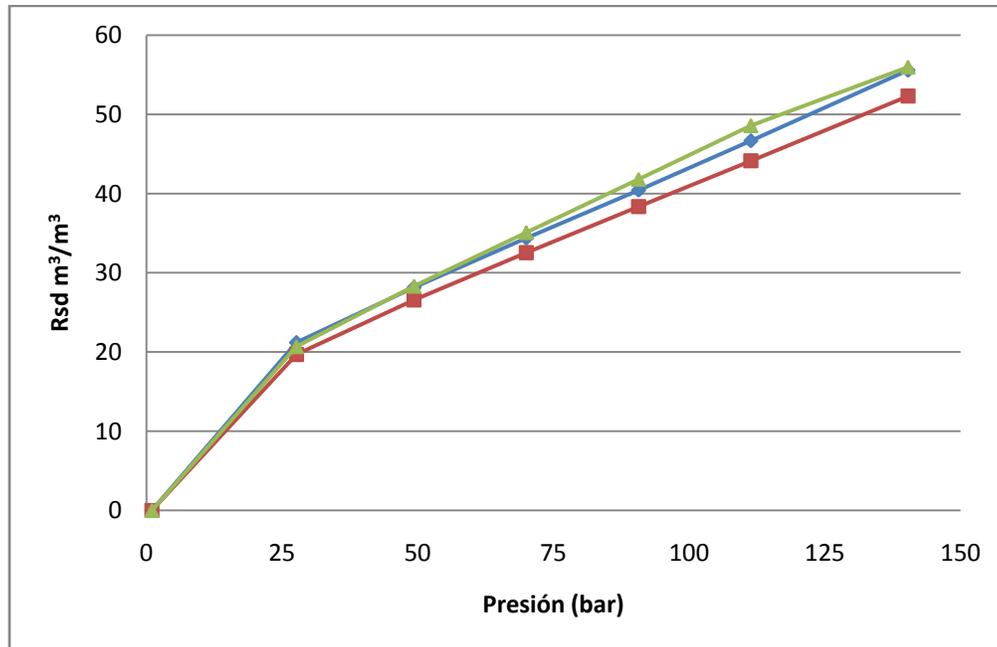


Figura 18. Gráfica comparativa de la relación gas-aceite (R_{sd}) para la muestra B a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada. — Datos experimentales. — ω calculada. — ω reducida.

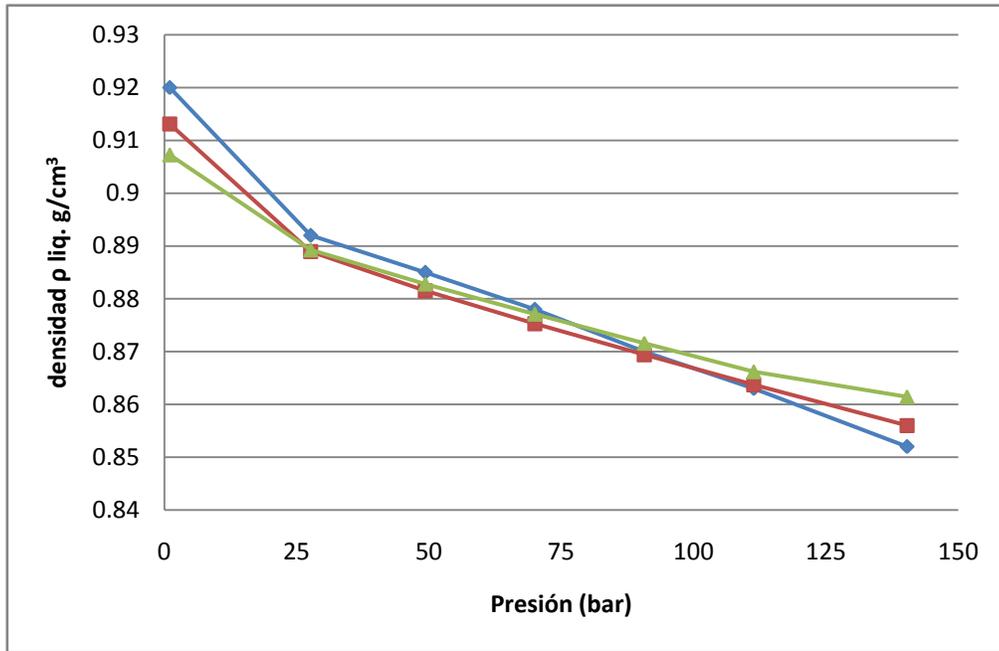


Figura 19. Gráfica comparativa de la densidad de liquido (ρ) para la *muestra B* a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada. —♦— Datos experimentales. —■— ω calculada. —▲— ω reducida.

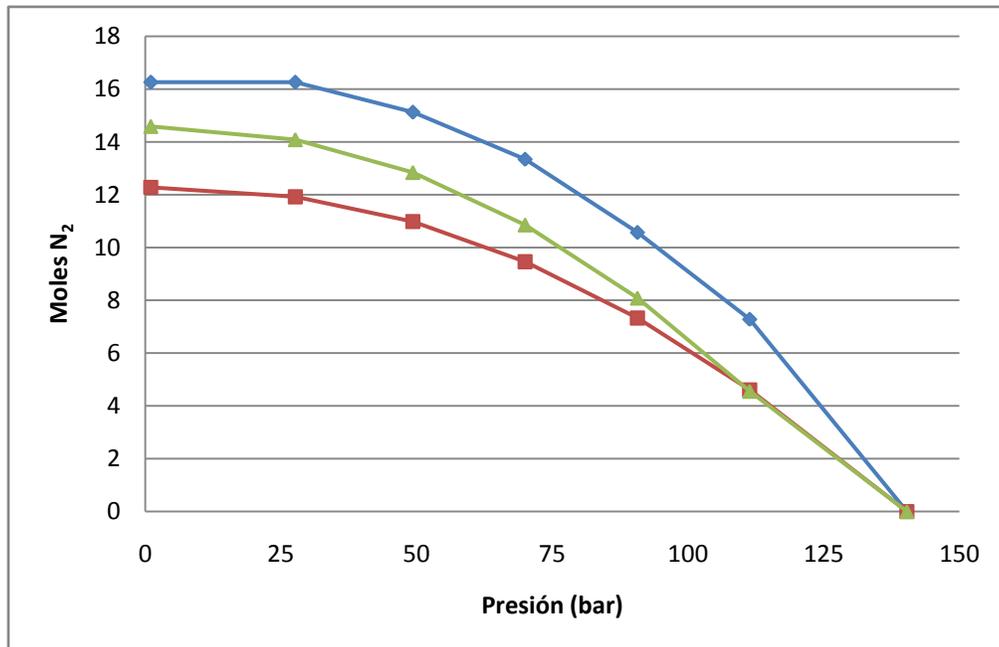


Figura 20. Gráfica comparativa de la liberación de moles de N_2 para la *muestra B* a diferentes valores de factor acéntrico (ω) para los pseudocomponentes de la fracción pesada. —♦— Datos experimentales. —■— ω calculada. —▲— ω reducida

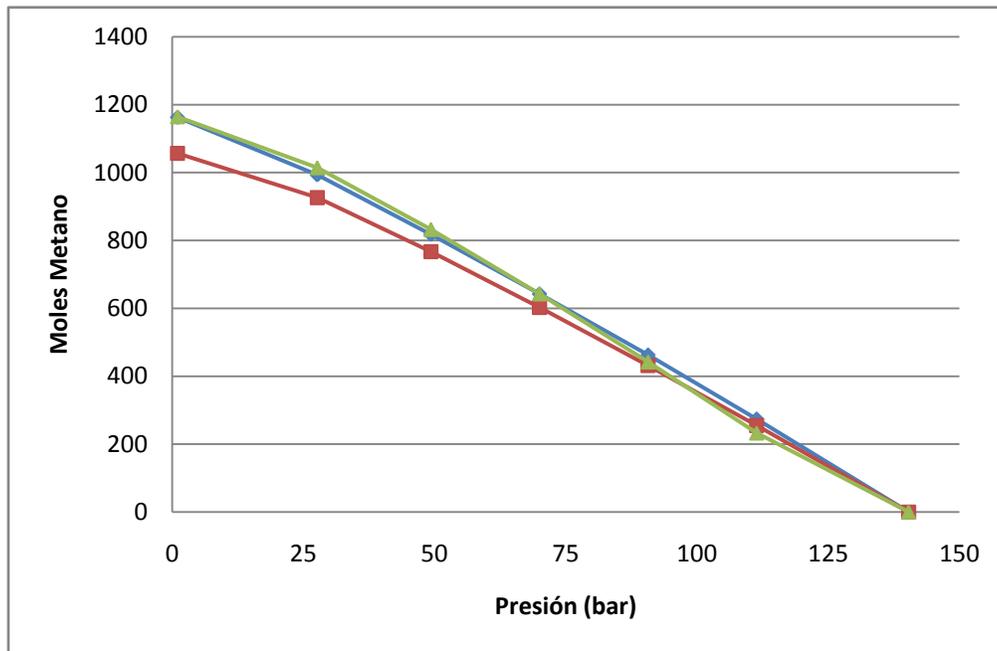


Figura 21. Gráfica comparativa de la liberación de moles de Metano para la *muestra B* a diferentes valores de factor acéntrico ω para los pseudocomponentes de la fracción pesada. \blacktriangle Datos experimentales. \blacksquare ω calculada. \blacktriangle ω reducida.

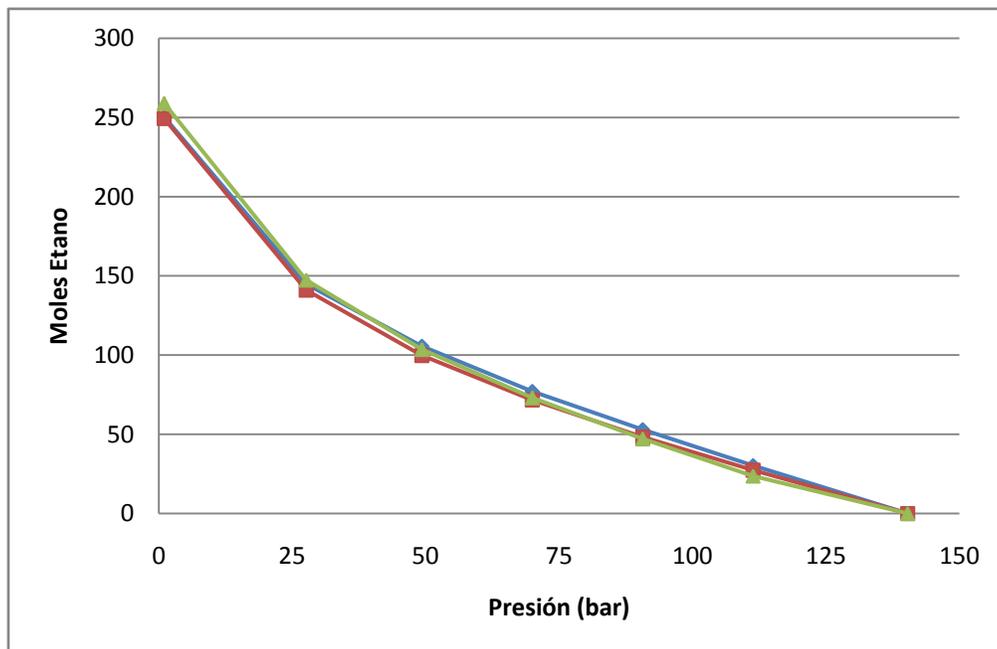


Figura 22. Gráfica comparativa de la liberación de moles de Etano para la *muestra B* a diferentes valores de factor acéntrico ω para los pseudocomponentes de la fracción pesada. \blacktriangle Datos experimentales. \blacksquare ω calculada. \blacktriangle ω reducida.

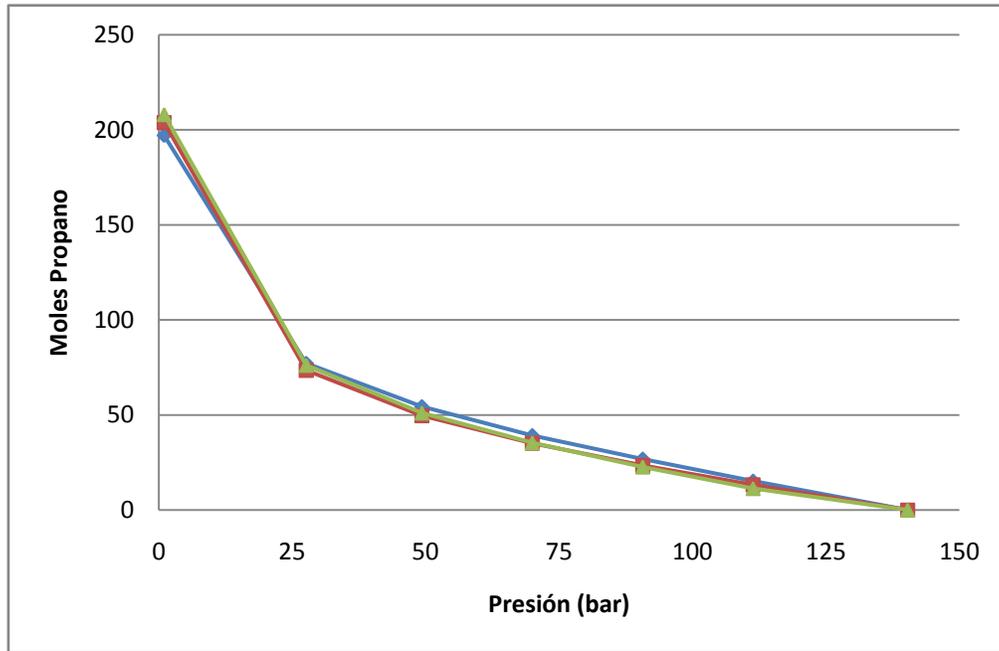


Figura 23. Gráfica comparativa de la liberación de moles de Propano para la *muestra B* a diferentes valores de factor acéntrico ω para los pseudocomponentes de la fracción pesada. —♦— Datos experimentales. —■— ω calculada. —▲— ω reducida.

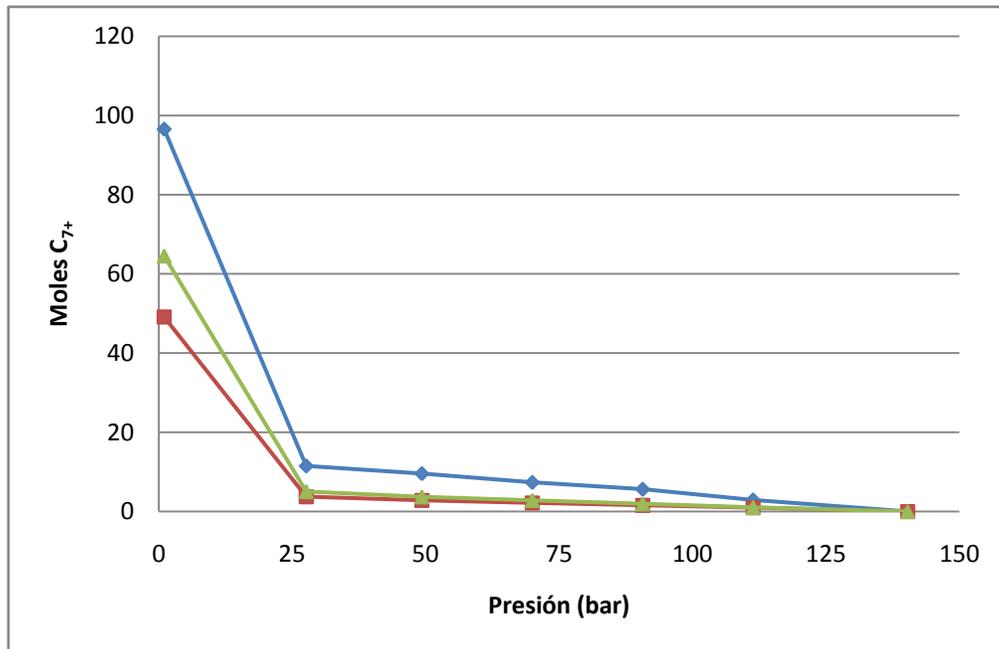


Figura 24. Gráfica comparativa de la liberación de moles de C_{7+} para la *muestra B* a diferentes valores de factor acéntrico ω para los pseudocomponentes de la fracción pesada. —♦— Datos experimentales. —■— ω calculada. —▲— ω reducida.

Es posible observar en las Figuras 18 a 24 que al multiplicar el factor acéntrico calculado para la fracción pesada por 0.8, de la misma manera en cómo se aplicó a la muestra A, mejoran los resultados de la simulación de los experimentos DLE en comparación con la simulación del experimento sin efectuar este ajuste. La diferencia de los datos en el cálculo de la relación gas-aceite es mínima si se comparan los cálculos con o sin ajuste. Los resultados para los demás componentes de mezcla, se reportan en el Anexo I.

Con los cálculos anteriores, se puede observar que el ajuste del factor acéntrico calculado por los métodos propuestos, ofrece una mejora en la simulación de los experimentos DLE, en comparación con los cálculos efectuados sin el ajuste.

4.1.4 Simulación de los experimentos de liberación diferencial con inyección de nitrógeno.

Los reportes PVT para las *muestras A y B* incluyen la realización de los experimentos de expansión de liberación diferencial con inyección de nitrógeno. Este experimento, como se mencionó en apartados anteriores, consisten en la inyección del gas a la muestra a altas presiones (aproximadamente 900 kg/cm^2 o presiones mayores) y a temperatura de yacimiento. En este caso, se inyectó nitrógeno a las muestras a dichas condiciones y se homogenizó hasta alcanzar el equilibrio. Para ambas muestras, se inyectó suficiente nitrógeno hasta alcanzar la composición molar de 20% y 30% de nitrógeno. Posteriormente, se despresurizaron las muestras hasta la presión de saturación a temperatura de yacimiento de la muestra original separando ambas fases líquida y gas, empleando la fase líquida restante para efectuar los experimentos de liberación diferencial. Este procedimiento se esquematiza en la Figura 25.

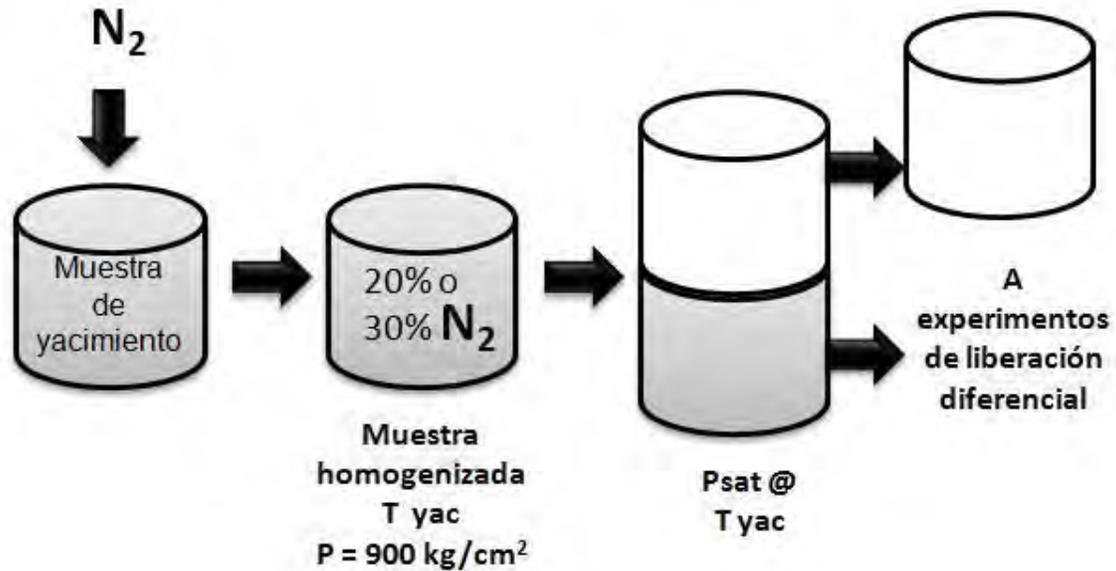


Figura 25. Esquema del experimento de inyección de nitrógeno aplicado a las *muestras A y B.*

Aunque los reportes con inyección de nitrógeno reportan el análisis composicional del líquido obtenido en la despresurización a presión de saturación, se optó por emplear la caracterización obtenida del análisis composicional de las muestras originales, debido a que se consideró que se trataba del mismo fluido y no de un crudo nuevo, por lo tanto, se calculó únicamente la nueva composición de la muestra con nitrógeno inyectado considerando que este debe tener 20% o 30% de nitrógeno en porcentaje molar según fue el caso manteniendo las proporciones de los demás componentes de acuerdo al análisis composicional de las muestras originales. Se mantuvieron así, las mismas propiedades calculadas en la primera caracterización para los pseudocomponentes (reportadas en el inciso anterior) y sus porcentajes molares. Las composiciones con las que se simularon los experimentos DLE en el módulo PCTSAG son los que se muestran en las Tablas 24 y 25.

Tabla 24 Composiciones de la *muestra A* con inyección de nitrógeno de 20% y 30% molar.

<i>Componente</i>	<i>Inyec. 20%</i>	<i>Inyec. 30%</i>
<i>N₂</i>	0.2026	0.3005
<i>CO₂</i>	0.0192	0.0168
<i>H₂S</i>	0.0161	0.0141
<i>Metano</i>	0.2028	0.1779
<i>Etano</i>	0.0465	0.0408
<i>Propano</i>	0.0375	0.0329
<i>i-butano</i>	0.0055	0.0048
<i>n-butano</i>	0.0191	0.0168
<i>i-pentano</i>	0.0078	0.0069
<i>n-pentano</i>	0.0124	0.0109
<i>Hexano</i>	0.0192	0.0168
<i>Pseudo 1</i>	0.0618	0.0542
<i>Pseudo 2</i>	0.1143	0.1003
<i>Pseudo 3</i>	0.1166	0.1023
<i>Pseudo 4</i>	0.0810	0.0711
<i>Pseudo 5</i>	0.0375	0.0329

Tabla 25 Composiciones de la muestra B con inyección de nitrógeno de 20% y 30% molar.

<i>Componente</i>	<i>Inyec. 20%</i>	<i>Inyec. 30%</i>
<i>N₂</i>	0.2058	0.3078
<i>CO₂</i>	0.0197	0.0172
<i>H₂S</i>	0.0179	0.0156
<i>Metano</i>	0.2092	0.1823
<i>Etano</i>	0.0467	0.0407
<i>Propano</i>	0.0385	0.0335
<i>i-butano</i>	0.0090	0.0078
<i>n-butano</i>	0.0343	0.0299
<i>i-pentano</i>	0.0081	0.0071
<i>n-pentano</i>	0.0126	0.0110
<i>Hexano</i>	0.0185	0.0161
<i>Pseudo 1</i>	0.0568	0.0495
<i>Pseudo 2</i>	0.1051	0.0916
<i>Pseudo 3</i>	0.1076	0.0938
<i>Pseudo 4</i>	0.0752	0.0655
<i>Pseudo 5</i>	0.0351	0.0306

Para simular la despresurización de la presión de homogenización a la presión de saturación de la muestra original, se consideró agregar al módulo de simulación del experimento DLE, las presiones a las cuales se considera se sometió previamente la muestra, es decir, de aproximadamente 900 kg/cm² a la presión de saturación de la muestra con nitrógeno inyectado (reportado como dato PVT) y de ésta a la presión de saturación de la muestra original. Esta estrategia se aplicó para la simulación de ambas muestras. Lo anterior se consideró para que, de acuerdo a la forma de cálculo del módulo, se tomen los datos de composición de líquido estabilizado a la presión de saturación de la muestra original para iniciar la simulación del experimento DLE, debido a que no se cuentan con estos datos del reporte PVT, sino en forma de análisis composicional que requiere caracterizarse.

Usando la composición de la tabla 24 para la *muestra A*, las mismas propiedades críticas calculadas anteriormente para los pseudocomponentes y comparando la simulación en PCTSAG con los datos de los reportes del experimento DLE, se obtuvieron los resultados que se muestran en las Figuras 26 a 35. En la tabla 26 se muestran los valores del factor v_i empleado para el cálculo de coeficientes de interacción binaria.

Tabla 26 Valores de v_i de la ecuación (69) para el cálculo de k_{ij} la *muestra A*.

<i>Par k_{ij}</i>	v_i
<i>N₂ – Pseudos</i>	0.2
<i>Metano – Pseudos</i>	-0.1
<i>Etano -Pseudos</i>	-0.15

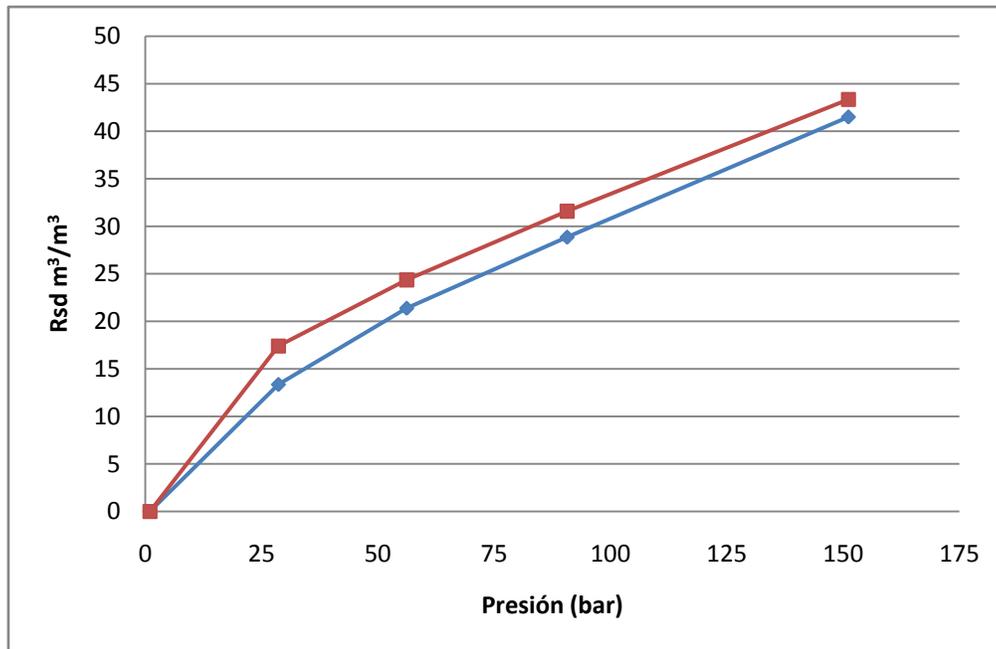


Figura 26. Gráfica comparativa de la *muestra A* de la relación gas-aceite (*Rsd*) para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno. — Datos experimentales. — Datos de simulación.

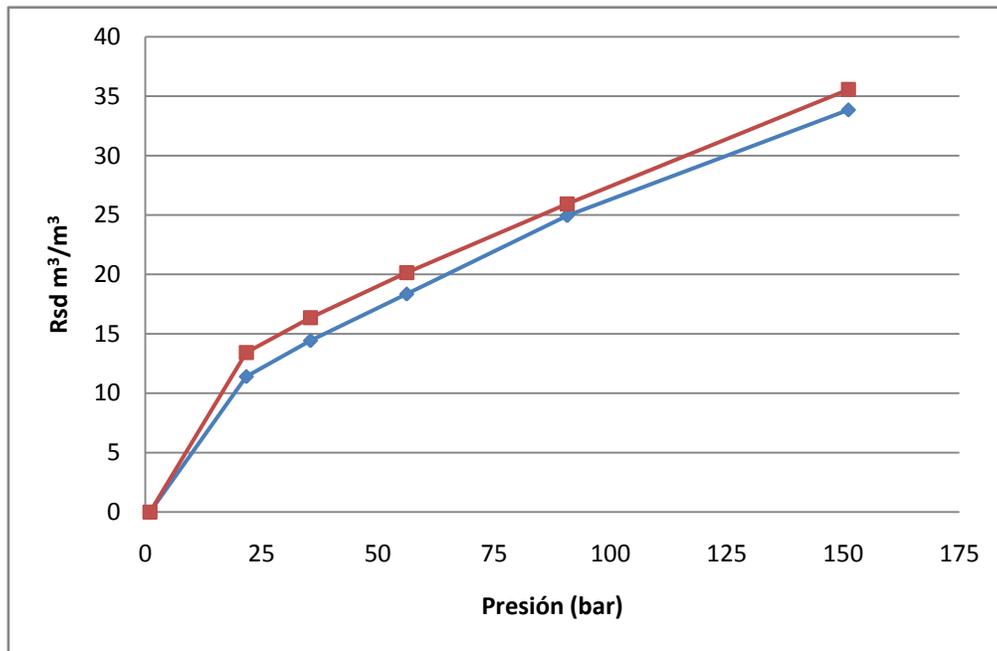


Figura 27. Gráfica comparativa de la *muestra A* de la relación gas-aceite (Rsd) para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno. —♦— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.

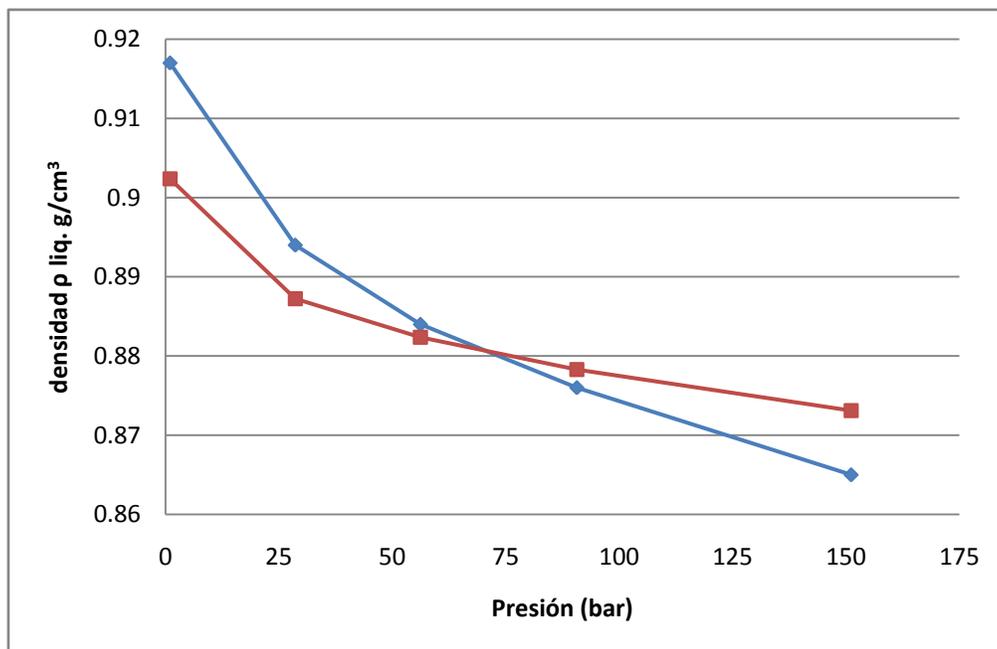


Figura 28. Gráfica comparativa de la *muestra A* de la densidad de líquido (ρ) para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno. —♦— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.

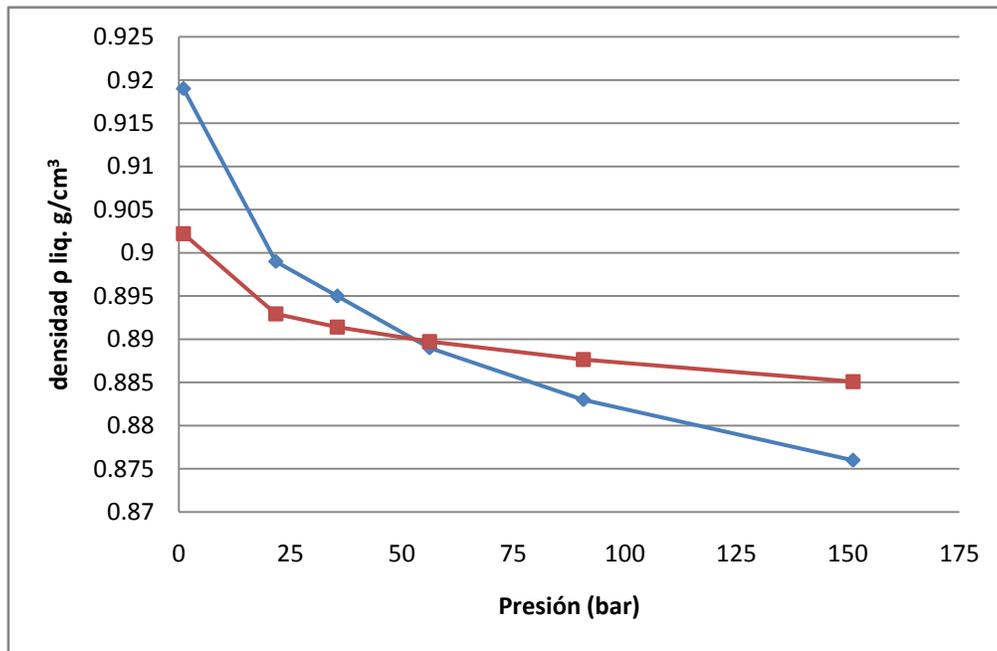


Figura 29. Gráfica comparativa de la *muestra A* de la densidad de líquido (ρ) para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno. —♦— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.

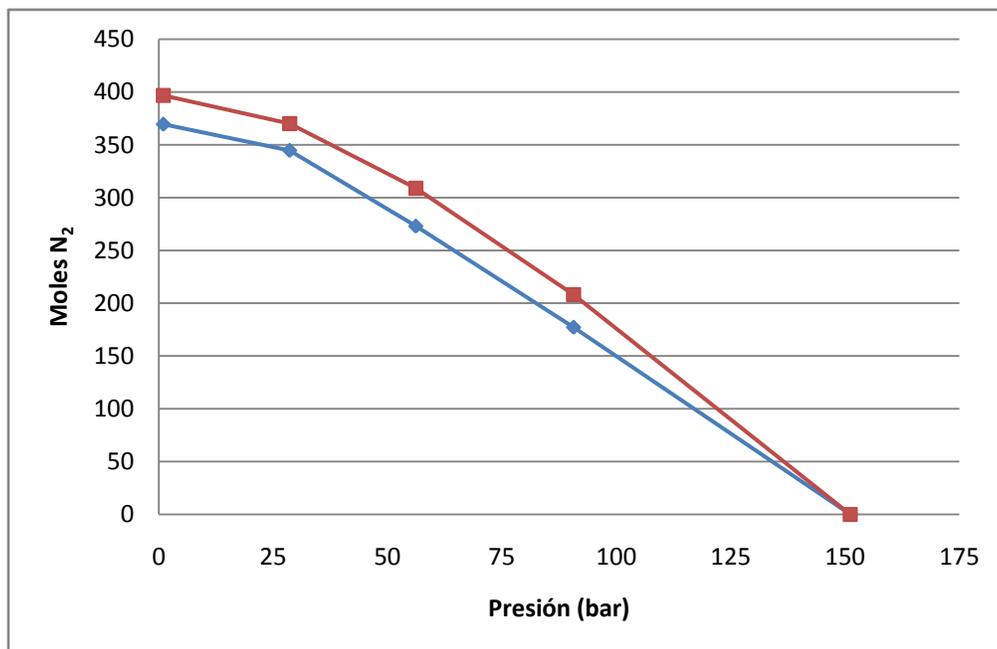


Figura 30. Gráfica comparativa de la *muestra A* de la liberación de Nitrógeno para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno. —♦— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.

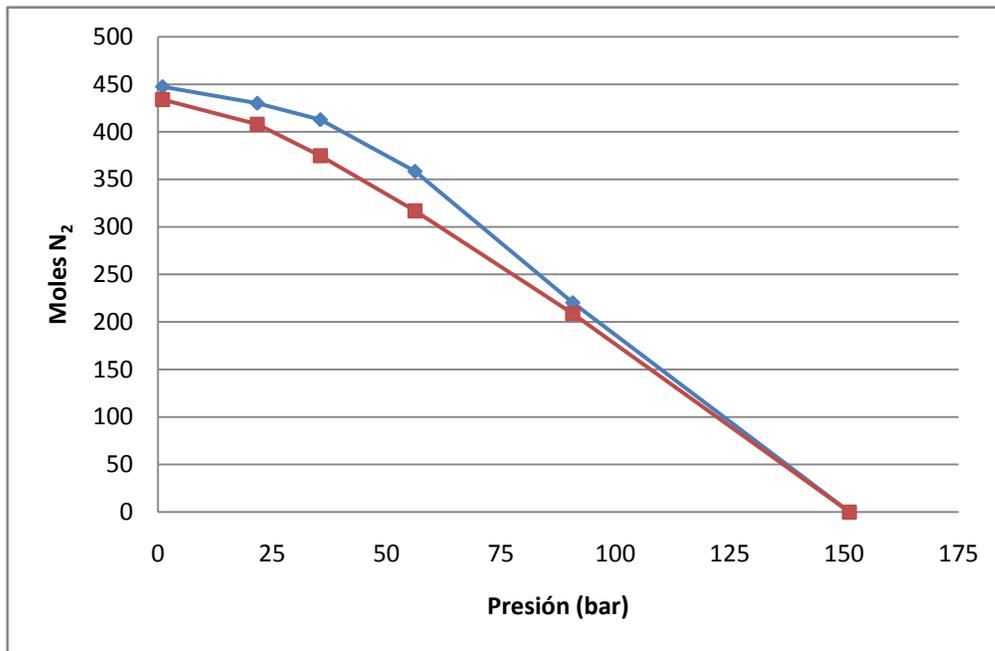


Figura 31. Gráfica comparativa de la *muestra A* de la liberación de Nitrógeno para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno. —♦— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.

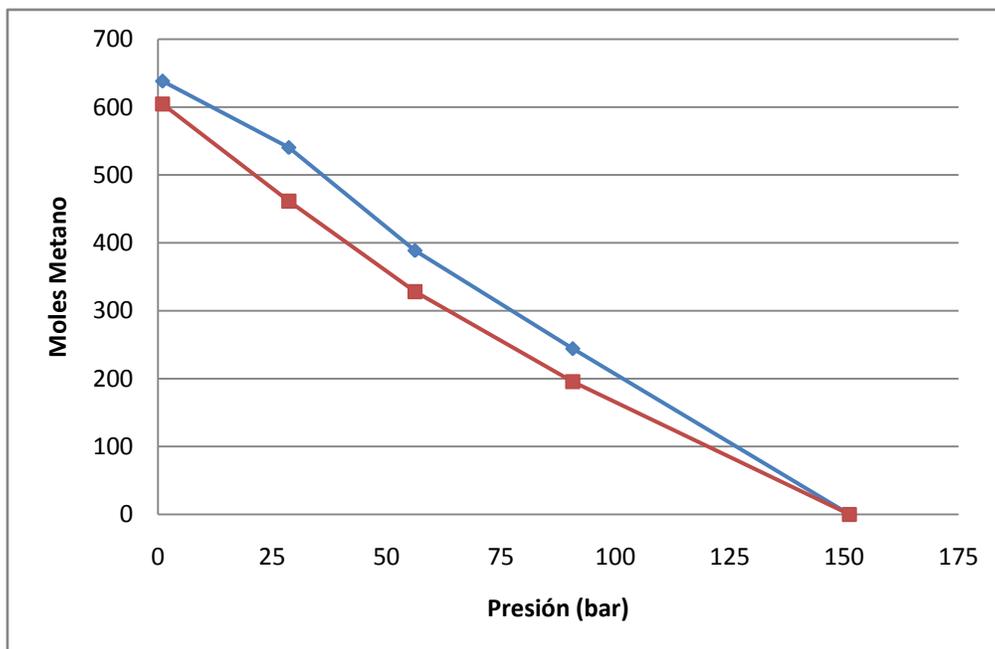


Figura 32. Gráfica comparativa de la *muestra A* de la liberación de Metano para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno. —♦— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.

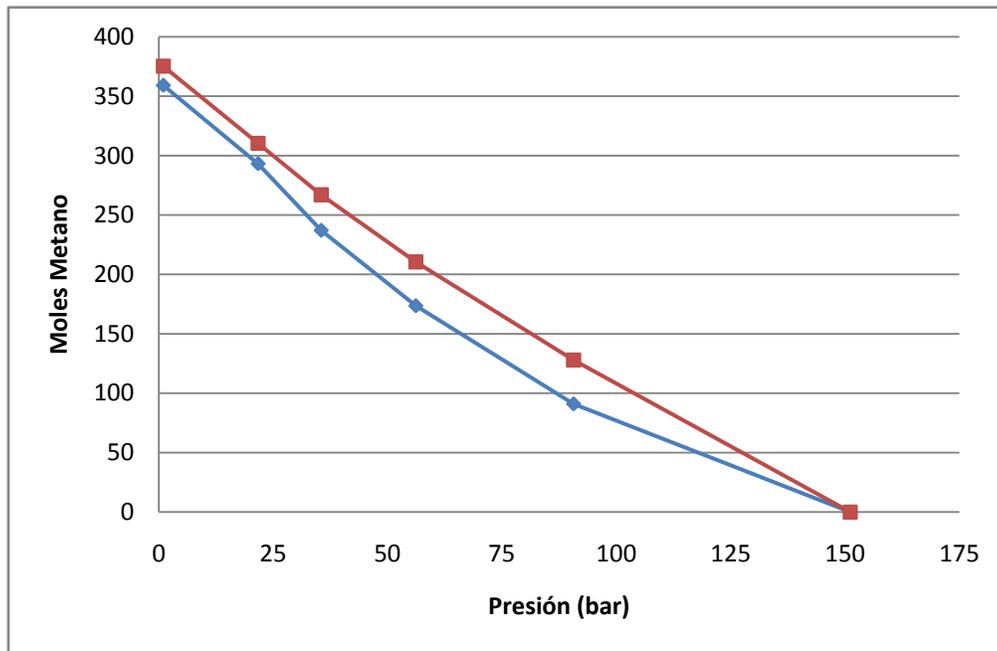


Figura 33. Gráfica comparativa de la *muestra A* de la liberación de Metano para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno. —♦— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.

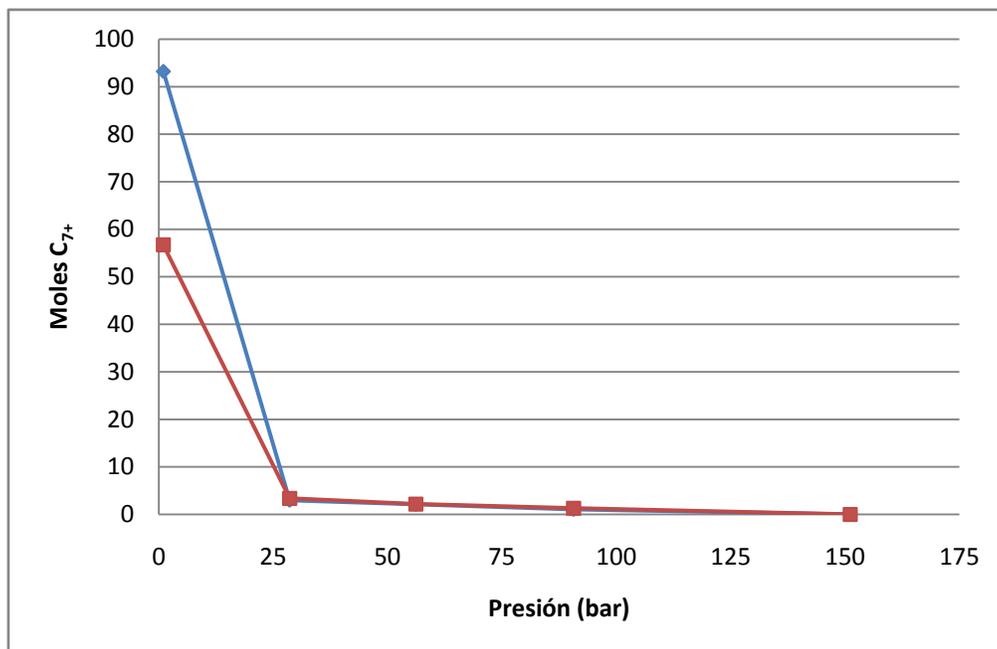


Figura 34. Gráfica comparativa de la *muestra A* de la liberación de C₇₊ para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno. —♦— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.

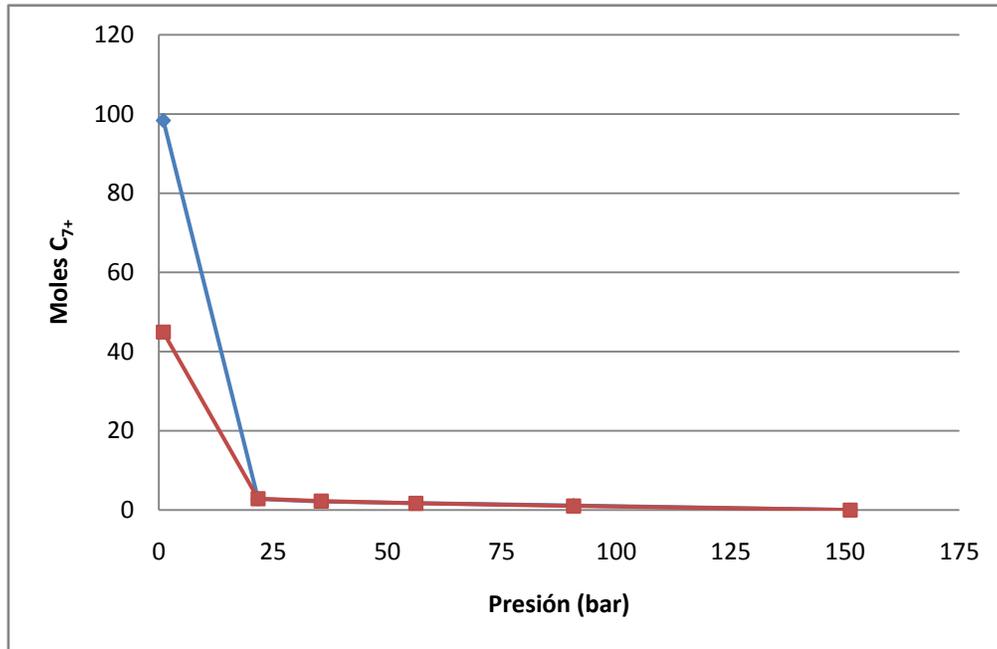


Figura 35. Gráfica comparativa de la *muestra A* de la liberación de C₇₊ para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno. —▲— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.

Las gráficas comparativas para el resto de los componentes pueden consultarse en el Anexo II. Se puede observar en los gráficos anteriores, que la estrategia seguida ofrece una buena representación de los experimentos DLE empleando el módulo de cálculo PCTSAG para el cálculo de la liberación de los componentes principales, principalmente el metano y el N₂. Se puede observar, que por las limitantes de la ecuación de estado de Peng Robinson, la densidad presenta algunas discrepancias en el orden de 0.01 a 0.02 g/cm³ principalmente en el último punto cuando el experimento llega a condiciones atmosféricas. Para el caso de la liberación de compuestos de la fracción pesada (C₇₊) no fue posible llegar a una estimación más precisa en el último punto del experimento, ya que ésta se ve poco afectada por los parámetros de interacción binaria y la modificación del factor acéntrico de los componentes pesados no ofrecía ya más precisión de cálculo en comparación con los resultados reportados en el PVT.

Para la *muestra B*, los resultados son los que se muestran en las Figuras 36 a 45. Para el cálculo de los coeficientes de interacción binaria de la fracción pesada, se emplearon los factores que se muestran en la tabla 27.

Tabla 27 Valores de v_i de la ecuación (69) para el cálculo de k_{ij} la *muestra B*.

<i>Par k_{ij}</i>	v_i
<i>N₂ – Pseudos</i>	0.2
<i>Metano – Pseudos</i>	0.1
<i>Etano -Pseudos</i>	0

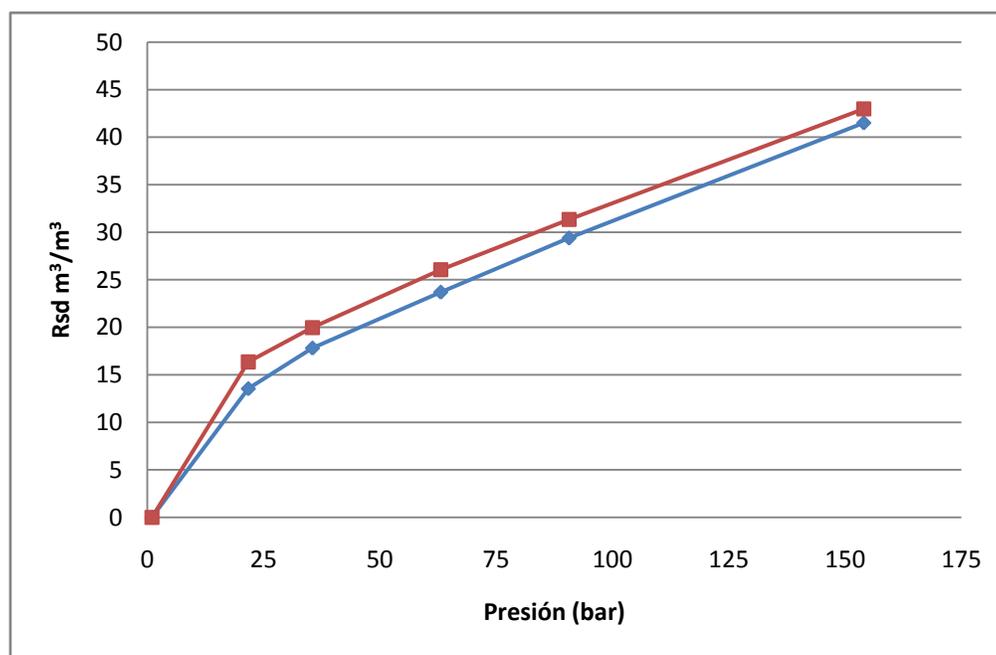


Figura 36. Gráfica comparativa de la *muestra B* de la relación gas-aceite (Rsd) para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno. — Datos experimentales. — Datos de simulación.

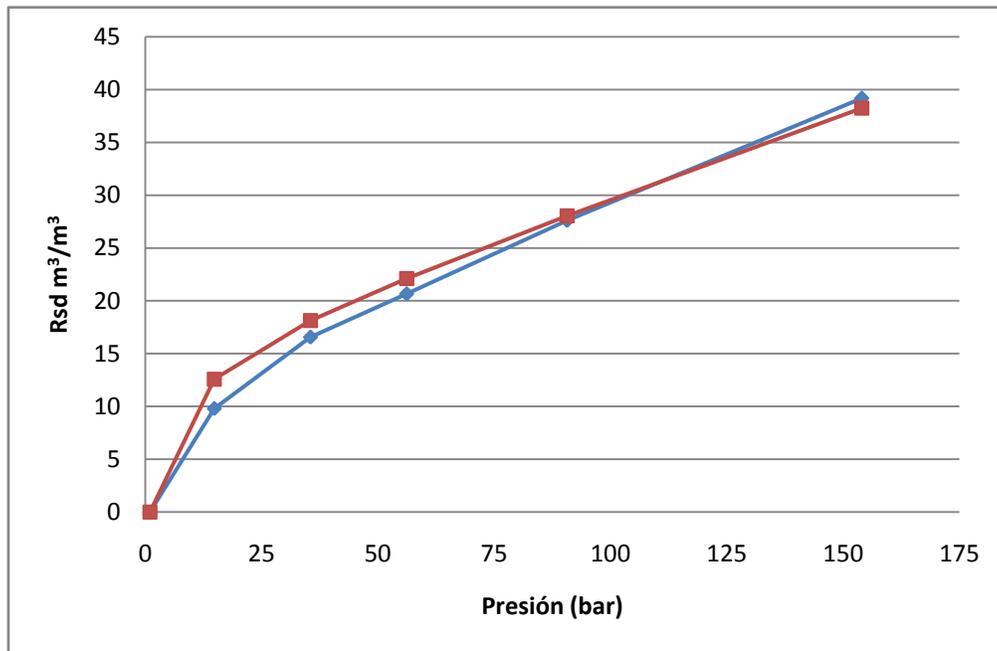


Figura 37. Gráfica comparativa de la *muestra B* de la relación gas-aceite (Rsd) para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno. — Datos experimentales. — Datos de simulación.

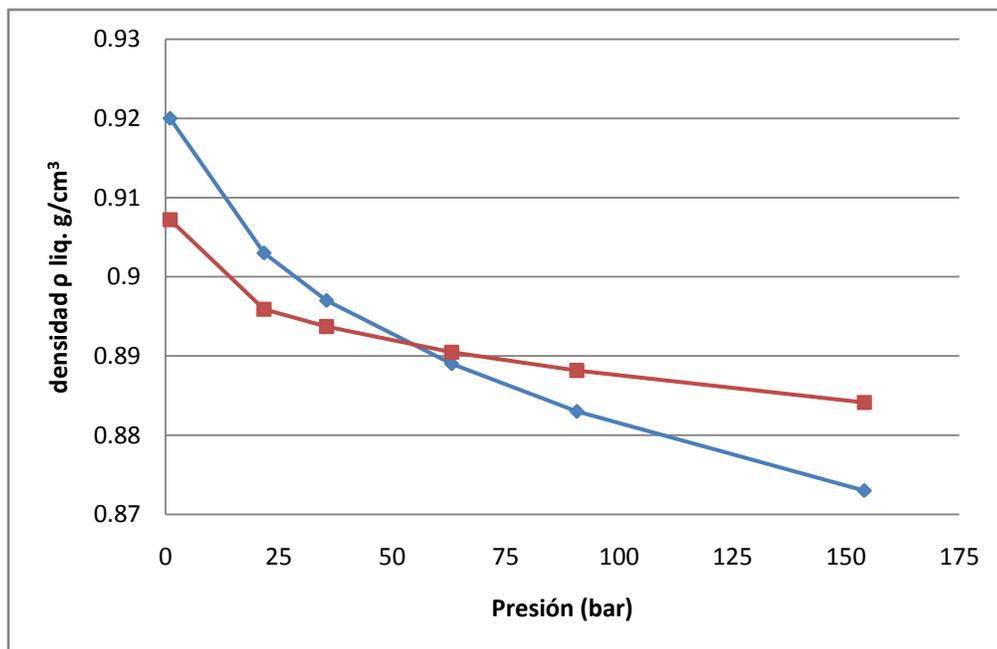


Figura 38. Gráfica comparativa de la *muestra B* de la densidad de líquido (ρ) para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno. — Datos experimentales. — Datos de simulación.

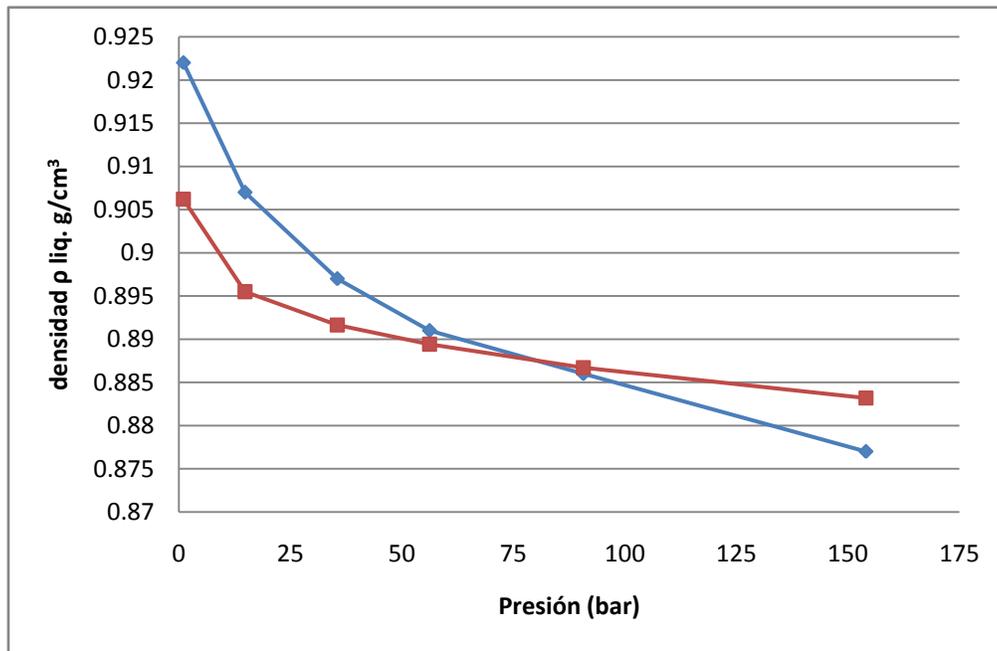


Figura 39. Gráfica comparativa de la *muestra B* de la densidad de líquido (ρ) para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno. —♦— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.

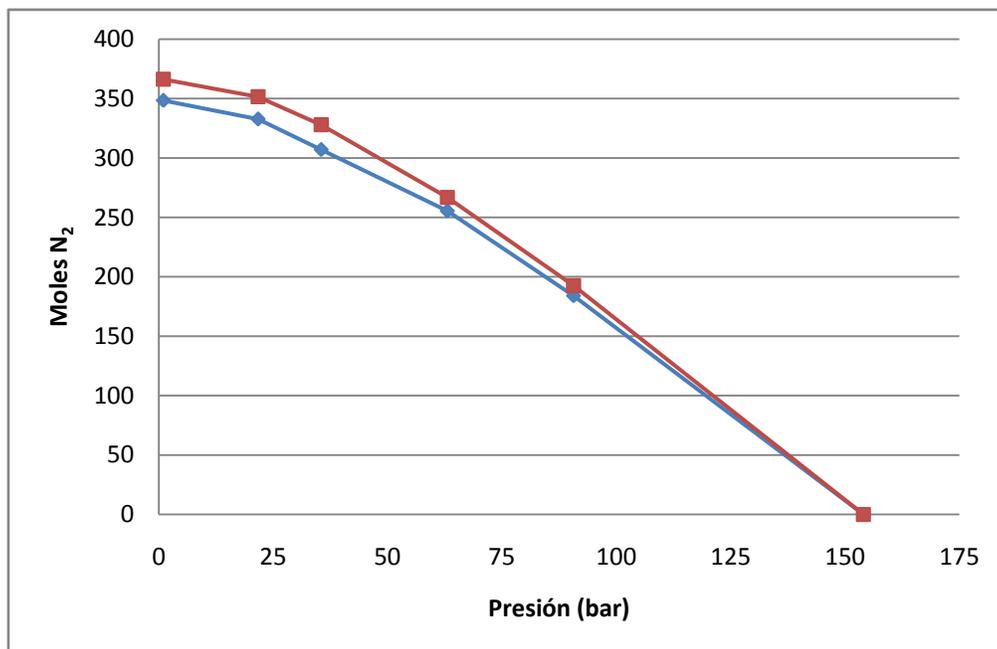


Figura 40. Gráfica comparativa de la *muestra B* de la liberación de Nitrógeno para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno. —♦— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.

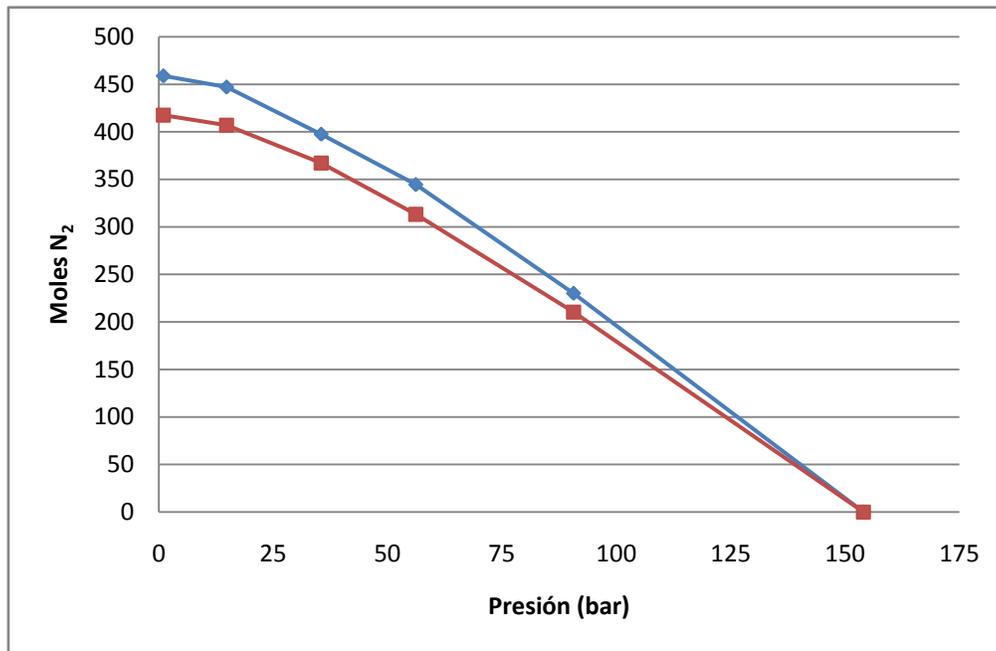


Figura 41. Gráfica comparativa de la *muestra B* de la liberación de Nitrógeno para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno. —♦— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.

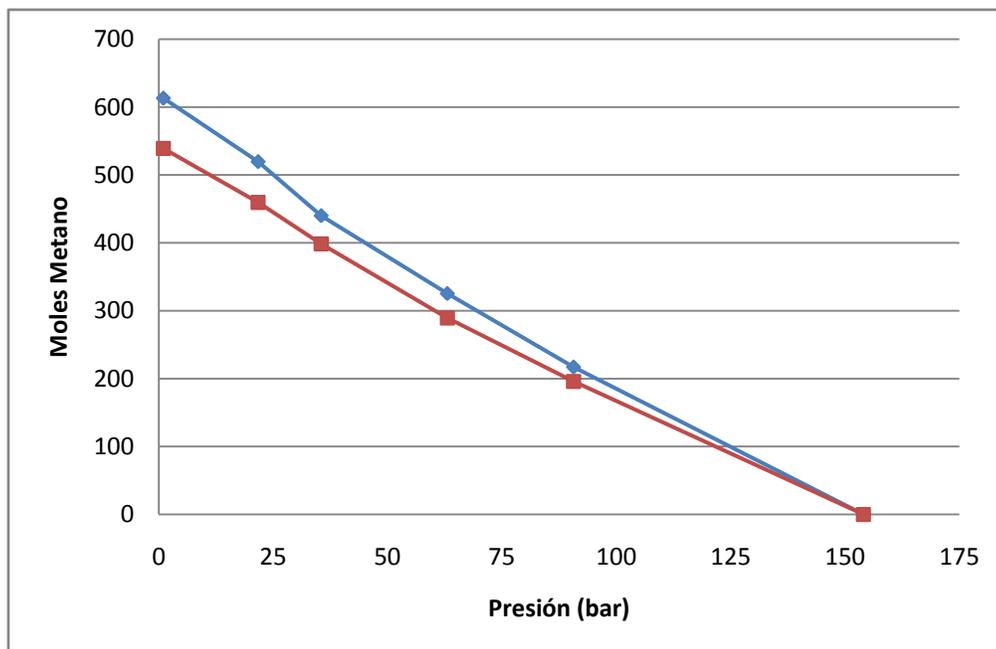


Figura 42. Gráfica comparativa de la *muestra B* de la liberación de Metano para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno. —♦— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.

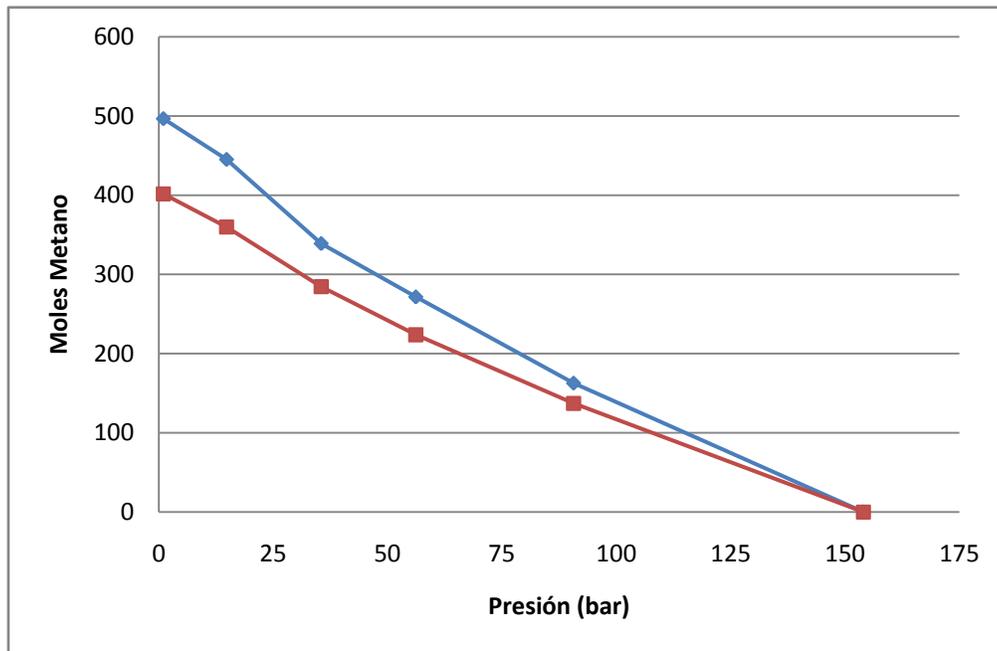


Figura 43. Gráfica comparativa de la *muestra B* de la liberación de Metano para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno. —♦— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.

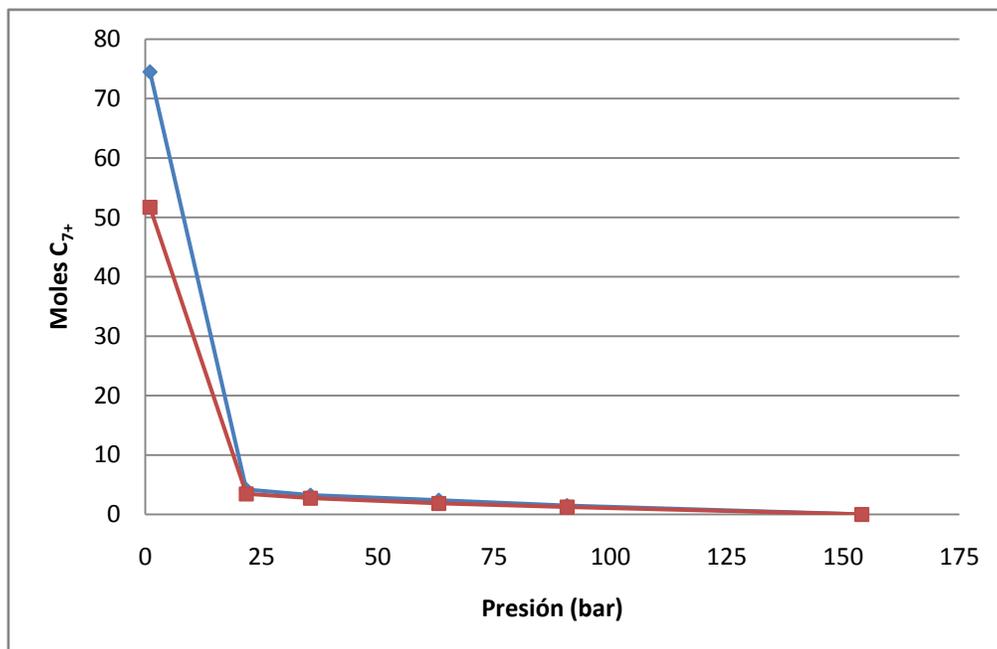


Figura 44. Gráfica comparativa de la *muestra B* de la liberación de C₇₊ para el experimento DLE con 20% de inyección de nitrógeno. —♦— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.

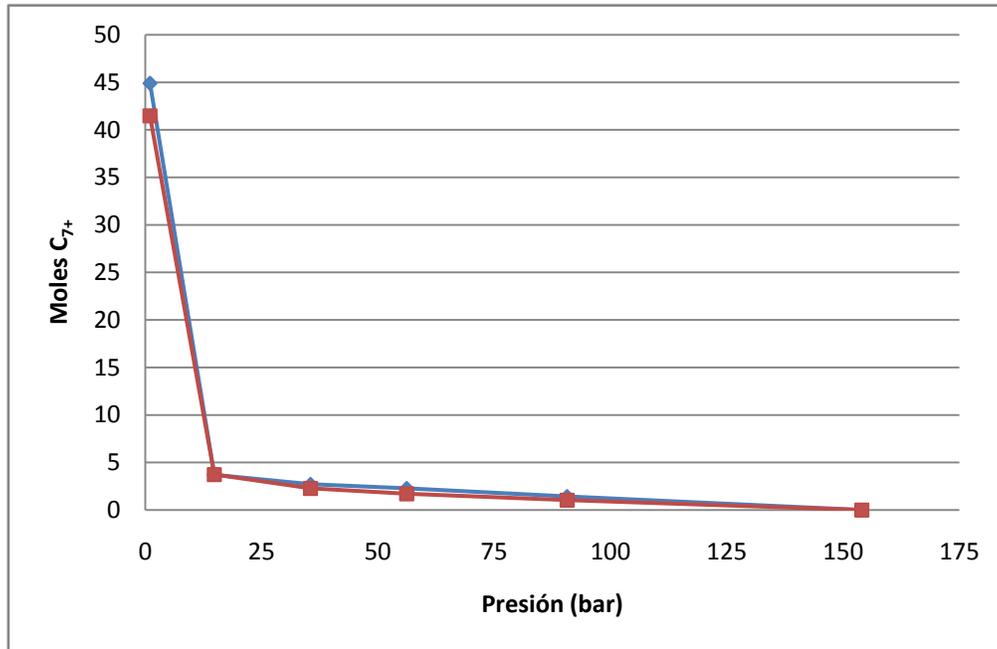


Figura 45. Gráfica comparativa de la *muestra B* de la liberación de C₇₊ para el experimento DLE con 30% de inyección de nitrógeno. —▲— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.

Las gráficas comparativas para los demás compuestos pueden consultarse en el Anexo III. Se puede observar que para la *muestra B* la simulación del experimento DLE tuvo una mejor precisión con respecto a los datos experimentales reportados en el PVT en cuanto al pronóstico de liberación de nitrógeno y de componentes de la fracción pesada C₇₊. La densidad presenta una discrepancia en el orden de 0.01 a 0.02 como máximo en algunos puntos, principalmente a presión atmosférica y con inyección de 30% de nitrógeno.

Evaluando los resultados para ambas muestras, se puede observar que la estrategia tomada para representar los experimentos de liberación diferencial con inyección de nitrógeno ha arrojado resultados con buena precisión. Es importante destacar, que estos resultados dependen en mayor medida de la modificación del factor acéntrico que se discutió en el apartado anterior y de la estrategia de considerar las presiones de despresurización previas a la realización del experimento DLE en la simulación en PCTSAG.

CONCLUSIONES

Mediante el empleo del módulo PCTSAG, se logró caracterizar las muestras de crudo y se lograron simular los experimentos de liberación diferencial con inyección de nitrógeno, mediante el planteamiento de una estrategia para sintonizar la simulación identificando y empleando parámetros que afectan los cálculos.

El análisis de la caracterización de las *muestras A y B* de crudos que se seleccionaron, comparando los reportes del experimento DLE con los resultados de la simulación arrojaron que:

1.- La selección del valor del parámetro α en la función de distribución no afecta considerablemente a la precisión de la simulación, sin embargo, para las *muestras A y B* que se emplearon para este estudio, presentan ligeramente más precisión cuando se emplea el valor sugerido en la bibliografía de 1.

2.- Efectuando la caracterización con el parámetro $\alpha=1$, se estimaron los coeficientes binarios entre componente-pseudocomponente mediante una expresión matemática sugerida en la bibliografía que relaciona este parámetro con el volumen crítico y un factor de sintonización. Ajustando a la presión de saturación a la temperatura de yacimiento, se simuló el experimento de liberación diferencial.

3.- Se seleccionó el factor acéntrico calculado de los pseudocomponentes, como otro parámetro de sintonización para mejorar el ajuste de los experimentos DLE simulados a los reportados en los informes PVT, encontrando que esta propiedad tiene un impacto considerable en la precisión de la simulación cuando el valor calculado por la caracterización se multiplica por 0.8. Por lo tanto, esta estrategia mostró arrojar datos más precisos de la simulación de los experimentos DLE en comparación con la simulación hecha sin esta modificación.

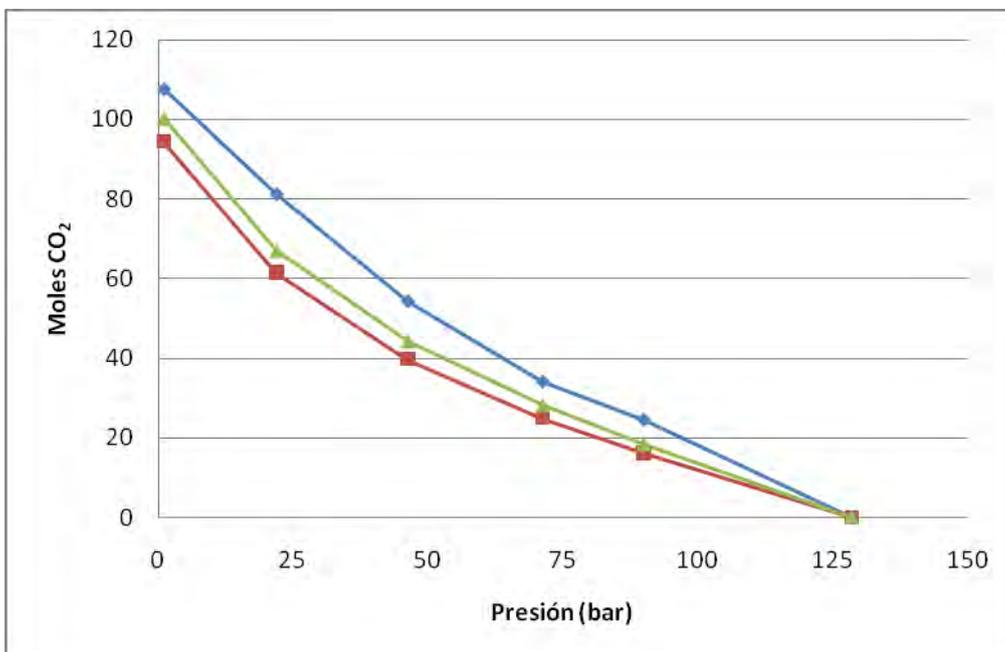
4.- Tanto el ajuste de los parámetros de interacción binaria como la reducción de factor acéntrico, arrojaron resultados favorables en la simulación de los experimentos DLE si se consideran en el módulo de cálculo los pasos previos en la inyección de gas, es decir, ajustar la composición de la caracterización original a la composición del 20% y 30% molar de nitrógeno manteniendo la misma proporción del resto de los componentes (simular incluso la inyección) y considerar en los cálculos DLE de la simulación, las presiones iniciales de la muestra y las presiones de saturación de la muestra con exceso de nitrógeno. Esta estrategia fue validada mediante la comparación con los resultados reportados en los informes PVT.

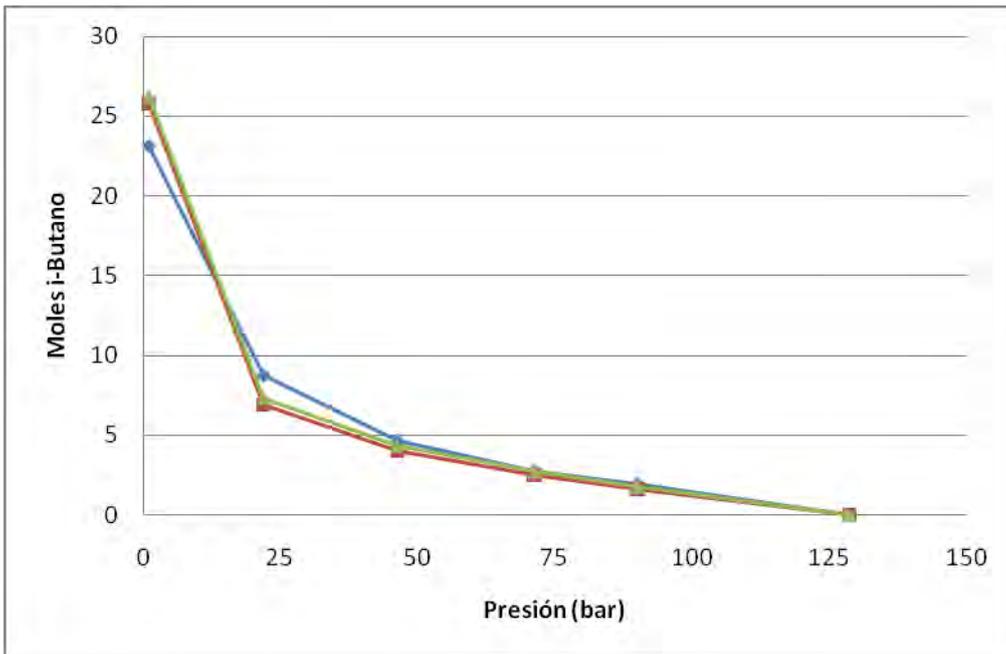
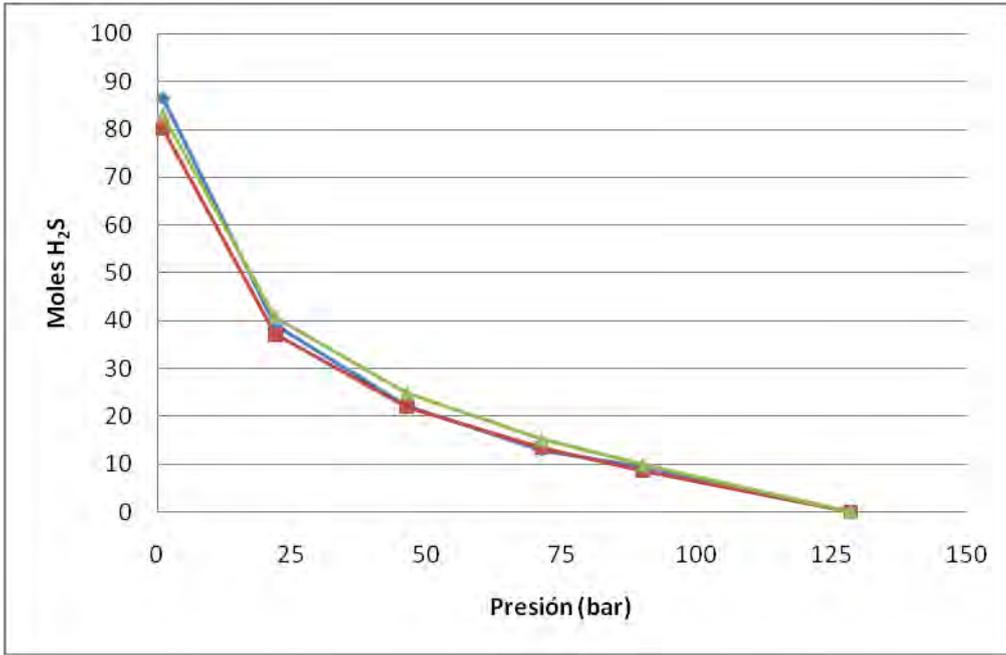
Cabe resaltar sin embargo, que la ligera imprecisión en la liberación de componentes de la fracción pesada C_{7+} no pudo ser mejorada en el último punto del experimento, a presión atmosférica, lo cual sugiere tomar una nueva estrategia para mejorar el cálculo para el pronóstico de liberación de componentes pesados. Así mismo, se sugiere una estrategia adicional para mejorar la estimación de la densidad para los casos en los que la muestra se le inyecta gas nitrógeno, ya que a pesar de que las diferencias son en el orden de 0.01 a 0.02, la tendencia que sigue la simulación no es la misma que en los datos reportados.

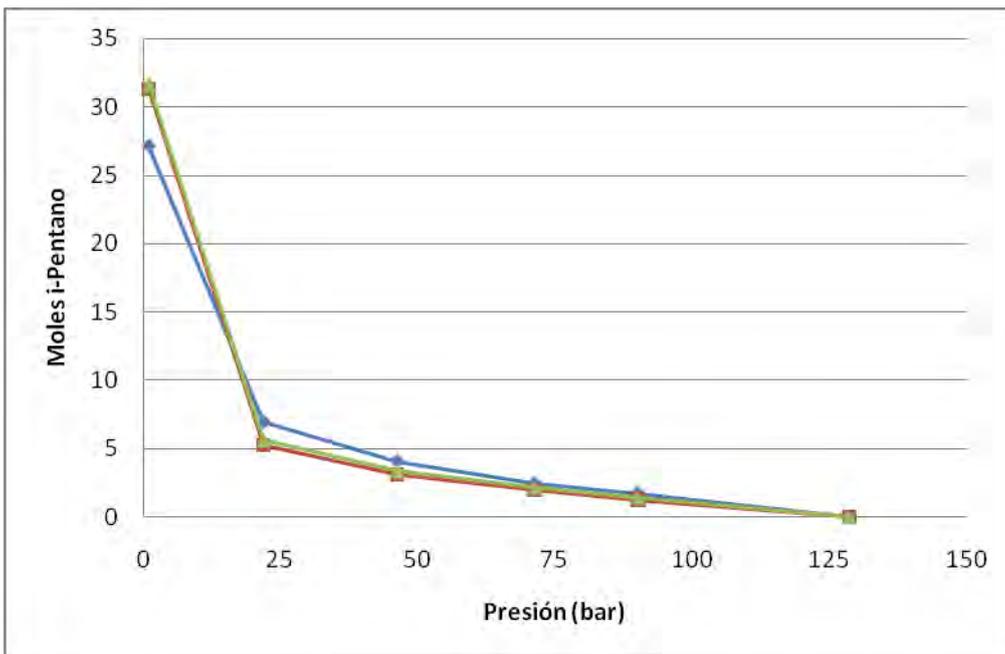
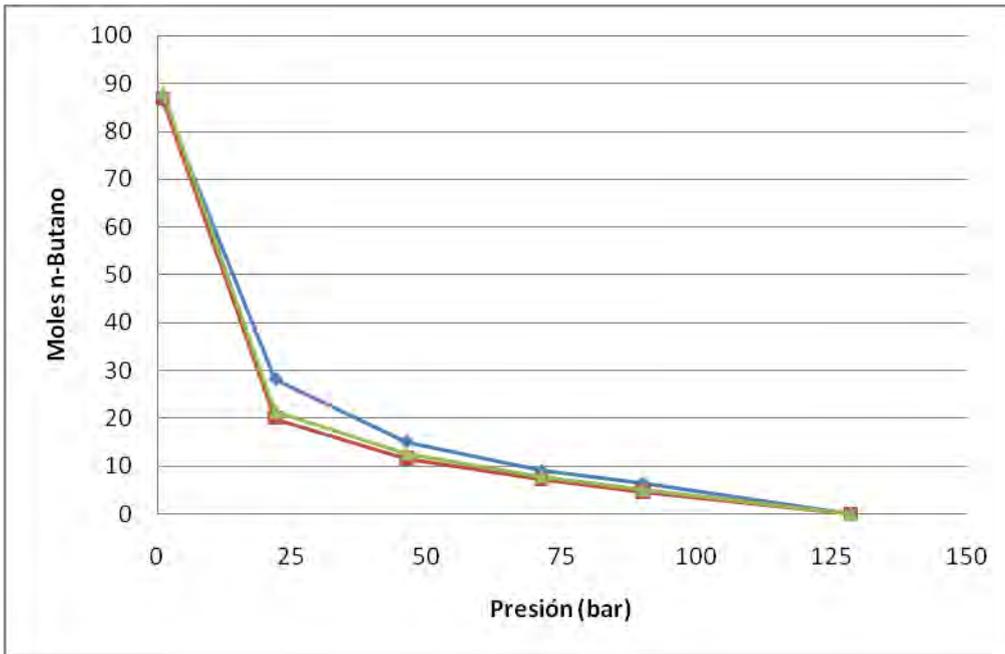
ANEXO I

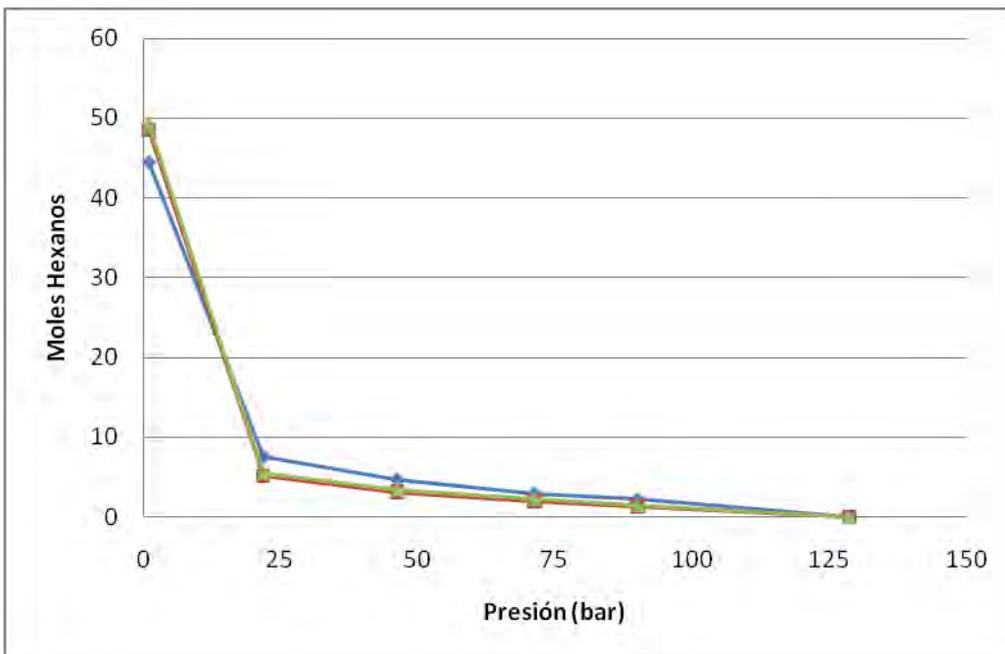
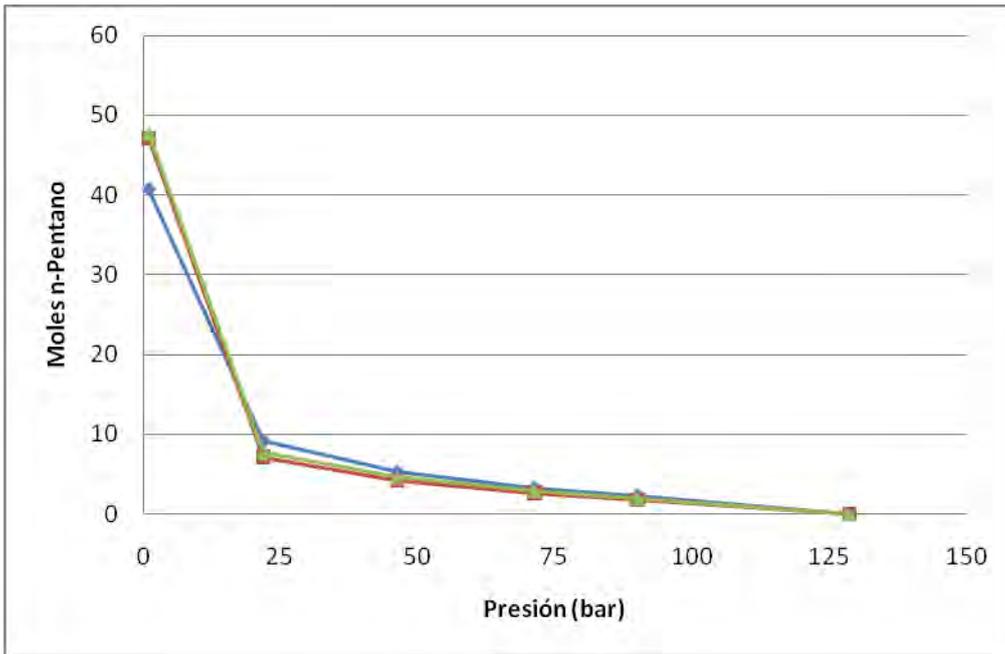
GRÁFICAS COMPARATIVAS PARA LAS MUESTRAS A Y B SIN INYECCIÓN DE NITRÓGENO

Gráficas comparativas de la liberación de moles para CO₂, H₂S, Butanos, Pentanos y Hexanos para la *muestra A* a diferentes valores de factor acéntrico ω para los pseudocomponentes de la fracción pesada. —♦— Datos experimentales. —■— ω calculada. —▲— ω reducida.

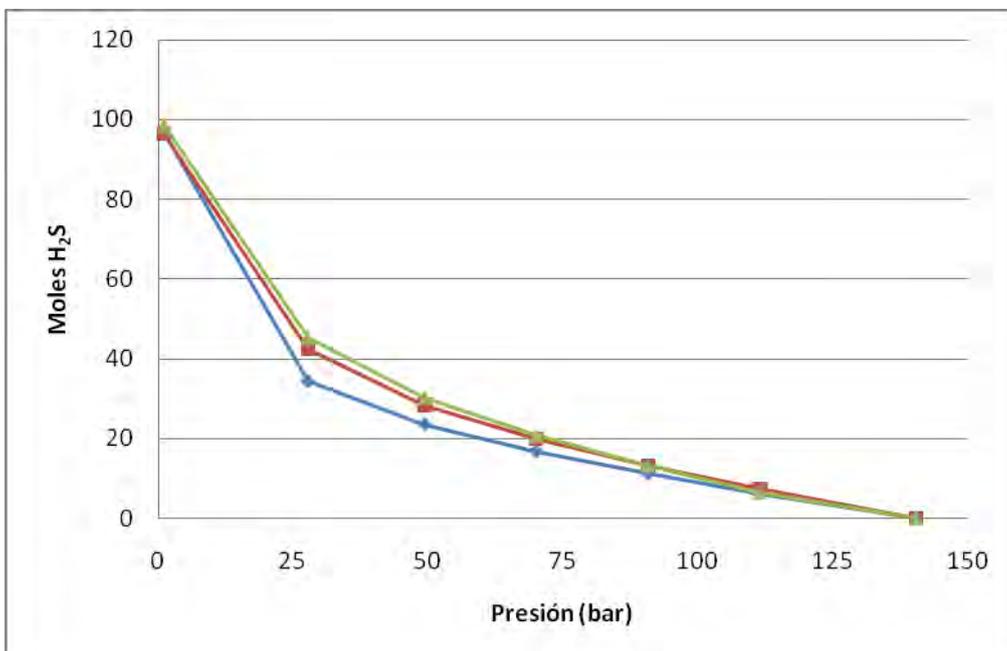
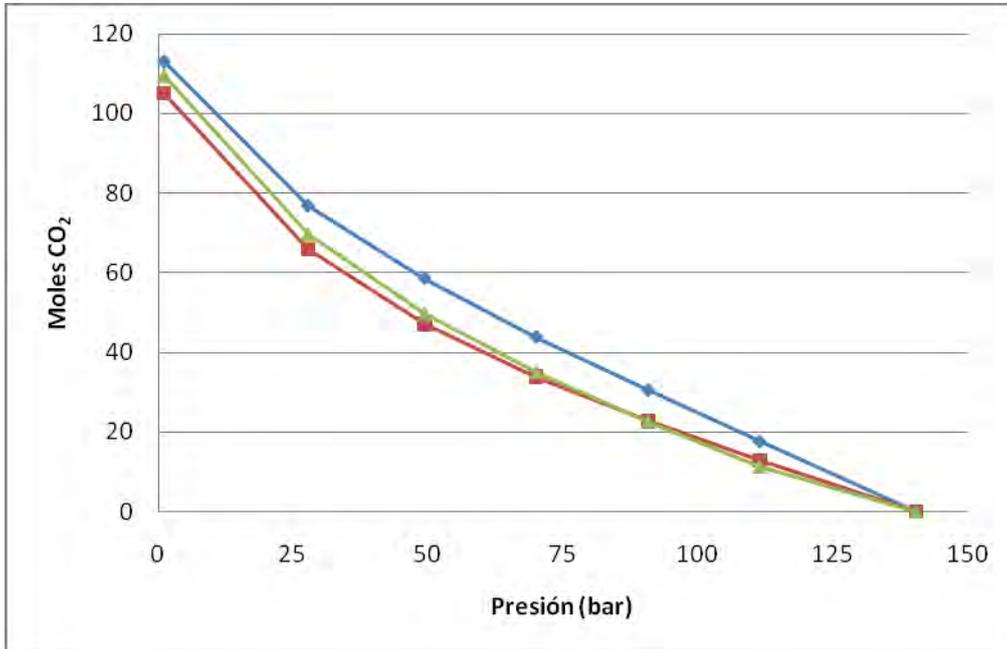


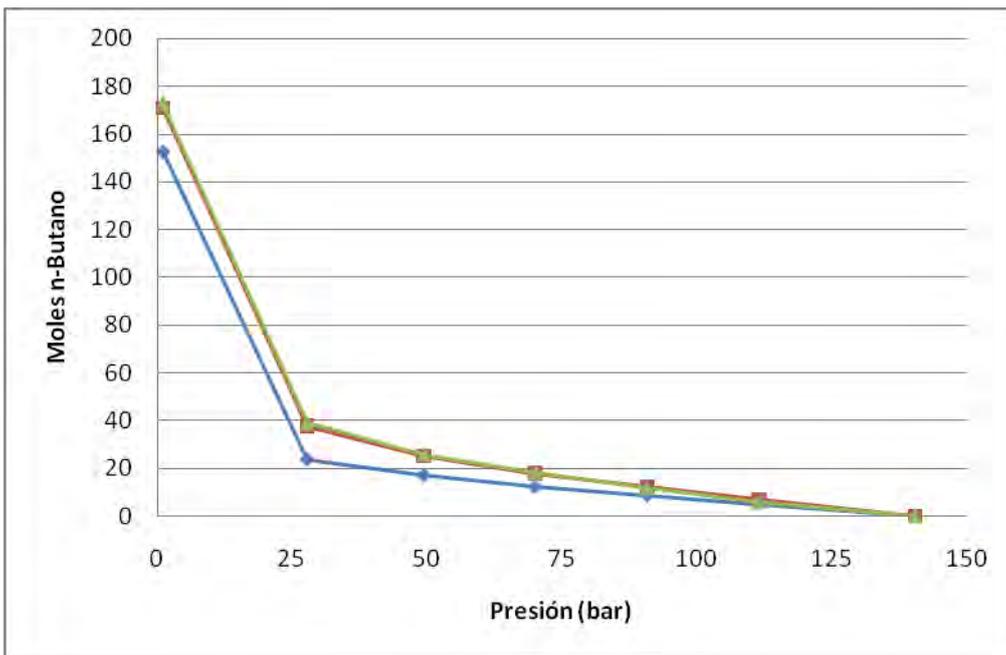
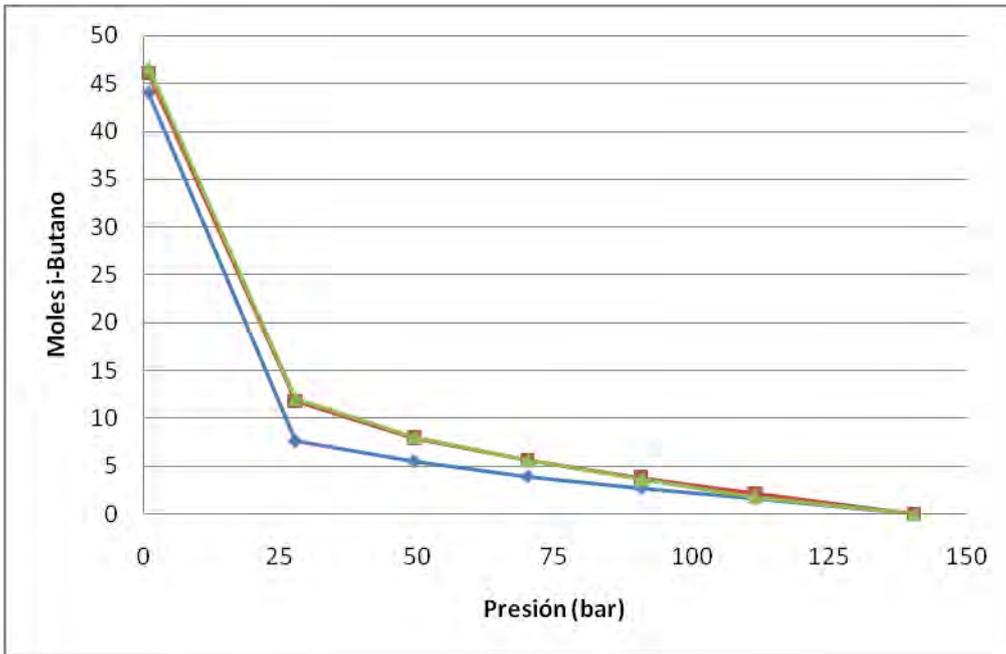


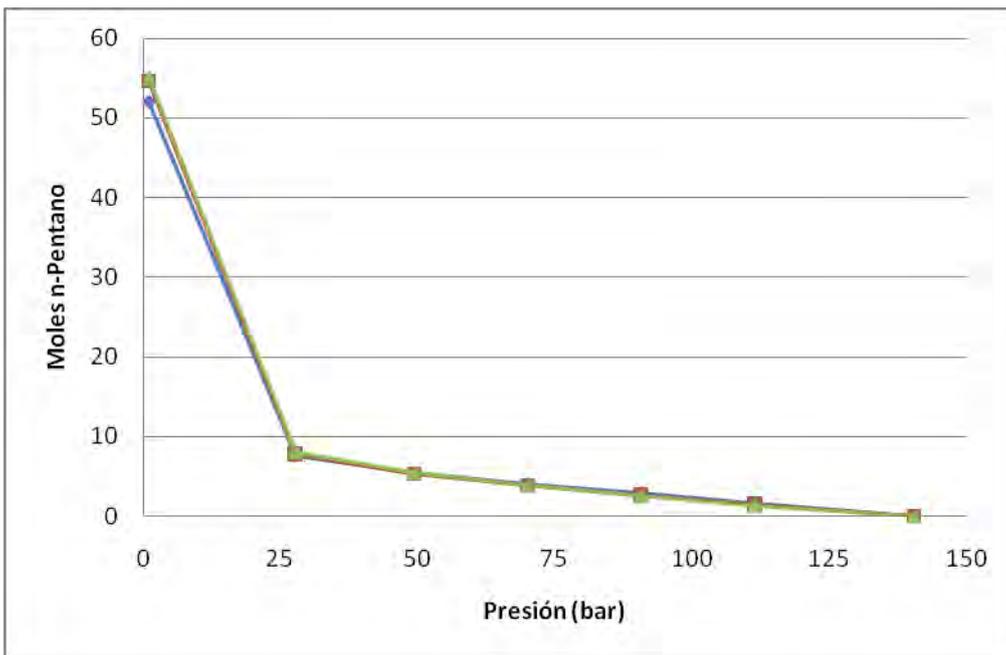
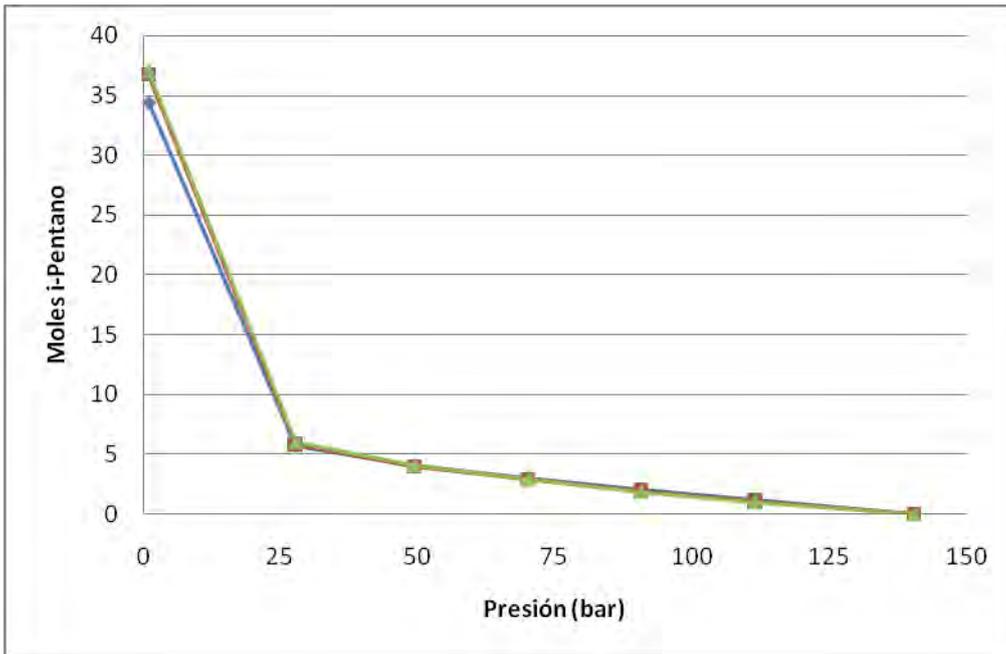


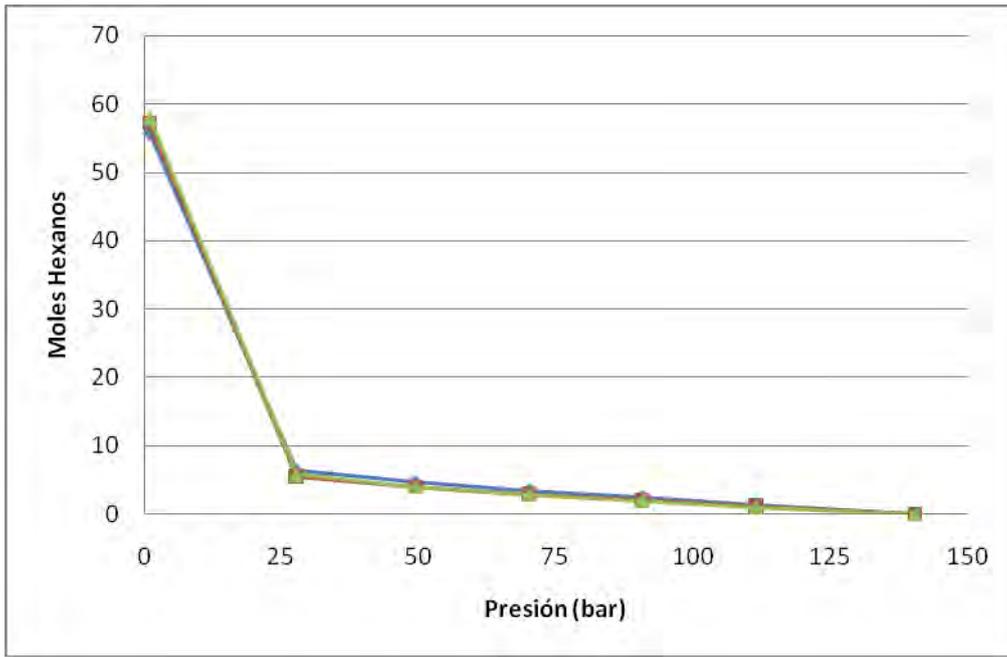


Gráficas comparativas de la liberación de moles para CO₂, H₂S, Butanos, Pentanos y Hexanos para la *muestra B* a diferentes valores de factor acéntrico ω para los pseudocomponentes de la fracción pesada. ◆ Datos experimentales. ■ ω calculada. ▲ ω reducida.







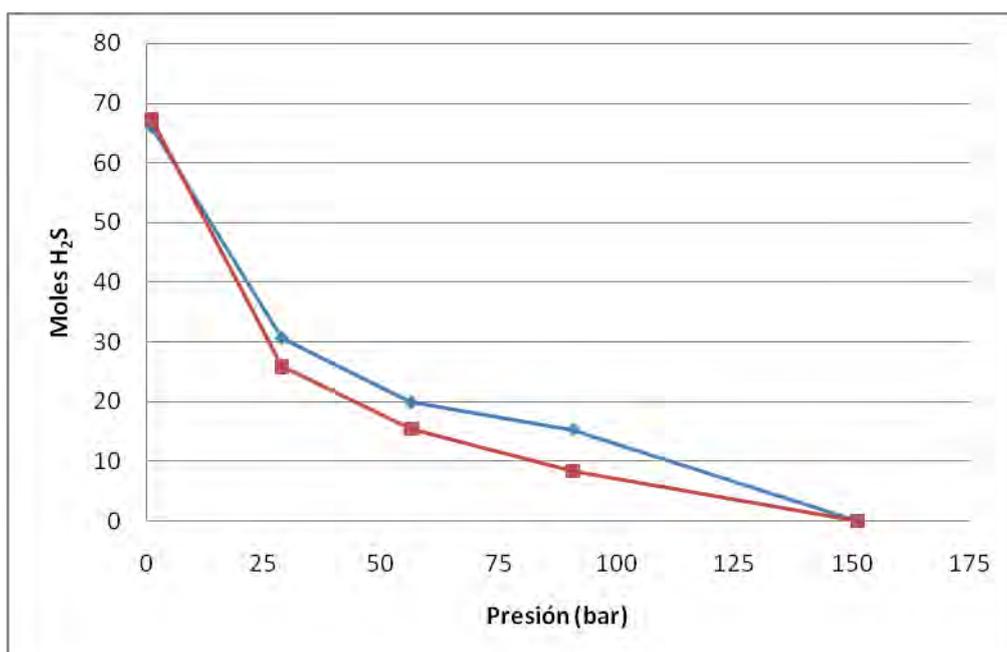
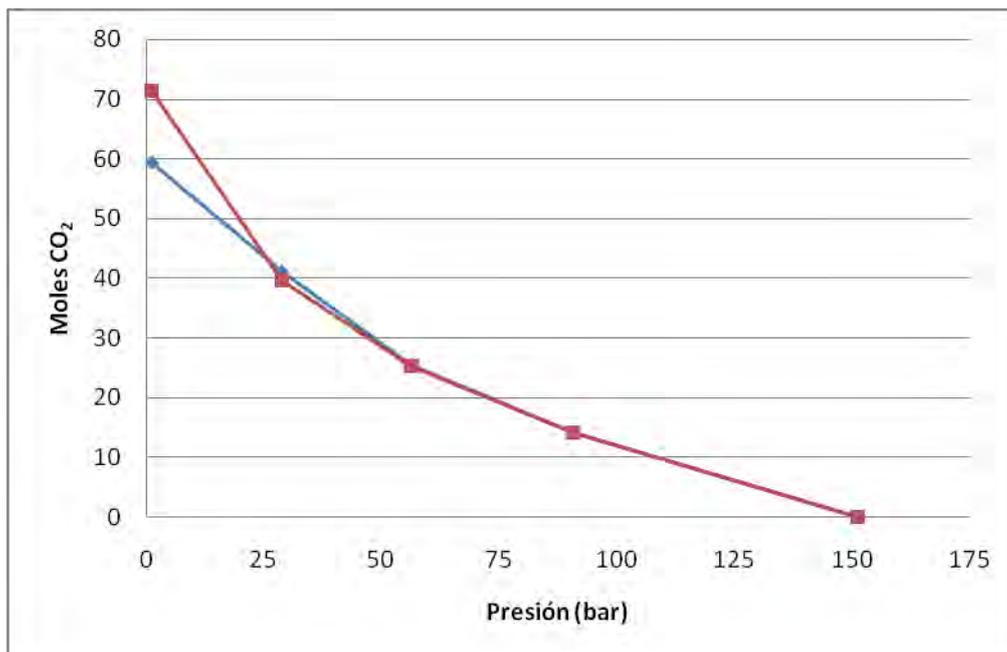


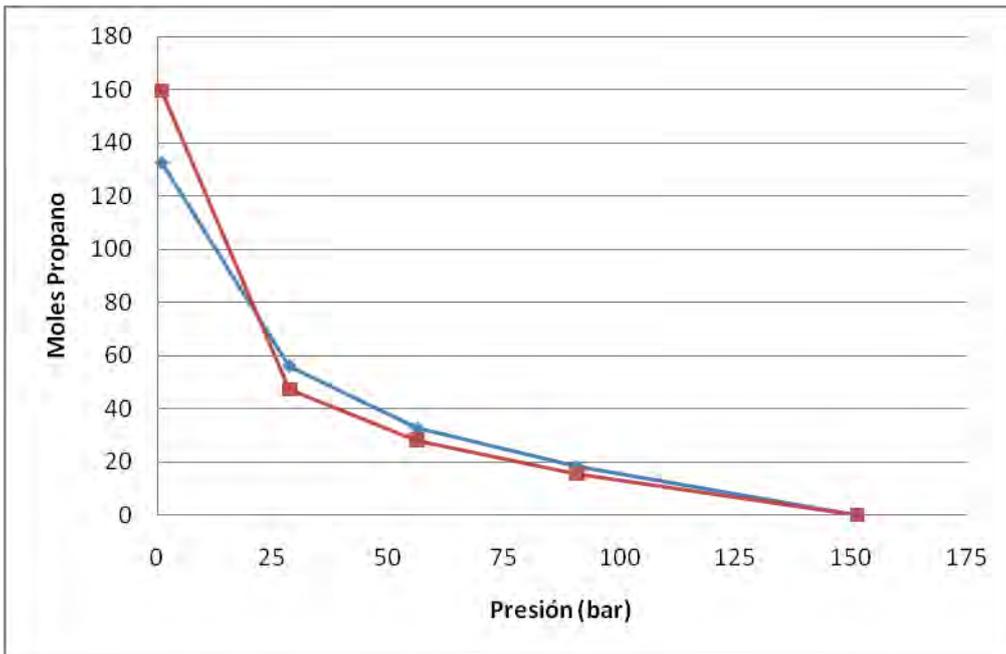
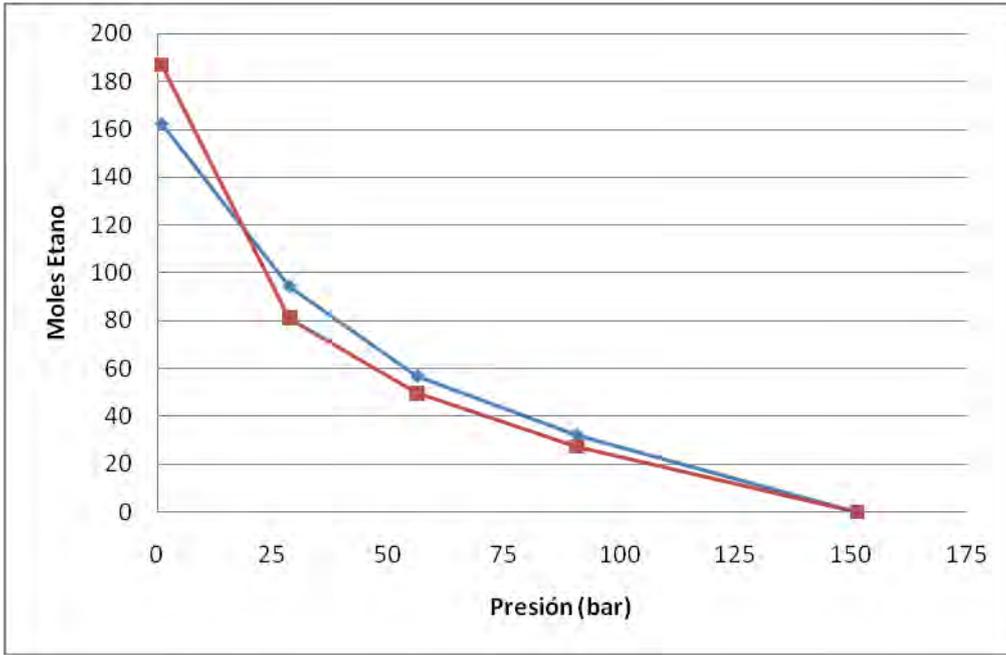
ANEXO II

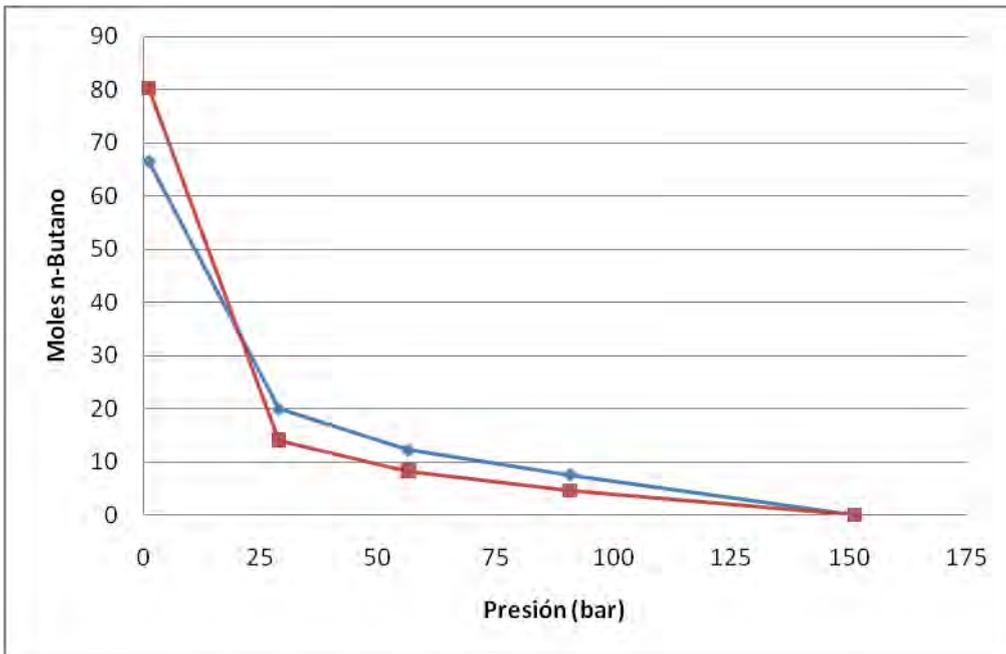
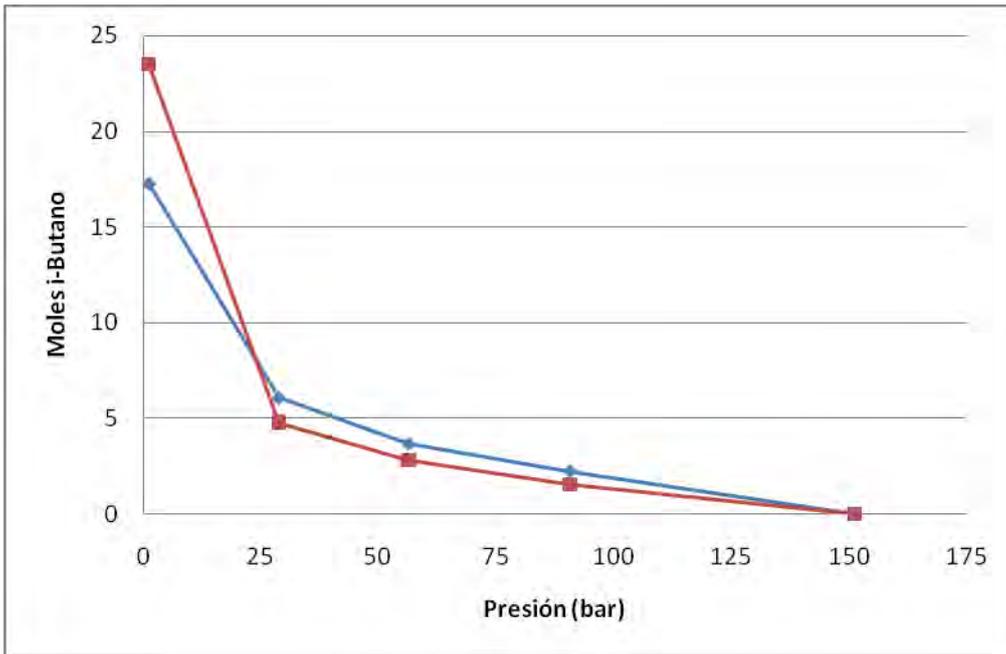
GRÁFICAS COMPARATIVAS PARA LA MUESTRA A CON 20% Y 30% DE INYECCIÓN DE NITRÓGENO

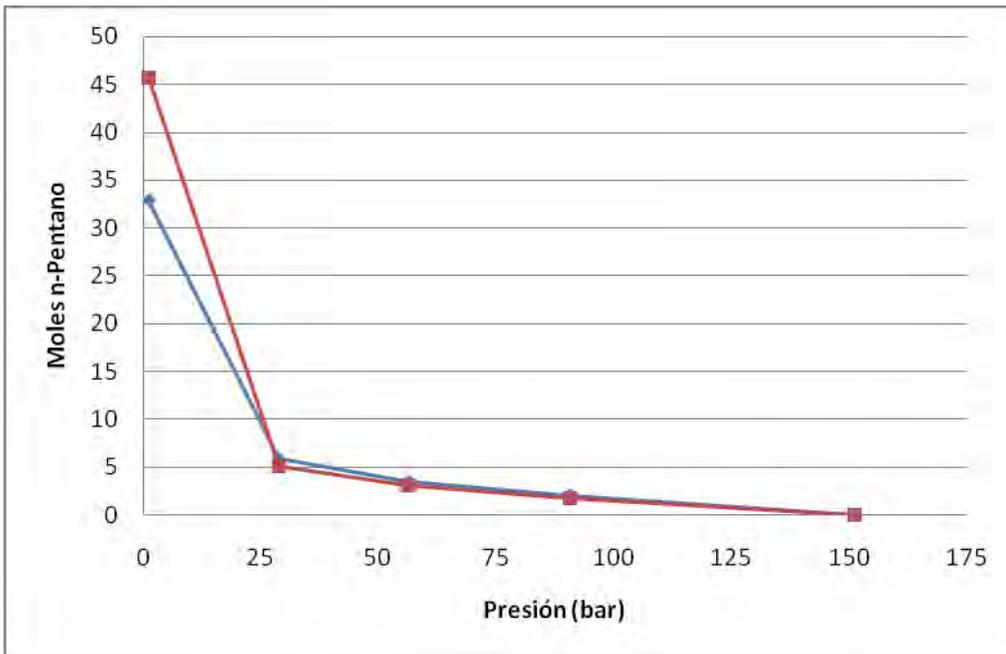
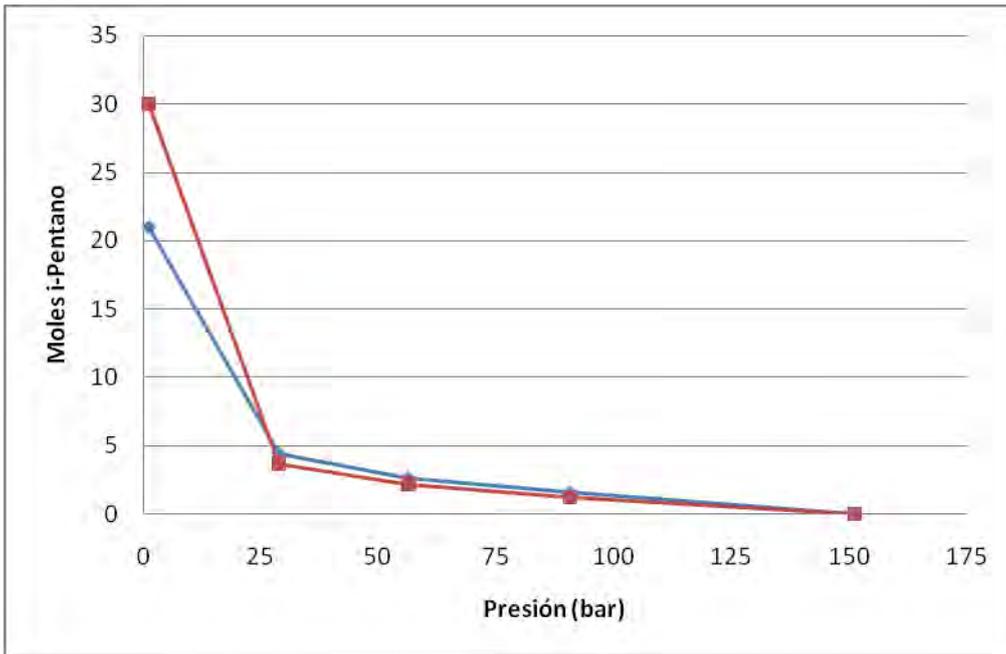
Gráficas comparativas de la liberación de moles para CO₂, H₂S, Etano, Propano, Butanos, Pentanos y Hexanos para la *muestra A* con 20% de Inyección de Nitrógeno.

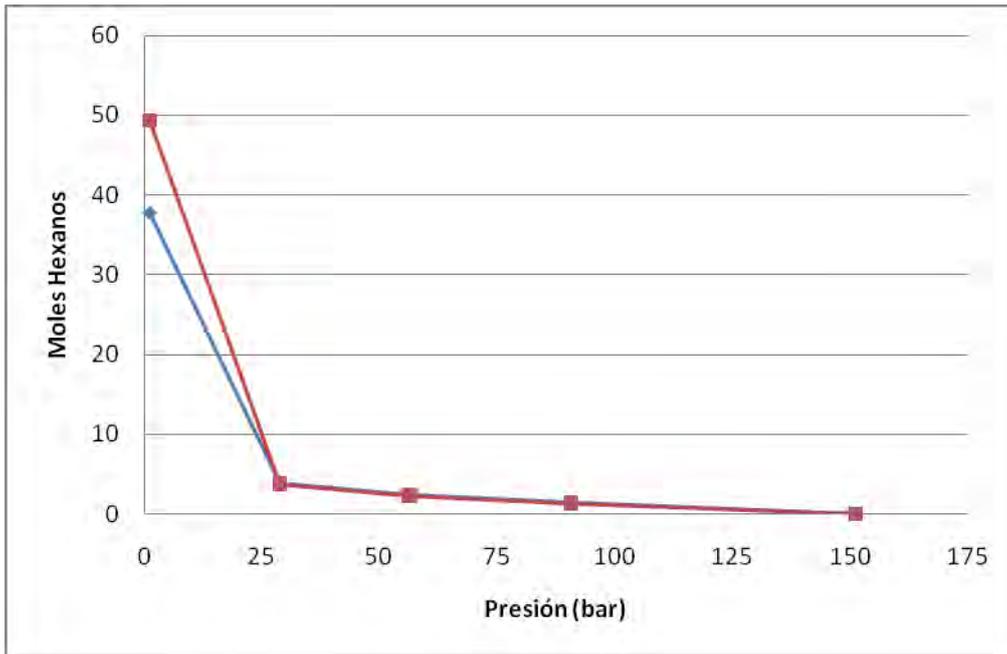
—♦— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.



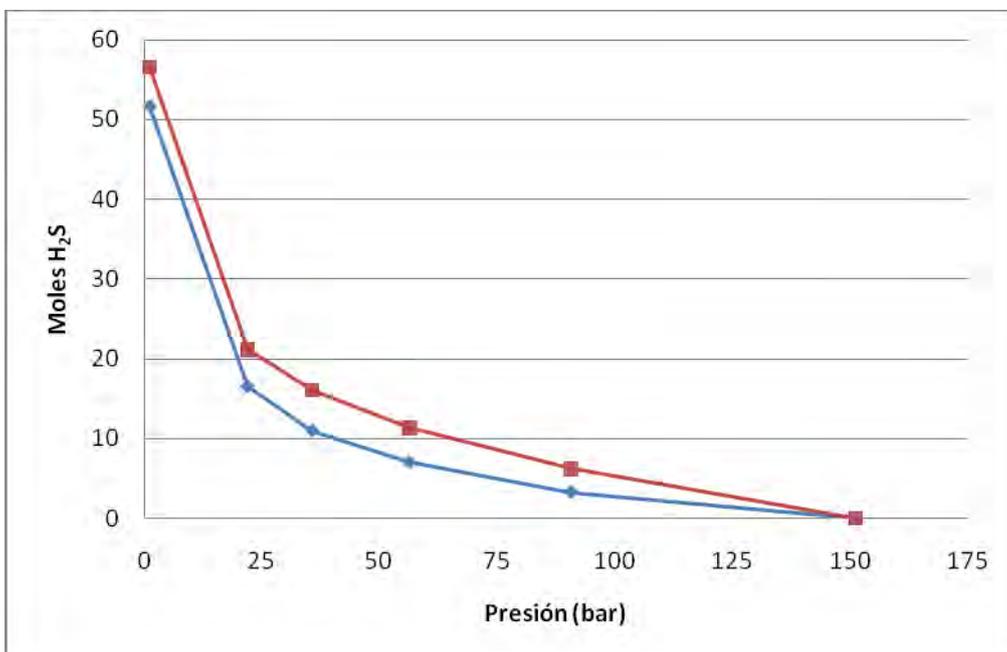
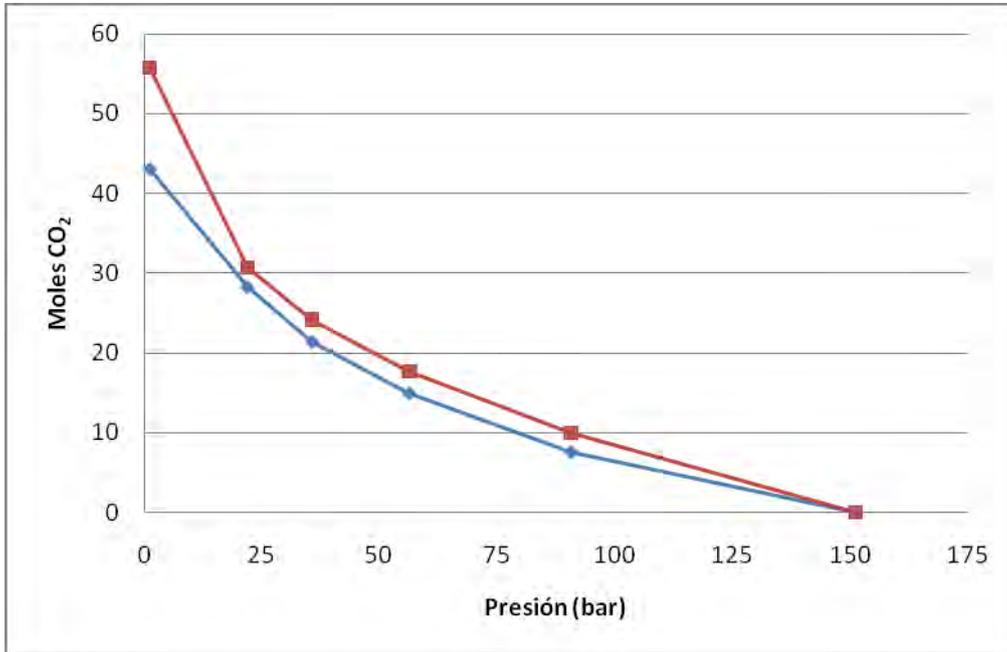


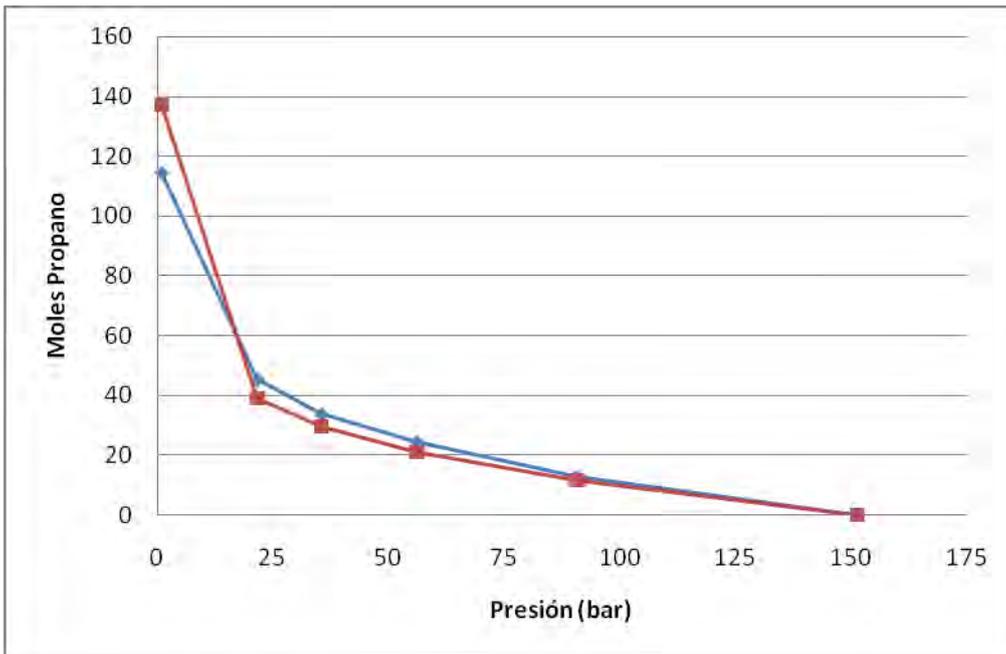
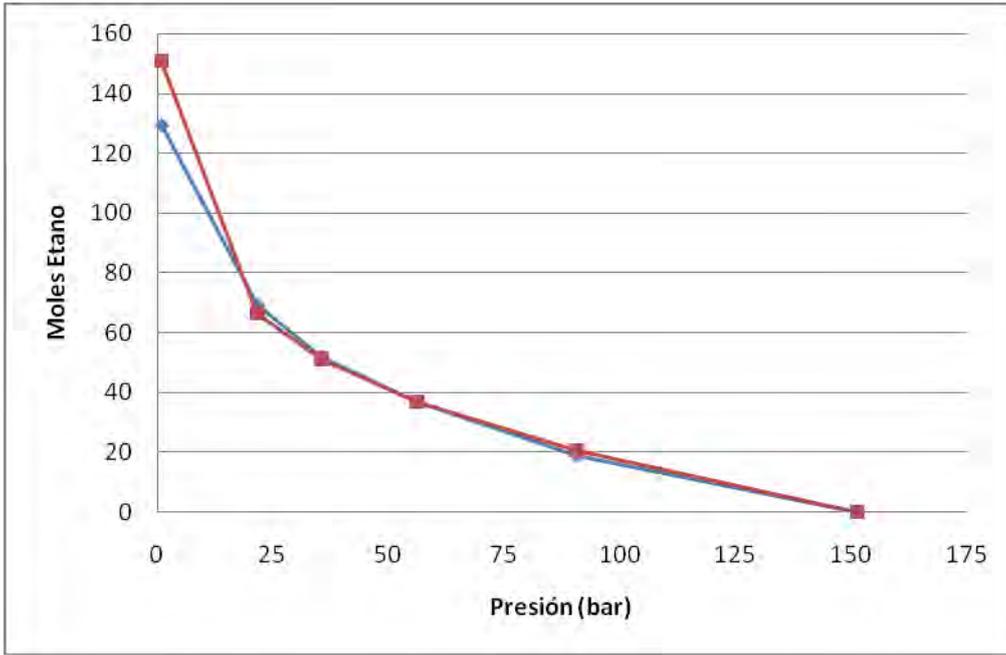


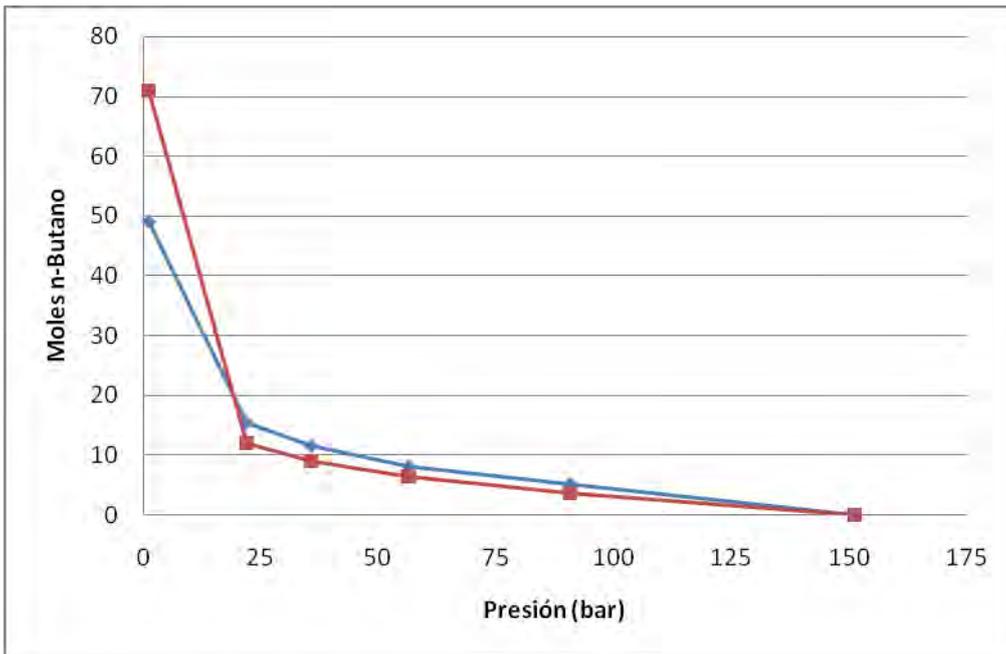
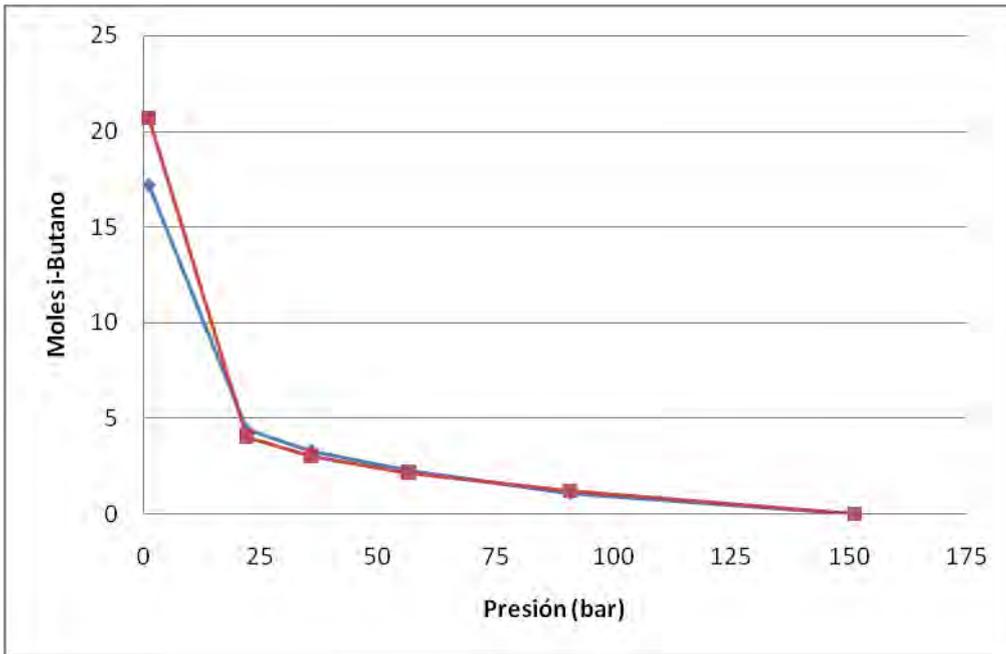


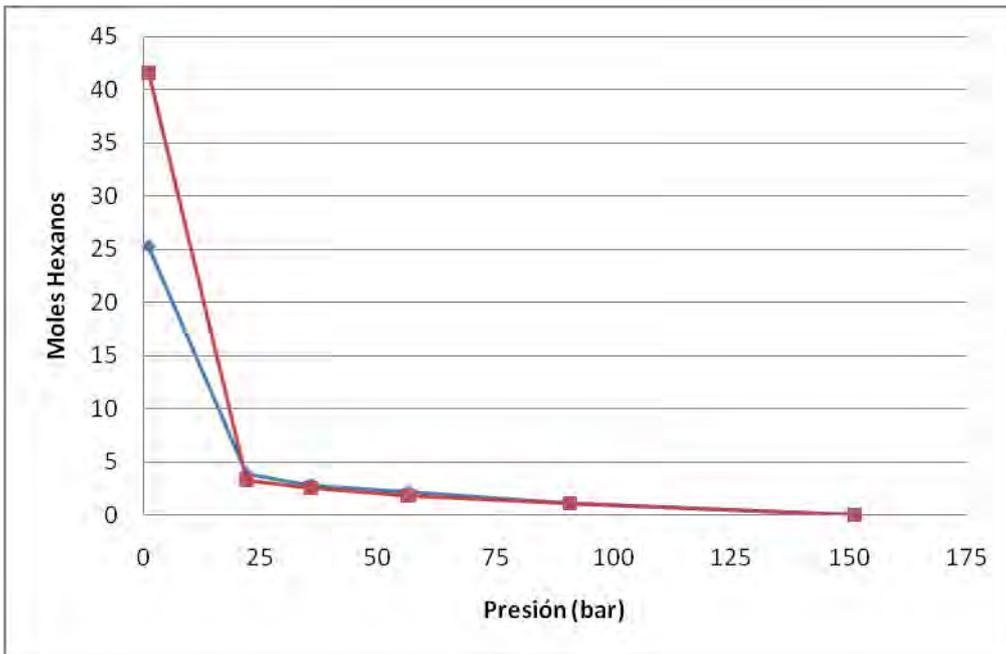
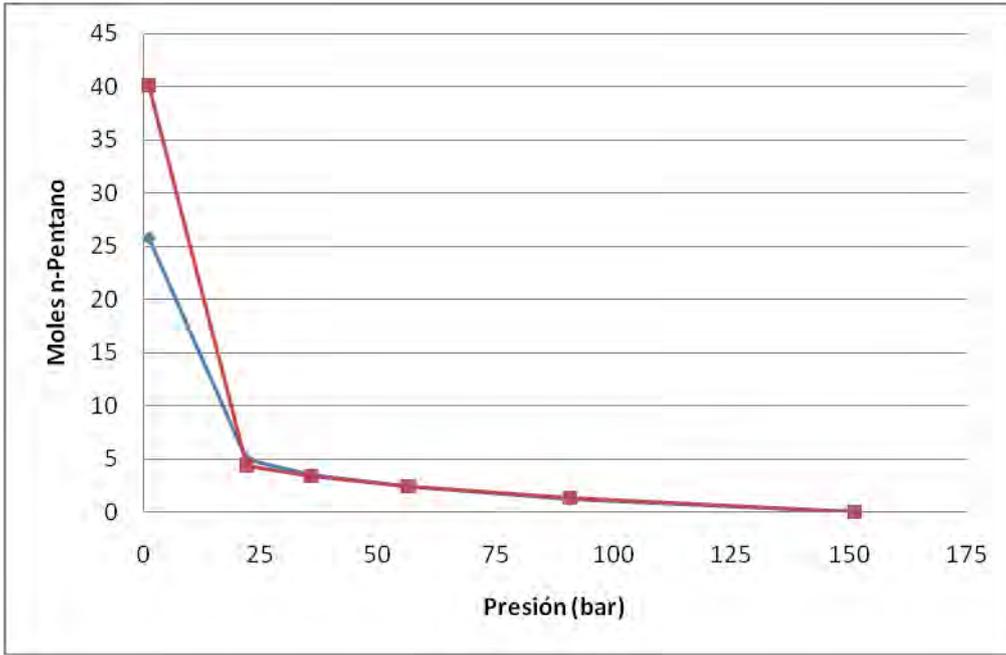


Gráficas comparativas de la liberación de moles para CO₂, H₂S, Etano, Propano, Butanos, Pentanos y Hexanos para la *muestra A* con 30% de Inyección de Nitrógeno.
 —◆— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.







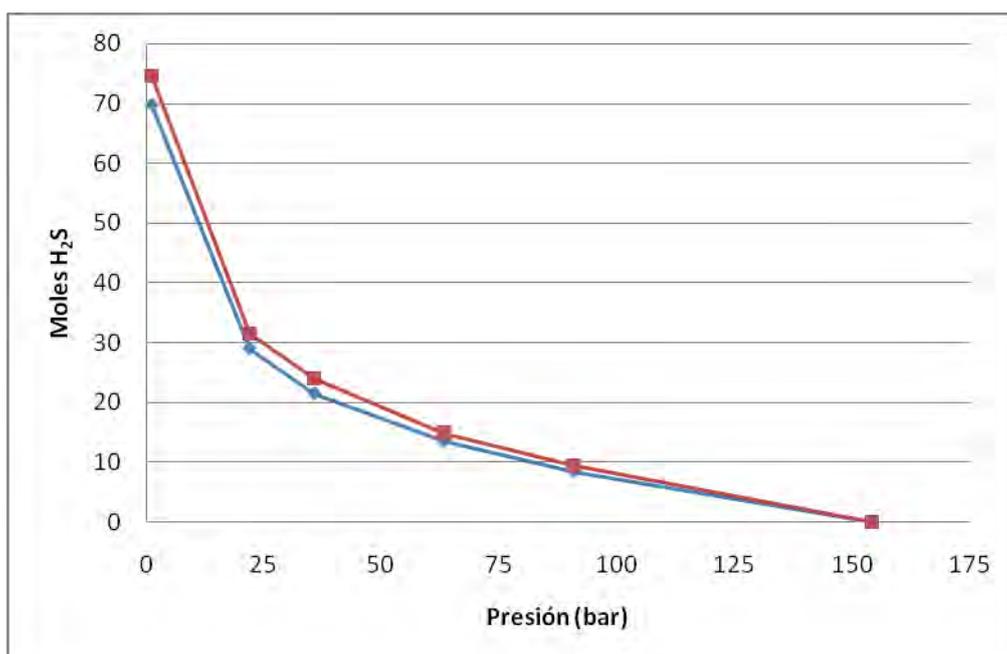
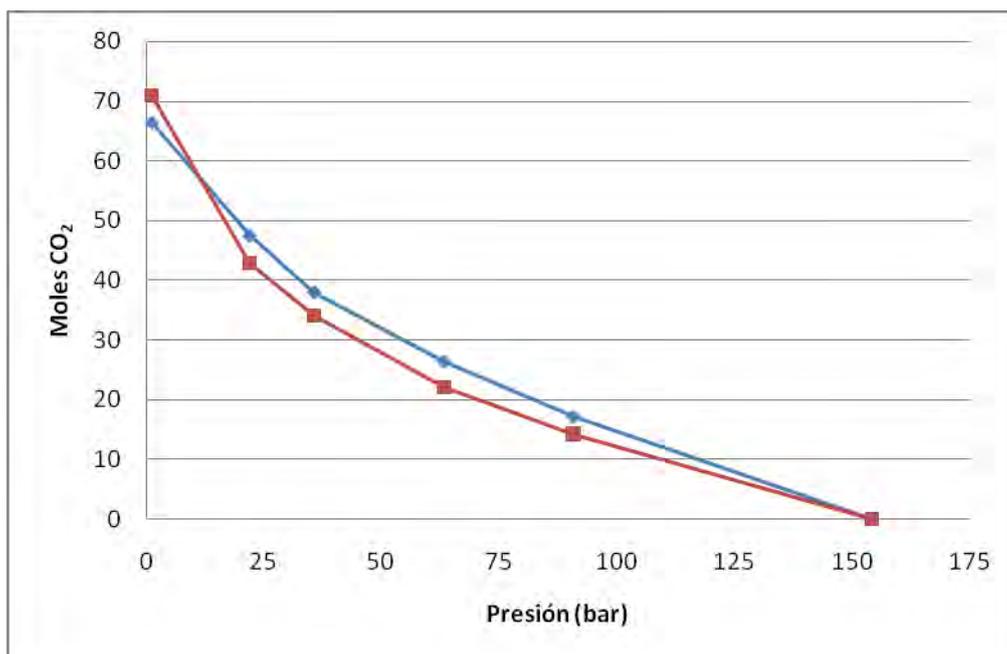


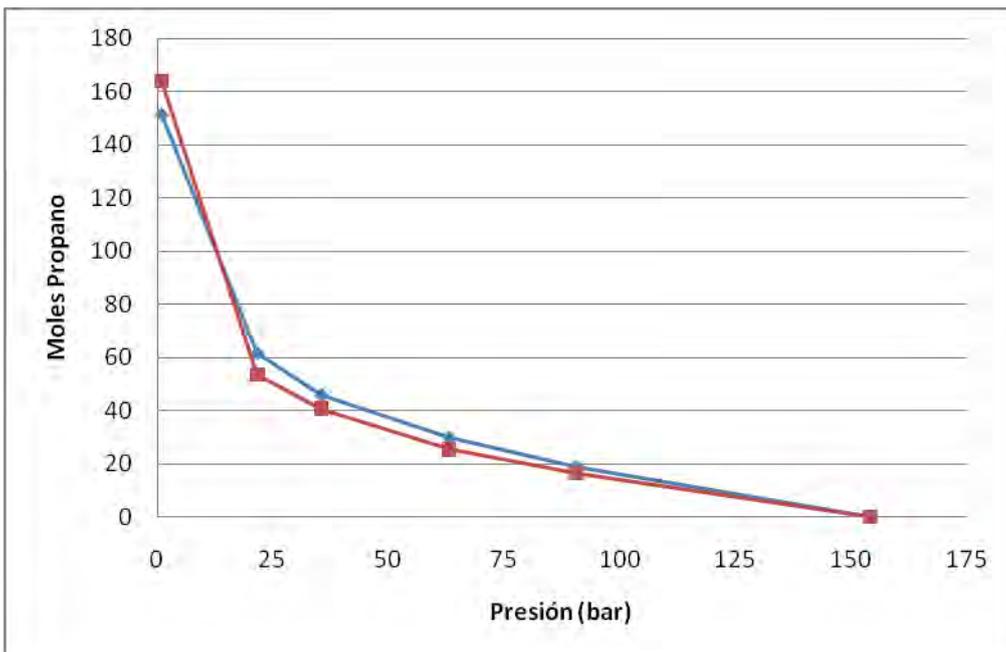
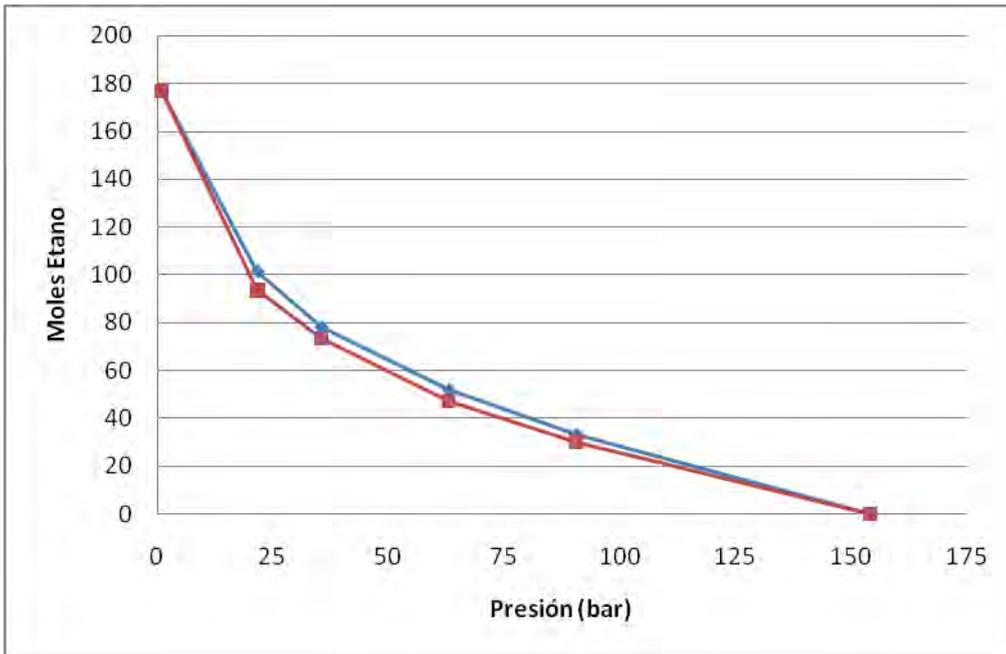
ANEXO III

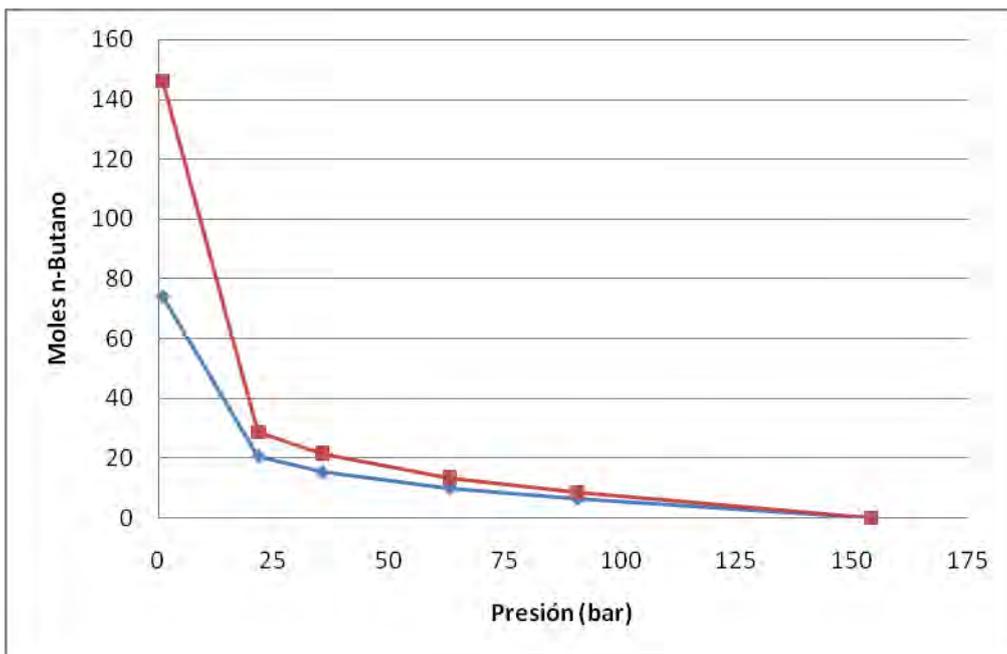
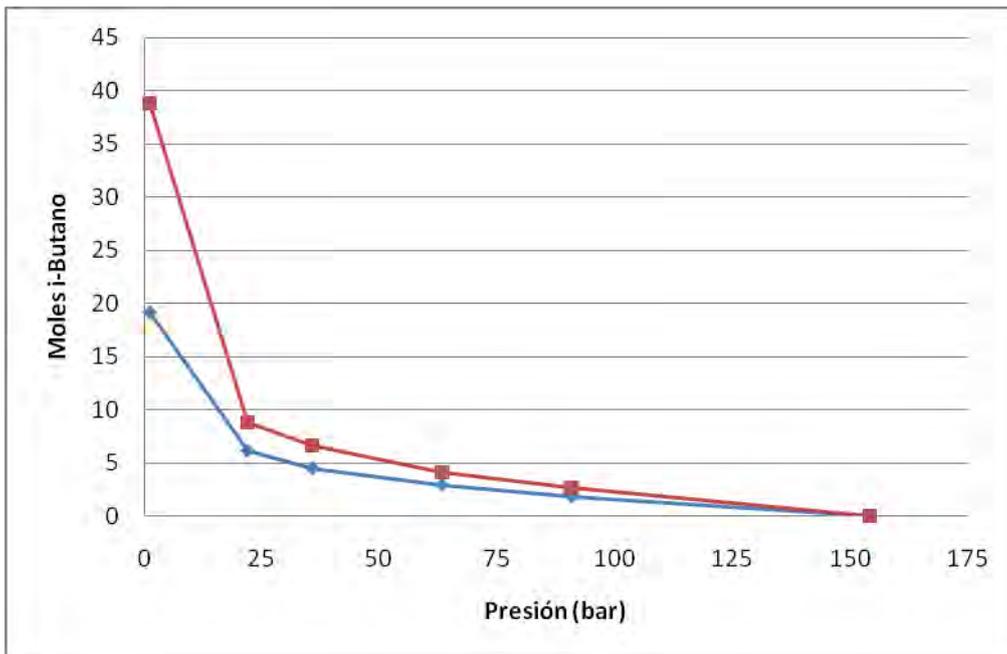
GRÁFICAS COMPARATIVAS PARA LA MUESTRA B CON 20% Y 30% DE INYECCIÓN DE NITRÓGENO

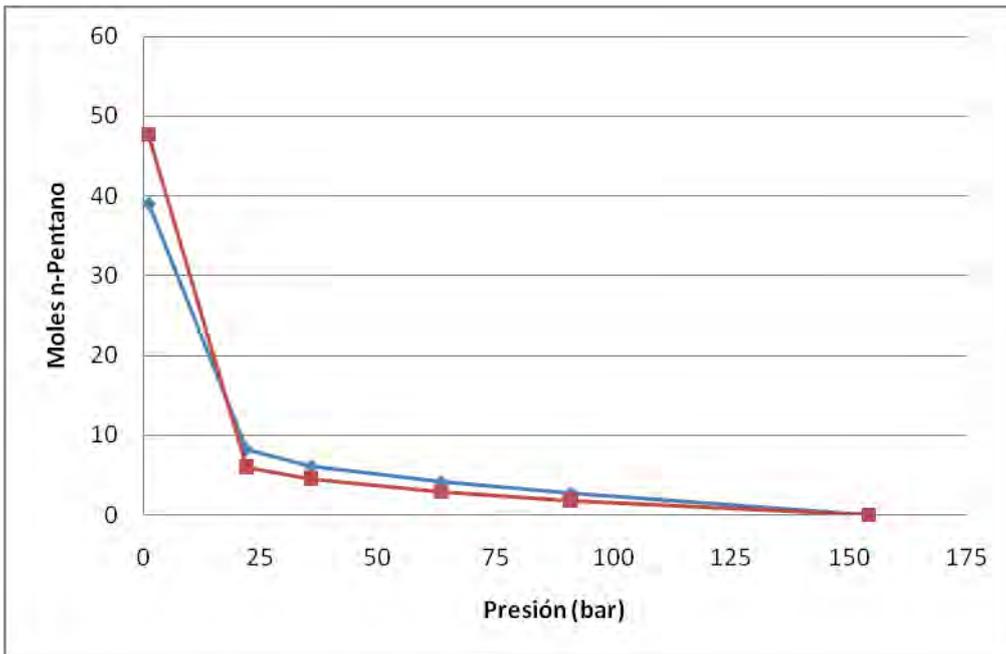
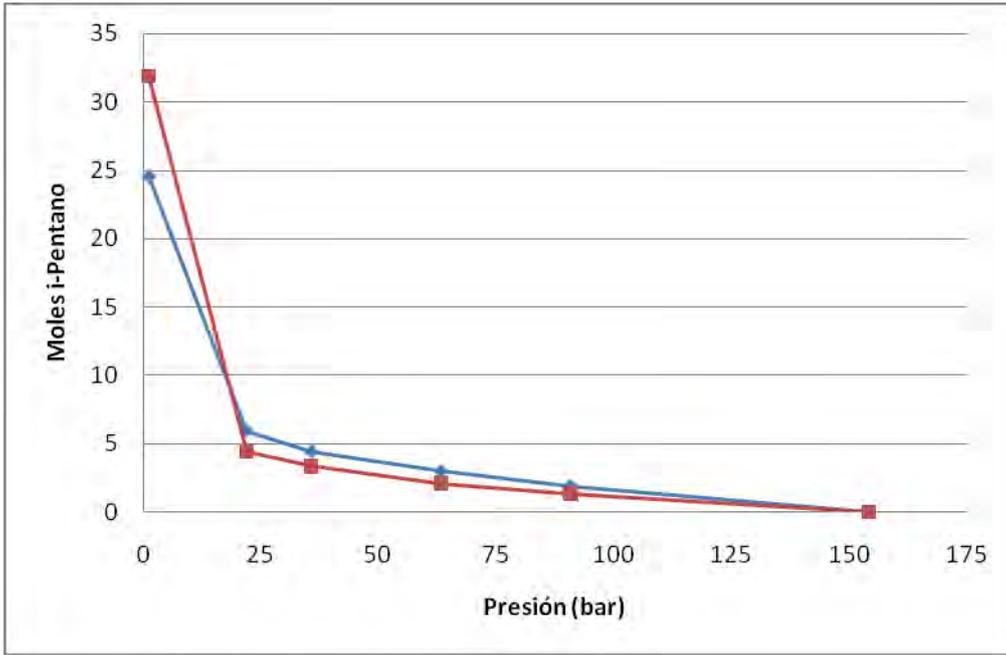
Gráficas comparativas de la liberación de moles para CO₂, H₂S, Etano, Propano, Butanos, Pentanos y Hexanos para la *muestra B* con 20% de Inyección de Nitrógeno.

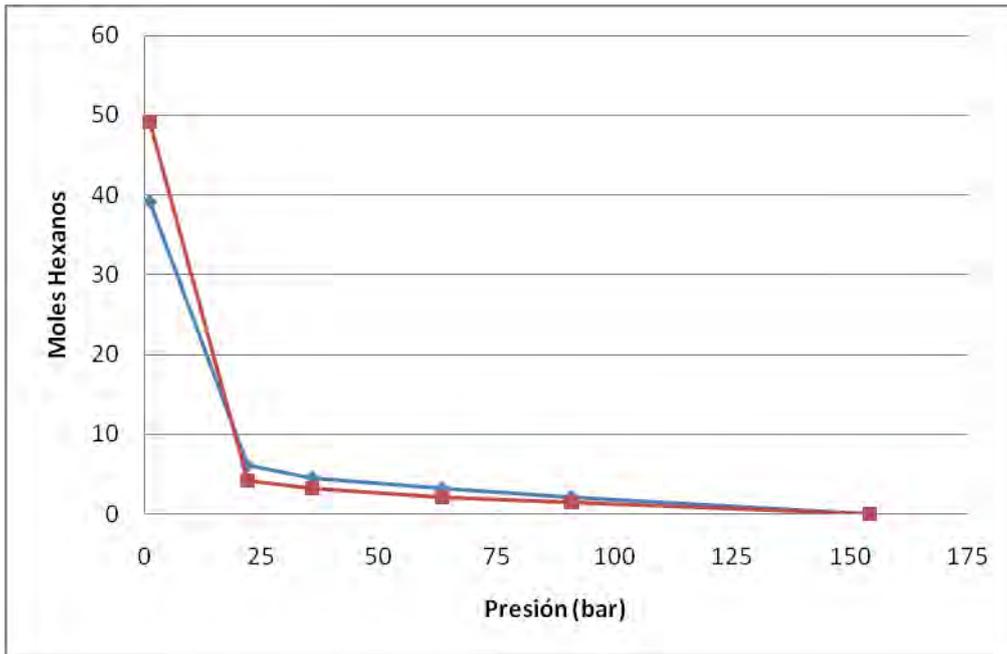
—◆— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.



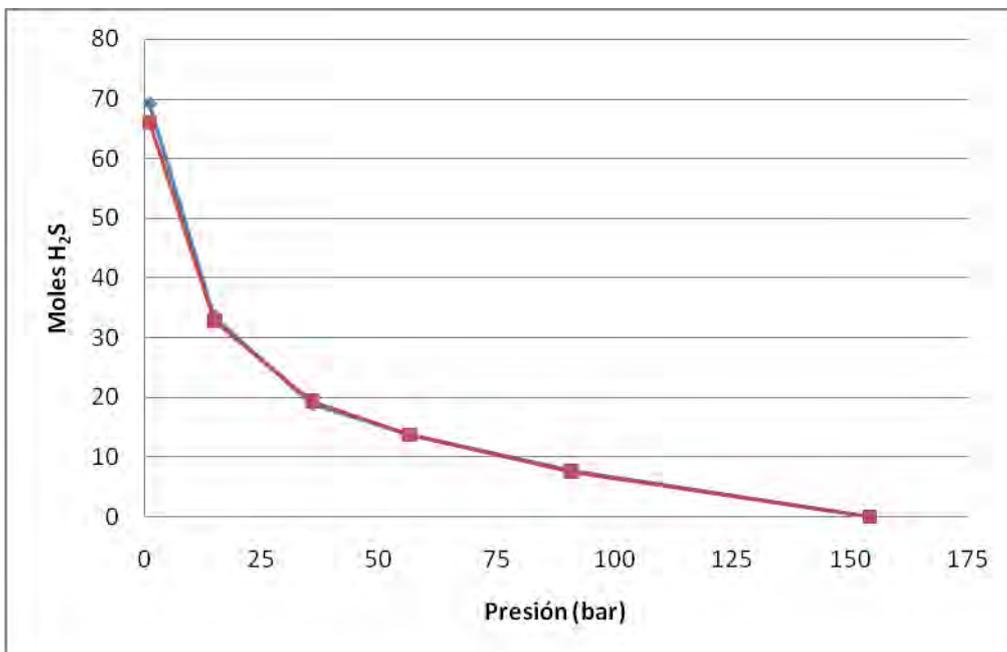
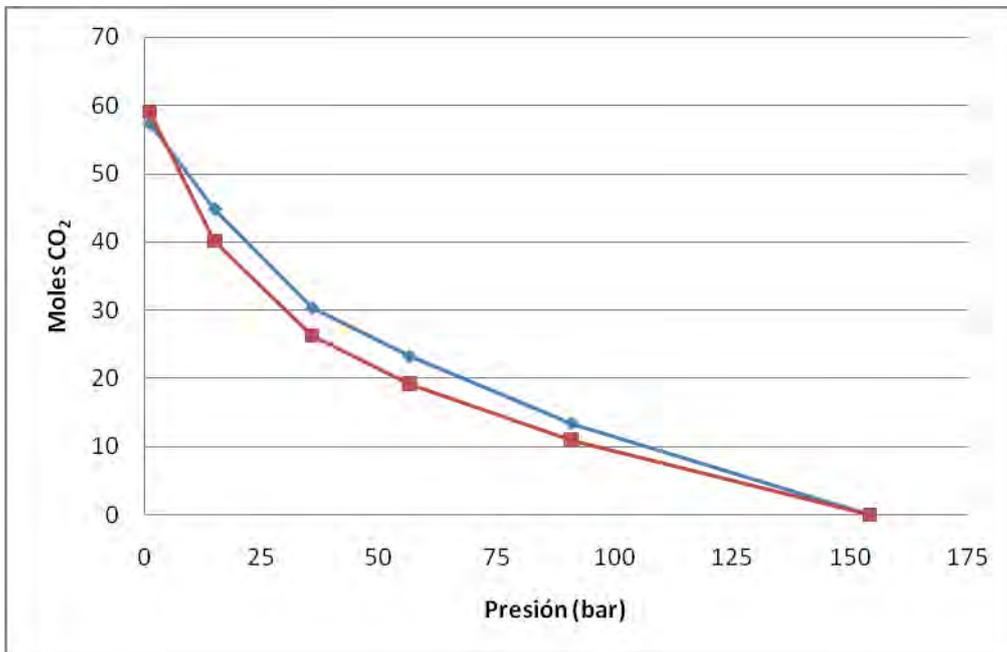


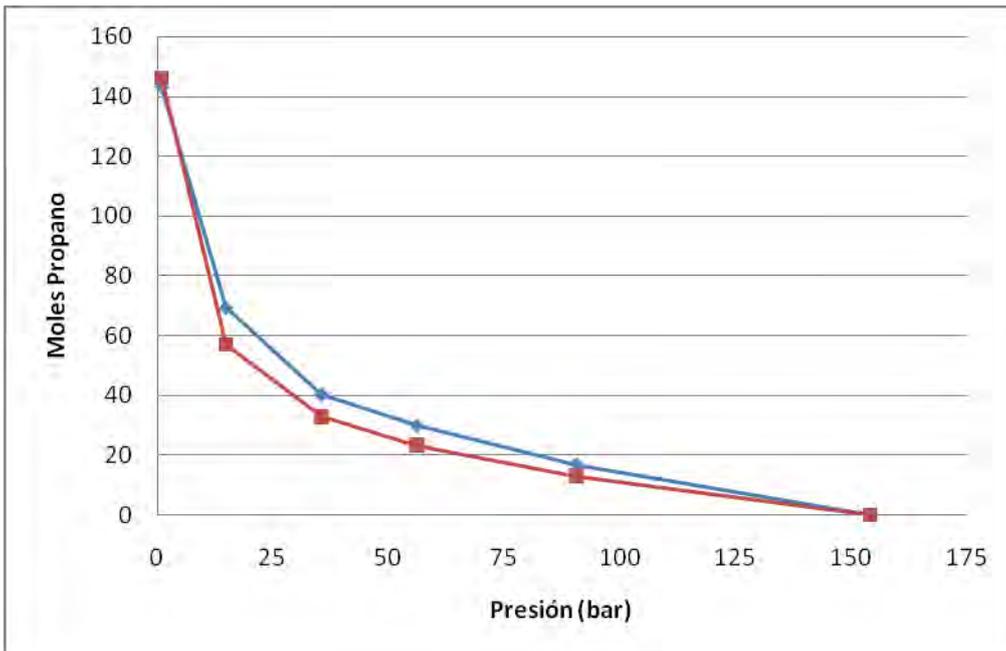
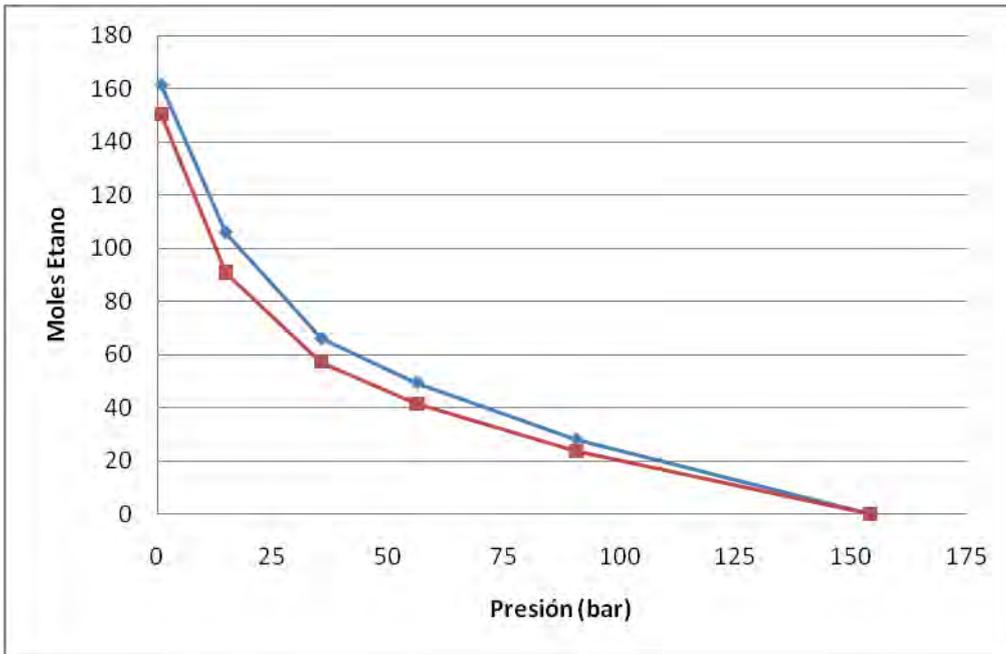


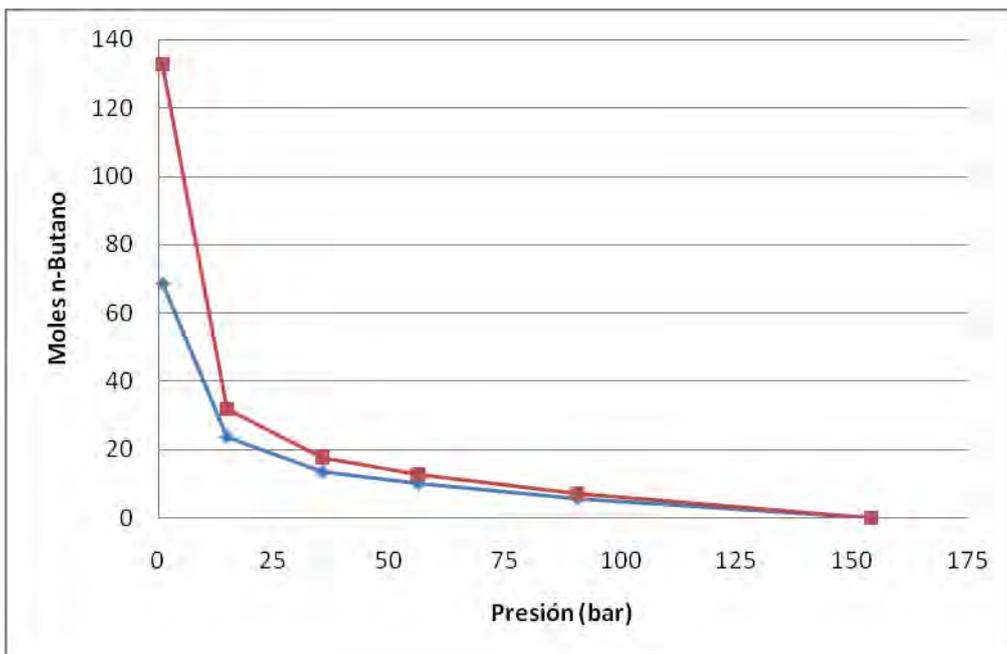
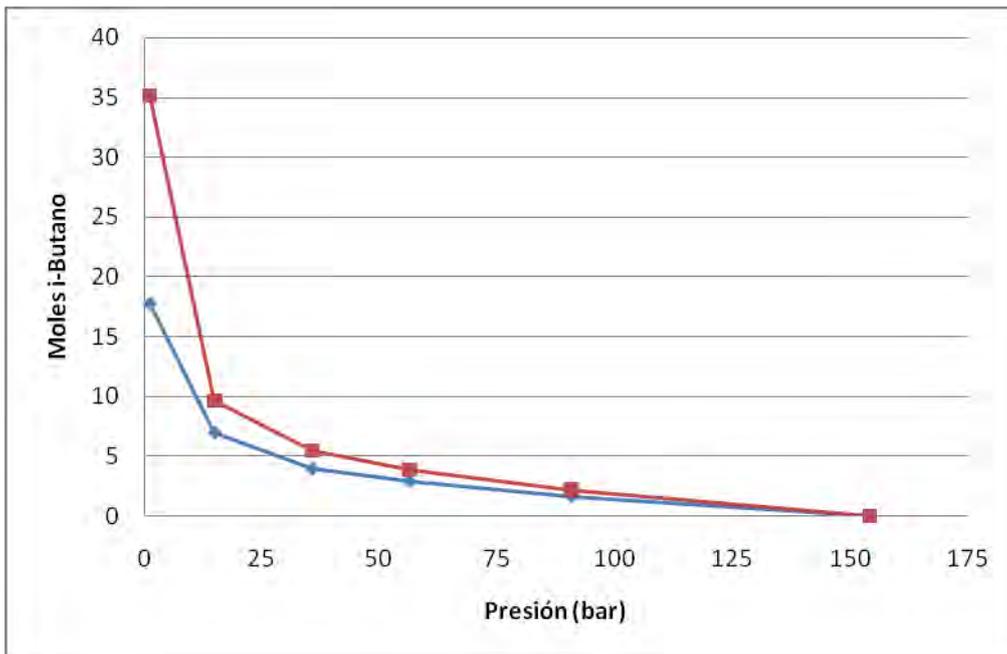


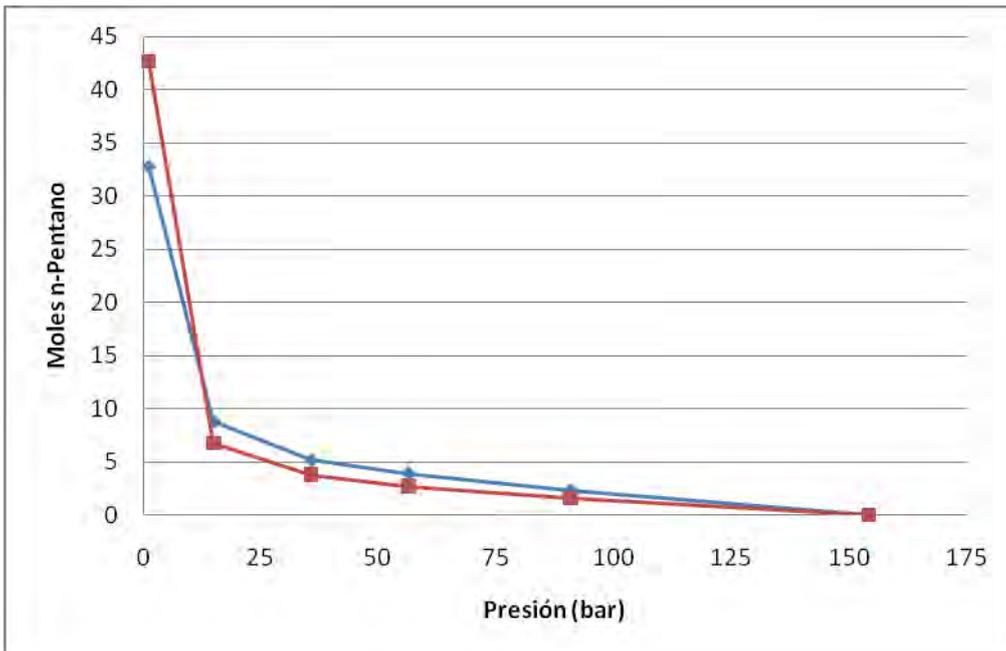
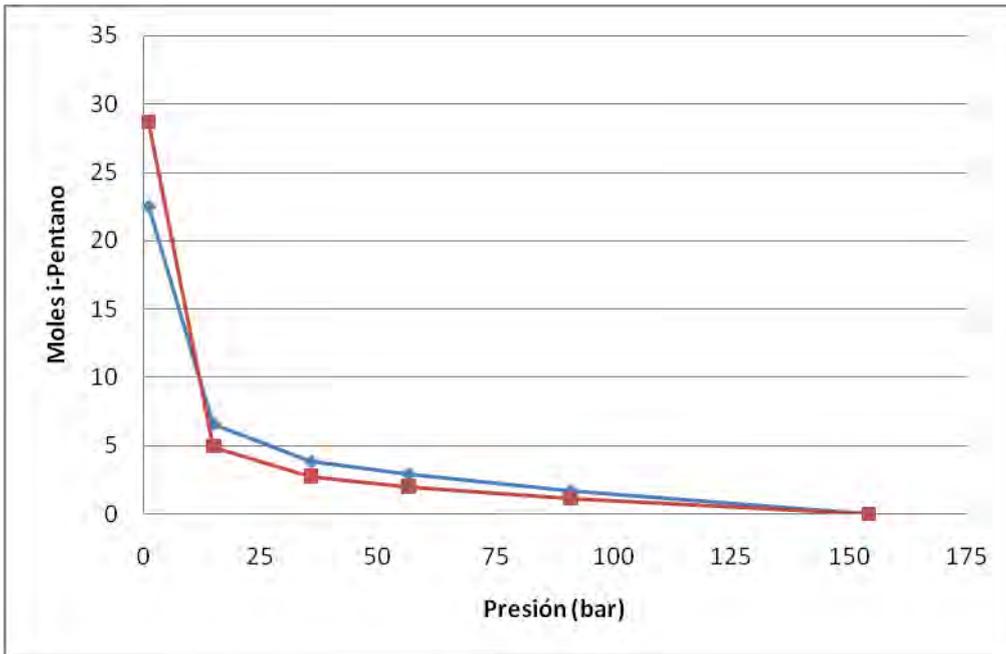


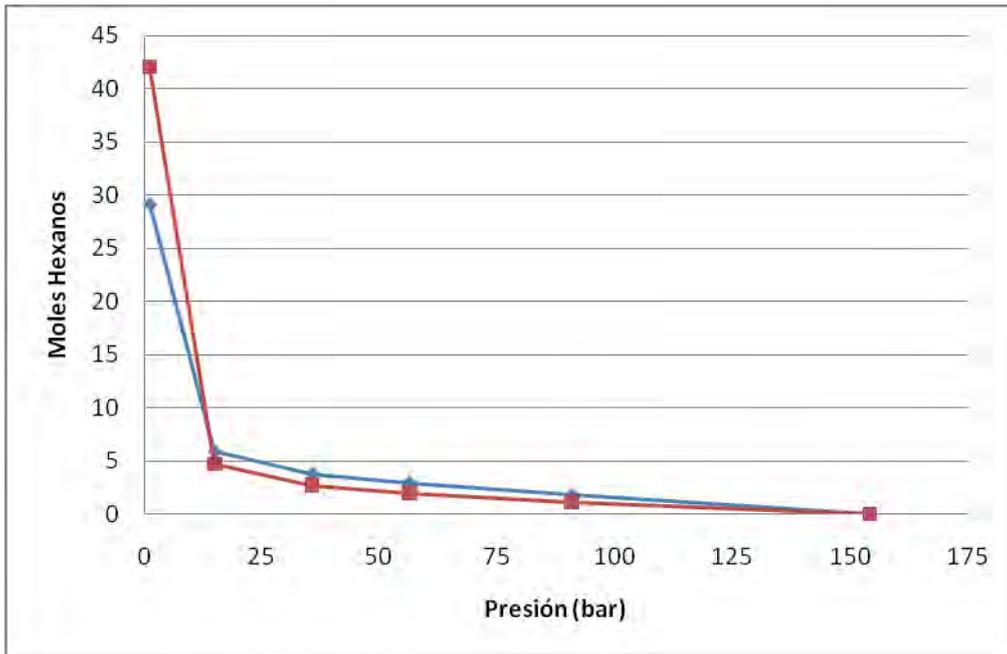
Gráficas comparativas de la liberación de moles para CO₂, H₂S, Etano, Propano, Butanos, Pentanos y Hexanos para la *muestra B* con 30% de Inyección de Nitrógeno.
 —♦— Datos experimentales. —■— Datos de simulación.











REFERENCIAS.

API (1966) Recommended Practice for Sampling Petroleum Reservoir Fluids. Dallas, EE. UU. 44.

API (1977) "Technical Data Book - Petroleum Refining, Third Edition". New York, EE. UU.

ARÉVALO, V., (1994) "Recuperación mejorada de aceite mediante la inyección de nitrógeno" Tesis doctoral, Facultad de Ingeniería UNAM, México. pp 40-43, 71-74

ASTM, (1984) "Distillation of Crude Petroleum", Designation D2892-84, Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, Pennsylvania, EE. UU.

BAZÚA, E. R., (1994) "Notas del curso: Equilibrio Físico". Facultad de Química, UNAM.

CALLAGHAN I., GOULD C., REID A. and SEATON D. (1985) "Crude oil foaming problems at the Sullom Voe terminal", J. of Pet.Tech., pp 2211-2218.

CAVETT, R. H. (1962) "Physical Data for Distillation Calculations Vapor-Liquid Equilibria". Proc., 27th API Meeting, San Francisco, EE. UU. 351.

CHORN, L.G., (1984) "Simulated Distillation of Petroleum Crude Oil by Gas Chromatography Characterizing the Heptanes plus fraction". *J. Chrom. Sci.* Vol.17.

DANESH, A., (2003) "PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids". ELSEVIER, Third Impression.

JACOBY, R.H., RZASA, M.J., (1952) "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.

KESLER, M. G. y LEE, B. I., (1976) "Improve Predictions of Enthalpy of Fractions", *Hydro. Proc.* 55, 153.

LEE, B. I. y KESLER, M. G. (1975) "A Generalized Thermodynamic Correlation Base don Three-Parameter Corresponding States". *AICHE J.* 21, 510.

LUNA, R., (2003) "Inyección de Nitrógeno en un Yacimiento Petrolífero, Caso Cantarell". Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería UNAM, México. pp 14-18

NOKAY, R. (1959) "Estimate Petrochemical Properties". *Chem. Eng.* 147.

PERRY, R y GREWN, D. W. "Perry's Chemical Engineer's Handbook". 7th Edition. Edit. Mc Graw Hill, 1997. pp 13-26, 13-27.

PITZER, K. S., (1955) "The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids, II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy Vaporization". *J. Amer. Chem. Soc.* 77. No. 13, 3433.

PITZER, K. S., LIPPMAN, D. Z., CARL, R. F. y PATERSON, D. E. (1995) "Definition of Factor acentric", *Journal American Chemical Society* , vol. 77, p 3427.

RAO, V. K. y BARDON, M. F. (1985) "Estimating the Molecular Weight of Petroleum Fractions". *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 24, 498.

REDLICH, O. y KWONG, J. N. S. (1979) "On the Thermodynamics of Solutions V. An Equation-of-state. Fugacities of Gaseous Solutions"; *Chem. Rev.*, Vol. 44, (1979), pp. 223-244.

RIAZI, M. R. y DAUBERT, T. E. (1980) "Simplify Property Predictions". *Hydro. Proc.* 115.

RIAZI, M. R. y DAUBERT, T. E. (1986) "Analytical Correlations Interconvert Distillation-Curve Types". *Oil & Gas J.* 50.

ROBINSON, B. y PENG, D. (1976) "A new two-constant equation state", *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, Vol. 15, No. 1, pp 59-64.

ROESS, L. C. (1936) "Determination of Critical Temperature and Pressure of Petroleum Fractions", *J. Inst. Pet. Tech.* 22. 1270.

SMITH J. M., y VAN NESS, H. C. (1997) "Introducción a la termodinámica para Ingeniería Química", 3ª Edición, Mac Graw-Hill. EE.UU.

SOAVE G. (1972) "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", *Chem. Eng. Sci.*, 1972, Vol. 27, pp 1197-1203.

SØREIDE, I., (1989) "Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State". *Dr. Ing. Dissertation*, Norwegian Inst. Of Technology, Trondheim, Norway.

WATSON, K.M., NELSON, E. F. (1933) "Improved Methods for Approximating Critical and Thermal Properties of Petroleum", *Ind. Eng. Chem.* (1933) **25**, No. 8, 880.

WATSON, K.M., NELSON, E.F., MURPHY, G.B. (1935) "Characterization of Petroleum Fractions", *Ind. Eng. Chem.* (1935) **27**, 1460.

WHITSON, C.H. y BRULE, M.R., (2000) "Phase Behavior"; Monograph Volume 20, Society of Petroleum Engineers.

WHITSON, C.H., (1983) "Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions" SPEJ 683. Trans., AIME, 275.

WHITSON, C.H., ANDERSEN, T.F., SOREIDE, I.: (1989) "C₇₊ Characterization of Related Equilibrium Fluids Using the Gamma Distribution", C₇₊ Fraction Characterization. Advances in Thermodynamics. Taylor and Francis, New York, EE. UU.

YARBOROUGH, L.(1978) "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, EE. UU. 182, 386.