



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO PVT DE CRUDOS MEXICANOS CON LA
PRESENCIA DE GASES LIGEROS PARA EL DISEÑO DE ESTRATEGIAS DE
RECUPERACIÓN MEJORADA DE CRUDO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE :
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.Q. AMPARO MAYA ROMERO

TUTOR:
DR. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. ENRIQUE RODOLFO BAZÚA RUEDA

Secretario: DR. MILTON THADEU GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA

Vocal: DR. JUAN PABLO AGUAYO VERDEJO

1er. Suplente: DR. BERNARDO CARREÓN CALDERÓN

2do. Suplente: DR. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE

Lugar donde se realizó la tesis: FACULTAD DE QUÍMICA

TUTOR DE TESIS:
DR. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE

FIRMA

Dedicatoria

Para Julia Daniela y Erik Leonardo

Cada día trato de ser la persona que veo a través de sus ojos, su mirada tierna y alegre me llena de felicidad y me inspira. Espero poder ser un ejemplo de lo que la vida puede ofrecerles si persisten en lo que desean, nunca se rindan porque merecen todo lo que sueñan. Gracias por ser tan maravillosos, nunca permitan que nada les haga olvidar lo especiales que son. Lo que más anhelo es una hermosa vida para ustedes, los amo inmensamente y siempre estaré a su lado.

Para Daniel

Gracias por iluminar mi vida, deseo con toda el alma que este viaje juntos dure una eternidad, te amo.

Para Lourdes y Felipe

Agradezco infinitamente a Dios por habérmelos dado como mis papás, no hay palabras suficientes para expresar todo lo que son para mí. Con todo el amor que les tengo los llevo siempre en mi corazón sabiendo que estarán conmigo para guiarme en todo mi camino. Gracias por darme tanto y por enseñarme todo, te extraño mucho mami.

Agradecimientos

A mi familia por ayudarme a crecer como persona, gracias por su presencia y su cariño, los quiero mucho.

A mis amigos por ayudarme a salir adelante, por su franqueza y por su confianza, gracias por ser de la forma que son y compartirlo conmigo.

Al Dr. Fernando Barragán por lo mucho que he aprendido de usted y por todo su apoyo.

Al Dr. Ángel Chávez, al Dr. Enrique Bazúa, al Dr. Juan Pablo Aguayo y al Dr. Milton García por sus palabras, por su calidez y por su ejemplo.

Al Dr. Bernardo Carreón por su tiempo y atención para la revisión de este trabajo.

Al Ingeniero Montiel y a los profesores del Laboratorio de Ingeniería Química por su amabilidad, por su confianza y por su ayuda.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de los estudios de posgrado, CVU 558991.

A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México, la única forma de retribuir todo lo que me han brindado es esforzarme para contribuir con su buen nombre.

CONTENIDO

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
OBJETIVO.....	3
HIPÓTESIS.....	4
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	
1.1 RECUPERACIÓN DE CRUDO.....	5
1.2 TECNOLOGÍA CCUS.....	7
1.2.1 Almacenamiento de CO ₂	10
CAPÍTULO 2. PROPIEDADES DEL CRUDO	
2.1 PROPIEDADES FÍSICAS DEL CRUDO.....	13
2.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CRUDO.....	14
2.3 COMPORTAMIENTO PVT DE LAS MEZCLAS DE LOS YACIMIENTOS.....	17
2.3.1 Diagrama de Fases Presión-Temperatura.....	17
2.3.1.1 Diagrama Triangular.....	18
2.3.1.2 Diagrama Pseudoternario.....	19
2.3.2 Análisis o Experimentos PVT.....	20
2.3.2.1 Expansión a Composición Constante.....	20
2.3.2.2 Expansión de Liberación Diferencial.....	22
2.4 RECUPERACIÓN MEJORADA DE CRUDO.....	23
2.4.1 Procesos de Inyección de Gas.....	24
2.4.1.1 Proceso de Desplazamiento por Gas Enriquecido.....	25
2.4.1.2 Proceso de Desplazamiento por Gas Vaporizante.....	27
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA	
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PESADA C ₇₊	29
3.1.1 Distribución Molar.....	29
3.1.2. Estimación de la Composición de la Fracción C ₇₊	30
3.1.2.1 Método de Intervalos.....	31
3.1.2.2 Método de Cuadratura Gaussiana.....	34

3.1.3 Estimación de las Propiedades de Inspección y Propiedades Críticas.....	36
3.2 MODELO TERMODINAMICO.....	38
3.2.1 Ecuación de Estado Cúbica.....	40
3.2.1.1 Estimación y Ajuste de Parámetros de Interacción Binaria.....	43
3.2.3 Propiedades Características.....	44
3.2.3.1 Densidad de Líquidos Saturados por Estados Correspondientes (COSTALD).....	44
3.2.3.2 Viscosidad Cinemática de Fracciones Líquidas de Petróleo para Mezclas de Hidrocarburos Pesados.....	46
3.3 SIMULACIÓN DEL PROCESO DE INYECCIÓN DE GAS.....	47
3.3.1 Cálculo de la Presión Mínima de Miscibilidad.....	49
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	
4.1 CASO 1. ACEITE VOLATIL 39 °API.....	52
4.1.1 Diagrama Pseudoternario.....	56
4.1.2 Inyección de CO ₂	58
4.1.3 Propiedades Características.....	60
4.1.4 Capacidad de Almacenamiento de CO ₂	61
4.2 CASO 2. ACEITE NEGRO 23 °API.....	63
4.2.1 Diagrama Pseudoternario.....	67
4.2.2 Inyección de CO ₂	69
4.2.3 Propiedades Características.....	71
4.2.4 Capacidad de Almacenamiento de CO ₂	73
4.3 CASO 3. ACEITE NEGRO 17.6 °API.....	75
4.3.1 Diagrama Pseudoternario.....	79
4.3.2 Inyección de CO ₂	80
4.3.3 Propiedades Características.....	86
4.3.4 Capacidad de Almacenamiento de CO ₂	88

4.4 CASO 4. ACEITE NEGRO 7.66 °API.....	90
4.4.1 Diagrama Pseudoternario.....	94
4.4.2 Inyección de CO ₂	95
4.4.3 Propiedades Características.....	98
4.4.4 Capacidad de Almacenamiento de CO ₂	99
4.5 CASO DE ESTUDIO.....	101
4.5.1 Aceite Volátil de Referencia.....	102
4.5.2 Aceite Negro de Referencia.....	105
4.5.3 Inyección de Nafta.....	107
CONCLUSIONES.....	111
REFERENCIAS.....	114
ANEXO.....	119

RESUMEN

En este trabajo se realizó un análisis del comportamiento de fases de crudos mexicanos de los tipos aceite negro y aceite volátil con la presencia de gases ligeros como son nitrógeno, dióxido de carbono y metano, con el objetivo de estudiar el equilibrio líquido-vapor de esta mezcla multicomponente que permita conocer el comportamiento del sistema dentro del yacimiento para poder diseñar estrategias de recuperación mejorada de crudo y secuestro de carbono.

En el primer capítulo se presentan los antecedentes para la realización de este trabajo, en el segundo capítulo se describen las características y propiedades de la mezcla de crudo, en el tercer capítulo se refiere el modelo termodinámico pertinente para los cálculos de equilibrio de fases así como la metodología utilizada, en el cuarto capítulo se presentan los resultados obtenidos y el análisis del comportamiento PVT mediante diagramas de fase para el estudio de la miscibilidad de gases ligeros en el crudo, y finalmente se presentan las conclusiones sobre este trabajo.

ABSTRACT

This paper presents the analysis of phase behavior of Mexican crude oils, black oil and volatile oil type, in presence of light gases such as nitrogen, carbon dioxide and methane for study the vapor-liquid equilibrium of a multicomponent mixture to know the oil behavior in the reservoir. This knowledge allows us to generate theoretical basis to give support to strategies for enhanced oil recovery and carbon storage.

The first chapter presents the background to carry out this work, the second chapter describes the characteristics of oil behavior, the third chapter refers the relevant thermodynamic model for equilibrium calculations, the fourth chapter shows the results and their analysis, and finally it is presented the conclusions of this work.

OBJETIVO

Analizar el comportamiento PVT de crudos mexicanos con la inyección de dióxido de carbono, metano y nitrógeno mediante el ajuste de los parámetros de un modelo termodinámico, que permita sentar las bases para una estrategia de recuperación mejorada de crudo y secuestro de carbono.

El alcance de este trabajo es establecer una metodología para predecir el comportamiento de los crudos con la inyección de gas, para ello se utilizará la ecuación de estado de Peng-Robinson. Se dispone de información composicional de cuatro muestras de crudos mexicanos de diferentes características, sin embargo, no se cuenta con información de inyección de gas.

Los objetivos particulares son:

- Caracterizar la fracción pesada C_{7+} y construir el diagrama de fases presión-temperatura de cada muestra de crudo.
- Ajustar los parámetros del modelo termodinámico para la representación del comportamiento de datos experimentales de los análisis PVT de cada muestra de crudo.
- Construir el diagrama de fases presión-temperatura de cada muestra de crudo con la inyección de diferentes cantidades de cada uno de los gases.
- Seleccionar el gas que presente mejores resultados para establecer la metodología de recuperación mejorada y secuestro de carbono. Realizar la simulación del proceso de recuperación mejorada con inyección de gas.

- Construir el diagrama triangular de fases a condiciones de yacimiento, así como diagramas a temperatura del yacimiento y diferentes presiones con la inyección del gas seleccionado, para cada muestra de crudo.
- Estimar la capacidad de captura de gases de efecto invernadero por confinamiento geológico en el aceite remanente de los yacimientos maduros para cuatro muestras de crudos mexicanos.

HIPÓTESIS

A partir del ajuste de los parámetros binarios de la ecuación de estado cúbica de Peng-Robinson, se puede realizar un análisis del comportamiento PVT de cuatro muestras de crudos mexicanos con la inyección de dióxido de carbono, metano y nitrógeno para obtener conocimientos que permitan reducir la incertidumbre en el diseño de una estrategia de recuperación mejorada de crudo y de secuestro de carbono.

1.1 RECUPERACIÓN DE CRUDO

Los métodos de recuperación de crudo se denominan típicamente en función de la etapa de explotación y del nivel de energía disponible en el yacimiento. La primera etapa de producción es donde el yacimiento tiene tal nivel de energía que puede vencer las fuerzas gravitacionales y expulsar los hidrocarburos hasta la superficie de manera espontánea, a esta etapa se le denomina *recuperación primaria*. Cuando las fuerzas de empuje se agotan, lo cual se percibe por una disminución de la presión en el yacimiento, se puede incorporar energía artificialmente mediante el uso de mecanismos como empuje de agua o de gas, a esta etapa se le denomina *recuperación secundaria*. La última etapa es donde se añaden materiales o energía térmica al interior del yacimiento para promover la producción de crudo, a esta etapa se le denomina *recuperación terciaria*. A la recuperación terciaria se le conoce también como recuperación mejorada o EOR (Enhanced Oil Recovery, por sus siglas en inglés).

Existen otros procesos adicionales llamados estrategias no convencionales que incluyen todos los procesos adicionales tales como los métodos mecánicos que mejoran el acceso físico al crudo entre los que se encuentra por ejemplo el fracturamiento hidráulico (mejor conocido como fracking). El enfoque cronológico en términos de la energía disponible en el yacimiento, que se ha tenido convencionalmente para los métodos de recuperación ha cambiado con base en los conocimientos adquiridos recientemente. Ahora se propone que, para maximizar la rentabilidad económica de la explotación del yacimiento, así como el incremento del factor de recuperación es necesario desarrollar estrategias *ad hoc* a las condiciones del yacimiento desde el primer día de la recuperación primaria. Es decir, aplicar los diferentes métodos que se han desarrollado en función de la problemática específica del sistema roca-fluidos, a esta estrategia se la denomina recuperación avanzada o IOR (Improved Oil Recovery, por sus siglas en inglés) [CNH, 2012].

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Una fuente atractiva de crudo adicional permanece al alcance de la infraestructura de campos petroleros maduros existentes, este recurso es el petróleo que se encuentra en los yacimientos una vez que los métodos tradicionales de recuperación alcanzan sus límites económicos. El porcentaje de petróleo original remanente varía entre un campo y otro, pero aproximadamente dos tercios del crudo original en sitio OOIP (Original Oil In Place, por sus siglas en inglés) permanece después de agotados los métodos de recuperación secundaria, además de que el número de campos maduros seguirá creciendo cada año [Rangel-Germán, 2015].

Conforme aumentan los campos maduros la necesidad de contar con aplicaciones EOR continúa creciendo, dado que la mayoría de estos métodos poseen limitaciones en cuanto a su aplicabilidad, la industria necesita ampliar y profundizar los conocimientos técnicos y demostrar la rentabilidad de dicha tecnología. El conocimiento de los yacimientos y el acceso a éstos ha incrementado las posibilidades de éxito en la implementación de esta tecnología.

Los métodos de recuperación mejorada son específicos, por lo que se deben basar en un estudio de ingeniería de cada yacimiento, los objetivos clave normalmente son el retorno más económico de la inversión hablando a corto plazo y la maximización de la recuperación final si el interés es a largo plazo. La elección de un método o combinación de métodos para la recuperación mejorada de crudo se basa en un estudio detallado de cada campo específico debido a que la mayoría de las tecnologías EOR involucran componentes físicos y químicos complejos que deben estar diseñados de acuerdo con las características del sistema roca-fluidos de cada yacimiento [Green & Willhite, 1998].

La selección del método de recuperación mejorada incluye una primera etapa en la que se toman en consideración las características del yacimiento como la temperatura, la presión, la salinidad, el tipo de roca, el ambiente de formación geológica, la heterogeneidad de la roca, la porosidad, la permeabilidad (relativa y absoluta), la presencia de contacto gas-aceite o agua-aceite, etc., así como la composición de los fluidos de yacimiento (crudo, gas y agua). Esta etapa se realiza con base en estudios de

laboratorio sobre el comportamiento de los fluidos en el yacimiento, así como de estudios de simulación que utilizan las propiedades de campo para validar los modelos utilizados para la representación del sistema con los datos experimentales (Simulación Numérica de Yacimientos). Cuando los modelos utilizados reproducen los resultados experimentales se puede pensar en efectuar pruebas piloto a nivel de un sector del campo [Ahmed, 2005].

Hoy en el mundo se tiene un gran interés en los aspectos ambientales, lo que plantea la oportunidad de utilizar los yacimientos agotados para el almacenamiento de gases de efecto invernadero a la vez que se incrementa la recuperación de crudo por esta tecnología. Sobre la base de la producción actual, una de las tecnologías EOR más exitosas ha sido la inyección de CO₂ [Fanchi, 2010].

1.2 TECNOLOGÍA CCUS

El dióxido de carbono es uno de los Gases de Efecto Invernadero (GEI) más abundantes y de mayor permanencia en la atmósfera favoreciendo el calentamiento global, en México las contribuciones de estos gases son principalmente dióxido de carbono con 69.5% seguido por metano con 26.1%.

La Tecnología de Captura, Uso y Almacenamiento Geológico de Dióxido de Carbono CCUS (Carbon Capture, Utilization and Storage, por sus siglas en inglés) es un conjunto de procesos tecnológicos con el propósito de reducir las emisiones de carbono en la atmósfera, capturando el CO₂ generado a grandes escalas en fuentes fijas para almacenarlo en el subsuelo de manera segura y permanente. Esta tecnología está planeada como un medio de transición a una nueva generación de energías limpias y bajas en carbono, por lo que se considera una solución importante a la necesidad del uso de los hidrocarburos ya que ha sido desarrollada con éxito en muchos países alrededor del mundo. La tecnología de CCUS en conjunto con el desarrollo de las energías renovables y otras medidas de mitigación son la clave para frenar los efectos del impacto de las actividades antropogénicas en la actualidad [AI, 2017].

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

México es un país altamente dependiente de los combustibles fósiles, por lo cual se considera esta tecnología como una alternativa para poder lograr los compromisos de reducción de gases de efecto invernadero que se han adquirido para mediados de este siglo sin tener que prescindir de estas fuentes de generación de energía. En el país se han emprendido diversas acciones con la intención de poder implementar la tecnología de CCUS; ello con la intención de reducir los efectos adversos del cambio climático, además de promover la investigación, desarrollo y transferencia de tecnología e innovación en la materia y de facilitar la transición hacia una economía competitiva y sostenible de bajas emisiones de carbono a la vez que se promueven sus beneficios ambientales, sociales y económicos. Actualmente se suman esfuerzos entre diversas entidades de gobierno, academia, investigación e ingeniería nacionales, así como apoyo de organismos internacionales, para desarrollar la ingeniería necesaria que permita la implementación de esta tecnología en el país [SENER, 2015].

Dada la necesidad de abatir las emisiones de GEI se considera vital implementar la tecnología CCUS, esta iniciativa ha sido liderada por la Secretaría de Energía (SENER) y apoyada por la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), las actividades más destacadas se describen a continuación [SENER, 2018]:

- En 2009 México se integró como miembro del Global Carbon Capture Storage Institute (GCCSI) y el Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF), instituciones de carácter global más influyentes en términos de esta tecnología.
- En 2010 se publicó la Estrategia Nacional de Energía (ENE) y los primeros instrumentos para enfrentar los cambios en materia de cambio climático en el sector energético.
- En 2011 se realizó el estudio “Estado que guardan las tecnologías de Captura y Almacenamiento de Carbono en México”, en el cual se resalta que debido al potencial uso del CO₂, México debía incluir su uso como medio para mejorar la rentabilidad del sector petrolero.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

- En 2012 se publicó el “Atlas Mexicano de Almacenamiento Geológico de CO₂” y entró en vigor la Ley General de Cambio Climático (LGCC) que promueve la creación del Fondo Climático, la Comisión Intersecretarial de Cambio Climático y la Estrategia Nacional de Cambio Climático [SENER/CFE, 2012].
- En 2013 un grupo de trabajo encabezado por SENER del que formaron parte SEMARNAT, PEMEX, CFE, el CMM (Centro Mario Molina), la UNAM y el IPN desarrollaron un Mapa de Ruta Tecnológica de CCUS para México (MRT) que es una propuesta para once años (2014-2024) con la intención de desarrollar e implementar la tecnología de CCUS en el país desde su incubación hasta la escala comercial. Se aprobó también el Impuesto al Carbono [SENER, 2014].
- En 2014 se publicó el MRT y entró en vigor el Registro Nacional de Emisiones el cual determina que todas las empresas del sector energía, industrial, transporte, agropecuario, residuos, comercio y servicios que generen emisiones de GEI por arriba de las 25000 tCO₂e (toneladas de CO₂ equivalente) están obligadas a presentar un reporte anual. Se dio a conocer la Ley de la Industria Eléctrica donde se cita a la tecnología CCUS como una energía limpia con la misma importancia que las energías renovables y nuclear.
- En 2015 entró en vigor la Ley de Transición Energética con el objetivo de regular el aprovechamiento sustentable de la energía y las obligaciones en materia de energías limpias y de reducción de contaminantes provenientes de la industria eléctrica.
- En 2016 se culminaron tres estudios fondeados por el CCS Trust Fund administrado por el Banco Mundial, fundamentales para la implementación de la tecnología de CCUS en el país [SENER, 2016]:
 - Análisis para el desarrollo de un marco regulatorio de CCUS en México.
 - Estudio de prefactibilidad para la construcción de una planta piloto de captura de CO₂ en la Planta de Ciclo Combinado NGCC (Natural Gas Combine Cycle, por sus siglas en inglés) Poza Rica, Veracruz.

- Estudio sobre la implementación de la captura permanente de carbono en actividades de EOR-CO₂.

Las principales fuentes fijas que emiten CO₂ son la generación de energía eléctrica y la industria del petróleo, gas y petroquímica. La industria de generación de electricidad como principal emisora de CO₂ en el país y en el mundo debe dar los primeros pasos para adoptar la tecnología de secuestro geológico. Sin embargo, dado que por sí misma, no es capaz de hacerlo en forma rentable, es necesario asociarla a un uso económico del dióxido de carbono, por lo que, la tecnología en su parte de captura en la industria eléctrica debe desarrollarse pensando en asociarse a la industria de los hidrocarburos.

Las aplicaciones tecnológicas de captura y almacenamiento de CO₂ pueden llevarse a cabo en depósitos agotados de petróleo, en formaciones muy profundas de agua con alto contenido salino o en mantos de carbón sin interés económico. La captura del dióxido de carbono representa no sólo una alternativa a la reducción de gases de efecto invernadero sino la posibilidad de su uso para procesos de recuperación mejorada de hidrocarburos. Existe la planeación de actividades que se desarrollaran en forma conjunta entre las dos principales industrias emisoras de CO₂, con el objetivo de aumentar las posibilidades de hacer de la industria del secuestro geológico del carbono, una industria económicamente viable. La generación de electricidad como principal productora de emisiones de CO₂ y la industria de la recuperación mejorada de hidrocarburos como ente receptor de las emisiones de la industria eléctrica y de las emisiones propias, en un proceso iterativo como base de la optimización del ciclo emisión-captura-almacenamiento.

1.2.1 Almacenamiento de CO₂

Una vez inyectado el CO₂ en una unidad geológica porosa y permeable, éste permanecerá en la misma por medio de procesos físicos y químicos que lo atraparán, denominados mecanismos de atrapamiento, los cuales se clasifican de la siguiente manera [IPCC, 2005]:

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

- Físicos. Trampas que aíslan el CO₂ inyectado, es decir bloques de roca permeable en el cual puede ser inyectado el CO₂ y bloques de roca impermeable que impida el desplazamiento del gas, estas trampas se denominan de tipo estructural. De manera natural también se encuentran en contacto rocas permeables e impermeables, cuando las condiciones de formación de la roca cambian de un lugar a otro, por lo cual cambia tanto la composición como las texturas de las rocas, aspecto denominado cambio de facies. Cuando un cambio de facies permite el almacenamiento de CO₂ se le denomina trampa estratigráfica.
- Químicos. A profundidad las rocas disminuyen sus posibilidades de poseer espacios vacíos, ya que casi todos los huecos se encuentran rellenos de algún fluido, agua, crudo o gas. Cuando se inyecta el CO₂, éste se disuelve en el fluido anfitrión, este es un mecanismo conocido como entrapamiento por solubilidad. Otra manera de almacenamiento es cuando el CO₂ reacciona químicamente con los minerales de la roca en la que se inyectó, formando y precipitando nuevos minerales, proceso denominado entrapamiento mineral.

Se considera que para almacenar el CO₂ se requiere una roca porosa y permeable a suficiente profundidad y que además esté cubierta por una roca impermeable que conforme una estructura segura que impida la fuga de gas atrapado, por lo tanto, es necesario determinar en dónde se cuenta con tales condiciones. En 2011 se llevó a cabo un estudio a nivel nacional donde se determinaron las áreas que reúnen características favorables para almacenar CO₂ y para conocer la capacidad teórica de almacenamiento. La siguiente etapa considera el análisis de información de pozos profundos y el conocimiento de las estructuras presentes en el subsuelo para estimar la capacidad efectiva de almacenamiento.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Los procesos EOR-CO₂ son la opción económica más importante en los procesos de captura y almacenamiento de dióxido de carbono pues presentan la oportunidad de incrementar la producción de petróleo. Al incrementar la producción de hidrocarburos se obtiene un beneficio económico que mejora el balance costo-ingreso de la captura, transporte e inyección del CO₂, además de que la infraestructura de las operaciones petroleras puede ser empleada para los procesos de transporte e inyección.

Es una realidad que la tecnología CCUS es la principal opción de mantener el uso de combustibles fósiles ya que incluye un medio para reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero, por lo que en México se continuará con la implementación de la tecnología como una vía complementaria a la implementación de energías renovables. Para ello es necesario integrarse a los esfuerzos de investigación y desarrollo internacionales encaminados a reducir sus costos y hacerla más eficiente, además de probar tecnología y expandirla a nivel comercial para desarrollar otros procesos productivos asociados a la vez que se detonen proyectos suficientes para contribuir en la cantidad esperada a la reducción de las metas de GEI.

2.1 PROPIEDADES FÍSICAS DEL CRUDO

Se le denomina crudo a una mezcla de hidrocarburos que se encuentra de forma natural en un yacimiento. Esta mezcla puede estar en fase líquida o en equilibrio con vapor, el número de compuestos que contiene es elevado y sus proporciones varían en un rango amplio, dando a cada crudo propiedades físicas y químicas características. Las propiedades físicas más importantes de un crudo son la densidad y la viscosidad, razón por la que éstas se utilizan para clasificarlos en la industria petrolera.

La densidad del crudo se maneja en grados API (American Petroleum Institute, por sus siglas en inglés), esta unidad es una comparación entre las densidades del aceite y del agua, la cual se puede calcular a partir de la gravedad específica con la siguiente expresión:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\gamma_o} - 131.5 \quad (2.1)$$

Donde:

γ_o = densidad relativa a condiciones estándar (60°F/60°F)

$$\gamma_o = \frac{\rho_o}{\rho_w} \quad (2.2)$$

Donde:

ρ_o = densidad del crudo (oil) a 15°C (60°F)

ρ_w = densidad del agua (water) a 15°C (60°F)

En la tabla 2.1 se presenta la clasificación típica del crudo [PEMEX, 2017].

Tabla 2.1 Tipo de aceite de acuerdo con su densidad.

Tipo de Aceite	° API	$\rho = \text{g/cm}^3$
Extra Pesado	<10	> 1.0
Pesado	10 - 22.3	0.92 – 1.0
Mediano	22.3 - 31.1	0.87 - 0.92
Ligero	31.1 - 39	0.83 - 0.87
Super Ligero	> 39	< 0.83

Esta relación expresa que para un aceite de 10 °API su densidad será la misma que la del agua, como se puede observar en la tabla 2.1 los crudos extrapesados tienen una densidad superior [API,1997].

La viscosidad es la propiedad que determina la resistencia que presentan los fluidos al desplazamiento, para cada caso de los diferentes tipos de crudo esta propiedad varía en un rango muy grande desde valores semejantes a la viscosidad del agua (1 cP a 20 °C) hasta miles de veces mayor para crudos extrapesados. La viscosidad por lo tanto es una medida de la facilidad con la que fluirá el crudo y en consecuencia de la productividad de su extracción.

2.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CRUDO

El crudo es una mezcla multicomponente con infinidad de compuestos presentes, las estructuras predominantes en esta mezcla de hidrocarburos se pueden clasificar en cuatro grupos principales: Saturados (parafinas y naftenos), Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. La composición de cada una de estas fracciones se puede conocer por medio de un análisis de solubilidad conocido como ensayo SARA [ASTM, 2016].

- Las **parafinas** (C_nH_{2n+2}) son moléculas de carbono que forman cadenas lineales que pueden tener ramificaciones, los alcanos normales (n-parafinas) y alcanos ramificados (i-parafinas) tienen poca afinidad con compuestos de alto peso molecular. Los **naftenos** (C_nH_{2n}) forman una cadena molecular cerrada en la cual todos los enlaces de carbono están saturados con hidrógeno, son parafinas cíclicas principalmente con anillos de 5, 6 o 7 carbonos.
- Los **aromáticos** son moléculas que contienen un anillo con seis átomos de carbono, hidrocarburos cíclicos conjugados en resonancia en el cual cada átomo intercambia dos enlaces químicos con otro carbono (anillos bencénicos), que a su vez puede formar ramificaciones con hidrocarburos parafínicos o uniones de dos o más anillos (compuestos aromáticos policíclicos).

CAPÍTULO 2. PROPIEDADES DEL CRUDO

- Las **resinas** son compuestos con estructuras complejas conformados por una cadena alifática y una cabeza polar rica en heteroátomos, en particular oxígeno en forma de ácidos, éteres y ésteres, razón por la cual pueden actuar como estabilizadores para la fracción más pesada en la mezcla.
- Los **asfaltenos** son los compuestos policíclicos que pueden tener heteroátomos en los anillos, tales como azufre, oxígeno, nitrógeno, níquel, vanadio, arsénico y cromo. Las moléculas de asfaltenos forman estructuras de alto peso molecular que se mantienen en la fase líquida debido a su unión con resinas que las estabilizan, sin embargo, son susceptibles de precipitar como sólidos debido a cambios de presión, temperatura o composición.

En la figura 2.1 se muestra una representación de las estructuras principales de los compuestos presentes en un crudo.

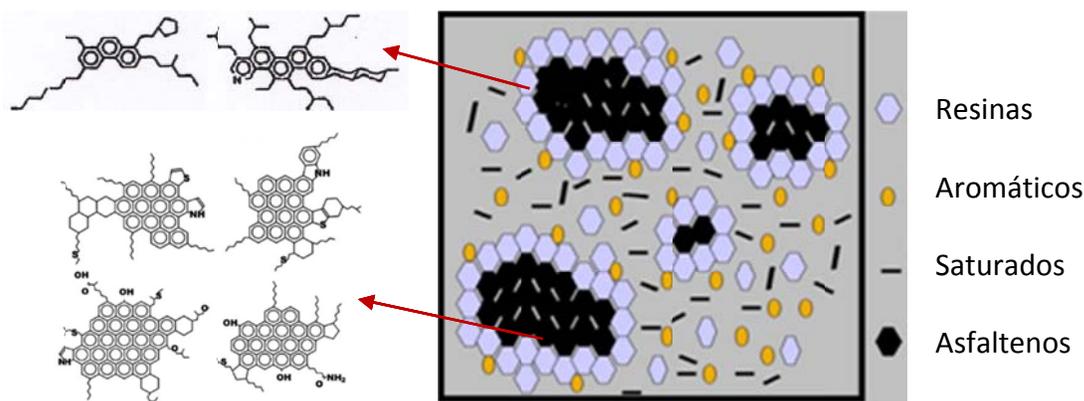


Figura 2.1 Compuestos Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.

El análisis del fluido de yacimiento determina la cantidad de compuestos que están presentes, para los componentes más ligeros se determina la cantidad en masa o mol, los compuestos más pesados se determinan por análisis cromatográfico, estos compuestos se agrupan en intervalos conocidos como SCN (Single Carbon Number, por sus siglas en inglés), los cuales se encuentran en un intervalo de temperatura normal de ebullición que depende del número de átomos de carbono presentes [ASTM, 2018]. En la figura 2.2 se muestra un cromatograma del líquido asociado a un fluido de yacimiento ligero de 39 °API.

CAPÍTULO 2. PROPIEDADES DEL CRUDO

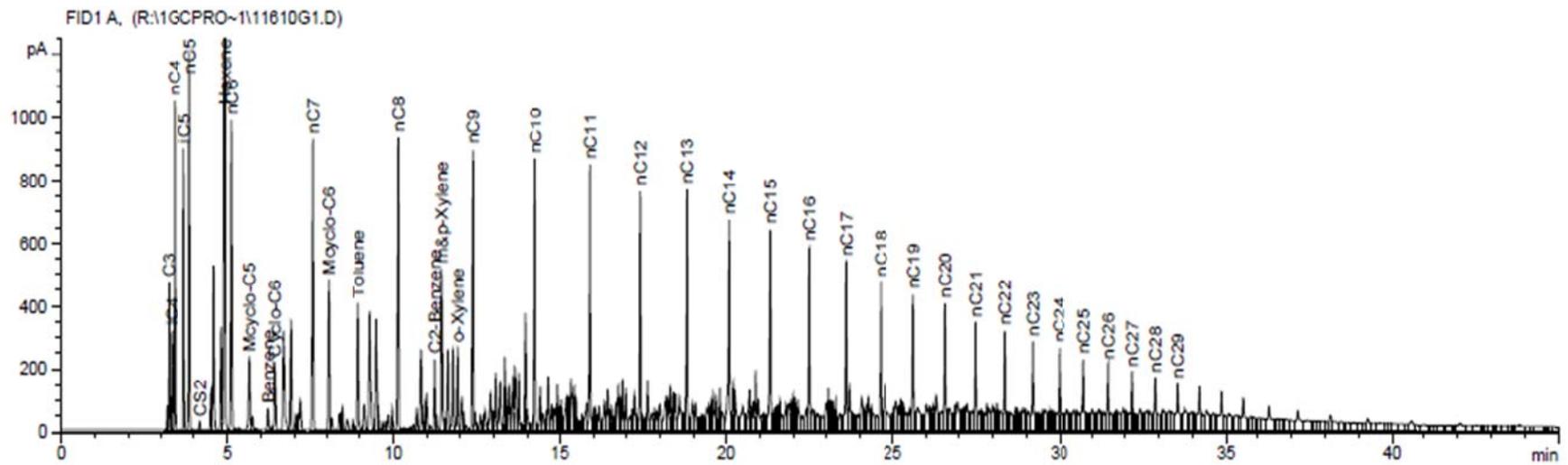


Figura 2.2 Análisis cromatográfico de una muestra de líquido de un aceite volátil de 39° API.

2.3 COMPORTAMIENTO PVT DE LAS MEZCLAS DE LOS YACIMIENTOS

Las mezclas de hidrocarburos pueden ser descritas mediante un diagrama de fases que indica el comportamiento de los fluidos a diferentes presiones y temperaturas, lo que se conoce como comportamiento PVT (Presión-Volumen-Temperatura).

2.3.1 Diagrama de Fases Presión-Temperatura

Se puede clasificar a los fluidos de yacimiento de acuerdo con el comportamiento PVT representado en el diagrama de fases que se muestra en la figura 2.3 [Danesh, 2003].

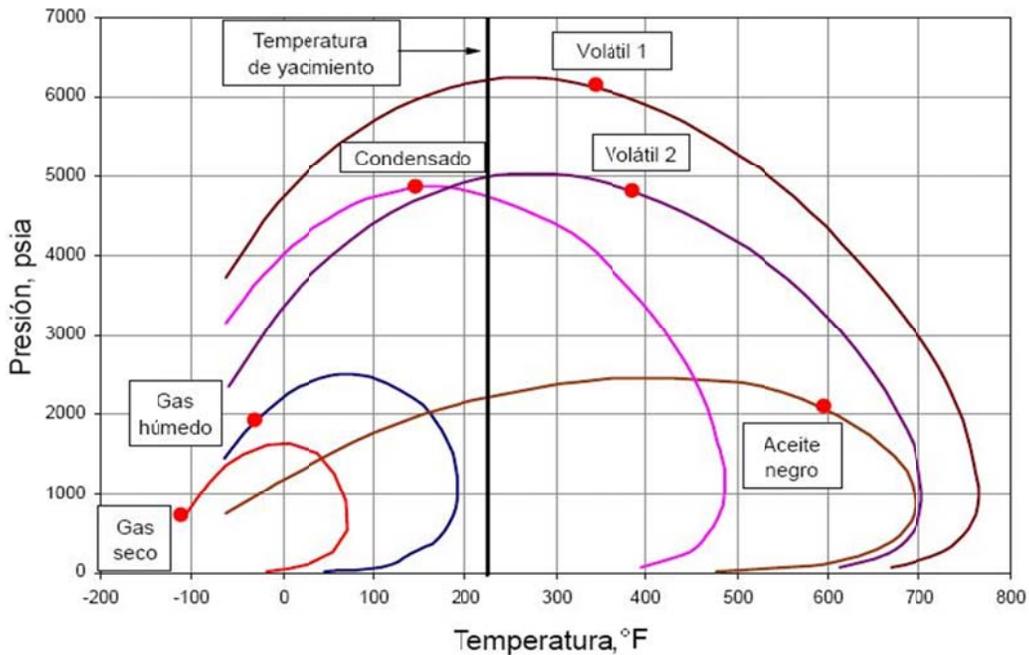


Figura 2.3 Clasificación de los fluidos de yacimiento.

- **Aceite Negro.** A la temperatura del yacimiento, la presión supera las condiciones de la línea de saturación por lo que se encuentra en estado líquido. Al explotar el yacimiento la temperatura permanecerá constante pero la presión bajará hasta alcanzar la presión de burbuja, punto en el cual se inicia la liberación del gas. Se le denomina de bajo encogimiento porque al pasar de la presión del yacimiento a la presión del tanque, la pérdida de gas originalmente disuelto es relativamente poca. Este tipo de aceite tiene un contenido de metano aproximado de 40% mol.

- **Aceite Volátil.** A la temperatura de yacimiento, la presión es cercana a la del punto crítico de la mezcla de crudo, aunque es más rico en la fase líquida tiende a volatilizarse o evaporarse significativamente, por esta razón se le denomina aceite de alto encogimiento. Este tipo de aceite tiene un contenido de metano aproximado de 60% mol.
- **Gas y Condensado.** En el yacimiento los fluidos se encuentran en fase gaseosa, al reducirse la presión debido a la extracción se alcanza la presión de rocío por lo que se tendrá líquido condensado dentro del yacimiento. El contenido de metano en esta mezcla es aproximadamente de 70% mol.
- **Gas Húmedo.** Los fluidos en el yacimiento permanecen en fase gaseosa, sin embargo, las condiciones en el tanque separador se encuentran en la región de dos fases y se tendrá, por lo tanto, producción de gas y líquido condensado. El contenido de metano en esta mezcla es aproximadamente de 90% mol.
- **Gas Seco.** Su temperatura y presión son mayores a las del punto crítico de la mezcla de crudo por lo que siempre se encuentra en fase gas, se constituye principalmente por metano.

2.3.1.1 Diagrama Triangular

El comportamiento de fases de una mezcla se puede representar en diferentes diagramas, uno de ellos es el diagrama triangular. En estos diagramas se representa el equilibrio entre las fases presentes en función de la composición, a temperatura y presión dadas.

La composición de una mezcla ternaria se puede representar mediante un diagrama triangular en donde los vértices representan el 100% de cada componente. En la figura 2.4 se muestra un diagrama ternario para una mezcla de metano, n-butano y decano a temperatura y presión constantes, en esta mezcla se presenta una región de dos fases acotada por la línea binodal en donde el equilibrio de las fases líquida y vapor se determina por las líneas de unión [Whitson, 2000].

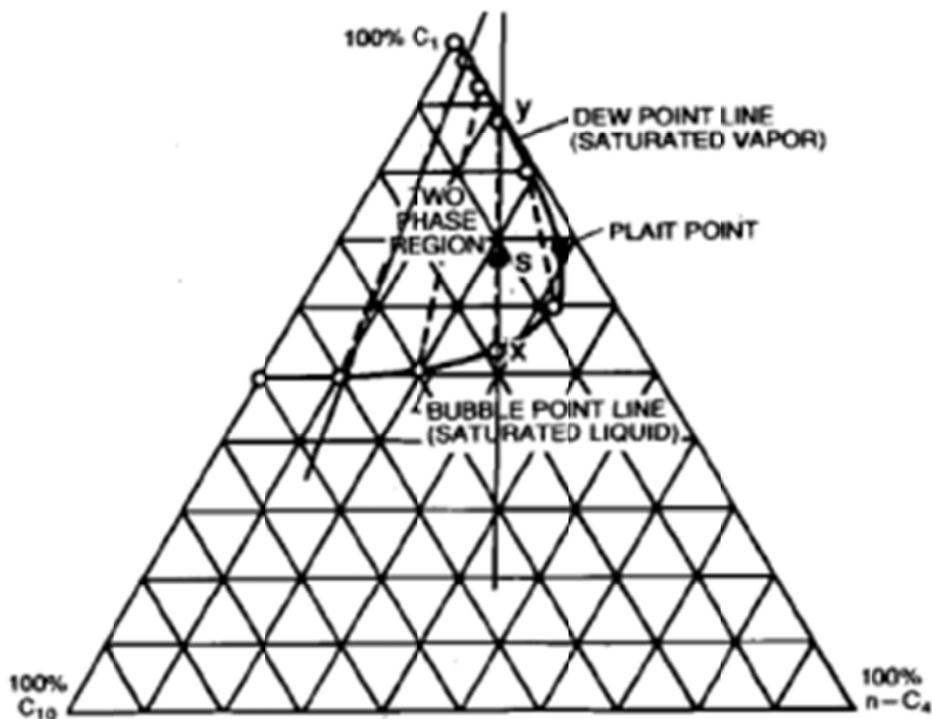


Figura 2.4 Diagrama ternario a 160°F y 2500 psia, para el sistema C_1, C_4, C_{10} .

2.3.1.2 Diagrama Pseudoternario

El fluido de yacimiento es una mezcla multicomponente de cientos de compuestos, para representar su composición se pueden utilizar diagramas pseudoternarios en donde el crudo se divide en tres pseudocomponentes; uno representa a la fracción ligera, otro a la fracción intermedia y otro a la fracción pesada del crudo. La fracción ligera agrupa al metano y a los gases disueltos en el crudo (CO_2 , N_2 y H_2S), la fracción intermedia agrupa a los hidrocarburos ligeros desde el etano hasta el hexano (C_2-C_6) y en la fracción pesada se agrupan los compuestos de mayor peso molecular desde el heptano (fracción C_{7+}).

En la figura 2.5 se muestra un diagrama pseudoternario de un fluido de yacimiento, como se puede observar el comportamiento de fases es similar al de la figura 2.4. Existe una región de dos fases acotada por la línea **ACB**, en esta región para una mezcla (punto **M**) se pueden conocer las composiciones en equilibrio del líquido (punto **x**) y del vapor (punto **y**). El punto **C** representa el punto crítico en donde se unen las líneas de burbuja y de rocío de la mezcla [Whitson, 2000].

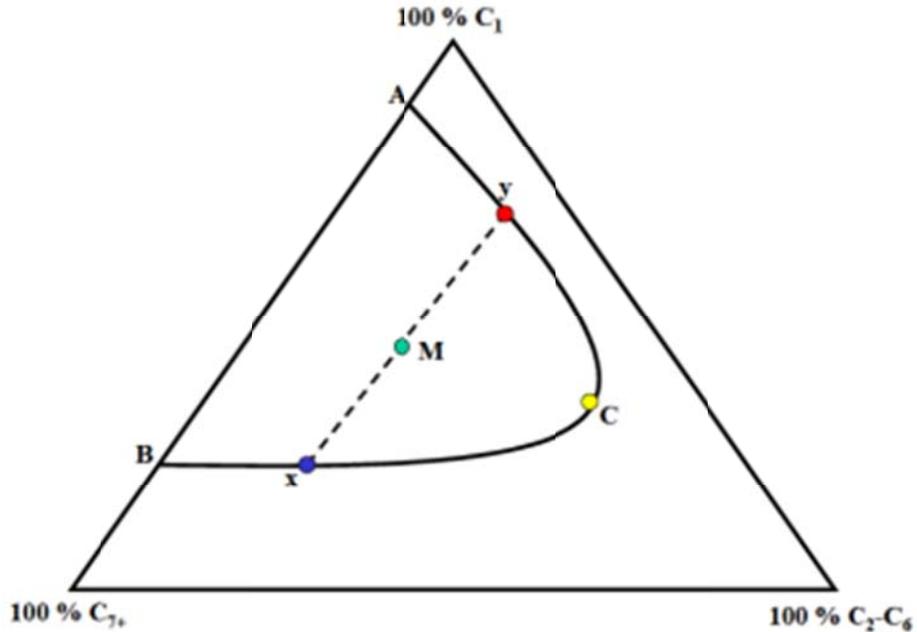


Figura 2.5 Diagrama pseudoternario para representar un fluido de yacimiento.

2.3.2 Análisis o Experimentos PVT

Los experimentos PVT están diseñados para simular las condiciones de explotación del yacimiento y de esta forma poder conocer el comportamiento de fases y composicional del crudo a la temperatura del yacimiento [Hinojosa-Gómez, 2006].

2.3.2.1 Expansión a Composición Constante

El experimento de expansión a composición constante para una muestra de aceite se utiliza para determinar la presión de burbuja, densidad del líquido, compresibilidad isotérmica y el comportamiento volumétrico de las dos fases a presiones menores al punto de burbuja. La temperatura se mantiene constante durante el experimento, ésta es igual a la temperatura del yacimiento. En la figura 2.6 se muestra una representación esquemática del experimento CCE (Constant Composition Expansion, por sus siglas en inglés), en donde a una muestra de fluido de yacimiento se le disminuye la presión en etapas consecutivas en forma arbitraria y se registran los valores de volumen.

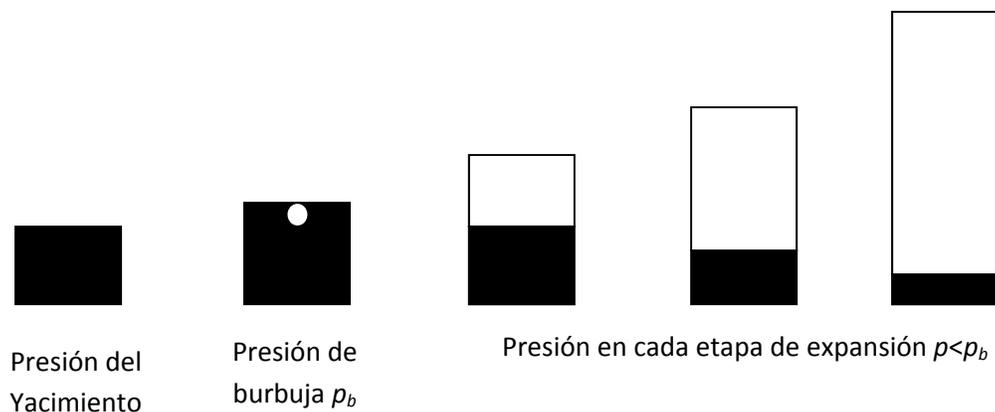


Figura 2.6 Expansión a composición constante.

Una celda se llena con una cantidad conocida de aceite, la muestra inicialmente se encuentra a la presión del yacimiento en una sola fase. Al bajar la presión el aceite se expande, se mide el volumen y la celda se rota para agitar el fluido con el objetivo de evitar una condición metaestable para determinar con mayor precisión el punto de burbuja. Cuando se llega a la presión de burbuja el volumen aumenta significativamente porque el fluido desprende gas aumentando la compresibilidad del sistema, después de este punto al bajar la presión se alcanza el equilibrio de las dos fases en cada etapa de expansión, el volumen total a la presión más baja es aproximadamente 3 o 4 veces el volumen en el punto de burbuja.

De este experimento se obtiene el comportamiento del volumen en función de la presión, los resultados reportados incluyen la presión de burbuja, la densidad o el volumen específico en el punto de burbuja y la compresibilidad de aceite bajosaturado (líquido saturado que se comprime a presiones por encima de la presión de saturación, también se conoce como líquido subenfriado). El volumen se reporta como volumen relativo al volumen en el punto de burbuja, de la siguiente manera:

$$V_{rt} = \frac{V_t}{V_{ob}} \quad (2.3)$$

Donde:

V_{rt} : Volumen relativo

V_t : Volumen total

V_{ob} : Volumen en el punto de burbuja

El volumen de líquido medido a cualquier presión por debajo de la presión de burbuja se puede correlacionar con la función Y definida como:

$$Y = \frac{p_b - p}{p(V_{rt} - 1)} \quad (2.4)$$

Donde:

V_{rt} : Volumen relativo

p_b : Presión de burbuja

p : Presión en cada etapa de expansión

La función Y representa cómo va creciendo el volumen a medida que disminuye la presión, se puede decir que es la diferencia de presiones entre diferencia de volúmenes, todo relacionado a la presión de saturación, esta variable normalmente es parecida a una línea recta.

2.3.2.2 Expansión de Liberación Diferencial

El experimento expansión de liberación diferencial está diseñado para aproximar el proceso de agotamiento en el yacimiento, los resultados son datos PVT que permiten evaluar su comportamiento. En la figura 2.7 se muestra una representación esquemática para el experimento DLE (Differential Liberation Expansion, por sus siglas en inglés), en donde a una muestra de fluido de yacimiento se le disminuye la presión en etapas consecutivas, a partir del punto de burbuja se retira el gas en equilibrio con el aceite y se miden el volumen del líquido y del gas.

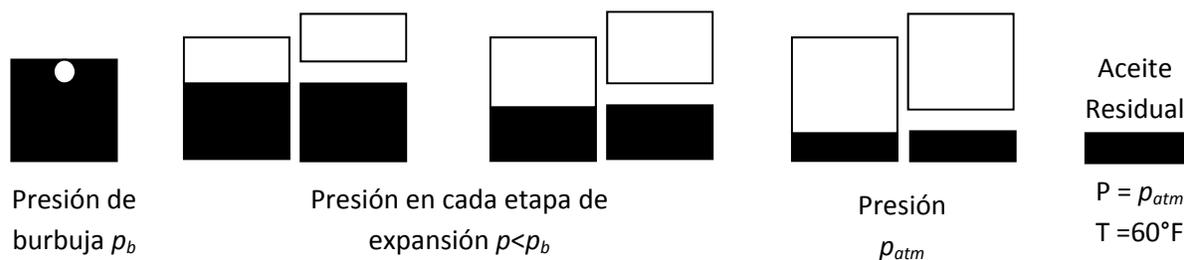


Figura 2.7 Expansión de Liberación Diferencial.

Una celda se llena con una muestra de aceite con una masa conocida a la temperatura de yacimiento y una presión alta para que el fluido se encuentre en una sola fase, la presión se disminuye hasta que se alcanza el punto de burbuja, donde se mide el volumen y se calcula la densidad. En cada etapa de expansión la celda se agita hasta alcanzar el equilibrio, el gas vaporizado se retira y se mide el volumen ΔV_g , los moles Δn_g y la gravedad específica γ_g del gas removido, en este punto disminuye el volumen de aceite conocido como volumen remanente V_o . Este procedimiento se repite hasta la presión atmosférica, donde se miden el volumen de aceite residual V_{or} (volumen de aceite al final del experimento) y la gravedad específica γ_{or} a temperatura estándar (60 °F).

Los resultados reportados incluyen; la relación aceite gas R_{sd} , que indica la cantidad de gas que se libera de una cantidad definida de aceite cuando se reduce la presión; el factor de volumen B_{od} , que relaciona el volumen del aceite contenido en la celda a una presión del experimento con el volumen de aceite residual V_{or} ; la densidad del aceite ρ_o y el factor de compresibilidad del gas Z , todos los valores están referidos a un barril de aceite.

2.4 RECUPERACIÓN MEJORADA DE CRUDO

La recuperación mejorada es la inyección de sustancias que no están presentes en el yacimiento y que modifican el comportamiento de los fluidos residentes (hidrocarburos líquidos, hidrocarburos gaseosos y agua), en este proceso se modifica la interacción de las interfases en el sistema roca-fluidos dentro del yacimiento: gas-líquido, líquido-líquido, líquido-sólido, gas-sólido [Dandekar, 2006].

Las técnicas de Recuperación Mejorada utilizadas se pueden clasificar principalmente en los siguientes procesos [Donaldson, 1989]:

- **Procesos Térmicos.** Involucran la adición de energía térmica al yacimiento con el objetivo principal de disminuir la viscosidad del crudo por efecto de un incremento en la temperatura. Por ejemplo, Inyección de Agua Caliente, Inyección de Vapor, Combustión In situ, entre otros.

- **Procesos Químicos.** Involucran la adición de sustancias químicas, las más utilizadas son álcalis, surfactantes o polímeros, con los objetivos principales de modificar la adherencia del crudo en la roca (mojabilidad) y aumentar la viscosidad del agua de inyección para que el frente de desplazamiento sea más homogéneo.
- **Procesos de Inyección de Gases.** Involucran la adición de gases ligeros, los más utilizados son metano, nitrógeno y dióxido de carbono, como medio de desplazamiento para el crudo además de que algunos tienen la capacidad de solubilizarse en éste (desplazamiento miscible) modificando su viscosidad, cuando no hay una solubilización se produce un efecto favorable de empuje (desplazamiento inmisible).

2.4.1 Procesos de Inyección de Gas

Por medio de la inyección de gases se pueden modificar ciertas propiedades físicas del sistema roca-fluidos del yacimiento, principalmente la tensión interfacial IFT (InterFacial Tension, por sus siglas en inglés), la densidad y la viscosidad del crudo. Estos fenómenos modifican la composición de las fases presentes, en ciertos casos esta modificación de la composición puede resultar desfavorable en la etapa de procesamiento del crudo.

En los procesos de inyección de gases, el fluido desplazante empuja al crudo creando un frente que puede o no ser miscible, en este ámbito se definen dos tipos de procesos a medida que avanza el gas [Nasir, 2009]:

- **Miscibilidad de primer contacto.** El gas se solubilizará completamente en el crudo a una presión por encima de la Presión Mínima de Miscibilidad PMM, que se define como la presión límite en donde existe sólo una fase y a partir de la cual la mezcla se separa en dos fases (presión de saturación).
- **Miscibilidad de contacto múltiple.** El gas no es miscible al inicio, a medida que el gas avanza en el yacimiento se lleva a cabo un proceso de transferencia de masa de componentes entre el crudo y el gas, formando una zona de difusión en donde se aumenta la solubilidad mediante dos mecanismos: la vaporización de

componentes intermedios (C_5-C_6 , principalmente) del crudo hacia el gas, y la condensación de componentes ligeros (C_2-C_4) del gas en el crudo, para lo cual se define al Enriquecimiento Mínimo Miscible EMM como la cantidad mínima de gas necesario para generar miscibilidad en la mezcla, esta cantidad se determina normalmente de forma experimental.

En la figura 2.8 se muestra un esquema del proceso de transferencia de masa que se presenta en la inyección de gases, en la cual se desarrolla miscibilidad por contacto múltiple.

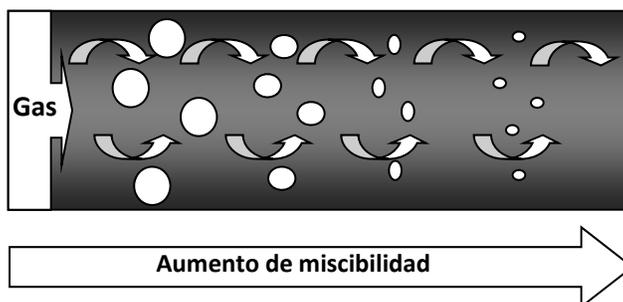


Figura 2.8 Transferencia de masa en el proceso de inyección de gases.

2.4.1.1 Proceso de Desplazamiento por Gas Enriquecido

El crudo del yacimiento, que no es miscible de primer contacto con el gas desplazante, captura componentes ligeros (C_2-C_4) del gas inyectado, para que a través de un proceso dinámico de contactos múltiples se pueda llegar a establecer una zona de miscibilidad entre los fluidos. En el mecanismo condensante se utilizan gases ricos en compuestos que pueden solubilizar en el crudo modificando su composición, de esta forma la inyección de un gas que contiene componentes de bajo peso molecular condensa en el crudo para generar una zona de transición de composiciones de líquido que varían desde la composición del crudo hasta la composición del punto crítico de la mezcla.

En la figura 2.9 se muestra el proceso de desplazamiento por gas condensado. El gas (punto **G**) se contacta con el crudo original (punto **A**) de lo que se obtiene una mezcla líquido-vapor (punto **M₁**), el líquido en equilibrio (punto **X₁**) se contacta con gas fresco (punto **G**) para obtener una nueva mezcla (punto **M₂**) en donde el líquido va capturando

componentes ligeros (puntos X_2 - X_7) hasta que se llega al punto crítico de la mezcla en donde se encontrará sólo en una fase (punto **C**).

Cuando el gas enriquecido entra en contacto con el crudo, los componentes ligeros del gas se solubilizan dentro del aceite disminuyendo su densidad. El gas de equilibrio tiene mayor movilidad que el aceite por lo que se mueve dentro del yacimiento y es reemplazado por gas de inyección fresco, del cual se condensan más componentes ligeros en el crudo disminuyendo aún más su densidad. Este mecanismo continúa hasta que el crudo es lo suficientemente ligero para ser miscible con el gas de inyección, los contactos múltiples del fluido del yacimiento con el gas de inyección desarrollan una zona de transición de las composiciones del líquido a lo largo de la curva de puntos de burbuja [Whitson, 2000].

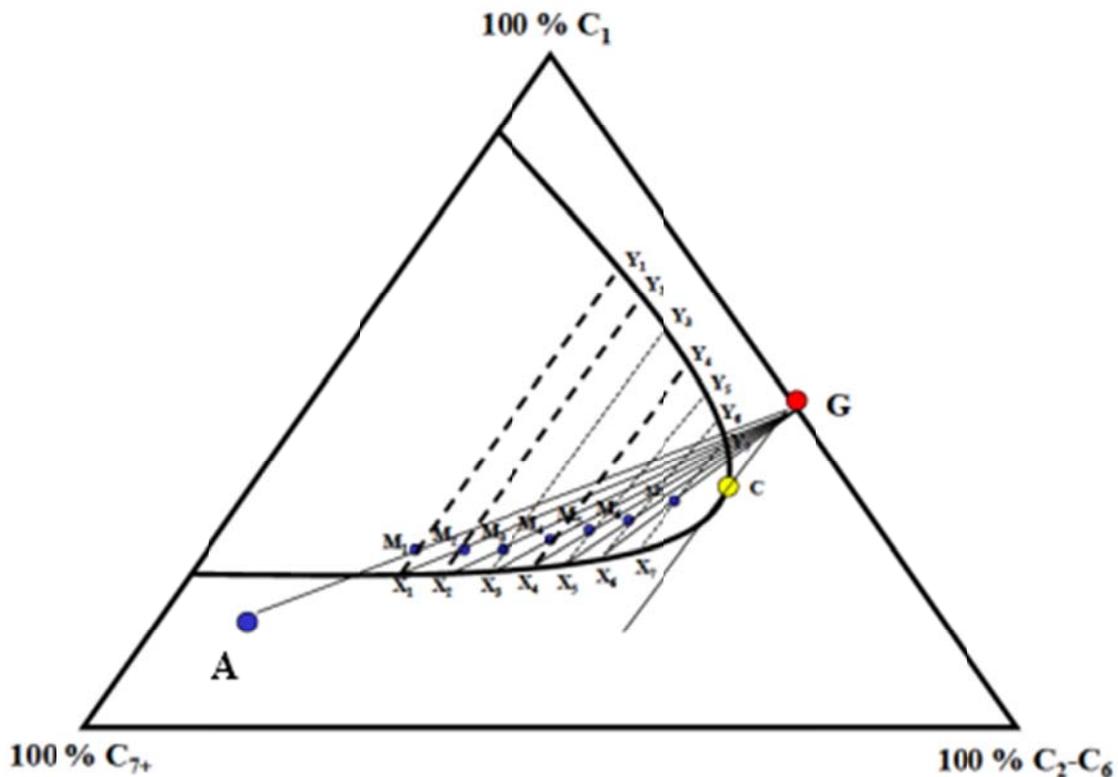


Figura 2.9 Miscibilidad de contacto múltiple. Proceso de Condensación a T y P constantes.

2.4.1.2 Proceso de Desplazamiento por Gas Vaporizante

El gas desplazante que no es miscible de primer contacto con el crudo del yacimiento captura componentes intermedios (C_5-C_6) del crudo original mediante la vaporización de hidrocarburos de peso molecular intermedio del crudo del yacimiento hacia el gas inyectado, de forma tal que se crea una zona de transición entre ambos. En el mecanismo vaporizante el gas ligero pasa a través de un aceite rico en intermedios vaporizándolos, conforme el gas se mueve a través del yacimiento entra en contacto con más crudo y se enriquece de tal manera que el gas se vuelve más rico en intermedios cada vez, hasta que éste se vuelve lo suficientemente rico para ser miscible con el crudo.

En la figura 2.10 se muestra el proceso de desplazamiento por gas vaporizado. El gas (punto **G**) se contacta con el crudo original (punto **A**) de lo que se obtiene una mezcla líquido-vapor (punto **M₁**), el vapor en equilibrio (punto **Y₁**) se contacta con crudo fresco (punto **A**) para obtener una nueva mezcla (punto **M₂**) en donde el vapor va capturando componentes más pesados (puntos **Y₂-Y₇**) hasta que se llega al punto crítico de la mezcla (punto **C**) en donde se encontrará en una sola fase.

Dado que el gas de inyección y el crudo no son miscibles en el primer contacto, se produce una mezcla que estará en equilibrio líquido-vapor en un punto del yacimiento. La inyección de gas subsecuente dentro del yacimiento obliga al primer lote de gas después del primer contacto a ir más adentro del yacimiento, en ese punto se alcanza una mezcla con una nueva composición con su correspondiente equilibrio líquido-vapor. Los contactos múltiples que se presentan en partes más profundas del yacimiento entre el gas de inyección y el crudo hacen que la composición del gas en equilibrio varíe a lo largo de la curva de puntos de rocío hasta que se alcanza el punto crítico donde la mezcla es completamente miscible [Whitson, 2000].

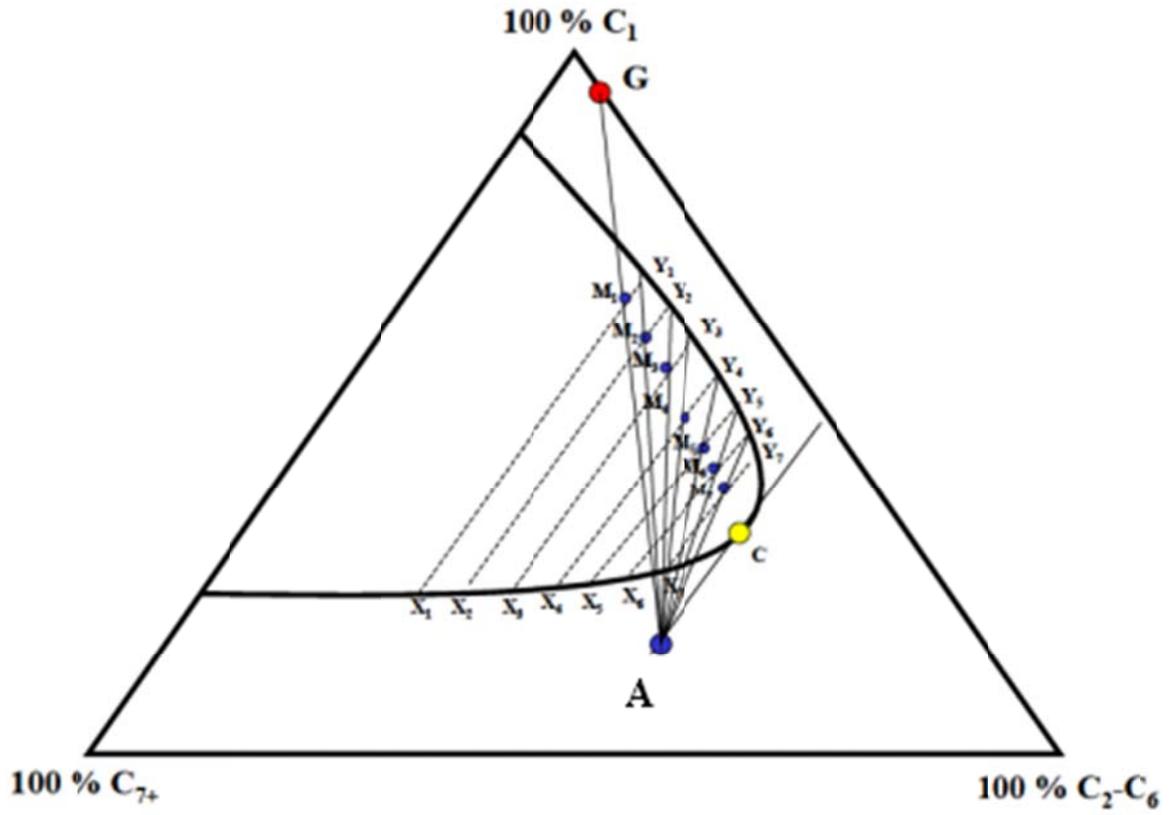


Figura 2.10 Miscibilidad de contacto múltiple. Proceso de Vaporización a T y P constantes.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PESADA C₇₊

Para que una ecuación de estado pueda predecir el comportamiento de fases y las propiedades de los fluidos de yacimiento, es necesario conocer las propiedades críticas y el factor acéntrico de cada uno de los componentes presentes en la mezcla, sin embargo, éstas no se conocen para componentes más pesados que el C₃₆. Para representar la multitud de compuestos presentes en la fracción pesada del crudo se realiza una caracterización aproximada con métodos experimentales y matemáticos [Whitson, 2000].

La caracterización de la fracción pesada C₇₊ (compuestos que destilan a temperatura igual o mayor a la del n-heptano) se realiza en tres etapas:

- Dividir a la fracción pesada en fracciones con composiciones molares conocidas, estas fracciones son los pseudocomponentes de la fracción C₇₊.
- Definir el peso molecular, la gravedad específica y la temperatura de ebullición de cada pseudocomponente.
- Estimar las propiedades críticas T_c, P_c, V_c, el factor acéntrico ω de cada pseudocomponente.

3.1.1 Distribución Molar

Una distribución molar es la relación entre la fracción mol y el peso molecular, sin embargo, no existe una relación única entre las dos variables. Existen diversos modelos para la distribución molar, un modelo general que ha sido aplicado para describir dicha distribución es el modelo de la Distribución Gamma de tres parámetros [Whitson, 1989].

La función de densidad de probabilidad gamma se puede calcular de la siguiente forma:

$$p(M) = \frac{(M-\eta)^{\alpha-1} e^{-\frac{(M-\eta)}{\beta}}}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \quad (3.1)$$

Donde M es el peso molecular y $\Gamma(\alpha)$ es la función gamma, β se puede calcular con la siguiente expresión:

$$\beta = \frac{M_{C_{7+}} - \eta}{\alpha} \quad (3.2)$$

Los tres parámetros de la función gamma son $M_{C_{7+}}$, α y η ; donde $M_{C_{7+}}$ es el peso molecular promedio de la fracción pesada, el parámetro α determina la forma de la distribución y η puede ser interpretado como el peso molecular mínimo encontrado en la fracción C_{7+} . El valor recomendado del parámetro η de la función de probabilidad gamma es 90, para el parámetro α se realiza un ajuste con datos experimentales. En la figura 3.1 se puede observar la forma de la distribución en función del valor de α , en esta gráfica se maneja un incremento de 1 para el peso molecular, lo que considera que el crecimiento de los hidrocarburos de la fracción se realiza con base a la adición de un átomo de hidrógeno.

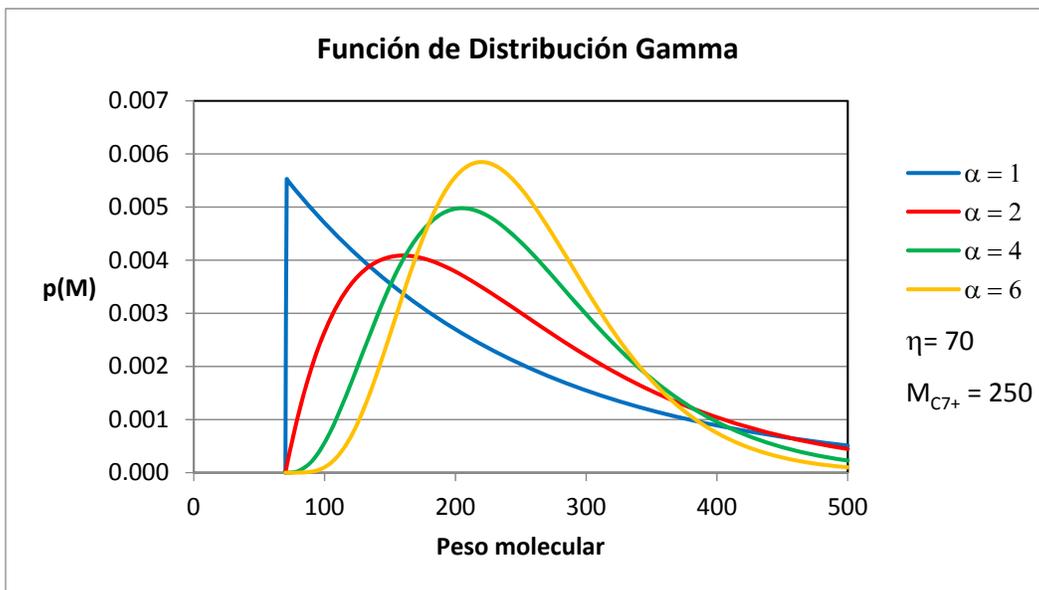


Figura 3.1 Función de Distribución Gamma.

3.1.2 Estimación de la Composición de la Fracción C_{7+}

La estimación de la composición de la fracción pesada se llevó a cabo por dos métodos principales, el método de Intervalos y el método de cuadratura Gaussiana.

3.1.2.1 Método de Intervalos

Por definición el área bajo la curva de la función de distribución gamma tiene el valor de uno, por tal razón está asociada a la fracción mol.

$$\int_{\eta}^{\infty} p(M)dM = 1 \quad (3.3)$$

La función de distribución gamma se aplica a la caracterización de la fracción pesada C₇₊ al dividir el área bajo la curva de la distribución en un determinado número de secciones llamadas pseudocomponentes. En la figura 3.2 se muestra una representación para la división en fracciones de peso molecular constante.

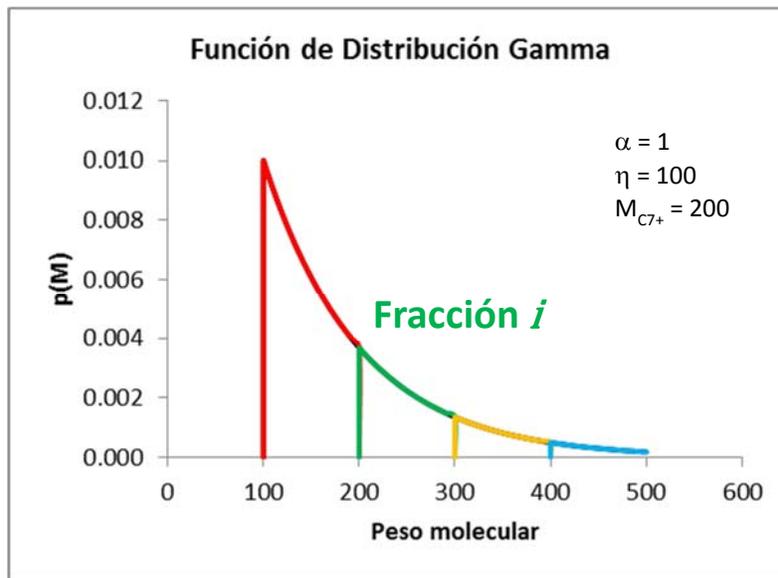


Figura 3.2 División de la fracción pesada en pseudocomponentes.

Los límites superior e inferior de los intervalos se escriben entonces como:

$$\Delta M = M_{bi} - M_{bi-1} \quad (3.4)$$

El área asociada a una fracción M_{bi} se relaciona con la función de probabilidad como se muestra en la figura 3.3, la cual se puede calcular de la forma:

$$\text{Área} = P_0(M_{bi}) \quad (3.5)$$

CAPÍTULO 3. METODOOGÍA

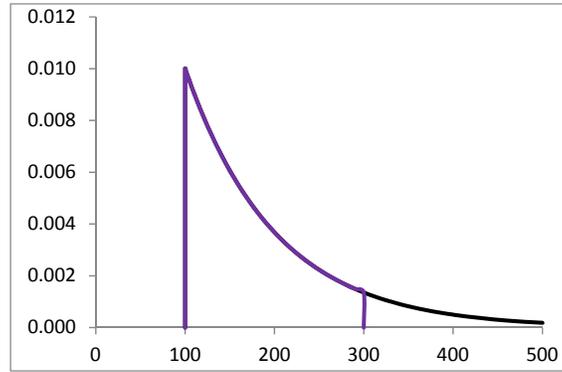


Figura 3.3 Área asociada con la fracción M_{bi} .

El área asociada a la fracción anterior M_{bi-1} se relaciona con la función de probabilidad como se muestra en la figura 3.4, la cual se puede calcular de la forma:

$$\text{Área} = P_0(M_{bi-1}) \quad (3.6)$$

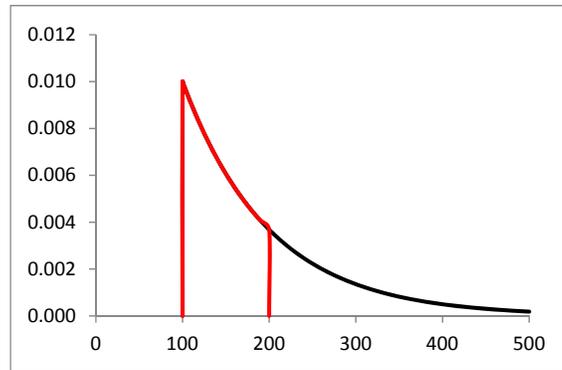


Figura 3.4 Área asociada con la fracción M_{bi-1} .

En la figura 3.5 se muestra el área de la fracción de interés, la cual se calcula como la resta de las áreas antes descritas para obtener el área asociada a la fracción i de la forma:

$$\text{Área} = P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1}) \quad (3.7)$$

El área asociada a la fracción i se relaciona con la fracción mol de la sección i con respecto a toda la fracción pesada, por lo que se puede escribir como una fracción normalizada de la forma:

$$\text{Área} = \frac{z_i}{z_{C7+}} \quad (3.8)$$

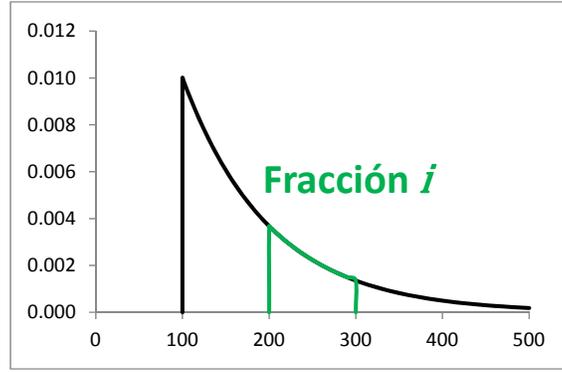


Figura 3.5 Área asociada con la fracción i .

Si el área desde M_{bi-1} hasta el peso molecular M_{bi} se calcula con la diferencia de las probabilidades de cada intervalo entonces la fracción Z_i de la sección i puede ser escrita como:

$$z_i = z_{C7+} [P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})] \quad (3.9)$$

En donde el área de la sección asociada a un pseudocomponente es la fracción mol normalizada a la fracción pesada. El peso molecular promedio puede ser calculado para el mismo intervalo como:

$$M_i = \eta + \alpha\beta \frac{[P_1(M_{bi}) - P_1(M_{bi-1})]}{[P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})]} \quad (3.10)$$

Dónde:

$$P_0 = QS \quad (3.11)$$

$$P_1 = Q \left(S - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (3.12)$$

Los parámetros Q y S se calculan de la siguiente forma:

$$Q = \frac{e^{(-y)}y^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \quad (3.13)$$

$$S = \sum_{j=0}^{\infty} y^j \left[\prod_{k=0}^j (\alpha + k) \right]^{-1} \quad (3.14)$$

En donde y está dado por:

$$y = \frac{Mb - \eta}{\beta} \quad (3.15)$$

En este trabajo, se manejaron 30 términos para la suma de la ecuación 3.14.

Cuando se selecciona el número de pseudocomponentes N , las ecuaciones (3.7) a (3.15) se aplican para los primeros $N - 1$ componentes y el último es calculado de tal forma que M_N y Z_N cumplan con las siguientes restricciones del balance de materia:

$$z_{C7+} = \sum_{j=1}^N z_j \quad (3.16)$$

$$z_{C7+} M_{C7+} = \sum_{j=1}^N z_j M_j \quad (3.17)$$

3.1.2.2 Método de Cuadratura Gaussiana

Cuadratura Gaussiana es un método para integrar numéricamente, la integración de la función de distribución gamma se realiza por medio de puntos de cuadratura, estos puntos están relacionados con los pesos moleculares y la fracción mol de los pseudocomponentes. En la figura 3.6 se muestra una representación del método en donde a diferencia del anterior los intervalos no tienen peso molecular constante, sino que están representados por funciones Gaussianas.

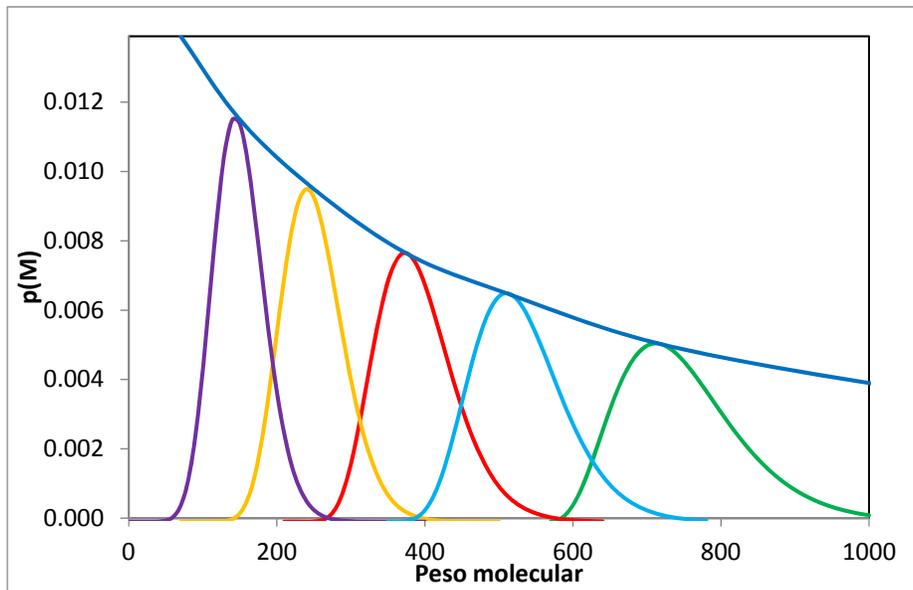


Figura 3.6 Distribución de los pseudocomponentes por cuadratura Gaussiana.

Los valores de cuadratura se obtienen resolviendo las integrales de Gauss, éstos se encuentran reportados en la literatura, para lo cual se debe especificar el número de pseudocomponentes (N), ya que éste determina los valores de la Cuadratura Gaussiana X_i y W_i [Abramowitz, 1972].

- X_i las abscisas definen el peso molecular del pseudocomponente i .
- W_i los factores de peso definen la fracción mol del pseudocomponente i .

Donde $i = 1, 2, 3...N$

Es necesario determinar el peso molecular más grande encontrado en la última fracción M_N de tal forma que se puedan calcular los parámetros β^* y δ :

$$\beta^* = \frac{M_N - \eta}{X_N} \quad (3.18)$$

$$\delta = \exp\left(\frac{\alpha\beta^*}{M_{C7+} - \eta} - 1\right) \quad (3.19)$$

A partir de los parámetros anteriores se calcula la fracción mol y el peso molecular de cada pseudocomponente:

$$z_i = z_{C7+} \left[W_i \frac{X_i^{\alpha-1} (1 + \ln\delta)^\alpha}{\Gamma(\alpha) \delta^{X_i}} \right] \quad (3.20)$$

$$M_i = \eta + \beta^* X_i \quad (3.21)$$

Para cumplir con el balance de materia se requiere modificar el peso molecular máximo M_N para que el cálculo del peso molecular promedio de la fracción pesada M_{C7+} sea igual al valor experimental, lo que se corrobora con la expresión 3.17 en donde la sumatoria del producto de las fracciones mol y el peso molecular de cada pseudocomponente es igual al producto de la fracción mol y el peso molecular de la fracción pesada.

La caracterización de la fracción pesada del fluido de yacimiento es uno de los requerimientos para conocer el comportamiento del crudo en diferentes procesos a los que es sometido para su recuperación, por ende, todos los cálculos composicionales están determinados por esta ésta.

En simulación numérica de yacimientos es deseable que el número de pseudocomponentes en los cuales se descompone la fracción pesada sea el menor posible para evitar altos consumos de tiempo de cómputo. Cuando el número de pseudocomponentes es muy pequeño el método de cuadratura gaussiana es menos preciso que el método de intervalos, sin embargo, cuando no existe restricción en el número de pseudocomponentes el método de cuadratura gaussiana resulta más conveniente. Los resultados se validan contra información experimental para determinar el valor de los parámetros que mejor representen a la muestra que se está estudiando, independientemente del método que se utilice.

3.1.3 Estimación de las Propiedades de Inspección y Propiedades Críticas

Las propiedades que reflejan la naturaleza química de las fracciones de petróleo son: el peso molecular, la densidad y el punto de ebullición, a estas propiedades se les conoce como propiedades de inspección.

Para la estimación de propiedades de inspección y de las propiedades críticas de las fracciones de petróleo existe una amplia gama de correlaciones propuestas por diversos autores. Para representar con mayor fidelidad las propiedades de crudos mexicanos se utilizaron las correlaciones mostradas en la tabla 3.1 [Rocha-Jiménez, 2013].

Tabla 3.1 Correlaciones recomendadas para crudos mexicanos.

γ	$T_b [R]$	$T_c [R]$	$p_c [psia]$	$v_c [ft^3/lbmol]$	ω
Sørense	Sørense	Kesler-Lee	Kesler-Lee	Riazi-Daubert	Lee-Kesler

- ✓ Para la gravedad específica γ se utilizó la siguiente expresión:

$$\gamma_i = 0.2855 + C_f(M_i - 66)^{0.13} \quad (3.22)$$

El factor de aromaticidad de Sørense C_f típicamente tiene valores entre 0.27 y 0.31 dependiendo de la naturaleza del crudo, valores cercanos a 0.27 es característica de un crudo parafínico y valores cercanos a 0.31 de un crudo aromático [Sørense, 1989].

El valor de la gravedad específica calculada debe ser igual que el valor experimental para la fracción pesada, para asegurar lo anterior se debe cumplir con la siguiente restricción:

$$\gamma_{C7+} = \frac{z_{C7+}M_{C7+}}{\sum_{i=1}^N \frac{z_i M_i}{\gamma_i}} \quad (3.23)$$

- ✓ Para la temperatura de ebullición T_b [=] R se utilizó la siguiente expresión [Søreide, 1989]:

$$T_b = 1928.3 - 1.695 \cdot 10^5 M^{-0.03522} \gamma^{3.266} \exp(-4.922 \cdot 10^{-3} M - 4.7685 \gamma + 3.462 \cdot 10^{-3} M \gamma) \quad (3.24)$$

- ✓ Para la temperatura crítica T_c [=] R se utilizó la siguiente expresión [Kesler-Lee, 1976]:

$$T_c = 341.7 + 811\gamma + (0.4244 + 0.1174\gamma)T_b + (0.4669 - 3.2623\gamma) \cdot 10^5 T_b^{-1} \quad (3.25)$$

- ✓ Para la presión crítica p_c [=] psia se utilizó la siguiente expresión [Kesler-Lee, 1976]:

$$\ln(p_c) = 8.3634 - \frac{0.056}{\gamma} - \left[\left(0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2} \right) \cdot 10^{-3} \right] T_b + \left[\left(1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2} \right) \cdot 10^{-7} \right] T_b^2 - \left[\left(0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma^2} \right) \cdot 10^{-10} \right] T_b^3 \quad (3.26)$$

- ✓ Para el volumen crítico molar v_c [=] ft³/lbmol se utilizó la siguiente expresión [Riazi-Daubert, 1980]:

$$v_c = 7.0434 \cdot 10^{-7} T_b^{2.3829} \cdot \gamma^{-1.683} \quad (3.27)$$

- ✓ Para el cálculo del factor acéntrico se toma en cuenta el valor de la temperatura de ebullición reducida $T_{br} = T_b/T_c$ [Lee-Kesler, 1975]:

- Para $T_{br} < 0.8$:

$$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{p_c}{14.7}\right) + A + B \frac{1}{T_{br}} + C \cdot \ln(T_{br}) + D \cdot T_{br}^6}{E + F \frac{1}{T_{br}} + G \cdot \ln(T_{br}) + H \cdot T_{br}^6} \quad (3.28)$$

Donde:

A = -5.92714	C = 1.28862	E = 15.2518	G = -13.4721
B = 6.09648	D = -0.169347	F = -15.6875	H = 0.43577

- Para $T_{br} > 0.8$:

$$\omega = -7.904 + 0.1352K_w - 0.007465K_w^2 + 8.359T_{br} + (1.408 - 0.01063K_w) \frac{1}{T_{br}} \quad (3.29)$$

Donde K_w es el factor de Watson y se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\gamma_i = 6.0108(M_i^{0.17947}) + K_w^{-1.18241} \quad (3.30)$$

El valor de K_w varía aproximadamente de 8.5 a 13.5 dependiendo de la naturaleza del crudo, para compuestos parafínicos de 12.5 a 13.5, para compuestos nafténicos de 11 a 12.5 y para compuestos aromáticos de 8.5 a 11 [Watson, 1935].

3.2 MODELO TERMODINÁMICO

Las condiciones necesarias para que dos fases (α y β) se encuentren en equilibrio son: que sus temperaturas sean iguales (equilibrio térmico), que sus presiones totales sean iguales (equilibrio mecánico), que el potencial químico de cada componente en ambas fases sea el mismo (equilibrio físico). Esta relación se cumple para todos los componentes i presentes en las dos fases por lo que se tendrán N_c ecuaciones de equilibrio, $i = 1 \dots N_c$.

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta \quad (3.31)$$

Siendo:

$$\hat{\mu}_i = \hat{\mu}_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ} \quad (3.32)$$

De la definición de fugacidad se puede observar que para que se cumpla con la ecuación 3.31 también se cumple:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (3.33)$$

El comportamiento de fases en sistemas multicomponentes sigue la regla de las fases de Gibbs, en la que se refiere que el número de variables de estado necesarias para describir el equilibrio termodinámico en un sistema de N_c componentes con N_f fases presentes es igual a $G_L = N_c - N_f + 2$, para problemas en donde sólo intervienen variables intensivas, es decir, T, P y composición de cada fase presente. *e.g.* puntos de burbuja o de rocío.

En problemas donde se quiere conocer la cantidad de cada fase presente es necesario incluir el balance de materia, estos problemas se conocen como *Flash*. Para sistemas de equilibrio Líquido-Vapor las variables extensivas son la cantidad en la alimentación F, vapor producido V, líquido producido L, todas en base molar, además de las variables intensivas T, P y sus respectivas composiciones z_i , y_i , x_i , en fracción mol.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

El número de variables necesarias para poder resolver estos sistemas es $N_c + 2$, además si el problema *Flash* involucra otras variables será necesario incluir los balances de energía y/o de entropía para resolver el problema de equilibrio. A continuación, se presentan las ecuaciones de balance de materia:

$$F = L + V \quad (3.34)$$

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i \quad (3.35)$$

Para estas ecuaciones se tienen N_c ecuaciones independientes. Además de la ecuación de balance de energía el cual se presenta a continuación:

$$Fh_F + Q = Lh_L + Vh_V \quad (3.36)$$

La metodología de solución del problema *Flash* donde se especifican T y P , implica la solución de las ecuaciones de equilibrio junto con las ecuaciones del balance de materia. El método de Rachford-Rice simplifica el problema a la solución de una ecuación con una incógnita (V/F), ésta es:

$$\sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{(K_i-1)Z_i}{1+\frac{V}{F}(K_i-1)} \right) = 0 \quad (3.37)$$

La relación de equilibrio entre fases se define como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\widehat{\phi}_i^L}{\widehat{\phi}_i^V} \quad (3.38)$$

siendo y_i y x_i las fracciones molares del componente i en cada una de las dos fases en equilibrio, y_i corresponde a la fase ligera (vapor) y x_i a la fase pesada (líquido). Las relaciones de equilibrio representan la razón de vaporización del componente por lo que cuando se tiene un componente volátil se tendrá una relación de equilibrio mayor a uno, en el caso de un componente poco volátil se tendrá una relación de equilibrio menor a uno. Para que exista una separación de fases líquido-vapor se debe tener por lo menos un componente i que presente una K_i menor que uno y otro componente j que presente una K_j mayor que uno. Si todas las relaciones de equilibrio son menores que uno la mezcla permanece en fase líquida, si todas son mayores que uno la mezcla permanecerá en fase vapor.

La solución del problema Flash consiste en encontrar el valor de V/F y la composición del líquido y del vapor que satisfacen las ecuaciones 3.37 y 3.38. Para determinar tales valores se realizan algoritmos iterativos, con métodos numéricos asociados a rutinas robustas que sean capaces de realizar los cálculos necesarios para mezclas multicomponentes.

3.2.1 Ecuación de Estado Cúbica

Para determinar el comportamiento de fases fluidas y calcular la composición en el equilibrio de una mezcla multicomponente a condiciones específicas de temperatura y presión se requiere un modelo termodinámico que pueda describir de manera confiable el sistema en estudio. Las ecuaciones de estado cúbicas son uno de los modelos más utilizados por varias razones, la principal es que la ecuación cúbica tiene solución analítica por lo que al determinar las raíces se puede representar tanto a la fase líquida como a la fase vapor de la mezcla.

Las ecuaciones de estado cúbicas han recibido amplia aceptación en la industria petrolera debido a su capacidad de predecir el comportamiento de fases de sistemas a diferentes presiones, los modelos que normalmente se emplean son modificaciones hechas a la ecuación de van der Waals. En la actualidad, existe una gran cantidad de ecuaciones de este tipo reportadas en la literatura; sin embargo, una de las más utilizadas en Simulación Numérica de Yacimientos es la ecuación de Peng-Robinson PR.

La ecuación de estado de Peng-Robinson es muy eficaz para representar los sistemas de petróleo, lo que la hace adecuada para este estudio porque tiene la capacidad de predecir el comportamiento del fluido en condiciones de operación para la extracción de un yacimiento. La forma explícita de la ecuación PR es [Peng-Robinson, 1976]:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (3.39)$$

donde las constantes a y b para componentes puros están relacionadas a las propiedades críticas, de la siguiente forma:

$$a = 0.457235 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \alpha(T_r) \quad (3.40)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{p_c} \quad (3.41)$$

$\alpha(T_r)$ es expresada en términos del factor acéntrico ω como:

$$\alpha(T_r) = \left[1 + (0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2) (1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \quad (3.42)$$

Para componentes más pesados se recomienda utilizar la modificación de $\alpha(T_r)$ para valores de $\omega > 0.49$ de la forma [Peng-Robinson, 1979]:

$$\alpha(T_r) = \left[1 + (0.379642 + 1.48503\omega - 0.164423\omega^2 + 0.016666\omega^3) (1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \quad (3.43)$$

La ecuación de estado incluye dos factores: el término a tiene que ver con la interacción de las moléculas asociadas a las fuerzas de atracción y el término b tiene que ver con el tamaño de las moléculas que tiene consecuencias en las fuerzas repulsivas. Estos términos están definidos de acuerdo con las propiedades de componente puro; presión crítica, temperatura crítica y factor acéntrico. Para mezclas es necesaria una regla de combinación que depende de la composición de cada fase en equilibrio, de esta forma se pueden calcular las constantes a y b de la mezcla.

La ponderación del término b que depende de las propiedades críticas de todos los componentes está multiplicando un factor de peso que depende de la fracción mol de cada componente, es decir que toma en cuenta el volumen excluido por las moléculas. El término a toma en cuenta la interacción entre dos moléculas cualquiera, la i y la j . Esta interacción se puede modelar con una media geométrica, es decir la probabilidad de interacción de las moléculas está directamente relacionada con la fracción mol porque depende de la cantidad de moléculas presentes, la suma de todas esas interacciones representa la probabilidad simultánea de todas las interacciones.

Para mezclas, las constantes a y b son calculadas utilizando reglas de mezclado, en este trabajo se utiliza la regla de mezclado de van der Waals:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (3.44)$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (3.45)$$

donde el término a_{ij} es definido como:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j} \quad k_{ij} = k_{ji} ; \quad k_{ii} = 0 \quad (3.46)$$

siendo k_{ij} un parámetro de interacción ajustable que caracteriza al sistema binario formado por los componentes i y j . En este parámetro no importa el orden de los índices porque la interacción entre moléculas depende de la naturaleza de éstas, razón por la cual se representa con una matriz simétrica, es decir que se tendrá un parámetro para cada pareja de componentes. Para el parámetro k_{ij} cuando i y j son iguales se describe el comportamiento del componente puro, es decir k_{ij} igual a uno.

En términos del factor de compresibilidad, la ecuación (3.39) puede escribirse de la siguiente forma:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.47)$$

Donde: $Z = pv/(RT) \quad (3.48)$

$$A = ap/(RT)^2 \quad (3.49)$$

$$B = bp/(RT) \quad (3.50)$$

La expresión para el coeficiente de fugacidad para el componente i en la mezcla es la siguiente:

$$RT \ln \hat{\phi}_i = \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right) - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln Z \quad i = 1, \dots, N \quad (3.51)$$

Introduciendo la ecuación 3.39 en la expresión 3.51, se obtiene una expresión para el cálculo del coeficiente de fugacidad:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N x_j A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left(\frac{Z+B(1+\sqrt{2})}{Z+B(1-\sqrt{2})} \right) \quad (3.52)$$

Un modelo termodinámico aceptable es aquel que posee un número reducido de parámetros de ajuste, y estos parámetros deben tener la cualidad de exigirle al modelo la reproducción de distintos comportamientos físicos en un rango de variación acotado para el propio parámetro. En el caso de la ecuación de estado cúbica, en particular el parámetro

k_{ij} de la ecuación 3.46, debe ser obtenido mediante un ajuste del comportamiento de la ecuación contra valores experimentales. Los valores de este parámetro deben ser coherentes con el fenómeno físico. Se han reportado en la literatura cierto número de correlaciones empíricas que asocian el valor del parámetro de ajuste con características moleculares en el contexto de un teorema de estados correspondientes. Esto es muy útil cuando se tienen compuestos o pseudocomponentes para los cuales no existe información experimental de equilibrio líquido-vapor y de esta forma se puede obtener una estimación bastante razonable para este tipo de parámetros.

3.2.1.1 Estimación y Ajuste de Parámetros de Interacción Binaria.

En este trabajo se utiliza el modelo de Chueh-Pratznitz para estimar los parámetros de interacción binaria. Este modelo se fundamenta en que las interacciones moleculares se asocian al volumen, para componentes no polares. Para ponerlo en un contexto de estados correspondientes el atributo que se usa es el volumen crítico, que es una función del diámetro molecular, por lo tanto, la relación de volúmenes críticos representa la proporción del tamaño de las moléculas. Esta correlación es la siguiente:

$$k_{ij} = \vartheta \left[1 - \left(\frac{2(v_{ci}^{1/3} v_{cj}^{1/3})^{1/2}}{v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}} \right)^{\theta} \right] \quad (3.53)$$

Donde se recomiendan los valores de $\vartheta = 0.18$ y $\theta = 6$ [Chueh-Pratznitz, 1968].

Para mejorar la predicción de las propiedades de la mezcla, el ajuste se realizó contra datos experimentales de presión de saturación. Los casos en los que fue necesario realizar este tipo de ajuste fue en las interacciones entre componentes que tienen mayor diferencia de tamaño molecular, en particular la interacción del metano con los pseudocomponentes que representan a la fracción pesada del crudo. Si se aumenta el valor de k_{ij} el metano tiende a ser menos soluble en la fase líquida, lo que implica una mayor volatilidad de los componentes ligeros y que se eleve la presión de saturación de la mezcla. Por otro lado, si el valor de k_{ij} es negativa, la presión de saturación es menor, de esta forma se puede ajustar la presión de saturación ajustando el parámetro de interacción binaria k_{ij} .

La relación gas-aceite (RGA o GOR) depende del equilibrio Líquido-Vapor, por lo tanto, está determinado por la capacidad de la ecuación de estado para predecir el cálculo Flash. Los componentes pesados son afines al líquido, y por tanto se encuentran en mayor proporción en el líquido residual, los componentes ligeros tienen afinidad por la fase vapor. La liberación del gas de la mezcla puede ser modulada mediante el parámetro k_{ij} , para la liberación de gas se toman en cuenta los componentes mayoritarios, los componentes se vaporizan en diferente proporción desde el C₂ al C₆ porque su cantidad depende del tipo de yacimiento. El ajuste de la relación gas-aceite para la liberación del gas utiliza el parámetro binario de los otros componentes más volátiles desde el C₂ al C₆ con los pseudocomponentes. Por medio del ajuste de k_{ij} se representa el comportamiento volumétrico del gas, la presión de saturación cuando hay dos fases y la cantidad de gas presente.

3.2.3 Propiedades Características

Las propiedades características utilizadas para conocer la naturaleza y el comportamiento de transporte del crudo son densidad y viscosidad respectivamente.

3.2.3.1 Densidad de Líquidos Saturados por Estados Correspondientes (COSTALD)

Los volúmenes de líquido saturado se obtienen utilizando la ecuación de estados correspondientes desarrollada por Hankinson y Thompson que relaciona explícitamente el volumen de líquido de un componente puro con su temperatura reducida y un segundo parámetro denominado volumen característico v_m^* . [Hankinson-Thompson, 1979]:

$$\frac{1}{\rho_b} = v_m^* v_R^{(0)} \left(1 - \omega_m v_R^{(\delta)} \right) \quad (3.54)$$

Donde: ρ_b [=] lbmol/ft³, v_m^* [=] ft³/lbmol

$$\omega_m = \sum_{i=1}^n x_i \omega_i \quad (3.55)$$

$$v_m^* = \left(\frac{1}{4} \right) \left[\sum_{i=1}^n x_i v_i^* + 3 \left(\sum_{i=1}^n x_i v_i^{*2/3} \right) \left(\sum_{i=1}^n x_i v_i^{*1/3} \right) \right] \quad (3.56)$$

$$v_R^{(0)} = 1 + a(1 - T_r)^{1/3} + b(1 - T_r)^{2/3} + c(1 - T_r) + d(1 - T_r)^{4/3} \quad (3.57)$$

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

$$v_R^{(\delta)} = \frac{(e + fT_r + gT_r^2 + hT_r^3)}{(T_r - 1.00001)} \quad (3.58)$$

Donde:

$$\begin{array}{llll} a = -1.52816 & b = 1.43907 & c = -0.81446 & d = 0.190454 \\ e = -0.296123 & f = 0.386914 & g = -0.0427258 & h = -0.0480645 \end{array}$$

Donde los valores v_i^* [=] ft³/lbmol de componente puro se encuentran reportados en tablas [API, 1997] y T_r [=] R es la temperatura reducida calculada a partir de la temperatura crítica de la mezcla T_{mc} de la forma:

$$T_r = \frac{T}{T_{mc}} \quad (3.59)$$

$$T_{mc} = \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j v_{ij}^* T_{cij} \right) / v_m^* \quad (3.60)$$

$$v_{ij}^* T_{cij} = \left(v_i^* T_{ci} v_j^* T_{cj} \right)^{1/2} \quad (3.61)$$

Dada una densidad aparente, las densidades del pseudocomponente se ajustan de manera que para mezclas multicomponentes:

$$\rho = \frac{1.0}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\rho_i}} \quad (3.62)$$

El volumen característico para cada pseudocomponente se calcula utilizando las densidades ajustadas y las propiedades físicas. Los volúmenes característicos calculados se ajustan de tal manera que la densidad aparente calculada a partir de la ecuación de COSTALD coincide con la densidad calculada utilizando la ecuación anterior. Esto asegura que un volumen dado de fluido contenga la misma masa si se calcula con la suma de las densidades de los componentes o la ecuación de COSTALD.

Aunque el método COSTALD se desarrolló para densidades de líquidos saturados, se puede aplicar a densidades de líquidos subenfriados, es decir, a presiones mayores que la presión de saturación, utilizando el factor de corrección de Chueh y Prausnitz para fluidos comprimidos [Chueh-Prausnitz, 1969].

Corrección por presión para líquidos subenfriados de Chueh-Prausnitz:

$$\log \rho = \log \rho_b + \frac{1}{n} \log [1 + n\beta_s(p - p_b)] \quad (3.63)$$

Donde: ρ [=] lbmol/ft³, ρ_b [=] lbmol/ft³, p [=] psia, p_b [=] psia, n es una constante empírica cuyo valor se recomienda de 7 o 9 y β_s es la compresibilidad del líquido saturado que sólo depende de la temperatura de la forma:

$$\frac{R\beta_s T_c}{v_c} = [1 - 0.89\omega^{1/2}] [\exp(6.9547 - 76.2853T_r + 191.3060T_r^2 - 203.5472T_r^3 + 82.7631T_r^4)] \quad (3.64)$$

Donde: T_c [=]R, v_c [=] ft³/lbmol

3.2.3.2 Viscosidad Cinemática de Fracciones Líquidas de Petróleo para Mezclas de Hidrocarburos Pesados

El método Twu se utiliza para predecir las viscosidades de los líquidos de hidrocarburos más pesados (NBP>155°F). El modelo Twu también se basa en los principios de los estados correspondientes, pero ha implementado una correlación de viscosidad para los n-alcenos como su fluido de referencia [Twu, 1985]. Conociendo la temperatura de ebullición normal T_b y la gravedad específica SG se calcula la viscosidad a dos temperaturas v_1, v_2 (T_1, T_2) a partir de viscosidades de referencia del n-alceno v_1^o y v_2^o .

Viscosidad a temperatura T_2 (210°F):

$$\ln(v_2 + 450/T_b) = \ln(v_2^o + 450/T_b) \left(\frac{1+2f_2}{1-2f_2} \right)^2 \quad (3.65)$$

$$f_2 = |x| \Delta SG - 21.1141 \Delta SG^2 / T_b^{1/2} \quad (3.66)$$

$$|x| = |1.99873 - 56.7394/T_b^{1/2}| \quad (3.67)$$

Viscosidad a temperatura T_1 (100°F):

$$\ln(v_1 + 450/T_b) = \ln(v_1^o + 450/T_b) \left(\frac{1+2f_1}{1-2f_1} \right)^2 \quad (3.68)$$

$$f_1 = 1.33932|x| \Delta SG - 21.1141 \Delta SG^2 / T_b^{1/2} \quad (3.69)$$

Para fracciones de petróleo:

$$\Delta SG = SG - SG^0 \quad (3.70)$$

Donde SG^o es la gravedad específica del n-alceno de referencia con la misma temperatura de ebullición normal T_b de la forma:

$$SG^0 = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12} \quad (3.71)$$

Viscosidades de referencia para n-alcenos ν_1^o y ν_2^o .

$$\ln(\nu_2^o + 1.5) = 4.73227 - 27.0957\alpha + 49.4491\alpha^2 - 50.4706\alpha^4 \quad (3.72)$$

$$\ln(\nu_1^o) = 0.801621 + 1.37179\ln(\nu_2^o) \quad (3.73)$$

$$\alpha = 1 - T_b/T_c^o \quad (3.74)$$

Donde T_c^o es la temperatura crítica del n-alceno de referencia y se calcula de la forma:

$$T_c^o = T_b(0.533272 + 0.191017 \times 10^{-3}T_b + 0.779681 \times 10^{-7}T_b^2 - 0.284376 \times 10^{-10}T_b^3 + 0.959468 \times 10^{28}T_b^{13})^{-1} \quad (3.75)$$

La variación de la viscosidad con respecto a la temperatura se puede interpolar o extrapolar con las siguientes correlaciones:

$$\ln \ln Z = A + B \ln T \quad (3.76)$$

$$Z = \nu + 0.7 + \exp(-1.47 - 1.84\nu - 0.51\nu^2) \quad (3.77)$$

$$\nu = Z - 0.7 - \exp[-0.7487 - 3.295(Z - 0.7) + 0.6119(Z - 0.7)^2 - 0.3193(Z - 0.7)^3] \quad (3.78)$$

Donde ν [=]cSt , T [=] R. Se puede calcular la viscosidad cinemática (ν a T) utilizando dos viscosidades conocidas ν_1 y ν_2 a las respectivas temperaturas T_1 y T_2 .

$$B = \frac{(\ln \ln Z_1 - \ln \ln Z_2)}{(\ln T_1 - \ln T_2)} \quad (3.79)$$

$$\ln \ln Z = \ln \ln Z_1 + B(\ln T - \ln T_1) \quad (3.80)$$

3.3 SIMULACIÓN DEL PROCESO DE INYECCIÓN DE GAS

Los experimentos PVT diseñados para los procesos de inyección de gas involucran múltiples contactos del gas de inyección o el gas en equilibrio con el crudo original, dichos experimentos de contacto hacia delante y hacia atrás se utilizan para conocer información del comportamiento de fases.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En la inyección de CO₂ dentro del yacimiento el gas va contactando al crudo del yacimiento a medida que avanza, de tal manera que se forman regiones en las cuales existe un equilibrio entre el gas y el líquido. Si se analiza una burbuja de gas, existe un intercambio de masa del crudo con el CO₂ de tal forma que a medida que se avanza cambia la composición. El experimento de contacto hacia delante sigue el procedimiento de vaporización del gas en los procesos de desplazamiento miscible. El gas de equilibrio en cada contacto es removido y mezclado con el crudo original, así el gas puede desarrollar miscibilidad con el crudo original a presiones mayores de la presión mínima de miscibilidad.

Para realizar la simulación del proceso de inyección de gas se utilizó una mezcla del crudo original en contacto con CO₂, con esta mezcla se calcula la composición de las fases líquida y vapor en el equilibrio. El vapor que resulta de la mezcla se pone en contacto nuevamente con el crudo original de tal forma que mediante contactos múltiples de la fase vapor con el crudo original se llega a una mezcla en una sola fase, en la figura 3.7 se muestra el diagrama de la simulación utilizada para este proceso, en la plataforma del simulador Aspen HYSYS V8.4. El número de etapas utilizadas varía de acuerdo con la presión del sistema, en general se utilizaron en promedio de 15 a 25 etapas. El proceso descrito anteriormente se llevó a cabo a diferentes presiones obteniendo resultados para la descripción del comportamiento de fases.

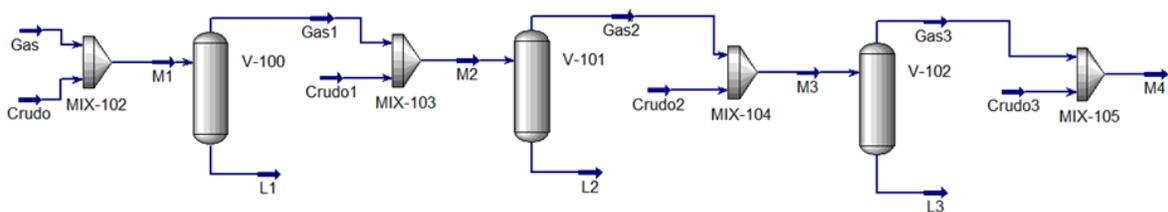


Figura 3.7 Simulación del experimento de inyección de CO₂ hacia delante.

En la separación de fases para cada contacto que se muestra en la figura 3.7 la composición del gas (corrientes Gas1, Gas2, etc.) y del líquido (corrientes L1, L2, etc.) cambia, este gas resultante se mezcla con crudo original (corrientes Crudo1, Crudo2, etc.) cuya composición es constante con el objetivo de simular el avance del gas dentro del yacimiento.

3.3.1 Cálculo de la Presión Mínima de Miscibilidad

La presión mínima de miscibilidad es aquella donde la mezcla de CO₂ con el crudo se encuentra en una sola fase. Para el cálculo de esta presión se utilizaron dos tipos de diagramas de fase:

- Diagrama de fases P-T

En la envolvente de fases se representa la región en la que se encuentra una fase líquida, una fase vapor o ambas fases en equilibrio en función de la composición de la mezcla y las condiciones de temperatura y presión del sistema. Para cada relación de gas inyectado la envolvente de la mezcla tiene un punto de burbuja a la temperatura del yacimiento, esta presión determina si la mezcla se encuentra en una fase. En la figura 3.8 se muestra este comportamiento en el diagrama P-T para un aceite de referencia con la inyección de CO₂.

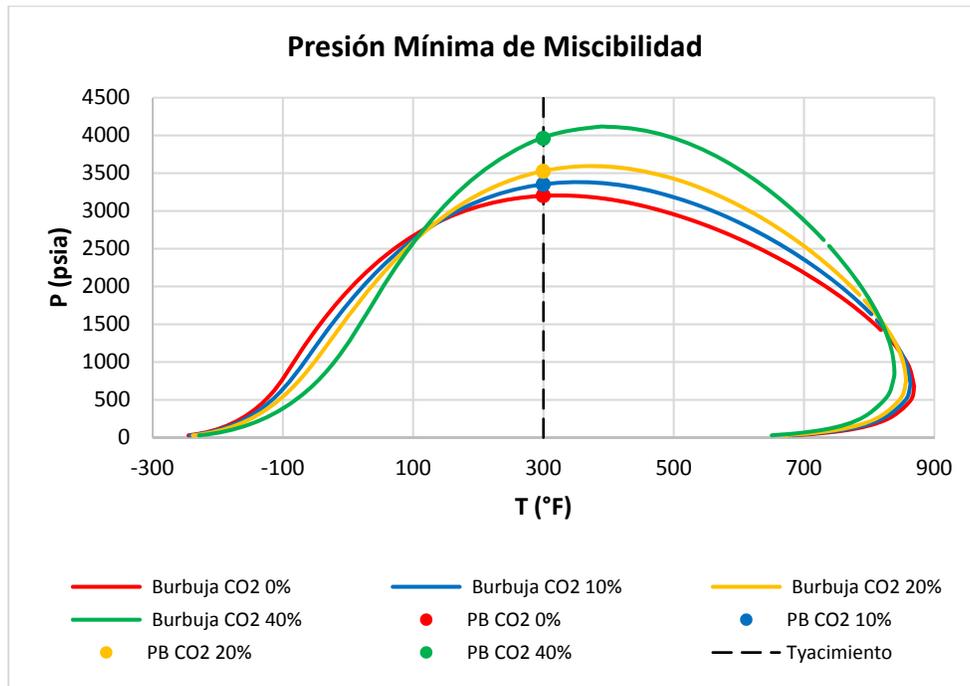


Figura 3.8 Presión Mínima de Miscibilidad.

▪ Diagrama triangular

El diagrama triangular a T y P constante depende de la composición, para representar a todos los componentes se conjuntaron en dos grupos y CO₂ puro; el grupo de ligeros corresponde a los hidrocarburos ligeros C₁-C₆ y a los gases N₂, H₂S, el grupo de pesados corresponde a la fracción pesada C₇₊.

Para determinar la región de dos fases es necesario realizar cálculos de equilibrio líquido-vapor a T y P. A una temperatura fija, que será la temperatura del yacimiento para cada muestra de crudo, la región de dos fases cambia con la presión. En la figura 3.9 se muestra este comportamiento para el aceite pesado con la inyección de CO₂. En este diagrama se puede observar la trayectoria de la inyección del gas desde el crudo original hasta el punto donde la solubilidad del gas en el crudo es máxima y se tiene el límite de una sola fase.

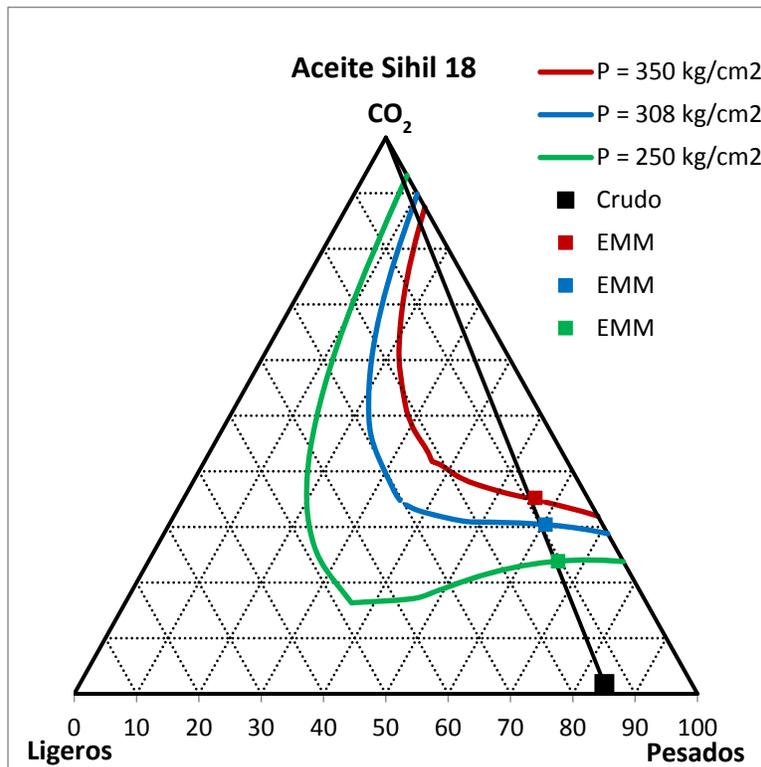


Figura 3.9 Presión Mínima de Miscibilidad.

4. RESULTADOS

Se siguió la metodología descrita en el capítulo anterior para cada muestra de crudo, los resultados obtenidos utilizando la plataforma del simulador Aspen HYSYS V8.4 se dividen en dos secciones de acuerdo con el diagrama de fases utilizado para su análisis. Los casos que se estudiaron se presentan a continuación:

Tabla 4.1 Casos de estudio

Campo	Tipo de Aceite	Densidad °API
Cárdenas	Aceite Volátil Ligero	39
Poza Rica	Aceite Negro Mediano	23
Cantarell	Aceite Negro Pesado	17.6
Ku-Maloob-Zaap	Aceite Negro Extrapesado	7.7

Para cada uno de los cuatro casos:

- Se construyó la envolvente de fases para el crudo original.
- Se construyó la envolvente de fases con la inyección de diferentes cantidades de gas para CO₂, CH₄ y N₂.
- Se construyeron diagramas triangulares a diferentes presiones.
- Se construyeron diagramas triangulares para la inyección sucesiva del gas a diferentes presiones.
- Se calculó la presión mínima de miscibilidad.
- Se calculó la densidad y viscosidad con la inyección sucesiva del gas a diferentes presiones.
- Se estimó la capacidad de almacenamiento de gases de efecto invernadero de la muestra de aceite remanente.

4.1 CASO 1. ACEITE VOLATIL 39 °API

En la figura 4.1 se muestra la envolvente de fases para un aceite volátil, la caracterización de la fracción pesada C_{7+} se realizó siguiendo el método de intervalos. La fracción pesada se dividió en 5 pseudocomponentes y la temperatura de yacimiento es 756 R (147 °C).

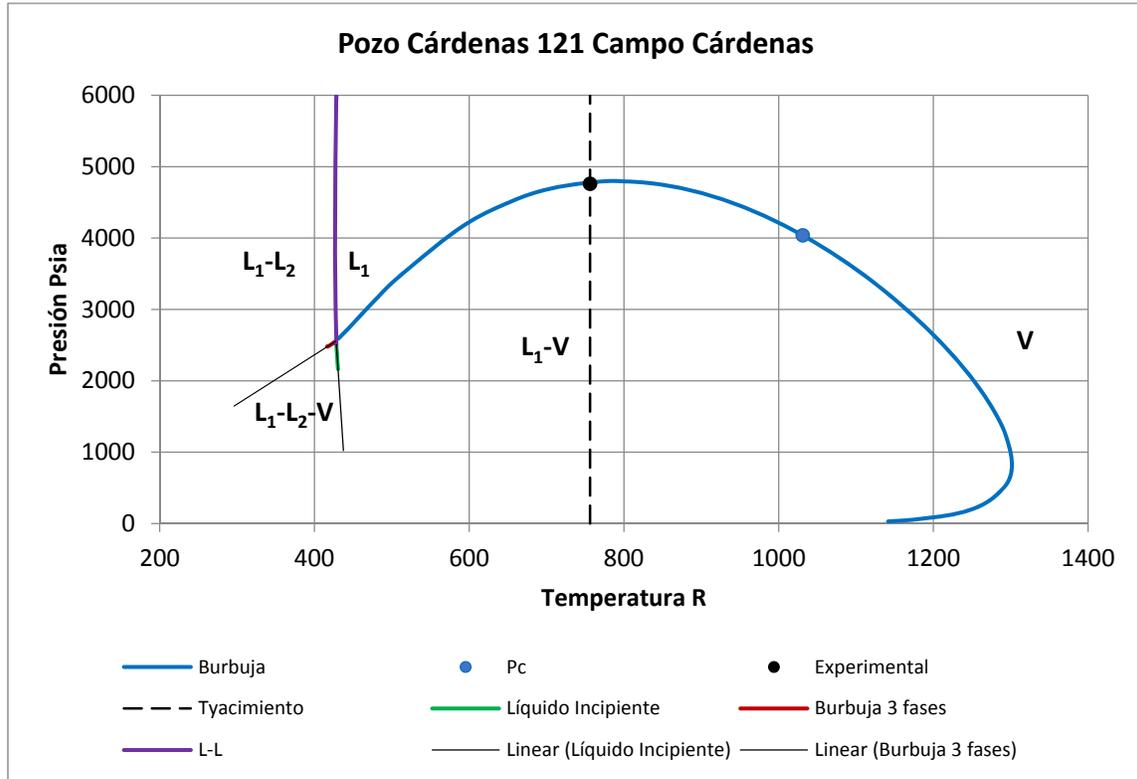


Figura 4.1 Envolvente de fases del crudo original del pozo Cárdenas 121.

En esta figura se pueden observar la región en donde se encuentra una fase líquida L_1 , la región de una fase vapor V , la región de dos fases una líquida y un vapor L_1-V , la región de dos fases líquidas L_1-L_2 y la región en donde se presentan tres fases L_1-L_2-V . El comportamiento de esta muestra con la inyección de gas presenta regiones similares que no se calcularon por lo que en los diagramas subsecuentes se omitirá la región de tres fases.

En las figuras 4.2, 4.3 y 4.4 se muestran las envolventes de fases con la inyección de CO_2 , CH_4 y N_2 respectivamente desde 10% hasta 25% mol. El comportamiento con dióxido de carbono es particular, se incrementa la cricondenbara (presión máxima a la que puede

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

existir una fase vapor) y disminuye la cricondenterma (temperatura máxima a la que puede existir una fase líquida) lo que significa que con el aumento del gas de inyección aumenta la región de dos fases en una sección, pero disminuye en otra. A temperatura de yacimiento la presión de burbuja se incrementa ligeramente lo que da como resultado que el desplazamiento pueda ser de tipo miscible. En la inyección de CH_4 y de N_2 el comportamiento es similar, al aumentar el gas de inyección la región de dos fases aumenta también, aunque la proporción es diferente para cada gas, siendo este cambio más grande con la inyección de N_2 que con la inyección de CH_4 . Para ambos casos, la presión crece abruptamente lo que sugiere que a las condiciones de extracción se tendrán dos fases por lo que se puede decir que el gas no se solubilizará en el aceite teniendo como resultado un desplazamiento inmisible.

En la figura 4.5 se muestra la presión mínima de solubilidad para cada gas a la temperatura de yacimiento, el comportamiento descrito anteriormente se puede observar más claramente en este diagrama donde la presión es menor para CO_2 que para CH_4 y para N_2 .

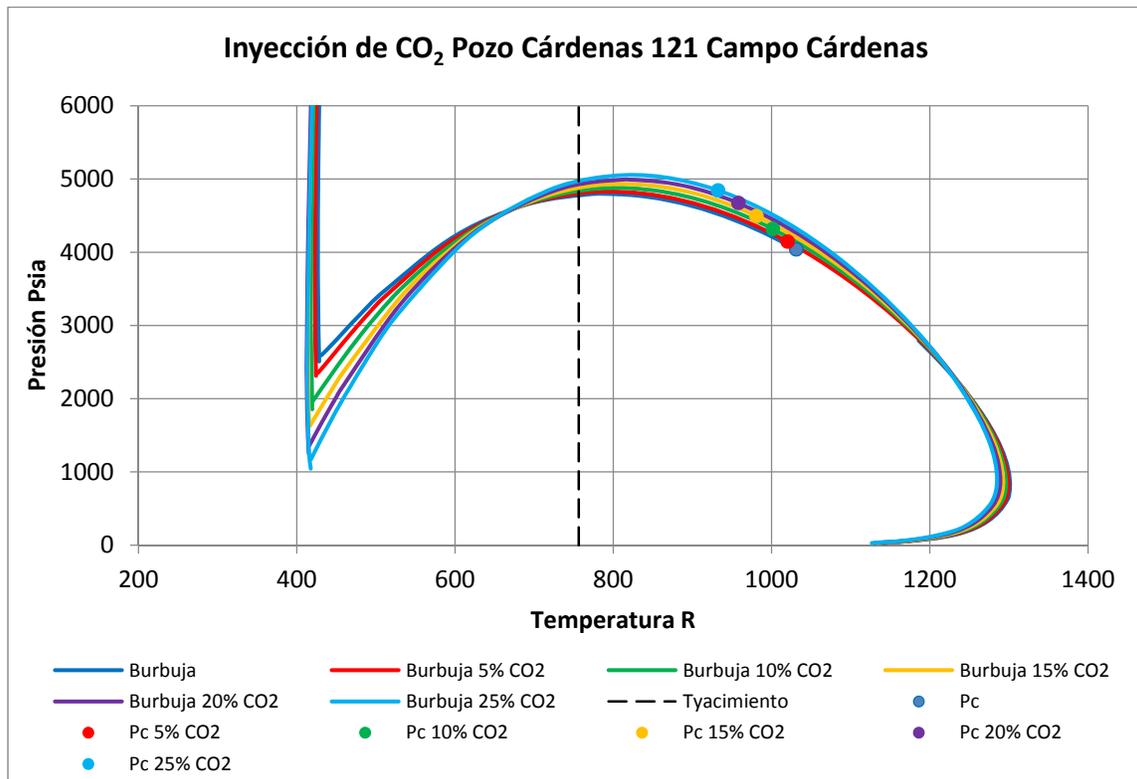


Figura 4.2 Envoltente de fases con la Inyección de CO₂ desde 10% hasta 25% mol.

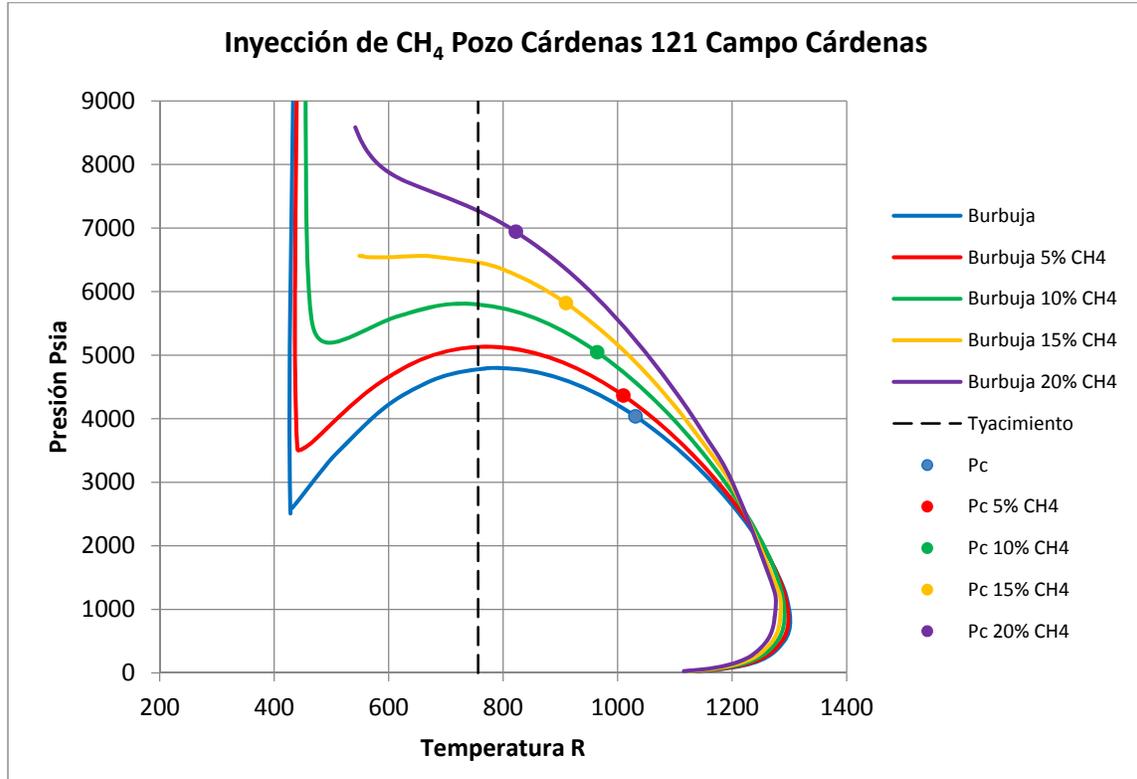


Figura 4.3 Envoltente de fases con la Inyección de CH₄ desde 10% hasta 20% mol.

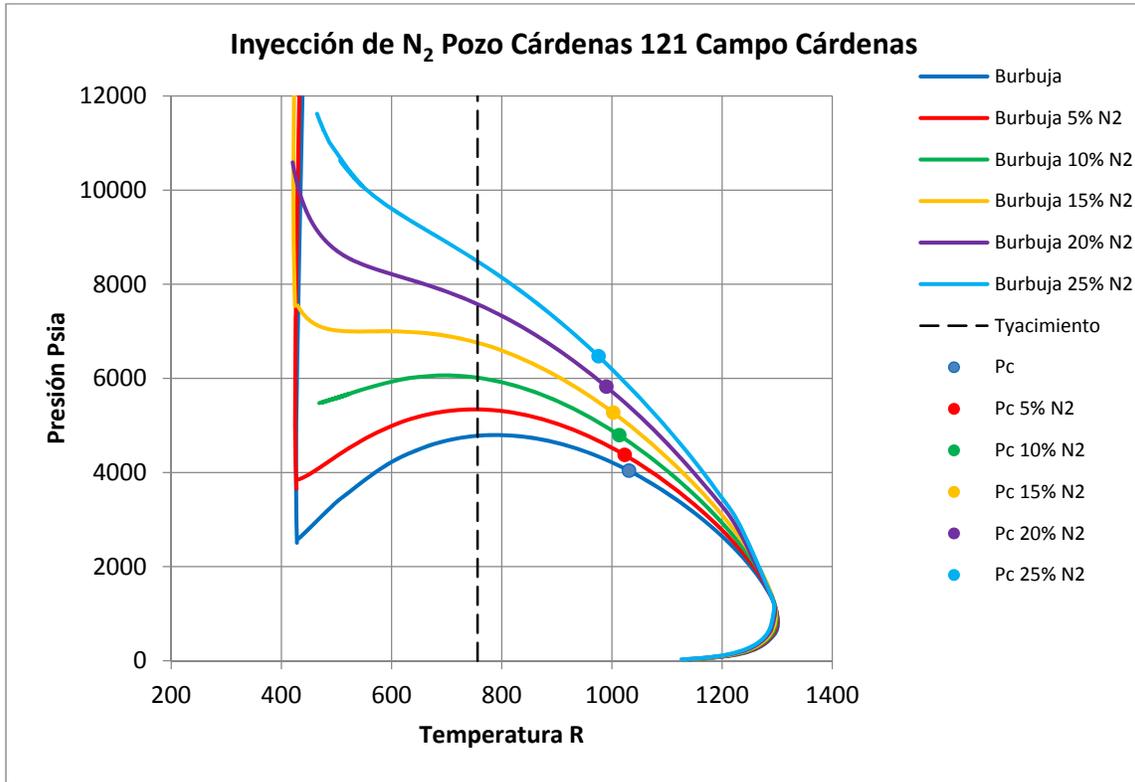


Figura 4.4 Envoltura de fases con la Inyección de N₂ desde 10% hasta 25% mol.

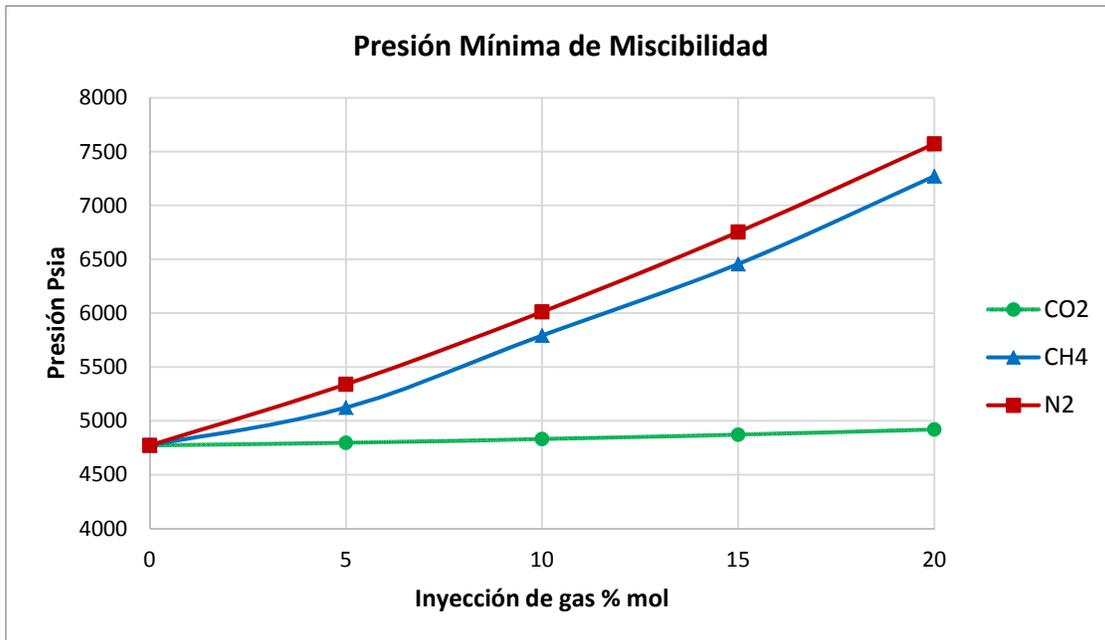


Figura 4.5 Presión mínima de miscibilidad con la inyección de gas.

4.1.1 Diagrama Pseudoternario

Los componentes se conjuntaron en dos grupos y CO₂ puro; el grupo de ligeros corresponde a los hidrocarburos ligeros C₁-C₆ y a los gases N₂, H₂S, el grupo de pesados corresponde a la fracción pesada C₇₊.

Para determinar la región de dos fases es necesario realizar cálculos de equilibrio líquido-vapor a condiciones de yacimiento. En este caso la presión del yacimiento es muy alta (667.9 kg/cm²) y los cálculos arrojaron como resultado una sola fase, por lo que se decidió disminuir la presión por debajo de la presión de burbuja (334.7 kg/cm²) para encontrar una región de dos fases. En la figura 4.6 se muestra el diagrama obtenido en fracción mol.

El diagrama triangular depende de la composición por lo tanto se tiene una representación diferente en fracción masa, en la figura 4.7 se muestra este diagrama a dos diferentes presiones, en éste se puede observar cómo cambian las regiones de en función de la presión. Como se puede observar en la figura la composición del crudo original se encuentra en la región de dos fases a la presión 300 kg/cm², y en la región de una sola fase a una presión de 350 kg/cm².

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

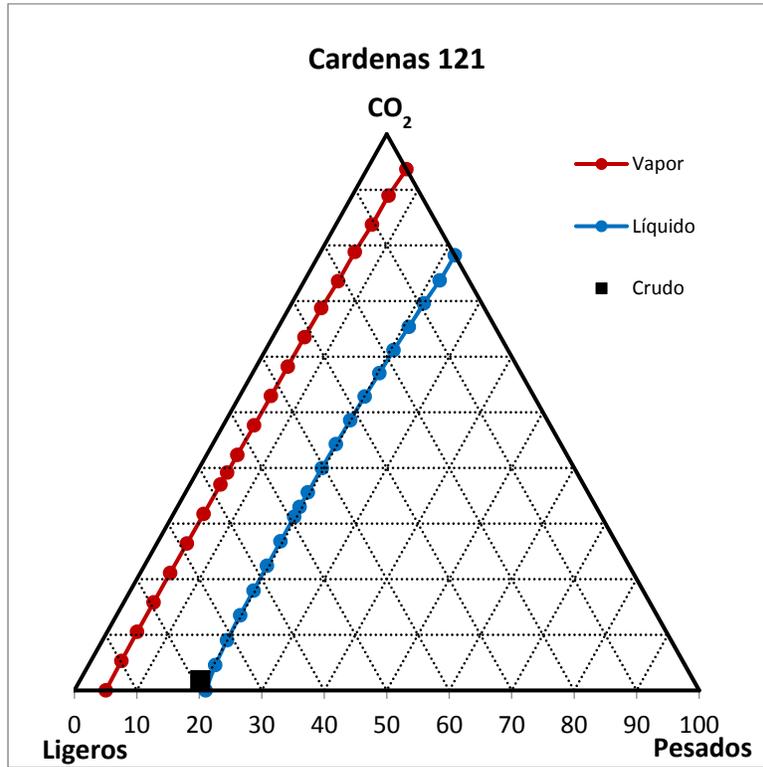


Figura 4.6 Diagrama de fases en fracción mol a T=147 °C, P=300 kg/cm².

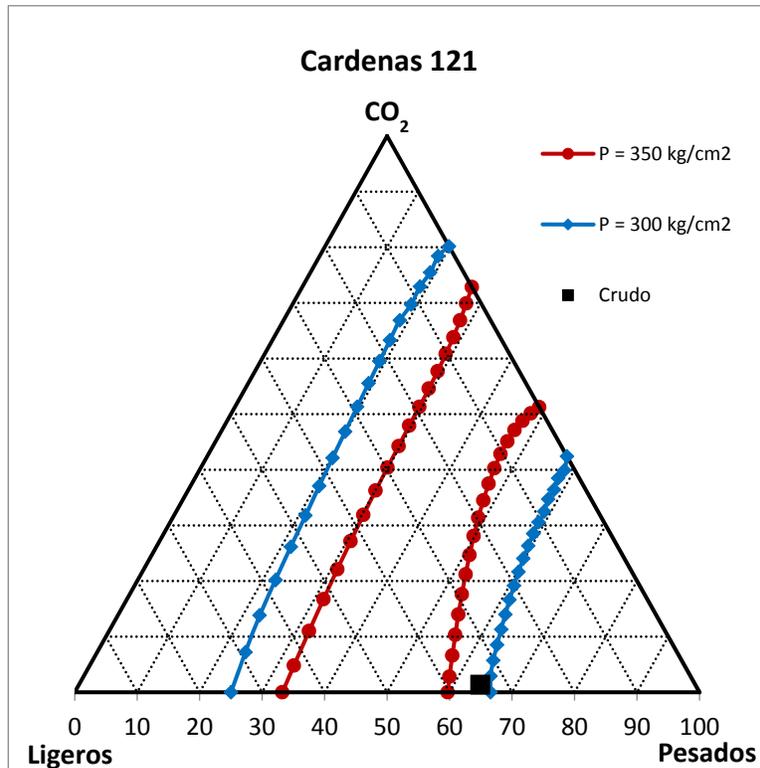


Figura 4.7 Diagrama de fases en fracción masa a T=147 °C.

4.1.2 Inyección de CO₂

Para los cálculos de equilibrio de fases con la inyección de CO₂ se realizó la simulación de contacto hacia adelante descrita en el capítulo anterior. El gas de inyección se contacta con el crudo original, de este contacto se obtiene una mezcla en equilibrio líquido-vapor, el vapor en equilibrio se contacta con crudo original en cada etapa subsecuente. En cada simulación se fija la presión y la temperatura. En las figuras 4.8 a 4.10 se muestran los resultados a las presiones de 250, 300 y 350 kg/cm² que son inferiores a la presión del yacimiento (667.9 kg/cm²). En estos diagramas se puede observar que la región de dos fases es más grande a presiones bajas y que esta región disminuye al aumentar la presión.

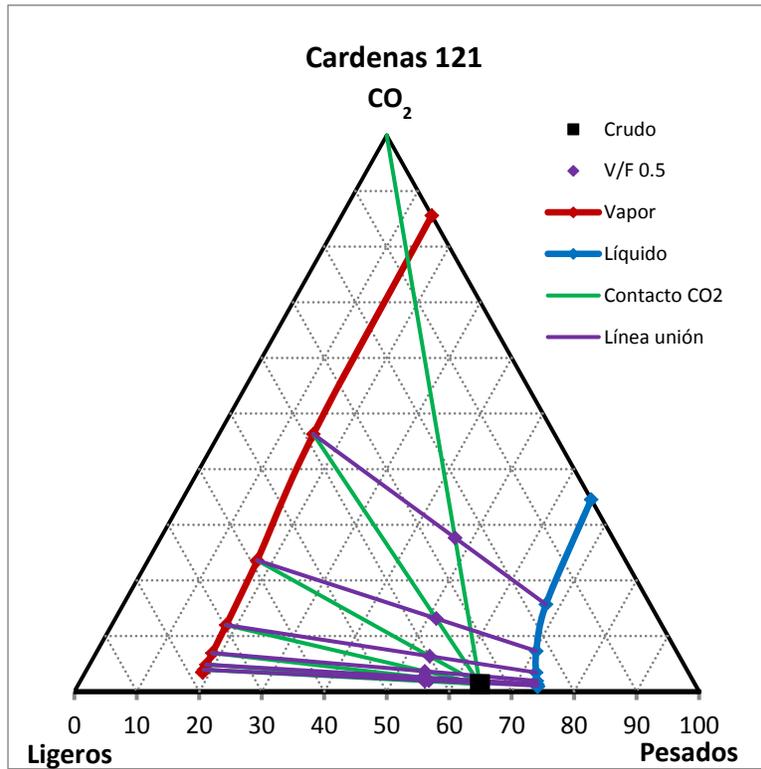


Figura 4.8 Contacto hacia adelante con CO₂ a T=147 °C, P=250 kg/cm².

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

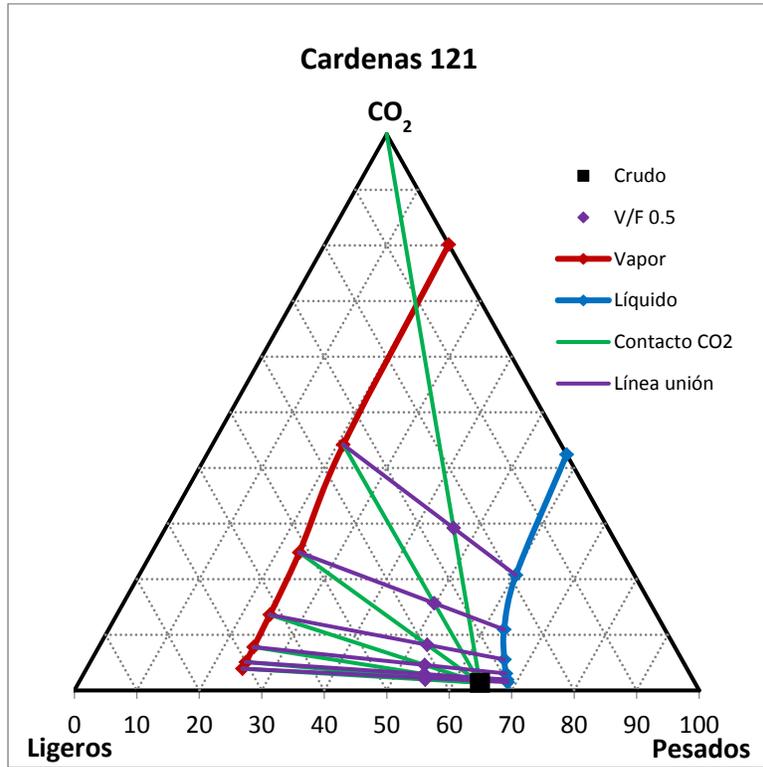


Figura 4.9 Contacto hacia delante con CO₂ a T=147 °C, P=300 kg/cm².

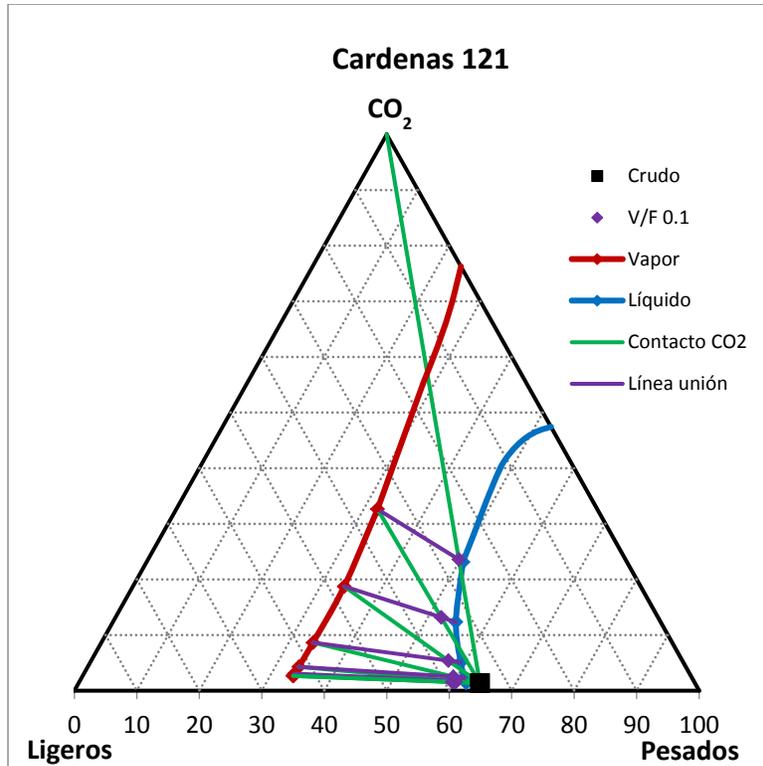


Figura 4.10 Contacto hacia delante con CO₂ a T=147 °C, P=350 kg/cm².

En la figura 4.10 se puede observar que el contacto del gas de inyección con el crudo original se encuentra en una sola fase, a presiones mayores la región de dos fases va a ser más pequeña, por lo que se puede decir es que esta presión es la presión mínima de miscibilidad para esta mezcla.

4.1.3 Propiedades Características

Para el análisis del comportamiento del crudo con la inyección de CO₂ se calcularon la densidad y la viscosidad en cada etapa de la simulación. En la figura 4.11 se muestra el cambio en la densidad del líquido con la inyección de CO₂, como se puede observar en esta gráfica el cambio de la densidad es más evidente a presiones más altas. En la figura 4.12 se muestra el cambio en la viscosidad del líquido con la inyección de CO₂. Como se puede observar en estas gráficas hay una disminución en el valor de estas propiedades, lo que tiene un impacto favorable en la extracción del crudo con la inyección de CO₂.

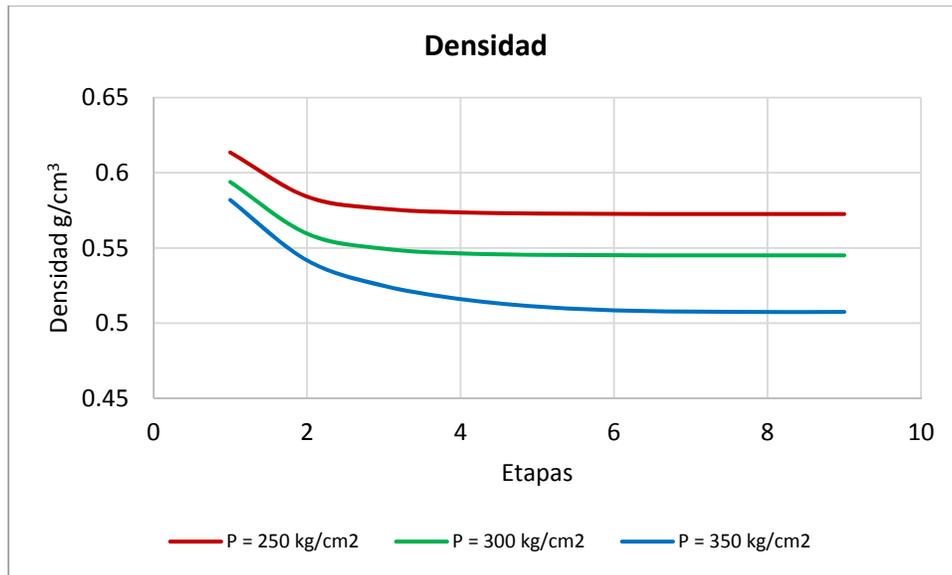


Figura 4.11 Densidad del crudo con respecto al CO₂ inyectado.

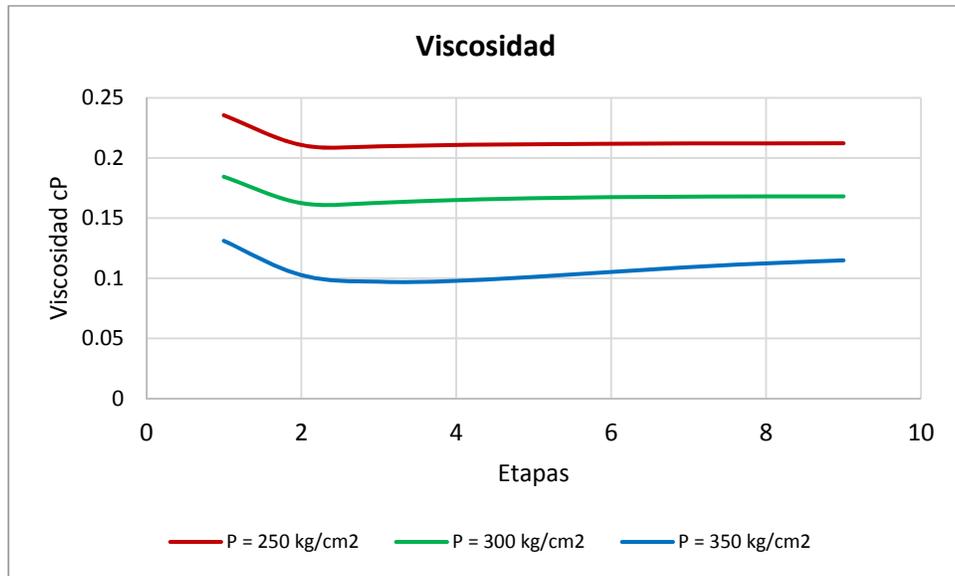


Figura 4.12 Viscosidad del Crudo con respecto al CO₂ inyectado.

4.1.4 Capacidad de Almacenamiento de CO₂

Para conocer la capacidad del aceite para almacenamiento de dióxido de carbono se realizó el balance de materia de cada simulación de contacto de CO₂ con el crudo. En la figura 4.13 se presenta la cantidad de gas inyectado con respecto a la presión, en esta gráfica se puede observar que la cantidad de CO₂ requerida para la transferencia de masa entre el gas y el crudo es mayor a medida que se aumenta la presión. El cambio de pendiente que se puede observar en esta gráfica se debe a que a las presiones de 250 y 300 kg/cm² la mezcla se encuentra en dos fases, es decir, que parte del gas inyectado no solubilizará en el crudo. Cuando la presión es 350 kg/cm² la mezcla se encuentra en una sola fase, se puede observar que la solubilidad del CO₂ en el crudo es significativamente mayor.

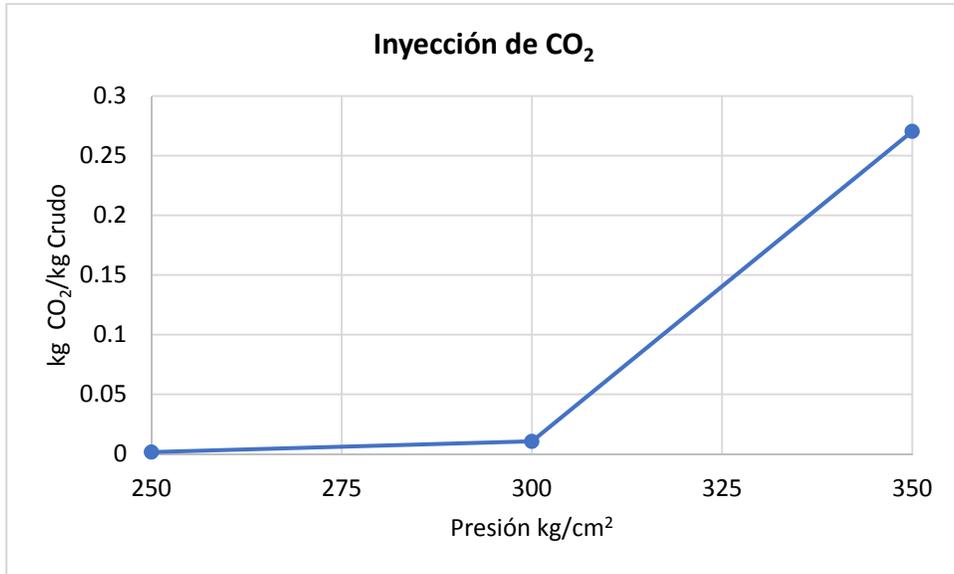


Figura 4.13 Relación de CO₂ inyectado.

El CO₂ se puede almacenar en el aceite por medio del mecanismo de solubilidad, es decir que el gas quedará atrapado en el aceite remanente después de alcanzar los límites económicos de su extracción. La unidad más utilizada para cuantificar el gas de efecto invernadero es la tonelada de CO₂ (tCO₂), en la figura 4.14 se presenta esta cantidad en relación con la cantidad de crudo expresada en barriles.

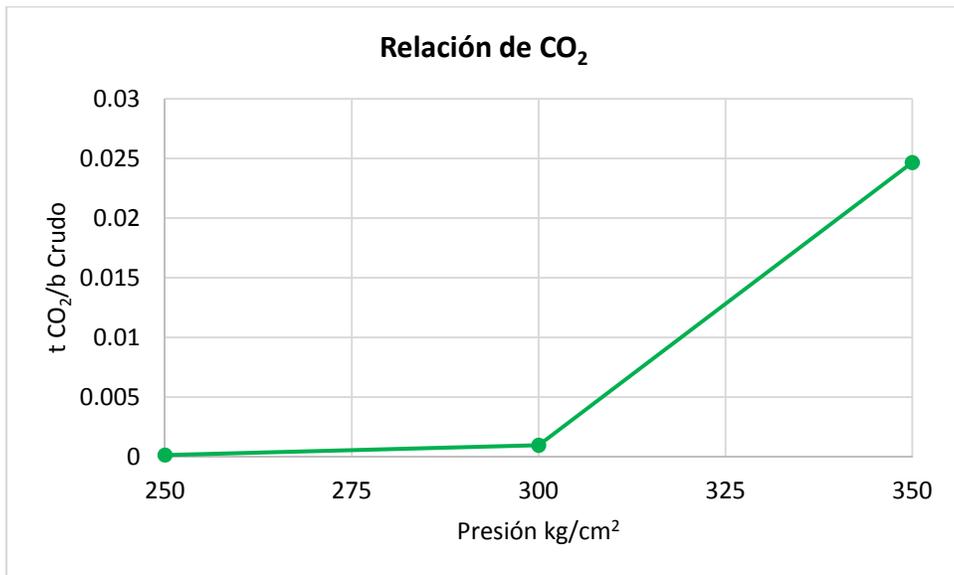


Figura 4.14 Cantidad de CO₂ absorbido en el crudo.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

Para estimar la cantidad total de CO₂ que puede solubilizarse en el crudo se tomó como referencia las reservas que existen en el campo de donde proviene la muestra analizada para este caso. En la figura 4.15 se muestra la cantidad de CO₂ que puede almacenarse según las reservas probadas (1P), probables (2P) y posibles (3P).

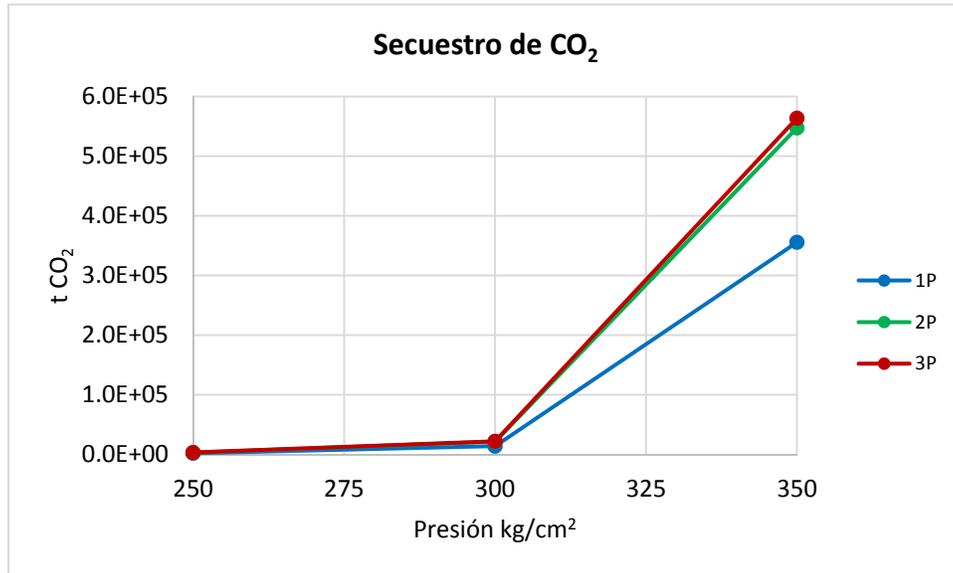


Figura 4.15 Capacidad de almacenamiento de CO₂.

4.2 CASO 2. ACEITE NEGRO 23 °API

En la figura 4.16 se muestra la envolvente de fases para un aceite negro, la caracterización de la fracción pesada C₇₊ se realizó siguiendo el método de cuadratura Gaussiana. La fracción pesada se dividió en 4 pseudocomponentes y la temperatura de yacimiento es 670 R (99 °C).

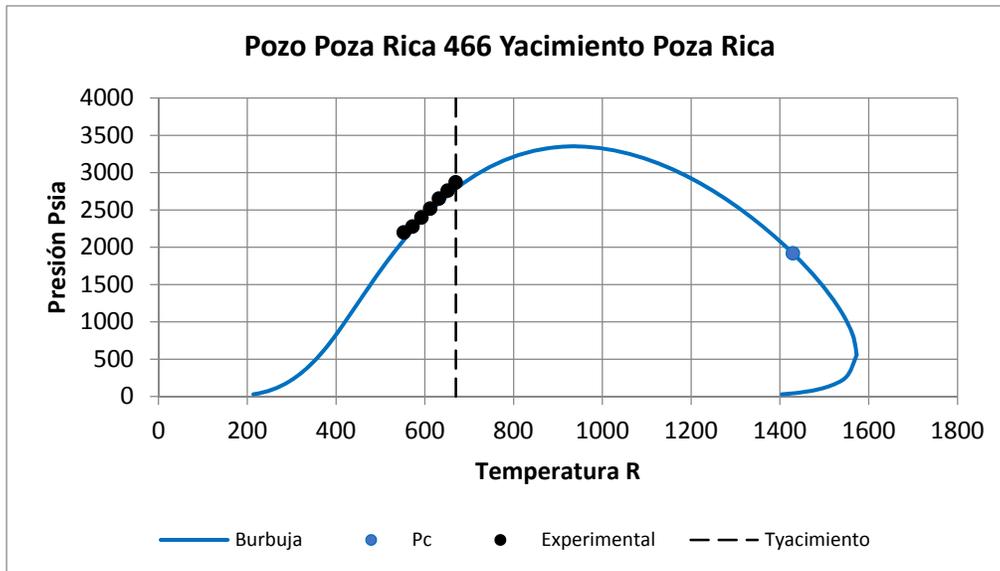


Figura 4.16 Envoltente de fases del crudo original del pozo Poza Rica 466.

En las figuras 4.17, 4.18 y 4.19 se muestran las envoltentes de fases con la inyección de CO_2 , CH_4 y N_2 respectivamente desde 10% hasta 25% mol. En el caso de la inyección con dióxido de carbono, la región de dos fases aumenta, sin embargo a temperatura de yacimiento la presión de burbuja solo se incrementa ligeramente, por lo tanto se puede decir que el desplazamiento puede ser de tipo miscible.

En la inyección de CH_4 y de N_2 el comportamiento es similar, al aumentar el gas de inyección la región de dos fases aumenta también, aunque la proporción es diferente para cada gas, siendo este cambio ligeramente mayor con la inyección de N_2 que con la inyección de CH_4 . Para ambos casos, a diferencia de la inyección de CO_2 , la presión crece abruptamente con la adición del gas, lo que sugiere que a las condiciones de extracción se tendrán dos fases, por lo que se puede decir que el gas no se solubilizará en el aceite teniendo como resultado un desplazamiento inmisible.

En la figura 4.20 se muestra la presión mínima de solubilidad para cada gas a la temperatura de yacimiento, el comportamiento descrito anteriormente se puede observar más claramente en este diagrama donde la presión es menor para CO_2 que para CH_4 y para N_2 .

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

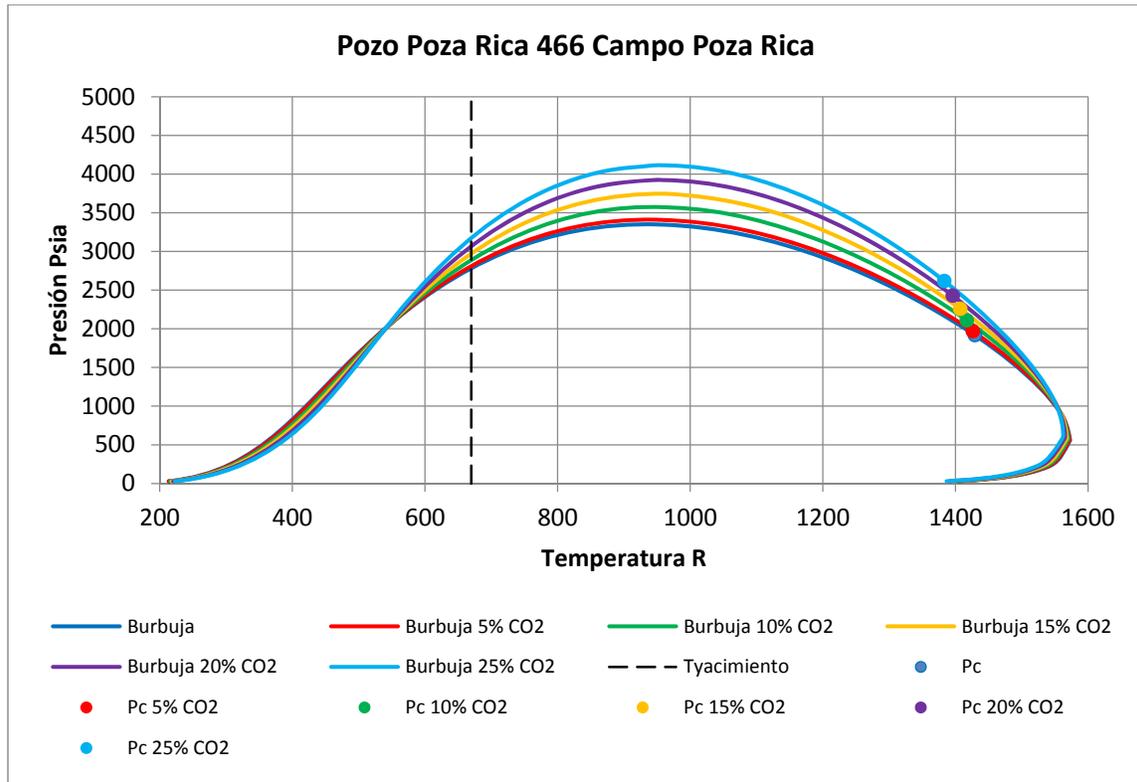


Figura 4.17 Envoltorio de fases con la Inyección de CO₂ desde 10% hasta 25% mol.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

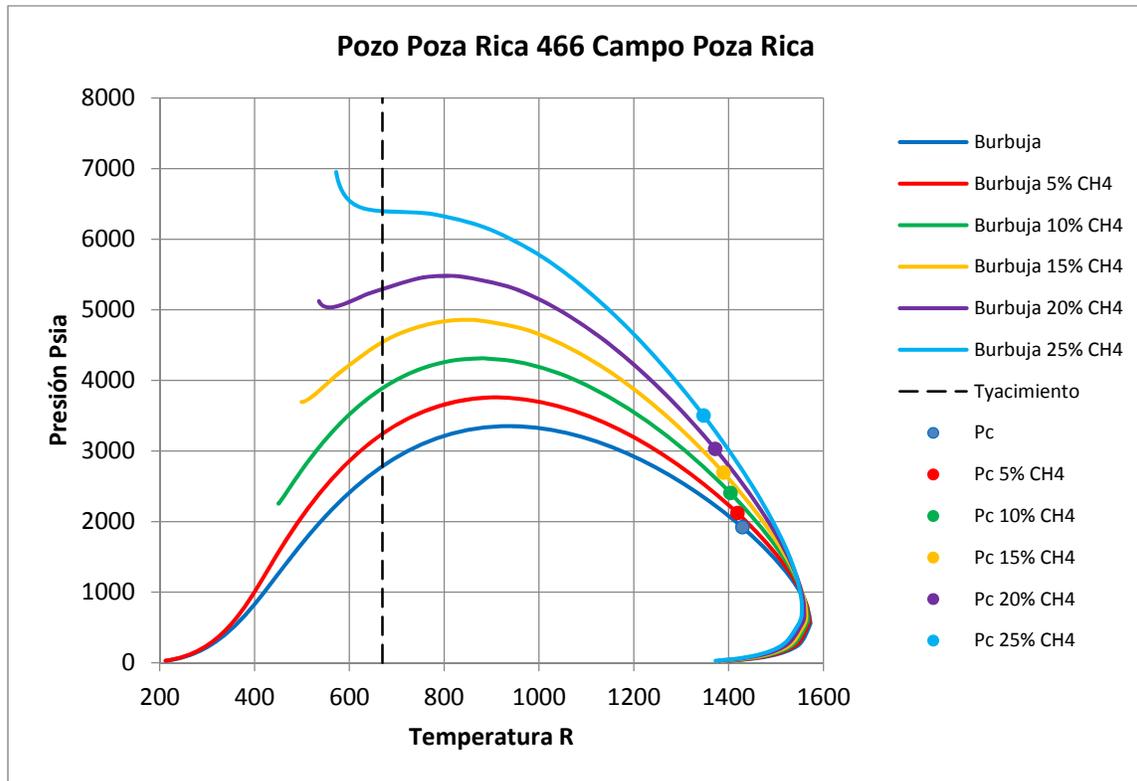


Figura 4.18 Envolvente de fases con la Inyección de CH₄ desde 10% hasta 25% mol.

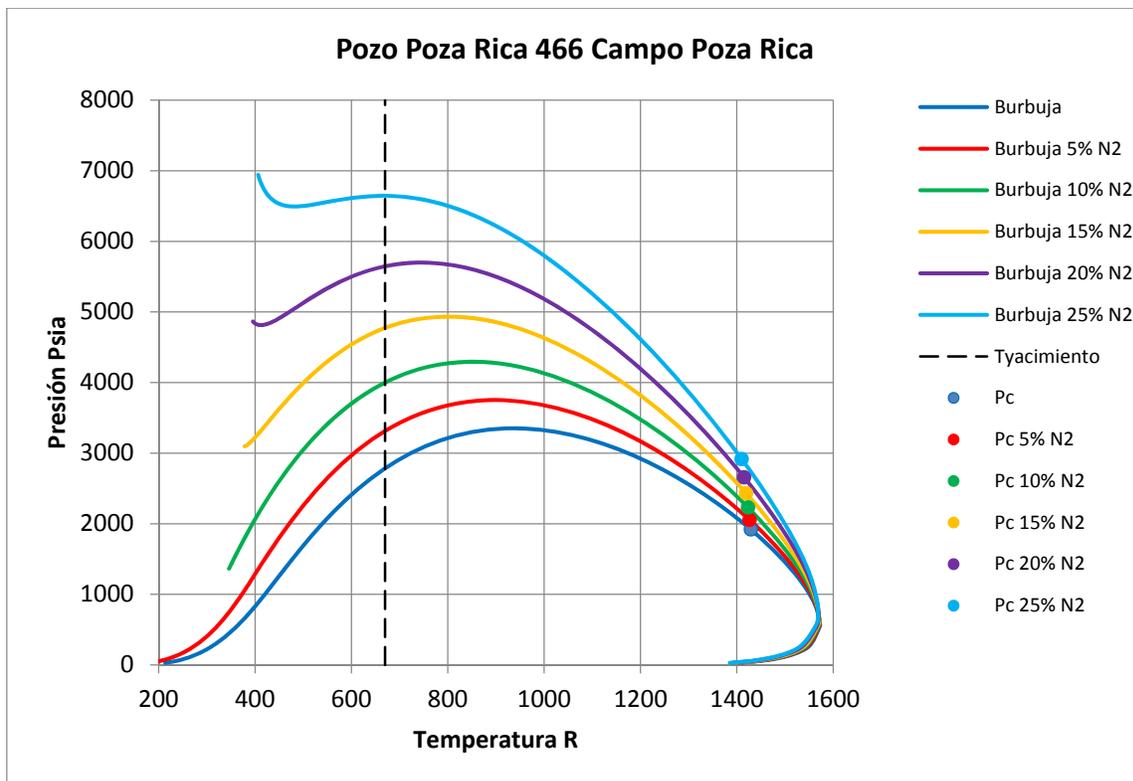


Figura 4.19 Envolvente de fases con la Inyección de N₂ desde 10% hasta 25% mol.

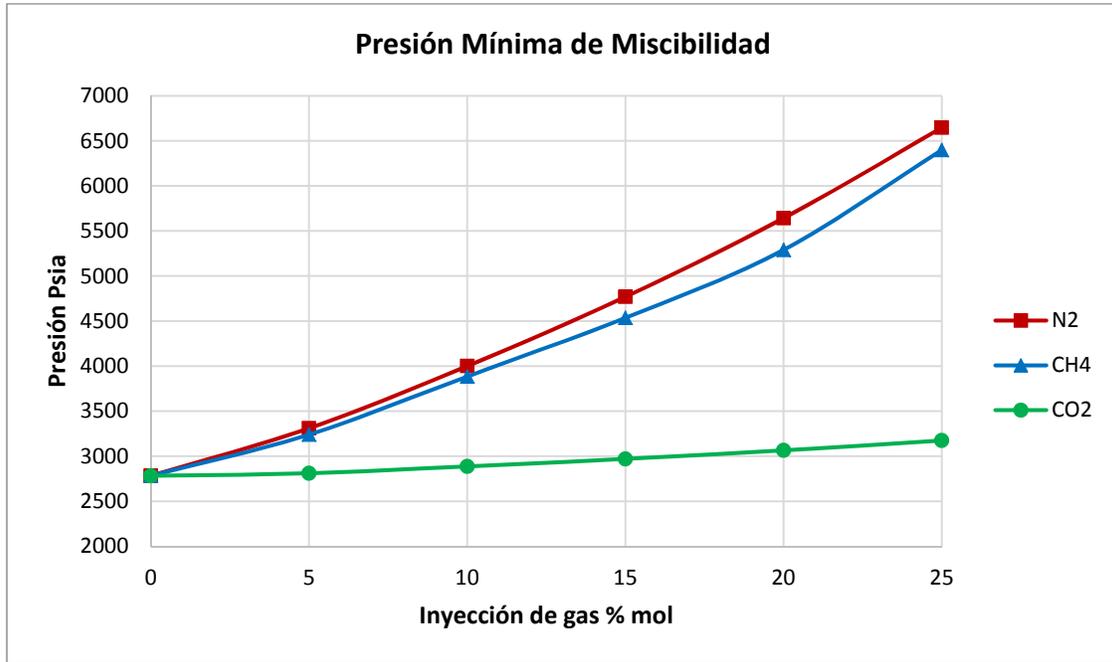


Figura 4.20 Presión mínima de miscibilidad con la inyección de gas.

4.2.1 Diagrama Pseudoternario

Los componentes se conjuntaron en dos grupos y CO₂ puro; el grupo de ligeros corresponde a los hidrocarburos ligeros C₁-C₆ y a los gases N₂, H₂S, el grupo de pesados corresponde a la fracción pesada C₇₊.

Para determinar la región de dos fases es necesario realizar cálculos de equilibrio líquido-vapor a condiciones de yacimiento ($P=253 \text{ kg/cm}^2$) para el aceite con diferentes cantidades de CO₂. En la figura 4.21 se muestra el diagrama obtenido en fracción mol.

El diagrama triangular depende de la composición por lo tanto se tiene una representación diferente en fracción masa, en la figura 4.22 se muestra este diagrama a tres diferentes presiones, en éste se puede observar cómo cambian las regiones en función de la presión. Como se puede observar en la figura, la composición del crudo original se encuentra en la región de una sola fase a las presiones 253, 350 y 400 kg/cm².

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

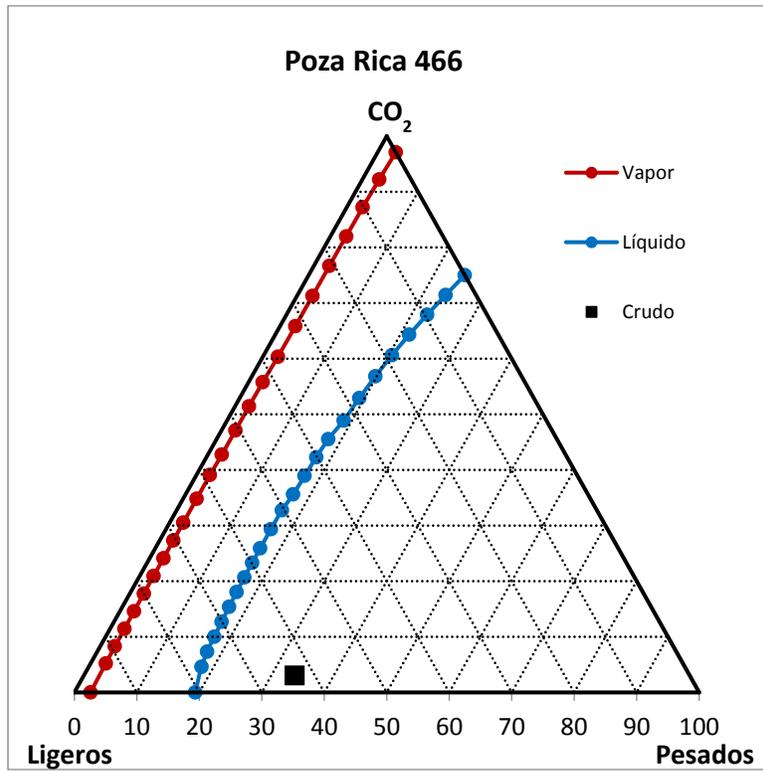


Figura 4.21 Diagrama de fases en fracción mol a $T=99\text{ }^\circ\text{C}$, $P=253\text{ kg/cm}^2$.

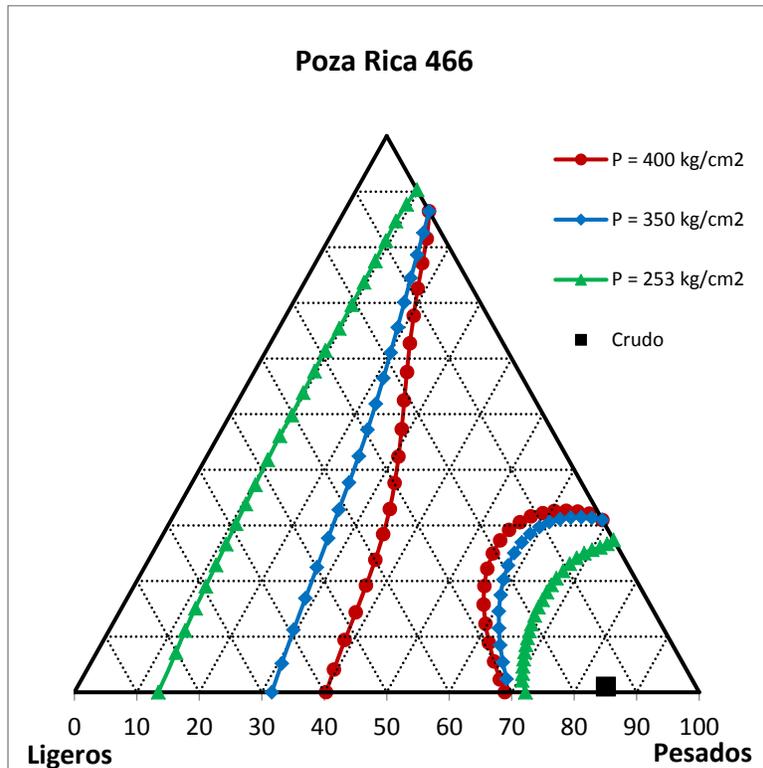


Figura 4.22 Diagrama de fases en fracción masa a $T=99\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.2 Inyección de CO₂

Para los cálculos de equilibrio de fases con la inyección de CO₂ se realizó la simulación de contacto hacia adelante descrita en el capítulo anterior. El gas de inyección se contacta con el crudo original, de este contacto se obtiene una mezcla en equilibrio líquido-vapor, el vapor en equilibrio se contacta con crudo original en cada etapa subsecuente. En cada simulación se fija la presión y la temperatura. En la figura 4.23 se muestra el diagrama obtenido a las condiciones de yacimiento.

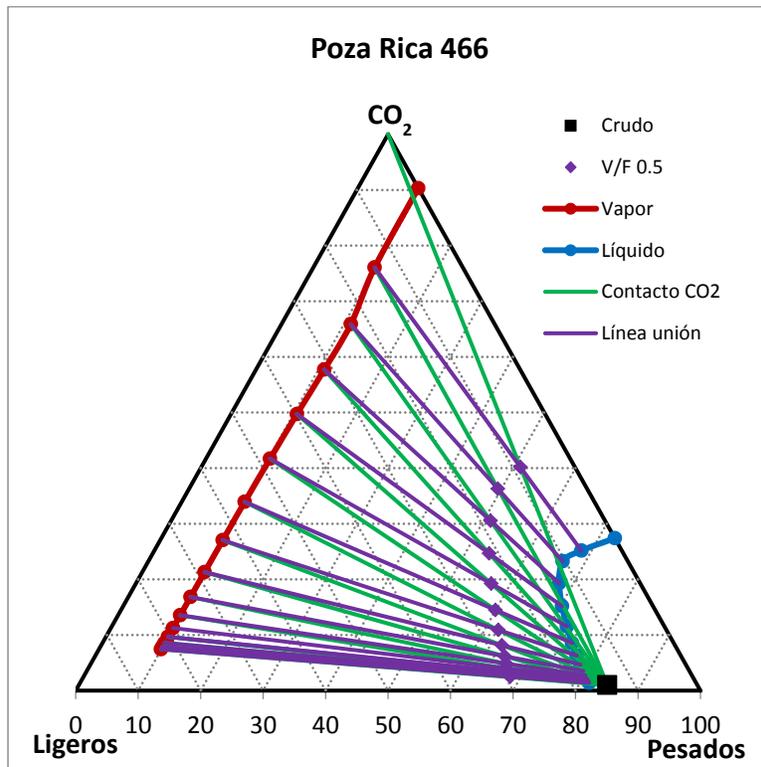


Figura 4.23 Contacto hacia adelante con CO₂ a T=99 °C, P=253 kg/cm².

En esta figura se puede observar que el contacto del gas de inyección con el crudo original se encuentra en una sola fase, a presiones mayores la región de dos fases va a ser más pequeña por lo tanto este comportamiento se va a mantener, se puede decir entonces que esta presión es la presión mínima de miscibilidad para esta mezcla. En las figuras 4.24 a 4.26 se muestran los resultados a las presiones de 300, 350 y 400 kg/cm² que son superiores a la presión del yacimiento. En estos diagramas se puede observar que la región de dos fases disminuye al aumentar la presión.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

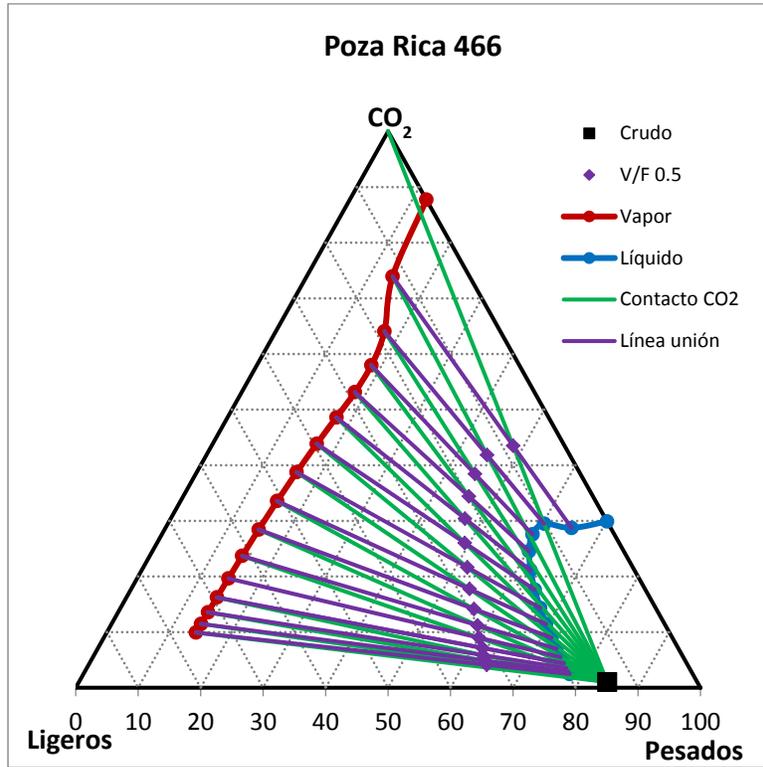


Figura 4.24 Contacto hacia delante con CO₂ a T=99 °C, P=300 kg/cm².

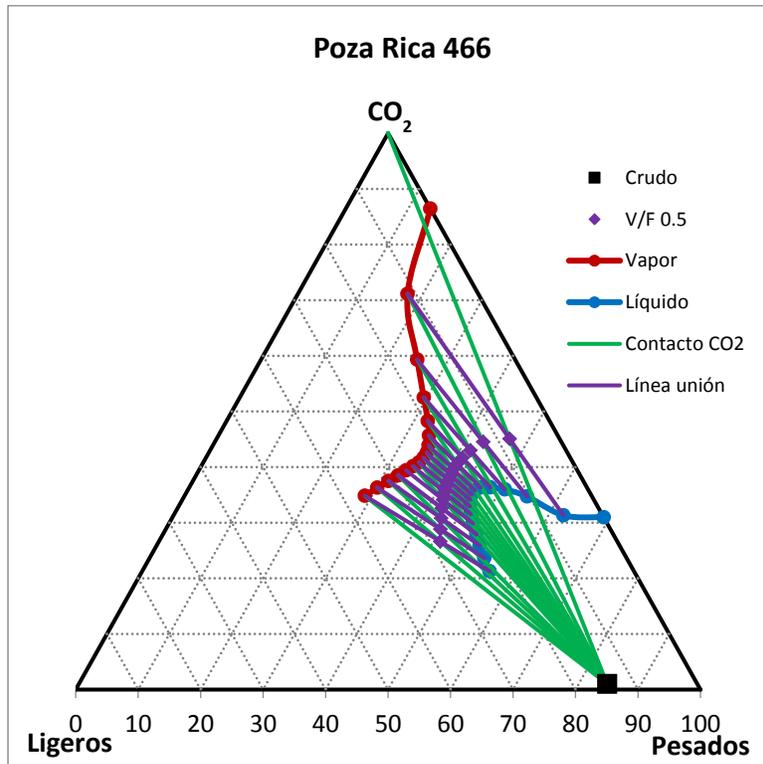


Figura 4.25 Contacto hacia delante con CO₂ a T=99 °C, P=350 kg/cm².

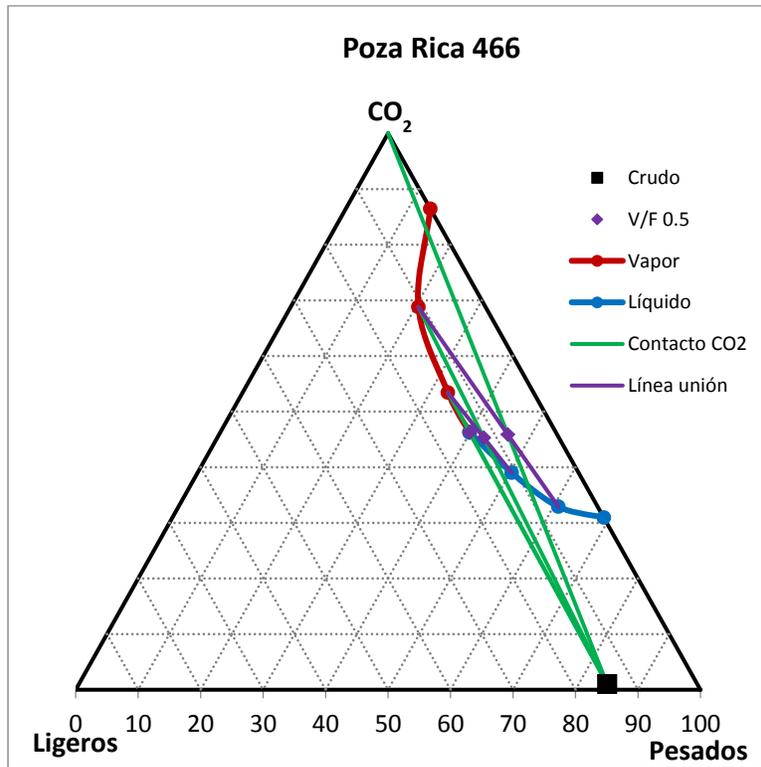


Figura 4.26 Contacto hacia delante con CO₂ a T=99 °C, P=400 kg/cm².

4.2.3 Propiedades Características

Para el análisis del comportamiento del crudo con la inyección de CO₂ se calcularon la densidad y la viscosidad del líquido a medida que se incrementa la cantidad de gas. En la figura 4.27 se muestra el cambio en la densidad con la inyección de CO₂, como se puede observar en esta gráfica el cambio de la densidad es más notable a presiones más bajas.

En la figura 4.28 se muestra el cambio en la viscosidad del líquido con la inyección de CO₂, como se puede observar en esta gráfica la disminución de la viscosidad es mayor a presiones más altas. En esta figura se observa que a medida que aumenta la presión la cantidad de CO₂ también aumenta, este valor es la cantidad de CO₂ que se puede solubilizar en el crudo, por lo tanto, el último cálculo se encuentra en el punto de solubilidad máxima de CO₂ a una presión determinada.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

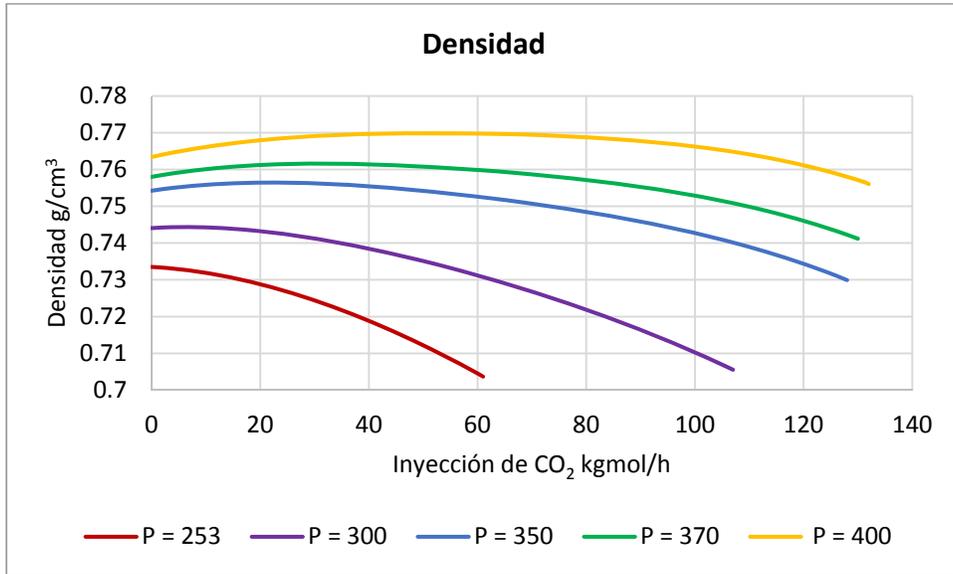


Figura 4.27 Densidad del crudo con respecto al CO₂ inyectado.

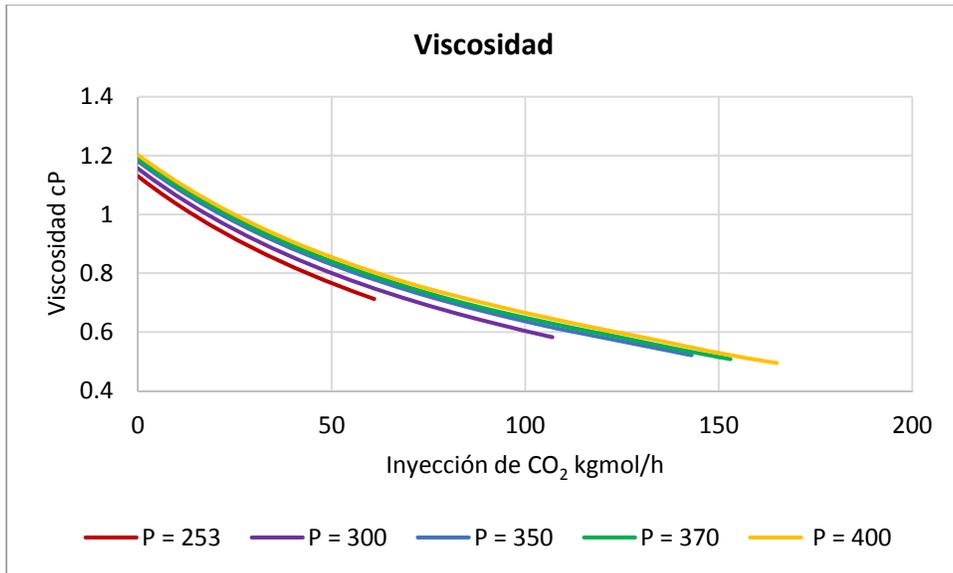


Figura 4.28 Viscosidad del Crudo con respecto al CO₂ inyectado.

4.2.4 Capacidad de Almacenamiento de CO₂

Para conocer la capacidad del aceite para almacenamiento de dióxido de carbono se realizó el balance de materia de cada simulación de contacto de CO₂ con el crudo. En la figura 4.29 se presenta la cantidad de gas inyectado con respecto a la presión, en esta gráfica se puede observar que la cantidad de CO₂ requerida para la transferencia de masa entre el gas y el crudo es mayor a medida que se aumenta la presión.

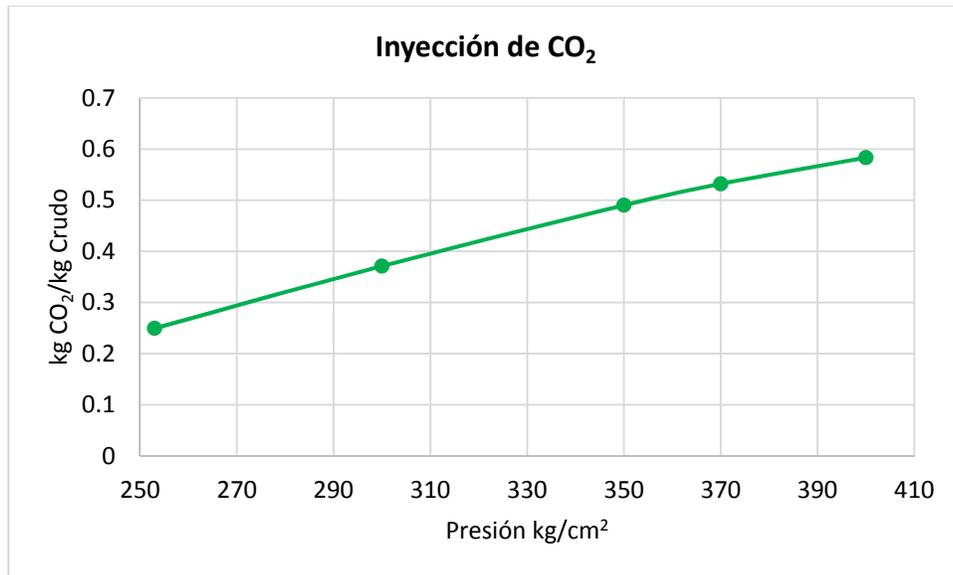


Figura 4.29 Relación de CO₂ inyectado.

El CO₂ se puede almacenar en el aceite por medio del mecanismo de solubilidad, es decir que el gas quedará atrapado en el aceite remanente después de alcanzar los límites económicos de su extracción. La unidad más utilizada para cuantificar el gas de efecto invernadero es la tonelada de CO₂ (tCO₂), en la figura 4.30 se presenta esta cantidad en relación con la cantidad de crudo expresada en barriles.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

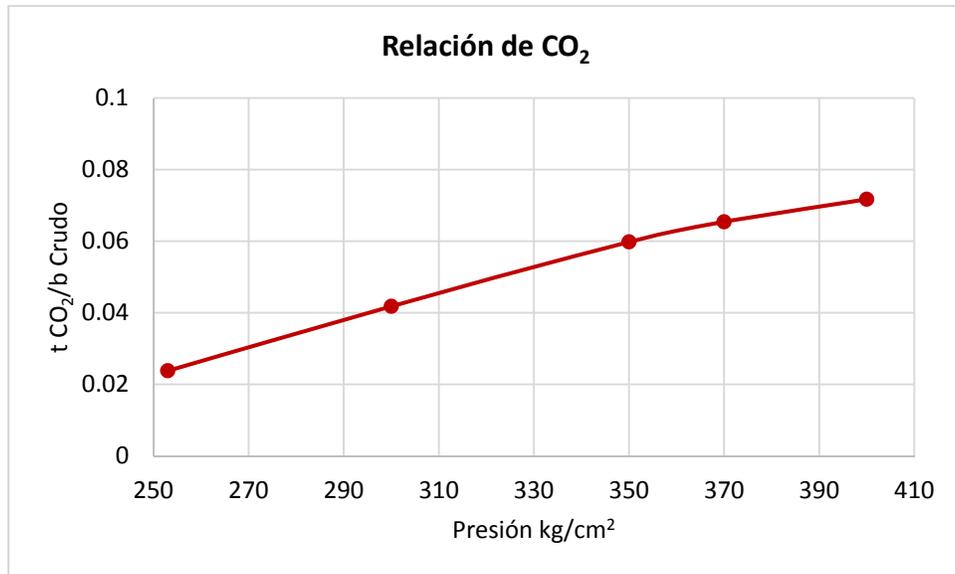


Figura 4.30 Cantidad de CO₂ absorbido en el crudo.

Para estimar la cantidad total de CO₂ que puede solubilizarse en el crudo se tomó como referencia las reservas que existen en el campo de donde proviene la muestra analizada para este caso. En la figura 4.31 se muestra la cantidad de CO₂ que puede almacenarse según las reservas probadas (1P), probables (2P) y posibles (3P).

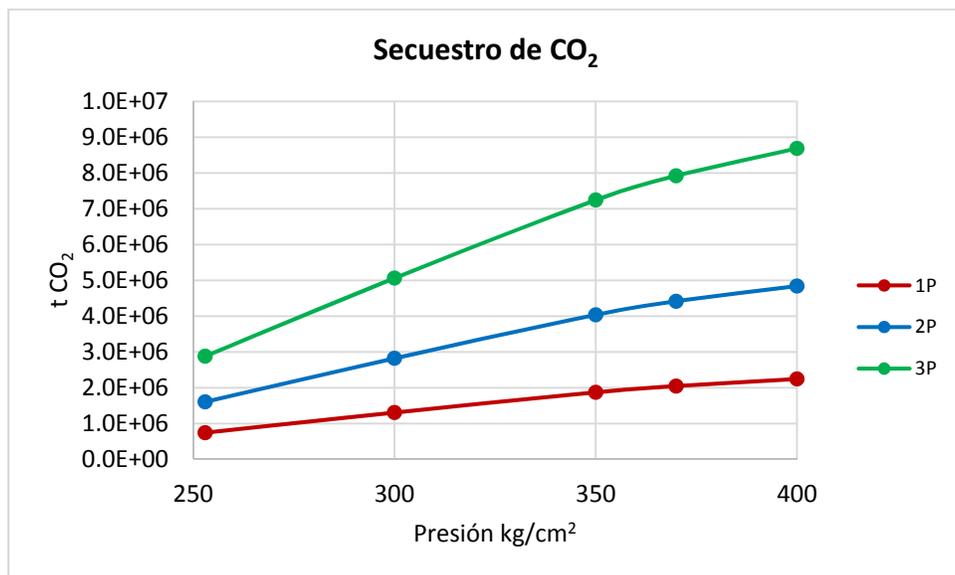


Figura 4.31 Capacidad de almacenamiento de CO₂.

4.3 CASO 3. ACEITE NEGRO 17.6 °API

En la figura 4.32 se muestra la envolvente de fases para un aceite negro, la caracterización de la fracción pesada C_{7+} se realizó siguiendo los métodos de intervalos y de cuadratura Gaussiana, en esta gráfica se puede observar que se obtienen resultados muy similares. La fracción pesada se dividió en 5 pseudocomponentes y la temperatura de yacimiento es 728 R (131.5 °C).

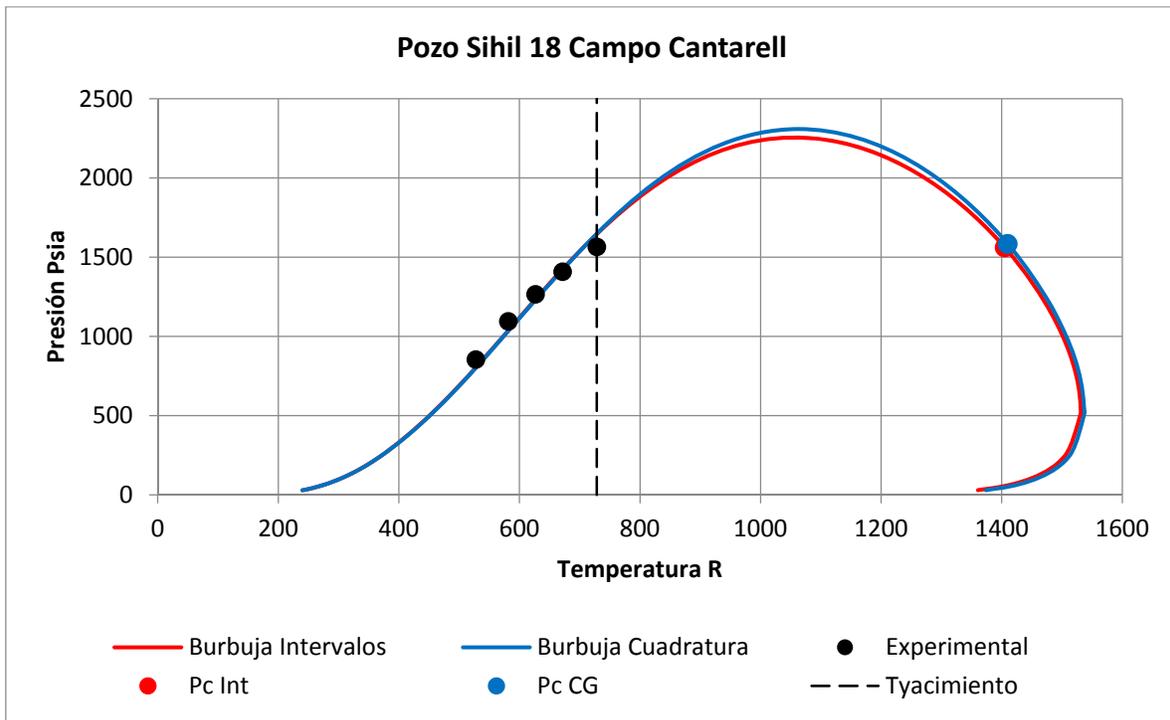


Figura 4.32 Envolvente de fases método Intervalos y de Cuadratura Gaussiana.

En la figura 4.33 se muestra la envolvente de fases utilizando diferente número de pseudocomponentes para la caracterización de la fracción pesada C_{7+} , en esta gráfica se puede observar que cuando se reduce el número de pseudocomponentes la cricondenbara disminuye y el punto crítico se desplaza hacia la izquierda.

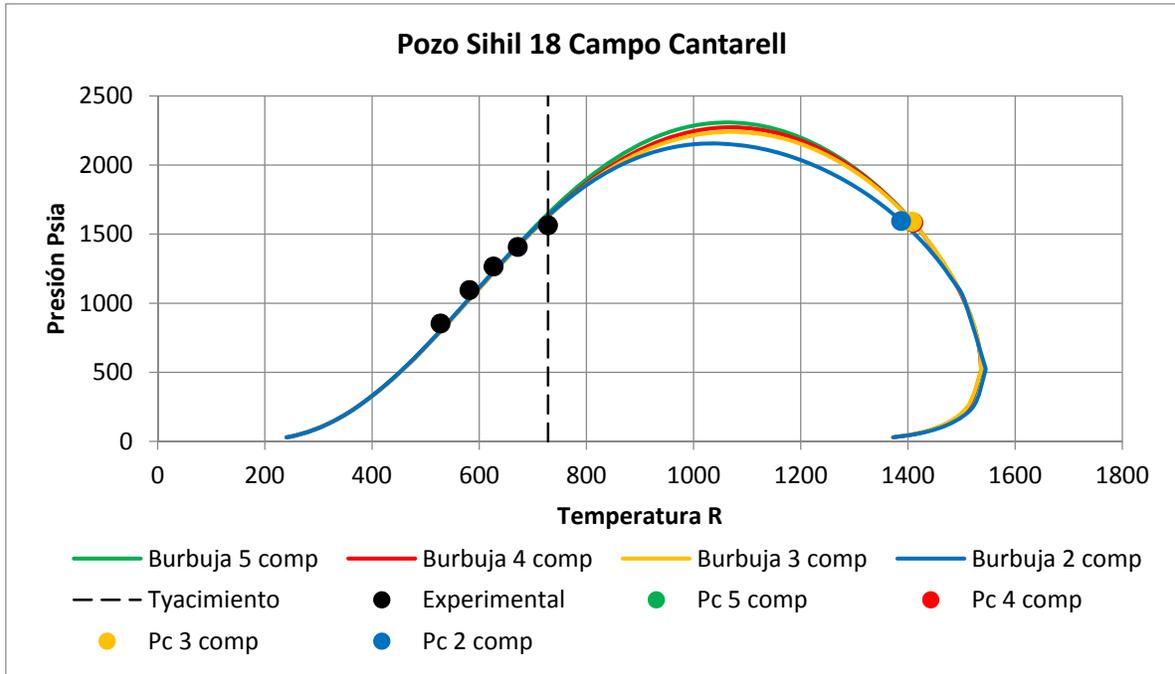


Figura 4.33 Envolvente de fases utilizando de 2 a 5 pseudocomponentes para la caracterización de la fracción pesada.

En las figuras 4.34, 4.35 y 4.36 se muestran las envolventes de fases con la inyección de CO_2 , CH_4 y N_2 respectivamente desde 10% hasta 25% mol. El comportamiento es similar con dióxido de carbono y con metano, en ambos casos se incrementa la cricondenbara lo que significa que aumenta la región de dos fases con el aumento del gas de inyección. La proporción es diferente para cada gas, siendo este cambio más grande con la inyección de CH_4 que con la inyección de CO_2 . En el caso de la inyección de N_2 esta presión crece abruptamente lo que sugiere que a las condiciones de extracción se tendrán dos fases por lo que se puede decir que el nitrógeno no se solubilizará en el aceite teniendo como resultado un desplazamiento inmiscible.

En la figura 4.37 se muestra la presión mínima de solubilidad para cada gas a la temperatura de yacimiento, el comportamiento descrito anteriormente se puede observar más claramente en este diagrama donde la presión es menor para CO_2 y para CH_4 que para N_2 .

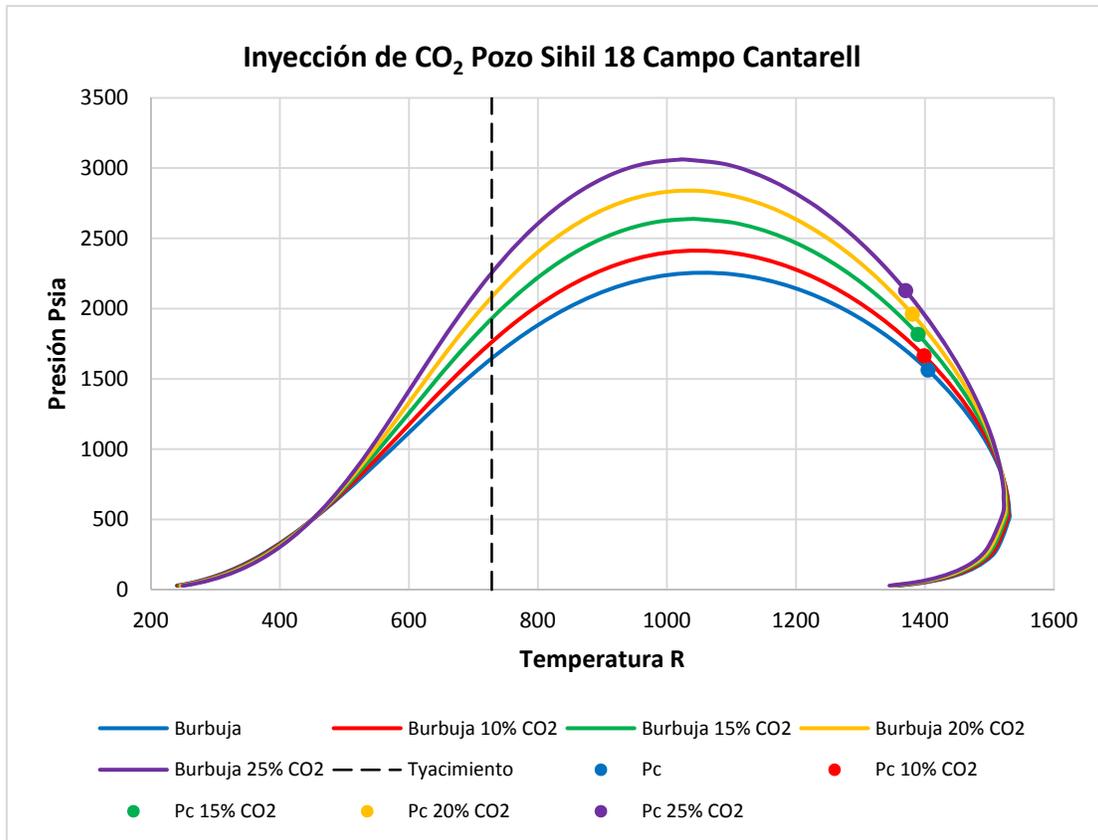
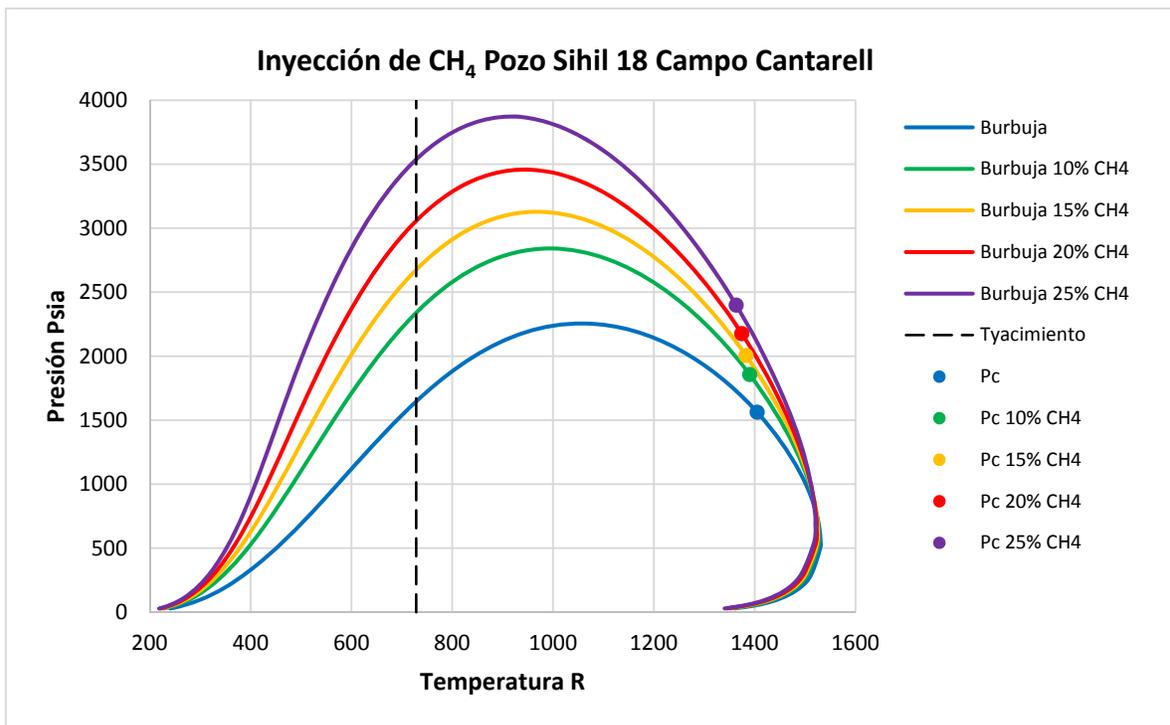


Figura 4.34 Envolvente de fases con la Inyección de CO₂ desde 10% hasta 25% mol.



CAPÍTULO 4. RESULTADOS

Figura 4.35 Envoltente de fases con la Inyección de CH₄ desde 10% hasta 25% mol.

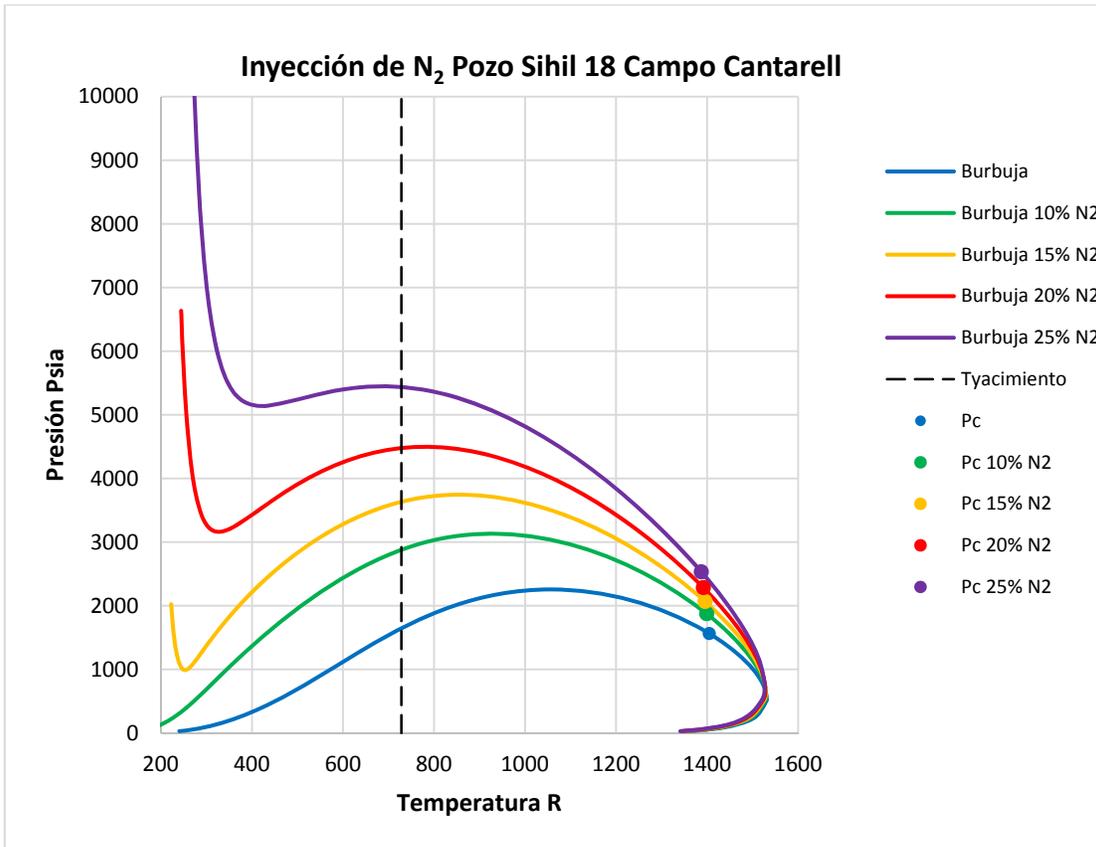


Figura 4.36 Envoltente de fases con la Inyección de N₂ desde 10% hasta 25% mol.

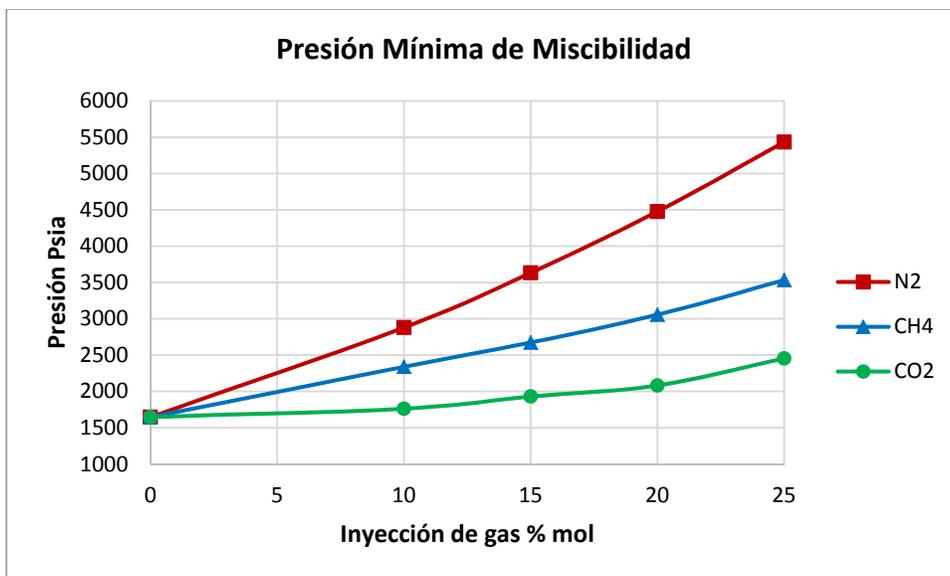


Figura 4.37 Presión mínima de miscibilidad con la inyección de gas.

4.3.1 Diagrama Pseudoternario

Los componentes se conjuntaron en dos grupos y CO₂ puro; el grupo de ligeros corresponde a los hidrocarburos ligeros C₁-C₆ y a los gases N₂, H₂S, el grupo de pesados corresponde a la fracción pesada C₇₊.

Para determinar la región de dos fases se realizaron cálculos de equilibrio líquido-vapor a condiciones de yacimiento (P=308 kg/cm²) del aceite con diferentes cantidades de CO₂. En la figura 4.38 se muestra el diagrama obtenido en fracción mol.

El diagrama triangular depende de la composición por lo tanto se tiene una representación diferente en fracción masa, en la figura 4.39 se muestra este diagrama a tres diferentes presiones, en éste se puede observar cómo cambian las regiones de en función de la presión. Como se puede observar en la figura la composición del crudo original se encuentra en la región de una sola fase a las presiones 250, 308 y 350 kg/cm².

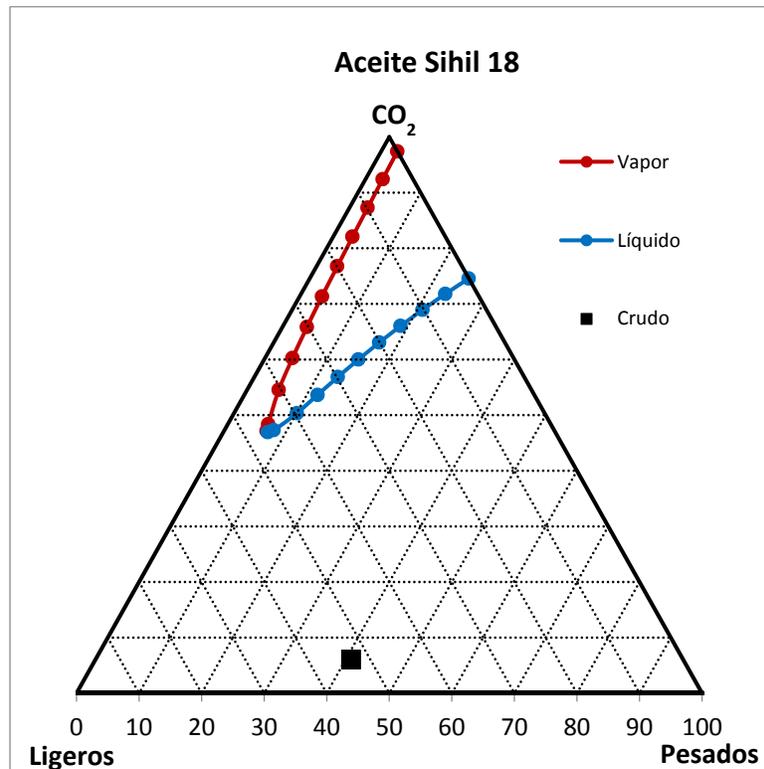


Figura 4.38 Diagrama de fases en fracción mol a T=131.5 °C, P=308 kg/cm².

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

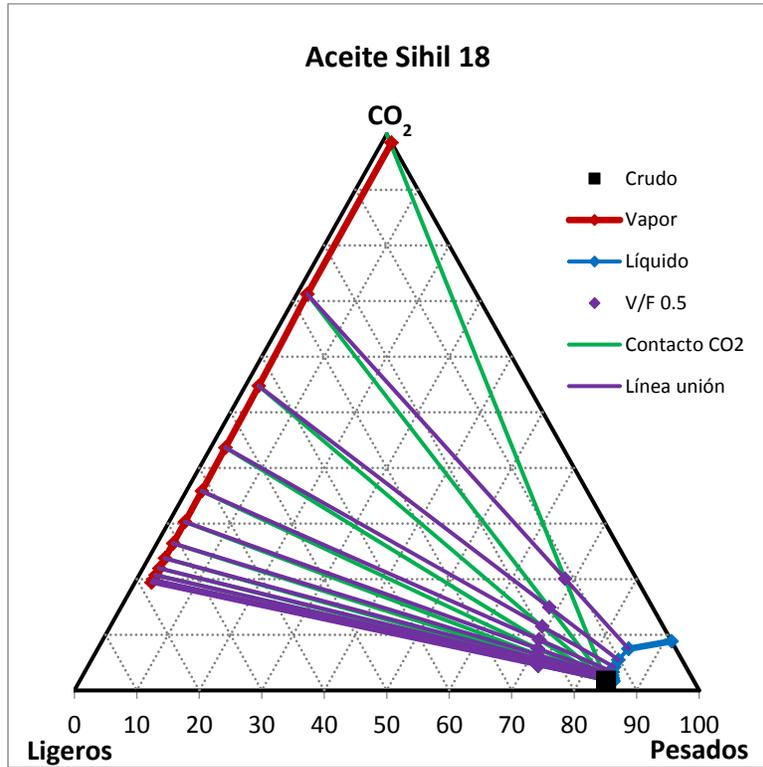


Figura 4.40 Contacto hacia delante con CO₂ a T=131.5 °C, P=100 kg/cm².

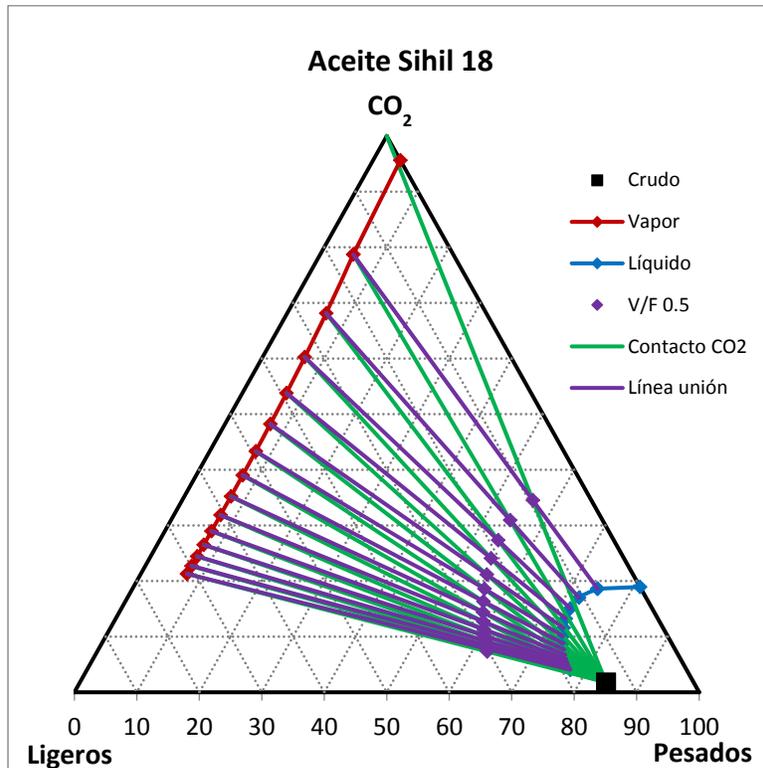


Figura 4.41 Contacto hacia delante con CO₂ a T=131.5 °C, P=200 kg/cm².

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

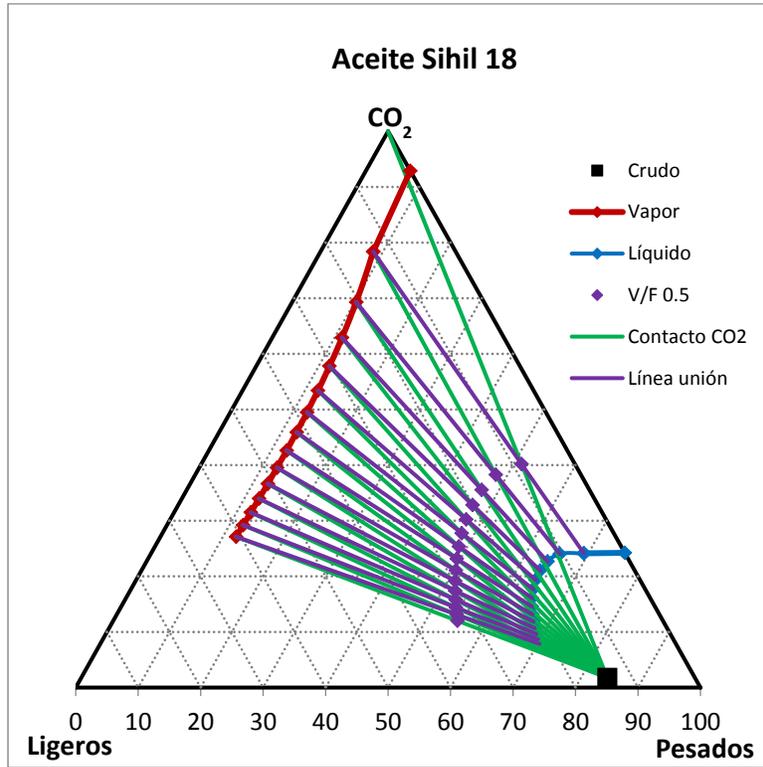


Figura 4.42 Contacto hacia delante con CO₂ a T=131.5 °C, P=250 kg/cm².

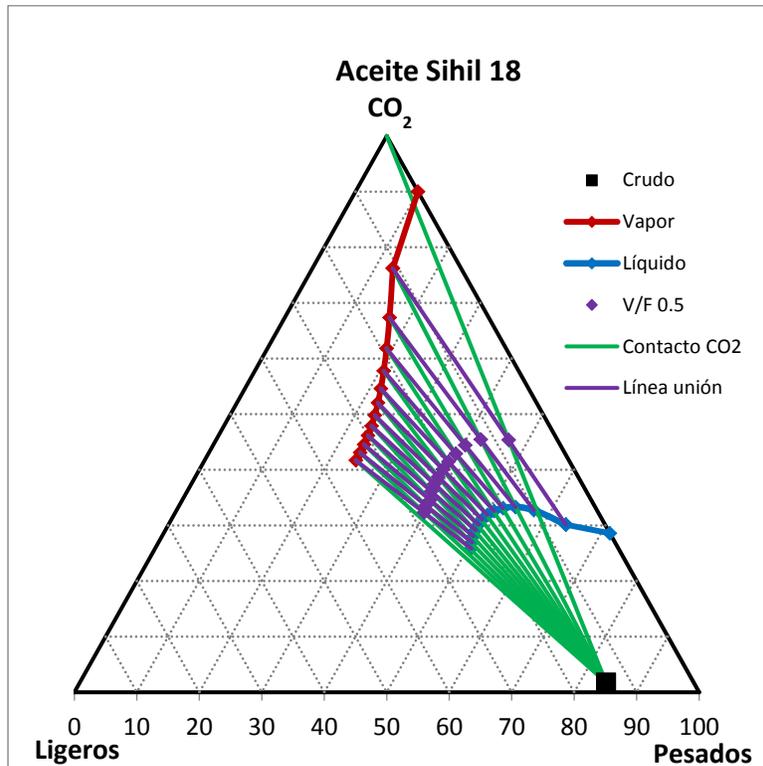


Figura 4.43 Contacto hacia delante con CO₂ a T=131.5 °C, P=308 kg/cm².

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

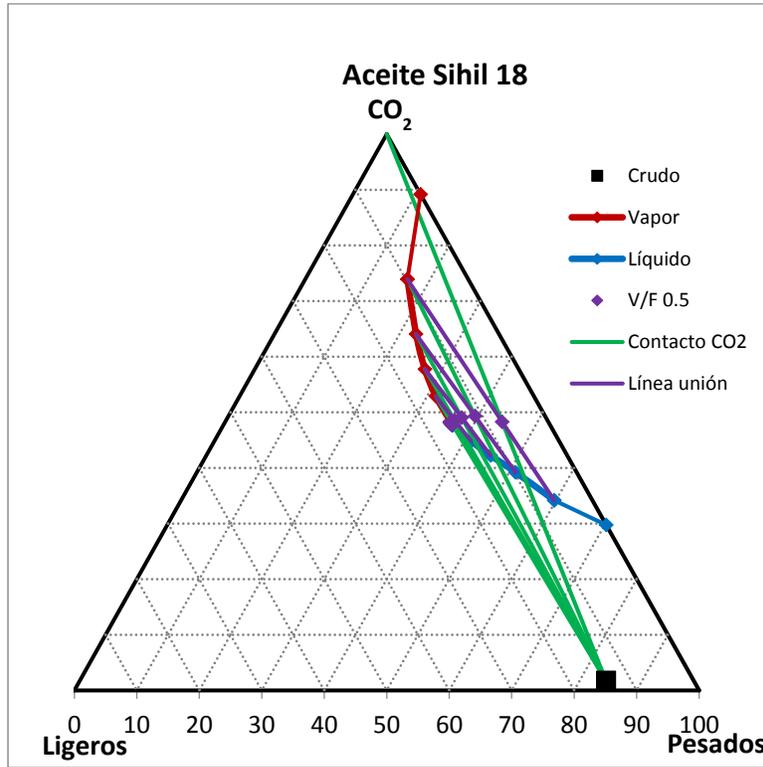


Figura 4.44 Contacto hacia delante con CO₂ a T=131.5 °C, P=350 kg/cm².

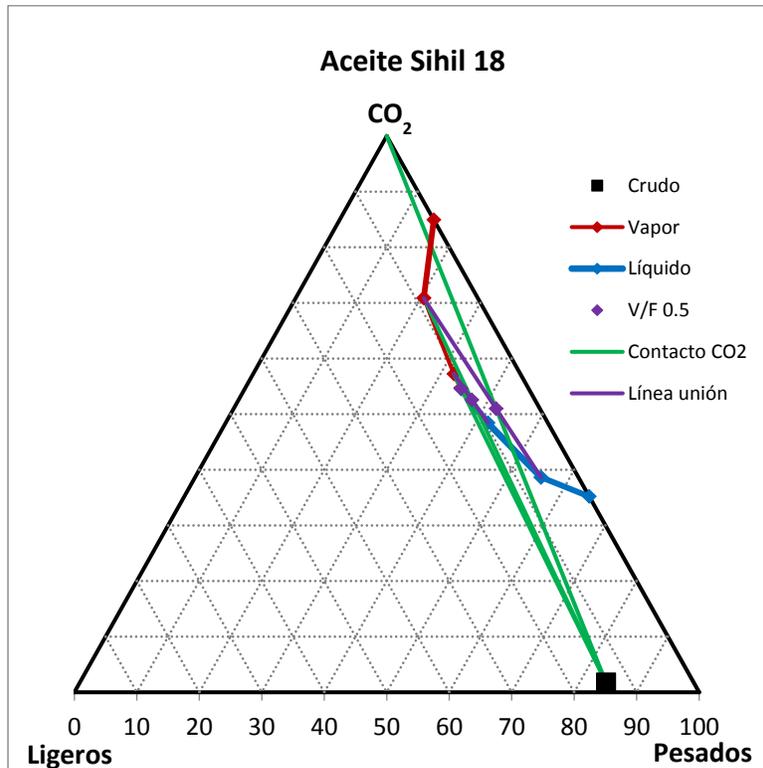


Figura 4.45 Contacto hacia delante con CO₂ a T=131.5 °C, P=400 kg/cm².

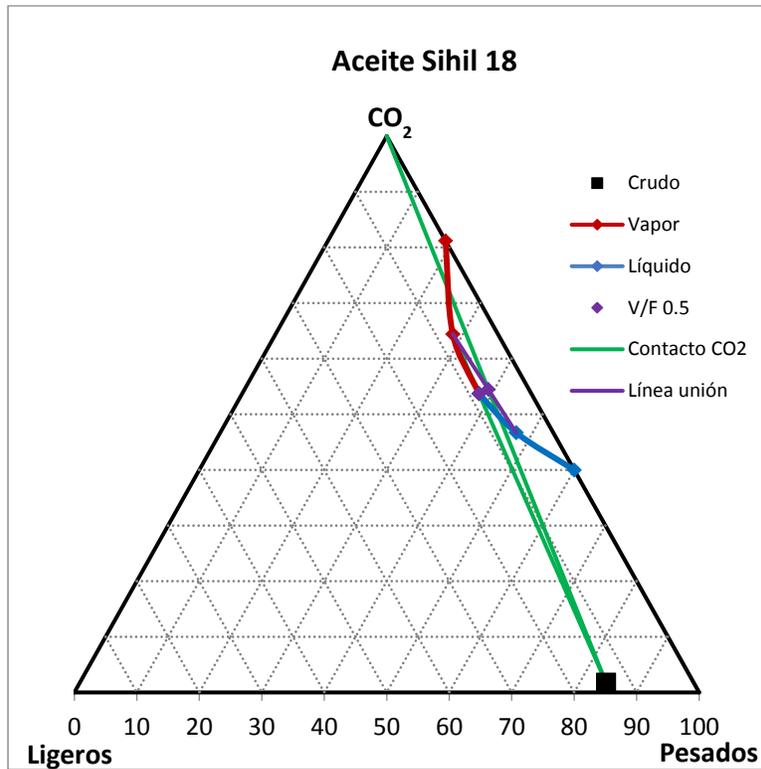


Figura 4.46 Contacto hacia delante con CO₂ a T=131.5 °C, P=500 kg/cm².

En la figura 4.47 se muestra que cuando se adiciona el gas, la mezcla se encuentra sobre la línea que une al crudo con el CO₂. En este diagrama se puede observar que la inyección del gas puede ser desde una cantidad mínima (punto A) hasta una máxima (punto B) sin que ocurra un cambio de fase. El punto en donde la solubilidad de CO₂ en el crudo es máxima está dado en la intersección de la línea de mezcla y el punto crítico de la mezcla en equilibrio. Para calcular este valor se utilizaron los valores de las relaciones de equilibrio K_i en el punto de burbuja, estas relaciones están determinadas por la composición del líquido y del vapor en cada punto de equilibrio.

Cuando la composición del componente en el vapor es igual a la composición en el líquido se tiene una constante de equilibrio K_i igual a 1. Para cada pseudocomponente se tendrá una constante de equilibrio a cada presión, de tal manera que al aumentar la presión estas constantes tenderán al valor de uno dado que en el punto crítico la composición de cada componente en cada fase es la misma.

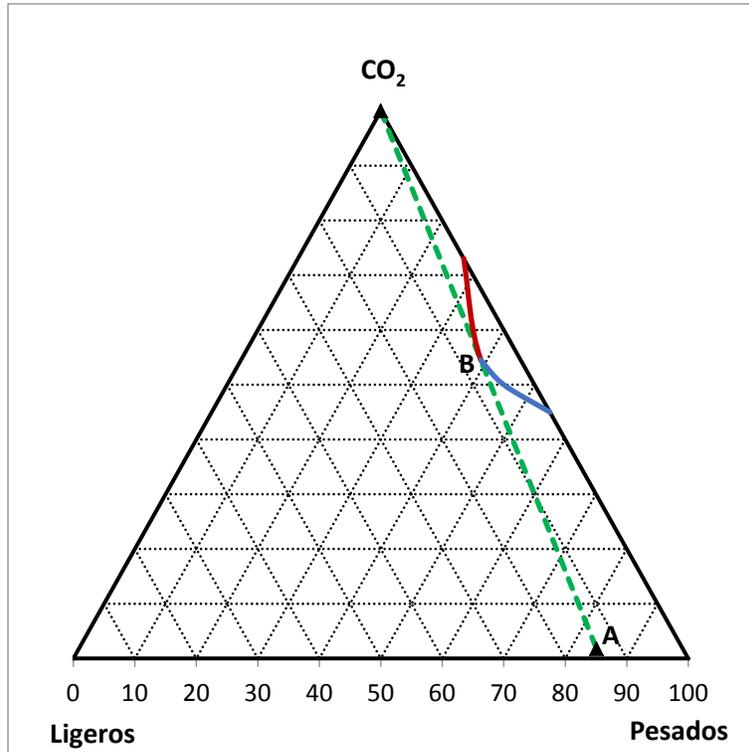


Figura 4.47 Mezcla CO₂-Crudo.

En este caso la presión más alta a la que se construyeron estos diagramas fue de 500 kg/cm² debido a que la mezcla a una presión mayor es cercana a la región supercrítica lo que dificulta el cálculo de equilibrio en la cercanía del punto crítico de la mezcla. Para conocer la presión a la que cualquier cantidad de gas en contacto con el crudo se encuentre en una sola fase, se calcularon las constantes de equilibrio a diferentes presiones. En la figura 4.48 se muestran el cambio de estos valores en función de la presión, en esta gráfica se puede observar el comportamiento para cada pseudocomponente; las constantes de equilibrio del CO₂ y de los componentes ligeros son mayores a uno y las constantes de equilibrio de los componentes pesados son menores a uno.

Se realizó un ajuste polinomial para cada curva con el fin de estimar una presión en donde las constantes de equilibrio tengan el valor de uno, en donde converge la gráfica de los tres pseudocomponentes se tiene el punto donde las composiciones en cada fase son iguales, para este caso es 550 kg/cm².

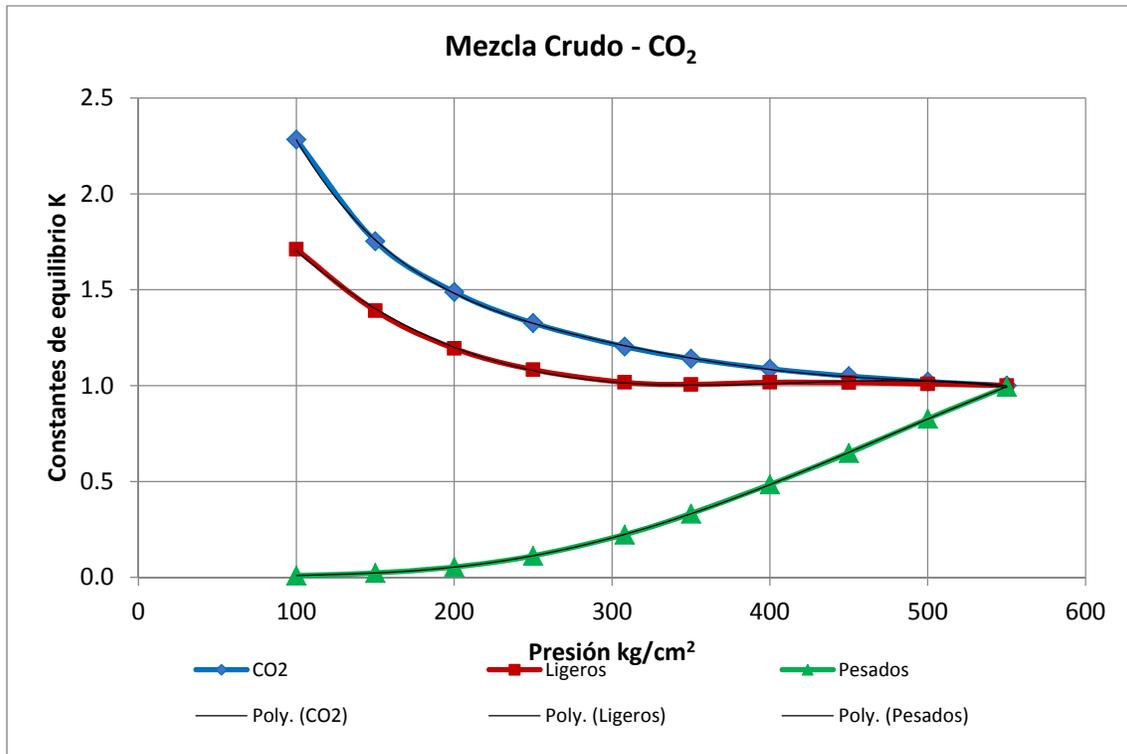


Figura 4.48 Constantes de equilibrio.

4.3.3 Propiedades Características

Para el análisis del comportamiento del crudo con la inyección de CO₂ se calcularon la densidad y la viscosidad del líquido a medida que se incrementa la cantidad de gas. En la figura 4.49 se muestra el cambio en la densidad con la inyección de CO₂. Como se puede observar en esta gráfica existe una disminución notable de esta propiedad.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

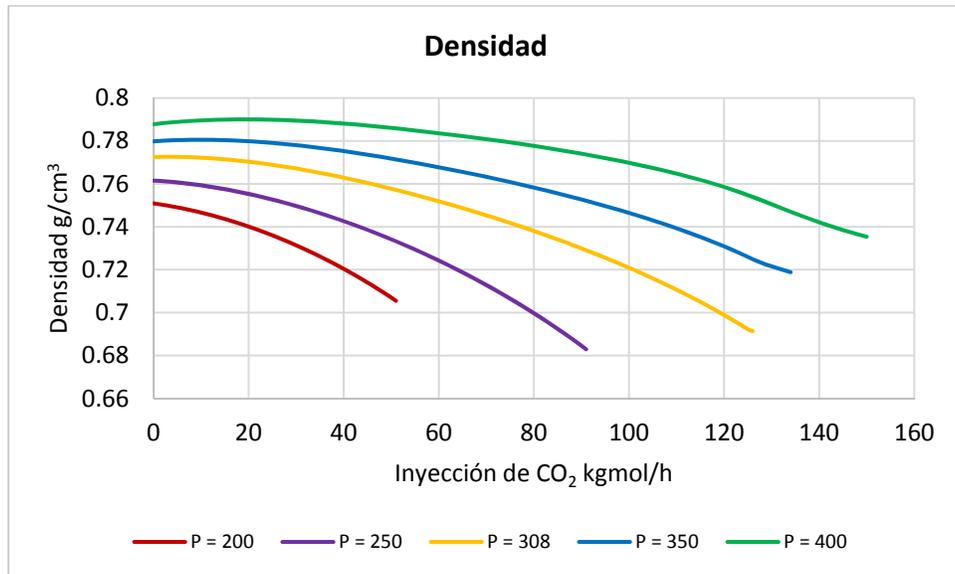


Figura 4.49 Cambio de la densidad del Crudo con respecto al CO₂ inyectado.

En la figura 4.50 se muestra el cambio de la viscosidad, como se puede observar en esta gráfica la disminución de la viscosidad es mayor a presiones más altas y a medida que aumenta la presión la cantidad de CO₂ también aumenta, este valor es la cantidad de CO₂ que se puede solubilizar en el crudo, por lo tanto, el último cálculo se encuentra en el punto de solubilidad máxima de CO₂ a una presión determinada.

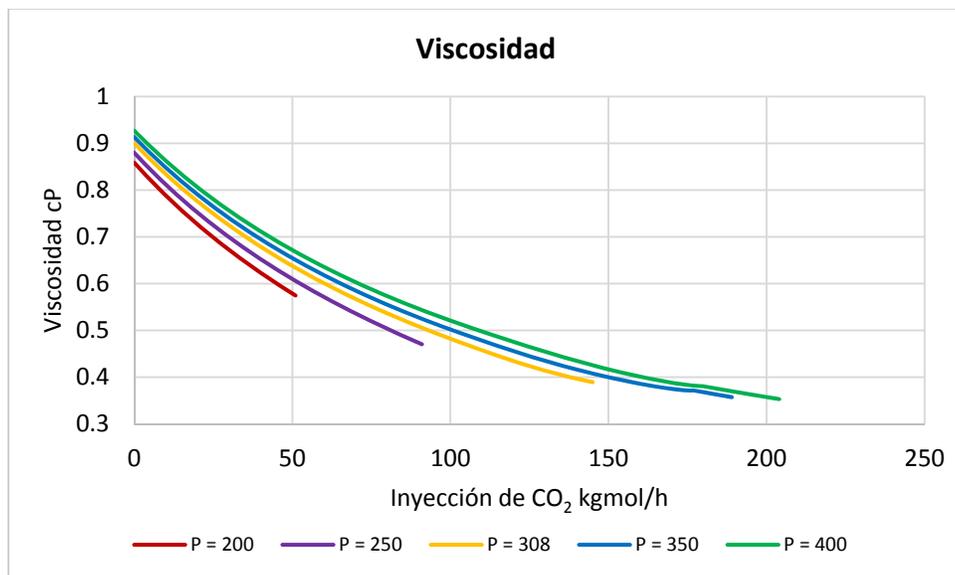


Figura 4.50 Cambio de la viscosidad del Crudo con respecto al CO₂ inyectado.

4.3.4 Capacidad de Almacenamiento de CO₂

Para conocer la capacidad del aceite para almacenamiento de dióxido de carbono se realizó el balance de materia de cada simulación de contacto de CO₂ con el crudo. En la figura 4.51 se presenta la cantidad de gas inyectado con respecto a la presión, en esta gráfica se puede observar que la cantidad de CO₂ requerida para la transferencia de masa entre el gas y el crudo es mayor a medida que se aumenta la presión.

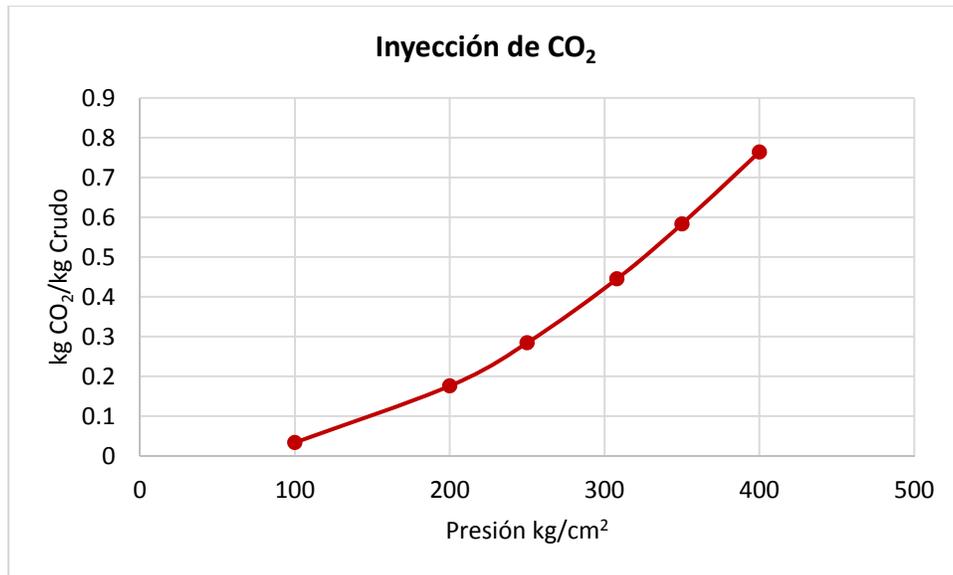


Figura 4.51 Relación de CO₂ inyectado.

El CO₂ se puede almacenar en el aceite por medio del mecanismo de solubilidad, es decir que el gas quedará atrapado en el aceite remanente después de alcanzar los límites económicos de su extracción. La unidad más utilizada para cuantificar el gas de efecto invernadero es la tonelada de CO₂ (tCO₂), en la figura 4.52 se presenta esta cantidad en relación con la cantidad de crudo expresada en barriles.

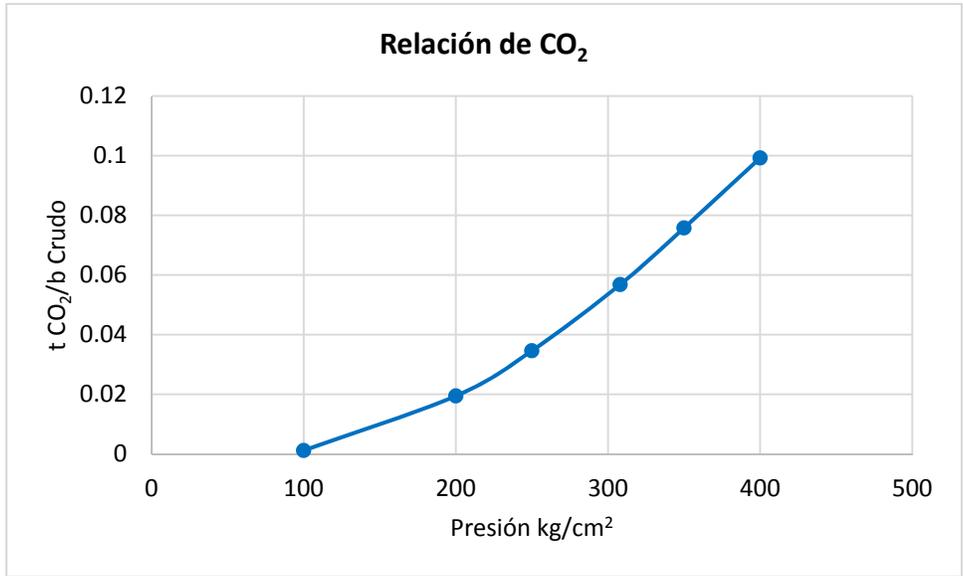


Figura 4.52 Cantidad de CO₂ absorbido en el crudo.

Para estimar la cantidad total de CO₂ que puede solubilizarse en el crudo se tomó como referencia las reservas que existen en el campo de donde proviene la muestra analizada para este caso. En la figura 4.53 se muestra la cantidad de CO₂ que puede almacenarse según las reservas probadas (1P), probables (2P) y posibles (3P).

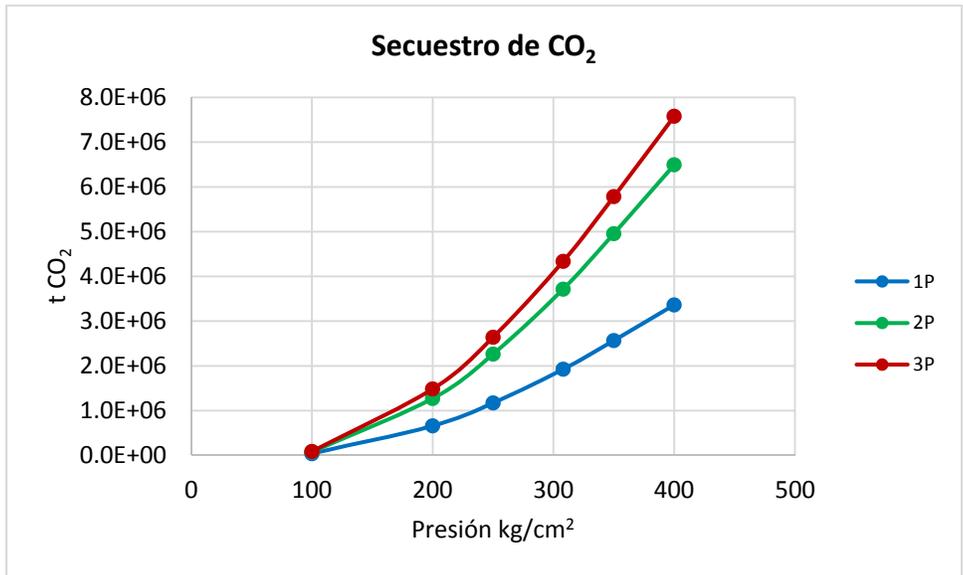


Figura 4.53 Capacidad de almacenamiento de CO₂.

4.4 CASO 4. ACEITE NEGRO 7.66 °API

En la figura 4.54 se muestra la envolvente de fases para un aceite negro, la caracterización de la fracción pesada C_{7+} se realizó siguiendo el método de cuadratura Gaussiana. La fracción pesada se dividió en 5 pseudocomponentes y la temperatura de yacimiento es 729 R (132°C). En esta figura se puede observar que con la ecuación PRSV se obtienen mejores resultados que con la ecuación Peng Robinson.

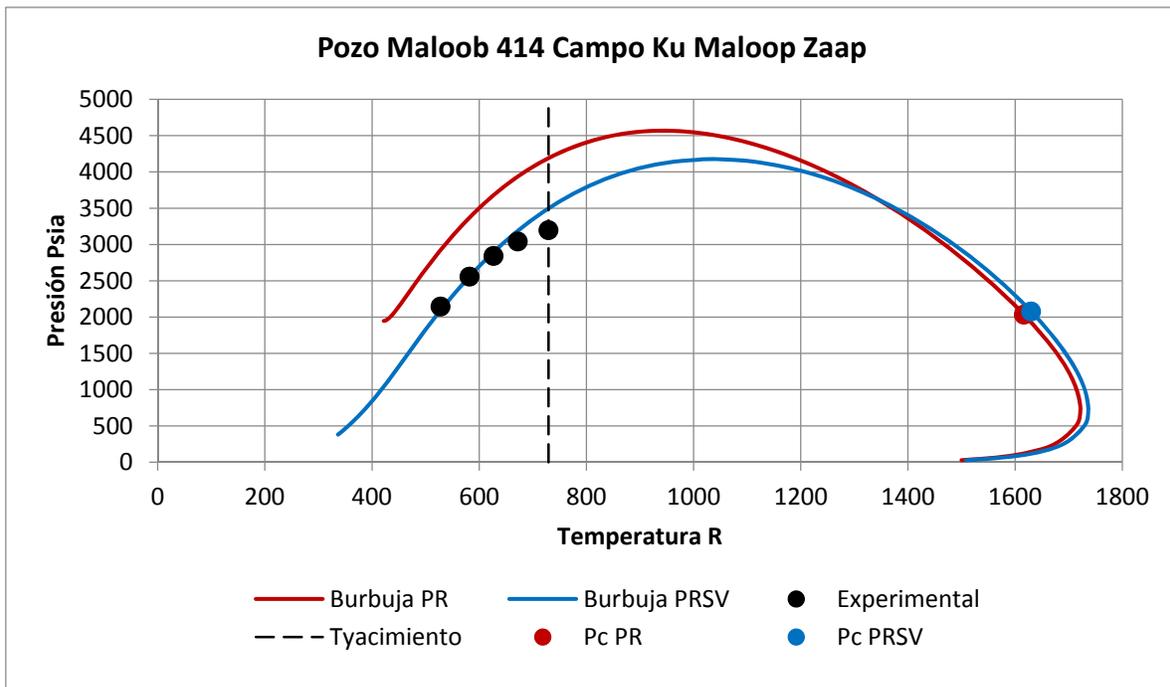


Figura 4.54 Envolvente de fases del crudo original del pozo Maloob 414.

En las figuras 4.55, 4.56 y 4.57 se muestran las envolventes de fases con la inyección de CO_2 , CH_4 y N_2 respectivamente desde 10% hasta 25% mol. En la inyección de CO_2 , CH_4 y N_2 el comportamiento es similar, al aumentar el gas de inyección la región de dos fases aumenta también, aunque la proporción es diferente para cada gas, siendo este cambio mayor con la inyección de N_2 seguido de la inyección de CH_4 y menor para la inyección de CO_2 . En la figura 4.58 se muestra la presión mínima de solubilidad para cada gas a la temperatura de yacimiento, el comportamiento descrito anteriormente se puede observar más claramente.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

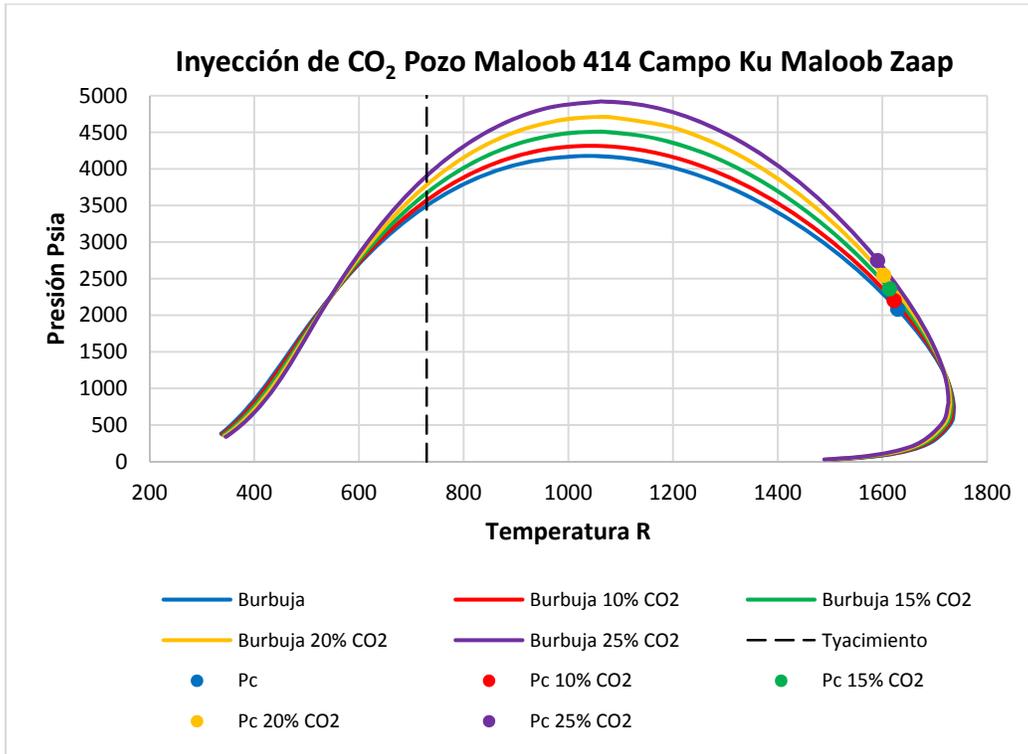


Figura 4.55 Envoltente de fases con la Inyección de CO₂ desde 10% hasta 25% mol.

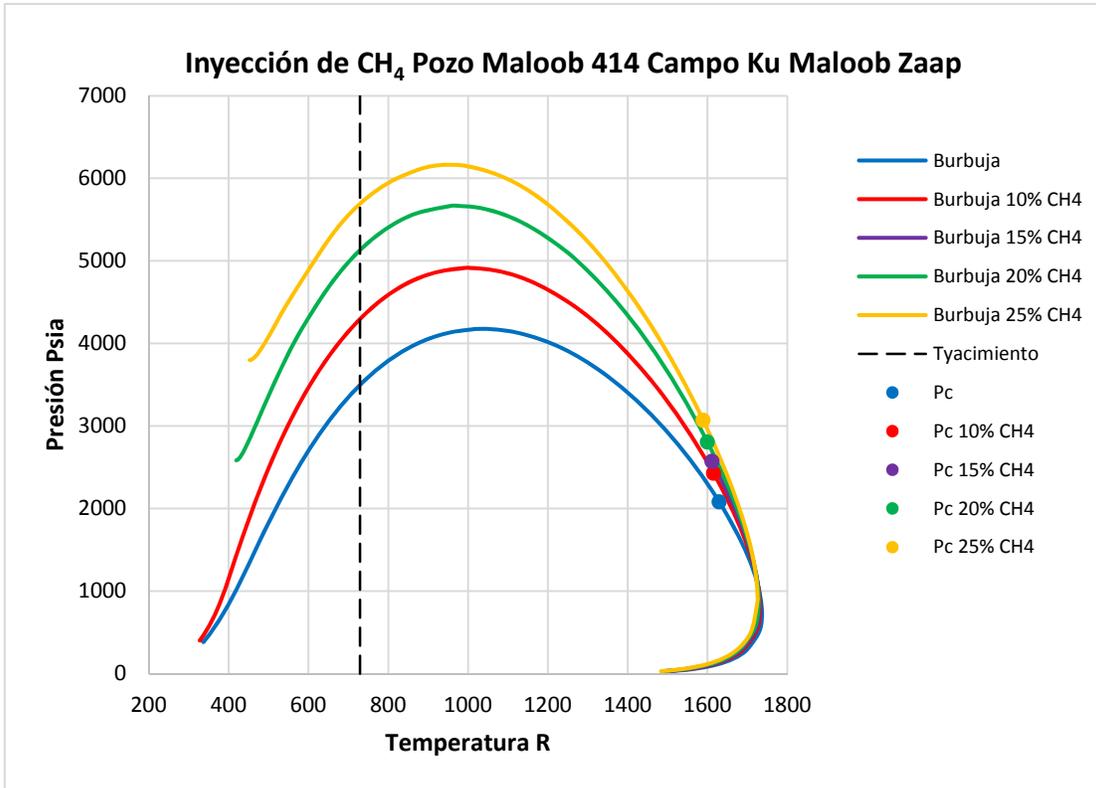


Figura 4.56 Envoltorio de fases con la Inyección de CH₄ desde 10% hasta 25% mol.

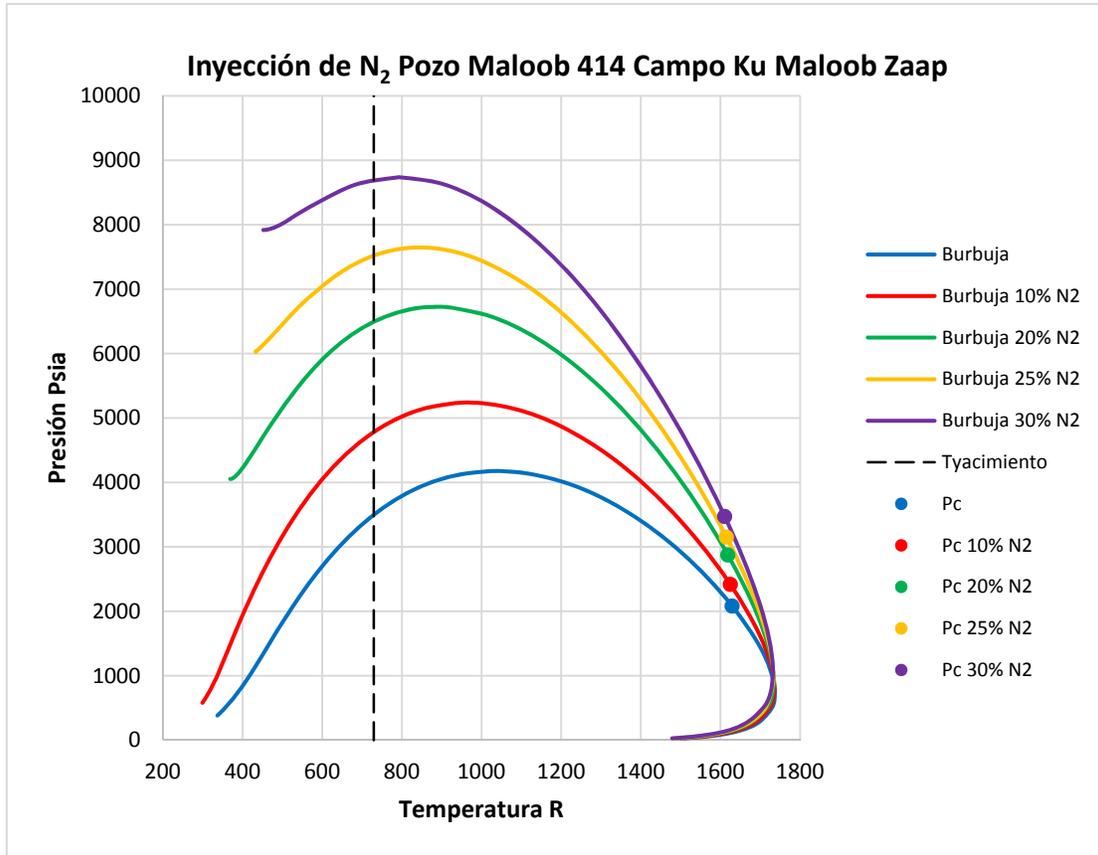


Figura 4.57 Envoltorio de fases con la Inyección de N₂ desde 10% hasta 25% mol.

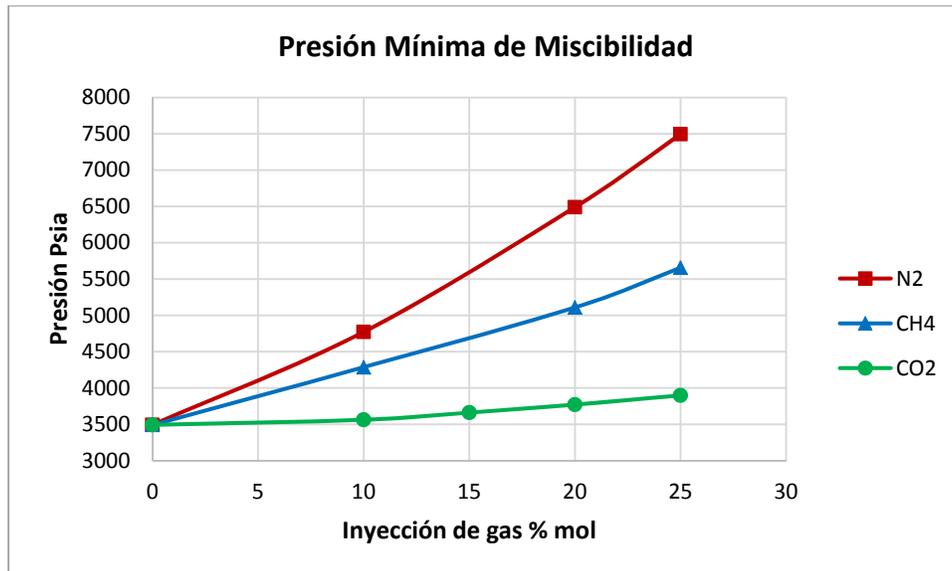


Figura 4.58 Presión mínima de miscibilidad con la inyección de gas.

4.4.1 Diagrama Pseudoternario

Los componentes se conjuntaron en dos grupos y CO₂ puro; el grupo de ligeros corresponde a los hidrocarburos ligeros C₁-C₆ y a los gases N₂, H₂S, el grupo de pesados corresponde a la fracción pesada C₇₊.

Para determinar la región de dos fases es necesario realizar cálculos de equilibrio líquido-vapor a condiciones de yacimiento (373 kg/cm²) para el aceite con diferentes cantidades de CO₂. En la figura 4.59 se muestra el diagrama obtenido en fracción mol.

El diagrama triangular depende de la composición por lo tanto se tiene una representación diferente en fracción masa, en la figura 4.60 se muestra este diagrama a tres diferentes presiones, en éste se puede observar cómo cambian las regiones de en función de la presión. Como se puede observar en la figura la composición del crudo original se encuentra en la región de una sola fase a las presiones 373, 450 y 500 kg/cm².

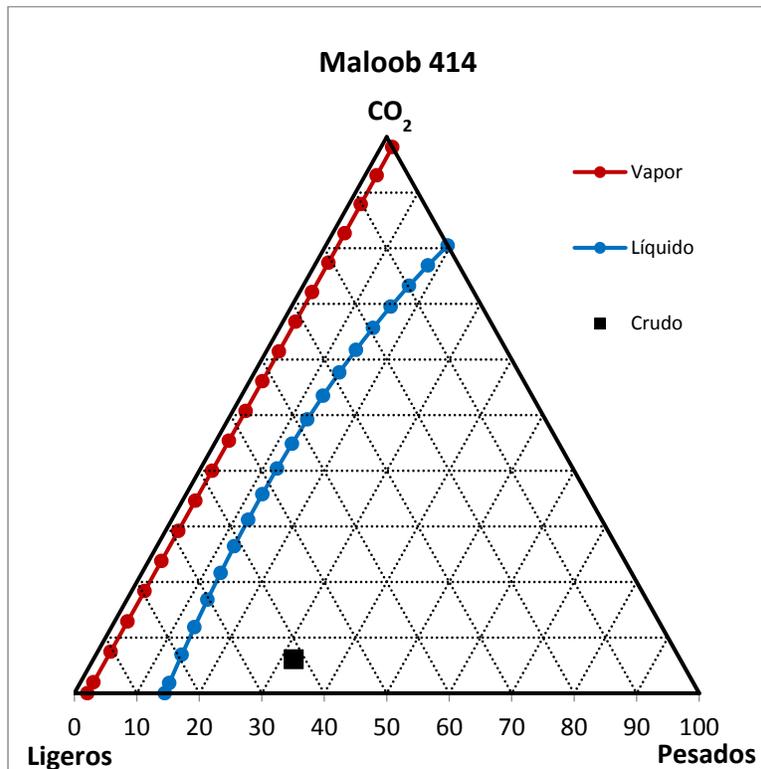


Figura 4.59 Diagrama de fases en fracción mol a T=132 °C, P=373 kg/cm².

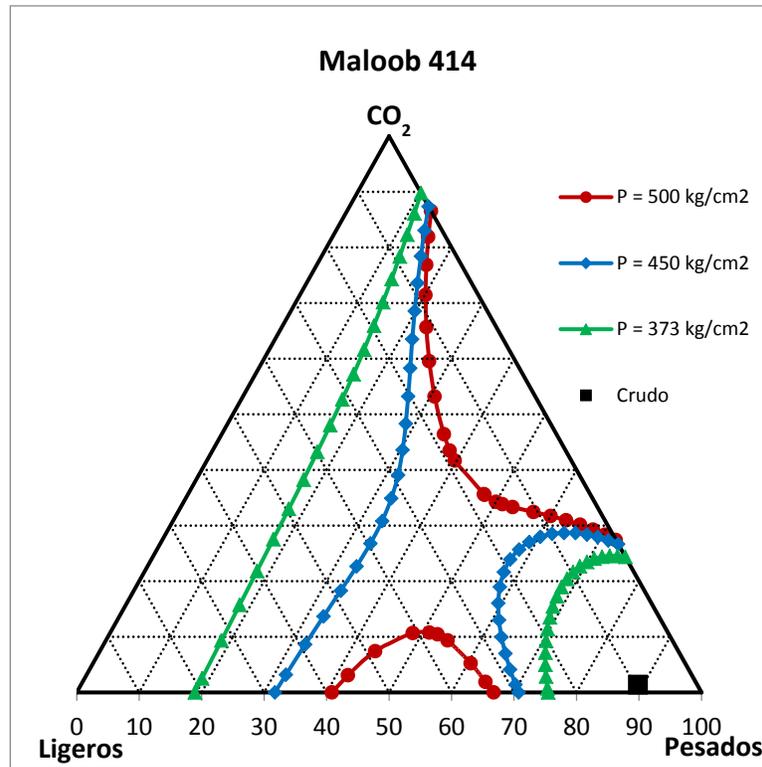


Figura 4.60 Diagrama de fases en fracción masa a T=132 °C.

4.4.2 Inyección de CO₂

El gas de inyección se contacta con el crudo original, de este contacto se obtiene una mezcla en equilibrio líquido-vapor, el vapor en equilibrio se contacta con crudo original en cada etapa subsecuente. En cada simulación se fija la presión y la temperatura. En la figura 4.61 se muestra los resultados a condiciones de yacimiento (373 kg/cm²), en este diagrama se puede observar que el contacto del gas de inyección con el crudo original se encuentra en una sola fase, a presiones mayores la región de dos fases va a ser más pequeña por lo tanto este comportamiento se va a mantener, se puede decir entonces que esta presión es la presión mínima de miscibilidad para esta mezcla.

En las figuras 4.62 a 4.64 se muestran los resultados a las presiones de, 400, 450 y 500 kg/cm² que son superiores a la presión de yacimiento. En estos diagramas se puede observar que la región de dos fases disminuye al aumentar la presión.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

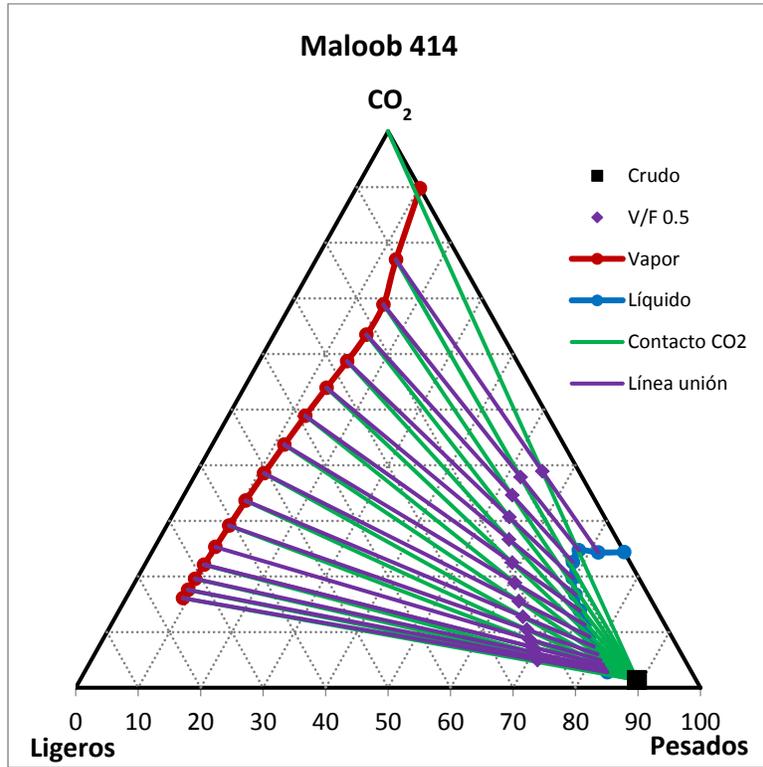


Figura 4.61 Contacto hacia delante con CO_2 a $T=132\text{ }^\circ\text{C}$, $P=373\text{ kg/cm}^2$.

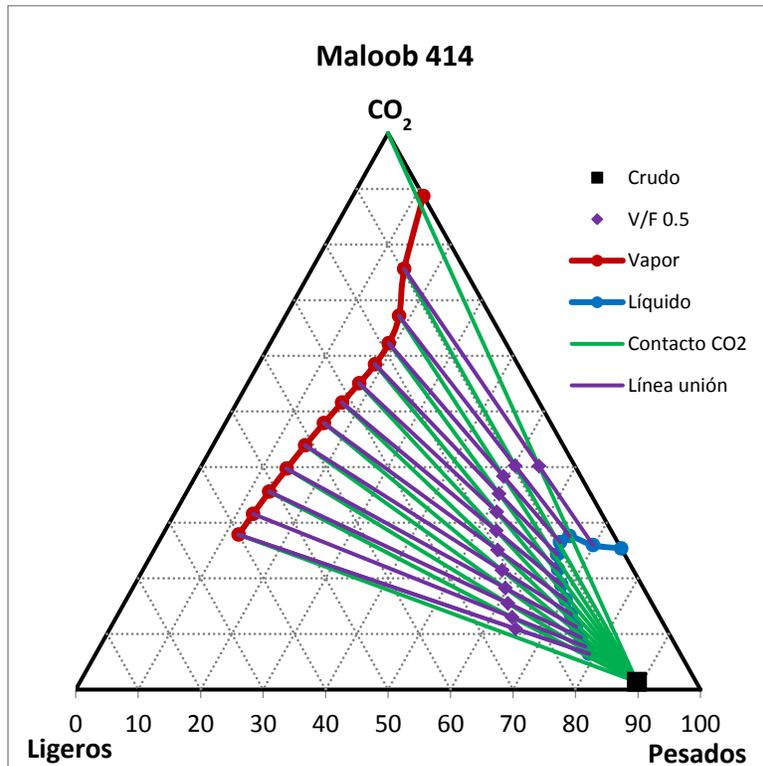


Figura 4.62 Contacto hacia delante con CO_2 a $T=132\text{ }^\circ\text{C}$, $P=400\text{ kg/cm}^2$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

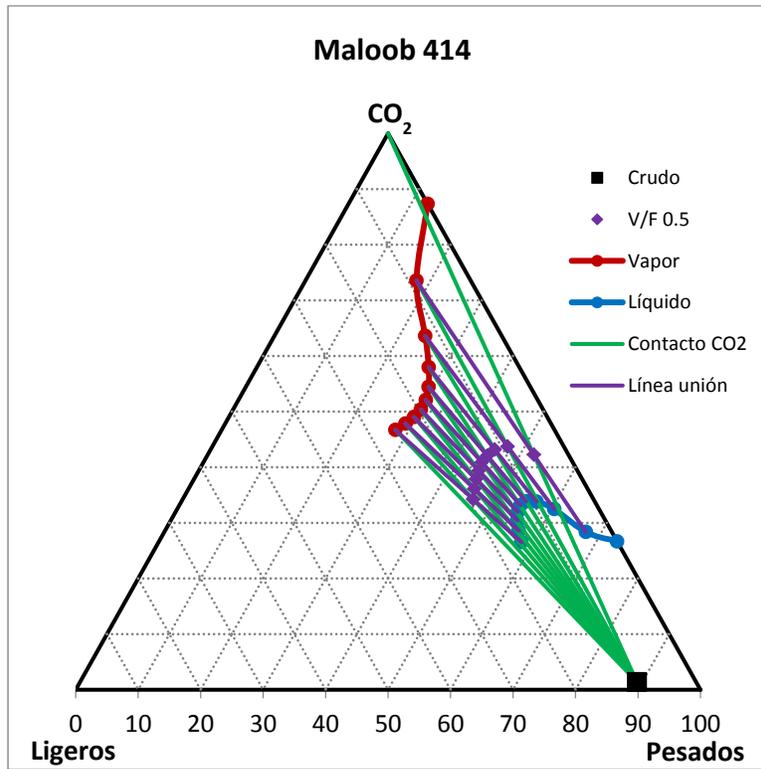


Figura 4.63 Contacto hacia delante con CO₂ a T=132 °C, P=450 kg/cm².

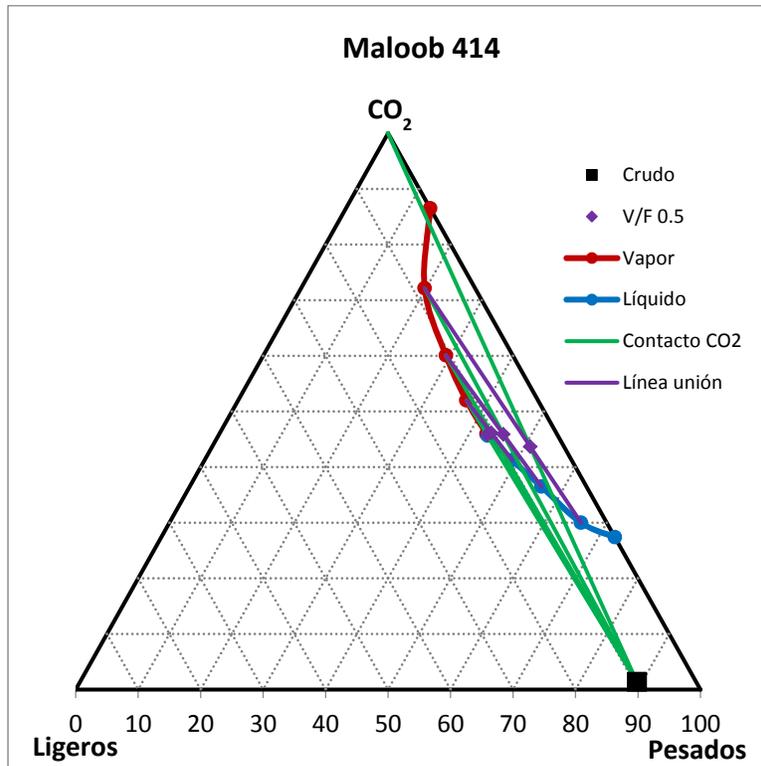


Figura 4.64 Contacto hacia delante con CO₂ a T=132 °C, P=500 kg/cm².

4.4.3 Propiedades Características

Para el análisis del comportamiento del crudo con la inyección de CO₂ se calcularon la densidad y la viscosidad del líquido a medida que se incrementa la cantidad de gas. En la figura 4.65 se muestra el cambio en la densidad con la inyección de CO₂, como se puede observar en esta gráfica existe una disminución de esta propiedad.

En la figura 4.66 se muestra el cambio de la viscosidad, como se puede observar en esta gráfica la disminución de la viscosidad es mayor a presiones más altas y a medida que aumenta la presión la cantidad de CO₂ también aumenta, este valor es la cantidad de CO₂ que se puede solubilizar en el crudo, por lo tanto, el último cálculo se encuentra en el punto de solubilidad máxima de CO₂ a una presión determinada.

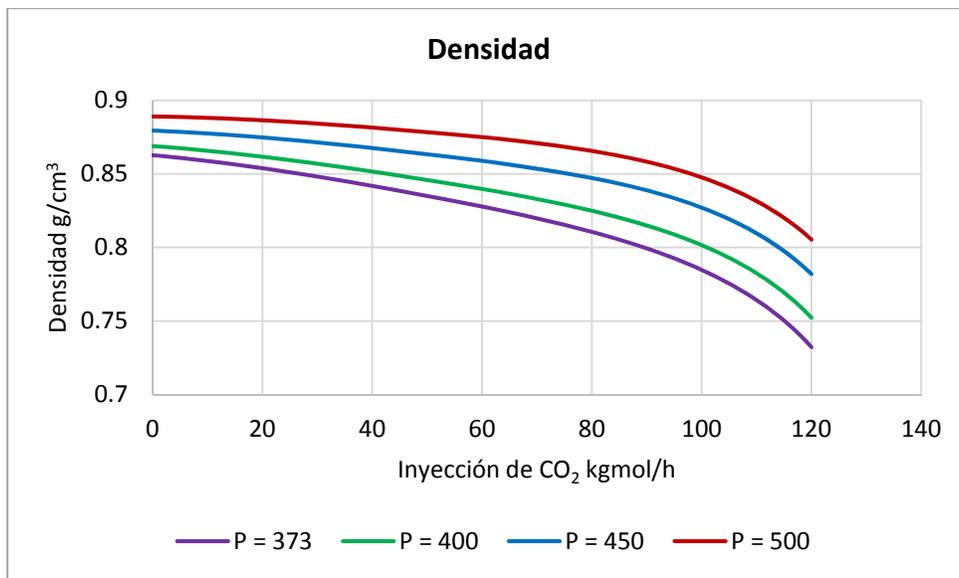


Figura 4.65 Cambio de la densidad del Crudo con respecto al CO₂ inyectado.

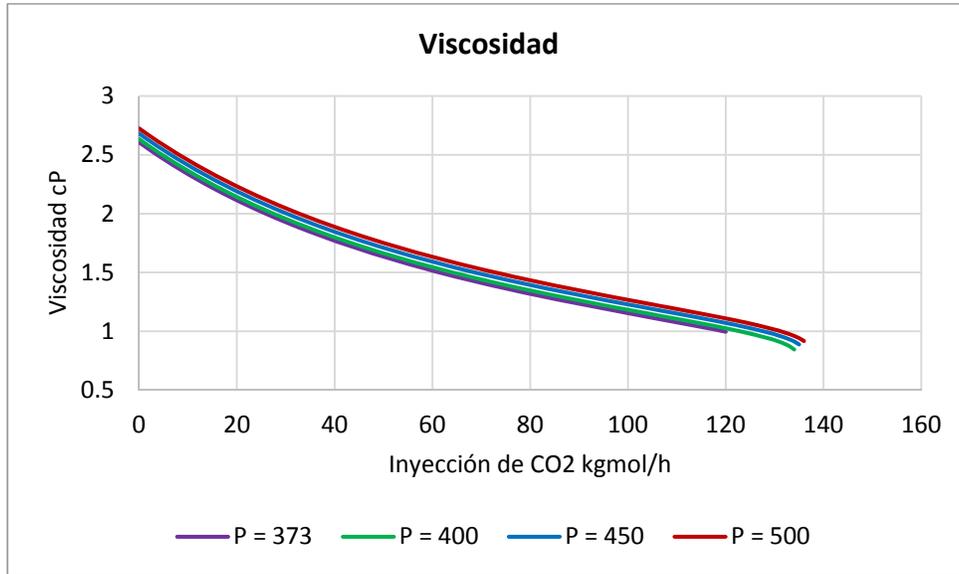


Figura 4.66 Cambio de la viscosidad del Crudo con respecto al CO₂ inyectado.

4.4.4 Capacidad de Almacenamiento de CO₂

Para conocer la capacidad del aceite para almacenamiento de dióxido de carbono se realizó el balance de materia de cada simulación de contacto de CO₂ con el crudo. En la figura 4.67 se presenta la cantidad de gas inyectado con respecto a la presión, en esta gráfica se puede observar que la cantidad de CO₂ requerida para la transferencia de masa entre el gas y el crudo es mayor a medida que se aumenta la presión.

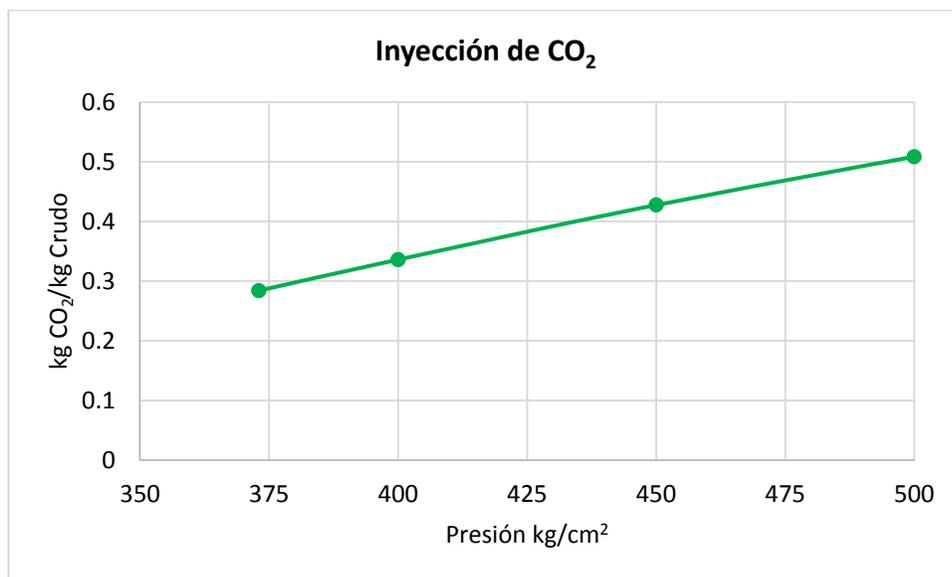


Figura 4.67 Relación de CO₂ inyectado.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

El CO₂ se puede almacenar en el aceite por medio del mecanismo de solubilidad, es decir que el gas quedará atrapado en el aceite remanente después de alcanzar los límites económicos de su extracción. La unidad más utilizada para cuantificar el gas de efecto invernadero es la tonelada de CO₂ (tCO₂), en la figura 4.68 se presenta esta cantidad en relación con la cantidad de crudo expresada en barriles.

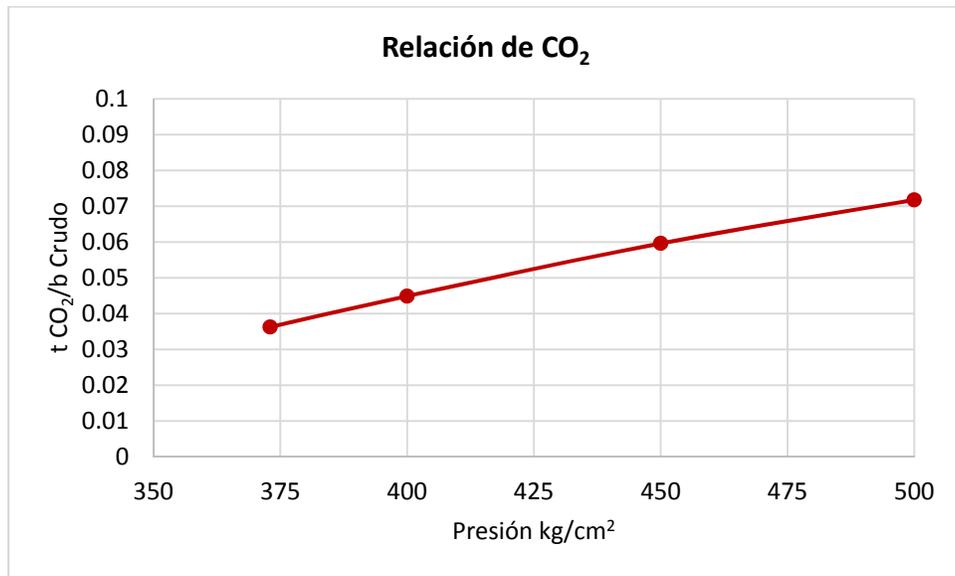


Figura 4.68 Cantidad de CO₂ absorbido en el crudo.

Para estimar la cantidad total de CO₂ que puede solubilizarse en el crudo se tomó como referencia las reservas que existen en el campo de donde proviene la muestra analizada para este caso. En la figura 4.69 se muestra la cantidad de CO₂ que puede almacenarse según las reservas probadas (1P), probables (2P) y posibles (3P).

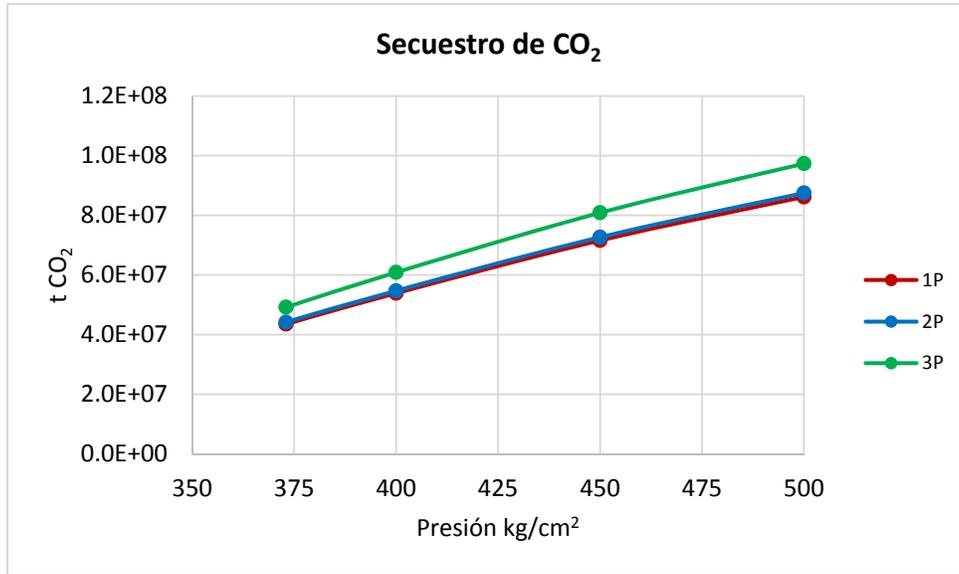


Figura 4.69 Capacidad de almacenamiento de CO₂.

4.5 CASO DE ESTUDIO

De acuerdo con los resultados presentados anteriormente se plantea que la inyección de gases como N₂ y CH₄ para Recuperación Mejorada de Crudo en los casos particulares que se estudiaron en este trabajo no son la mejor opción, por dos razones principales; la modificación composicional del crudo remanente en el yacimiento y por la subsecuente etapa de separación del gas inyectado en el crudo que se recupera para procesamiento.

En la siguiente sección se propone un caso de estudio general para el cual se utilizaron dos tipos de crudo hipotético con composición conocida a partir de componentes puros. En este estudio se comparó la adición de un líquido para evitar la extracción de los componentes volátiles cuando hay inyección de gas, se propuso la adición de nafta para el mejoramiento de crudo pesado.

4.5.1 Aceite Volátil de Referencia

En las figuras 4.70 y 4.71 se muestra la envolvente de fases del aceite volátil con la inyección de N_2 y CH_4 , respectivamente. En estas figuras se muestra el aumento abrupto de la cricondenbara.

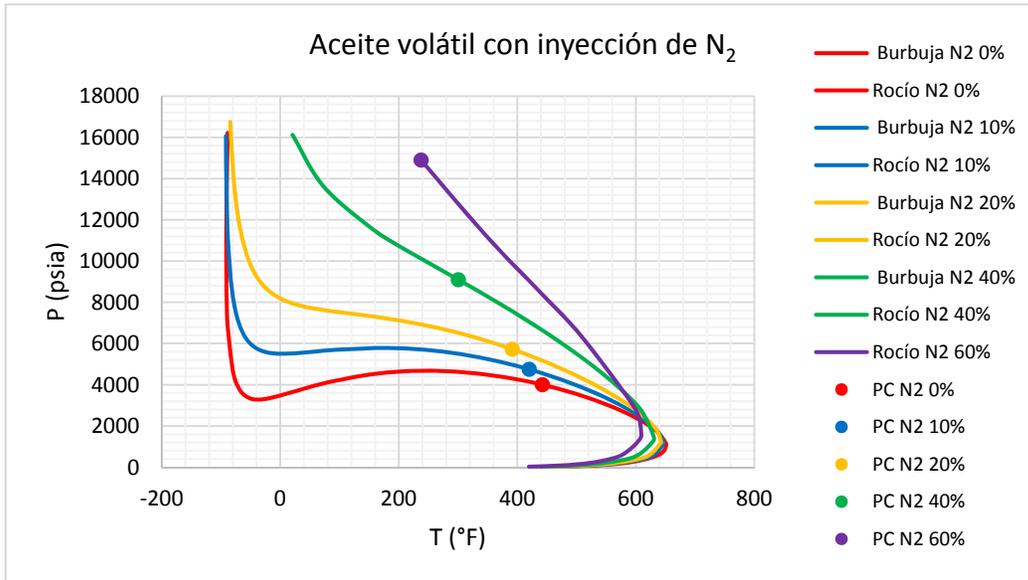


Figura 4.70 Envolvente de fases de un Aceite Volátil con la inyección de N_2 .

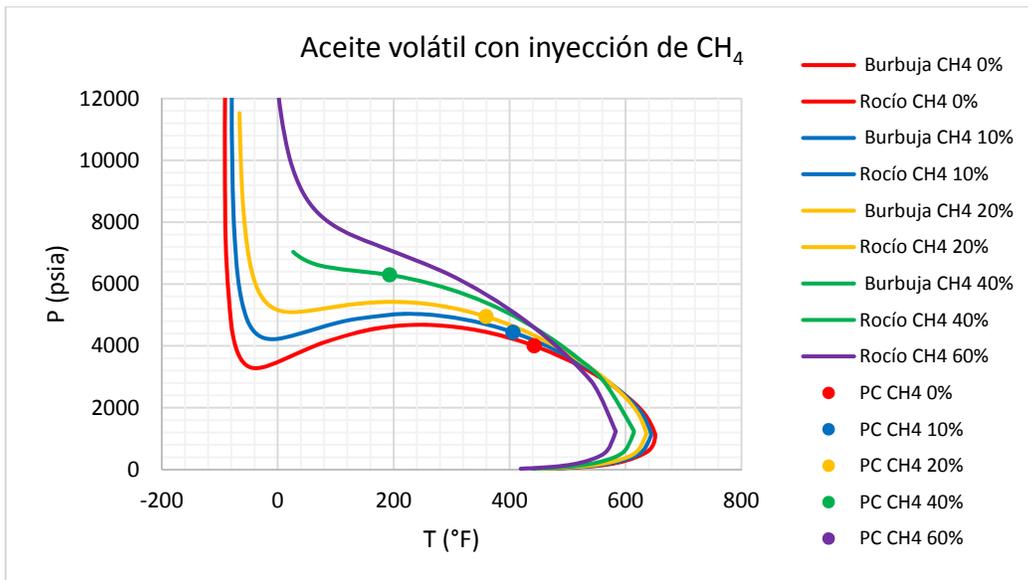


Figura 4.71 Envolvente de fases de un Aceite Volátil con la inyección de CH_4 .

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

En la figura 4.72 se muestra la envolvente de fases del aceite volátil con la inyección de CO₂, se observa que ésta disminuye lo que significa que con la adición del gas el crudo permanece en la fase líquida, es decir que se tendrá un desplazamiento miscible. Este comportamiento es congruente con las tecnologías de Recuperación Mejorada de Crudo en el mundo, una de las tecnologías EOR más exitosas ha sido la inyección de CO₂ para crudos ligeros.

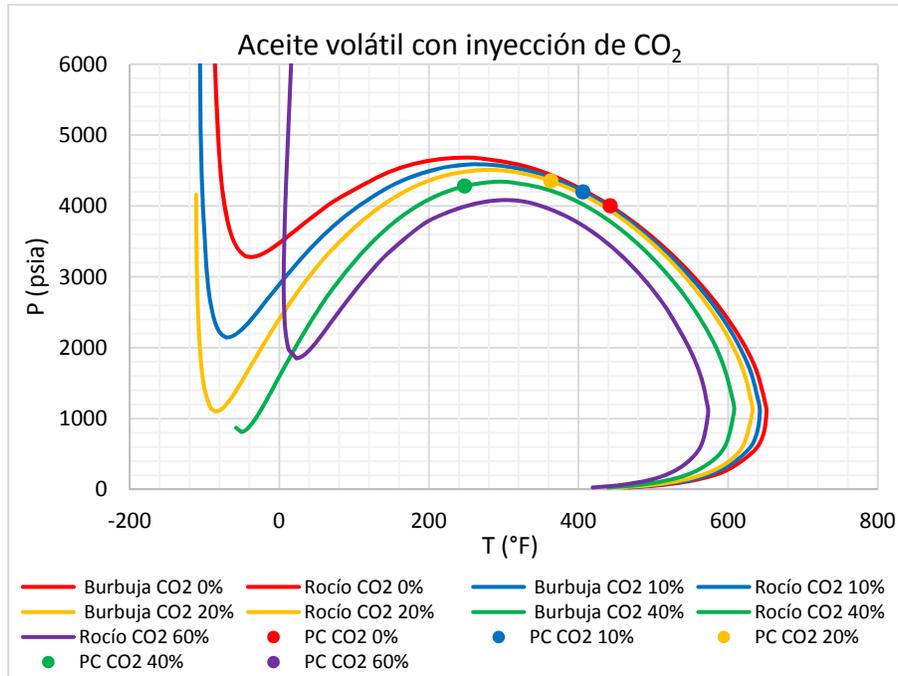


Figura 4.72 Envolvente de fases de un Aceite Volátil con la inyección de CO₂.

En las figuras 4.73 y 4.74 se muestra la envolvente de fases del aceite volátil con la adición de nafta pesada y nafta ligera respectivamente. En los dos casos se puede observar claramente que el comportamiento es más favorable que con la adición de cualquier gas anteriormente analizado.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

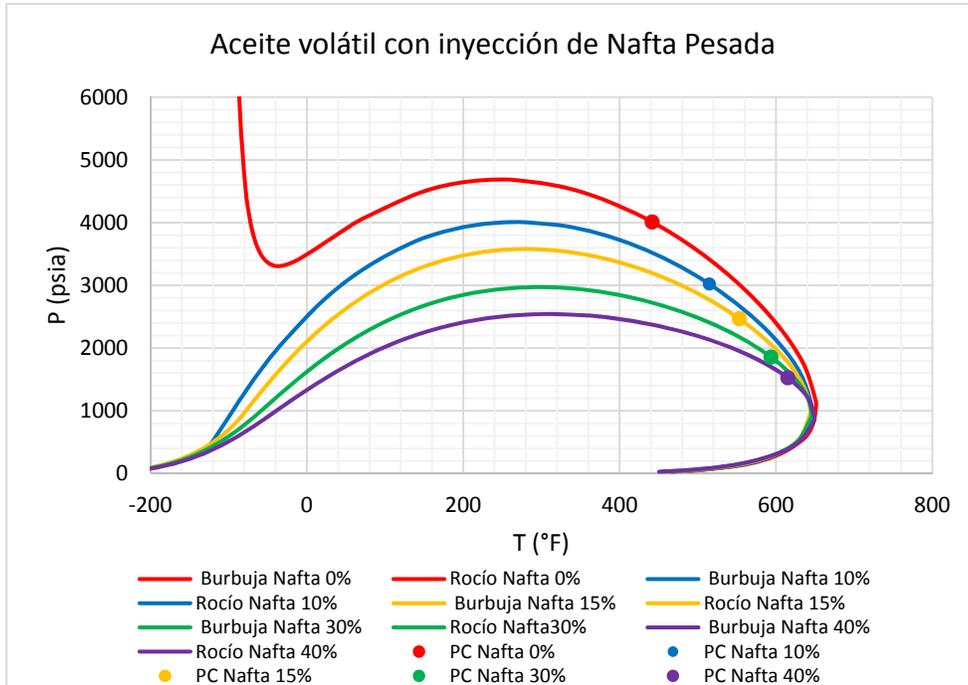


Figura 4.73 Envoltente de fases de un Aceite Volátil con la adición de nafta pesada.

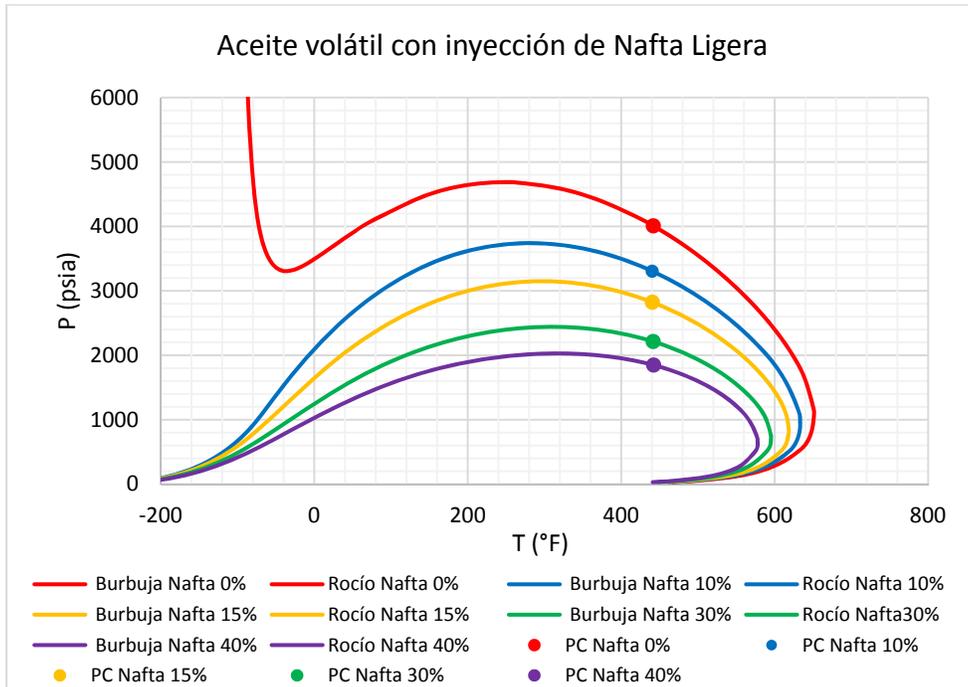


Figura 4.74 Envoltente de fases de un Aceite Volátil con la adición de nafta ligera.

4.5.2 Aceite Negro de Referencia

En las figuras 4.75, 4.76 y 4.77 se muestra la envolvente de fases del aceite negro con la inyección de N₂, CH₄, y CO₂ respectivamente. En estas figuras se muestra el aumento de la envolvente de fases para cualquier gas.

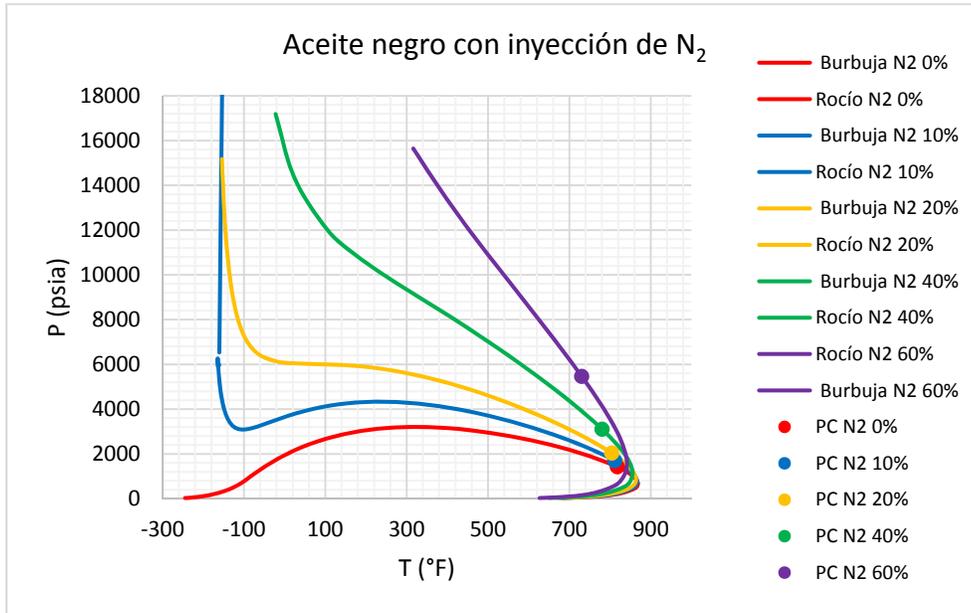


Figura 4.75 Envolvente de fases de un Aceite Negro con la inyección de N₂.

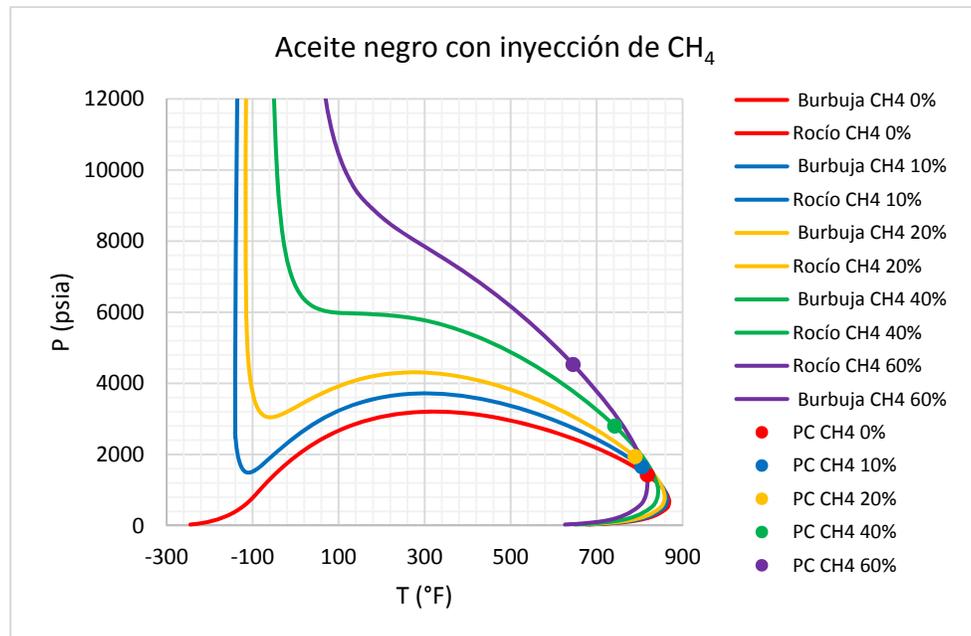


Figura 4.76 Envolvente de fases de un Aceite Negro con la inyección de CH₄.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

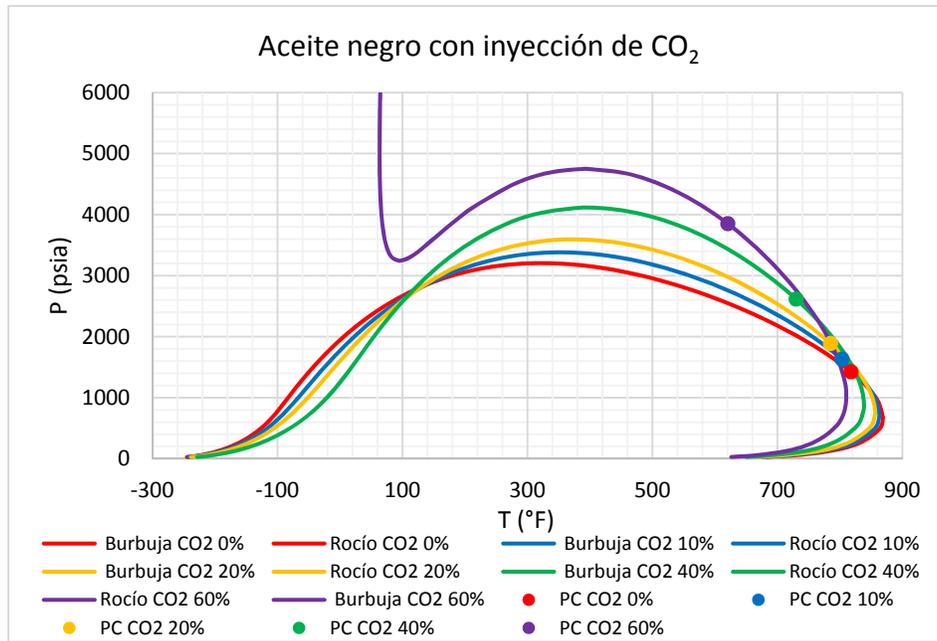


Figura 4.77 Envoltente de fases de un Aceite Negro con la inyección de CO₂.

En las figuras 4.78 y 4.79 se muestra la envoltente de fases del aceite negro con la adición de nafta pesada y nafta ligera respectivamente. Para los dos casos se puede observar que el comportamiento tiene una mejoría comparado con la adición de gas.

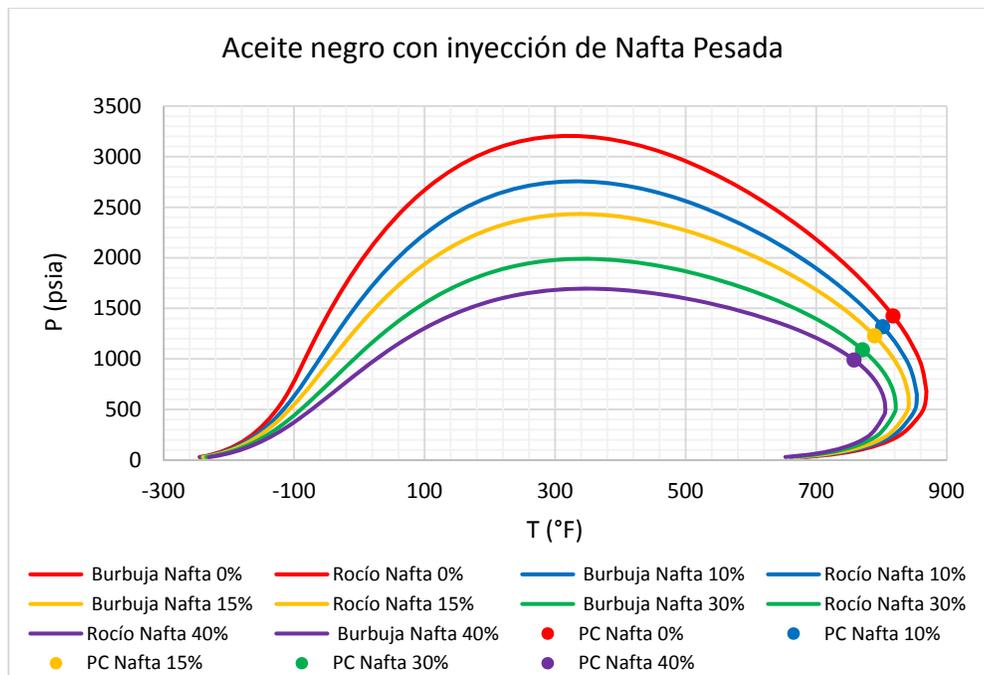


Figura 4.78 Envoltente de fases de un Aceite Negro con la adición de nafta pesada.

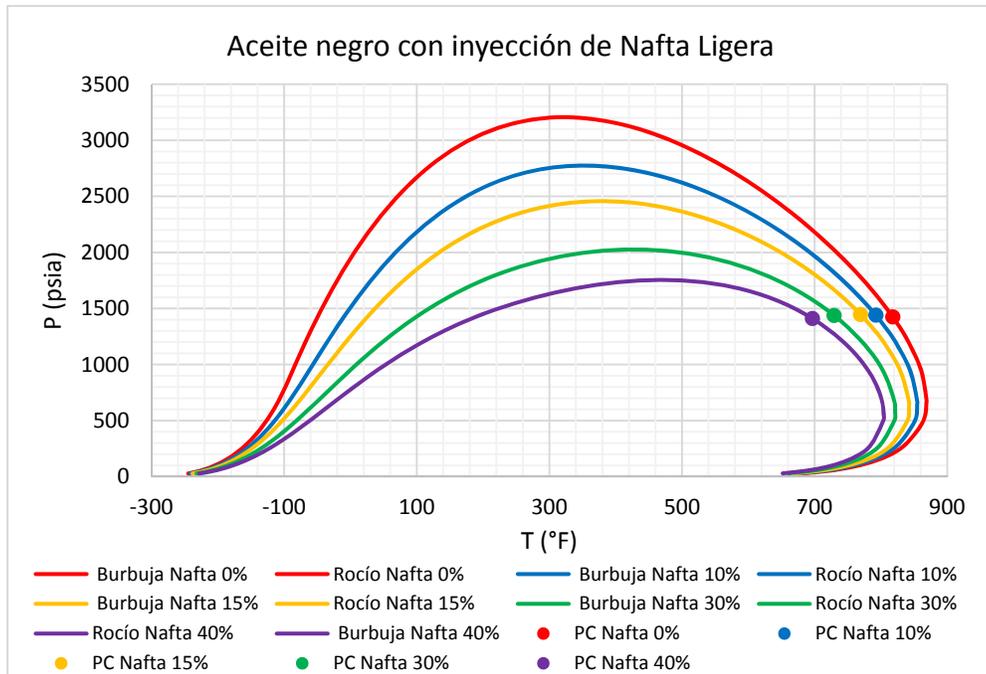


Figura 4.79 Envoltente de fases de un Aceite Negro con la adición de nafta ligera.

4.5.3 Inyección de Nafta

Finalmente, se compararon las envoltentes de fase para los crudos más pesados estudiados en este trabajo con la adición de nafta. En las figuras 4.80 y 4.81 se muestran los resultados para el aceite pesado de 17.64 °API y en las figuras 4.83 y 4.84 se muestran los resultados para el aceite extrapesado de 7.66 °API. En estas gráficas se puede observar que la envoltente de fases disminuye para todos los casos.

En las figuras 4.82 y 4.85 se muestra la presión mínima de solubilidad para cada gas a la temperatura de yacimiento, para las muestras de crudo pesado y extrapesado, donde el comportamiento descrito anteriormente se puede observar más claramente.

En estas gráficas se observa que el comportamiento del crudo pesado con la adición de nafta es favorable para la Recuperación Mejorada de Crudo ya que no se presenta la extracción de los componentes volátiles porque el proceso permanece en fase líquida. Además de que el cambio en la composición resulta en el mejoramiento de crudo pesado por lo que no es necesaria una etapa subsecuente de separación.

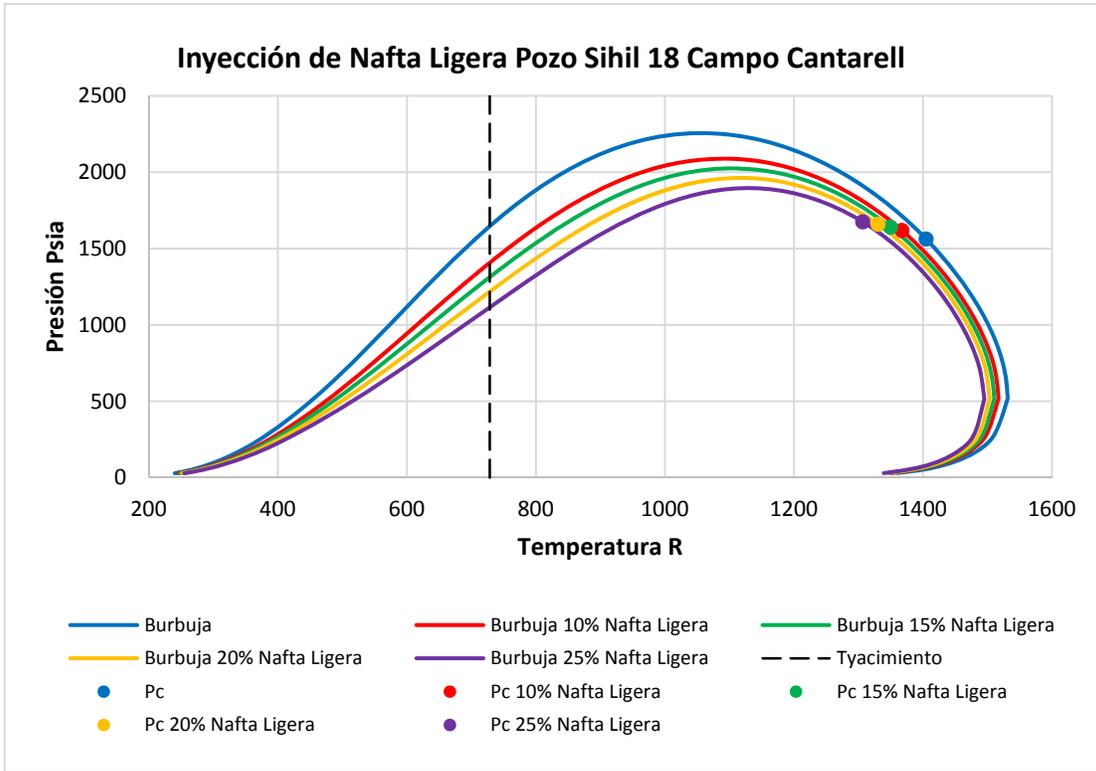


Figura 4.80 Inyección de nafta ligera en un Aceite Pesado 17.64°API.

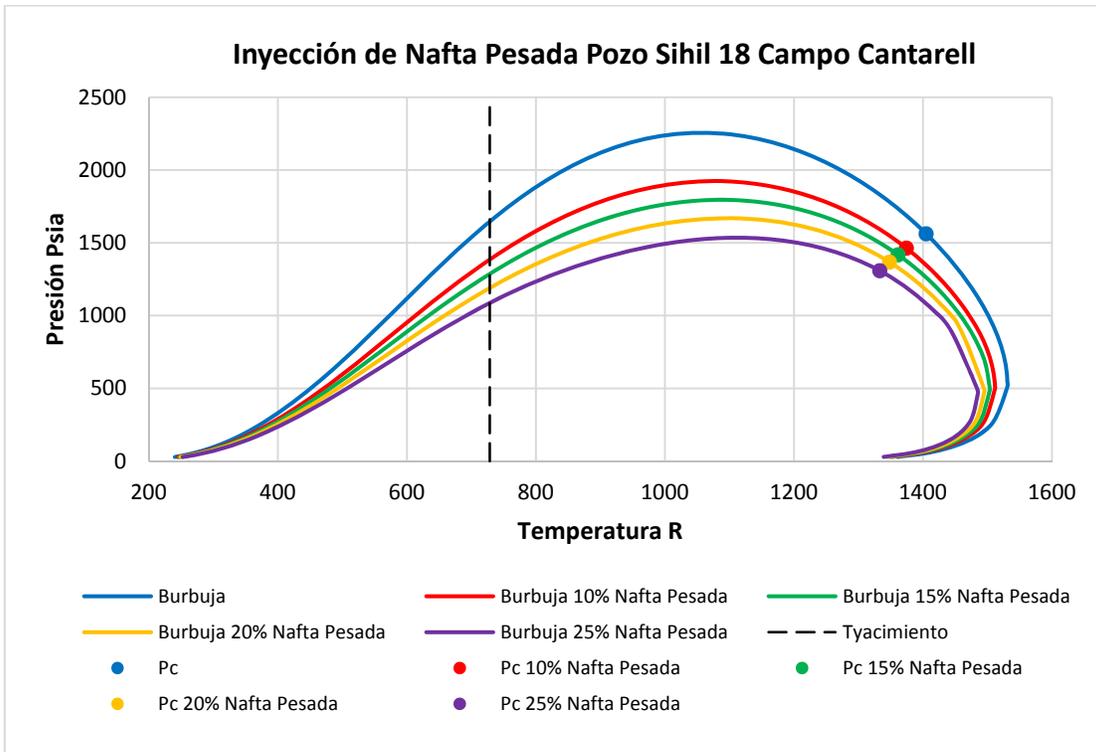


Figura 4.81 Inyección de nafta pesada a un Aceite Pesado 17.64°API.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

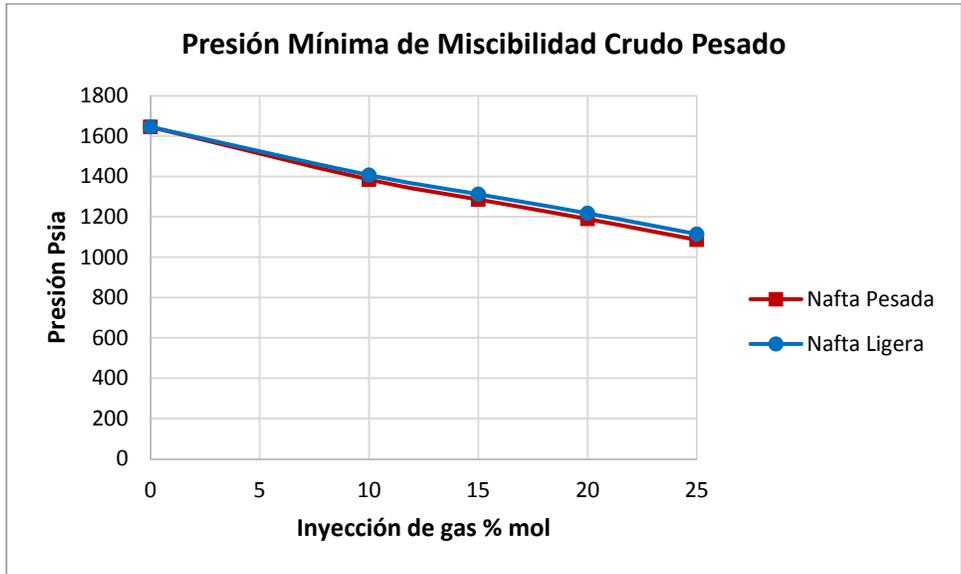


Figura 4.82 Presión mínima de miscibilidad con la inyección de gas.

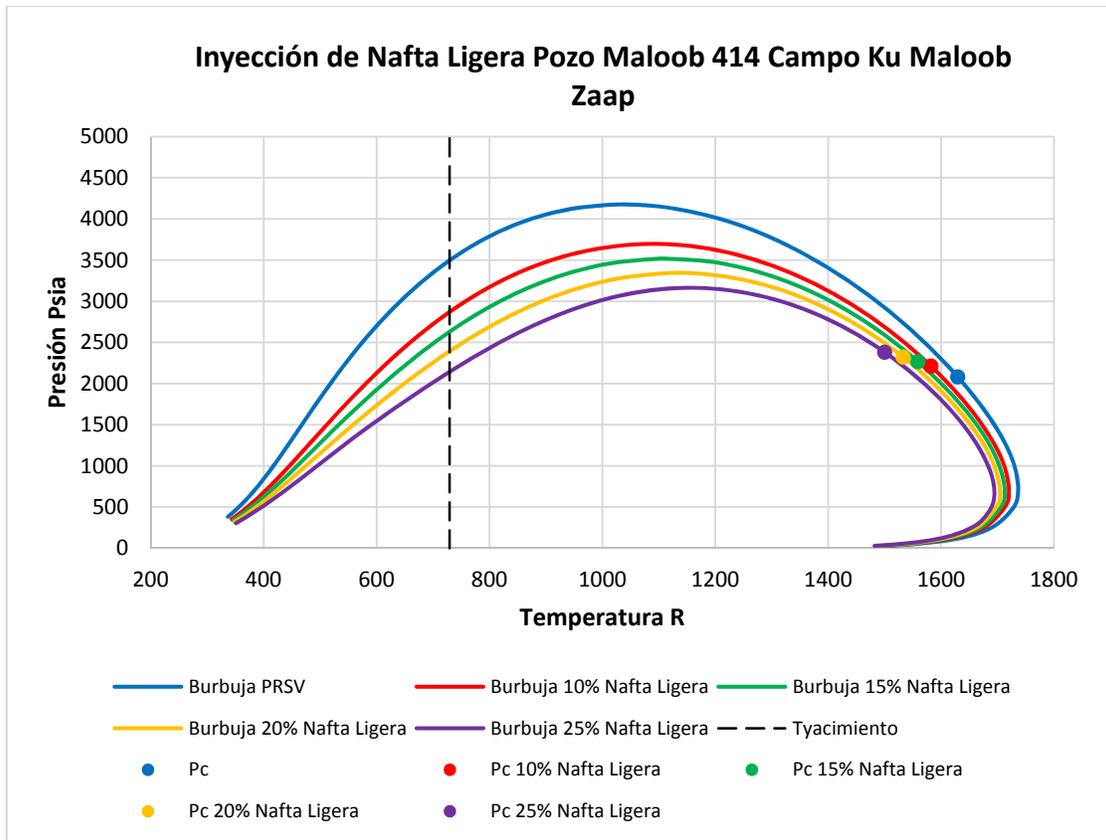


Figura 4.83 Inyección de nafta ligera a un Aceite Extrapesado 7.66°API.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

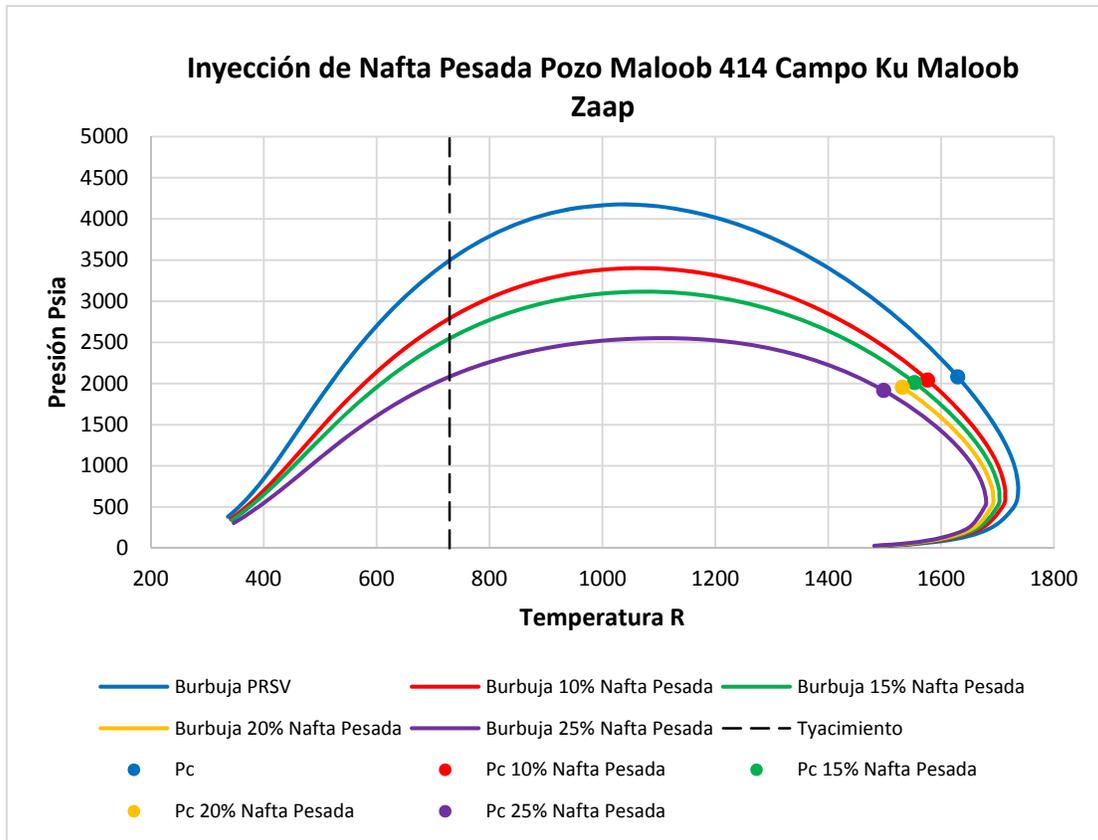


Figura 4.84 Inyección de nafta pesada a un Aceite Extrapesado 7.66°API.

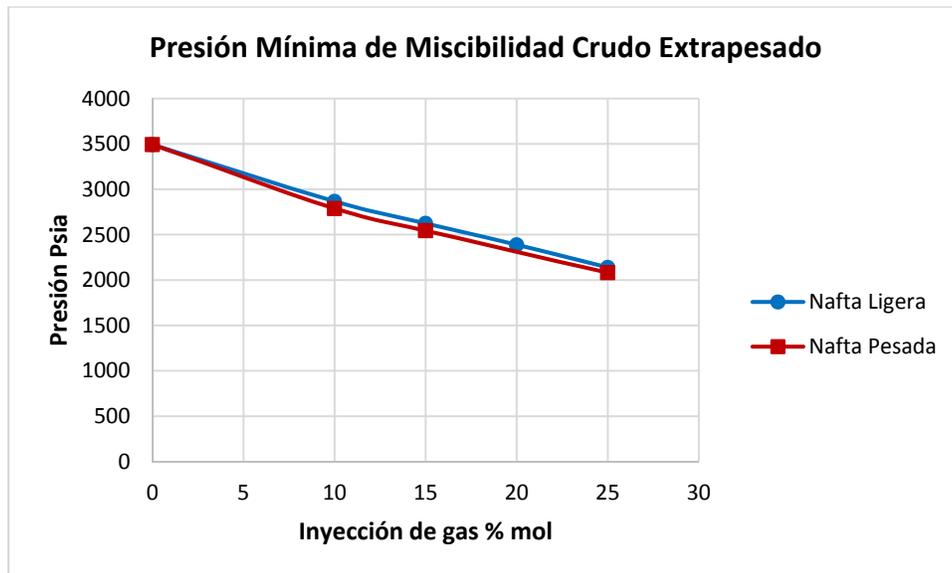


Figura 4.85 Presión mínima de miscibilidad con la inyección de gas.

CONCLUSIONES

Los yacimientos en México tienen características diversas, pero aproximadamente el 50% de las reservas son de crudo pesado, por esta razón es importante desarrollar estrategias que permitan mejorar la predicción del comportamiento del crudo en el yacimiento. El objetivo de este trabajo fue analizar el comportamiento PVT de crudos mexicanos con la adición de gases ligeros como método de recuperación mejorada de crudo y determinar el potencial de secuestro de gases de efecto invernadero.

Para este análisis se utilizó la ecuación de estado cúbica como modelo termodinámico, el ajuste de los parámetros de interacción binaria permite a la ecuación de estado Peng-Robinson dar una buena representación de los crudos mexicanos estudiados. Los resultados obtenidos indican que es posible predecir el comportamiento de la mezcla de crudo con el gas de inyección.

En este trabajo se corroboró que una adecuada caracterización de la fracción pesada es necesaria para obtener una buena representación de los sistemas de petróleo. La validación de esta caracterización se realizó por medio de la reproducción de datos experimentales. Se construyó el diagrama de fases presión-temperatura de cuatro muestras de crudos mexicanos para el crudo original y con la inyección de diferentes cantidades de gas para dióxido de carbono, metano y nitrógeno.

De acuerdo a los resultados obtenidos se estableció que la adición de metano y nitrógeno tiene un efecto desfavorable en la recuperación del crudo ya que se presenta un cambio en el comportamiento PVT asociado con la separación de fases. Al inyectar el gas se incrementa la fugacidad de los componentes ligeros, por lo tanto, pasan a la fase gas y se modifica la composición de la fase líquida. La extracción de componentes ligeros da como resultado el aumento de componentes pesados en el líquido remanente. En contraste con la adición de dióxido de carbono en donde la envolvente de fases en ningún caso presenta un cambio del comportamiento PVT asociado a una tercera fase.

La aplicación de la metodología de inyección de gas, en el caso de CO₂ resulta factible técnicamente en los crudos mexicanos estudiados ya que las propiedades características del crudo se ven modificadas favorablemente para su desplazamiento. Para el crudo ligero de 39°API la densidad se modifica de 0.58 a 0.51 g/cm³ y la viscosidad de 0.14 a 0.1 cP. Para el crudo mediano de 23°API la densidad se modifica de 0.735 a 0.705 g/cm³ y la viscosidad de 1.15 a 0.7 cP. Para el crudo pesado de 17.6°API la densidad se modifica de 0.77 a 0.69 g/cm³ y la viscosidad de 0.9 a 0.4 cP. Para el crudo extrapesado de 7.6°API la densidad se modifica de 0.86 a 0.73 g/cm³ y la viscosidad de 2.6 a 1 cP. Estos valores están calculados a la presión de cada yacimiento.

Los cálculos de equilibrio entre la mezcla de crudo y el gas de inyección se utilizaron para la construcción de diagramas triangulares, en donde se representa el comportamiento de fases a la temperatura de yacimiento y diferentes presiones para cada uno de los sistemas estudiados. Los diagramas de fases construidos permitieron calcular la presión mínima de miscibilidad. Para el crudo ligero de 39°API esta presión es 350 kg/cm². Para el crudo mediano de 23°API esta presión es 250 kg/cm². Para el crudo pesado de 17.6°API esta presión es 150 kg/cm². Para el crudo extrapesado de 7.6°API esta presión es 350 kg/cm². En todos los casos la presión del yacimiento supera la presión mínima de miscibilidad, por lo que en la aplicación de la inyección de CO₂ como método de recuperación mejorada se tendrá un desplazamiento miscible, lo que incrementa el factor de recuperación por medio de esta tecnología.

Se calculó la solubilidad del CO₂ en el crudo a temperatura de yacimiento y diferentes presiones para cada uno de los casos estudiados. Esta propiedad es mayor para crudos pesados lo que presenta la oportunidad de secuestro de CO₂ en el crudo remanente después de alcanzados los límites económicos de la recuperación mejorada de crudo. Para el crudo ligero de 39°API la solubilidad es 0.025 tonCO₂/bCrudo. Para el crudo mediano de 23°API la solubilidad es 0.024 tonCO₂/bCrudo. Para el crudo pesado de 17.6°API la solubilidad es 0.057 tonCO₂/bCrudo. Para el crudo extrapesado de 7.6°API la solubilidad es 0.036 tonCO₂/bCrudo. Estos valores están calculados a la presión de cada yacimiento, pero se pueden incrementar con el aumento de la presión.

Tomando en cuenta la presión más alta a la que se calculó la solubilidad de cada muestra y los datos publicados de reservas probables 1P para cada campo perteneciente a cada muestra analizada se calculó el potencial de secuestro de carbono. Para el crudo ligero de 39°API el potencial de secuestro es 563,630 tonCO₂. Para el crudo mediano de 23°API el potencial de secuestro es 8,688,588 tonCO₂. Para el crudo pesado de 17.6°API el potencial de secuestro es 7,577,831 tonCO₂. Para el crudo extrapesado de 7.6°API el potencial de secuestro es 97,349,349 tonCO₂.

Los valores calculados de secuestro de CO₂ se realizaron con los datos de recuperación disponibles para el año 2018 para los campos de las muestras que se estudiaron, esto es una pequeña porción de la cantidad total de crudo que se encuentra disponible en un yacimiento. El porcentaje de petróleo original remanente varía entre un campo y otro, pero aproximadamente el 67% del crudo original permanece después de agotados los métodos de recuperación, es decir que la capacidad de secuestro de CO₂ por el mecanismo de solubilidad tiene un potencial de aplicación muy grande.

REFERENCIAS

1. Abramowitz, M., Stegun, I.A. (1972). *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications Inc. New York.
2. Academia de Ingeniería México (2017). *Pertinencia de la Implementación de la tecnología CCUS en México*. AI, México.
3. Ahmed, T., McKinney, P. D. (2005). *Advanced Reservoir Engineering*. Elsevier, Amsterdam.
4. American Petroleum Institute (1997). *Technical Data Book-Petroleum Refining*, 6th ed. API, Washington, D. C.
5. ASTM Standards (2016). *ASTM Standard D2007: Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Adsorption Chromatographic Method*. ASTM International, West Conshohocken PA.
6. ASTM Standards (2018). *ASTM Standard D2887: Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography*. ASTM International, West Conshohocken PA.
7. Baviere, M. (1991). *Basic Concepts in Enhanced Oil Recovery Processes*. Elsevier Science Publishers LTD, England.
8. Bazúa, E. R. (1999). *Notas del curso Equilibrio Físico*. Facultad de Química, UNAM, México.
9. Comisión Nacional de Hidrocarburos (2012). *El Futuro de la Producción de Aceite en México: Recuperación Avanzada y Mejorada*. CNH, México.
10. Chueh, P. L., Prausnitz, J. M. (1968). *Calculation of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria*. Ind. Eng. Chem. 60, 13.
11. Chueh, P. L., Prausnitz, J. M. (1969). *A Generalized Correlation for the Compressibilities of Normal Liquids*. AIChE J. 15, 3, 471.
12. Dandekar, A. Y. (2006). *Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties*. Taylor & Francis Group, USA.

13. Danesh, A. (2003). *PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. Elsevier Science & Technology Books, Netherlands.
14. Dimayuga-Luna, J. C. (2014). *Ajuste del modelo termofísico para reproducir datos experimentales PVT: Expansión de liberación diferencial y agotamiento a volumen constante*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
15. Donaldson, E.C., Chilingarian, G.V., Yen, T.F. (1989). *Enhanced Oil Recovery II Processes and Operations*. Elsevier Developments in Petroleum Science, Amsterdam.
16. Elliot, J., Richard, Lira., Carl, T. (2012). *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. 2nd Ed., Prentice Hall PTR.
17. Fanchi, J. R. (2010). *Integrated Reservoir Asset Management Principles and Best Practices*. Gulf Professional Publishing, USA.
18. Fjaer, E., Holt, R. M., Horsrud, P., Raaen, A. M., Risnes, R. (2008). *Petroleum Related Rock Mechanics*. 2nd Ed., Elsevier Developments in Petroleum Science 42, Amsterdam.
19. Galicia-Narciso, C. (2014). *Ajuste del modelo termofísico para reproducir datos experimentales PVT: Expansión a composición constante y separación multietapa*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
20. Green, D.W., Willhite, G.P. (1998). *Enhanced Oil Recovery*. SPE Textbook Series Vol. 6, Richardson, Texas.
21. Hankinson, R.W., Thompson, G.H. (1979). *A new correlation for saturated densities of liquids and their mixtures*. AIChE Journal, 25, 4, 653.
22. Hinojosa-Gómez, H. (2006). *Desarrollo de un módulo computacional para representar los experimentos PVT de sistemas aceite-gas*. Tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM.
23. IPCC (2005). *La Captación y el Almacenamiento de Dióxido de Carbono*. Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (Intergovernmental Panel on Climate Change).

24. Kesler, M. G., Lee, B. I. (1976). *Improve Predictions of Enthalpy of Fractions*. Hydro. Proc. 55, 153.
25. Khan, M.I., Islam, M.R. (2007). *The Petroleum Engineering Handbook: Sustainable Operations*. Gulf Publishing Company, USA.
26. Lake, L. W. (1989). *Enhanced Oil Recovery*. Prentice Hall, Inc New Jersey, USA.
27. Lee, B. I., Kesler, M. G. A. (1975). *Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States*. AIChE J. 21, 510.
28. Letsou, A., Stiel, L.I. (1973). *Viscosity of saturated nonpolar liquids at elevated pressures*. AIChE J. 19, 2, 409.
29. Mathias, P. M., Klotz, H. C., Prausnitz, J. M. (1991). *Equation of State Mixing Rules for Multicomponent Mixtures: The Problem of Invariance*. Fluid Phase Equilibria, 67, 31-44.
30. Nasir, F., Chong, Y.Y. (2009). *The Effect of Different Carbon Dioxide Injection Modes on Oil Recovery*. International Journal of Engineering & Technology, Vol. 9, No. 10, 66-72.
31. Nelson, R. (2001). *Geologic Analysis of Naturally Fractured Reservoirs*. Elsevier USA.
32. Orbey, H., Sandler, S.I. (1998). *Modeling Vapor-Liquid Equilibria. Cubic Equations of State and Their Mixing Rules*. Cambridge University Press.
33. Petróleos Mexicanos (2017). *Anuario Estadístico*, PEMEX, México.
34. Peng D. Y., Robinson D. B. (1976). *A New Two-Constant Equation of State*. Ind. Eng. Chem. Fundament., 15(1), 59-64.
35. Poling, B. E., Prausnitz, J. M., O'Connell, J. P. (2001). *The Properties of Gases and Liquids*. 5th. Ed. Mc. Graw Hill.
36. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., Gómez de Acevedo, E. (1999). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3a. Ed. Prentice Hall, PTR.
37. Rangel-Germán, E.R. (2015). *IOR-EOR: Una oportunidad histórica para México*. Academia de Ingeniería México, México.
38. Riazi, M. R. (2005). *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. ASTM International, West Conshohocken, PA.

39. Riazi, M. R., Daubert, T. E. (1980). *Simplify Property Predictions*, Hydro. Proc. 115.
40. Robinson D. B., Peng D. Y., Ng H.Y. (1979). *Capabilities of the Peng- Robinson Programs, Part 2: Three-Phase and Hydrate Calculations*. Hydrocarbon Proc. 58, 259.
41. Rocha-Jiménez A. (2013). *Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección para la fracción pesada*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
42. Seader, J. D., Henley, E. J. (1981). *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*. John Wiley, New York.
43. Seader, J. D., Henley, E. J. (1998). *Separation Process Principles*. John Wiley, New York.
44. Secretaría de Energía (2012). *Atlas de Almacenamiento Geológico de CO₂*. SENER/CFE, México.
45. Secretaría de Energía (2014). *Mapa de Ruta Tecnológica de CCUS en México*. SENER, México.
46. Secretaría de Energía (2015). *CCUS: Tecnología de Captura, Uso y Almacenamiento de Bióxido de Carbono*. SENER, México.
47. Secretaría de Energía (2016). *Prospectiva de Energías Renovables 2016-2030*. SENER, México.
48. Secretaría de Energía (2018). *Avances en la Implementación de la Captura, Uso y Almacenamiento de CO₂ en México*. SENER, México.
49. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (2012). *Ley General de Cambio Climático*. SEMARNAT, México.
50. Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbot, M. M. (2005). *Introduction to Thermodynamics in Chemical Engineering*. 7nd Ed. McGraw Hill, New York.
51. Søreide, I. (1989). *Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State*. Dr. Ing. Dissertation. Norwegian Institute of Technology, Trondheim, Norway.

52. Sørense, I. (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 195, 99.
53. Stryjek, R., Vera, J. H. (1986). *PRSV: an improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures*. Can. J. Chem. Eng., 64, 323-333.
54. Syed, F., Tunio, A.H., Ghirano, N.A. (2011). *Compositional Analysis and Screening for Enhanced Oil Recovery Processes in Different Reservoir and Operating Conditions*. International Journal of Applied Science and Technology, Vol. 1, No. 4, 143-160.
55. Taber, J. J., Martin, F. D., Seright, R. S. (1997). *EOR Screening Criteria Revisited Part 1: Introduction to Screening Criteria and Enhanced Recovery Field Projects*. SPE Reservoir Engineering Vol. 8, 189-198.
56. Taber, J. J., Martin, F. D., Seright, R. S. (1997). *EOR Screening Criteria Revisited – Part 2: Applications and Impact of Oil Prices*. SPE Reservoir Engineering Vol. 8, 199-205.
57. Van Konynenburg, P. H., Scott, R. L. (1980). *Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals Mixtures*. Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, 298(1442), 495–540.
58. Watson, K. M., Nelson, E. F., Murphy, G. B. (1935). *Characterization of Petroleum Fractions*. Ind. Eng. Chem. 27, 1460.
59. Whitson, C. H., Brulé, M. R. (2000). *Phase Behavior*. Monograph, Vol. 20, Society of Petroleum Engineer Inc., Richardson, Texas.
60. Whitson, C.H., Andersen, T. F., Sørense, I. (1989). *C₇₊ Characterization of Related Equilibrium Fluids using Gamma Distribution*. Advances in Thermodynamics, Taylor & Francis, New York City.
61. Twu, C. H. (1985). *Internally consistent correlation for predicting liquid viscosities of petroleum fractions*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 1287.
62. Two, C. H. (1986). *Generalized Method for Predicting Viscosities of Petroleum Fractions*. AIChE J. 32, 12, 2091.

ANEXO

CASO 1. ACEITE VOLATIL 39 °API

Tabla A1. Composición original.

Componente	%mol
CO ₂	1.872
H ₂ S	1.349
N ₂	0.454
C ₁	52.033
C ₂	10.382
C ₃	5.952
i-C ₄	1.097
n-C ₄	2.623
i-C ₅	1.102
n-C ₅	1.385
C ₆	1.989
Mciclo-C ₅	0.267
Benceno	0.072
Ciclo-C ₆	0.231
C ₇₊	19.192

Tabla A2. Caracterización de la Fracción Pesada C₇₊.

Propiedad	Valor
M _{C7+}	202.56
z _{C7+}	0.1919
γ _{C7+}	0.8502

Tabla A3. Propiedades de Fracción Pesada C₇₊.

Fracción	z _i	Tb [=] R	M _i	γ _i	Tc [=] R	Pc [=] psia	Vc [=] ft ³ /lbmol	ω
1	0.1079	769.49	127.17	0.7884	1105.33	397.75	7.9262	0.4053
2	0.0448	1000.66	219.14	0.8522	1326.43	261.56	13.0044	0.6718
3	0.0207	1159.62	309.35	0.8873	1464.90	196.49	17.2629	0.8865
4	0.0097	1279.49	399.44	0.9125	1565.64	159.31	20.8202	1.0475
5	0.0088	1443.87	572.36	0.9475	1701.75	121.05	26.0647	1.2508

Tabla A4. Parámetros de interacción binaria

k_{ij}	CO ₂	H ₂ S	N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆	MC-C ₅	Benceno	C-C ₆	Frac1	Frac2	Frac3	Frac4	Frac5
CO ₂		0.1000	-	0.1000	0.1298	0.1350	0.1298	0.1298	0.1250	0.1250	0.1250	0.1010	0.0806	0.0901	0.1010	0.1010	0.1010	0.1010	0.1010
H ₂ S	0.1000		0.0200	0.0850	0.0840	0.0750	0.0500	0.0600	0.0600	0.0650	0.0600	0.0450	0.0090	0.0450	0.0450	0.0450	0.0450	0.0450	0.0450
N ₂	-	0.1676		0.0360	0.0500	0.0800	0.0950	0.0900	0.0950	0.1000	0.1490	0.1000	0.1597	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000
C ₁	0.1000	0.0850	0.0360		0.0022	0.0068	0.0131	0.0123	0.0176	0.0179	0.0235	0.0187	0.0400	0.0392	0.0349	0.0585	0.0743	0.0855	0.0998
C ₂	0.1298	0.0840	0.0500	0.0022		0.0013	0.0046	0.0041	0.0074	0.0076	0.0114	0.0081	0.0200	0.0261	0.0199	0.0389	0.0524	0.0622	0.0748
C ₃	0.1350	0.0750	0.0800	0.0068	0.0013		0.0010	0.0008	0.0026	0.0027	0.0051	0.0030	0.0200	0.0143	0.0113	0.0267	0.0381	0.0468	0.0581
i-C ₄	0.1298	0.0500	0.0950	0.0131	0.0046	0.0010		0.0000	0.0003	0.0004	0.0016	0.0005	0.0000	0.0003	0.0055	0.0174	0.0270	0.0344	0.0444
n-C ₄	0.1298	0.0600	0.0900	0.0123	0.0041	0.0008	0.0000		0.0005	0.0005	0.0019	0.0007	0.0000	0.0005	0.0061	0.0183	0.0282	0.0357	0.0459
i-C ₅	0.1250	0.0600	0.0950	0.0176	0.0074	0.0026	0.0003	0.0005		0.0000	0.0004	0.0000	0.0004	0.0000	0.0031	0.0129	0.0214	0.0281	0.0373
n-C ₅	0.1250	0.0650	0.1000	0.0179	0.0076	0.0027	0.0004	0.0005	0.0000		0.0004	0.0011	0.0160	0.0013	0.0030	0.0127	0.0211	0.0278	0.0369
C ₆	0.1250	0.0600	0.1490	0.0235	0.0114	0.0051	0.0016	0.0019	0.0004	0.0004		-	0.0070	-	0.0012	0.0086	0.0158	0.0217	0.0299
MC-C ₅	0.1010	0.0450	0.1000	0.0187	0.0081	0.0030	0.0005	0.0007	0.0000	0.0011	-		0.0006	0.0000	0.0027	0.0120	0.0202	0.0268	0.0358
Benceno	0.0806	0.0090	0.1597	0.0400	0.0200	0.0200	0.0000	0.0000	0.0004	0.0160	0.0070	0.0006		0.0004	0.0057	0.0177	0.0274	0.0349	0.0450
C-C ₆	0.0901	0.0450	0.1000	0.0392	0.0261	0.0143	0.0003	0.0005	0.0000	0.0013	-	0.0000	0.0004		0.0031	0.0129	0.0214	0.0281	0.0373
Frac1	0.1010	0.0450	0.1000	0.0349	0.0199	0.0113	0.0055	0.0061	0.0031	0.0030	0.0012	0.0027	0.0057	0.0031		0.0034	0.0084	0.0128	0.0194
Frac2	0.1010	0.0450	0.1000	0.0585	0.0389	0.0267	0.0174	0.0183	0.0129	0.0127	0.0086	0.0120	0.0177	0.0129	0.0034		0.0011	0.0031	0.0067
Frac3	0.1010	0.0450	0.1000	0.0743	0.0524	0.0381	0.0270	0.0282	0.0214	0.0211	0.0158	0.0202	0.0274	0.0214	0.0084	0.0011		0.0005	0.0024
Frac4	0.1010	0.0450	0.1000	0.0855	0.0622	0.0468	0.0344	0.0357	0.0281	0.0278	0.0217	0.0268	0.0349	0.0281	0.0128	0.0031	0.0005		0.0007
Frac5	0.1010	0.0450	0.1000	0.0998	0.0748	0.0581	0.0444	0.0459	0.0373	0.0369	0.0299	0.0358	0.0450	0.0373	0.0194	0.0067	0.0024	0.0007	

CASO 2. ACEITE NEGRO 23 °API

Tabla A5. Composición original.

Componente	%mol
CO ₂	3.06990
H ₂ S	2.36800
N ₂	0.76120
C ₁	35.95340
C ₂	7.50900
C ₃	7.10290
i-C ₄	0.62560
n-C ₄	2.83580
i-C ₅	0.99660
n-C ₅	1.73110
C ₆	2.45090
Mciclo-C ₅	0.28970
Benceno	0.19200
Ciclo-C ₆	0.41080
C ₇₊	33.7028

Tabla A6. Caracterización de la Fracción Pesada C₇₊.

Propiedad	Valor
M _{C7+}	330.54
Z _{C7+}	0.337
γ _{C7+}	0.9218

Tabla A7. Propiedades de la Fracción Pesada C₇₊.

Fracción	z_i	Tb [=] R	M_i	γ_i	Tc [=] R	Pc [=] psia	Vc [=] ft³/lbmol	ω
1	0.1200	759.51	124.74	0.7710	1088.36	387.06	7.9782	0.4053
2	0.1209	1109.17	278.02	0.8591	1410.48	201.31	16.3935	0.8413
3	0.0660	1455.31	578.60	0.9289	1695.24	108.31	27.4595	1.2818
4	0.0190	1708.08	1101.87	0.9905	1906.70	74.35	36.0982	1.5321

Tabla A8. Parámetros de interacción binaria

k_{ij}	CO ₂	H ₂ S	N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆	MC-C ₅	Benceno	C-C ₆	Frac1	Frac2	Frac3	Frac4
CO₂		0.1000	-	0.1000	0.1298	0.1350	0.1298	0.1298	0.1250	0.1250	0.1250	0.1010	0.0806	0.0901	0.1010	0.1010	0.1010	0.1010
H₂S	0.1000		0.0200 0.1676	0.0850	0.0840	0.0750	0.0500	0.0600	0.0600	0.0650	0.0600	0.0450	0.0090	0.0450	0.0450	0.0450	0.0450	0.0450
N₂	-	0.1676		0.0360	0.0500	0.0800	0.0950	0.0900	0.0950	0.1000	0.1490	0.1000	0.1597	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000
C₁	0.1000	0.0850	0.0360		0.0022	0.0068	0.0131	0.0123	0.0176	0.0179	0.0235	0.0187	0.0400	0.0392	0.0352	0.0713	0.1032	0.1218
C₂	0.1298	0.0840	0.0500	0.0022		0.0013	0.0046	0.0041	0.0074	0.0076	0.0114	0.0081	0.0200	0.0261	0.0201	0.0498	0.0779	0.0948
C₃	0.1350	0.0750	0.0800	0.0068	0.0013		0.0010	0.0008	0.0026	0.0027	0.0051	0.0030	0.0200	0.0143	0.0115	0.0359	0.0609	0.0763
i-C₄	0.1298	0.0500	0.0950	0.0131	0.0046	0.0010		0.0000	0.0003	0.0004	0.0016	0.0005	0.0000	0.0003	0.0056	0.0251	0.0469	0.0608
n-C₄	0.1298	0.0600	0.0900	0.0123	0.0041	0.0008	0.0000		0.0005	0.0005	0.0019	0.0007	0.0000	0.0005	0.0062	0.0262	0.0484	0.0625
i-C₅	0.1250	0.0600	0.0950	0.0176	0.0074	0.0026	0.0003	0.0005		0.0000	0.0004	0.0000	0.0004	0.0000	0.0032	0.0197	0.0396	0.0526
n-C₅	0.1250	0.0650	0.1000	0.0179	0.0076	0.0027	0.0004	0.0005	0.0000		0.0004	0.0011	0.0160	0.0013	0.0031	0.0194	0.0391	0.0521
C₆	0.1250	0.0600	0.1490	0.0235	0.0114	0.0051	0.0016	0.0019	0.0004	0.0004		-	0.0070	-	0.0013	0.0144	0.0320	0.0439
MC-C₅	0.1010	0.0450	0.1000	0.0187	0.0081	0.0030	0.0005	0.0007	0.0000	0.0011	-		0.0023	0.0006	0.0028	0.0186	0.0380	0.0508
Benceno	0.0806	0.0090	0.1597	0.0400	0.0200	0.0200	0.0000	0.0000	0.0004	0.0160	0.0070	0.0006		0.0004	0.0058	0.0255	0.0475	0.0615
C-C₆	0.0901	0.0450	0.1000	0.0392	0.0261	0.0143	0.0003	0.0005	0.0000	0.0013	-	0.0000	0.0004		0.0032	0.0197	0.0396	0.0526
Frac1	0.1010	0.0450	0.1000	0.0352	0.0201	0.0115	0.0056	0.0062	0.0032	0.0031	0.0013	0.0028	0.0058	0.0032		0.0072	0.0208	0.0308
Frac2	0.1010	0.0450	0.1000	0.0713	0.0498	0.0359	0.0251	0.0262	0.0197	0.0194	0.0144	0.0186	0.0255	0.0197	0.0072		0.0037	0.0086
Frac3	0.1010	0.0450	0.1000	0.1032	0.0779	0.0609	0.0469	0.0484	0.0396	0.0391	0.0320	0.0380	0.0475	0.0396	0.0208	0.0037		0.0010
Frac4	0.1010	0.0450	0.1000	0.1218	0.0948	0.0763	0.0608	0.0625	0.0526	0.0521	0.0439	0.0508	0.0615	0.0526	0.0308	0.0086	0.0010	

CASO 3. ACEITE NEGRO 17.64 °API

Tabla A9. Composición original.

Componente	%mol
CO ₂	6.055
H ₂ S	4.354
N ₂	0.277
C ₁	15.546
C ₂	7.758
C ₃	9.236
i-C ₄	1.17
n-C ₄	8.243
i-C ₅	2.012
n-C ₅	2.562
C ₆	1.941
C ₇₊	40.846

Tabla A10. Caracterización de la Fracción Pesada C₇₊.

Propiedad	Valor
M _{C7+}	307
Z _{C7+}	0.4085
γ _{C7+}	0.9154

Tabla A11. Propiedades de la Fracción Pesada C₇₊.

Fracción	z _i	Tb [=] R	M _i	γ _i	Tc [=] R	Pc [=] psia	Vc [=] ft ³ /lbmol	ω
1	0.2219	877.48	164.01	0.8346	1219.85	341.98	9.849	0.5086
2	0.1014	1195.54	334.01	0.9113	1506.44	196.16	17.7503	0.9104
3	0.0463	1382.75	504.01	0.9526	1664.73	144.16	23.3017	1.1289
4	0.0212	1507.22	674.01	0.9816	1769.66	119.22	27.2038	1.2669
5	0.0178	1650.66	987	1.0202	1894.00	98.53	31.6597	1.3984

Tabla A12. Parámetros de interacción binaria

k_{ij}	N ₂	CO ₂	H ₂ S	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆	Frac1	Frac2	Frac3	Frac4	Frac5
N₂		-0.0200	0.1676	0.0360	0.0500	0.0800	0.0950	0.0900	0.0950	0.1000	0.1490	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000
CO₂	-0.0200		0.1000	0.1000	0.1298	0.1350	0.1298	0.1298	0.1250	0.1250	0.1250	0.1010	0.1010	0.1010	0.1010	0.1010
H₂S	0.1676	0.1000		0.0850	0.0840	0.0750	0.0500	0.0600	0.0600	0.0650	0.0600	0.0450	0.0450	0.0450	0.0450	0.0450
C₁	0.0360	0.1000	0.0850		0.0022	0.0068	0.0131	0.0123	0.0176	0.0179	0.0235	0.0446	0.0759	0.0926	0.1026	0.1128
C₂	0.0500	0.1298	0.0840	0.0022		0.0013	0.0046	0.0041	0.0074	0.0076	0.0114	0.0275	0.0538	0.0684	0.0774	0.0866
C₃	0.0800	0.1350	0.0750	0.0068	0.0013		0.0010	0.0008	0.0026	0.0027	0.0051	0.0173	0.0394	0.0523	0.0603	0.0687
i-C₄	0.0950	0.1298	0.0500	0.0131	0.0046	0.0010		0.0000	0.0003	0.0004	0.0016	0.0099	0.0281	0.0393	0.0464	0.0540
n-C₄	0.0900	0.1298	0.0600	0.0123	0.0041	0.0008	0.0000		0.0005	0.0005	0.0019	0.0107	0.0292	0.0407	0.0479	0.0555
i-C₅	0.0950	0.1250	0.0600	0.0176	0.0074	0.0026	0.0003	0.0005		0.0000	0.0004	0.0066	0.0223	0.0326	0.0392	0.0462
n-C₅	0.1000	0.1250	0.0650	0.0179	0.0076	0.0027	0.0004	0.0005	0.0000		0.0004	0.0064	0.0220	0.0322	0.0387	0.0457
C₆	0.1490	0.1250	0.0600	0.0235	0.0114	0.0051	0.0016	0.0019	0.0004	0.0004		0.0036	0.0166	0.0257	0.0316	0.0380
Frac1	0.1000	0.1010	0.0450	0.0446	0.0275	0.0173	0.0099	0.0107	0.0066	0.0064	0.0036		0.0048	0.0102	0.0142	0.0186
Frac2	0.1000	0.1010	0.0450	0.0759	0.0538	0.0394	0.0281	0.0292	0.0223	0.0220	0.0166	0.0048		0.0010	0.0025	0.0046
Frac3	0.1000	0.1010	0.0450	0.0926	0.0684	0.0523	0.0393	0.0407	0.0326	0.0322	0.0257	0.0102	0.0010		0.0003	0.0013
Frac4	0.1000	0.1010	0.0450	0.1026	0.0774	0.0603	0.0464	0.0479	0.0392	0.0387	0.0316	0.0142	0.0025	0.0003		0.0003
Frac5	0.1000	0.1010	0.0450	0.1128	0.0866	0.0687	0.0540	0.0555	0.0462	0.0457	0.0380	0.0186	0.0046	0.0013	0.0003	

CASO 4. ACEITE NEGRO 7.66 °API

Tabla A13. Composición original.

Componente	%mol
CO ₂	6.132
H ₂ S	2.805
N ₂	0.619
C ₁	37.483
C ₂	5.733
C ₃	3.996
i-C ₄	0.719
n-C ₄	3.834
i-C ₅	2.973
n-C ₅	1.849
C ₆	1.823
C ₇₊	32.034

Tabla A14. Caracterización de la Fracción Pesada C₇₊.

Propiedad	Valor
M _{C7+}	538
Z _{C7+}	0.32034
γ _{C7+}	1.0098

Tabla A15. Propiedades de la Fracción Pesada C₇₊.

Fracción	z _i	Tb [=] R	M _i	γ _i	Tc [=] R	Pc [=] psia	Vc [=] ft ³ /lbmol	ω
1	0.1788	1010.83	219.57	0.8910	1357.66	290.32	12.3590	0.6390
2	0.1221	1555.34	784.84	1.0255	1835.68	126.72	27.2365	1.2277
3	0.0188	1799.43	1858.02	1.1189	2072.23	103.74	33.2933	1.3672
4	0.0006	1882.25	3573.42	1.1949	2191.32	114.70	33.1799	1.3048
5	0.0000	1907.00	6304.28	1.2656	2268.72	138.08	31.0735	1.1836

Tabla A16. Parámetros de interacción binaria

k_{ij}	CO ₂	H ₂ S	N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆	Frac1	Frac2	Frac3	Frac4	Frac5
CO₂		0.1000	0.0200	0.1000	0.1300	0.1350	0.1300	0.1300	0.1250	0.1250	0.1250	0.1010	0.1010	0.1010	0.1010	0.1010
H₂S	0.1000		0.1678	0.0850	0.0840	0.0750	0.0500	0.0600	0.0600	0.0650	0.0600	0.0450	0.0450	0.0450	0.0450	0.0450
N₂	-	0.0200		0.0360	0.0500	0.0800	0.0950	0.0900	0.0950	0.1000	0.1490	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000
C₁	0.1000	0.0850	0.0360		0.0002	0.0172	0.0388	0.0097	0.0339	0.0249	0.0332	0.0563	0.1040	0.1178	0.1175	0.1130
C₂	0.1300	0.0840	0.0500	0.0002		0.0036	0.0046	0.0108	0.0074	0.0201	0.0400	0.0371	0.0787	0.0912	0.0909	0.0867
C₃	0.1350	0.0750	0.0800	0.0172	0.0036		0.0048	0.0006	0.0073	0.0159	0.0010	0.0251	0.0615	0.0729	0.0727	0.0689
i-C₄	0.1300	0.0500	0.0950	0.0388	0.0046	0.0048		0.0015	0.0003	0.0004	0.0016	0.0161	0.0475	0.0578	0.0575	0.0541
n-C₄	0.1300	0.0600	0.0900	0.0097	0.0108	0.0006	0.0015		0.0005	0.0170	0.0070	0.0171	0.0490	0.0594	0.0592	0.0557
i-C₅	0.1250	0.0600	0.0950	0.0339	0.0074	0.0073	0.0003	0.0005		0.0000	0.0004	0.0118	0.0401	0.0497	0.0495	0.0463
n-C₅	0.1250	0.0650	0.1000	0.0249	0.0201	0.0159	0.0004	0.0170	0.0000		0.0100	0.0116	0.0397	0.0492	0.0490	0.0458
C₆	0.1250	0.0600	0.1490	0.0332	0.0400	0.0010	0.0016	0.0070	0.0004	0.0100		0.0077	0.0325	0.0413	0.0411	0.0381
Frac1	0.1010	0.0450	0.1000	0.0563	0.0371	0.0251	0.0161	0.0171	0.0118	0.0116	0.0077		0.0089	0.0139	0.0138	0.0120
Frac2	0.1010	0.0450	0.1000	0.1040	0.0787	0.0615	0.0475	0.0490	0.0401	0.0397	0.0325	0.0089		0.0006	0.0005	0.0002
Frac3	0.1010	0.0450	0.1000	0.1178	0.0912	0.0729	0.0578	0.0594	0.0497	0.0492	0.0413	0.0139	0.0006		0.0000	0.0001
Frac4	0.1010	0.0450	0.1000	0.1175	0.0909	0.0727	0.0575	0.0592	0.0495	0.0490	0.0411	0.0138	0.0005	0.0000		0.0001
Frac5	0.1010	0.0450	0.1000	0.1130	0.0867	0.0689	0.0541	0.0557	0.0463	0.0458	0.0381	0.0120	0.0002	0.0001	0.0001	