

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

FACTIBILIDAD TÉCNICA DE LA APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE MEJORAMIENTO IN SITU (M.I.S.) EN UN YACIMIENTO DE CRUDOS MEDIANOS

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero de Petróleo

Por los: Br. T.S.U. Siachoque P. Gerson G.,
Br. T.S.U. Conde R. Carlos R.

Caracas, Enero 2004

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

FACTIBILIDAD TÉCNICA DE LA APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE MEJORAMIENTO IN SITU (M.I.S.) EN UN YACIMIENTO DE CRUDOS MEDIANOS

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Freddy Paz
TUTOR INDUSTRIAL: Dr. Carlos Vallejo

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero de Petróleo
Por los: Br. T.S.U. Siachoque P. Gerson G.,
Br. T.S.U. Conde R. Carlos R.

Caracas, Enero 2004

*Las semejanzas nos unen
Las diferencias nos hacen crecer
El conocimiento nos da la herramienta
Y el desconocimiento nos permite crecer*

Lectura del Prof. Martín Essefeld.

Para nosotros, el reconocimiento de Ud. Prof. Martín, como sus colegas es más grande que cualquier nota y esta muy por encima de cualquier mención.

Dedicatoria

A mi Dios por estar siempre en los momentos de dificultad y a nuestra familias por el apoyo infinito que nos brindan.

*Yo Gerson, dedico este trabajo a mi esposa Rosa e hija Albany.
Mi madre Nohemi y Mi abuela María que Dios la tenga en su Gloria.*

*Yo Carlos dedico este trabajo a mi madre Marlenis, mi padre Cesar
mis hermanos Cesar y Robert y a mi familia completa que me ha brindado como siempre
todo su apoyo incondicional, igualmente le dedico este trabajo a la mujer de mi vida
a ti Simar Aileen Rodriguez Terán..*

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a todos nuestros compañeros de trabajo de Intevp, por toda la ayuda y valiosa experiencia prestada. Entre los que recordamos con mucho cariño y aprecio se encuentra: Rosa La cruz, Arturo Borges, Hernán Guzmán, Miguel Paraco, Carmen Toro, José Gregorio Hernandez, Edgar Rivera, Manuel Sánchez, Tito Vasquez, Nestor Hernández, Ana Mercedes, Heriberto Sánchez, entré otros.

Igualmente con el mismo cariño, nuestro agradecimiento a Mónica Blanco, Angel Rico, Amaury Marín, Larry Chacón y Francy García.

Agradecemos al personal de la Gerencia de Artes Gráficas y Reproducción, la Gerencia de Analítica y al Centro de Información Técnica (CIT) por su valiosa colaboración prestada.

A Freddy Paz, por sus consejos y certeras observaciones en el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado y por la extraordinaria cátedra en la Gerencia Integrada de Yacimiento.

A Carlos Vallejo, por la confianza que depositó en nosotros, así como el apoyo, experiencia y conocimiento que nos ofreció en el desarrollo de este Trabajo.

Agradecemos a todos los profesores de la Escuela de Petróleo por ofrecernos todas sus experiencias académicas, entre los que recordamos con gran afecto: María Teresa Vives, Liliana Arbolera, Norberto Bueno, Xiómara Marqués, Ovidio Suárez, Rodrigo Peraza, Víctor Escalona, Griselda De Mora, Jorge Giménez, Wladimiro Kowalchuk, Henry Pino, Adafel Rincon, Atilio Pradeiro y María Esther.

Al grupo de apoyo de la Escuela de Petróleo, Maritza Salazar, Francy Suhael, Carmen, Sra. Doris y el Sr. Rafael.

A todos que de una u otra forma colaboraron en lograr que se cumpliera esta importante meta en nuestra vida,

Muchas Gracias...

**Siachoque P., Gerson G.
Conde R., Carlos R.**

FACTIBILIDAD TÉCNICA DE LA APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE MEJORAMIENTO IN SITU (M.I.S.) EN UN YACIMIENTO DE CRUDOS MEDIANOS

Tutor Académico: Prof. Freddy Paz. Tutor Industrial: : Dr. Carlos Vallejo. Trabajo Especial de Grado, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería de Petróleo. Año 2004,

Palabras Claves: Crudo Mejorado, Relación, LGN y Propano

Resumen.

En el presente Trabajo Especial de Grado se evaluó la factibilidad técnica de aplicar la Tecnología de Mejoramiento In Situ, M.I.S., a yacimientos de crudos medianos, mediante la realización de pruebas experimentales de inyección de solvente, en el laboratorio de pruebas especiales de la Gerencia de Exploración y Producción en PDVSA Intevep.

Previos a estos ensayos experimentales, se desarrollo una metodología que comprende las siguientes etapas: la selección del pozo, muestreo de los fluidos del pozo seleccionado, recombinación de los fluidos hasta alcanzar las condiciones de yacimiento, diseño y montaje del equipo en donde se realizaron las pruebas de mejoramiento.

La evaluación de la tecnología se efectuó en el crudo del Pozo GC4 perteneciente al Campo Acema Casma de la unidad de crudos medianos de San Tomé, a este se le realizaron las pruebas de mejoramiento tanto con inyección del solvente LGN de la planta Santa Barbara como con el solvente Propano grado comercial, bajo las siguientes condiciones del yacimiento: presión original de 4450 lpc (yacimiento subsaturado), presión actual de 1973 lpc (yacimiento saturado) y a temperatura de 262 °F. Se establecieron como parámetros de comparación los siguientes análisis físicos y químicos: fracción pesada con n-heptano, determinación de la gravedad API 60°F/60°F, cuantificación de las fracciones S.A.R.A., destilación simulada, contenido de metales y contenido de azufre, los cuales se le realizaron a el crudo original y al crudo resultante de las pruebas de mejoramiento, con el objetivo de cuantificar los cambios físicos y químicos.

De aplicar M.I.S. en un crudo mediano se obtiene reducciones significativas de Níquel, Vanadio y Azufre, disminución de la fracción resina y asfáltenos, mayor rendimiento en destilados, e incremento de la gravedad API. Por lo que se concluye que técnicamente es viable aplicar esta tecnología en un crudo mediano.

INDICE DE CONTENIDO

	Pág.
SUMARIO	v
Indice de Figuras	xi
Indice de Tablas	xiii
Indice de Gráficas	xiv
INTRODUCCIÓN	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
OBJETIVOS	4
CAPITULO I	5
1 MARCO TEÓRICO	5
1.1 Caracterización termodinámica de yacimientos de hidrocarburos	5
1.2 Definición de Yacimiento	5
1.3 Gravedad API	5
1.4 Propiedades de los Crudos con Gas en Solución	6
1.4.1 Relación gas-petróleo (RGP)	6
1.4.2 Factor de compresibilidad (Co)	7
1.4.3 Factor Volumétrico del petróleo (Bo)	7

1.4.4 Factor volumétrico del gas (Bg)	8
1.5 Clasificación de los Yacimientos, según el Estado de sus Fluidos	8
1.5.1 Yacimientos de gas seco	10
1.5.2 Yacimientos de gas húmedo	11
1.5.3 Yacimientos de gas condensado	11
1.5.4 Yacimientos de crudos volátiles (cuasicríticos)	11
1.5.5 Yacimientos de crudo negro	12
2 Muestreo y pruebas pvt	13
2.1 Estudios PVT	13
2.2 Actividades Desarrolladas en el Análisis PVT	14
2.2.1 Muestreo	14
2.2.2. Recombinación de la muestra	18
2.2.3 Pruebas experimentales	18
2.2.4 Liberación flash para petróleo negro	19
2.2.5 Prueba de expansión a composición constante para petróleo negro	20
3 Recuperación Mejorada de Crudos	25
3.1 Antecedentes en Venezuela	26
3.2 Métodos Convencionales	26
3.2.1 Inyección de Gas	26

3.2.2 Inyección de Agua	27
3.3 Métodos de Recuperación Mejorada	30
3.3.1 Inyección Alternada de Vapor	30
3.3.2 Inyección Continua de Vapor	34
3.2.3 Combustión In – Situ	37
3.2.4 Inyección de Agua Caliente	38
3.2.5 Calentamiento del Fondo del Pozo	38
3.2.6 Surfactantes – Polimeros	38
3.2.7 Polímeros	39
3.2.8 Cáusticos	40
3.2.9 Inyección de CO ₂ .	41
3.2.10 Hidrocarburos Miscibles	41
4 Desasfaltación.	42
4.1 Proceso de Desasfaltación de Aceites.	42
5 Procesos de Extracción de Crudos.	45
5.1 El proceso SAGD.	45
5.2 El proceso VAPEX.	47
6 Tecnología de Mejoramiento In Situ, M.I.S. para crudos pesados	49
6.1 Simulación Física de M.I.S.	49

6.2 Prueba Piloto de M.I.S.	50
CAPITULO II	52
2 METODOLOGIA	52
2.1 Selección del Pozo	52
2.2 Toma de muestra de los fluidos	52
2.2.1 Muestreo en el Cabezal de los Pozos	52
2.2.2 Toma de muestra de los fluidos a nivel de Separador	53
2.3 Toma de muestras de LGN.	54
2.4 Caracterización de los fluidos.	54
2.4.1. Crudo Original del pozo GC4	54
2.4.2 Gas del Pozo GC4	55
2.4.3 Líquidos de Gas Natural (LGN)	55
2.5 Desarrollo Experimental	56
2.5.1 Recombinación del Crudo Original	56
2.5.1.1 Procedimiento para recombinar el Crudo	56
2.5.2 Pruebas estáticas	59
2.5.2.1 Procedimiento para la etapa de mezclado	60
2.5.2.2 Procedimiento para la etapa de Producción	63

CAPITULO III	65
3 PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.	65
3.1 Pruebas a Presión inicial del yacimiento 4450 lpc y 262 °F.	65
3.2 Resultados de las pruebas a presión actual del yacimiento 1973 lpc 262 °F	68
3.3 Análisis de Fracciones de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos, S.A.R.A.	70
3.4 Destilación simulada	71
3.5 Contenido de Hierro, Vanadio, Níquel y Azufre	76
3.6 Densidad a presión y temperatura de los crudos mejorados.	77
CONCLUSIONES	80
RECOMENDACIONES	81
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	82
GLOSARIO	84
ANEXOS	93

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Origen del líquido de referencia para el cálculo de RGP.	6
Figura 2. Comportamiento típico de B_o en función de la presión a temperatura constante.	8
Figura 3. Clasificación de los yacimientos según el estado de los fluidos.	10
Figura 4. Toma de muestra de gas en el separador mediante el método del cilindro evacuado.	17
Figura 5. Toma de muestra de líquido en el separador mediante el método de desplazamiento de agua o mercurio.	17
Figura 6. Liberación instantánea (flash) en dos etapas.	20
Figura 7. Expansión a composición constante para petróleo negro.	22
Figura 8. Diagrama volumen en función de la presión para petróleo negro.	22
Figura 9 Liberación diferencial para petróleo negro.	24
Figura 10. Esquema del proceso de inyección cíclica de vapor I.AV.	32
Figura 11. Esquema del proceso de inyección continua de vapor I.AV.	35
Figura 12. Esquema del proceso de combustión In Situ.	37
Figura 13. Esquema general del proceso de recuperación mejorada por inyección de polímeros.	40
Figura 14. Esquema general del proceso de recuperación mejorada por inyección de CO_2 miscible.	41
Figura 15. Distribución de los asfáltenos en el petróleo.	43
Figura 16. Cámara de vapor formada con el proceso SAGD.	46

Figura 17. Analogía del proceso VAPEX a la cámara de vapor del proceso SAGD.	48
Figura 18. Diagrama del proceso VAPEX.	48
Figura 19. Gráficas de la simulación física de M.I.S para crudos pesado.	49
Figura 20. Esquema de prueba de mejoramiento del crudos pesado.	50
Figura 21. Esquema de la prueba piloto de M.I.S..	51
Figura 22. °API y producción acumulada durante la producción de crudo mejorado.	51
Figura 23. Toma de muestra en la estación de flujo para el pozo GC4.	53
Figura 24. Toma de lectura de la presión de cilindro con gas del pozo GC4.	54
Figura 25. Diagrama de equipo empleado en la recombinación del crudo del pozo GC4.	58
Figura 26. Preparación de relaciones 1:0,5; 1:1 y 1:4 GC4 y LGN	60
Figura 27. Diagrama del equipo para la etapa de mezclado	62
Figura 28. Diagrama del equipo utilizado en las pruebas estáticas, fase de producción y retiro de muestra	64

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.- Clasificación UNITAR para el petróleo negro.	12
Tabla 2. Procesos de recuperación mejorada de crudos.	28
Tabla 3. Procesos comerciales de Desasfaltación .	44
Tabla 4.- Pozos candidatos.	52
Tabla 5.- Características Físicas y Químicas del Crudo del pozo GC4.	55
Tabla 6.- Composición del LGN utilizado en las pruebas de laboratorio.	56
Tabla 7. Matriz de trabajo.	59
Tabla 8. Resultados de las pruebas a 4450 lpc y 262 °F, con LGN Santa Barbara.	65
Tabla 9. Resultados de las pruebas a 4450 lpc y 262 °F, con Propano.	67
Tabla 10. Resultados de las pruebas a 1973 lpc y 262 °F, con LGN Santa Barbara.	68
Tabla 11. Resultados de las pruebas a presión actual de 1973 lpc y 262 °F, con Propano.	69
Tabla 12. Análisis S.A.R.A. para las pruebas de mejoramiento del Crudo GC4.	70
Tabla 13.- Contenido de Vanadio, Níquel, Hierro y Azufre en las muestras de crudos analizadas.	76

INDICE DE GRAFICAS

	Pág.
Gráfica 1. Destilación Simulada de las relaciones Crudo GC4/LGN a 4450 lpc y 262 °F	72
Gráfica 2. Destilación Simulada de las relaciones Crudo GC4/propano a 4450 lpc y 262 °F	73
Gráfica 3. Destilación Simulada de las relaciones Crudo GC4/LGN a 1973 lpc y267 °F	74
Gráfica 4. Destilación Simulada de las relaciones Crudo GC4/Propano a 1973 lpc y267 °F	75
Gráfica 5. Crudo GC4/LGN Santa Barbara a 262°F y 4450 LPC, analizada a 2 cc/min.	77
Gráfica 6. Crudo GC4/Propano a 262°F y 4450 LPC, analizada a 2 cc/min.	78
Gráfica 7. Crudo GC4/LGN Santa Barbara a 262°F y 1973 LPC, analizada a 2 cc/min.	79
Gráfica 8. Crudo GC4/Propano a 262°F y 1973 LPC, analizada a 2 cc/min.	79

INTRODUCCIÓN

En la Faja Petrolífera del Orinoco se encuentra la mayor concentración de reservas de crudos pesados y extra - pesados (CP/XP) del mundo, sólo comparable con las reservas de crudos medianos y livianos en el Golfo Pérsico. Estos recursos de hidrocarburos, representan el 69 por ciento de las reservas probadas, de un total de 77 millardos de barriles (reservas probadas de petróleo y Bitumen). Los CP/XP constituyen la principal base de recursos de la Nación, sin embargo, estos crudos se caracterizan por su baja relación hidrógeno/carbono (H/C), altas densidades, altas viscosidades, baja gravedad API, poseen contaminantes metálicos y no-metálicos y un bajo rendimiento en destilados. Mejorar entonces, las propiedades de este tipo de crudos implica, el aumento de la relación hidrógeno/carbono, la disminución de la viscosidad y la remoción de contaminantes fundamentalmente como azufre, nitrógeno y metales como vanadio y níquel. Por esta razón, se hace necesario el desarrollo de tecnologías de explotación de CP/XP novedosas, más eficientes y rentables que optimen su valor agregado, en donde PDVSA Intevep como Centro de Investigación y apoyo Tecnológico de la Industria Petrolera y Petroquímica Nacional tiene el compromiso de generar una base de conocimiento y encontrar los canales adecuados de producir las tecnologías para la explotación y óptimo aprovechamiento de estas reservas.

En PDVSA Intevep desde el año 1993 se avanza en el desarrollo e implantación de nuevas tecnologías de recuperación CP/XP, que incluyen la utilización de pozos horizontales y/o altamente desviados, procesos de calentamiento electromagnético, de formación de emulsiones y el mejoramiento de crudos pesados y extrapesados en sitio, entre otros, aceptables para la explotación de este tipo de fluidos de yacimientos.

El esquema tradicional de explotación de crudos pesados y extrapesados en el país, se caracteriza por un elevado consumo de los crudos livianos y medianos los cuales son utilizados como diluentes naturales, bajos factores de recobro (<10%), una baja calidad (alta viscosidad, baja gravedad API y contaminantes metálicos y no metálicos) y elevados costos en las actividades de levantamiento y transporte. Todo esto hace que estos crudos requieran métodos y tratamientos especiales para mejorar su calidad y obtener resultados deseados para su comercialización. Surge de manera innovadora la tecnología MIS, que no es mas que la

transformación del crudo a nivel de yacimiento, donde dicha transformación permite incrementar la gravedad API, incrementar su relación H/C, reducir la viscosidad y generar un crudo con menor contenido de metales Vanadio, Níquel y Hierro, lo cual da un producto de mejores características para el levantamiento, transporte y refinación incrementando el valor agregado al negocio de CP/XP.

El proceso de mejoramiento con inyección de solventes parafínicos de bajo peso molecular, desarrollado por PDVSA Intevep (patente N° US006405799B1 Junio 18, 2002), produjo resultados prometedores en dos pruebas de concepto realizadas en el año 2000 en el Sur de Monagas (Campo Morichal), el concepto planteado en el Proyecto fue validado ya que se pudo obtener una producción acumulada de 10000 BPN de crudo con 20°API, en comparación con los 2500 BPN de 9°API, que se hubieran obtenido en el mismo periodo de tiempo, sin la inyección de solvente, también se evidenció una mejora en la producción del pozo, el cual tenía una tasa promedio de 52 BPNPD y durante la producción de crudo mejorado una de 200 BPNPD, además de la reducción en el corte de agua y la reducción en el contenido de metales en el crudo producido. Con estos resultados se demuestra la alta potencialidad de esta ruta para el mejoramiento y recuperación de los CP/XP.

Con los resultados obtenidos de la aplicación de Inyección de solventes en yacimientos de CP/XP, se presenta bastante atractiva la idea de aplicación de la misma a yacimientos de crudos medianos ya que con las tecnologías existentes para el mejoramiento en el recobro de este tipo crudo no consideran las mejoras del fluido en sitio y no existe información bibliográfica sobre el tema, por esta razón se presenta interesante orientar esfuerzos hacia esta nueva aplicación de la tecnología. El objetivo principal de este trabajo es mejorar las características de un crudo mediano a condiciones de yacimiento por medio de la inyección de un solvente parafínico de bajo peso molecular.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La tecnología MIS, se enfoca y desarrolla básicamente, hacia la explotación de yacimientos de CP/XP. Sin embargo, al considerar la posibilidad de ampliar el horizonte de la aplicación de esta tecnología para yacimientos de crudos medianos, surge el siguiente planteamiento, ¿qué efectos tendría MIS en un yacimiento de crudo con una gravedad API entre 22 y 29.9, crudo mediano?. Es por ello que es necesario evaluar la alternativa. Esto implicaría un proceso de recuperación mejorada que consiste en la inyección de un solvente parafínico de bajo peso molecular con el de propósito de mejorar la calidad del crudo, aumentar el factor recobro, disminuir los tratamientos posteriores, aumentar tasa de producción y reducir considerablemente los costos de producción.

Esto constituye un reto tecnológico del cual aun no existen desarrollos teóricos ni experiencias de campo con esta aplicación.

En este contexto, tiene particular interés demostrar la factibilidad técnica a escala de laboratorio y abrir la posibilidad de implantar un diseño práctico de la tecnología MIS en un yacimiento de crudos medianos.

OBJETIVOS

Para el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado, se cumplirán los siguientes objetivos:

General:

Evaluar la factibilidad técnica de aplicar la Tecnología MIS, a yacimientos de crudos medianos.

Específicos:

- Evaluar las posibles variaciones de las propiedades de un crudo mediano provenientes de un proceso MIS, basados en análisis físicos y químicos.
- Evaluar fuera del medio poroso, pruebas en estado estático el mejoramiento del crudo mediano al utilizar solvente parafínico de bajo peso molecular en diferentes relaciones volumétricas.

CAPITULO I

1 MARCO TEÓRICO

En este capítulo se realiza una revisión teórica, con la finalidad de tener completa información del trabajo a realizar

1.1 Caracterización termodinámica de yacimientos de hidrocarburos

El paso siguiente al descubrimiento de un yacimiento es determinar el estado (gaseoso y/o líquido) en que se encuentra la mezcla en el yacimiento y clasificarlo utilizando criterios termodinámicos de fases.

1.2 Definición de Yacimiento

Se conoce como yacimiento a una formación subterránea porosa y permeable, que contiene acumulada una cantidad de hidrocarburos explotables (gas y/o petróleo), confinado por una roca impermeable o una barrera de agua a altas presiones⁽¹⁾. También se define como una unidad geológica de volumen limitado, porosa y permeable, capaz de tener hidrocarburos líquidos y/o gaseosos⁽²⁾.

1.3 Gravedad API

La gravedad API es un parámetro de caracterización del crudo comúnmente usado. Es una medida del inverso de la densidad del mismo y viene dada por

$$^{\circ}API_{60/60} = \frac{141,5}{\gamma_o} - 131,5 \quad (1)$$

donde γ_o es la gravedad específica del crudo a 60°F, recordando que la gravedad específica de un líquido es la relación entre la densidad de éste y la densidad del agua, tomadas ambas a la misma condición de presión y temperatura.

$$\gamma_o = \frac{\rho_o}{\rho_{H_2O}} \quad (2)$$

1.4 Propiedades de los Crudos con Gas en Solución

Cuando el gas natural entra en solución en un crudo este último aumenta su volumen, por lo que se dice que lo hincha o lo expande. Esto ocasiona que su densidad disminuya y que su movilidad se incremente a través de medios porosos y tuberías. Así mismo la viscosidad del crudo disminuye debido a la incorporación de componentes menos viscosos en la mezcla.

1.4.1 Relación gas/petróleo (RGP)

La relación gas/petróleo se define como el cociente entre el volumen de gas primario producido durante la separación en superficie y los barriles del fluido de referencia. En la figura 1 se observa que el fluido proveniente del yacimiento puede ser separado en varias etapas (dos, generalmente) y luego almacenado. El líquido de fondo de cada etapa, o el fluido almacenado puede ser usado como referencia para el cálculo de la RGP. Así, en la figura 1 se muestra que el fluido de referencia usado puede ser: (1) líquido de tanque, (2) líquido de la segunda etapa, (3) líquido de la primera etapa. El volumen de gas es reportado en pies cúbicos estándar a 60°F y 14,696 lpca. El volumen del líquido de referencia es reportado a condiciones estándar para el líquido de tanque o en términos de las condiciones del separador correspondiente⁽³⁾. La relación gas/petróleo es proporcional a la presión, gravedad API y la gravedad específica del gas.

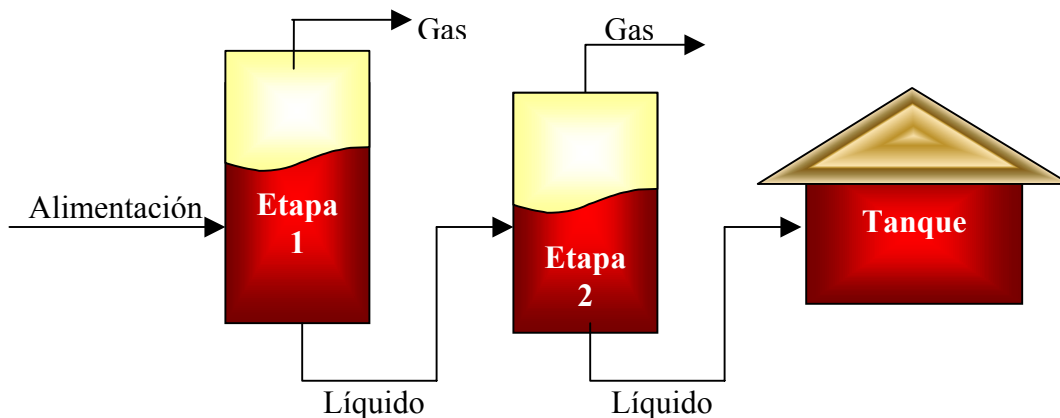


Figura 1. Origen del líquido de referencia para el cálculo de RGP.

1.4.2 Factor de compresibilidad (C_o)

El factor de compresibilidad se define como el cambio unitario de volumen con la presión a temperatura constante de un líquido subsaturado existente entre la presión del punto de burbuja y la presión estática original del yacimiento⁽⁴⁾. Este factor puede expresarse como:

$$C_o = \frac{-(V_b - V)}{V_b(P_b - P)} \quad (3)$$

donde V_b y P_b son el volumen y presión en el punto de burbuja y V es el volumen correspondiente a la presión P .

1.4.3 Factor Volumétrico del petróleo (B_o)

Se define como el volumen que ocupa a condiciones de yacimiento un barril normal de petróleo más su gas en solución. También puede definirse como el cambio de volumen que experimenta la fase líquida al pasar de las condiciones de yacimiento a las condiciones de superficie como consecuencia de la expansión líquida y/o liberación del gas en solución. Permite determinar cuántos barriles de crudo hay que extraer del yacimiento para tener una cierta cantidad de barriles en la superficie⁽⁴⁾. Así, el volumen relativo del petróleo puede expresarse como:

$$B_o = \frac{V_Y}{V_N} \quad (4)$$

donde V_Y es el volumen a condiciones de yacimiento, y V_N es el volumen a condiciones normales.

En la figura 2 se presenta el comportamiento típico del B_o en función de la presión. De allí puede observarse lo siguiente:

- No hay liberación de gas al disminuir desde la presión inicial hasta la presión de burbuja. El fluido permanece en estado monofásico (subsaturado), sin embargo como los líquidos son ligeramente compresibles el volumen aumenta al disminuir la presión.

- Por debajo de la presión de burbujeo la expansión líquida continúa, pero su efecto sobre el aumento de volumen es insignificante comparado con un efecto mucho mayor, la reducción en el volumen líquido debido a la liberación de gas en solución.

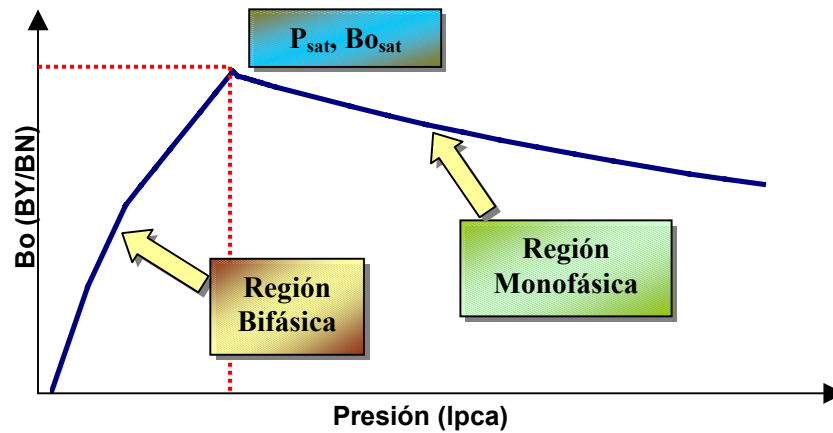


Figura 2. Comportamiento típico de Bo en función de la presión a temperatura constante⁽³⁾.

1.4.4 Factor volumétrico del gas (Bg)

Es el volumen en barriles (o pies cúbicos) que un pie cúbico normal de gas ocupará como gas libre en el yacimiento a las condiciones de presión y temperatura prevalecientes⁽⁴⁾.

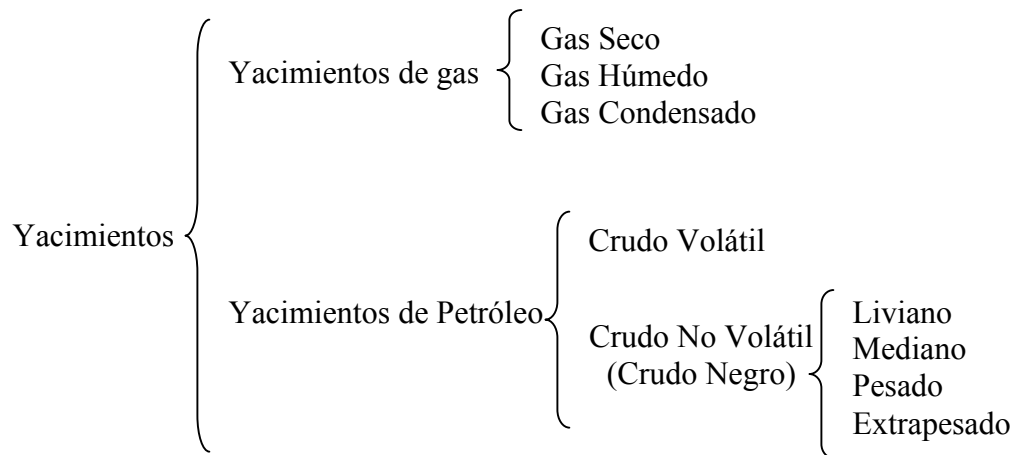
$$Bg = \frac{BY_{gas}}{PCN_{gas}} \quad (5)$$

También puede definirse como el cambio de volumen que experimenta la fase gaseosa al pasar de las condiciones de yacimiento a las condiciones de superficie como consecuencia de la expansión del gas.

1.5 Clasificación de los Yacimientos, según el Estado de sus Fluidos

En las condiciones iniciales del yacimiento los fluidos pueden ser monofásicos o bifásicos. A medida que la producción avanza, la presión en el yacimiento disminuye,

mientras que la temperatura suele permanecer constante. De esta forma, el estado del sistema va variando con la presión. De acuerdo al estado en que se encuentre la mezcla de los hidrocarburos en los yacimientos, éstos se clasifican en yacimientos de gas y yacimientos de petróleo, como se muestra en el siguiente esquema⁽²⁾.



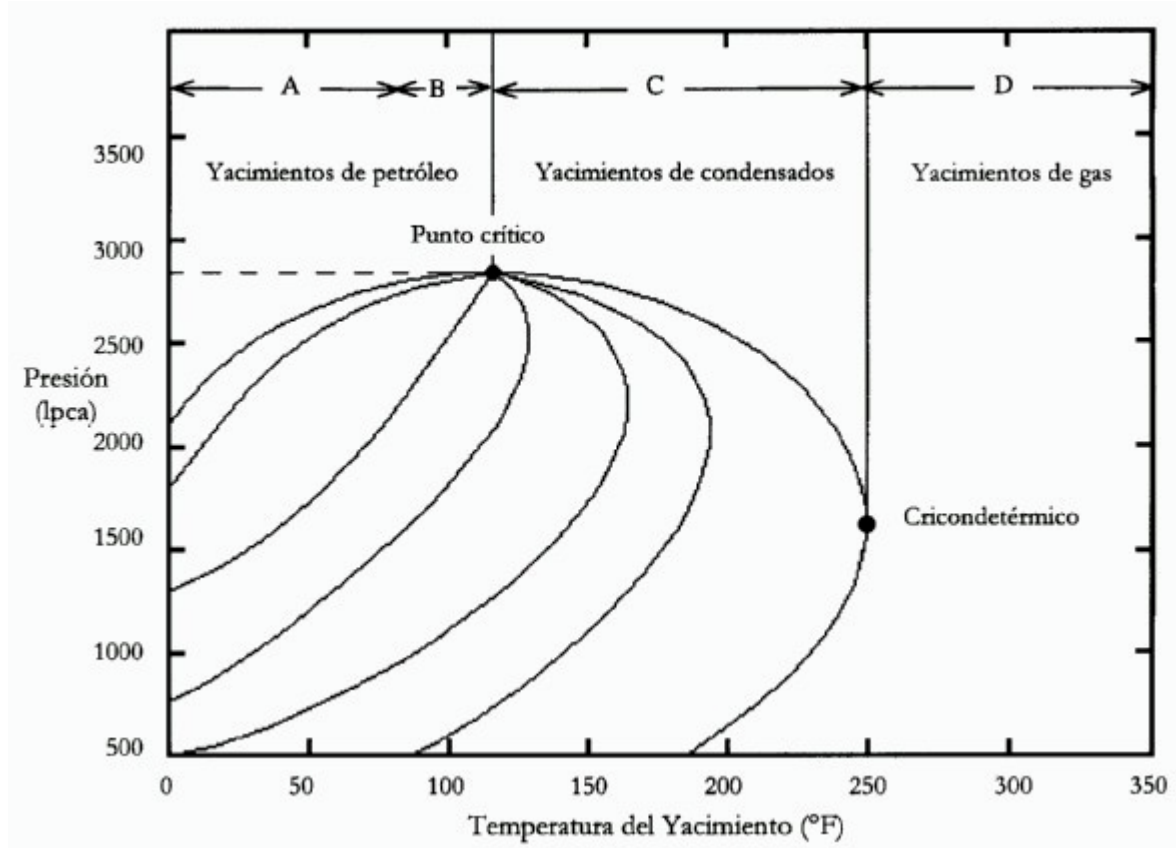


Figura 3. Clasificación de los yacimientos según el estado de los fluidos⁽⁵⁾.

1.5.1 Yacimientos de gas seco

Son aquéllos en los que la mezcla de hidrocarburos permanece en fase gaseosa a condiciones de yacimiento y de superficie (figura 3, zona D). Sin embargo, en algunos casos puede formarse una pequeña cantidad de líquido. En este tipo de yacimientos, la RGP es mayor a 100.000 pies cúbicos estándar por barril estándar (PCN/BN). Estos gases consisten básicamente de metano, con pequeñas cantidades de pentano y otros hidrocarburos más pesados^(2,3).

1.5.2 Yacimientos de gas húmedo

Los hidrocarburos están originalmente en fase gaseosa, pero la mezcla contiene una cantidad suficiente de sustancias intermedias y pesadas como para que cierta cantidad de líquido condense a las condiciones del separador. Los gases húmedos se caracterizan por tener RGP a 60.000 a 100.000 PCN/BN y porque los líquidos que condensan presentan una gravedad mayor que 60 °API y suelen ser claros. En este tipo de yacimientos, la mezcla permanece en fase gaseosa mientras la presión se reduce a la temperatura de yacimiento, pero al llegar a las condiciones de superficie, cae dentro de la envolvente de fase muy cerca del punto de rocío, por lo que se forma una cantidad de líquido del orden de 10 a 20 BN/MMPCN (figura 3, zona D)^(2,3).

1.5.3 Yacimientos de gas condensado

El gas condensado puede definirse como un gas con líquido disuelto. El contenido de metano es superior al 60%, mientras que el de la fracción C₇₊ es menor al 12,5%. Este tipo de yacimientos se caracteriza porque su temperatura tiene un valor entre la temperatura crítica y la cricondentérmica de la mezcla. A medida que avanza la producción y la presión en el yacimiento disminuye, la condensación retrógrada toma lugar. Al llegar al punto de rocío, comienza a condensarse líquido, y mientras al seguir disminuyendo la presión, la condensación continúa. Sin embargo, la reducción de presión puede ser tal, que el líquido revaporice en el yacimiento (figura 3, zona C). Este tipo de mezclas presenta RGP entre 8.000 y 70.000 PCN/BN. El condensado suele ser de color claro con gravedades entre 40 y 60 °API ^(2, 3).

1.5.4 Yacimientos de crudos volátiles (cuasicríticos)

Los hidrocarburos se encuentran inicialmente en estado líquido cerca del punto crítico y la temperatura es ligeramente menor que la crítica de la mezcla, siendo precario el equilibrio de fases. Suele producirse una gran liberación de gas cuando la presión cae ligeramente por debajo de la de burbujeo, lo que supone un alto encogimiento (reducción volumétrica) del crudo, por ello a las condiciones de separación se producirá una cantidad mucho mayor de gas

que de líquido. El petróleo de tanque resultante presenta generalmente una coloración oscura, con una gravedad específica entre 40 y 50 °API y una RGP igual o menor a 8.000 PCN/BN (figura 3, zona B) ^(2,3).

1.5.5 Yacimientos de crudo negro

Los hidrocarburos están inicialmente en una o en dos fases con la diferencia de que una menor cantidad de hidrocarburos pasará a la fase gaseosa a las condiciones de separación. Este tipo de petróleo contiene grandes cantidades de moléculas de hidrocarburos pesados. Estas mezclas presentan una gravedad de 40°API o menos, y una RGP menor o igual a 900 PCN/BN (figura 3, zona A) ⁽³⁾. El petróleo negro se clasifica según su gravedad API. Mientras mayor es la gravedad API más liviano es el petróleo ⁽²⁾. En la siguiente tabla se muestra la clasificación del petróleo negro según su gravedad API.

Tabla 1.- Clasificación UNITAR para el petróleo negro ⁽²⁾.

Tipo de crudo	Gravedad API
Livianos	$30 < \text{°API} < 40$
Medianos	$20 < \text{°API} < 30$
Pesados	$10 < \text{°API} < 20$
Extra Pesados (Bitúmenes)	$\text{°API} < 10$

2 Muestreo y pruebas pvt

2.1 Estudios PVT

El estudio de las propiedades de yacimientos de fluidos requiere del conocimiento de los componentes que conforman la mezcla. Los fluidos de los yacimientos de petróleo son complejas mezclas multicomponentes, que consisten básicamente en hidrocarburos (parafinas, naftas y aromáticos), y algunos no hidrocarburos como nitrógeno (N_2), dióxido de carbono (CO_2) y sulfuro de hidrógeno (H_2S) presentes frecuentemente.

Las propiedades del yacimiento deben ser determinadas en función de la temperatura y presión de forma que pueda evaluarse el proceso de producción y la efectividad en el manejo del mismo. Asimismo, es importante conocer el comportamiento de fases de los fluidos en las condiciones del yacimiento así como en las diferentes condiciones de presión y temperatura en que pueden encontrarse durante la producción, separación y transporte. Los estudios típicos a los yacimientos involucran la medición de propiedades volumétricas, presión de saturación, análisis de composición, viscosidades, comportamiento de fases, entre otras. Éstas son las que se conocen como propiedades PVT, presión, volumen y temperatura⁽³⁾.

El comportamiento que presenta un yacimiento desde que comienza su producción hasta que finalmente es abandonado, se sustenta en estos tres parámetros: presión, volumen y temperatura. De ellos, el primero es el determinante en la producción del mismo para un recobro primario, ya que es la diferencia de presión entre el seno del yacimiento y la superficie lo que impulsa al petróleo a subir. De esta forma, aunque los estudios PVT son aplicados en diversas áreas de la industria química, es en la industria petrolera donde revisten vital importancia, debido a que permiten:

- Estudiar las reservas de un yacimiento.
- Predecir el comportamiento de los pozos a medida que se explotan, fijando así las condiciones óptimas de trabajo y el esquema adecuado de producción.
- Predecir la recuperación primaria que es factible obtener.

2.2 Actividades Desarrolladas en el Análisis PVT

Las actividades que se realizan para efectuar los análisis PVT van desde la toma de muestras en el campo hasta la parte experimental que incluye las pruebas convencionales, no convencionales y especiales que serán explicadas posteriormente.

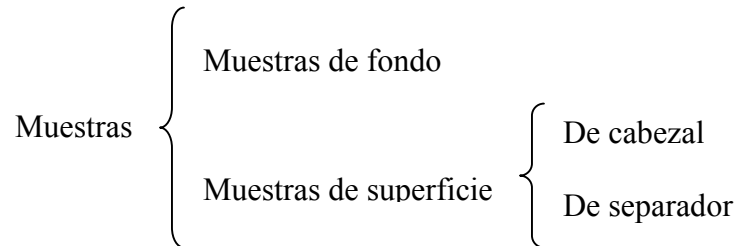
2.2.1 Muestreo

Manejar eficientemente la producción de gas natural y petróleo requiere información precisa sobre las características del yacimiento. Por ello, el objetivo del muestreo es la recolección de muestras representativas del fluido presente en el yacimiento, ya que una muestra no representativa puede no tener las mismas propiedades del fluido de yacimiento. Cuando el yacimiento es relativamente pequeño una sola muestra puede representarlo, pero si el yacimiento es grande o complejo, puede ser necesario tomar varias muestras. Asimismo, si el yacimiento es de gran espesor, las propiedades del fluido pueden variar ampliamente con la profundidad, por lo que es necesario tomar muestras representativas de un intervalo dado de profundidad^(2,6).

Una muestra de un fluido en su estado original dentro del yacimiento debe tomarse en los primeros días de producción antes de que ocurra una apreciable caída de presión en el yacimiento, o al menos cuando la presión sea mayor o igual a la de burbujeo del crudo original. Si la presión del yacimiento ha declinado por debajo de la presión de burbuja ya la muestra no es representativa del petróleo original del yacimiento. Sin embargo, en el caso de un yacimiento de gas seco es posible obtener una muestra representativa del fluido original en cualquier momento a lo largo de la vida del yacimiento^(2,6).

El factor más importante para un buen muestreo es la estabilización. Esto incluye las presiones de cabezal y fondo estables, lo mismo que las tasas de producción de gas y petróleo^(2,4).

Los tipos de muestras se clasifican de acuerdo al lugar donde se tomen las mismas. De esta forma se tiene el siguiente esquema:



Las muestras de fondo se toman bajando una herramienta especial (muestreador), en el pozo hasta la profundidad de yacimiento deseada. El muestreador tiene una cámara donde se acumula una muestra de petróleo (con gas en solución) a las condiciones de presión y temperatura del punto de muestreo^(2, 3). Este tipo de muestreador es excelente para crudos subsaturados y saturados. No son recomendadas para yacimientos de gas condensado ni para yacimientos de petróleo negro que producen cantidades considerables de agua. Si la presión del yacimiento es menor que la presión de burbuja determinada, la muestra tomada no es necesariamente representativa, debido a que no hay garantía de que la proporción de gas y petróleo de la muestra tomada sea igual a la que tiene el fluido del yacimiento.

En el muestreo del separador, el fluido proveniente del yacimiento una vez en la superficie, se introduce en uno o varios separadores flash (tres a lo sumo). Luego, los volúmenes de gas y líquido obtenidos a las condiciones del separador primario son almacenados para posteriormente ser recombinados a la RGP medida, con la finalidad de obtener una composición representativa de la muestra. Este tipo de muestreo es recomendado para yacimientos de gas condensado, pero en muchos casos se utiliza para yacimientos de petróleo negro. El muestreo en el separador primario permite tomar un volumen de muestra mayor que el muestreo de fondo, y las muestras son de más fácil manejo en el laboratorio⁽⁴⁾.

Las muestras de gas y petróleo son tomadas al mismo tiempo y bajo las mismas condiciones de presión y temperatura. La diferencia en tiempo no debe ser mayor de una hora

porque pueden ocurrir cambios significativos en las condiciones de separación, particularmente la temperatura^(2,4).

Hay tres métodos para tomar muestras de gas: (1) llenando un cilindro evacuado, (2) purgando un cilindro con el gas muestreado y (3) desplazando un líquido. La forma más simple de tomar muestras de gas no contaminadas es mediante el método del cilindro evacuado, es decir, antes de tomar la muestra se hace vacío en el cilindro y en las conexiones (figura 4). Para tomar las muestras de líquido puede usarse bien el método de desplazamiento de gas o el de desplazamiento de agua o mercurio (figura 5). En el primero, el cilindro es llenado inicialmente con el gas recogido, y luego éste es desplazado por el líquido a las condiciones del separador, cuidando de que no ocurra caída de presión. El método de desplazamiento de agua es el más usado, y en este caso, el cilindro es llenado con agua que será desplazada por el líquido a las condiciones del separador. También pueden tomarse muestras de líquido purgando el contenedor con líquido del separador, en el caso de que los métodos anteriores no pudiesen ser aplicados^(2,6).

La proporción en que se mezclan el gas y el líquido depende de la exactitud de las mediciones de las tasas de flujo. Los errores en la medición de las tasas de flujo para recombinar las muestras tienen una influencia directa en la determinación de la presión de burbuja. Si las muestras se toman en separadores que tengan problemas con espuma, separación ineficiente o nivel inadecuado de interfase gas-líquido, se obtendrán resultados erróneos⁽²⁾.

Otro tipo de muestreo de superficie es el llamado muestreo de cabezal. Éste se practica cuando se produce un fluido monofásico a condiciones de cabezal del pozo. La muestra se hace fluir a un cilindro usando la técnica de desplazamiento. Se puede usar en yacimientos subsaturados de petróleo o gas condensado. Es un muestreo rápido y de bajo costo y no requiere de medición de tasas de flujo⁽²⁾.

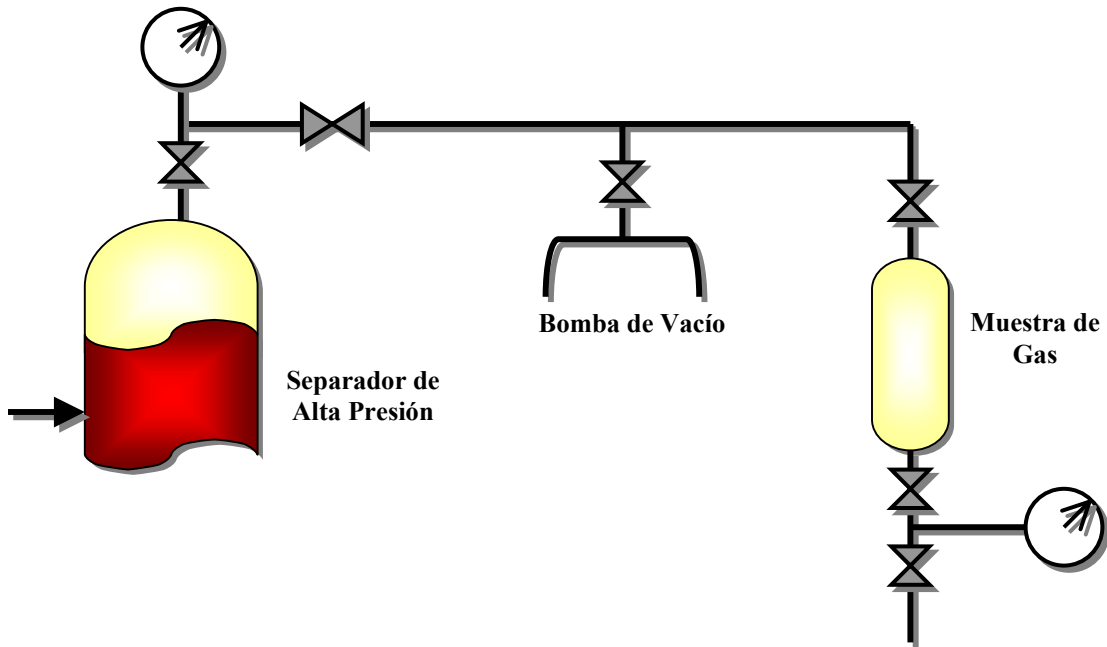


Figura 4. Toma de muestra de gas en el separador mediante el método del cilindro evacuado.

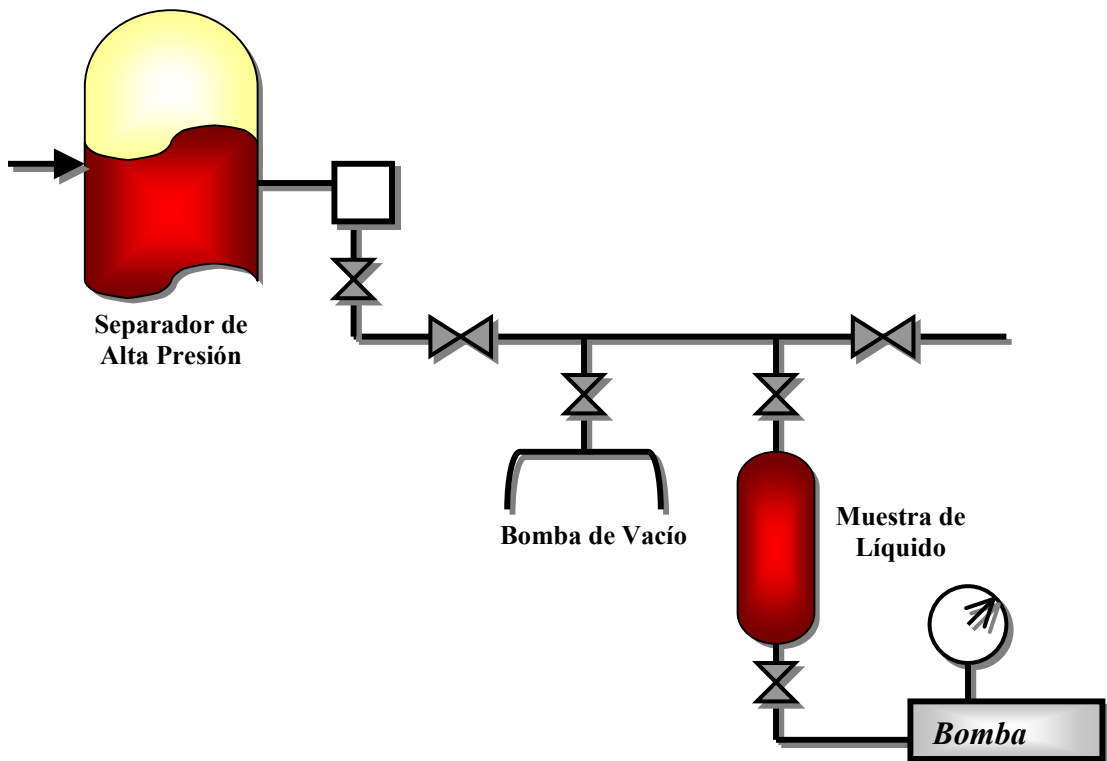


Figura 5. Toma de muestra de líquido en el separador mediante el método de desplazamiento de agua o mercurio.

2.2.2 Recombinación de la muestra

La recombinación de gas y líquido consiste en disolver el gas en el crudo que se había separado al cambiar la presión. Este paso sólo se ejecuta en aquellos casos donde la muestra a ser analizada no es una muestra de fondo. Para esto hay que recordar que la RGP medida es la del gas obtenido de un separador cuyas condiciones de operación tienen una presión diferente a la atmosférica y que este volumen de gas se relaciona con el volumen de petróleo del tanque, que se encuentra a presión atmosférica⁽⁷⁾.

Con el objeto de corregir la relación gas-petróleo debe calcularse la proporción de gas que hay que agregar a una cantidad de líquido del separador. Una vez recombinadas las muestras en las proporciones calculadas, se va incrementando la presión hasta que todo el gas se disuelva en el petróleo. En ese momento la muestra está a las mismas condiciones que tendría de haberse obtenido en el fondo. La recombinación puede realizarse tanto a una relación gas-petróleo como a una presión de saturación determinada⁽⁷⁾.

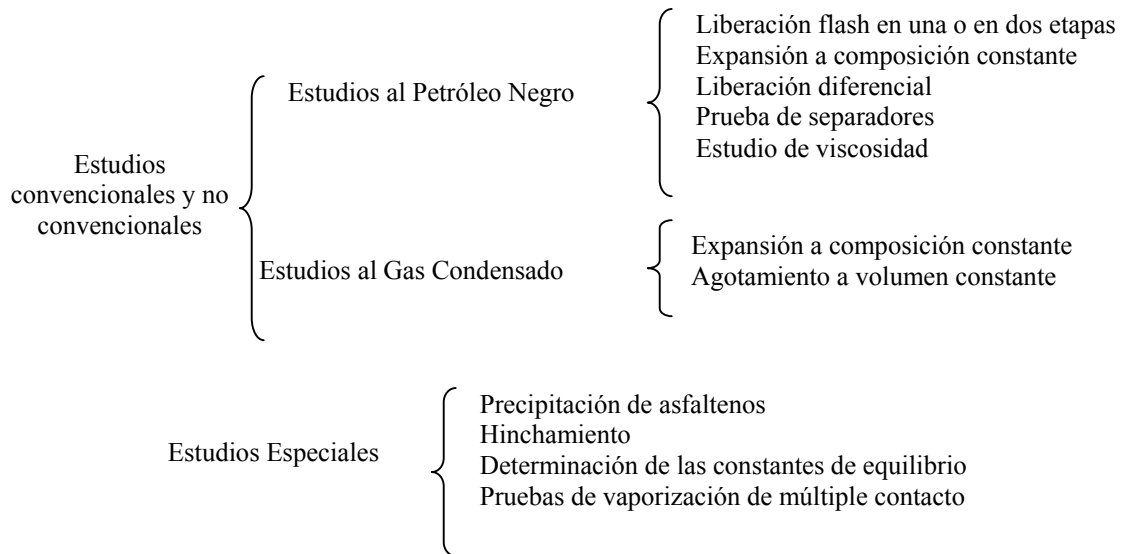
2.2.3 Pruebas experimentales

Las pruebas realizadas en los laboratorios PVT se basan fundamentalmente en diferentes procesos termodinámicos. Deben simular los tipos de liberación gas-petróleo que ocurren durante el flujo de hidrocarburos desde los yacimientos hasta los separadores en la superficie. Estos procesos termodinámicos son conocidos como liberación flash o liberación instantánea y liberación diferencial. Estas pruebas se agrupan bajo el nombre de pruebas convencionales. También se efectúan en el laboratorio otros tipos de pruebas llamadas no convencionales y especiales.

Las pruebas convencionales se definen como aquéllas en las cuales se utiliza la agitación como método para alcanzar el equilibrio entre las fases. Estas pruebas reflejan el comportamiento real del fluido mientras es extraído del yacimiento.

Las pruebas no convencionales son aquéllas que no utilizan la agitación, en cambio logran el equilibrio utilizando el tiempo. La cantidad de tiempo depende del tipo de fluido que se estudie. Este tipo de prueba refleja el comportamiento del fluido en el yacimiento cuando está estático.

A continuación se presenta un esquema de las actividades que se incluyen en cada prueba:



Seguidamente se explicará en detalle cada uno de los estudios convencionales para petróleo negro. Los estudios no convencionales y los de gas condensado no se tratarán debido a que no formaron parte de este trabajo.

2.2.4 Liberación flash para petróleo negro

En este caso se remueve un volumen determinado de gas a una temperatura dada, producto de un cambio súbito de presión. Esta separación puede realizarse en una o en varias etapas ⁽²⁾. En este proceso se trata de simular lo que ocurre en los separadores de campo. Una muestra se carga en una celda a presión de yacimiento y luego es descargada a un sistema de separadores de una, dos o tres etapas a diferentes presiones cada una (figura 6). En cada etapa ocurre un cambio brusco de presión que ocasiona la liberación de una parte del gas en solución ⁽³⁾.

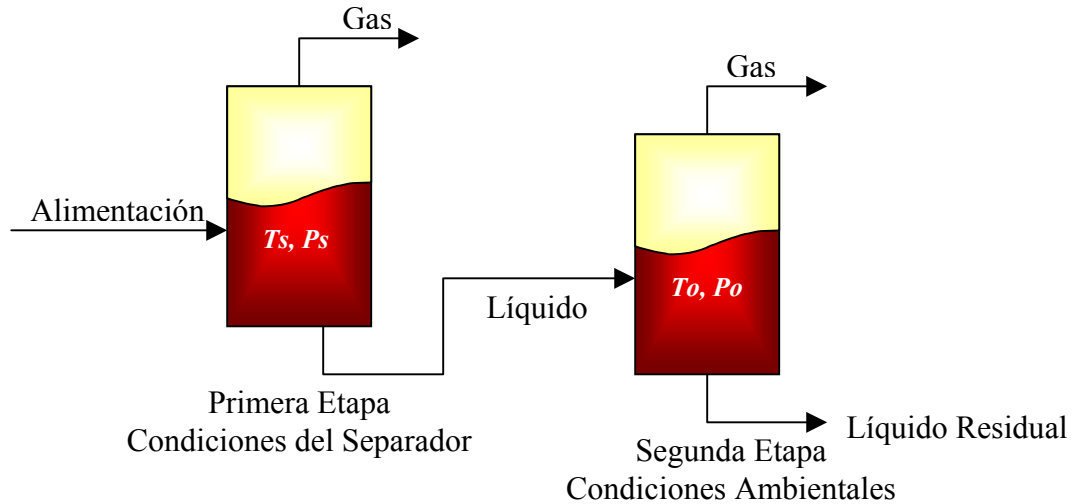


Figura 6. Liberación instantánea (flash) en dos etapas⁽³⁾.

A partir de la liberación flash es posible obtener:

- * Relación Gas-Petróleo (RGP).
- * Factor volumétrico de formación del petróleo (B_o).
- * Densidad a la presión de carga.
- * Composiciones de los fluidos.
- * Gravedad API del líquido producido.

En los procesos de liberación instantánea el gas permanece en contacto con el líquido, lo que significa que la composición total del sistema permanece constante durante todo el proceso de disminución de la presión.

2.2.5 Prueba de expansión a composición constante para petróleo negro

Es una prueba de liberación instantánea donde la muestra original es sometida a un proceso de expansión a composición y temperatura constante (igual a la temperatura del yacimiento). Al expandir, el volumen disponible aumenta y la presión disminuye, provocando

una liberación del gas contenido en el crudo. El gas liberado se mantiene en contacto con el crudo durante todo el tiempo de expansión. La composición total del sistema permanece constante, pero la composición de las fases del sistema, gas y líquido por separado, cambia con la disminución de la presión⁽⁷⁾.

La prueba se realiza en una celda sometida a la presión y temperatura del yacimiento. La presión de la muestra representativa del yacimiento se controla mediante la manipulación de una bomba, ya sea manual o a través de un motor conectado a un panel de control. Esta bomba permite el movimiento del pistón, lo cual disminuye la presión y aumenta el volumen o viceversa⁽⁴⁾.

La prueba se inicia aumentando la presión de la muestra a un valor superior a la presión de burbujeo de forma tal que el fluido permanezca monofásico durante cierto intervalo de presión. Este punto corresponde a P_1 en la figura 7. Si la presión es mayor que la presión de burbuja, el fluido permanece en estado líquido. Se va disminuyendo la presión poco a poco. Durante este intervalo, el volumen de la muestra varía poco con los cambios de presión.

La presión es disminuida en etapas y en cada oportunidad el volumen total del contenido de fluido es medido. Al alcanzar la presión de burbuja, P_3 , se comienza a liberar gas y por lo tanto, la compresibilidad del sistema aumenta significativamente. El gas liberado puede ocupar un volumen superior en magnitud al volumen de líquido que lo tenía retenido. A presiones inferiores que la de burbuja se necesita una menor caída de presión para observar un cambio apreciable en el volumen⁽⁸⁾.

Con la expansión a composición constante se pueden obtener diferentes propiedades del crudo, tales como la presión de burbuja, el volumen relativo en función de la presión y la compresibilidad del petróleo.

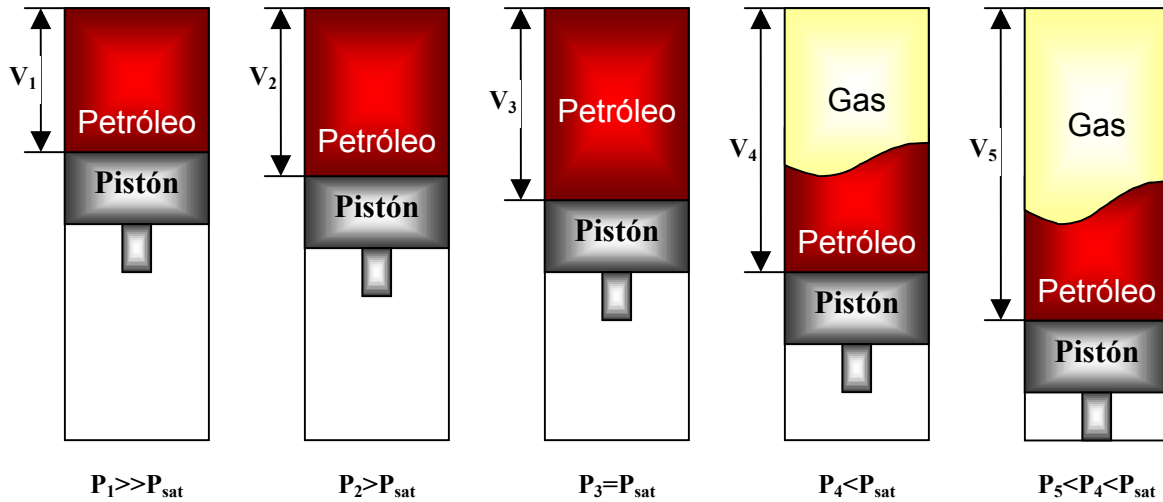


Figura 7. Expansión a composición constante para petróleo negro⁽⁸⁾.

Al graficar el volumen en función de la presión (figura 8) se observan dos regiones: la primera corresponde a presiones mayores a la del punto de burbuja, presentando un comportamiento lineal. Esto se debe a que el fluido permanece monofásico y los líquidos varían muy poco su volumen con los cambios de presión; es decir, son incompresibles. La otra región se encuentra en los puntos con presiones inferiores a la presión de burbuja, donde el volumen aumenta apreciablemente con las variaciones de la presión, debido a la formación de la fase gaseosa altamente compresible⁽³⁾.

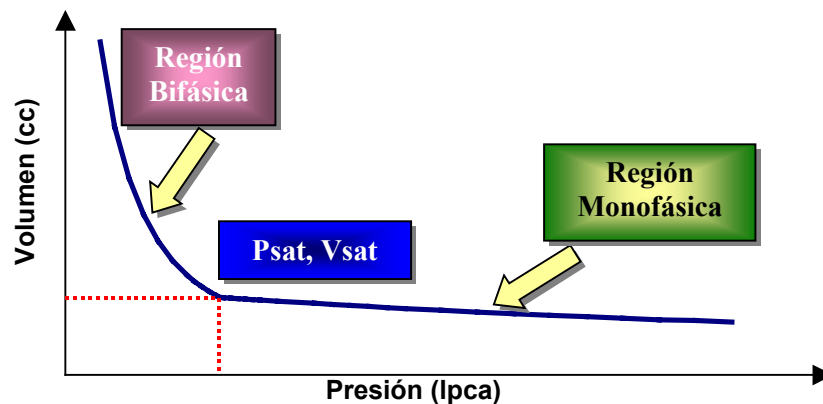


Figura 8. Diagrama volumen en función de la presión para petróleo negro⁽³⁾.

La prueba de liberación diferencial, es un estudio de expansión a composición variable realizado para simular el comportamiento de los fluidos en el yacimiento durante el agotamiento de la presión. Durante el proceso de explotación, el volumen de fluido y la presión van disminuyendo en el yacimiento, ocasionando así la liberación de gas. Este proceso se aproxima a través de una serie de separaciones instantáneas a la temperatura del yacimiento, y el gas liberado es removido parcial o totalmente del contacto con el petróleo. Estas pruebas se basan en dos aspectos: (1) las caídas de presión en el yacimiento pueden considerarse como una serie de cambios infinitesimales y (2) debido a las permeabilidades del sistema roca-fluido, la fase gaseosa se mueve hacia el pozo a una mayor velocidad que la fase líquida y por lo tanto cambia la composición total del sistema⁽⁷⁾.

La prueba de liberación diferencial se inicia a una presión (P_1) mayor o igual que la correspondiente a la saturación (figura 9) y se realiza de la misma manera que la prueba de expansión a composición constante, es decir, mediante la disminución de la presión y aumento de volumen de la mezcla hasta que la fase gaseosa aparece en la celda de prueba. Si la prueba es convencional, durante todo el proceso la celda permanece en constante agitación a fin de obtener el equilibrio entre las fases. Se espera hasta que se alcance el equilibrio y se toma la data de volumen en función de la presión (P_2 y V_2). Luego la fase gas es removida de la celda manteniendo la presión constante ($P_2=P_3$). Estos pasos son repetidos hasta que el gas en solución es liberado y el petróleo residual se encuentra a presión atmosférica y temperatura del yacimiento.

Debido a las limitaciones experimentales y su alto costo, en el laboratorio no se puede realizar un proceso diferencial exacto. Lo que se realiza es una serie de varios pasos de separaciones instantáneas a la temperatura del yacimiento, comenzando en el punto de burbuja y terminando a presión atmosférica⁽⁴⁾. Este proceso se inicia con un volumen conocido del sistema original en la celda PVT. Se determina el volumen a punto de burbujeo con exactitud (V_1), luego se procede a las separaciones por pasos desde la presión de burbuja hasta la presión atmosférica. Se mide la cantidad de gas liberado y el volumen del líquido remanente en la celda a 14,7 lpca y temperatura del yacimiento, se corrige por expansión térmica para llevarlo a 14,7 lpca y 60°F. Este líquido se denomina petróleo residual. Teniendo el petróleo residual se calculan los datos y se presentan basándose en un barril de petróleo residual.

A partir del proceso de liberación diferencial pueden obtenerse:

- * Volumen relativo del petróleo (B_o).
- * Densidad del petróleo (ρ_P).
- * Relación gas-petróleo (RGP).
- * Factor volumétrico del gas (B_G).
- * Factor de desviación del gas (Z).
- * Gravedad API del crudo residual.
- * Gravedad específica del gas (γ_G).
- * Volumen relativo total del petróleo (B_T).

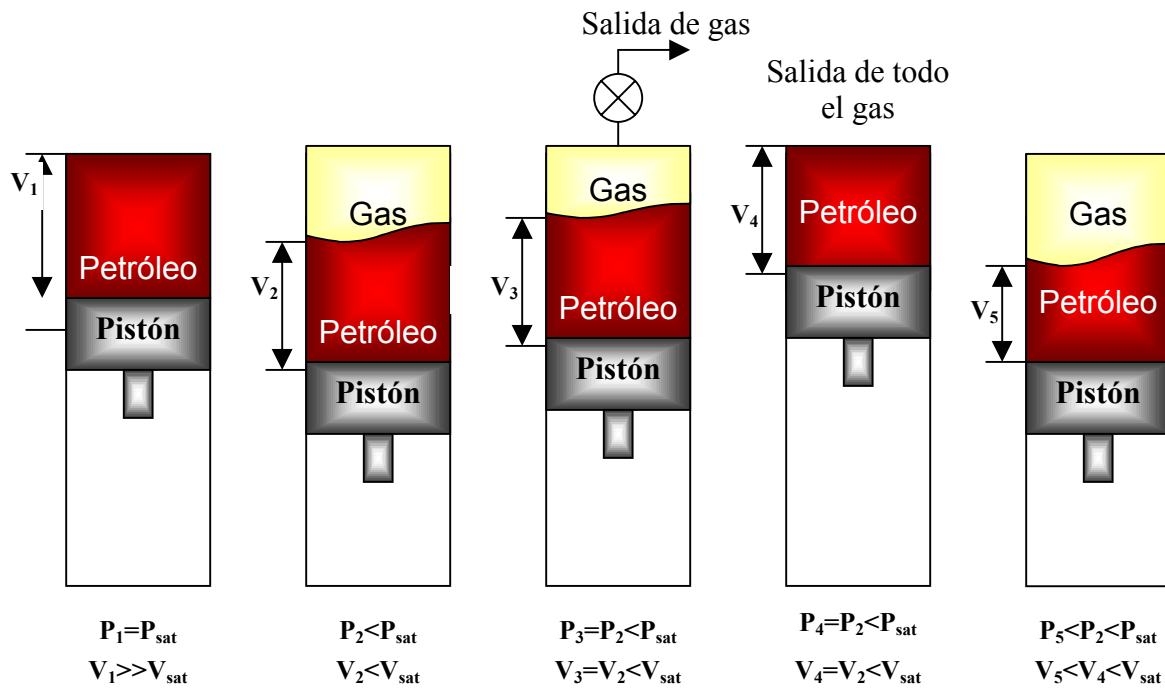


Figura 9 Liberación diferencial para petróleo negro⁽³⁾.

3 Recuperación Mejorada de Crudos

El 95% de la producción mundial de crudos se obtiene actualmente por métodos de recuperación primaria y secundaria (recuperación convencional) con un recobro del 35% del petróleo in situ. Este porcentaje de recuperación es todavía bajo, por lo cual se han dedicado esfuerzos importantes tendientes a desarrollar nuevos métodos y técnicas para incrementarlo. Entre los avances logrados están los métodos de recuperación mejorada denominados térmicos (inyección de vapor y combustión en sitio), químicos (inyección de surfactantes y polímeros), los procesos de desplazamiento miscibles (inyección de gas enriquecido e inyección de dióxido de carbono) y, recientemente, el de microorganismos.

El proceso de recuperación primaria es aquel en el cual se utiliza la energía natural del yacimiento para la extracción de petróleo, a través de los pozos productores. La recuperación secundaria consiste en introducir energía al yacimiento, mediante la inyección de gas natural inmisible con el petróleo o agua bajo presión. Por su parte, la Recuperación Mejorada de Crudos se refiere a aquella tecnología que permite recobrar una cantidad de petróleo adicional a la que se puede obtener por medio de los procesos convencionales antes descritos. En esencia, esta técnica actúa mediante la producción de cambios en las propiedades físicas y químicas de los fluidos y/o de la roca del yacimiento.

Generalmente, los procesos de recuperación mejorada se han usado como una continuación de la recuperación secundaria, por lo que se les ha denominado procesos de recuperación terciaria. Es de hacer notar que muchos autores coinciden con esta denominación, aunque también se encuentran, en la literatura sobre este tema, otras opiniones Walther⁽⁹⁾, por ejemplo, define tales procesos como la mecánica avanzada de recuperación del petróleo remanente en un yacimiento después de la invasión con agua y considera que la adición de compuestos químicos al agua de invasión no concuerda con la definición de recuperación mejorada.

Los procesos de recuperación mejorada se clasifican en cuatro grandes grupos: térmicos, químicos, miscibles y microorganismos. En la tabla 2. Se presentan un resumen de estos procesos, atendiendo al principio que sustenta cada una de ellas.

3.1 Antecedentes en Venezuela

Los antecedentes de la recuperación mejorada en Venezuela están constituidos por las experiencias relacionadas con la aplicación de diversos métodos, como los llamados convencionales (inyección de gas o de agua), y varios proyectos piloto de recuperación mejorada.

A continuación se reseñan las experiencias mencionadas.

3.2 Métodos Convencionales

3.2.1 Inyección de Gas

Este método se comenzó en 1947, en Oriente, con la planta de Guara y en 1948 en el Campo Oficina. La compañía Creole lo inició en el yacimiento B-6-X10 (eoceno), el 3 de Octubre de 1954 en el Lago de Maracaibo. La Shell lo utilizó a principios de los años sesenta. En 1967 existían en el Oriente del país 22 plantas de inyección, en las que se inyectaron 748 MMPCN de gas.

En general, el propósito inicial de los proyectos fue cumplir con las disposiciones del MEM sobre la conservación del gas. Sin embargo, las concesionarias pudieron visualizar los beneficios que se obtendrían con los efectos de reponer los fluidos extraídos y pronto la mayoría de los proyectos se ampliaron para convertirlos en programas de mantenimiento de presión. Otros, particularmente el Oriente del país, tuvieron como objetivo aumentar el recobro hasta 63% en el B-6-x de Lagoven en el lago y alrededor del 50% en yacimientos de Corpoven, en el Oriente.

A finales de 1978, se habían establecido 55 plantas para inyectar gas en 124 proyectos, a un costo de 1000 millones de bolívares. Se inyectaron 17821 millones de m³ de gas, que representaba el 51% de la producción.

Actualmente quedan muy pocos yacimientos prospectivos para la inyección de gas en Venezuela, por lo que los esfuerzos se han dedicado últimamente a optimar los proyectos existentes, mediante la revisión de los esfuerzos de los estudios geológicos y de yacimientos, para actualizar los pronósticos e introducir correctivos.

3.2.2 Inyección de Agua

En 1966 se empezaron las primeras experiencias de inyección de agua en el Campo Oficina, después de haberlo hecho con gas. En 1967 existían en el Oriente del país ocho (8) plantas y se inyectaban 60 MBAPD de agua. La mayoría de estos proyectos fueron suspendidos porque presentaron problemas de canalizaciones.

En Occidente, las primeras experiencias se remontan al año 1959, cuando la Creole inicio la inyección sistemática de aguas efluente en sus yacimientos del lago de Maracaibo. En estos proyectos, (y en todos los que se implementaron hasta 1978), se inyectaba en el acuífero de cada yacimiento involucrado, con el propósito de mantener la presión. Entre tanto fue necesario suplementar la capacidad de inyección mediante el uso de agua del lago, llegándose a niveles de 400 MBAPD.

En 1979 comienza la era de los proyectos de anegamiento mediante arreglos en la cuenca de Maracaibo. Lagoven inició una primera experiencia piloto en el yacimiento L-3, cuyo desarrollo fue descrito por Wong⁽¹⁰⁾. El estudio previo incluyó una detallada de la estratigrafía y de las facies de la zona del yacimiento escogida y el efecto, así como el pronóstico del comportamiento se hicieron mediante la simulación con modelos matemáticos para determinar las condiciones de operación más favorables.

Tabla 2. Procesos de recuperación mejorada de crudos.

Proceso	Proposito
<p>Térmicos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Inyección Cíclica de vapor • Inyección Continua de vapor • Inyección de agua Caliente • Combustión en Sitio • Calentamiento en el fondo de Pozo 	<p>Suministro de energía térmica al yacimiento, con el objetivo de mejorar la eficiencia del barrido por la reducción de la viscosidad y la expansión del crudo.</p> <p>Reducción de Viscosidad</p>
<p>Químicos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Polímeros • Surfactantes • Soluciones cáusticas 	<p>Introducir aditivos químicos para cambiar las propiedades físicas y químicas del fluido desplazado y desplazante con el fin de reducir las fuerzas capilares e interfaciales y optimar la relación de movilidad.</p>
<p>Miscibles o Parcialmente Miscibles:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Hidrocarburos • CO₂ • Gas inerte (N₂) • Mejoramiento In Situ (M.I.S.) 	<p>Inyectar el fluido con alta solubilidad en el crudo, creando una zona de mezclado con baja tensión interfacial y una mayor eficiencia de desplazamiento.</p> <p>Mejorar la calidad del crudo en subsuelo.</p>
<p>Microorganismos</p>	<p>Inyectar en la formación bacterias o nutrientes que propicien la generación, en el sitio, de gases, polímeros y/o surfactantes</p>

Las condiciones seleccionadas indicaron la posibilidad de aumentar el recobro del petróleo in situ el 39%, por medio de la inyección de un máximo de 17000 BADP durante 12 años. Los resultados reales hasta la fecha confirman el pronóstico con una desviación de $\pm 20\%$, debido a problemas de arenamiento en los pozos productores e inyectores.

Desde entonces y hasta 1991, Lagoven y Maraven implantaron 18 productos adicionales de arenamiento, incluyendo los del flanco.

Las filiales antes mencionadas han reportado problemas durante la inyección de agua en yacimientos que agrupan varios lentes o subunidades. Obviamente, las arenas más permeables reciben más agua, lo cual provoca irrupción prematura, con el consiguiente deterioro del recobro de crudo en las menos permeables. Se ha intentado reducir esta dificultad suspendiendo temporalmente la inyección en las zonas más permeables, inyectando selectivamente en las menos permeables, usando empacaduras, aumentando las reparaciones y la corrida de perfiles de producción e inyección, para un mejor control del avance del agua en cada lente.

Se ha ensayado, últimamente, con la perforación interespaciada, para mejorar el recobro y obtener una descripción más completa del yacimiento. Esos pozos se han aprovechado para sacar núcleos y tomar registros a fin de determinar el barrido y las saturaciones residuales. La información obtenida se ha usado en los siguientes simuladores matemáticos para corregir los pronósticos iniciales.

En algunos proyectos se ha hecho difícil el control de la producción por las siguientes razones: completaciones múltiples, pozos que producen por una misma línea a la estación de flujo^(2, 6), flujo inestable, producción por tuberías inadecuadas y deposición de escamas, que pueden causar daños a la formación, entre otras. Se han aprovechado las reparaciones para simplificar las completaciones, a fin de lograr un mejor control de la inyección/producción de las arenas. Se han revisado los patrones de inyección para mejorar la eficiencia volumétrica mediante la reducción del espaciamiento y la reubicación de los inyectores y también se han usado con éxito los mapas de calidad de arena neta, los perfiles de producción y las medidas de presión y producción.

Diversas técnicas de simulación de yacimientos se han aplicado exitosamente en los últimos proyectos para evaluar escenarios y escoger la manera más conveniente de operarlos. Se ha llegado a precisar que el éxito en los proyectos de inyección de agua o gas en el Lago de Maracaibo, depende de la descripción del yacimiento. En este sentido, se diseñó un programa de toma de núcleos, datos de producción, presión y registros, para lograr este objetivo. En varios proyectos, se llevaron a cabo fracturamientos y acidificaciones de pozos productores e inyectores; para el fracturamiento se ha ensayado con arena y agua gelatinizada, mientras que las acidificaciones se han efectuado con base en los ácidos clorhídrico y fluorhídrico y alcohol isopropílico. Los problemas de corrosión se resolvieron usando sulfito de sodio para eliminar el O₂ del agua y NaOH, para aumentar el pH. Para controlar la producción de arenas se emplean los empaques de grava, aun cuando el problema no ha sido resuelto completamente.

Actualmente, existen alrededor de 200 proyectos activos de inyección de agua y/o gas en Venezuela, los cuales contribuyen con un potencial de aproximadamente 900 MBP. Esta cifra equivale al 40% de la capacidad de producción del país.

3.3 Métodos de Recuperación Mejorada

Se han utilizado métodos de recuperación mejorada en proyectos piloto, los cuales se describen a continuación.

3.3.1 Inyección Alternada de Vapor

Esta tecnología fue descubierta en Venezuela en 1959, luego de una prueba fallida de inyección continua de vapor en el Campo Mene Grande, estado Zulia. Desde entonces, se han realizado varios proyectos de mediana y gran escala, en la Cuenca Oriental y en la Costa Bolívar.

En la década del 60, se iniciaron proyectos de inyección alternada de vapor en Quiriquire, Tía Juana (Arena Lagunillas), Pirital Tacat. A excepción de Quiriquire, la mayoría de estas experiencias fueron exitosas.

En la década de los 70, se emprendieron proyectos en las arenas LL3, LL4, Bachaquero-1 y Bachaquero-2 en el Campo Costanero Bolívar en el Occidente del país. Desde el punto de

vista económico, se obtuvieron buenos resultados.

Para Junio de 1980 existían en el país 31 proyectos activos de inyección alternada de vapor, con una producción de unos 219000BPD y 926,5 MMB de petróleo acumulado.

En noviembre de 1985, se comenzó el proyecto de inyección alternada de vapor HH-8, en el Campo Bachaquero, con un potencial inicial de 59 MBPD de petróleo. En diciembre del mismo año, el potencial era de 100 MBPD con 159 pozos inyectoros,

Para diciembre de 1985, la producción adicional proveniente de los campos Tía Juana, Lagunillas y Bachaquero fue de 767 MMB (3,8% del petróleo en sitio, POES). La relación petróleo extra/vapor para ese momento era de 23,3 B/ton, una de las más altas del mundo.

La experiencia con inyección cíclica de vapor en el miembro Bachaquero de la formación Lagunillas indicó que, para un total de 115 pozos inyectados, con 113 ciclos concluidos, el volumen óptimo de inyección de vapor resultó ser de 45 ton/pie de arena abierta a producción, con un mínimo de 2800 ton/ciclo y un máximo de 5200 ton/ciclo en arenas cuyos espesores varían de 60 a 135 pies. La inyección cíclica mejoró el recobro de petróleo del 3 al 7% del POES. Los estudios preliminares sobre la inyección cíclica de vapor en yacimientos profundos de Campo Boscán en crudos de 10.5 °API (base asfáltica), espesor de 200 pies, viscosidad de 220 cps a 180 °F, profundidad de 8000 pies y 35000 MMBLS de POES, demostraron la factibilidad técnica de incrementar el potencial de producción de petróleo. La prueba comenzó con la perforación de dos pozos (BN-366 y BN-573), a los cuales se les inyectó vapor con una calidad de $\pm 75\%$. Aun cuando se evidenció daño en la formación, causado por los depósitos de asfaltenos y la formación de emulsiones, hubo un incremento en la producción de $\pm 38\%$. El esquema tradicional de inyección cíclica se muestra en la figura 10.

El 28 de enero de 1980, Maraven inició su actividad de perforación exploratoria en el área de Zuata, comprendida entre los estados Guárico y Anzoátegui, con una extensión de 14500 Km².

De acuerdo con los lineamientos de la casa matriz de Petróleos de Venezuela S.A., esta asignación exploratoria debió concluir en 1983 y permitir la cuantificación del volumen de

crudo existente en esa área, conocer sus características y, además, el establecimiento de un patrón geológico que, consolidado con los resultados obtenidos por las otras filiales, en sus respectivas asignaciones en la Faja del Orinoco, conducirían a la cuantificación de los resultados de hidrocarburos en esa zona. Los lineamientos asimismo, señalaban la necesidad de evaluar en forma global los recursos por descubrirse y planificar el desarrollo futuro de las áreas prioritarias.

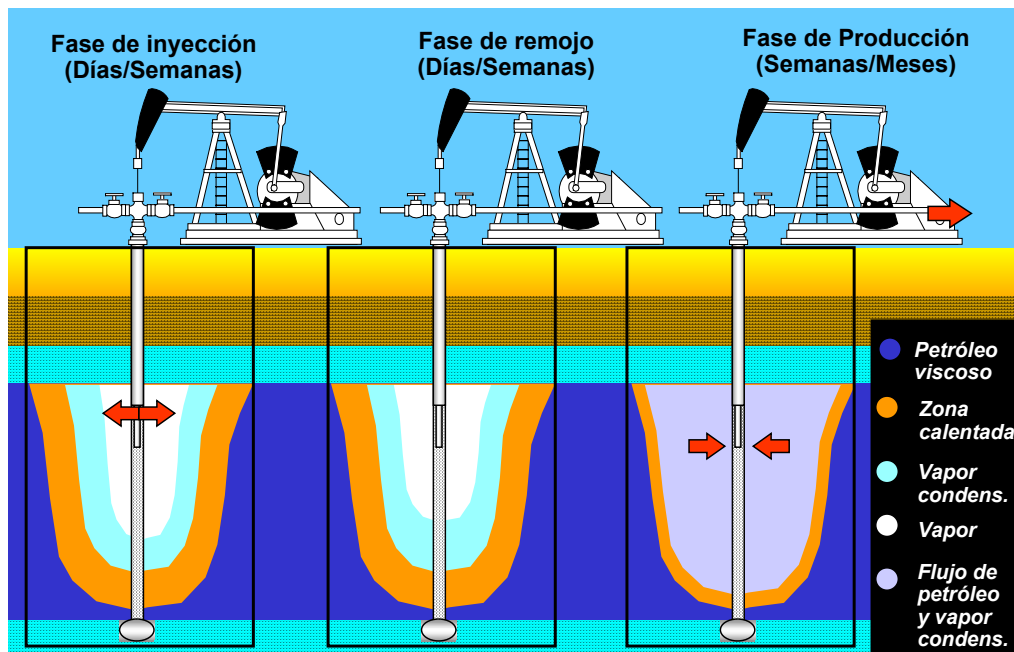


Figura 10. Esquema del proceso de inyección cíclica de vapor I.A.V.

Durante el periodo 1980-1983 se perforaron 161 pozos, de los cuales 134 resultaron productores, lo que representó un factor de éxito superior al 80%. Se realizó la evaluación en frío de 248 zonas de petróleo y nueve de gas y se determinó una producción promedio sin diluyente de 93 BPPD por zona y 154 BPPD por pozo. La producción promedio de gas por zona fue de 36 MMPCD y 54 MMPCD por pozo.

Con la información recabada durante el desarrollo de la etapa exploratoria, se estableció el “Petróleo Original en Sitio (POES)” para el área explotada equivalente a 487 MMBB y fue

posible a la vez definir, con base en la calidad del crudo y de los yacimientos, un área prioritaria en el sector de Zuata para el desarrollo futuro a mediano y largo plazo. La extensión de esta zona es de 5300 Km² y se ha estimado un POES de 237 MMBB entre 8 y 11 °API.

Con el objeto de investigar la respuesta a la inyección alternada de vapor en el yacimiento, se programó la inyección de 16 pozos que cubren el área de Zuata y, de esta manera, obtener parámetros relevantes para optimar la etapa de desarrollo en el futuro.

El proyecto se inició el 27/01/82 y fueron inyectados los 16 pozos programados. La inyección tuvo que suspenderse entre marzo de 1983 y octubre de 1985, debido a las limitaciones existentes en el manejo del crudo producido. Esto implicó períodos de cierre mayores de un año de algunos de los pozos inyectados, lo cual en apariencia no causó efectos notables en su productividad inicial.

En marzo de 1990, Petróleos de Venezuela (PDVSA) aprobó la ejecución del Proyecto Desarrollo Zuata, el cual consistió en alcanzar un potencial de 200 MBPD de OrimulsiónTM para finales de 1993, con previsiones para llegar a 400 MBPD en 1996.

La inyección promedio por pozos ha sido del orden de las 5000 TM de vapor (80% de calidad, a excepción de un pozo al cual le fueron inyectados 12000 TM con fines de investigación). Los resultados obtenidos hasta la fecha se consideran altamente positivos. Esto significa que los pozos con una producción promedio en frío de 250 BPD, una vez inyectados, han obtenido una producción inicial del orden de los 1250 BPD.

Corpoven, S.A. ha desarrollado una serie de proyectos en la Cuenca Oriental de Venezuela, con el fin de evaluar, a través de pruebas de campo, los parámetros inherentes al proceso y, así, determinar la factibilidad de aplicar la inyección alterna de vapor. Algunas se realizaron en las áreas tradicionales de crudos pesados y en la Faja Petrolífera del Orinoco (F.P.O.).

Se evaluó la inyección alterna de vapor en el Campo Miga (pozos profundos), en Melones (pozos someros) y, de una forma intensiva, en el Campo Pirital (pozos muy superficiales). Posteriormente, empezó el proceso de inyección alterna de vapor dentro del plan general de desarrollo de los crudos pesados del área Hamaca. A manera de conclusiones ,

se presentan seguidamente algunas consideraciones de importancia derivadas de la aplicación de la inyección alterna de vapor en las áreas asignadas a Corpoven:

1. Un índice de 50 ton/pie promedio de todos los proyectos del área indicó buenos resultados de producción.

2. De las evaluaciones realizadas en el área del Pao de la F.P.O., se determinó que sus características petrofísicas son similares a las de la arena del Campo Melones, lo que permitió generalizar los resultados a este último.

3. La inyección alterna de vapor demostró ser compatible con la perforación direccional agrupada y no se detectaron problemas mecánicos serios.

4. Es factible inyectar con posibilidades de éxito en pozos profundos (4000 pies), utilizando los aislantes apropiados.

5. El volumen de petróleo producido hasta la fecha, por efecto del vapor inyectado, alcanza un total de 7,32 MMBNP, de los cuales el 50 % es un incremento atribuible a la inyección de vapor.

6. La producción de petróleo pesado en arenas con contacto de agua – petróleo basal es factible mediante la inyección de vapor, aunque resulte inevitable la producción de volúmenes importantes de agua.

3.3.2 Inyección Continua de Vapor

La primera prueba de inyección de vapor de agua en Venezuela se realizó en el Campo Mene grande, estado Zulia, en el año 1957, utilizando un arreglo abierto de dos pozos. En octubre de 1958 se hizo una prueba con cuatro arreglos de cinco pozos. Esta última fue paralizada en abril de 1959, por haber ocurrido una erupción de vapor en la superficie, lo cual originó posteriormente el descubrimiento de la inyección alternada de vapor.

En octubre de 1961, se inició una prueba en el Campo Tía Juana Este, estado Zulia. Se suspendió en junio de 1962, porque se presentó una distribución inadecuada del vapor inyectado.

En el campo Tacat, estado Monagas, se puso en marcha un proyecto de inyección continua de vapor en abril de 1965. Este intento fracasó, fundamentalmente por una distribución irregular del vapor, debido a que las arenas no tenían un buen desarrollo. La inyección continua de vapor se llevó a cabo durante el periodo de diciembre 1966 a agosto 1967. Se utilizó un arreglo triangular de nueve acres, con el pozo inyector en el centro. Este proyecto fue discontinuado, en vista de que se presentaron severas canalizaciones del vapor. En la figura 11. Se describe de manera general el proceso de inyección continua de vapor.

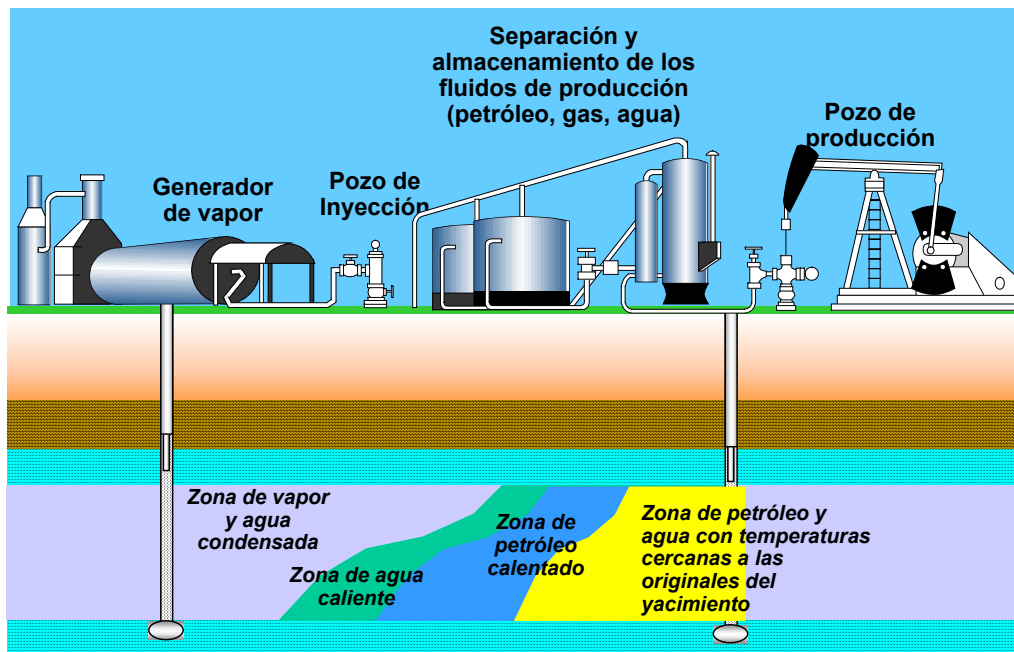


Figura 11. Esquema del proceso de inyección continua de vapor I.A.V.

Entre los años 1960 y 1967, la compañía Shell llevó a cabo el proyecto piloto C3/C4 de inyección continua de vapor en el Campo Tía Juna, en el cual se utilizaron siete pozos inyectoros y 24 productores.

Se alcanzó una producción promedio de petróleo de 6500 BPD, con una tasa de inyección de vapor de 1400 ton/D.

De este proyecto resultó una relación petróleo extra/vapor de 3,8 B/ton y se acumuló una producción de 10,8 MMB por efectos de la inyección.

En el 1978, se inició, en el Campo Tía Juana Este, el Proyecto M-6 de inyección

continua de vapor, con carácter de prueba piloto en escala comercial, a fin de establecer la factibilidad económica de este proceso en la Costa Bolívar, después del agotamiento de las reservas mediante la inyección alterna de vapor. Para diciembre de 1986, la recuperación de petróleo total acumulada era de 178,4 MMB, 31% POES, de los cuales 47,6 MMB se atribuyen a la producción extra por la inyección continua de vapor. El recobro final en el proyecto M-6 por efecto de la inyección continua de vapor, se estableció en el 21% del POES, equivalente a unos 115 MMB durante la vida productiva del proyecto, estimada en unos 20 años. Esto significa que, para diciembre de 1986, se había recuperado el 41% del recobro final estimado.

En marzo de 1981 se comenzó el proyecto piloto de inyección de vapor JOBO, cuyo objetivo fue investigar la respuesta del yacimiento ante la inyección de vapor en condiciones de alta presión, ante la presencia de un acuífero activo. Este yacimiento es representativo de los existentes en la Faja Petrolífera del Orinoco.

Para octubre de 1986, se había recuperado el 35% de los 25,7 MMB del POES. Se ha estimado una recuperación final por el orden del 45%, equivalente a unos 11,6 MMB.

La inyección de 2,2 MMB de vapor ha producido 5 MMB adicionales, para una relación de petróleo extra/vapor de 2,3 B/B. La experiencia adquirida ha servido para afirmar que la inyección continua de vapor ha dado resultados exitoso en yacimientos de alta presión.

Entre las experiencias obtenidas en Venezuela en el desarrollo de proyectos destacan los ensayos con aditivos, tales como álcali, gas, tensoactivos, agentes espumantes y espuma - nitrógeno. Estos ensayos se ejecutan desde 1986 y, actualmente, están en fase de evaluación. No obstante, hay informes preliminares con indicios de resultados positivos.

3.3.3 Combustión In – Situ

El primer proyecto de combustión seca in situ se hizo en Venezuela, en el campo Tía Juana, en noviembre de 1959, y se discontinuó en febrero de 1962, pues no se consideró atractivo por los precios del petróleo vigentes para esa fecha.

Un proyecto de combustión húmeda principió en el Campo Tía Juana en diciembre de 1965 y se suspendió en septiembre de 1968. La recuperación fue elevada, más los problemas de corrosión y erosión fueron tan severos que necesitaron reparaciones costosas, por lo que no se consideró atractivo económicamente.

Un proyecto combustión in situ en tres fases se llevó a cabo en el Campo Morichal entre los años 1965 y 1969. La primera fase consistió en una combustión en reverso, en la cual no se logró el objetivo porque se generó una combustión espontánea en el pozo de inyección. La segunda fue un proyecto de combustión directa, en la cual se obtuvo una buena combustión, pero no el incremento de producción esperado. La tercera fase de la combustión directa dejó buenos resultados, a pesar de que se presentaron problemas de bombeo. Se describe de manera general en la figura 12.

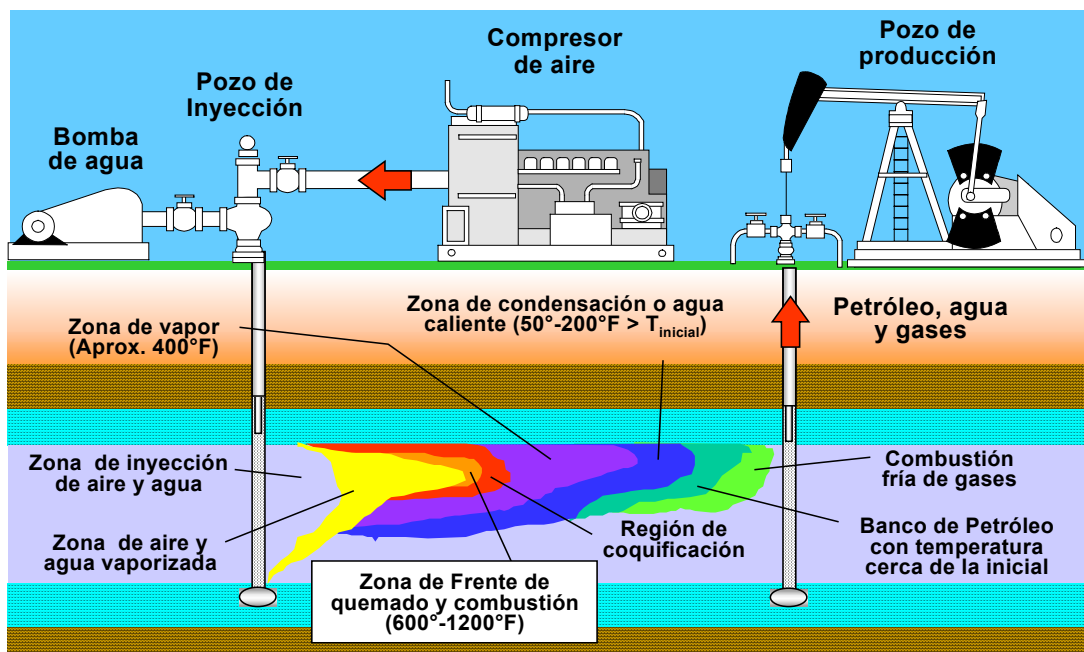


Figura 12. Esquema del proceso de combustión In Situ.

El más grande de los proyectos del Oriente del país es el desarrollado en la arena P2-3, yacimiento MG-517 del Campo MIGA, estado Anzoátegui, el cual se inició en abril de 1964. Para diciembre de 1984, se habían recuperado 4,6 MMB de petróleo de 13,5°API, equivalente al 24% del POES, con una relación promedio aire/petróleo acumulado de 12 MPCN/B. Se estima que aún quedan 1,7 MMB de petróleo remanente.

3.3.4 Inyección de Agua Caliente

La inyección de agua caliente en forma cíclica se ha aplicado en el campo Morichal, estado Monagas. La evaluación realizada, luego de estimular cíclicamente 31 pozos (21 del primer ciclo, 8 del segundo y 2 del tercer ciclo), reportó un incremento en la productividad de 64 BDP, con la inyección de 118 MBTU por cada barril de crudo extra producido. Se señalan la reducción de la viscosidad y la remoción de parafinas en los pozos, como las principales causas de ese aumento en la producción.

3.3.5 Calentamiento del Fondo del Pozo

En Venezuela se han efectuado pruebas de laboratorio y algunas pruebas de campo aplicando el proceso electrotérmico mediante el flujo de corriente eléctrica a través de la formación. Actualmente, el proceso se considera experimental y requiere evaluación exhaustiva.

3.3.6 Surfactantes – Polimeros

A principio de los años 90, se hizo un estudio sobre la posibilidad de ejecutar una prueba piloto de recuperación de petróleo en el yacimiento C-5/VLA-8. Mediante la inyección de soluciones micelares, se demostró la factibilidad técnica de recuperar parte del petróleo remanente de un yacimiento sometido a un proceso previo de inyección de agua. La aplicación de campo no se ha realizado por razones económicas. Sin embargo, las fases de laboratorio y de caracterización del yacimiento ya se encuentran culminadas. Este estudio aportó ideas para la optimización de la inyección actual de agua, lo cual podrá incrementar el recobro en el 10% del POES.

Recientemente, a finales de 1997 se previó la inyección de una mezcla ASP (álcali -

surfactante - polímero) como parte del proyecto de inyección de agua en el yacimiento VLA-6/9/21. Esta prueba piloto se desarrollará considerando un pozo inyector (VLA-180), tres productores de primera línea (VLA-123, VLA-765 y VLA-158), con interespaciados ubicados entre los 300 y 600 m, así como, dos productores de segunda línea (VLA-131 y VLA-769) a distancias iguales o superiores a los 1200 m. Conviene destacar que las dimensiones de este proyecto, desde el punto de vista del interespaciado de pozos, se encuentran entre 3 y 10 veces más grandes que cualquier otro reportado en la literatura. En tal sentido, se han hecho estudios detallados de las variables más críticas del proceso, a fin de obtener los recobros adicionales estimados por el proyecto. Adicionalmente, esta prueba estará soportada con la inyección de trazadores, con la finalidad de disponer de información sobre el movimiento de los fluidos y las direcciones preferenciales de estos en el área seleccionada. Por último, es muy importante señalar que la formación ASP que se empleará fue desarrollada por INTEVEP, S.A. en ella, el surfactante consiste en un sulfonato de petróleo obtenido a partir de la sulfonación de cortes de refinería de bajo valor agregado. Este efecto hace atractivo el proyecto^(11,12).

3.3.7 Polímeros

En Venezuela se ha reportado una sola prueba de campo con polímeros, la cual corresponde al yacimiento OG-56, Campo Oficina Central de la compañía Mene Grande. Fue un proyecto que cubrió 127300 acres-pie de una arena con petróleo de 27 °API, viscosidad de 4,5 cp, a una profundidad entre 4258 y 5200 pies, con presión 1910 lpc, temperatura de 107 °F, espesor entre 16 y 21 pies, porosidad 24% y permeabilidad entre 2500 y 800 md. Se inyectó una solución de polímeros poliacrilamida a 250 ppm en agua potable. El recobro adicional fue de 85 Bbls/acre-pie. Los polímeros se han empleado como agentes para controlar la distribución irregular en la producción de fluidos y para lograr un perfil de inyección uniforme. En la figura 13 se

Se realizó un estudio de factibilidad para la inyección de polímeros en el Campo Cabimas, la cual no pudo ejecutarse debido a la imposibilidad de definir un modelo de yacimiento con sus características típicas por la falta de información.

En un estudio realizado en el INTEVEP se demostró la factibilidad de fabricar polímeros en Venezuela utilizando materias primas nacionales⁽¹⁰⁾.

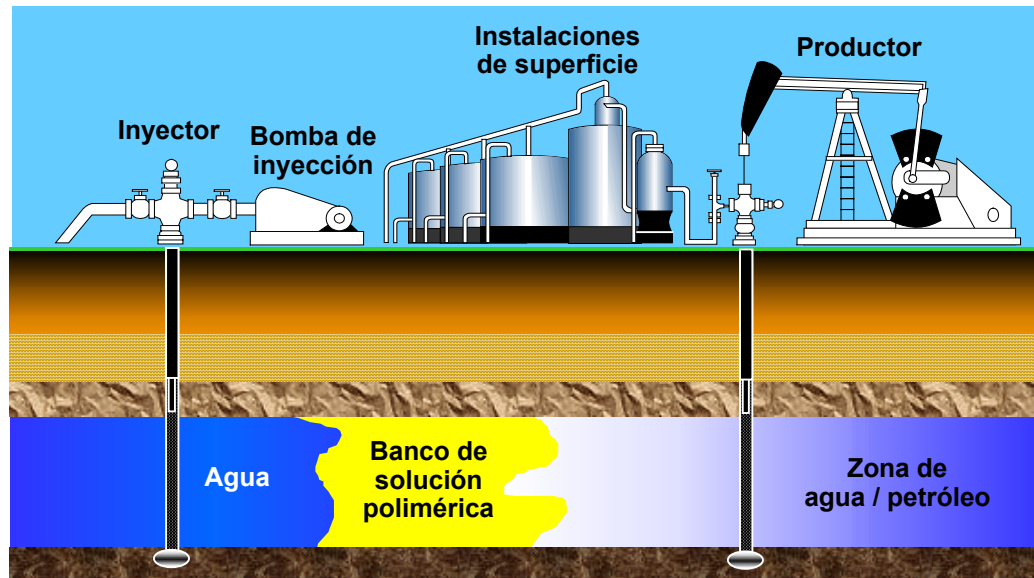


Figura 13. Esquema general del proceso de recuperación mejorada por inyección de polímeros.

3.3.8 Cáusticos

En agosto de 1965, se inyectaron soluciones de hidróxido de sodio en Campo Boscán, pero no se lograron los resultados esperados por la mineralogía del medio poroso y el contenido de azufre del crudo en esta formación. Similares experiencias se realizaron en otros lugares y en todas se llegó a la conclusión de que este procedimiento no es recomendable por las siguientes razones: en el campo Cabimas, por el bajo índice de acidez; en Lagunillas, donde existe un crudo inferior, debido a la temperatura y salinidad del reservorio y en Mene Grande, a causa de la heterogeneidad del yacimiento. A pesar de las conclusiones obtenidas respecto a la inyección de álcalis en el campo Mene Grande, se logró identificar el potencial de la inyección de soluciones de silicato de sodio en este yacimiento, a través de estudios experimentales y de simulación desarrollados en INTEVEP, S.A. Se hizo en 1994, una prueba piloto de inyección cíclica de soluciones de meta- silicato de sodio en tres pozos productores del campo (MG-105A, MG-557 y MG-740). Los resultados de este proyecto piloto no fueron los esperados; no obstante, se identificó como una de las causas principales del proceso, el cierre de los pozos por períodos superiores a los tres meses y, posteriormente, los problemas operacionales en algunos de ellos, obligando a extender su tiempo de cierre de los mismos^(13,14).

3.3.9 Inyección de CO₂.

El proceso de inyección de dióxido de carbono no se ha utilizado hasta la fecha en Venezuela. Uno de los factores limitantes más severos para aplicar esta tecnología lo constituye el suministro del gas en cuestión, el cual, eventualmente, podría obtenerse del gas de alimentación de la planta criogénica (800 MMPCND), el cual contiene un promedio del 8% CO₂. Si se eliminan el 50% y el 100%, podría obtenerse de 32 a 64 MMPCND, respectivamente. INTEVEP realizó un proyecto que incluyó la selección de yacimientos factibles de ser sometidos a este tipo de recuperación y su posible caracterización, incluyendo estudios conceptuales para potenciales pruebas piloto.

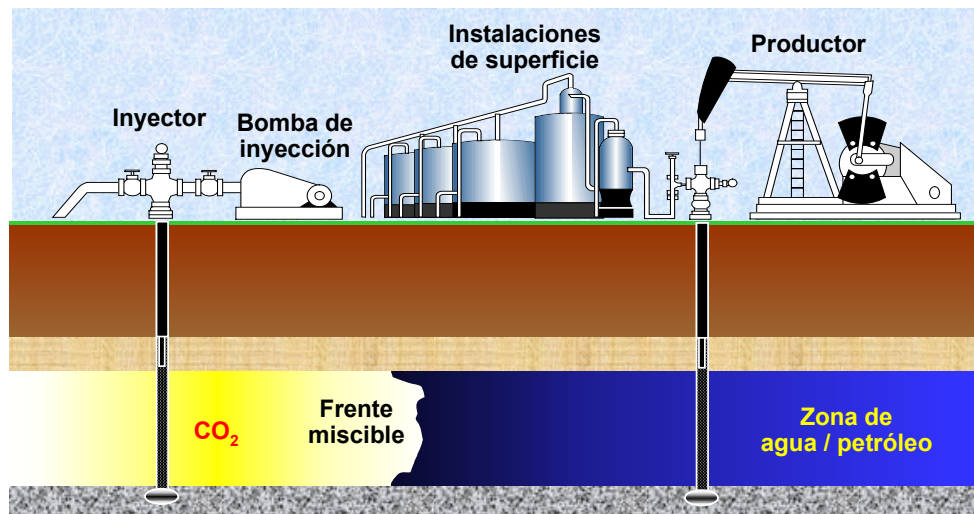


Figura 14. Esquema general del proceso de recuperación mejorada por inyección de CO₂ miscible.

3.3.10 Hidrocarburos Miscibles

La inyección de gas ha sido uno de los procesos de recuperación adicional que más se ha empleado en el país, pero con fines principalmente de conservación. En algunos casos se han logrado condiciones de miscibilidad en yacimientos de crudos livianos en el Oriente del país con excelentes resultados, pero no se ha extendido. Se estimó que para finales de 1997 o principios de 1998, se diera inicio a la inyección de GN en condiciones miscibles, e inmiscibles como parte de los proyectos de inyección alternada de agua y gas (WAG) en el Occidente del país.

El proceso de recuperación mejorada con microorganismos (MEOR Microbial Enhanced Oil Recovery) cultivados in situ o ex situ ha sido objeto de diversos estudios experimentales en INTEVEP, S.A. entre los yacimientos considerados para desarrollar estas investigaciones, se encuentran el C5, VLA-8 y LL-036 del Lago de Maracaibo y el GG-2 del Campo Guara Este, del distrito San Tomé⁽¹⁵⁾.

Entre el período comprendido de noviembre de 1993 a septiembre de 1996, se ha reportado la estimulación de 48 pozos productores de los yacimientos LL-03, LL-04 y LL-05 (mioceno) en el Lago de Maracaibo, destacándose los aumentos en la producción, en algunos casos hasta del 280% (pozo Tj-173) y mejoras observadas, las cuales pueden llegar a alcanzar 12 años. Por otra parte, se informó que, aproximadamente, el 75% de los pozos han experimentado incrementos en la producción y que en ninguno de los casos se ha observado la pérdida de la producción de los pozos inyectados con microorganismos⁽¹⁶⁾. Sin embargo, a pesar de estos resultados, se evidencia que las respuestas de producción de los pozos son bastantes irregulares y aún se desconocen los mecanismos que operan en estos procesos y que puedan explicar el comportamiento experimentado en los pozos tratados. Probablemente, estos factores de incertidumbre y los costos asociados al método son algunas de las razones por las cuales los proyectos de inyección de microorganismos no han sido considerados en una mayor magnitud en yacimientos del país.

4 Desasfaltación.

4.1 Proceso de Desasfaltación de Aceites.

La desasfaltación es un proceso de extracción por solvente. Un solvente parafínico liviano disuelve y extrae los aceites (maltenos) del crudo o residuo y rechaza la fracción asfáltica. Así, los productos principales de este proceso son dos: una fracción libre de asfaltos, denominada aceite de desasfaltado y una fracción asfáltica formada principalmente por asfáltenos y resinas. Los asfáltenos son la fracción más pesada del residuo de vacío. Están formados por moléculas orgánicas, de naturaleza principalmente aromática policondensada y con sustituyentes nafténicos y parafínicos. Algunos autores señalan que en los bitúmenes asfálticos, los asfáltenos son centros de miscelas rodeados por compuestos de menor peso molecular y de naturaleza nafteno-aromática, denominados resinas, se muestra en la figura 10.

Estas resinas sirven de compuestos estabilizadores entre la fase aceite y la fase asfáltica. Así, los asfáltenos se encuentran localizados en el centro de la miscela, rodeados de la fracción resina y éstas, a su vez, están rodeadas por fracciones cada vez menos aromáticas y más livianas, hasta llegar gradualmente a la fase aceite.

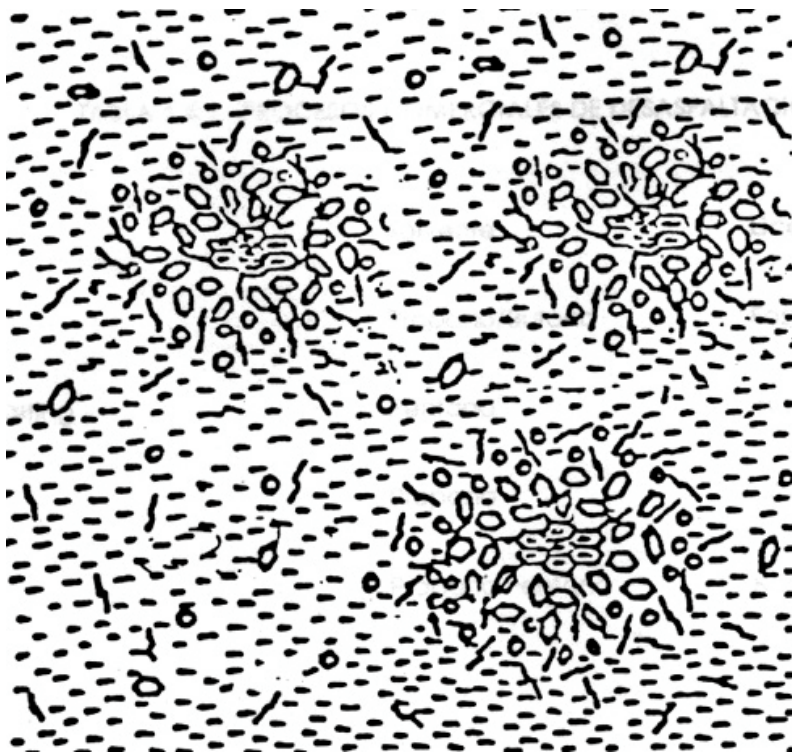


Figura 15. Distribución de los asfáltenos en el petróleo.

Es difícil establecer una distinción rígida entre los asfáltenos, resinas y maltenos; en la práctica se ha aceptado la convención de denominar asfáltenos a aquellas sustancias precipitadas mediante el uso de n-heptano como solvente, Norma IP-143⁽¹⁷⁾.

Cuando un crudo pesado o un residuo es puesto en contacto con suficiente cantidad de un solvente parafínico, el solvente extrae del crudo aquella fracción miscible en él; es decir, el aceite desasfaltado. La cantidad de aceite extraído depende del solvente utilizado y de las condiciones de operación, las cuales se seleccionan para obtener una determinada calidad de producto.

La selección del solvente usado en la desasfaltación afecta la calidad y rendimiento del aceite desasfaltado. Los solventes parafínicos de bajo peso molecular, tales como el propano y

los butanos, extraen menor cantidad de aceite desasfaltado (debido a que por su menor peso molecular sólo son miscibles con los aceites más livianos de la carga), por lo que dan lugar a un rendimiento menor en el proceso. Por otro lado, los aceites desasfaltados obtenidos con estos solventes tienen menor contenido de contaminantes, principalmente metales⁽¹⁸⁾.

La desasfaltación con propano existe a escala comercial desde hace unos cincuenta años. Este proceso ha sido empleado ampliamente en la refinación de aceites lubricantes y en la producción de cargas para craqueo catalítico. Existen dos razones por la que se utiliza propano puro como base para estos solventes, éstas son:

El propano es un solvente más selectivo, que da origen a un producto desasfaltado con menor contenido de metales y carbón Conradson. Los procesos de obtención de lubricantes y producción de cargas para craqueo catalítico son muy exigentes en los niveles de concentración de contaminantes. Por ello se prefiere sacrificar rendimientos para obtener mayor calidad.

Los asfaltos obtenidos a partir de la desasfaltación con solventes de bajo peso molecular, tales como propano y butanos tienen un mayor contenido de resinas y un menor punto de ablandamiento, los cuales hacen más manejables en fase líquida, que es como se maneja la fase asfáltica en los procesos convencionales de desasfaltación.

Los solventes parafínicos de bajo peso molecular, tales como propano y butano, son muy utilizados en la industria. En la tabla 3, se presenta los principales procesos de extracción en y sus respectivos solventes usados⁽¹⁹⁾.

Tabla 3. Procesos comerciales de Desasfaltación⁽¹⁹⁾.

Proceso	Solvente
LEDA	Propano/Butano
Solvent Deasphalting	Pentano
DEMEX	Propano
ROSE	Propano/Pentano

La mayoría de estos procesos se utilizan en el tratamiento de residuos atmosféricos o de vacío provenientes de crudos livianos o medianos y emplean propano como solvente debido a:

El propano es un solvente más selectivo, que da origen a un producto desasfaltado con menor contenido de metales y carbón Conradson. Para ello la concentración del propano debe ser de 20-35% p/p (40-70 %v/v) dependiendo de la naturaleza del crudo⁽¹⁹⁾.

Los asfaltos obtenidos tienen mayor contenido de resinas y un menor punto de ablandamiento, haciéndolos fácilmente manejables en fase líquida (fundidos).

Por las razones anteriormente expuestas, el propano ha sido seleccionado como el solvente a emplear en las pruebas experimentales de este trabajo de investigación.

5 Procesos de Extracción de Crudos.

Existen distintas configuraciones de colocación de pozos para la producción de crudo. Una manera efectiva es la de dos pozos ubicados a cierta distancia entre sí, uno inyector y otro productor. El mecanismo es el de introducir vapor en el yacimiento por el pozo inyector y producir el crudo por el pozo productor.

A continuación se describen los procesos de extracción de crudo: Drenaje por Gravedad Asistido con Vapor de Agua (SAGD, “Steam-Assisted Gravity-Drainage”) y de Extracción con Vapor (VAPEX, “Vapour Extraction”). El primero es el más utilizado para la extracción de crudos pesados, extrapesados y bitúmenes. El segundo es el método que se encuentra en desarrollo, el cual como se mencionó anteriormente, es el proyecto del cual este trabajo forma parte y pertenece al área de mejoramiento “in situ” de crudo⁵.

5.1 El proceso SAGD.

La recuperación térmica basada en la inyección de vapor de agua dentro del yacimiento es una manera efectiva de obtener altos porcentajes de recobro de crudo de yacimientos problemáticos. El proceso depende de la reducción de la viscosidad del crudo cuando éste es calentado y del desplazamiento efectivo del crudo calentado con vapor en la “cámara de vapor” (figura 11). El proceso es particularmente efectivo para los crudos pesados y bitúmenes altamente viscosos (entre 10^4 y 10^6 mPa.s). A condiciones de los yacimientos, estos materiales no fluyen a tasas razonables. Con vapor a temperaturas de 200 °C y a veces considerablemente mayor, las viscosidades disminuyen hasta el orden de 10 mPa.s, obteniéndose tasas de flujo

permisibles. La producción se facilita por el hecho de que los yacimientos son grandes, razonablemente continuos, y tienen, comparado con yacimientos convencionales (de crudo liviano y mediano), altas permeabilidades⁶.

Sin embargo, hay un costo considerable asociado al calentamiento del yacimiento con vapor. Hay varios tipos de requerimientos de calor en estos procesos. En particular, se requiere calor para:

- Compensar las pérdidas de calor en el generador de vapor, en las líneas de distribución y en el revestimiento del pozo inyector.
- Llevar las condiciones en la cámara de vapor, desde la temperatura inicial de yacimiento hasta la temperatura de saturación del vapor.
- Permitirle al fluido llegar hasta la superficie del pozo productor, sin perder fluidez.
- Pérdidas de calor en el tope del yacimiento y los alrededores de la cámara de vapor.

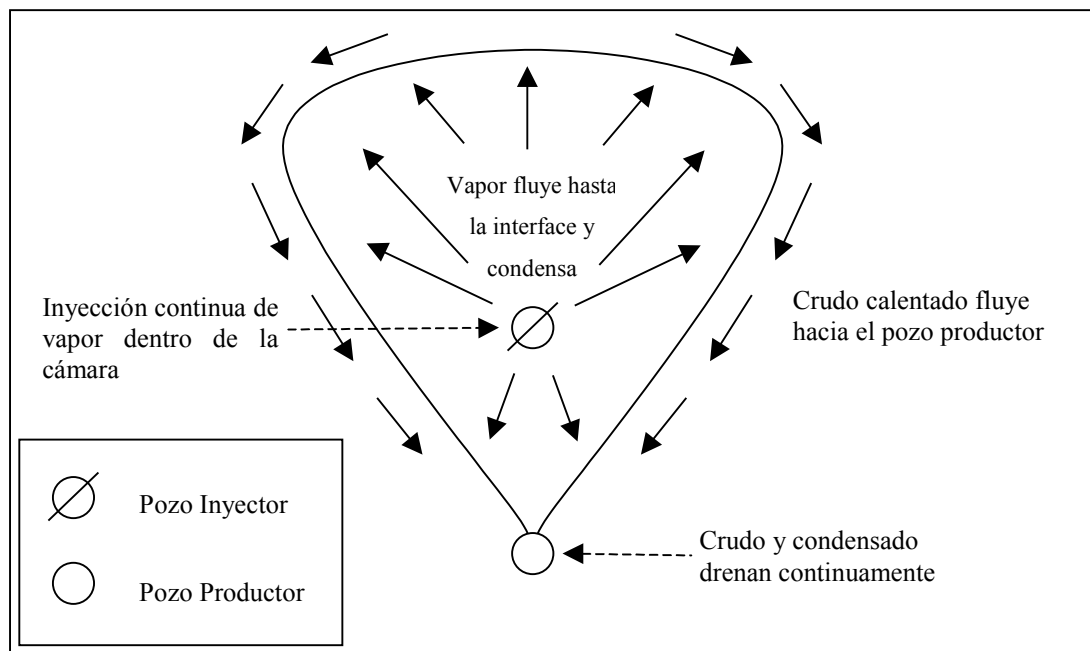


Figura 16. Cámara de vapor formada con el proceso SAGD.

5.2 El proceso VAPEX.

En 1991, Butler y Mokrys, de la Universidad de Calgary (ubicada en la ciudad de Calgary, provincia de Alberta, Canadá) propusieron el proceso VAPEX. Desde entonces, esta universidad ha venido realizando investigaciones en esta área. Debido al grado de confidencialidad de las investigaciones, no se conoce con exactitud el nivel de desarrollo por parte de ellos, a excepción de algunas publicaciones que están al alcance. El proceso de Extracción con Vapor (VAPEX) para la recuperación de crudos pesados y bitúmenes, fue propuesto en 1991⁽²⁰⁾. El proceso consiste en la inyección de solventes de hidrocarburos livianos (tales como etano, propano, butano, etc.) en vez de vapor de agua. Este proceso se encuentra en investigación; es decir, no ha sido utilizado hasta ahora para producción de crudos. El fenómeno observado sugiere un proceso mucho más efectivo que el SAGD y más complejo que el calentamiento del crudo para disminuir su viscosidad. En la figura 17 se puede observar la analogía de la cámara de vapor del proceso SAGD (mostrado en la figura 16) para el caso del proceso VAPEX.

El fenómeno ocurrido dentro del yacimiento, cuando se inyecta este tipo de solvente es similar al proceso ya existente de desasfaltación de aceites, empleado en refinerías petroleras para recuperar fracciones bastante pesadas de crudo. Al inyectar un solvente como los mencionados anteriormente, éste se disuelve con los hidrocarburos que le son afines. Los asfaltenos que componen el crudo pesado son insolubles a éste, y por lo tanto precipitan. Como resultado se obtiene un crudo mejorado mezclado con un solvente que es volátil a condiciones ambientales, y por lo tanto se separan fácilmente para reciclar el solvente. En la figura 18 puede observarse un diagrama esquemático del proceso⁽²¹⁾.

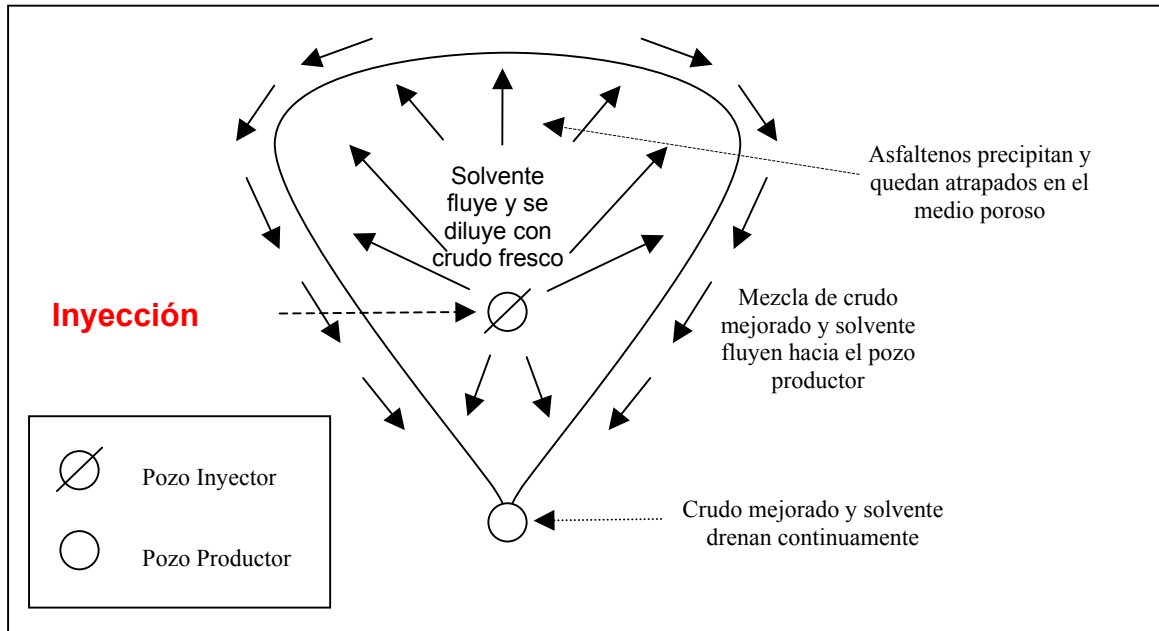


Figura 17. Analogía del proceso VAPEX a la cámara de vapor del proceso SAGD.

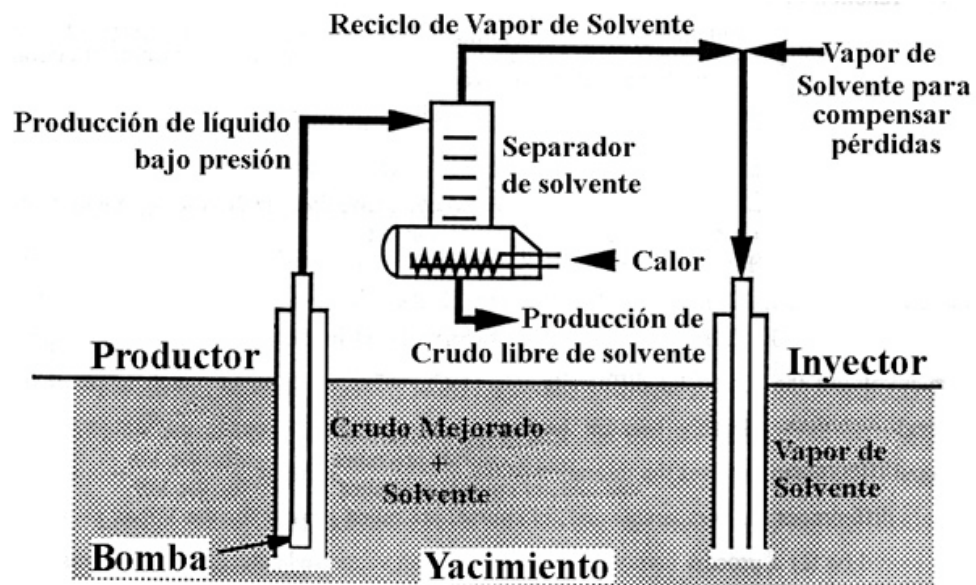


Figura 18. Diagrama del proceso VAPEX.

6 Antecedentes de la Tecnología de Mejoramiento In Situ, M.I.S. para crudos pesados

6.1 Simulación Física de M.I.S.

Vallejos y col.⁽²²⁾ Realizaron simulaciones físicas⁽²²⁾ y numéricas^(23,24) para la desfaltación del crudo pesado de gravedad 9,2 ° API utilizando propano y LGN a condiciones de yacimiento 1160 lpc y 137 °F. Los resultados de esta prueba de desplazamiento con propano mostraron la producción de un crudo mejorado de 20 ° API, observándose ligeras reducciones de un 20 % de permeabilidad de la formación debido a la separación de la fracción pesada⁽²²⁾.

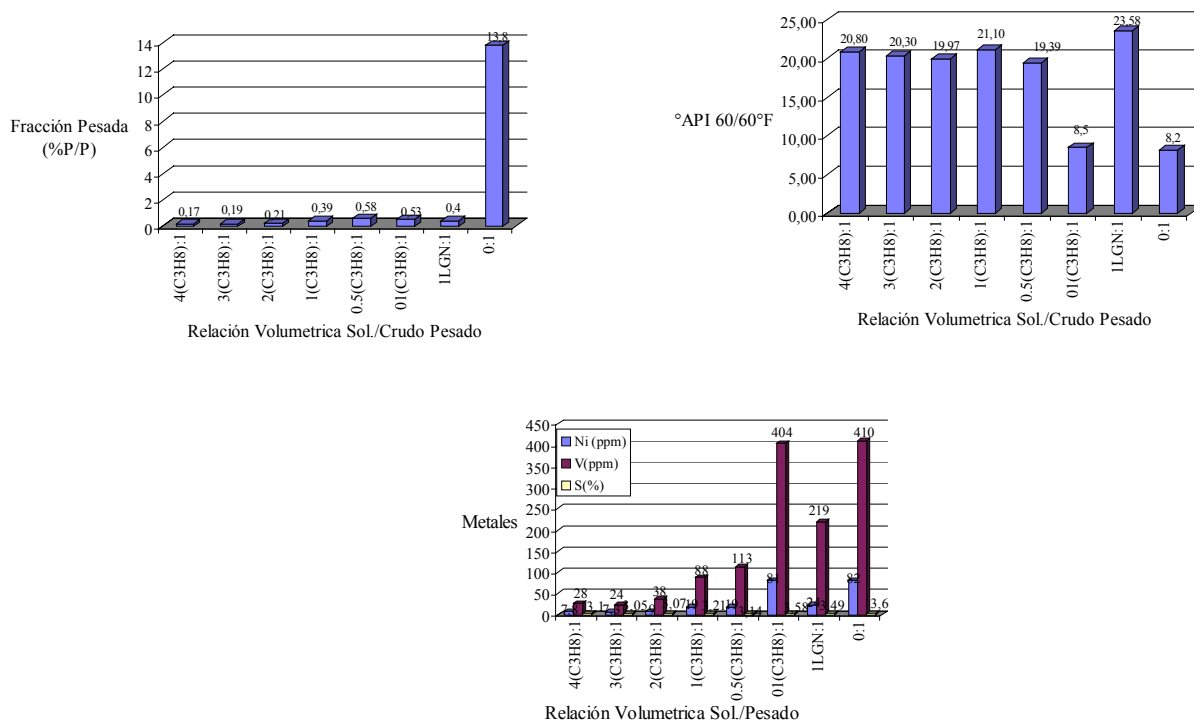


Figura 19. Gráficas de la simulación física de M.I.S para crudos pesado⁽²²⁾.

6.2 Prueba Piloto de M.I.S.

En el año 2001 estos investigadores realizaron una prueba de campo piloto en la zona de Morichal inyectando LGN a fondo de pozo⁽²⁵⁾. Los resultados muestran una producción acumulada de 10000 BBl de crudo de 20 ° API en comparación con los 2500 BBl de 8 ° API que se hubiesen obtenido en el mismo periodo de tiempo pero, sin la adición de solvente⁽²⁵⁾. Todos estos resultados demuestran la alta potencialidad de esta ruta para el mejoramiento y la recuperación mejorada de crudos pesados y extrapesados.

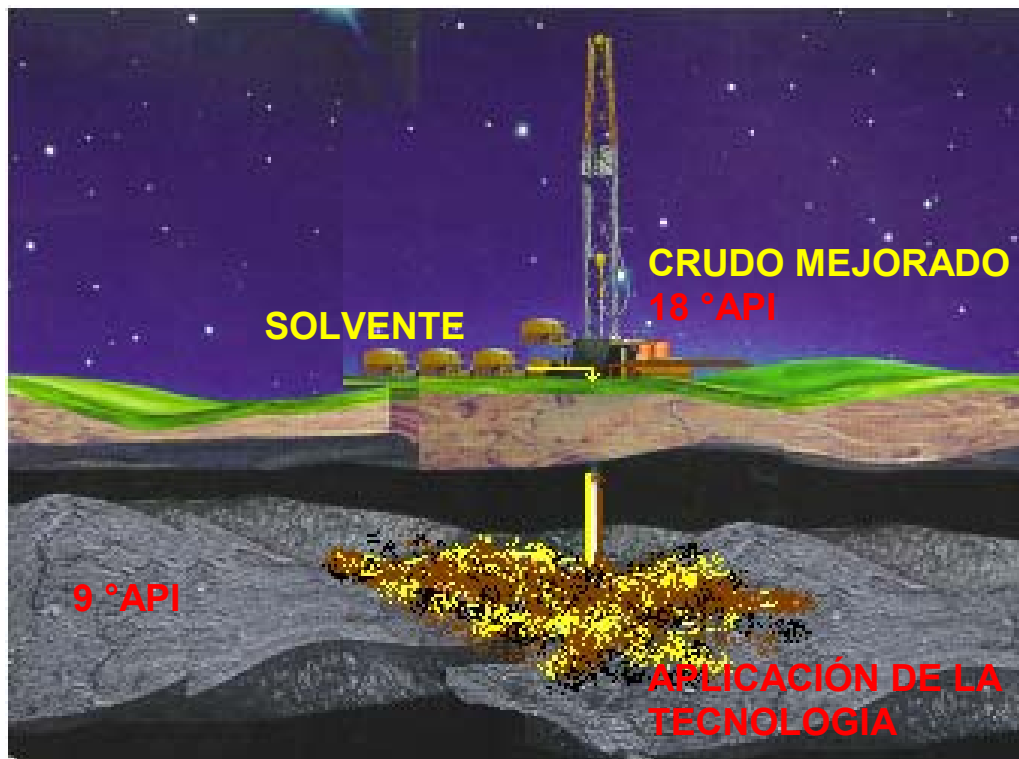


Figura 20. Esquema de prueba de mejoramiento del crudo pesado⁽²⁵⁾.

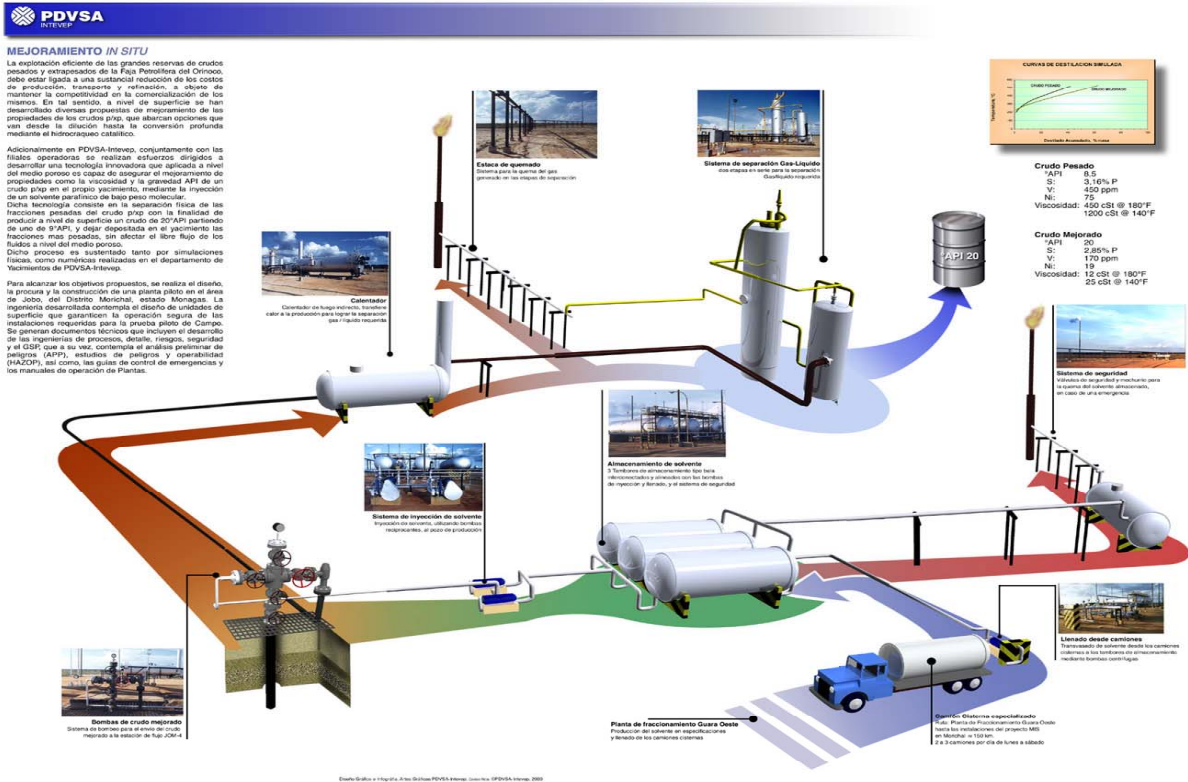


Figura 21. Esquema de la prueba piloto de M.I.S. (25).

PRODUCCION ACUMULADA

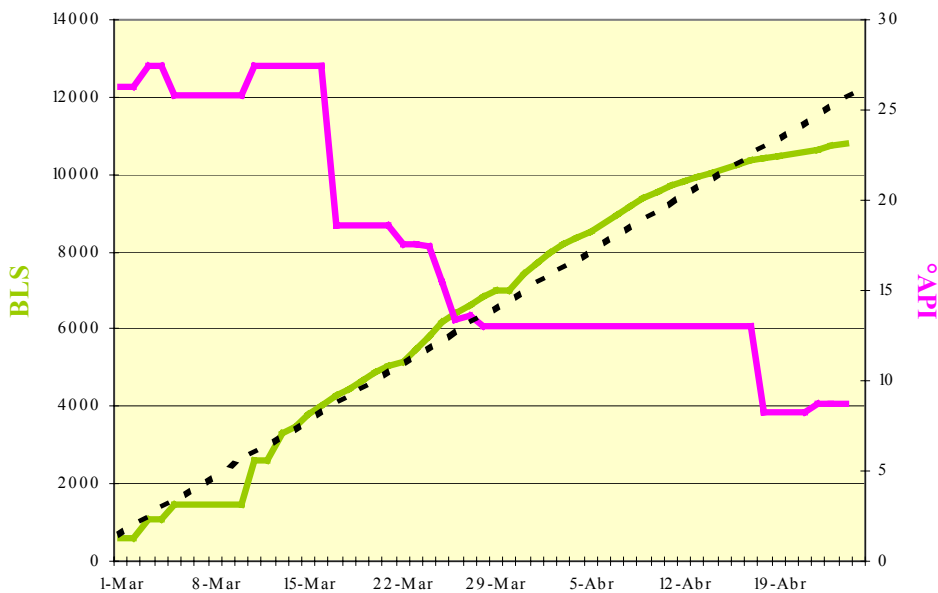


Figura 22. °API y producción acumulada durante la producción de crudo mejorado (25).

CAPITULO II

2.- METODOLOGIA

Este trabajo especial de grado se realizo en el laboratorio de pruebas especiales de la Gerencia de Exploración y Producción en PDVSA Intevep, bajo la línea de un proyecto de Investigación y desarrollo, es importante destacar el apoyo prestado por el departamento de analítica en la realización de los análisis S.A.R.A., destilación simulada y contenido de metales. Para evaluar la factibilidad técnica de aplicar la Tecnología M.I.S. en un yacimiento de crudos medianos y satisfacer los objetivos planteados en la realización de este Trabajo Especial, se desarrolló la siguiente metodología.

2.1.- Selección del Pozo

Es necesario contar con un crudo mediano a condiciones de yacimiento, que no posea contaminantes que afecten la evaluación de la tecnología, se deben realizar análisis de caracterización química del crudo antes y después del proceso de aplicación. Para cumplir con esta premisa, se contactó al grupo de trabajo de desarrollo de yacimiento de la unidad de crudos medianos de San Tomé para llevar acabo la selección de un pozo que tenga una producción de crudo geoquímicamente puro, es decir sin aditivos, de donde se plantearán 4 pozos cuyos nombres se omiten por políticas de la empresa, y que de ahora en adelante se denominaran pozo GC1, pozo GC2, pozo GC3 y pozo GC4, pertenecientes al Campo Acema.

2.2.- Toma de muestra de los fluidos

2.2.1.- Muestreo en el Cabezal de los Pozos

Se recolectó crudo de los pozos indicados en punto anterior y se le determino el % AyS y su gravedad API, estos se presentan en la tabla 4. Se descartan los pozos GC1 y GC2 por tener una gravedad inferior a 21,9 °API, con respecto al pozo GC3 que para el momento del muestreo se encontraba cerrado, por estas razones se seleccionó el pozo GC4, por cumplir con la premisa de no estar mezclado con diluyente y de ser un crudo mediano de 22,5°API.

Tabla 4.- Pozos candidatos.

POZO	ARENA	BBPD	BNPD	% AyS	°API	GASFORM (MPCSGD)
GC1	F7U	331	324	1,2	14,3	188
GC2	H4	310	302	1,3	17,4	1864
GC3	H5	535	520	1,3	24,0	249
GC4	O2	363	324	9	22,5	503

2.2.2.-Toma de muestra de los fluidos a nivel de Separador

Las muestras de crudo y gas del pozo GC4 fueron tomadas en la OED-5 Estación de Descarga Oritupano, por profesionales de PDVSA INTEVEP, ver imagen 23 y 24, en un separador de prueba, una vez estabilizadas las condiciones de presión y temperatura por más de 4 horas. Debido a que se requiere una cantidad significativa de gas para la recombinación, fue necesario realizar una transferencia hacia los cilindros salchichas, por medio de una licuefacción del gas con nitrógeno líquido, ya que en el separador de prueba se encontraba a una presión de 80 lpc.

De acuerdo a información suministrada por la unidad de crudos medianos de San Tomé, para la arena O2, se tiene el reporte de una presión inicial de 4450 lpc. y su temperatura promedio de 262°F ver Anexo A con fecha Julio del 2002. Además se conoce que la presión actual tiene un valor de 1973 lpc, para mayor detalles ver Anexo B.

Bajo estas condiciones de presión y temperaturas se realizaran las pruebas experimentales en estado estático con la finalidad de evaluar la influencia de la tecnología, estas pruebas estarán detalladas más adelante.



Figura 23. Toma de muestra en la estación de flujo para el pozo GC4.



Figura 24. Toma de lectura de la presión de cilindro con gas del pozo GC4.

2.3.- Toma de muestras de LGN.

La muestra de LGN, se recolectó en la planta de fraccionamiento de Santa Barbara con las siguientes condiciones de operación: 433 lpc y 232°F.

Se tomaron dos cilindros de 20 litros aproximadamente en cada uno de los trenes de producción de LGN, y así garantizar suficiente muestra para las pruebas en estática que se realizaron en el laboratorio.

2.4.- Caracterización de los fluidos.

2.4.1. Crudo Original del pozo GC4

Al crudo del pozo GC4 se le determinó analíticamente la curva de destilación simulada, la cual se obtiene mediante la norma ASTM D 5307, Anexo C, se le cuantificó las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (S.A.R.A.), Anexo D, fracciones pesadas con n-heptano, Anexo E; densidad y gravedad API por medio del DMA 35n, Anexo F, y se

determinó en petróleo crudo los contenidos de los siguientes metales de Vanadio, Níquel y Hierro, en base a la norma PDVSA 0400 ver Anexo G; y se determinó Azufre por la norma ASTM D 2622, Anexo H.

Las características del crudo original obtenidas de los análisis mencionados previamente se muestran en la Tabla 5. Estos análisis son de gran utilidad para poder observar la variación de las muestras obtenidas luego de las pruebas en estado estático.

Tabla 5.- Características Físicas y Químicas del Crudo del pozo GC4.

PROPIEDADES	Original
Gravedad (API 60°F/60°F)	22,5
Densidad (gr/cc 60°F)	0,9188
Saturados (%p/p)	40,5
Aromáticos (% p/p)	36,3
Resinas (% p/p)	18,2
Asfaltenos (% p/p)	5
Vanadio (ppm)	96
Níquel (ppm)	24
Hierro (ppm)	< 5
Azufre (% p/p)	1,55
Contenido de Agua (% Vol.)	6,4
Fracción Pesada (% p/p)	5,6

2.4.2.- Gas del Pozo GC4

Al gas asociado del crudo del pozo GC4 se le realizó un análisis cromatográfico que se muestra en el Anexo I, para determinar su composición.

2.4.3.- Líquidos de Gas Natural (LGN)

La evaluación del solvente LGN de la planta Santa Barbara se realizó utilizando la técnica de análisis de condensado a presión, para determinar su composición.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6 y en los Anexos J y K. Según la literatura consultada en una extracción altamente selectiva, se utilizan solventes con bajas concentraciones de hidrocarburos pesados contaminantes C_{6+} ^(26,27); se puede observar que, de acuerdo a esa presunción, en las muestras de LGN analizadas, el contenido de compuestos no deseados es menor a 9% en peso.

Tabla 6.- Composición del LGN utilizado en las pruebas de laboratorio.

DESCRIPCIÓN	CONCENTRACIÓN	COMPONENTES													
		C ₃₋	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₆₊
TREN A	% PESO	< 0,63	29,12	37,49	17,50	7,00	4,74	2,39	0,67	0,28	0,11	0,05	0,02	0,01	8,27
	% MOLAR	< 1,21	38,25	37,36	14,05	4,71	2,74	1,21	0,30	0,11	0,04	0,02	0,01	0,00	4,43
TREN B	% PESO	< 0,91	29,63	37,36	17,34	6,90	4,74	2,25	0,68	0,19	0,02	0,00	0,00	0,00	7,88
	% MOLAR	< 1,73	38,65	36,96	13,82	4,60	2,72	1,13	0,30	0,08	0,01	0,00	0,00	0,00	4,24

2.5.- Desarrollo Experimental

Para evaluar la tecnología en crudos medianos en pruebas estáticas, se requieren varias etapas experimentales, comprendidas por: diseño y montaje experimental, calibración de la instrumentación. Con esto se avala la confiabilidad de los datos obtenidos en las pruebas en estado estático cumpliendo, en cada etapa del proceso con especificaciones de seguridad que garantizan procedimientos de trabajo con agentes de riesgos controlados.

A continuación se explica la secuencia de los procedimientos necesarios para el desarrollo experimental de las pruebas:

2.5.1.-Recombinación del Crudo Original

Este proceso que consiste en combinar en un reactor el crudo muerto, proveniente del pozo GC4, con su gas asociado hasta alcanzar, a condiciones de yacimiento, la relación Gas Petróleo obtenida de los datos de campo. En la figura 25. Se muestra el equipo empleado para la recombinación.

2.5.1.1.- Procedimiento para recombinar el Crudo

- .- Limpiar y cambiar sellos del reactor, si se requiere.
- .- Realizar prueba hidrostática a 1,5 veces la presión de trabajo, inyectando agua por las válvulas V-RH y V-RIP.

- .- Realizar vacío a-660 mm Hg, para retirar el agua de la prueba hidrostática por la válvula V-RIP.
- .- Inyectar crudo al reactor por medio de un cilindro pistón con las siguientes válvulas abiertas: V-RH, V-CMS, V-CIP Y V-RIP, se contabilizan los volúmenes de la bomba A y la bomba B para cada fase de inyección.
- .- Calentar controladamente a la temperatura de yacimiento, en este caso 262 °F.
- .- Purgar la línea de inyección de gas correspondiente al crudo empleado, el gas se inyecta con las válvulas V-RIG y V-GS abiertas.
- .- Presurizar el sistema con el gas de recombinación, a 4450 lpc.
- .- Agitar del reactor hasta mantener las condiciones constantes (presión y temperatura), la agitación tiene que ser moderada.
- .- Apagar la agitación, al obtener condiciones constantes.
- .- Medir la RGP, Relación gas/petróleo, mediante un proceso de separación en una etapa.
- .- Transferir el crudo a cilindros de pistón a presión y temperatura constante, para garantizar que el crudo recombinado se mantenga en una sola fase.
- .- Identificar los cilindros de pistón una vez retirado el crudo recombinado.

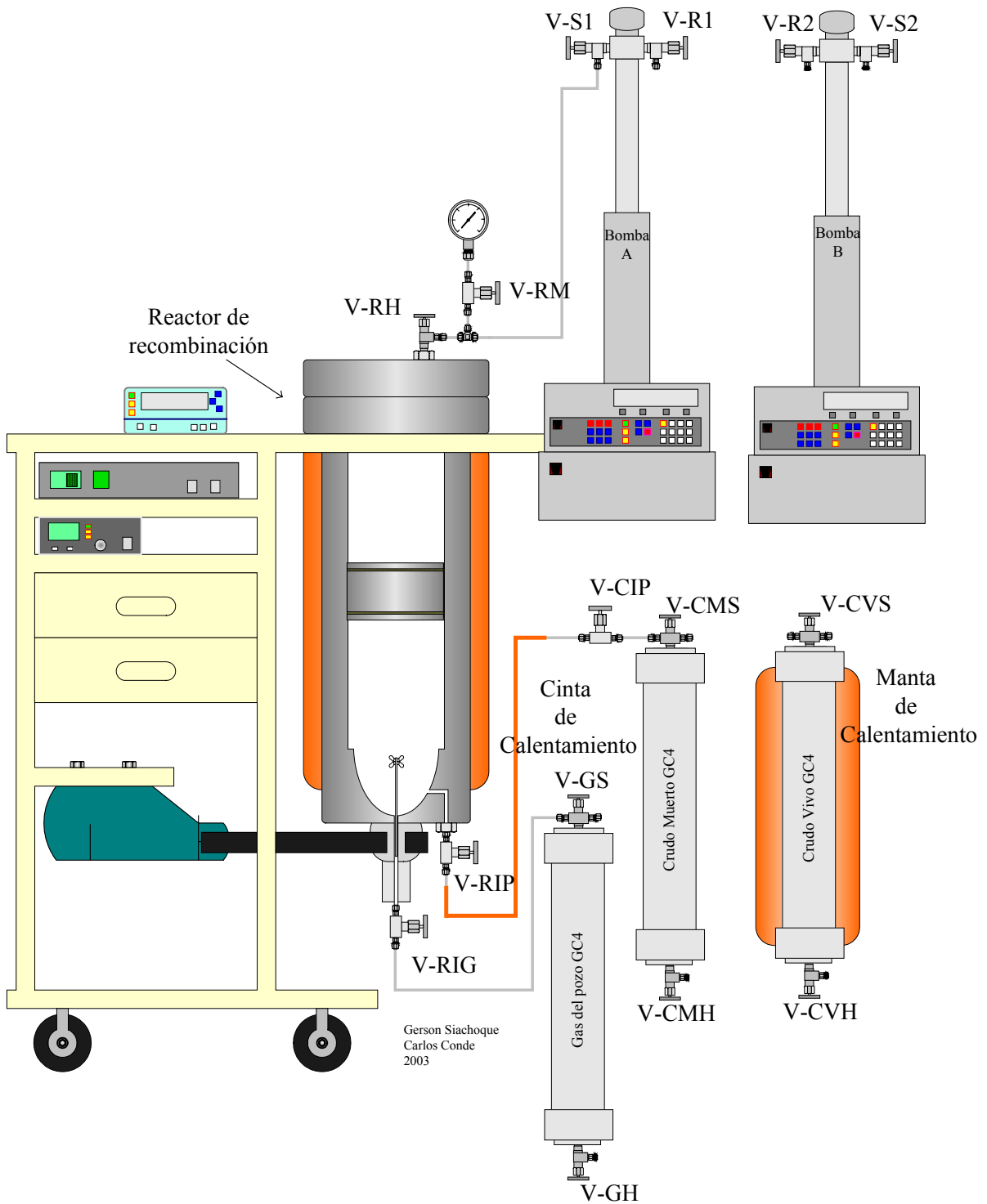


Figura 25. Diagrama de equipo empleado en la recombinación del crudo del pozo GC4.

2.5.2.-Pruebas estáticas

Las pruebas en estado estático se basan en mezclar el crudo a condiciones de yacimiento con el solvente a diferentes relaciones crudo/solvente sin el efecto del medio poroso, ver figura 27.

En la tabla 7. Se muestra la matriz de trabajo desarrollada para evaluar el efecto de los solventes: LGN de la planta Santa Barbara y el Propano, se emplearon las condiciones iniciales del yacimiento subsaturado y las actuales yacimiento saturado, siendo estas 4450 lpc, relación gas en solución/petróleo 624 PCN/BN y 1973 lpc, relación gas en solución/petróleo 306 PCN/BN, respectivamente, de esta tabla se obtiene una matriz de 3 relaciones, 2 presiones y 2 solventes, dando como resultado final 12 Pruebas, para cada relación se retiraron 6 muestras arrojando un total 72 muestras a condiciones de presión atmosférica y temperatura de laboratorio a las cuales se les realizaron los siguientes análisis: Fracción Pesada con n-heptano, por triplicado, °API 60°F/60°F por duplicado, destilación simulada a cada muestra, contenido de metales: Vanadio, Níquel y. Hierro y contenido de Azufre En la figura 26. Se muestran los recipientes donde se estabilizaron las relaciones crudo/solvente y en el Anexo L se encuentran los volúmenes de crudo y solvente inyectados en cada una de las relaciones, para la fase de mezclado.

Tabla 7. Matriz de trabajo

	Presión (lpc)	Solvente
Relación 1:0,5 Relación 1:1 Relación 1:4	4450	LGN Santa Barbara
Relación 1:0,5 Relación 1:1 Relación 1:4		Propano
Relación 1:0,5 Relación 1:1 Relación 1:4	1973	LGN Santa Barbara
Relación 1:0,5 Relación 1:1 Relación 1:4		Propano



Figura 26. Preparación de relaciones 1:0,5; 1:1 y 1:4 GC4 y LGN

2.5.2.1 Procedimiento para la etapa de mezclado

- .- Limpiar cilindros pistón.
- .- Cambiar los orings y pistas a los cilindros pistón.
- .- Limpiar las válvulas de los cilindros pistón y prueba hidrostática a 1,5 veces la presión de trabajo.
- .- Llenar el cilindro con agua por la cara hidráulica y colocar el pistón al tope de la cara de muestra.

- .- Conectar la bomba a presión constante (4450 lpc ó 1973 lpc) en el cilindro de mezclado y se inicia el calentamiento controlado del mismo a 262°F. Válvulas V-S2 y V-MH abiertas.
- .- Realizar vacío por la cara de la muestra a 660 mm Hg, con la válvulas V-MS y V-V abierta por 10 minutos o hasta que mantenga el vacío, se cierra V-MS con vacío.
- .- Purgar la línea de la válvula V-C1 con Crudo.
- .- Purgar la línea de inyección de solvente, desde V-SS hasta V-S1.
- .- Inyectar el Crudo al cilindro de mezcla con las siguientes válvulas abiertas: V-CS, V-C1 y V-MS, al tener el volumen deseado se cierran las válvulas V-C1 y V-MS y se contabilizan los volúmenes de la bomba A y la bomba B para la fase de inyección de crudo.
- :- Limpiar la línea desde V-V hasta V-L con Diclorometano, y luego se le hace vacío con V-L cerrada.
- .- Purgar la línea desde V-V hasta V-L con solvente se contabiliza la lectura de la bomba C.
- .- Inyectar el Solvente al cilindro de mezcla con las siguientes válvulas abiertas: V-CS, V-C1 y V-MS, se contabilizan los volúmenes de la bomba A y la bomba C para cada fase de inyección de Solvente, se cierran las válvulas V-MS, V-C1 y V-S1.
- .- Desconectar las líneas de las válvulas V-C1 y V-S1.
- .- Realizar agitación mecánica con la válvula V-MS cerrada y el cilindro conectado a la bomba B, durante 5 minutos por intervalos de 15 minutos durante 2 horas.
- .- Identificar el cilindro de pistón con la relación de cada prueba.
- .- Estabilizar en estado estático por 5 días.

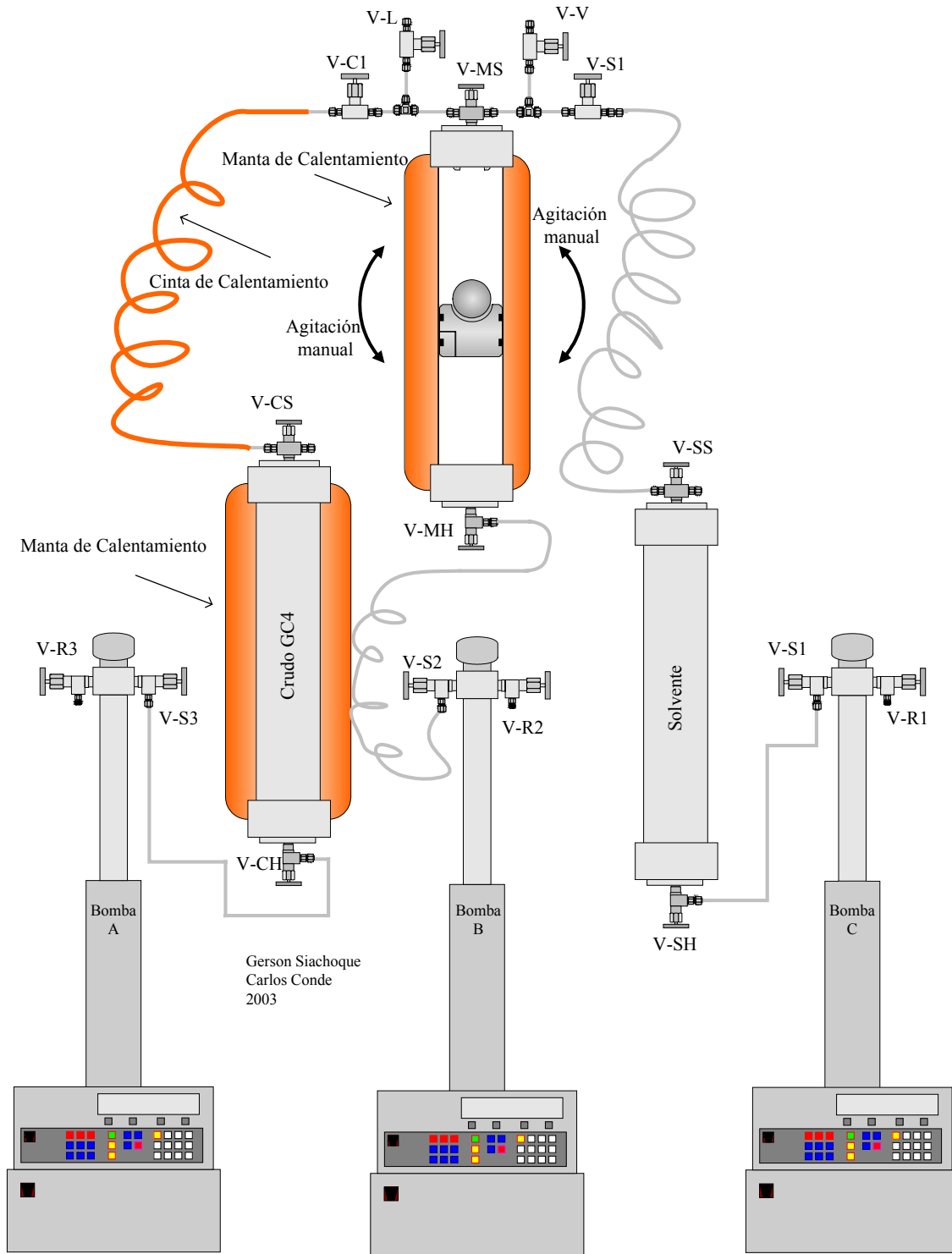


Figura 27. Diagrama del equipo para la etapa de mezclado

2.5.2.2. Procedimiento para la etapa de Producción

- .- Conectar el cilindro con la relación de mezcla como se muestra en la figura 28. Hasta estabilizar presión y temperatura con las válvulas V-S2 y V-CMH abiertas y la bomba B a presión constante.
- .- Realizar vacío por la válvula V-Flash por 10 minutos o hasta mantener vacío constante, se cierra la válvula V-Flash manteniendo el vacío en las líneas.
- .- Llenar las líneas del sistema con solvente a presión constante V-SS, V-S1, V-M3, V-P1, V-CPS y V-P2 abiertas, se espera lectura estable de la densidad del solvente en el equipo, mPDS-2000.
- .- Cerrar V-S1, V-SS y V-M3.
- .- Iniciar la prueba a la presión de trabajo en la bomba A y con la bomba B, se coloca una tasa igual a 2 cc/min y se inicia la adquisición de los datos de densidad en el mPDS-2000 cada 20 segundos, como se muestra en el Anexo M, hasta retirar toda la muestra al cilindro de producción.
- .- Detener sistema de adquisición de los datos y archivar.
- .- Cerrar válvulas V-P1 y V-MS.
- .- Iniciar el retiro a condiciones de presión y temperatura de laboratorio de la muestra, abriendo la válvula V-Flash, hacia el separador, se obtiene los volúmenes de gas en el gasómetro, se leen los valores de inicio y final de la bomba y se toman los pesos del separador vacío y lleno con la muestra, se identifica el separador con el nombre de la prueba para los análisis posteriores.
- .- Retirar muestras de la prueba.
- .- Limpiar las líneas con las válvulas V-DS, VL1, V-M3, V-P1 y V-P2 abiertas, dejando salir el Diclorometano por la válvula V-Flash abriéndola gradualmente.

.- Cerrar las válvulas V-DS y V-L1, realizar vacío por la válvula V-Flash por 10 minutos o hasta mantener vacío constante, se cierra la válvula V-Flash manteniendo el vacío en las líneas.

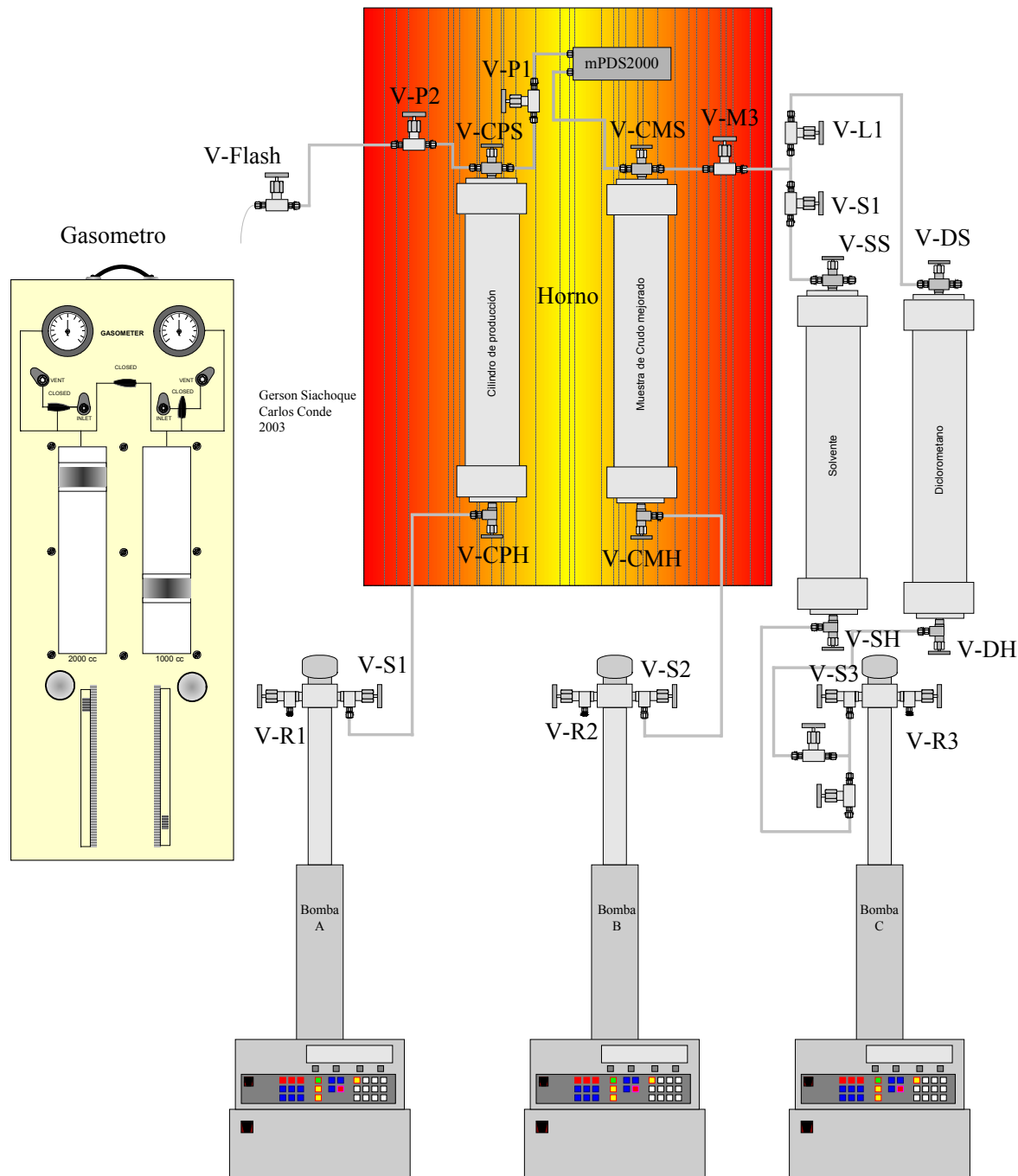


Figura 28. Diagrama del equipo utilizado en las pruebas estáticas, fase de producción y retiro de muestra

CAPITULO III

3 PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

En este capítulo se presentarán y discutirán los resultados de los diversos análisis aplicados a las muestras obtenidas de las pruebas en estática descritas en el capítulo, teniendo en cuenta que se fijó como punto de comparación el crudo original del pozo GC4, sin ser sometido a mejoramiento. Entre los análisis realizados están: la destilación simulada, cuantificación de las fracciones SARA, fracciones pesadas con n-heptano, densidad y °API 60°F/60°F y la determinación de los tenores de Vanadio, Níquel, Hierro y Azufre.

3.1 Pruebas a Presión inicial del yacimiento 4450 lpc y 262 °F.

En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos del crudo mejorado empleando como solvente LGN, en ella se presentan tanto los valores de Gravedad API 60°F/60°F, densidad, contenido de fracción pesada del crudo GC4 original, así como los valores de cada una de estas variables obtenidas de las pruebas en estado estático.

Tabla 8. Resultados de las pruebas a 4450 lpc y 262 °F, con LGN Santa Barbara.

MUESTRA	LECTURAS EXPERIMENTALES			VARIACIÓN RESPECTO AL ORIGINAL		
	DENSIDAD (gr/cc)	GRAVEDAD °API	FRACCIÓN PESADA (% p/p)	DENSIDAD (gr/cc)	GRAVEDAD °API	FRACCIÓN PESADA (% p/p)
ORIGINAL	0,9188	22,5	5,6			
RELACIÓN 1:0,5	M-1	0,8950	26,6	1,8	0,0238	4,1
	M-2	0,9013	25,5	2,0	0,0175	3,0
	M-3	0,9024	25,3	2,2	0,0164	2,8
	M-4	0,9018	25,4	2,4	0,0170	2,9
	M-5	0,9030	25,2	3,2	0,0158	2,7
	PROMEDIO	0,9007	25,6	2,3	0,0181	3,1
RELACIÓN 1:1	M-2	0,8871	28,0	0,6	0,0317	5,5
	M-3	0,8883	27,8	0,6	0,0305	5,3
	M-4	0,8888	27,7	0,6	0,0300	5,2
	M-5	0,8888	27,7	0,6	0,0300	5,2
	M-6	0,8922	27,1	0,7	0,0266	4,6
	M-7	0,8950	26,6	1,3	0,0238	4,1
	PROMEDIO	0,8900	27,5	0,7	0,0288	5,0
RELACIÓN 1:4	M-1	0,8776	29,7	0,0	0,0412	7,2
	M-2	0,8745	30,3	0,2	0,0443	7,8
	M-3	0,8740	30,4	0,2	0,0448	7,9
	M-4	0,8724	30,7	0,0	0,0464	8,2
	M-5	0,8789	29,5	0,2	0,0399	7,0
	M-6	0,8762	30,0	0,2	0,0426	7,5
	PROMEDIO	0,8756	30,1	0,1	0,0432	7,6

Como se puede observar en la tabla anterior, las muestras de crudo mejorado en las relaciones Crudo/LGN 1:0,5; 1:1 y 1:4, al ser comparadas con respecto al crudo GC4 original, se incrementan significativamente con relación a los valores iniciales de estos parámetros y en particular, para cada relación Crudo/Solvente, las variaciones observadas en la serie de muestras analizadas son casi constantes.

En los crudos mejorados generados en las pruebas en estado estático a las tres relaciones Crudo/Solvente, se observa disminución de los valores de la densidad con relación al crudo GC4 original de 0,9188 grs./cc; En la Tabla 7 se reportan los promedios obtenidos de densidad iguales a: 0,9007, 0,8900 y 0,8756 grs./cc para las relaciones Crudo/LGN 1:0,5; 1:1 y 1:4 respectivamente. En este sentido la Gravedad API del Crudo GC4 es 22,5° API originalmente, los valores de gravedad API se incrementan en la medida que la relación Crudo/Solvente aumenta proporcionalmente. Los promedios obtenidos para las pruebas estáticas corresponden a los valores 25,6; 27,5 y 30,1°API. En el mismo orden de la relación Crudo/LGN, la fracción pesada disminuye con relación al crudo GC4 original 5,6%, hasta alcanzar valores promedios de 2,3%; 0,7% y 0,1%. En esta misma tabla se observa que la variación de °API con respecto al crudo original, se incrementa al aumentar la relación Crudo/LGN, lo que indica un incremento de gravedad API por volumen de solvente utilizado. Se incrementa 3,1 la gravedad API al inyectar 0,5 veces el volumen de crudo; 5,0 °API al inyectar el mismo volumen de solvente y llegar a la relación 1:1 y 7,6 °API cuando se adicionan 3 volúmenes más de solvente para llegar a la relación 1:4. Lo que infiere que la relación más adecuada es la relación 1:1 Crudo/LGN a presión inicial y temperatura de yacimiento.

En la tabla 9. Se observan los resultados obtenidos a las mismas condiciones de presión para las relaciones Crudo/Propano.

Tabla 9. Resultados de las pruebas a 4450 lpc y 262 °F, con Propano.

	LECTURAS EXPERIMENTALES			VARIACIÓN RESPECTO AL ORIGINAL			
	MUESTRA	DENSIDAD (gr/cc)	GRAVEDAD °API	FRACCIÓN PESADA (% p/p)	DENSIDAD (gr/cc)	GRAVEDAD °API	FRACCIÓN PESADA (% p/p)
	ORIGINAL	0,9188	22,5	5,6			
RELACIÓN 1:0,5	M-1	0,9129	23,5	3,1	0,0059	1,0	2,5
	M-2	0,9135	23,4	3,2	0,0053	0,9	2,4
	M-3	0,9147	23,2	3,0	0,0041	0,7	2,6
	M-4	0,9141	23,3	3,0	0,0047	0,8	2,6
	M-5	0,9141	23,3	3,1	0,0047	0,8	2,6
	M-6	0,9129	23,5	3,5	0,0059	1,0	2,1
	PROMEDIO	0,9137	23,4	3,1	0,0051	0,9	2,5
RELACIÓN 1:1	M-1	0,9007	25,6	0,5	0,0181	3,1	5,1
	M-2	0,9042	25,0	0,5	0,0146	2,5	5,1
	M-3	0,9042	25,0	0,5	0,0146	2,5	5,1
	M-4	0,9024	25,3	0,4	0,0164	2,8	5,2
	M-5	0,9071	24,5	0,5	0,0117	2,0	5,1
	M-6	0,9111	23,8	3,6	0,0077	1,3	2,0
	PROMEDIO	0,9049	24,9	1,0	0,0139	2,4	4,6
RELACIÓN 1:4	M-1	0,8956	26,5	0,3	0,0232	4,0	5,3
	M-2	0,8967	26,3	0,3	0,0221	3,8	5,3
	M-3	0,8996	25,8	0,1	0,0192	3,3	5,5
	M-4	0,8973	26,2	0,3	0,0215	3,7	5,3
	M-5	0,8990	25,9	0,2	0,0198	3,4	5,4
	M-6	0,9007	25,6	0,3	0,0181	3,1	5,3
	PROMEDIO	0,8981	26,1	0,3	0,0207	3,6	5,3

En los crudos mejorados con Propano para las tres relaciones, se observa la misma tendencia observada que con el LGN, notando una menor proporción en la disminución de los valores de la densidad comparándolos con el crudo original GC4 0,9188 grs./cc; en la Tabla 9 se reportan los promedios obtenidos de densidad iguales a: 0,9137, 0,9049 y 0,8981 grs./cc para las relaciones Crudo/Propano 1:0,5; 1:1 y 1:4 respectivamente. En este sentido la gravedad API del Crudo GC4 es 22,5° originalmente, los valores se incrementan durante el proceso. Los promedios obtenidos para las pruebas estáticas corresponden a los valores 23,4; 24,9 y 26,1°API. La fracción pesada disminuye hasta alcanzar valores promedios de 3,1%, 1,0% y 0,3% respectivamente. En esta misma tabla se observa que la variación de °API con respecto al crudo original, se incrementa al aumentar la relación Crudo/Propano, lo que indica un incremento de gravedad API por volumen de solvente utilizado. Se incrementa 0,9 la gravedad API al inyectar 0,5 veces el volumen de crudo; 2,4 °API al inyectar el mismo volumen de solvente y llegar a la relación 1:1 y 3,6 °API cuando se adicionan 3 volúmenes

más de solvente para llegar a la relación 1:4. Lo que infiere que la relación más adecuada es la relación 1:1 Crudo/Propano a presión inicial y temperatura de yacimiento.

3.2.- Resultados de las pruebas a presión actual del yacimiento 1973 lpc 262 °F

De la tabla 10. Se observa la misma tendencia de las muestras resultantes a la presión inicial de 4450 lpc en las relaciones 1:0,5; 1:1 y 1:4 Crudo/LGN.

Tabla 10. Resultados de las pruebas a 1973 lpc y 262 °F, con LGN Santa Barbara.

	LECTURAS EXPERIMENTALES			VARIACIÓN RESPECTO AL ORIGINAL			
	MUESTRA	DENSIDAD (gr/cc)	GRAVEDAD °API	FRACCIÓN PESASA (%)	DENSIDAD (gr/cc)	GRAVEDAD °API	FRACCIÓN PESASA (% p/p)
				p/p)			
	ORIGINAL	0,9188	22,5	5,6			
RELACIÓN 1:0,5	M-1	0,8893	27,7	1,5	0,0295	5,2	4,1
	M-2	0,8983	26,1	2,1	0,0205	3,6	3,5
	M-3	0,9000	25,8	2,0	0,0188	3,3	3,6
	M-4	0,9000	25,8	2,0	0,0188	3,3	3,6
	M-5	0,9087	24,3	3,4	0,0101	1,8	2,2
	M-6	0,9247	21,6	9,1	-0,0059	-0,9	-3,5
	PROMEDIO	0,9035	25,2	3,3	0,0153	2,7	2,3
RELACIÓN 1:1	M-1	0,8618	29,1	0,5	0,0570	6,6	5,1
	M-2	0,8665	28,2	0,6	0,0523	5,7	5,0
	M-3	0,8670	28,1	0,6	0,0518	5,6	5,0
	M-4	0,8686	27,8	0,6	0,0502	5,3	5,0
	M-5	0,8676	28,0	0,6	0,0512	5,5	5,0
	M-6	0,8822	25,3	2,1	0,0366	2,8	3,5
	PROMEDIO	0,8689	27,8	0,8	0,0499	5,3	4,8
RELACIÓN 1:4	M-1	0,8458	35,8	0,0	0,0730	13,3	5,6
	M-2	0,8524	34,5	0,0	0,0664	12,0	5,6
	M-3	0,8534	34,3	0,0	0,0654	11,8	5,6
	M-4	0,8524	34,5	0,0	0,0664	12,0	5,6
	M-5	0,8602	33,0	0,0	0,0586	10,5	5,6
	M-6	0,8811	29,1	0,5	0,0377	6,6	5,1
	PROMEDIO	0,8575	33,5	0,1	0,0613	11,0	5,5

De las pruebas realizadas a 1973 lpc, se observa una disminución de los valores de la densidad con relación al crudo original GC4, en la Tabla 10 se reportan los promedios obtenidos de densidad iguales a: 0,9067, 0,9026 y 0,8936 grs./cc para las relaciones Crudo/LGN 1:0,5; 1:1 y 1:4 respectivamente. En este sentido la gravedad API del Crudo GC4 es 22,5° API originalmente, los valores se incrementan durante el proceso, los promedios obtenidos para las pruebas estáticas corresponden a los valores 25,2; 27,8 y 33,5°API. En el mismo orden de la relación Crudo/LGN, la fracción pesada disminuye con relación al crudo GC4 original 5,6%, hasta alcanzar valores promedios de 3,3%; 0,8% y 0,1%. En esta misma tabla se observa que la variación de °API con respecto al crudo original, se incrementa al aumentar la relación Crudo/LGN, lo que indica un incremento de gravedad API por volumen

de solvente utilizado. Se incrementa 2,7 la gravedad API al inyectar 0,5 veces el volumen de crudo; 5,3 °API al inyectar el mismo volumen de solvente y llegar a la relación 1:1 y 11,0 °API cuando se adicionan 3 volúmenes más de solvente para llegar a la relación 1:4. Lo que infiere que la relación más adecuada es la relación 1:1 Crudo/LGN a presión actúa del yacimiento.

En la tabla 11. Se observan los resultados obtenidos a las mismas condiciones de presión actual 1973 lpc en las tres relaciones Crudo/Propano.

Tabla 11. Resultados de las pruebas a presión actual de 1973 lpc y 262 °F, con Propano.

	LECTURAS EXPERIMENTALES			VARIACIÓN RESPECTO AL ORIGINAL			
	MUESTRA	DENSIDAD (gr/cc)	GRAVEDAD °API	FRACCIÓN PESASA (%)	DENSIDAD (gr/cc)	GRAVEDAD °API	FRACCIÓN PESASA (% p/p)
		p/p)					
	ORIGINAL	0,9188	22,5	5,6			
RELACIÓN 1:0,5	M-1	0,9047	24,9	1,6	0,0141	2,4	4,0
	M-2	0,9036	25,1	3,6	0,0152	2,6	2,0
	M-3	0,9071	24,5	3,2	0,0117	2,0	2,4
	M-4	0,9117	23,7	3,0	0,0071	1,2	2,6
	M-5	0,9065	24,6	3,2	0,0123	2,1	2,4
	M-6	0,9071	24,5	3,2	0,0117	2,0	2,4
	PROMEDIO	0,9067	24,56	2,9	0,0120	2,1	2,6
RELACIÓN 1:1	M-1	0,9018	25,4	0,5	0,0170	2,9	5,1
	M-2	0,9024	25,3	0,5	0,0164	2,8	5,1
	M-3	0,9024	25,3	0,6	0,0164	2,8	5,0
	M-4	0,9024	25,3	0,6	0,0164	2,8	5,0
	M-5	0,9018	25,4	0,5	0,0170	2,9	5,1
	M-6	0,9047	24,9	0,9	0,0141	2,4	4,7
	PROMEDIO	0,9026	25,3	0,6	0,0162	2,8	5,0
RELACIÓN 1:4	M-1	0,8933	26,9	0,3	0,0255	4,4	5,3
	M-2	0,8933	26,9	0,3	0,0255	4,4	5,3
	M-3	0,8927	27,0	0,2	0,0261	4,5	5,4
	M-4	0,8922	27,1	0,2	0,0266	4,6	5,4
	M-5	0,8905	27,4	0,3	0,0283	4,9	5,3
	M-6	0,8944	26,7	0,2	0,0244	4,2	5,4
	M-7	0,8984	26,0	0,3	0,0204	3,5	5,3
	PROMEDIO	0,8936	26,9	0,3	0,0252	4,4	5,3

En los crudos mejorados con Propano a la presión de 1973 lpc, se observa la misma tendencia de las pruebas anteriores con respecto al crudo original, disminución en los valores de densidad, incremento en la gravedad API y una disminución de la fracción pesada a medida que aumenta la relación volumétrica de solvente, lo que infiere que la relación 1:1 es la más adecuada por presentar un incremento de 2,8 ° API por volumen de solvente inyectado.

3.3 Análisis de Fracciones de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos, S.A.R.A.

En la tabla 12. Se muestran los resultados obtenidos del análisis S.A.R.A. del crudo original y las relaciones obtenidas para las pruebas en estado estático.

Tabla 12. Análisis S.A.R.A. para las pruebas de mejoramiento del Crudo GC4.

Presión (lpc)	Solvente	Relación	% p/p					
			Saturados	Aromaticos	Sat.+Arom.	Resinas	Asfáltenos	Res. + Asf.
		Original	40,50	36,30	76,80	18,20	5,00	23,20
4450	LGN Santa Barbara	Relación 1:0,5	42,90	40,30	83,20	14,70	2,20	16,90
		Relación 1:1	43,10	42,30	85,40	13,10	1,30	14,40
		Relación 1:4	45,60	41,70	87,30	11,70	1,00	12,70
	Propano	Relación 1:0,5	43,94	38,32	82,25	15,06	2,68	17,75
		Relación 1:1	46,12	37,11	83,23	16,29	0,47	16,77
		Relación 1:4	47,56	38,57	86,13	13,40	0,47	13,87
1973	LGN Santa Barbara	Relación 1:0,5	42,04	34,54	76,58	19,05	4,37	23,42
		Relación 1:1	45,57	35,49	81,06	17,18	1,76	18,94
		Relación 1:4	47,43	36,53	83,96	15,64	0,40	16,04
	Propano	Relación 1:0,5	45,28	34,01	79,29	16,69	4,02	20,71
		Relación 1:1	46,03	35,40	81,43	17,81	0,76	18,57
		Relación 1:4	50,91	38,24	89,14	10,50	0,36	10,86

De los datos reportados en la tabla 12. Se puede apreciar que para cada prueba hay incremento de la fracción de saturados y aromáticos con respecto al crudo original; y una reducción de resinas y asfáltenos, en todas las relaciones crudo/solvente, se nota que la tendencia de saturados + aromáticos es a incrementar y que la de resinas + asfáltenos tiende a disminuir. Se debe señalar que al disminuir la cantidad de asfáltenos en un crudo esta ocurriendo desasfaltación⁽¹⁹⁾ en el mismo. La remoción de resinas depende del solvente empleado en la desasfaltación, por lo general es menor debido a la tendencia a desasfaltar con solventes de mayor peso molecular que el propano⁽¹⁹⁾, lo cual se aprecia en la tabla anterior.

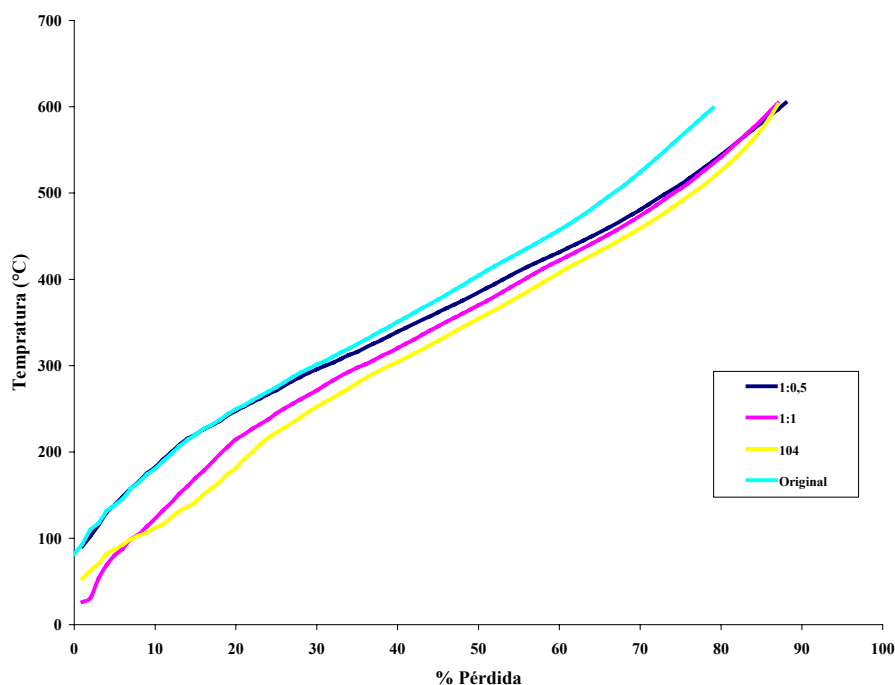
Con este señalamiento y teniendo en cuenta el análisis de incremento de °API por volumen de solvente inyectado de las tablas anteriores se utiliza la relación Crudo/Solvente 1:1, por ser esta la más adecuada a ambas presiones y solventes, se compara con los valores de 76,80% en saturados + aromáticos y 23,20 % en resinas + asfáltenos del crudo GC4 original en el análisis de la tabla 12.

Tomando como base de comparación saturados + aromáticos a la presión inicial de 4450 lpc, se tiene 85,40 % en peso para la relación Crudo/LGN y de 83,23 % en peso para el solvente Propano. Para la presión actual de 1973 lpc se tiene 81,06 % en peso para la relación Crudo/LGN y de 81,43 % en peso para el solvente Propano. De aquí se puede observar que a la presión 4450 lpc el porcentaje de saturados + aromáticos es menor en el solvente Propano, y a la presión actual el valor es mayor para el mismo solvente.

Al observar la resina + asfáltenos, en la presión inicial de 4450 lpc, se tiene 14,40 % en peso para la relación Crudo/LGN y de 16,77 % en peso para el solvente Propano. Para la presión actual de 1973 lpc se tiene 18,94 % en peso para la relación Crudo/LGN y de 18,57 % en peso para el solvente Propano. De aquí se puede observar que a la presión 4450 lpc el porcentaje de resinas + asfáltenos es mayor en el solvente Propano, y a la presión actual el valor es menor para el mismo solvente.

3.4 Destilación simulada

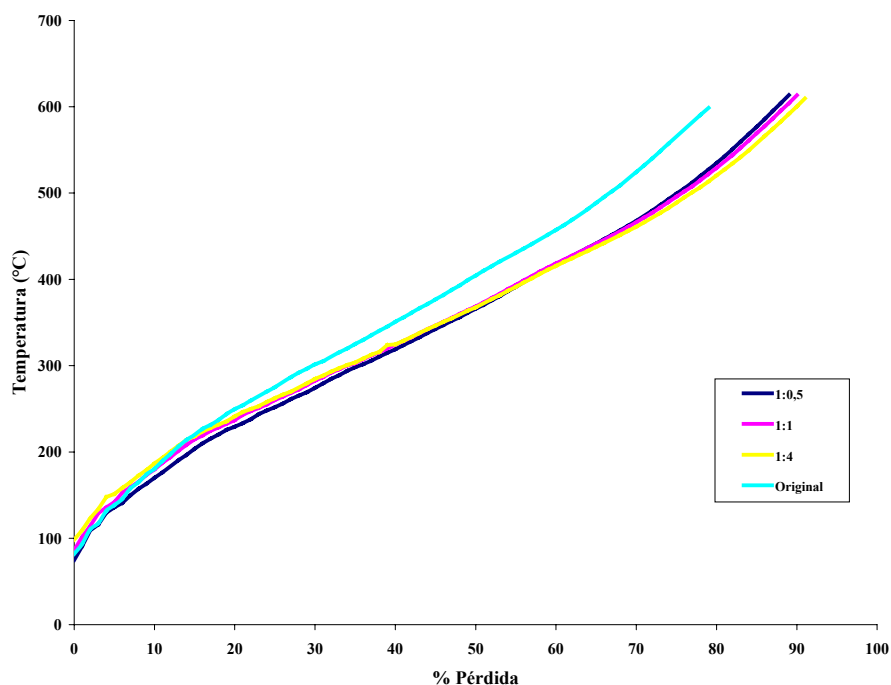
Los resultados del análisis de la destilación simulada, se presentan en el Anexo N, estos permiten caracterizar las muestras de crudos mejorados. El incremento del contenido de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos y la disminución de las resinas y asfáltenos en los crudos mejorados de las pruebas con las relaciones Crudo/LGN 1:0.5, 1:1 y 1:4, indican que hay un enriquecimiento de los mismos en sus fracciones más livianas, esto se observa en las gráficas 1 y 3, donde se evidencia que hay un mejoramiento de la calidad al incrementar la cantidad de LGN utilizado a las presiones de trabajo, este comportamiento se observa de igual forma utilizando como solvente Propano como se observa en las gráficas 2 y 4.



Gráfica 1. Destilación Simulada de las relaciones Crudo GC4/LGN a 4450 lpc y 262 °F

En la gráfica 1. Se observa que a la temperatura final de las curvas aproximadamente 600 °C se tiene una pérdida en peso para el crudo inicial de 79 % y para los crudos mejorados se obtiene 87, 86 y 86 % en pérdida del destilado para las relaciones 1:0,5; 1:1 y 1:4 respectivamente, lo que da como incremento en pérdida de 8, 7 y 7% respectivamente. También se puede notar que las curvas del crudo original y la relación 1:0,5 se solapan hasta llegar a la temperatura de 300° C aproximadamente, y de este punto se observa que la pendiente de las curvas disminuye a medida que se aumenta el volumen de las relaciones Crudo/LGN.

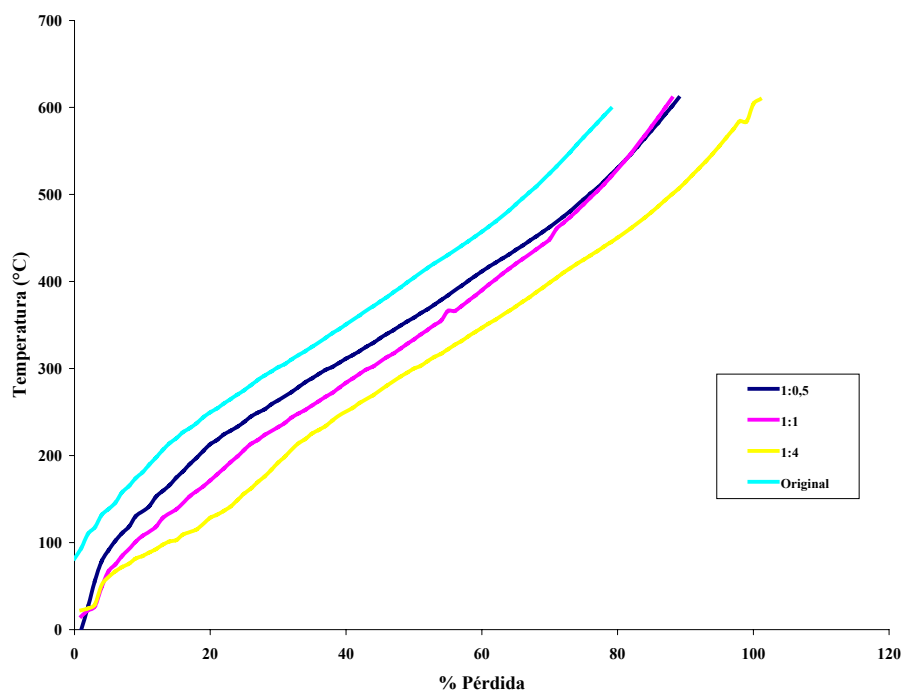
En la gráfica 2 se muestran las curvas de destilación simulada para la pruebas a 4450 lpc utilizando el crudo mejorado con propano.



Gráfica 2. Destilación Simulada de las relaciones Crudo GC4/propano a 4450 lpc y 262 °F

En la gráfica 2. Se observa que a la temperatura final de las curvas aproximadamente 600 °C se tiene una pérdida en peso para los crudos mejorados se obtiene 89, 90 y 91 % en pérdida del destilado para las relaciones 1:0,5; 1:1 y 1:4 respectivamente, lo que da como incremento en pérdida de 10, 11 y 12% respectivamente, también se puede notar que las curvas de los crudos mejorados se solapan hasta llegar a la temperatura de 450° C aproximadamente, y de este punto se observa que la pendiente de las curvas disminuye a medida que se aumenta el volumen de las relaciones Crudo/Propano.

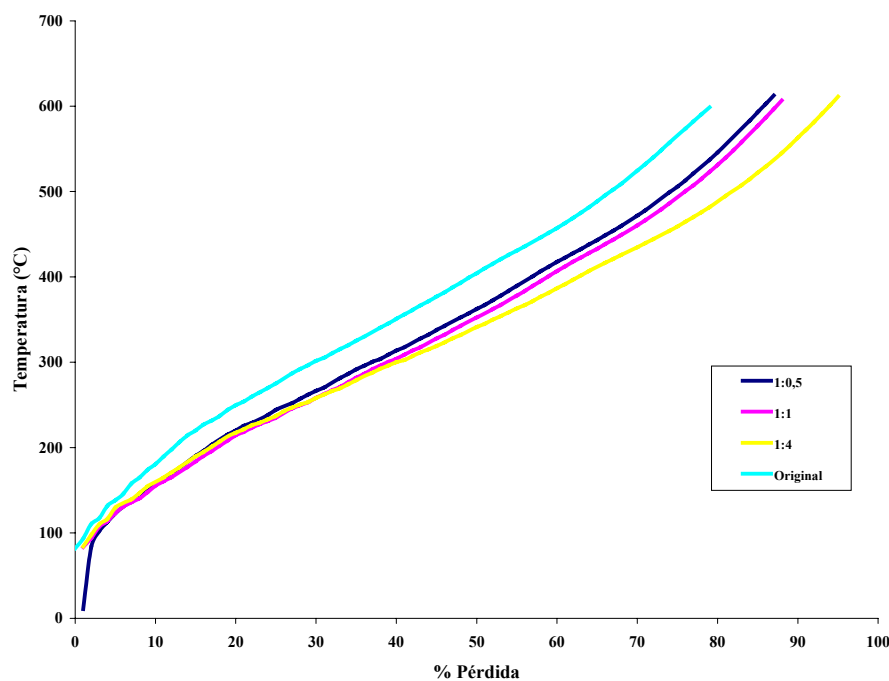
En la gráfica 3 se muestran las curvas de destilación simulada para la pruebas a 1973lpc utilizando el crudo mejorado con LGN.



Gráfica 3. Destilación Simulada de las relaciones Crudo GC4/LGN a 1973 lpc y 267 °F

En la gráfica 3. Se observa que a la temperatura final de las curvas aproximadamente 600 °C se tiene una pérdida en peso para los crudos mejorado se obtiene 88, 87 y 100 % en pérdida del destilado, para las relaciones 1:0,5; 1:1 y 1:4 respectivamente, lo que da como incremento en pérdida de 9, 8 y 21% respectivamente, las curvas de 1:0,5 y 1:1 se cruzan aproximadamente a 550 °C, esta gráfica presenta un comportamiento distinto al obtenido con este mismo solvente a la presión de 4450 lpc, y antes de llegar a este punto se observa que la pendiente de las curvas disminuye a medida que se aumenta el volumen de las relaciones Crudo/LGN.

En la gráfica 4 se muestran las curvas de destilación simulada para la pruebas a 1973lpc utilizando el crudo mejorado con Propano.



Gráfica 4. Destilación Simulada de las relaciones Crudo GC4/Propano a 1973 lpc y 267 °F

En la gráfica 4. Se observa que a la temperatura final de las curvas aproximadamente 600 °C se tiene una pérdida en peso para los crudos mejorado se obtiene 86, 87 y 94 % en pérdida del destilado, para las relaciones 1:0,5; 1:1 y 1:4 respectivamente, lo que da como incremento en perdida de 7, 8 y 15% respectivamente. Las curvas de 1:0,5 y 1:1, se observa que la pendiente de las mismas disminuye a medida que se aumenta el volumen de las relaciones Crudo/Propano presentando las mismas tendencias de la presión 4450 lpc para este mismo solvente.

3.5 Contenido de Hierro, Vanadio, Níquel y Azufre

Los resultados reportados en la Tabla 13 indican en los crudos mejorados, disminución del contenido de los compuestos Vanadio, Níquel y Azufre con respecto al crudo original. A medida que se aumenta la relación del solvente, esta tendencia es igual para ambos solventes utilizados, en referencia al Hierro los valores constante para todas las pruebas al igual que para el crudo GC4 original. Los metales de crudo mediano están altamente concentrados en la fracción asfáltenos y medianamente concentrados en las resinas⁽¹⁹⁾. Como se observa en los resultados de S.A.R.A. la fracción asfáltenos + resinas disminuyo durante la desafaltación. Los compuestos de Azufre están mas concentrados en las fracciones pesadas que en las livianas⁽¹⁹⁾, pero su distribución es mas gradual que la de los metales, por esta razón su disminución es mas leve.

Tabla 13.- Contenido de Vanadio, Níquel, Hierro y Azufre en las muestras de crudos analizadas.

MUESTRA	Vanadio	Níquel	Azufre	Hierro	Variación respecto al original			
	(ppm)	(ppm)	(%)	(ppm)	Vanadio	Níquel	Azufre	
Original	96,3	23,6	1,55	< 5				
LGN	Relación 1:0,5	57,5	17,1	1,4	< 5	38,8	6,5	0,15
	Relación 1:1	34,8	15	1,31	< 5	61,5	8,6	0,24
	Relación 1:4	24,6	8,2	1,12	< 5	71,7	15,4	0,43
Propano	Relación 1:0,5	80	22	1,54	< 5	16,3	1,6	0,01
	Relación 1:1	43	13	1,44	< 5	53,3	10,6	0,11
	Relación 1:4	17	10	1,37	< 5	79,3	13,6	0,18

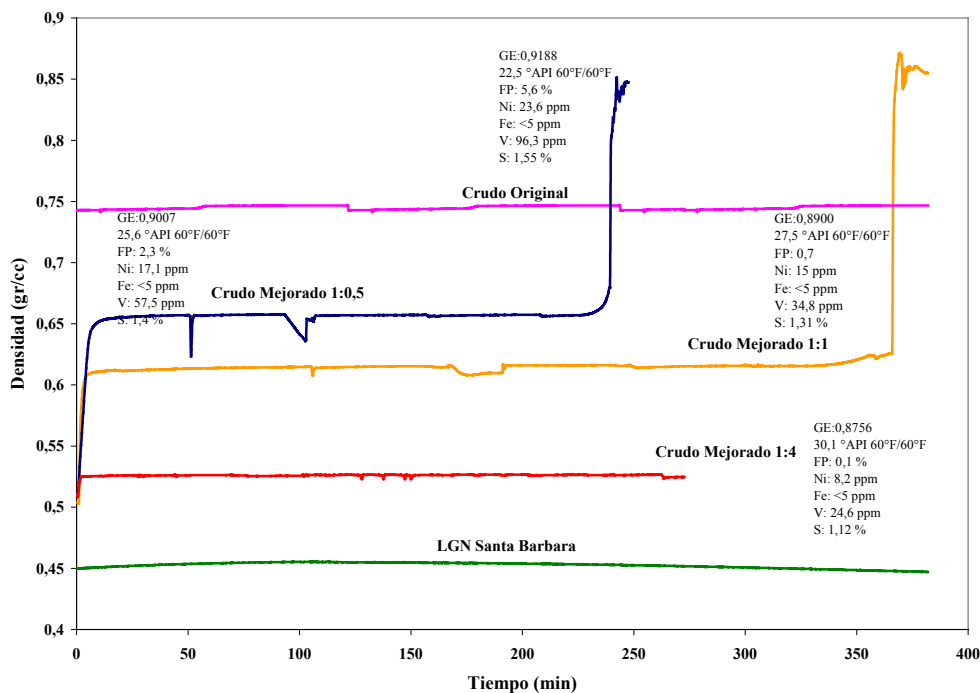
Estos análisis se realizaron solo a las muestras de crudo mejorados a la presión de 1973 lpc y al crudo GC4 original, por ser la condición que presentó incrementos de gravedad API mayores. En esta misma tabla se observa que la variación del Vanadio, Níquel y Azufre de los crudos mejorados, con respecto al crudo original, se disminuye al aumentar la relación Crudo/LGN. Se observa que al inyectar 0,5, 1 y 4 veces el volumen de LGN respecto al crudo original, se tiene reducciones de Vanadio 38,8; 61,5 71,7 respectivamente, con una tendencia parecida se reduce el Níquel a 6,5; 8,6 y 15,4 y el azufre 0,15; 0,24 a 0,18. Con el solvente Propano las reducciones son las siguientes: Vanadio de 16,3; 53,3 a 79,3; Níquel de 1,6; 8,6 y 15,4 y para el Azufre de 0,01; 0,11 a 0,18; para las relaciones 1:0,5; 1:1 y 1:4 respectivamente.

Para ambos solventes la relación más adecuada es la de 1:1 debido a que con 1 volumen de solvente igual al Crudo GC4, es decir para LGN se reduce el 63% del vanadio, 36% de Níquel y 15% de Azufre, y para el Propano 55% Vanadio 45% Níquel y 7% Azufre.

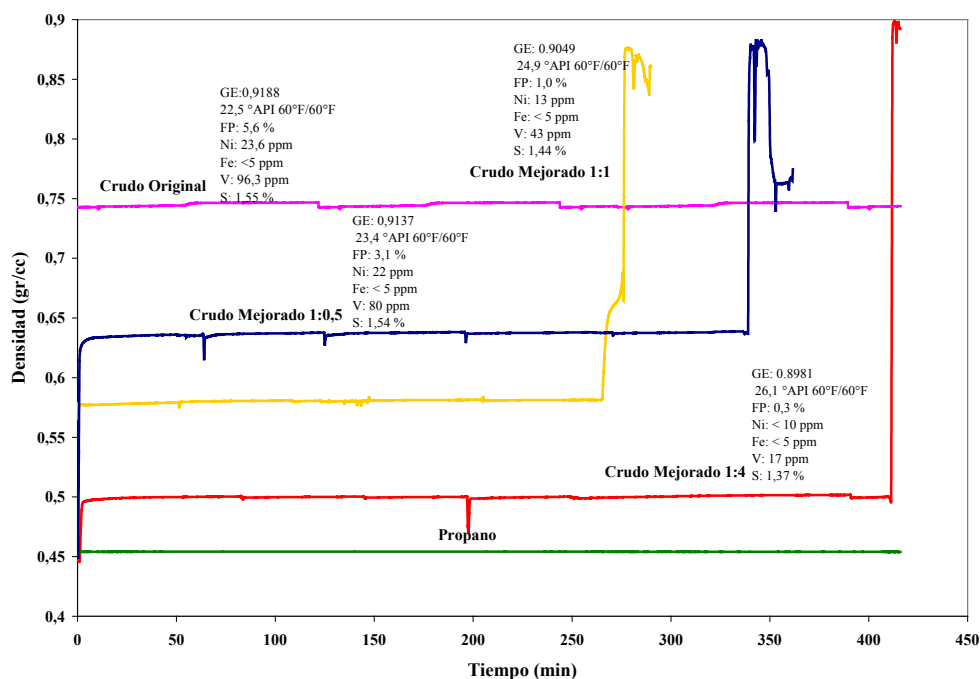
3.6 Densidad a presión y temperatura de los crudos mejorados.

Las muestras se analizaron a condiciones de presión y temperatura por medio de la adquisición de datos del MPDS2000, previo al retiro de las muestras del equipo desarrollado para las pruebas estáticas.

En las gráficas 5 y 6 se muestran las curvas para la presión de 4450 lpc, para los dos solventes utilizados, con estas gráfica podemos notar que la muestra de crudo mejorado con propano presenta una densidad menor a la misma relación que en la que se utilizó LGN, a pesar de que el propano y LGN presentan una densidad muy parecida a estas condiciones. De igual forma a medida que se aumenta el solvente la densidad de crudo mejorado disminuye para ambos solventes.

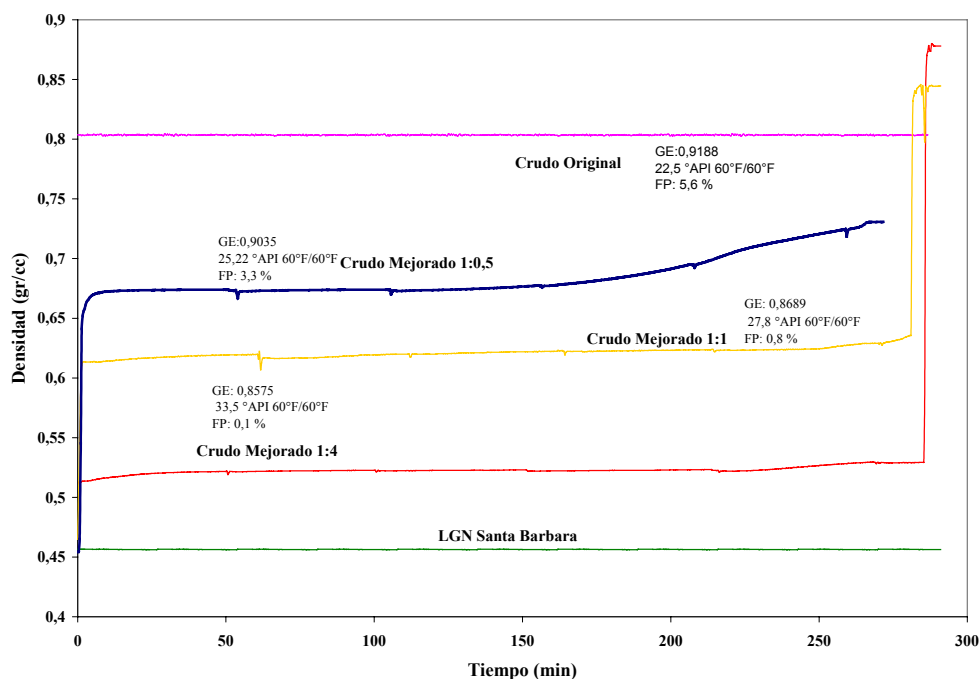


Gráfica 5. Crudo GC4/LGN Santa Barbara a 262°F y 4450 LPC, analizada a 2 cc/min.

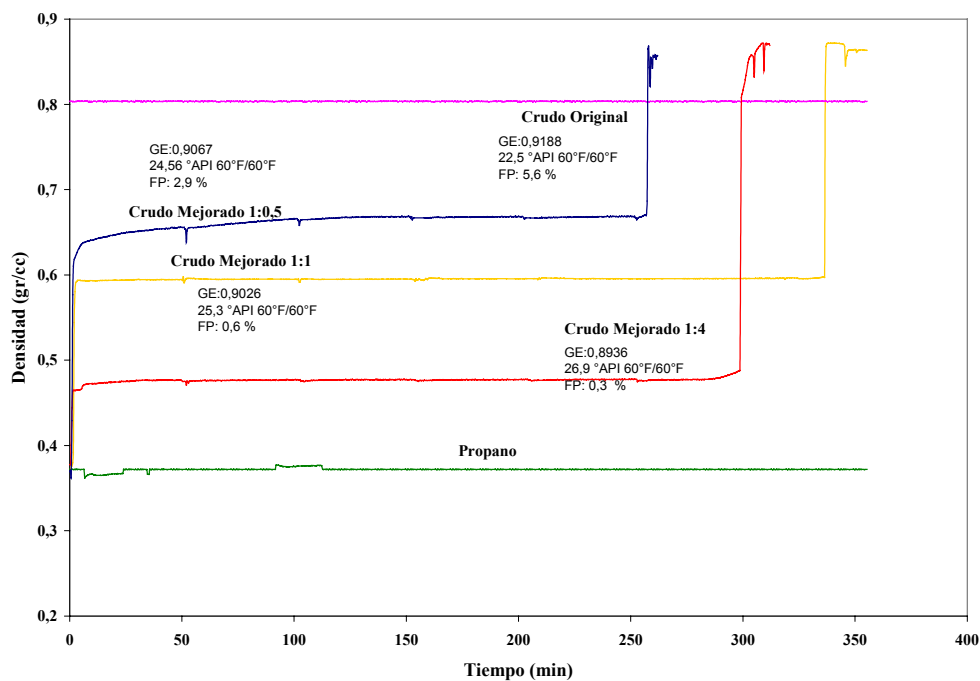


Gráfica 6. Crudo GC4/Propano a 262°F y 4450 LPC, analizada a 2 cc/min.

En las gráficas 7 y 8 se muestran las curvas para la presión de 1973 lpc, para los dos solventes utilizados, con estas gráfica podemos notar que la muestra de crudo mejorado con propano presenta una densidad menor a la misma relación que en la que se utilizo LGN, este comportamiento se repite en la presión de 445° lpc, a pesar de que el propano presenta una densidad diferentes ambos presiones. De igual forma a medida que se aumenta el solvente la densidad de crudo mejorado disminuye para ambos solventes.



Gráfica 7. Crudo GC4/LGN Santa Barbara a 262°F y 1973 LPC, analizada a 2 cc/min.



Gráfica 8. Crudo GC4/Propano a 262°F y 1973 LPC, analizada a 2 cc/min.

CONCLUSIONES

- Se demuestra la factibilidad técnica del mejoramiento de un crudo mediano, al aplicar la tecnología de mejoramiento In Situ.
- Con la realización de este trabajo especial de grado, se estableció una metodología para la evaluación del mejoramiento de un crudo mediano, a condiciones en estado estático.
- El solvente LGN de la planta Santa Barbara genera un crudo mejorado de mayor gravedad API y menor contenido de fracción pesada, con respecto al crudo mejorado con Propano.
- La tecnología de mejoramiento es más efectiva a condiciones de yacimientos saturados.
- El crudo mejorado de mayor gravedad API se obtiene a la presión actual del yacimiento de 1973 lpc.
- El incremento de la gravedad API del crudo mejorado es proporcional a la relación Crudo/Solvente.
- La relación Crudo/Solvente 1:1 fue la que mostró mayor incremento en gravedad API por menor volumen de solvente inyectado.
- Las fracciones de Saturados + Aromáticos aumentan y Resinas + Asfáltenos disminuyen, al incrementar las relaciones de Crudo/Solvente.
- Se incrementa el rendimiento del destilado para los crudos mejorados, este es proporcional a la relación Crudo/Solvente.
- Los contenidos de Vanadio, Níquel y Azufre se reducen al aumentar la relación Crudo/Solvente.
- En todas las pruebas se observa que la composición del crudo mejorado a condiciones de yacimiento, presentan una densidad homogénea.

RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas adicionales a relaciones Crudo/Solvente de 1:0,75 y 1:1,5; en estado estático.
- Realizar pruebas en dinámica, para evaluar dentro del medio poroso el mejoramiento de crudo.
- Realizar pruebas con otros solvente de otras plantas de fraccionamiento del país.
- Realizar estudio termodinámico, análisis P.V.T. completo al crudo mejorado, para determinar el comportamiento de los fluidos.
- Simulación numérica de las pruebas de laboratorio y de una prueba piloto en un yacimiento de crudo mediano para evaluar la tecnología.
- Evaluación económica de la tecnología en un yacimiento de crudos medianos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Bradley, H. 1992. **Petroleum Engineering Handbook**, Estados Unidos, Sociedad de Ingenieros de Petróleo, Tercera Edición.
2. Rojas, O. 1995. **Actualización en Ingeniería de Yacimientos. Módulo III. Propiedades de los Fluidos y Rocas de Yacimientos Petrolíferos**, Centro Internacional de Educación y Desarrollo (CIED), Filial de Petróleos de Venezuela, Venezuela.
3. RUSKA, W. 1992. **Ruska Mercury-Free PVT School**, Houston, Estados Unidos, Ruska Instrument Corporation.
4. Bánzer, C. 1995. **Correlaciones Numéricas P. V. T.**, Centro Internacional de Educación y Desarrollo (CIED), Filial de Petróleos de Venezuela, Caracas, Venezuela, Edición Preliminar.
5. Koba y Ashi, R. y RUSKA, W. 1958. **The Design of Experimentes for the Study of Petroleum Fluids**, Houston, Estados Unidos, Ruska Instrument Corporation.
6. American Petroleum Institute (API). 1966. **API Recommended Practice For Sampling Petroleum Reservoir Fluids**, Washington, Estados Unidos, Primera Edición.
7. Centro Internacional de Educación y Desarrollo (CIED). Filial de Petróleos de Venezuela. 1995. **Análisis PVT**, Caracas, Venezuela
8. Pedersen, K.S., THORNASSEN, P. y FREDENSLUND, A. **1.Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 2. Flash and PVT Calculations with the SRK Equation of State**. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. Número 23, 1.984.
9. Walther, citado por Rivas, O. **Investigación y Desarrollo en Intevep sobre los Métodos de Recuperación Mejorada**, 1991.
10. Wong, citado por Hernandez, A. **Recuperación Mejorada de Crudos por inyección de Polímeros**. Intevep, S.A., Los Teques, 1980.
11. Audermard, N.M. **Prueba de Trazadores Previo al Proyecto Piloto de Inyección ASP en el Arreglo VLA-180**. Maraven, S.A., 1997.
12. Der Sarkisian, J. **Inyección de Alcalinos – Surfactantes – Polímeros**. En Jornadas de Optimización de Procesos de Recuperación Secundaria Bajo Inyección de Agua /Proyecto 5.143), Intevep, S.A., Los Teques, 1995.
13. Inciarte, J. R. **Resultados del Análisis de los Registros de Flujo y Temperatura de los Pozos MG-105^a, MG-557 y MG-740 durante la Inyección de Silicato de Sodio en el Campo Mene Grande**. Lagunillas, 1994.

14. Manrique, E. J. **Estudio de la Factibilidad de Inyectar Soluciones de Silicato de Sodio en el Campo Mene Grande.** Intevep, S.A., Los Teques, 1994.
15. Sanchez, G.; Trebbau, G.; Marín, A.; Molero, G. Y Perdomo, E. **Caracterización Microbiológica de tres Yacimientos Venezolanos y su Posible Aplicación en Recuperación Mejorada.** Visión Tecnológica, Vol. 3, N°; 13-20. 1996.
16. Izarra, L.A y Trebbau, G. **Experiencias de Estimulación de Pozos con Microorganismos en el Lago de Maracaibo (SVIP 111).** XI Jornadas Técnicas de Petróleo, Maturin, 19-22. Febrero, 1997.
17. INTEVEP, **Manual de Procesos, Procesos de Extracción.**
18. Aquino, Luís, **Desasfaltación de Crudos Pesados Venezolanos.** Tesis de la Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas, Julio de 1977.
19. Aquino, Luis. **Curso de Introducción a la Refinería de Petróleo.** Volumen 1. Intevep S.A. Los Teques, 1996.
20. DAS, S. K. & BUTLER, R.M., “**Effect of Asphaltene Deposition on the Vapex Process: A Preliminary Investigation Using a Hele-Shaw Cell**”. Journal of Canadian Petroleum Technology, volumen 33, número 6, Junio de 1994, pp. 39-44.
21. BUTLER, R.M., **Heavy Oil and Bitumen Production by SAGD and VAPEX.** Course for presentation at The International Heavy Oil Symposium in Calgary, organized by SPE, the Petroleum Society of CIM, CHOA, CMG and ACR, junio de 1995.
22. Vallejos, C.; Vásquez, T.; Siachoque, G., **Mejoramiento de crudos pesados en el subsuelo mediante inyección de solvente.** Inf. Tec. Intevep N° INT-05474,98 .1998
23. La Cruz, R E.; Vásquez, T.; Rodríguez, H.; Vallejos, C. **Simulación del proceso de mejoramiento de crudo en el subsuelo por inyección con propano.** Inf. Tec. Intevep N° INT-06816,99 .1999
24. La Cruz, R.E.; Vásquez, T.;Rodríguez, H.A.; Vallejos,C.; **Simulación numérica del proceso de mejoramiento de un crudo p/p en subsuelo mediante inyección de LGN.** INT-6817,1999. PDVSA INTEVEP. Los Teques.
25. Vallejos, C. **Comunicación privada,** Mayo 2001.
26. Northup, A, H.; Sloan H D., **Solvent deasphalting advances.** Hydrocarbon Asia V7 N.2 72-74,76,78-79 Marzo 1997.
27. Northup, A,H.; Sloan H D. **Advances in solvent deasphalting technology** NPRA 1996 Annual Meeting San Antonio 3/17-19/96.

GLOSARIO

Alcali - Alkali

En química, cualquier sustancia que tiene propiedades básicas muy marcadas. En su significado restringido, el término se aplica a los hidróxidos de potasio, sodio, litio y amonio, solubles en agua y con poder para neutralizar ácidos y la formación de sales. Los álcalis tienen un valor ph por encima de 7.

Absorvancia

En estudios cuantitativos involucrando absorción de radiación, se necesita una medida experimental que pueda caracterizar la cantidad de radiación electromagnética absorbida por una muestra. Esta cantidad corresponde a lo que se llama potencia radiante, o sea, la cantidad de energía característica de la radiación por unidad de tiempo. La unidad de potencia es el Watt, y su magnitud puede variar con la dirección. Así, se hace conveniente definir la potencia radiante como función de un plano perpendicular a la dirección del flujo de la radiación. Experimentalmente, la radiación absorbida por una muestra es determinada comparándose la potencia radiante del haz transmitido en la ausencia de especies absorbentes, con la potencia radiante transmitida en la presencia de estas especies. Existe una relación lineal entre la absorvancia, y la concentración. Por lo tanto, manteniéndose el camino óptico constante, se puede determinar la concentración de una especie en solución, a través de la medida de la absorvancia. En la práctica, es construída una curva de calibración (absorvancia versus concentración), de la especie de interés y la concentración de la muestra es determinada a través de ésta.

Anegamiento - Water Flooding

Método de recuperación secundaria en el cual se inyecta agua al yacimiento con el propósito de lavar el petróleo fuera de las rocas del yacimiento hacia el fondo de un pozo productor. Existen diversos métodos de aplicación.

Aromáticos - Aromatics

Compuestos orgánicos que contienen uno o más anillos bencénicos y cuya fórmula general es C_mH_{2m-6} .

Asfalteno - Asphaltene

Refinación: Componente de los bitúmenes del petróleo, solubles en disulfuro de carbono pero solubles en naftas parafínicas. Consiste principalmente, en hidrocarburos con alto peso molecular.

Asfalto - Asphalt

Refinación: Producto de la destilación al vacío de los residuos pesados provenientes de la destilación atmosférica del petróleo y que generalmente se utiliza para impermeabilizar, producir concreto asfáltico y como materia prima para una serie de productos industriales.

Azufre - Sulfur

Elemento químico extraído en el proceso de refinación del petróleo y/o gas de amplia utilización en las industrias química y petroquímica para manufacturar productos para la agricultura, la medicina y la farmacia. Su peso específico es 2,07 y su punto de fusión 112°C; es de color amarillo.

Bacteria - Bacteria

Organismo molecular microscópico carente de clorofila, importante en el proceso de transformación de materiales complejos en sustancias simples.

Bitumen - Bitumen

Mezcla de hidrocarburos, principalmente cíclicos, que existen en yacimientos naturales y en cuya composición aparecen, en pequeñas cantidades, compuestos de azufre, metales, oxígeno y nitrógeno. En condiciones normales de presión y temperatura se presenta como sólido de color negro a marrón. Es soluble en disulfuro de carbono, pero insoluble en solventes de hidrocarburos de bajo punto de ebullición.

Buzamiento - Dip

Geología: Angulo de inclinación de un estrato o formación con respecto al plano horizontal; se mide sobre el plano en ángulo recto con respecto al rumbo de la formación. En sentido referencial, se habla de buzamiento abajo o buzamiento arriba, al referirse a la ubicación de pozos en una formación.

Carbón Conradson/Conradson Carbon Test

ASTM-D189 - ISO6615 - NFT 60116. Método que cubre la determinación de la cantidad de carbón residual que queda luego de la evaporación y pirrolisis de un aceite. Busca proveer con una indicación de la tendencia relativa de un material a formar coke. Se aplica a productos relativamente no volátiles del petróleo los cuales han sido parcialmente descompuestos bajo destilación atmosférica.

Condensado - Condensate

Hidrocarburo líquido de baja densidad y alto API que ocurre, generalmente, en asociación con el gas natural. Su presencia como fase líquida depende de las condiciones de presión y temperatura del yacimiento que permitan la condensación del líquido a partir del vapor. La producción de estos yacimientos es complicado debido a la sensibilidad del condensado a la presión.

Corrosión - Corrosión

Alteración física, generalmente deterioro o destrucción, provocada por una acción química o electroquímica, a diferencia de la erosión que es causada por una acción mecánica.

Craqueo catalítico - Catalytic cracking

Refinación: Proceso de conversión de hidrocarburos de elevado punto de ebullición en otros de punto de ebullición inferior por medio de un catalizador.

Cromatografía - Chromatography

Refinación: Proceso para la selección de componentes de mezclas o soluciones de gases líquidos ó sólidos mediante adsorción de dichas sustancias.

Destilación simulada /Simulated distillation

Técnica que emplea un proceso de separación de los componentes de una mezcla mediante calentamiento y condensación de los vapores formados.

(Destilación fraccionada), un proceso basado en la diferencia de puntos de ebullición de los líquidos en la mezcla de la que van a separarse. Mediante vaporización y condensación sucesiva del aceite crudo en una columna de fraccionamiento, se separarán los productos ligeros dejando un residuo de aceite combustible o bítumen. La destilación se lleva a cabo en forma tal que se evite cualquier desintegración. Es el proceso básico que tiene lugar en una refinería.

Densidad - Density

Masa de una sustancia por unidad de volúmen. Un gramo de agua, a 40°C y cuyo volúmen es un centímetro cúbico, tiene densidad 1.

Diluente - Diluent

Sustancia que permite solubilizar o disgregar una sustancia sólida.

Desasfaltación - Deasphalting

Proceso para remover asfalto de un residuo (producto) de vacío. Se utiliza la solubilidad de compuestos no-asfálticos en propano o butano para realizar la separación.

Erosión - Erosión

Proceso físico y químico mediante el cual la acción del agua, el viento y la temperatura desgastan o remueven materiales como suelos y rocas.

Emulsión - Emulsión

Mezcla íntima de dos líquidos completamente inmiscibles (como aceite y agua) en la cual uno de ellos se dispersa en el otro en forma de gotas finísimas mediante la ayuda de un emulsificador.

Estimulación - Stimulation

Producción: Técnicas de rehabilitación aplicadas a los pozos, para estimular su capacidad productora. Entre estas técnicas se cuentan: tratamiento con ácido, fracturación en las formaciones, aplicación de explosivos, inyección de fluidos y métodos térmicos.

Espectrofotometría - Spectrophotometry

Refinación: Método de identificación de sustancias, y determinación de su concentración, a través de la medición de la transmisión de luz en diferentes partes del espectro, utilizando un espectrofotómetro.

Facies - Facies

Geología: Cambio granulométrico o mineralógico de un estrato o formación geológica que difiere considerablemente del resto de la unidad en su composición litológica. Asimismo, las facies de rocas metamórficas comprende el grado de cristalización y su trabajo mineral.

Factibilidad - Feasibility

Posibilidad de realizar algo.

Falla - Fault

Geología: Fractura de rocas a lo largo de la cual ha tenido lugar un desplazamiento o corrimiento. Este puede variar desde unos milímetros a miles de metros.

Formación - Formation

Geología: Unidad geológica formal fundamental de la clasificación litográfica, integrada por capas o depósitos, con características semejantes y de la misma edad.

Fluidez - Fluidity

"Índice de viscosidad" (Viscosity index). Número empírico que indica el efecto del cambio de temperatura sobre la fluidez de un aceite.

Fluido - Fluid

Sustancias cuyas moléculas tienen entre sí poca o ninguna coherencia, capaz de desplazarse bajo mínima presión.

Geoquímica - Geochemistry

El estudio de la química de la tierra y de los cuerpos sólidos del sistema solar, incluyendo la distribución, circulación y abundancia de los elementos (a sus iones e isótopos), moléculas, minerales, rocas y fluidos. Las técnicas geoquímicas pueden determinar si una fuente de rocas es lo suficientemente rica en materia orgánica como para generar hidrocarburos, si esa fuente ha generado hidrocarburos o si una muestra de petróleo fue generada por una fuente dada de rocas.

Hidrocarburos - Hydrocarbons

Término general para los compuestos orgánicos que contienen solamente carbono e hidrógeno en su molécula.

Hierro - Iron

Metal de color gris azulado, de textura granujienta que se torna fibrosa después del martilleo. Se oxida rápidamente al aire libre. Su densidad es 7,8 y se funde a los 1530°C. Se encuentra abundantemente en estado de óxidos o de sulfuros.

Homoclinal - Homocline

Geología: Secuencia de unidades de formaciones geológicas que buzan en la misma dirección.

Líquidos del gas natural (LGN) - Natural Gas Liquids (NGL)

Líquidos compuestos, fundamentalmente, por propano, butano, pentano y gasolina natural, con bajo contenido de etano.

Licuefacción - Liquefaction

Proceso mediante el cual se obtiene una mezcla líquida de hidrocarburos, a través de reacciones a alta presión y temperatura, en presencia o no de un catalizador.

Lubricantes - Lubricants

Productos que reducen el rozamiento entre piezas que giran o se deslizan una sobre otra, de manera de disminuir pérdidas de energía y evitar el calentamiento y el desgaste. Son sustancias sólidas o líquidas que se adhieren fuertemente a las superficies metálicas. Los lubricantes se producen por destilación al vacío del residuo proveniente de la destilación primaria.

Maltenos

Fina dispersión coloidal que forma parte de los asfaltos y actúan como la fase continua que dispersa a los asfaltos. Le dan el poder cohesivo a los asfaltos. Son semisólidas o sólidas a temperatura ambiente y fluidas cuando se calientan.

Mejoramiento - Enhancing

Aumento de la recuperación de un pozo, por medios artificiales o por la aplicación de energía extrínseca al pozo

Metodología - Methodology

Ciencia que trata del método. Conjunto de métodos de una ciencia, investigación, exposición, etc.

Mineralogía - Mineralogy

Ciencia que estudia los minerales, su composición química, clasificación y propiedades. Se aplica en diversos estudios geológicos.

Miscelas

Mezclas complejas formadas por un material (usualmente aceite o producto similar) empapado y disuelto en un solvente. Disolución rica en aceite.

Miscibilidad - Miscibility

La capacidad de mezclarse dos ó más sustancias, la propensión de constituir dos ó más fluidos en un solo producto homogéneo. La propiedad de la miscibilidad es muy importante para la operación exitosa de ciertos procesos de recuperación secundaria que requieren la mezcla del petróleo con la sustancia que se inyecta al yacimiento.

Microorganismo - Microorganism

Organismo microscópico.

Nafta

Uno de los destilados del petróleo. Es utilizado para hacer fluidos de limpieza y otros productos.

Naftenos/Naphtenes

Las moléculas en las que se forman ciclos de carbono son los naftenos, y cuando estos ciclos presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos.

Níquel

Metal de color y brillo semejante a los de la plata, muy duro, magnético, algo más pesado que el hierro.

Parafina

La serie de las parafinas es un grupo de hidrocarburos alifáticos.

Planta Criogénica/Criogenic Plant

El gas natural que se envía a plantas de proceso está constituido por metano, etano, propano, butano e hidrocarburos más pesados, así como por impurezas tales como el azufre. En una primera etapa la corriente de gas natural pasa a una planta endulzadora, donde se elimina el azufre. Enseguida, se alimenta a una planta criogénica, en la cual mediante enfriamiento y expansiones sucesivas se obtienen dos corrientes, una gaseosa básicamente formada por metano (gas residual) y la otra líquida (licuables). En un proceso posterior de fraccionamiento, la fase líquida se separa en diversos componentes: etano, gas LP y gasolinas naturales.

Planta de Fraccionamiento/Fractionating Plant

Planta donde se realiza mediante el proceso de aplicar determinada presión y temperatura, la separación de los petróleos en sus fracciones.

Permeabilidad

Factor de un yacimiento que determina que tan difícil o que tan fácil es para el petróleo fluir a través de la formación.

Peso Molecular/Molecular Weight

Peso de una molécula-gramo de un cuerpo.

Polaridad/Polarity

El término de polaridad no es de uso exclusivo en el contexto de la corriente continua. Lo usamos para definir la posición física del "momento inicial" de una fuente, de la proporcionalidad -entrada/salida- de un dispositivo de transferencia o de una señal eléctrica

Poder Calorífico

Cantidad total de energía que se logra por la combustión completa de una unidad de volumen o peso de una sustancia.

Pozo de Petróleo

Hoyo que se perfora para buscar o poner a producir hidrocarburos. El sondeo se trabaja mecánicamente desde la superficie para penetrar en los yacimientos. A medida que se avanza, se protege el pozo con tuberías de revestimiento. Los pozos generalmente fluyen por su propia fuerza, pero luego deben ser ayudados por un balancín u otro método de producción.

Pozo Inyector

Aquel que se ha completado con el propósito de servir en algún programa de recuperación secundaria, incluyendo el mantenimiento de presiones del yacimiento. El fluido a inyectar puede ser agua, gas natural, algún producto, vapor u otros.

Pozo Productor/Producing Well

Un agujero hecho en la tierra, terminado apropiadamente con los aditamentos requeridos con el objetivo de extraer petróleo o gas natural de un yacimiento y llevarlo hasta la superficie.

Policondensado/Polycondensate

Tipo de asfalto

Polímeros

Compuesto sintético que tiene varias unidades ligadas repetidas.

Punto de Ablandamiento/Ductility

ASTM D113-99. Medición de la distancia hasta donde se alarga un material bituminoso antes de romperse cuando una muestra con características específicas es separada a una velocidad y temperaturas específicas.

Petrofísica/Petrophysics

Estudio de las propiedades y características de las rocas, particularmente en base a la interpretación de los perfiles.

Propano

Uno de los alcanos de la serie de gases homóloga de la parafina.

Productividad

Medida de la capacidad de producir de un pozo. La productividad es característica propia de un yacimiento.

Reactor

Recipiente especialmente diseñado para realizar reacciones o conversiones en procesos industriales.

Reactivo

Que produce reacción. Sustancia que se utiliza en química para reconocer la naturaleza de ciertos cuerpos, por medio de la acción que produce sobre ellos.

Recobro

Recuperación, porcentaje de hidrocarburos que se extraen de un yacimiento en relación a la cantidad total originalmente en el subsuelo.

Rendimiento

El volumen de hidrocarburos que produce un pozo. El rendimiento es una condición natural, de forma que varía muchísimo con las condiciones geológicas y petrofísicas.

Reserva

Cantidad adicional de unidades de un renglón que debe mantenerse en las existencias del almacén para evitar el riesgo de agotamiento de dichas unidades.

Reservas Probadas

El volumen de hidrocarburos que se estima con regular certeza será recuperado de los yacimientos conocidos, por medio de mecanismos primarios de producción.

Reservas Remanentes

Volúmenes de hidrocarburos que todavía quedan en el yacimiento después de haberse logrado la producción primaria hasta su límite económico.

Reservas Recuperables Totales/ Recoverable Reserves

La proporción de hidrocarburos que se puede recuperar de un yacimiento empleando técnicas existentes.

Reservas Recuperables Primarias

La proporción de hidrocarburos que se puede recuperar de un yacimiento empleando sólo la presión natural del yacimiento para forzar la salida del aceite o gas.

Reservas Recuperables Secundarias

La proporción de hidrocarburos que se puede recuperar de un yacimiento empleando técnicas para incrementar la presión del yacimiento mediante la inyección de gas o agua en la roca del yacimiento

Residuo

Masa pegajosa y negra que queda en el fondo de un recipiente de refinación.

Resinas (Hidrocarburos)/Resin(Hydrocarbons)

Mezcla sólida o semi sólida de sustancias complejas que no tienen punto de fusión definido.

Saturación

Cantidad real de fluido disponible en un espacio dado.

Sedimento

Materia particulada arrastrada por el agua hasta que se establece en el fondo.

Solución Cáustica

Se utiliza en operaciones de refinación para el tratamiento y neutralización de ácidos, y en perforación, para acondicionamiento de fluidos de perforación y control del Ph.

Solvente

Líquido capaz de disolver otras sustancias. Compuesto de una solución (usualmente un líquido) que está presente en la cantidad mayor.

Tecnología

Sistematización de los conocimientos y prácticas aplicables a las actividades y procesos de la industria petrolera.

Vanadio

Metal de uso en siderúrgica, del cual los petróleos venezolanos tienen concentración desusada. Es indeseable en los procesos de refinación, por cuanto "envenena" los catalizadores.

Vapor

Forma gaseosa de sustancias que normalmente están en estado sólido ó líquido, a presión y temperatura ambiente.

Viscosidad

Resistencia de los líquidos al flujo, la cual se mide en segundos universal saybolt (SSU) en poise y centipoise o en grados engler.

Saturados (Hidrocarburos). - Saturated hydrocarbons.

El hidrocarburo que no reacciona con otras sustancias. Sus atracciones para otras sustancias son completamente satisfactorias con el hidrógeno.

Sulfonación. - (Sulfonation)

Proceso de formación de ácidos por la acción del ácido sulfúrico concentrado sobre compuestos aromáticos o alifáticos.

Termodinámica - Thermodynamics

Parte de la física que estudia las transformaciones experimentadas por los cuerpos materiales en que la temperatura juega un papel fundamental.

Viabilidad - Viability.

Calidad de viable. Dícese del proyecto que tiene condiciones para realizarse.

ANEXOS

ANEXO A



**ORIENTE DE VENEZUELA
DISTRITO SAN TOME
GERENCIA U.E.Y. MEDIANO
DESARROLLO DE YACIMIENTO.**

CAMPO: ACEMA ESTE
ARENA: OFICINA O2
YACIMIENTO: O2 ACE-12

JURISDICCION: MATURIN
AREA: SAN TOME
FECHA: JULIO 2002

COMENTARIOS SOBRE GENERACION DE RESERVAS PROBADAS

En la revisión del Modelo Estático en el horizonte OFICINA O2 de los yacimientos O2 ACE-12 y O2 ACE-27, a través de los registros de los pozos que atraviesan este horizonte, corresponde a zonas de canales que tienen continuidad lateral. Con esta revisión, se logra obtener un área de 765 acres y un volumen de 10070 acres-pies, generando un incremento de las reservas de crudo en 2797 MBLS y 3153 MMPC de gas.

El intervalo arenoso perforado por los pozos en esta área pertenece a un ambiente de sedimentación del tipo Deltáico, con dirección preferencial de sedimentación de Sur a Norte.

La estructura del yacimiento forma parte de un homoclinal fallado de dirección Este-Oeste, que buza suavemente al norte de +/- 4 grados, está, limitada al Sur por la Falla Normal Principal del cuadrángulo Acema Casma de rumbo Este-Oeste y buzamiento hacia el Sur; y al Oeste por una Falla Secundaria de rumbo Suroeste-Noreste, con buzamiento al Noreste.

PDVSA, S.A.

RESERVAS PROBADAS DE PETROLEO, GAS EN SOLUCION Y GAS ASOCIADO

CAMPO: ACEMA CASMA
 YACIMIENTO: O2 ACE-12
 FECHA SOM.: _____
 CARTA N. _____

JURISDICCION: MATURIN
 DISTRITO: SAN TOMÉ
CREADO POR FUSIÓN

NOTA: CREADO POR FUSIÓN DE LOS YACIMIENTOS
 O2 ACE-12 Y O2 ACE-27

DESCUBR. O YAC. ORIG.	REVISION	YACIMIENTO ACTUALIZADO
-----------------------------	----------	---------------------------

DATOS BASICOS

1 GRAVEDAD		20.0		20.0	API
2 GRAVEDAD ESPECIFICA		0.800		0.800	
3 POROSIDAD	(O)	25.0		25.0	%
4 SATURACION DE PETROLEO	(SO)	85.0		85.0	%
5 SATURACION DE GAS	(SG)				%
6 FACTOR DE MERMA DE PET.-1/Boi	(FMI)	0.890		0.890	FRACCION
7 FACTOR VOL.DEL PETROLEO AL ABANDONO	(BOA)	1.197		1.197	BY/BN
8 FACTOR VOLUMETRICO DEL GAS	(BGI)				PCS/PC
9 AREA ZONA DE PETROLEO		867		867	ACRES
10 VOLUMEN ZONA DE PETROLEO		11385		11385	
11 AREA CASQUETE					
12 VOLUMEN CASQUETE	(VO)				ACRES-P
13 RELACION GAS - PETROLEO ORIGINAL	(RSI)	950		950	PCS/BL
14 RELACION GAS - PETROLEO AL ABANDONO	(RSA)	190		190	PCS/BL
15 PRESION ORIGINAL	(PI)	4450		4450	LPC
16 PROFUNDIDAD PLANO DE REFERENCIA	(PBNM)	9800		9800	PIES
17 PRESION DE BURBUJEO	(PB/PR)	4450		4450	LPC
18 PRESION DE ABANDONO	(PA)	890		890	LPC
19 PET.POR UNIDAD DE VOLUMEN	((7758)(O)(SO)(FMI))	1467		1467	BLS/A-P
20 GAS POR UNIDAD VOLUMEN	((43560)(O)(SG)(BGI))				MPC/A-P
21 VISCOSIDAD DEL PETROLEO	(MO)	1.530		1.530	CP
22 VISCOSIDAD DEL GAS	(MG)	0.0250		0.0250	CP
23 PERMEABILIDAD ABSOLUTA	(K)	380		380	MD
24 TEMPERATURA DEL YACIMIENTO	(T)	262		262	F
25 PODER CALORIFICO				1250	BTU/PC
26 LIQUIDOS TEORICAMENTE OBTENIBLES				5	BBLS
27 MECANISMO(S) DE PRODUCCION		3		3	

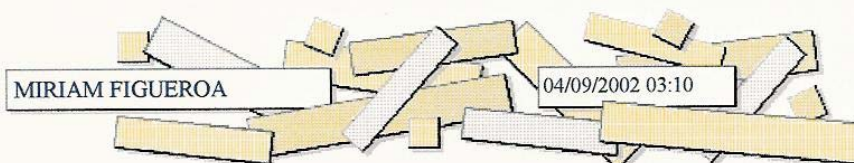
RESERVAS DE PETROLEO

28 PETROLEO ORIGINAL EN SITIO (POES)	(10x19)(N)	16702		16702	MBLS
29 FACTOR DE RECUPERACION PRIMARIO		40.00		40.00	%
30 PETROLEO RECUPERABLE	19*(29+32)	587		587	BLS/A-P
31 RESERVAS RECUPERABLES PRIMARIAS	(28x29)	6681		6681	MBLS
32 FACTOR DE RECUPERACION SECUNDARIO					%
33 RESERVAS RECUPERABLES SECUNDARIAS	(28x32)				MBLS
34 RESERVAS RECUPERABLES TOTALES	(31+33)	6681		6681	MBLS
35 PRODUCCION ACUMULADA	(NP)	5481		5481	MBLS
36 RESERVAS REMANENTES	(34-35)	1200		1200	MBLS

RESERVAS DE GAS

37 GAS IN SITU SOLUCION	(13*28)(NRSI)	15867		15867	MMPCS
38 FACTOR DE RECOBRO SOLUCION		80.00		80.00	%
39 RESERVAS DE GAS EN SOLUCION	(37*38)	12694		12694	MMPCS
40 GAS IN SITU CASQUETE	(12*20)				MMPCS
41 FACTOR DE RECOBRO CASQUETE					%
42 RESERVAS DE GAS CASQUETE	(40*41)				MMPCS
43 RESERVAS TOTALES DE GAS	(39+42)	12694		12694	MMPCS
44 GAS INYECTADO	(GI)				MMPCS
46 PRODUCCION ACUMULADA DE GAS	(GP)	7218		7218	MMPCS
46 RESERVAS REMANENTES DE GAS	(43+44-45)	5476		5476	MMPCS

ANEXO B



Destinatarios: GERSON SIACHOQUE/SIACHOQUEG/INT/PDVSA@PDV
 CC:

Asunto: Datos para M.I.S. en Acema Casma



Buenas Tardes

Gerson:

Remito información de interés:

- Presión estática promedio de la arena O2
 Se tiene para este horizonte un RFT, con fecha Dic/1998 el cual reporta una presión inicial de **3.984 lpc**; se realizó el cálculo para obtener la presión actual, reportando un valor de **1973 lpc** (calculada).
- Temperatura promedio de la arena O2
 El informe reporta 254 °F.
- La permeabilidad o capacidad (Kh)
 Se efectuó el cálculo arrojando los siguientes resultados:
 $k^*h = 6675$ mdp, donde discriminando los valores se tiene:
 $K = 445$ md
 $h = 15'$
- Porosidad
 Leida del Density/neutrón: 18%
- PVT de fluido de la arena O2
 Para esta arena no se dispone de PVT.

Última prueba representativa

POZO	FECHA	BB	BN	GT	AyS	°API	RGP	MÉTODO
GC4	16/08/02	551	529	1023	13.6%	23.1	1934	NATURA L

Anexo encontrarás histora de producción por yacimiento y por pozo de la arena O2/ACE12.



GC4 .jpg



GC3 .jpg



GC2.jpg



GC1.jpg

En espera sea de utilidad.....y está demás decirte que cualquier solicitud en que pueda aportar estoy a la orden!!!!

S's
miriam figueroa
ext82790

----- Remitido por MIRIAM FIGUEROA/FIGUEROAMA/EP/PDVSA con fecha 04/09/2002 02:15 PM



GERSON SIACHOQUE/SIACHOQUEG/INT/PDVSA
02/09/2002 02:50 PM

Destinatarios: MIRIAM FIGUEROA/FIGUEROAMA/EP/PDVSA@PDV
CC:

Asunto: Datos para M.I.S. en Acema Casma

Buenos tardes Miriam, para evaluar la factibilidad técnica de la tecnología M.I.S. en el campo Acema Casma, se seleccionaron 3 pozos **GC1** (arena F7U), **GC3** (arena H5) y **GC4** (arena O2), inicialmente trabajaremos con el pozo **GC4** , y para continuar requerimos los siguientes datos puntuales:

- Presión estática promedio de la arena O2
- Temperatura promedio de la arena O2
- La permeabilidad o capacidad (Kh)
- Porosidad
- PVT de fluido de la arena O2

Muchas gracias por la información y por tu disposición

Saludos,
Gerson

ANEXO C

Designation: D 5307 – 97 (Reapproved 2002)^{€1}

An American National Standard

Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography¹

This standard is issued under the fixed designation D 5307; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

^{€1} NOTE—Warnings were moved from notes to section text editorially January 2003.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the boiling range distribution of water-free crude petroleum through 538°C (1000°F). Material boiling above 538°C is reported as residue. This test method is applicable to whole crude samples, that can be solubilized in a solvent to permit sampling by means of a microsyringe.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values stated in inch-pound units are for information only.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* Specific precautionary statements are given in 7.2, 7.5, 7.6, 7.7, and 7.9.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D 2892 Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)²

D 4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products³

3. Terminology

3.1 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.1.1 *area slice, n*—the area, resulting from the integration of the chromatographic detector signal, within a specified retention time interval.

3.1.1.1 *Discussion*—In area slice mode (see 6.2.2), peak detection parameters are bypassed and the detector signal integral is recorded as area slices of consecutive, fixed duration time intervals.

3.1.2 *corrected area slice, n*—an area slice corrected for baseline drift, by subtraction of the exactly corresponding area slice in a previously recorded blank (nonsample) analysis; correction for signal offset may also be required.

3.1.3 *cumulative corrected area, n*—the accumulated sum of corrected area slices from the beginning of the analysis through a given retention time, ignoring any nonsample area (for example, solvent).

3.1.4 *initial boiling point (IBP), n*—the temperature (corresponding to the retention time) at which a cumulative corrected area count equal to 0.5 % of the theoretical total area is obtained.

3.1.5 *residue, RES n*—the amount of sample boiling above 538°C (1000°F).

3.1.6 *theoretical total area, T n*—the area that would have been obtained if the entire sample had been eluted from the column.

3.1.6.1 *Discussion*—This is determined in 12.3.

3.2 Abbreviations: Abbreviations:

3.2.1 A common abbreviation of hydrocarbon compounds is to designate the number of carbon atoms in the compound. A prefix is used to indicate the carbon chain form, while a subscripted suffix denotes the number of carbon atoms (for example, normal decane = $n\text{-C}_{10}$; isotetradecane = $i\text{-C}_{14}$).

4. Summary of Test Method


4.1 The crude oil sample is diluted with carbon disulfide, and the resulting solution is injected into a gas chromatographic column that separates hydrocarbons in boiling point order. The column temperature is raised at a reproducible, linear rate, and the area under the chromatogram is recorded throughout the run. Boiling points are assigned to the time axis by comparison to a calibration curve obtained under the same chromatographic conditions by running a mixture of n -paraffins of known boiling point through a temperature of 538°C (1000°F). The amount of sample boiling above 538°C is estimated by means of a second analysis of the crude oil to which an internal standard has been added. From these data, the boiling range distribution of the water-free sample is calculated.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.04.0H on Chromatographic Methods.

Current edition approved June 10, 1997. Published October 1997. Originally published as D 5307 – 92. Last previous edition D 5307 – 92.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.01.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.02.


D 5307 – 97 (2002)^{e1}
5. Significance and Use

5.1 The determination of the boiling range distribution is an essential requirement in crude oil assay. This information can be used to estimate refinery yields and, along with other information, to evaluate the economics of using one particular crude as opposed to another.

5.2 Results obtained by this test method are equivalent to those obtained from Test Method D 2892. (See Appendix X1.)

5.3 This test method is faster than Test Method D 2892 and can be used when only small volumes of samples are available. Also, this test method gives results up to 538°C while Test Method D 2892 is limited to 400°C.

6. Apparatus

6.1 *Gas Chromatograph*—Any gas chromatograph may be used that has the capabilities described below and meets the performance requirements in Section 10.

6.1.1 *Detector*—This test method is limited to the use of the flame ionization detector (FID). The detector must be capable of operating continuously at a temperature equal to or greater than the maximum column temperature employed, and it must be connected to the column so as to avoid cold spots.

6.1.2 *Column Temperature Programmer*—The chromatograph must be capable of reproducible, linear programmed temperature operation over a range sufficient to establish a retention time of at least 1 min for the IBP and to elute compounds with boiling points of 538°C (1000°F) before the end of the temperature ramp.

6.1.3 *Cryogenic Column Oven*—If the IBP of the crude oil is below 90°C (194°F), an initial column temperature below ambient will be required. This necessitates a cryogenic cooling option on the gas chromatograph. Typical initial column temperatures are listed in Table 1.

6.1.4 *Sample Inlet System*—Either of the following two types of sample inlet systems may be used.

6.1.4.1 *Flash Vaporization*—A vaporizing sample inlet system must be capable of operating continuously at a temperature equivalent to the maximum column temperature employed. The sample inlet system also must be connected to the chromatographic column so as to avoid any cold spots.

6.1.4.2 *On-Column*—Capable of introducing a liquid sample directly onto the head of the column. Means must be

provided for programming the entire column, including the point of sample introduction, up to the maximum column temperature employed.

6.1.5 *Flow Controller*—The chromatograph must be equipped with a flow controller capable of maintaining carrier gas flow constant to $\pm 1\%$ over the full operating temperature range of the column. The inlet pressure of the carrier gas, supplied to the chromatograph, must be sufficiently high to compensate for the increase of backpressure in the column as the temperature is programmed upward. An inlet pressure of 550 kPa gage (80 psig) has been found satisfactory with the columns described in Table 1.

6.2 Data Retrieval System:

6.2.1 *Recorder*—A 0–1 mV range recording potentiometer or equivalent, with a full-scale response time of 2 s or less may be used for graphic presentation of the FID signal.

6.2.2 *Integrator*—Electronic integrator or computer-based chromatography data system must be used for detector signal integration and accumulation. The integrator/computer system must have normal chromatographic software for measuring retention time and areas of eluting peaks (peak detection mode). In addition, the system must be capable of converting the continuously integrated detector signal into area slices representing contiguous fixed duration time intervals (area slice mode). The recommended time interval is 1 s. No time interval shall be greater than 12 s. The system must be capable of subtracting the area slice of a blank run from the corresponding area slice of a sample run. Alternatively, the baseline chromatogram can be subtracted from the sample chromatogram and the net resulting chromatogram can be processed in the slice mode. A computer program that performs the slice calculation as a post-run calculation is also used.

6.3 *Column*—Any gas chromatographic column that provides separation in order of boiling points and meets the performance requirements of Section 10 can be used. Columns and conditions, which have been used successfully, are shown in Table 1.

6.4 *Microsyringe*—A 5 or 10 μL syringe is used for sample introduction. The use of an automated liquid sampling device is highly recommended.

7. Reagents and Materials


7.1 *Purity of Reagents*—Reagent-grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society where such specifications are available.⁴ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

TABLE 1 Typical Operating Conditions

	1	2	3
Column length, mm (in.)	457 (18)	610 (24)	457 (18)
Column diameter, mm (in.)	3.17 (1/8)	3.17 (1/8)	3.17 (1/8)
Liquid phase	10 % UCW-982	3 % OV-1	10 % SE-30
Support material	Chromosorb P ^A -AW	Chromosorb W ^A -HP	Chromosorb P ^A -AW
Column temperature initial value, °C	-30	-30	-40
Column temperature final value, °C	380	350	360
Programming rate, °C/min	10	10	10
Carrier gas type	N ₂	He	N ₂
Carrier gas flow, mL/min	25	20	28
Detector temperature, °C	400	380	400
Injection port temperature, °C	380	375	400

^ASee Footnote 5.

⁴ *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.


D 5307 – 97 (2002)^{e1}

7.2 *Air*—Zero grade (hydrocarbon free) for use with the FID. (**Warning**—Air is a compressed gas under high pressure and supports combustion.)

7.3 *Calcium Chloride, Anhydrous (CaCl₂)*.

7.4 *Calibration Mixture*—A mixture of *n*-paraffins dissolved in carbon disulfide (**Warning**—see 7.5) covering the boiling range of the sample through 538°C (1000°F). At least one compound in the mixture must have a boiling point equal to or lower than the IBP of the sample. Methane, ethane, propane, or butane can be added to the calibration mixture, if necessary, by injecting about 1 mL of the pure gaseous compound into a septum-capped, sealed vial containing the rest of the calibration mixture, using a gas syringe. If *n*-paraffin peaks can be unambiguously identified in the sample chromatogram, their retention times can be used for calibration.

7.5 *Carbon Disulfide (CS₂)*—Carbon disulfide (99 % minimum purity) is used as a viscosity reducing solvent because it is miscible with crude oils and has only a slight response with the FID. (**Warning**—Carbon disulfide is extremely volatile, flammable, and toxic.)

7.6 *Carrier Gas*—Nitrogen or helium of high purity that has been dried over molecular sieves or similar suitable drying agents. (**Warning**—Helium and nitrogen are compressed gases under high pressure.)

7.7 *Column Resolution Test Mixture*—A mixture of 1 % each of *n*-C₁₆ and *n*-C₁₈ paraffin in a suitable solvent, such as *n*-octane, for use in testing the column resolution. (**Warning**—*n*-Octane is flammable and harmful if inhaled.)

7.8 *Detector Response Test Mixture*—An accurately weighed mixture of approximately equal masses of at least six *n*-paraffins covering the carbon number range from 10 to 44. Dissolve one part of this mixture with approximately five parts of CS₂ (or sufficient CS₂ to ensure a stable solution at room temperature).

7.9 *Hydrogen*—Hydrogen of high quality (hydrocarbon free) is used as fuel gas for the FID. (**Warning**—Hydrogen is an extremely flammable gas under high pressure.)

7.10 *Internal Standard*—A mixture of approximately equal amounts of four *n*-paraffins, *n*-C₁₄ through *n*-C₁₇. Concentrations of the individual components need not be known but must be within the linear range of the detector/electronics system used.

7.11 *Liquid Phase*—A nonreactive, nonpolar liquid or gum of low volatility. Silicone gum rubbers are typically used. In general, liquid phase loadings of 3 to 10 % have been found most satisfactory.

7.12 *Solid Support*—A diatomaceous earth or equivalent nonreactive particulate material. Typical particle size ranges are 60/80 or 80/100 mesh.

8. Sampling

8.1 Obtain samples for analysis by this test method in accordance with instructions given in Practice D 4057.

8.1.1 Ensure that samples are received in sealed containers and show no evidence of leakage.

9. Preparation of Apparatus

9.1 *Column Preparation*—Any satisfactory method used in the practice of the art, that will produce a column meeting the requirements of Section 10, may be used.

9.2 *Column Conditioning*—The column must be conditioned at the maximum operating temperature to reduce baseline shifts due to bleeding of the column substrate. The column can be conditioned rapidly and effectively using the following procedure:

9.2.1 Connect the column to the inlet system but leave the detector end free.

9.2.2 Purge the column at ambient temperature with carrier gas.

9.2.3 Turn off the carrier gas and allow the column to depressurize completely.

9.2.4 Seal off the open end of the column with an appropriate fitting.

9.2.5 Raise the column to the maximum operating temperature and hold at this temperature 4 to 6 h, with no flow through the column.

9.2.6 Cool the column to ambient temperature.

9.2.7 Remove the cap from the column and connect the column to the detector. Re-establish carrier flow.

9.2.8 Program the column temperature to the maximum several times with normal carrier gas flow rate.

9.3 An alternate method of column conditioning, that has been found effective with columns with an initial loading of 5 % liquid phase, consists of purging the column (disconnected from the detector) with normal carrier gas flow rate for 12 to 16 h, while holding the column at the maximum operating temperature.

9.4 *Chromatograph*—Place the chromatograph in service in accordance with the manufacturer's instructions. Typical operating conditions are shown in Table 1.

9.4.1 Excessively low initial column temperature must be avoided to ensure that the column phase functions as gas-liquid chromatographic column. Consult the stationary phase manufacturer's literature for minimum operating temperature. The initial temperature of the column should be only low enough to obtain a calibration curve meeting the specifications under 6.1.3.

9.4.2 Silica from combustion of column material deposits on the FID parts. This deposit must be removed regularly, by brushing, because it changes response characteristics of the detector.

9.4.3 Silica deposits also can plug the end of the flame jet. This problem can be alleviated greatly by utilizing a flame jet with an inside diameter of at least 0.76 mm (0.030 in.)

10. System Performance

10.1 *Resolution*—Analyze an aliquot of the column resolution test mixture (see 7.7) utilizing identical conditions as used in the analysis of samples. The resolution of *n*-C₁₆ and *n*-C₁₈*n*-paraffin peaks must be between three and ten when calculated in accordance with the following equation (refer to Fig. 1):

$$R = [2(t_2 - t_1)]/[1.699(Y_2 + Y_1)] \quad (1)$$

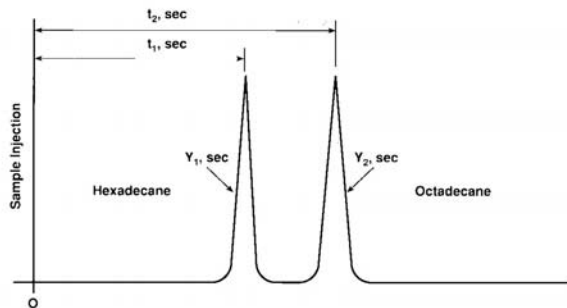
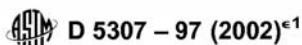


FIG. 1 Column Resolution Parameters

where:

R = resolution,

t_1 = time for the n -C₁₆ peak apex, in seconds,

t_2 = time for the n -C₁₈ peak apex, in seconds,

Y_1 = peak width, at half height, of n -C₁₆, in seconds, and

Y_2 = peak width, at half height, of n -C₁₈, in seconds.

10.2 *Retention Time Repeatability*—The system must be sufficiently repeatable, when testing with the calibration mixture, to obtain retention time repeatability (maximum difference between duplicate runs) of 6 s or less for each calibration peak.

10.3 *System Performance Check*—Analyze the detector response test mixture (see 7.8) utilizing identical conditions as used in the analysis of samples. Calculate response factors relative to n -decane as follows:

$$F_n = (C_n/A_n)/(C_{10}/A_{10}) \quad (2)$$

where:

A_n = area of that n -paraffin peak,

A_{10} = area of n -decane peak,

C_n = concentration of that n -paraffin in the mixture,

C_{10} = concentration of n -decane in the mixture, and

F_n = response factor relative to n -decane.

10.3.1 The response factor (F_n) of each n -paraffin must not deviate from unity by more than 10 %.

10.3.2 With some chromatographs, response factors for higher boiling n -paraffins (n -C₂₀ to n -C₄₄) have been observed to change after several crude oil samples have been analyzed. Check the stability of the system by repeating the performance test after analyzing ten samples. If the system still meets the performance specified (see 10.3.1), it is not necessary to repeat this check after subsequent analyses. However, it is good practice to repeat the performance test if detector components are changed.

11. Procedure

11.1 *Baseline Compensation Analysis*—To compensate for baseline drift and signal offset, subtract an area slice profile of a blank run from the sample run to obtain corrected area slices. This profile is obtained as follows:

11.1.1 After conditions have been set to meet performance requirements, program the column oven temperature upward to the maximum temperature to be used and hold for at least ten minutes.

11.1.2 Following a rigorously standardized schedule, cool the column to the selected starting temperature, and allow it to equilibrate at this temperature for at least 3 min. At the exact time set by the schedule, without injecting a sample, start the column temperature program.

11.1.3 Acquire the data in area slice mode (see 6.2.2), recording the area slices for each time interval from the start of the run until the end of the run. It is essential that all measurements be on the same time basis for the blank and sample runs.

11.1.4 Perform a blank analysis at least once each day analyses are performed.

NOTE 1—A completely satisfactory baseline is difficult to obtain when compensation for column bleed is attempted with matched dual columns and detectors. In actual practice, the best compensation can be obtained by directly subtracting the area profile of the blank run derived from a single column.

NOTE 2—Some commercially available gas chromatographs have the capability to make baseline corrections (from a stored blank analysis) directly on the detector signal. Further correction of area slices may not be required with such systems. However, if an electronic offset is added to the signal after baseline compensation, additional area slice correction may be required in the form of offset subtraction. Consult the specific instrumentation instructions to determine if an offset is applied to the signal.

11.2 Retention Time Versus Boiling Point Calibration:

11.2.1 Using the same conditions as for the blank run, and following the same rigorously standardized schedule (see 11.1), inject an appropriate aliquot of the calibration mixture (see 7.4) into the chromatograph. Record the data in such a manner that retention times and areas for each component are obtained (peak detection mode).

11.2.1.1 The volume of the calibration mixture injected must be selected to avoid distortion of any component peak shapes caused by overloading the sample capacity of the column. Distorted peaks will result in displacement of peak apexes (that is, erroneous retention times) and hence errors in boiling point determination. The column liquid phase loading has a direct bearing on acceptable sample size.

11.2.2 Plot the retention time of each peak versus the corresponding boiling point for that component, as shown in Fig. 2. Boiling points of n -paraffins are listed in Table 2. Tabulate these same data and save for later calculations.

11.2.3 The calibration curve should be essentially a linear plot of boiling point versus retention time. Since it is not practical to operate the column so as to completely eliminate curvature at the lower end of the curve, the calibration mixture must contain at least one n -paraffin with a boiling point equal to or lower than the IBP of the sample. Extrapolation of the curve at the upper end (to 538°C) is more accurate provided extrapolation is not made outside the temperature-programmed portion of the run. However, for best accuracy, calibration points should bracket the boiling range to be measured at both low and high ends. If normal paraffins can be unambiguously identified in the sample, these retention times may be used for calibration.

11.2.4 Perform a boiling point-retention time calibration at least once each day analyses are performed.

11.3 Sample Preparation:


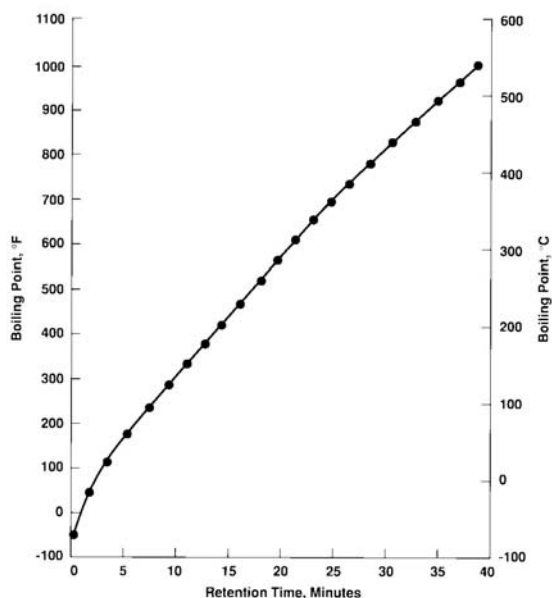

D 5307 – 97 (2002)^{e1}


FIG. 2 Typical Calibration Curve

TABLE 2 Boiling Points of Normal Paraffins^A

Carbon Number	BP, °C	BP, °F	Carbon Number	BP, °C	BP, °F
1	-162	-259	23	380	716
2	-89	-128	24	391	736
3	-42	-44	25	402	756
4	0	32	26	412	774
5	36	97	27	422	792
6	69	156	28	431	808
7	98	208	29	440	825
8	126	259	30	449	840
9	151	304	31	458	856
10	174	345	32	466	871
11	196	385	33	474	885
12	216	421	34	481	898
13	235	455	35	489	912
14	254	489	36	496	925
15	271	520	37	503	937
16	287	549	38	509	948
17	302	576	39	516	961
18	316	601	40	522	972
19	330	626			
20	344	651	41	528	982
			42	534	993
21	356	674	43	540	1004
22	369	695	44	545	1013

^ASee Footnote 7.

11.3.1 Store very light samples to between 0 and 5°C. Allow the unopened sample to remain within this temperature range for at least 4 h (preferably overnight) before opening.

11.3.2 Shake or stir the sample to ensure homogeneity and pour out a small portion (approximately 100 mL) for subsequent weighing and analysis.

11.3.3 Heavy, viscous crude may require warming as well as stirring to ensure homogeneity.

11.3.4 Since water is not measured by the FID, a portion of the sample must be dried before the sample can be weighed.

Add 2 to 3 g of drying agent, such as anhydrous calcium chloride, to a 50-mL vial and fill the vial about half full with sample. Cap the vial tightly and shake the vial vigorously. Allow the mixture to stand several minutes to allow the drying agent to settle out. By means of a disposable pipette, remove the dried oil layer for sample weighing and analysis.

11.3.5 Weigh at least 10 g of dried sample to the nearest 0.1 mg into a 25-mL vial.

11.3.6 Add approximately 1 g of internal standard mixture into the same vial. Determine the weight to the nearest 0.1 mg.

11.3.7 Dilute the mixture with an approximately equal volume of carbon disulfide.

11.3.8 Cap the vial tightly and shake the mixture vigorously for 3 min, or until the mixture is solubilized completely. Use this solution for the crude oil plus internal standard analysis (see 11.4.1).

11.3.9 In a second vial, dissolve approximately the same amount of dried sample as 11.3.5 with an approximately equal volume of carbon disulfide. Use this solution for the separate crude oil without internal standard analysis (see 11.4.4).

11.4 Sample Analysis:

11.4.1 Using the exact conditions that were used in the blank and calibration runs (see 11.1 and 11.2), and following the rigorously defined schedule (see 11.1), inject 1 µL of the diluted crude oil plus internal standard mixture into the chromatograph. Record the area slices of each time interval through the end of the run.

11.4.2 Continue the run until the retention time equivalent to a boiling point of 538°C (1000°F) is reached. Stop recording area slices under the chromatogram at this point.

11.4.3 To remove as much as possible of the heavy components remaining on the column, continue heating the column until the FID signal returns to baseline. The column temperature may be increased to speed this process.

11.4.4 Cool the column to the starting temperature. Use identical conditions as used in 11.4.1. Inject 1 µL of the crude oil sample without internal standard (see 11.3.9). Record the area slices of each time interval through the end of the run.

11.4.5 The sample plus internal standard analysis (see 11.4.1) and the sample only analysis (see 11.4.4) may be made in either order.

12. Calculation

12.1 Area Corrections:

12.1.1 Obtain corrected area slices for both runs (see 11.4.1 and 11.4.4) by subtracting the corresponding area slice of the blank run profile (see 11.1) from each. (See Note 2.)

12.1.2 Sum the corrected area slices for both runs to obtain the cumulative corrected area at the end of each time interval during the run.

12.2 Theoretical Total Area (Refer to Fig. 3):

12.2.1 Based on retention times from the calibration chromatogram (see 11.2.1), select a retention time that is 5% less than the retention time of *n*-C₁₄, and another that is 5% greater than the retention time of *n*-C₁₇. These times define a segment of the chromatogram that includes the internal standard peaks. Record the total area within this segment from the chromatogram of the crude oil plus internal standard mixture (see 11.4.1) (area *AIS* from Fig. 3(a)). Also record the total area of

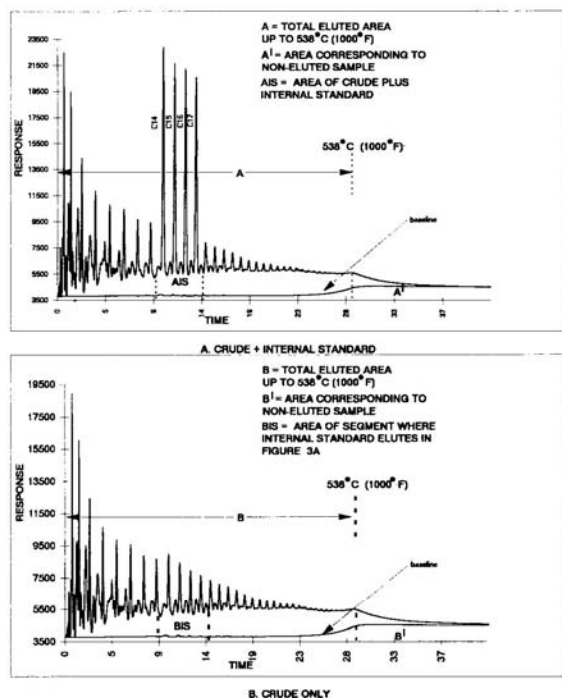
D 5307 – 97 (2002)^{e1}

FIG. 3 Typical Chromatograms

the same segment from the chromatogram obtained from the crude oil only chromatogram (see 11.4.4) (area *BIS* from Fig. 3(b)).

12.2.2 Record the total area of both chromatograms through the retention time equivalent to a boiling point of 538°C (1000°F).

12.2.3 Calculate the mass fraction (*W*) of the internal standard in the mixture of sample plus internal standard as follows:

$$W = I/(S + I) \quad (3)$$

where:

I = mass of internal standard, g, and

S = mass of sample, g.

12.2.4 Calculate the ratio of areas (*r*) outside the internal standard segment and through the retention time equivalent to a boiling point of 538°C (1000°F) of the crude oil only chromatogram to the chromatogram from the mixture of internal standard plus crude as follows:

$$r = (B - BIS)/(A - AIS) \quad (4)$$

where:

A = total area through 538°C (1000°F) of the crude plus internal standard mixture chromatogram,

AIS = total area of the internal standard segment of the crude plus internal standard mixture chromatogram,

B = total area through 538°C (1000°F) of the crude oil only chromatogram, and

BIS = total area of the internal standard segment of the crude oil only chromatogram.

12.2.5 Calculate the theoretical total area (*T*) for the crude oil only chromatogram (Area *B* + *B'*, Fig. 3(b)) as follows:

$$T = [(AIS \times r) - BIS][(1 - W)/W] \quad (5)$$

where:

AIS = total area of the internal standard segment of the chromatogram of the sample plus internal standard mixture,

BIS = total area of the internal standard segment of the crude oil only chromatogram,

r = the ratio of areas outside the internal standard segment through 538°C (1000°F) for both chromatograms (see Eq 4), and

W = the mass fraction of internal standard in the mixture of crude sample plus internal standard (see Eq 3).

12.2.6 Calculate the percent residue (*RES*) above 538°C (1000°F) as follows:

$$RES = 100 - (B/T \times 100) \quad (6)$$

where:

B = total area through 538°C (1000°F) of the crude only chromatogram, and

T = theoretical total area of the crude oil only chromatogram (see Eq 5).

12.3 Calculation of Boiling Point Distribution:

12.3.1 Record the time at which the cumulative area at the beginning of the crude only chromatogram is equal to 0.5 % of the theoretical total area (*T*, From Eq 5). The temperature equivalent to this time is the IBP of the sample.

12.3.2 Multiply the corrected cumulative area at the end of each time interval by 100 and divide by the theoretical total area (*T* from Eq 5). This gives the percent of sample recovered at the end of each time interval.

12.3.3 Tabulate, in pairs, the cumulative percent recovered and the retention time at the end of each time interval.

12.3.4 Using linear interpolation where necessary, determine the time associated with each percent between 1 % and the percent eluted at the time equivalent to 538°C (1000°F).

12.3.5 For each 1 % and its associated retention time, determine the corresponding temperature from the table of boiling point-retention time calibration data (see 11.2.2).

13. Report

13.1 Report the following information:

13.1.1 The temperature to the nearest 0.5°C (1°F) at the IBP and at 1 % intervals, and


13.1.2 The total residue above 538°C to the nearest 0.1 %.

14. Precision and Bias ⁵

14.1 The precision of this test method as determined by statistical examination of interlaboratory results is as follows:⁶

⁵ This precision was obtained from an interlaboratory cooperative study by eight laboratories on five samples. The results of this study have been filed at ASTM headquarters. Request RR:D02-1295.

⁶ API Project 44, October 31, 1972.


D 5307 – 97 (2002)^{e1}

14.1.1 *Repeatability*—The difference between two successive test results, obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material would, in the long run, and in the normal and correct operation of the test method, exceed the values shown in Table 3 only in 1 case in 20.

14.1.2 *Reproducibility*—The difference between two single independent results obtained by different operators working in different laboratories on identical test material would, in the

long run, and in the normal and correct operation of the test method, exceed the values shown in Table 3 only 1 case in 20.

NOTE 3—Samples included in the study had residues ranging from about 3 to 30 %. Samples with residues outside this range may have different precision.

14.2 *Bias*—The procedure in this test method for determining the boiling range distribution of crude petroleum by gas chromatography has no bias because the boiling range distribution can only be defined in terms of a test method.

14.2.1 A rigorous, theoretical definition of the boiling range distribution of crude petroleum is not possible due to the complexity of the mixture as well as the unquantifiable interactions among the components (for example, azeotropic behavior). Any other means used to define the distribution would require the use of a physical process such as a conventional distillation or gas chromatographic characterization. This would therefore result in a method-dependent definition and would not constitute a true value from which bias can be calculated.

15. Keywords

15.1 crude oil; gas chromatography; petroleum; simulated distillation

TABLE 3 Repeatability and Reproducibility

% Off	Repeatability, °C	Reproducibility, ^a °C
IBP	3.7	10.6
5	4.7	14.8
10	6.9	11.3
20	6.8	15.4
30	7.6	20.4
40	9.3	24.6
50	10.6	30.3
60	11.8	25.9
70	17.6	39.2
80	24.8	38.8
85	18.8	38.8
90	20.7	44.9
Residue	2.6 Mass %	8.1 Mass%

APPENDIX

(Nonmandatory Information)

X1. AGREEMENT WITH CONVENTIONAL DISTILLATION

X1.1 Test Method D 2892 is the standard for conventional distillation of crude petroleum.

X1.2 Results from this test method have been compared to Test Method D 2892 results by several laboratories.^{7,8,9,10} Test

Method D 2892 has difficulty in establishing the IBP and light portion of the crude oil, and the distillation must be terminated at a maximum temperature of 400°C to prevent cracking of the sample.

X1.3 Footnote 9 is particularly significant because it shows a direct comparison of results by this test method and Test Method D 2892, obtained from round-robin testing of both methods. Data from five laboratories are included.

⁷ McTaggart, N. G., Glaysher, P., and Harding, A. F., *ASTM STP 577*, ASTM, 1973, p. 81.

⁸ Green, L. E., "Chromatograph Gives Boiling Point," *Hydrocarbon Processing*, May 1976, p. 205.

⁹ Worman, J. C., and Green, L. E., *Anal. Chem.*, Vol 37, 1965, p. 1620.

¹⁰ Ceballo, C. D. et al. *Rev. Téc. INTEVEP*, 7(1), 1987, pp. 81–83.

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

ANEXO D

PROCEDIMIENTO DE SEPARACIÓN DE CRUDOS POR HPLC EN LOS LABORATORIOS DE GEOQUÍMICA

Este procedimiento está dirigido al personal del laboratorio de Análisis Petrofísicos de PDVSA Intevep y aplica para separación de una muestra de crudo y/o extractos de rocas en sus diferentes grupos constituyentes: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos a partir de una muestra de maltenos, empleando la técnica de Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC). El resultado de este procedimiento aplica para realizar estudios en el área de exploración, producción y caracterización de Yacimientos.

Es una técnica que se utiliza para el aislamiento purificación y/o separación de compuestos y consta básicamente de una bomba, un controlador de eventos, columnas, válvulas y detectores. La muestra eluye a una presión determinada. En la separación de compuestos el nivel de eficiencia está principalmente determinado por la selección de la fase estacionaria y la fase móvil. En los laboratorios de Geoquímica se utiliza esta herramienta para separar los maltenos de crudos y extractos en sus fracciones constituyentes (saturados, aromáticos y resinas) ya que estos compuestos tienen diferente rata de migración en un relleno determinado (Silica Gel) con una fase móvil definida (n-hexano).

La muestra es inyectada en la fase móvil; ambas son transportadas a través de la columna, los componentes de la solución migran según interacciones no covalentes de los compuestos con la columna. Las interacciones químicas de la fase móvil, la muestra y la fase estacionaria determinan el grado de migración y separación de los componentes contenidos en la muestra.

La Columna

Está constituida por el soporte sólido o relleno sobre la cual la fase móvil fluye continuamente. En los laboratorios de Geoquímica se utiliza Silica Gel, por lo que existe una interacción Líquido-Sólido donde los compuestos son adsorbidos según su polaridad: los compuestos más polares tienen un mayor tiempo de retención, es decir, eluyen menos rápido desde la columna.

Los componentes de una porción de muestra de maltenos disuelta en la fase móvil (hexano) e introducida en la columna rellena con la fase estacionaria (silica gel) se distribuyen entre las dos fases. Al bajar por la columna, la fase móvil lleva los componentes de la muestra. de igual modo que en el proceso de extracción a contracorriente. Los compuestos con relaciones de partición que favorecen la retención en la fase estacionaria se mueven más lentamente con el paso de la fase móvil; los que son retenidos menos fuertemente se desplazan con mayor rapidez por la columna. Teóricamente, los distintos componentes de la mezcla se separan en bandas situadas a lo largo de la columna. El aislamiento puede lograrse haciendo pasar suficiente fase móvil por la columna para hacer que estas distintas bandas sobrepasen el extremo para ser recogidas.

Fase Estacionaria

Está constituida por el soporte sólido o relleno de la columna sobre la cual la fase móvil fluye continuamente. En los laboratorios de Geoquímica se utiliza Silica Gel, por lo que existe una interacción Líquido-Sólido donde los compuestos son adsorbidos según su polaridad: los compuestos más polares tienen un mayor tiempo de retención, es decir, eluyen menos rápido desde la columna.

Controlador de Eventos

Es un sistema que controla el gradiente de eluyente, rata de flujo, eventos externos, además proporciona terminales de conexión y puertos de comunicación para operación y control de dispositivos externos, tales como detectores y sistemas de datos.

Bomba para Solvente

Consiste en una bomba con un volumen de 225 ml en el cabezal, una válvula que reúne los eluyentes a esparcir, una válvula que reúne las proporciones del eluyente, un inyector manual y una válvula de ventilación. Contiene los componentes requeridos para mezclar y distribuir eluyentes desde las botellas que los contiene hasta el inyector y columnas. Se denomina cuaternaria debido a que se puede trabajar con cuatro eluyentes.

Columnas

Son dispositivos cilíndricos de vidrio rellenos de un empaque pequeño (40 micrones) de sílica gel y/o alúmina, poseen en los extremos roscas para poder ser instaladas en el sistema. El equipo de separación SAR contiene básicamente tres (3) columnas:

1. Pre-Columna

Es de aproximadamente 205 cm, está conectada a la válvula 3 y la columna de separación, su objetivo es retener a las resinas presentes en la muestra de maltenos.

2. Columna de Separación

Es de aproximadamente 10.1m, está conectada a la válvula 3 (V₃) y al detector de índice de refracción, su función es separar los saturados de los aromáticos, bajo el principio de polaridad, ya que el empaque es polar al igual que los aromáticos, mientras que los saturados son no polares.

3. Columna de Seguridad (Post-Columna)

Es de aproximadamente 105 cm, está conectada a la válvula 4, su objetivo es retener los monoaromáticos que puedan coeluir con los saturados.

Detectores

Son componentes que emiten una respuesta debido a la elución de una muestra compuesta y subsecuentemente registra un pico cuya altura y ancho puede ser ajustado y en la mayoría de los casos, los parámetros de detección y sensibilidad pueden ser controlados. En los laboratorios de Geoquímica se utilizan 2 tipos de detectores: Detector de Índice de Refracción y Detector de Absorbancia.

Detector de Índice de Refracción

Este detector mide la habilidad de las moléculas de la muestra para refractar la luz. Esta capacidad de cada molécula o compuesto es denominada Índice de Refracción. La Luz pasa a través de una celda de flujo bimodular a un fotodetector. Un canal de la celda de flujo dirige el paso de la fase móvil a través de la columna y otra dirige sólo la fase móvil. La detección ocurre cuando la luz es desviada debido a la elución de las muestras desde la columna, y la el valor de la lectura es la disparidad entre los dos canales.

Detector de Absorbancia

Determina la presencia de los hidrocarburos aromáticos en la muestra. Se basa en la habilidad de estos compuestos para absorber la luz ultravioleta, responden a la energía radiante mediante la producción de una señal eléctrica que se registra en el

monitor del equipo. La longitud de onda a la cual se detectan los aromáticos es de 254 A.

Registrador

Consiste en un sistema de impresión que registra la señal proveniente de los detectores; por medio de éste se puede verificar si la separación se está llevando a cabo adecuadamente.

ANEXO E

Anexo E

Metodología aplicada en los laboratorios de recuperación térmica para determinación del % de fracción pesada:

- Lavar el material de vidrio a utilizar en el análisis con solvente para remover cualquier contaminante ó residuo del petróleo.
- Lavar o elimina el solvente con agua caliente y jabón.
- Depurar con agua destilada para disminuir el contenido de minerales que puedan afectar el peso de los sistemas.
- Secar el material de vidrio en horno a 60 °c por 2 horas para eliminar el agua.
- Dejar enfriar a temperatura ambiente los sistemas por 6 horas.
- Identificar los sistemas (plato, copa y filtro miliporo) en orden numérico junto con los beckers que contendrán la mezcla crudo y heptano.
- Pesar y anotar los sistemas y los beckers y verificar si el peso no varia en un intervalo de tiempo muy corto (5 min).
- Tomar una cantidad de muestra a analizar aproximada de 1 gramo pesar y anotar en el beckers (previamente identetificado y pesado)
- Agregar a la muestra en el becker 75 cc de Heptano.



- Mezclar por vía ultrasonido ó dejar en reposo durante 6 horas hasta que hallan precipitado los asfáltenos.
- Realizar el montaje de los del sistema de filtrado, Bomba de vacío, Kitasato, base de copa y pinza.
- Antes de filtrar agitar por ultrasonido para suspender las fracciones pesadas que quedaron en el fondo.
- Armar el sistema de filtrado y verter el contenido del becker correspondiente al sistema, lavando con una piceta con heptano los residuos del becker.
- Encender la bomba de vacío hasta filtrar todo el contenido.
- Mojar con la piceta de heptano el filtro miliporo antes de desmontar para evitar que las partículas de fracción pesada se pierdan ó dispersen al mover.
- Apagar la bomba de vacío y desmontar con mucho cuidado el sistema.
- Colocar en el horno para secar a 60 °C por 6 horas hasta evaporar todo el heptano.
- Dejar enfriar a temperatura ambiente y pesar.
- Comparar el peso de la muestra con el peso del residuo atrapado en el sistema de filtrado y utilizar la ecuación siguiente
- % F.P = $\frac{\text{Peso Sistema inicial} - \text{Peso Sistema Final}}{PM}$

$$\%F.P. = \frac{(PSi - PSf)}{PM} * 100$$





Recomendaciones:

- Utilizar guantes quirúrgicos de látex para evitar el contacto con las manos.
- Utilizar balanzas con precisión del orden de $1 * 10^{-4}$ gr.
- Verificar si la medida en micrones del papel de filtro es el mismo para todas las muestras a comparar.
- Comprobar si el sistema de aire acondicionado, la temperatura ambiente, la humedad relativa u otro factor pueda alterar el peso de los sistemas y por ende los resultados.
- Los sistemas se pueden lavar con una solución sulfocrómica si se sospecha de algún efecto desfavorable en el uso de solventes.
- Se deben cubrir todo material de vidrio para impedir que el polvo u otras impurezas afecten el peso de todo material de vidrio a utilizar.

Nota: Este método es utilizado por su precisión y tiempo de generación de resultados.

ANEXO F

Anton Paar

DMA 35N

DMA 35N

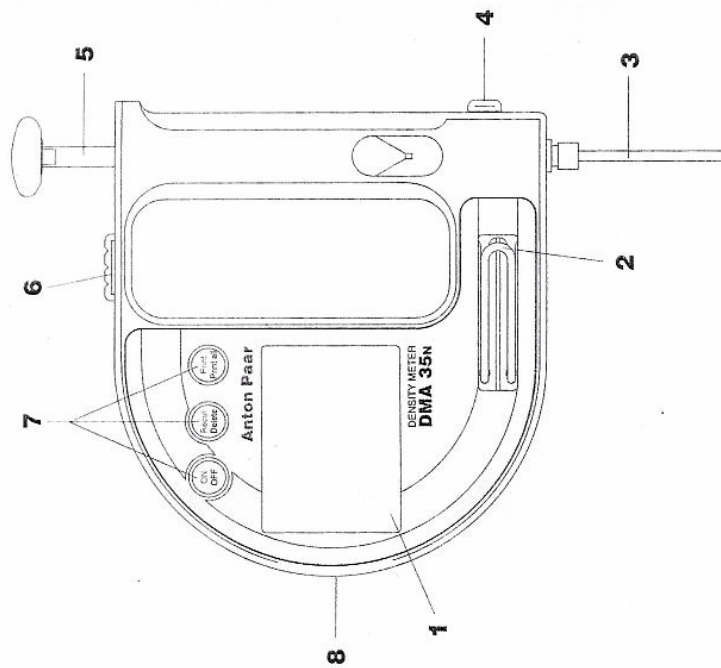
Portable
Density/Specific Gravity/
Concentration Meter

**Instruction Handbook
Betriebsanleitung**



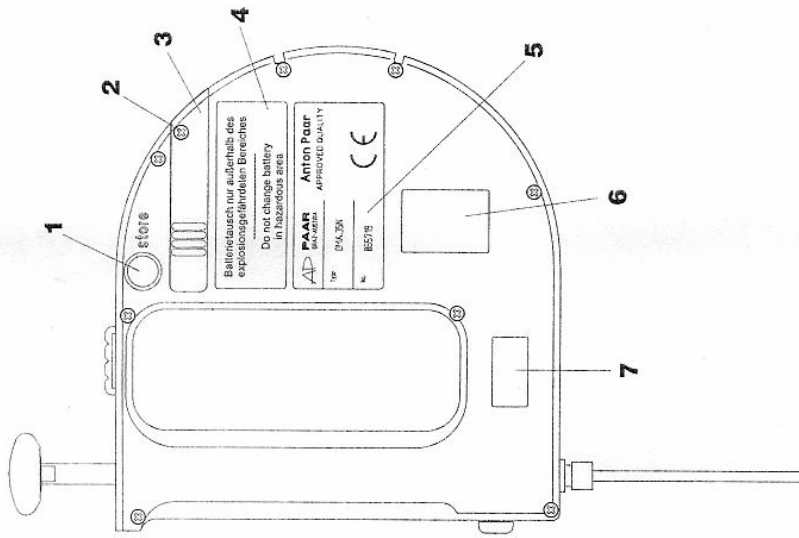
5. Functional Description

5.1 Front View



- 1 Display
- 2 Measuring cell
- 3 Filling tube
- 4 Screw plug
- 5 Built-in pump
- 6 Pump lock
- 7 Operating keys
- 8 Infrared interface connection

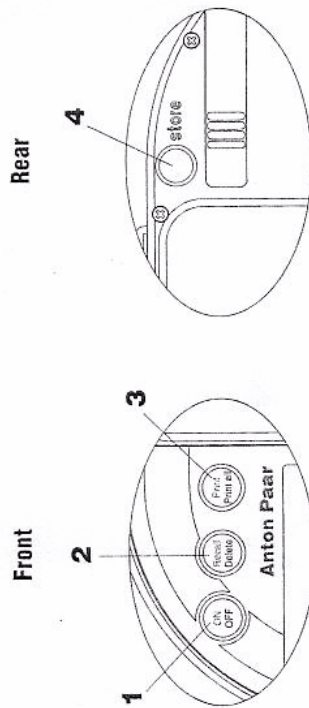
5.2 Rear View



- 1 Data storage key
- 2 Screw for battery cover
- 3 Battery cover
- 4 Warning plate
- 5 Type plate
- 6 DKD calibration number and classification
- 7 Infrared interface connection

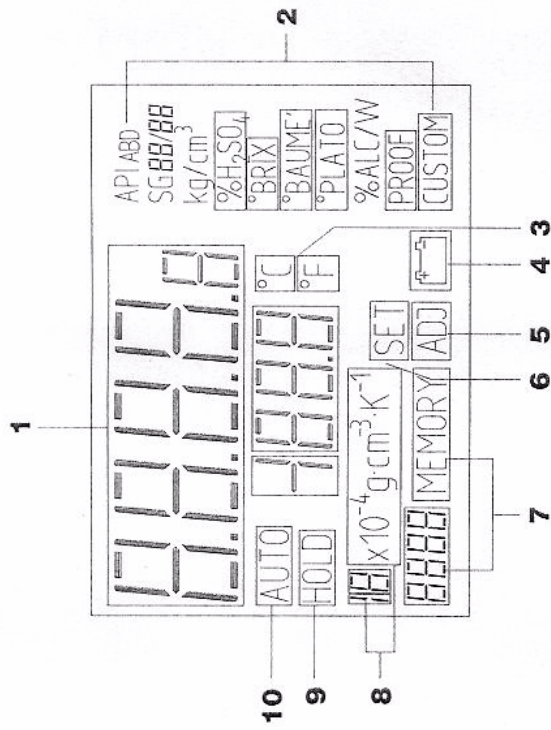
5.3 Keys

- All keys have multiple functionality.
- A short push of a key activates its primary function.
- A long push of a key activates its secondary function.
- Further functions can be activated by pushing 2 keys simultaneously.



- 1 "ON/OFF" key to switch the instrument on and off.
- 2 "Recall/Delete" key to recall or delete results stored in the memory.
- 3 "Print/Print all" key to transfer data to a printer or PC.
- 4 "store" key to store results in the memory.

5.4 The Display

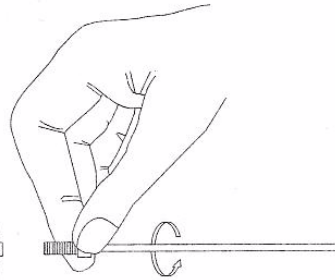
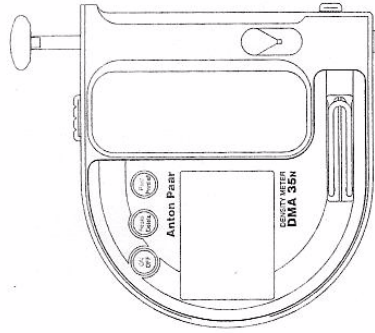


- 1 Measuring value
- 2 Units and custom functions
- 3 Temperature display °C/°F
- 4 Low battery indicator
- 5 Readjustment mode
- 6 Set mode
- 7 Consecutive number for values in memory
- 8 Temperature coefficient
- 9 Display frozen during storage procedure
- 10 Automatic data storage

6. Operating the DMA 35^N

6.1 Connecting the Filling Tube

- Screw in the filling tube clockwise by hand until some resistance against turning can be felt.
- Do not use any tools to prevent damage of the thread.



6.2 Turning On the Instrument

- Push the "ON/OFF" key for at least 2 seconds.
- The instrument performs a short self-test procedure, all required segments of the display will light up.
- Subsequently, the °C (or °F) will start flashing, indicating that the instrument is in the measuring mode.

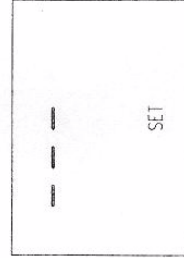
6.3 Turning Off the Instrument

- Push the "ON/OFF" key until "OFF" appears on the display, then release the key.
- The DMA 35^N is automatically switched off if no key is pushed for 15 minutes.

7. Units and Custom Functions

7.1 Activating a Unit or Custom Function

- Pushing the "ON/OFF" and "store" keys simultaneously activates the "SET" mode. Display:



Hint:

All stored results are deleted from the memory if the "SET" mode is activated.

- A long push of the "store" key activates the selection of temperature unit (°C/°F).
 - Toggle between °F and °C with a short push of the "store" key.
 - Store your selection and move further to activate density or a density-related custom function by a long push of the "store" key.
- Move through the list of choices by pushing the "store" key shortly.

- To activate the displayed function give the "store" key a long push.
- The instrument is automatically switched off, and after turning it on again the selected density or density-related function will be displayed.

7.2 Description of Units and Custom Functions

API ABD

Display of the API number for product group A, B or D, referred to reference temperature 15 °C or 60 °F.
 Product group A: Crude oil
 Product group B: Fuel
 Product group D: Lubricants

API ABD

SG 15/15 or 60/60
 Display of the Specific Gravity for product group A, B or D, referred to reference temperature 15 °C or 60 °F.
 Product group A: Crude oil
 Product group B: Fuel
 Product group D: Lubricants

API ABD

g/cm³
 Display of the Density in g/cm³ for product group A, B or D, referred to reference temperature 15 °C or 60 °F.
 Product group A: Crude oil
 Product group B: Fuel
 Product group D: Lubricants

API ABD

kg/m³
 Display of the Density in kg/m³ for product group A, B or D, referred to reference temperature 15 °C or 60 °F.
 Product group A: Crude oil
 Product group B: Fuel
 Product group D: Lubricants

SG

- Specific gravity or relative density is the density of the sample (at selected reference temperature) divided by density of water (at selected reference temperature).

- The influence of sample temperature is compensated using the temperature coefficient (g·cm⁻³·K⁻¹).
 Examples for temperature coefficients of common samples at 20 °C:

- Most aqueous solutions 0 to 20 % 3x10⁻⁴
- Most aqueous solutions 10 to 50 % 5x10⁻⁴
- Many organic liquids 10x10⁻⁴
- The temperature coefficient can be calculated according to the formula:

$$\text{Temperature coefficient} = - \frac{P_1 - P_2}{t_1 - t_2}$$

P_1 ... density at temperature t_1
 P_2 ... density at temperature t_2

- The reference temperatures (for example 20/04) and the temperature coefficient (g·cm⁻³·K⁻¹) have to be entered.
- The reference temperatures are entered in the unit selected (°C or °F), the temperature coefficient always has to be entered in the unit g·cm⁻³·K⁻¹.
- If SG t1/t2 is displayed in the "SET" mode, give the "store" key a long push. Now each of the four digits of the temperatures can be subsequently set using short pushes of the "store" key. Store each setting with a long push, this brings you to the next digit.
- After setting the 2 reference temperatures, the temperature coefficient can be set (from 0 to 19x10⁻⁴). A short push of the "store" key increases the digit, a long push stores the selected number. Then the instrument switches off automatically.

g/cm³ or kg/m³

Measurement of true density in g/cm³ or kg/m³ at displayed measuring temperature.

%H₂SO₄

Display of concentration of sulfuric acid (battery acid) in % by weight at 20 °C derived from density at measuring temperature.

°BRIX

Display of Brix degrees (sucrose concentration in % by weight) at 20 °C derived from density at measuring temperature.

°BAUMÉ

- Display of Baume degrees. After storing the setting with a long push of the "store" key, the temperature coefficient can be set.
- Set the correct temperature coefficient (from 0 to 19×10^{-4}) according to the following procedure:
 - A short push of the "store" key increases the digit.
 - A long push stores the selected number.
 - Then the instrument switches off automatically.

°PLATO

Display of Plato degrees at 20 °C derived from density at measuring temperature.

%ALC/W, %ALC/V

- Display of alcohol concentration of ethanol/water mixtures in % by weight or by volume at 20 °C derived from density at measuring temperature.
- Switch from % by volume (V) to % by weight (W) using a short push of the "store" key.

PROOF

Display of Proof degrees at 60 °F derived from density at measuring temperature.

CUSTOM

A custom-tailored polynomial function can be stored. Please contact your local Anton Paar distributor.

PEr

Displays the period value of the measuring cell.

rES

Displays a value for the factory adjustment.

8. Measurement

Note:

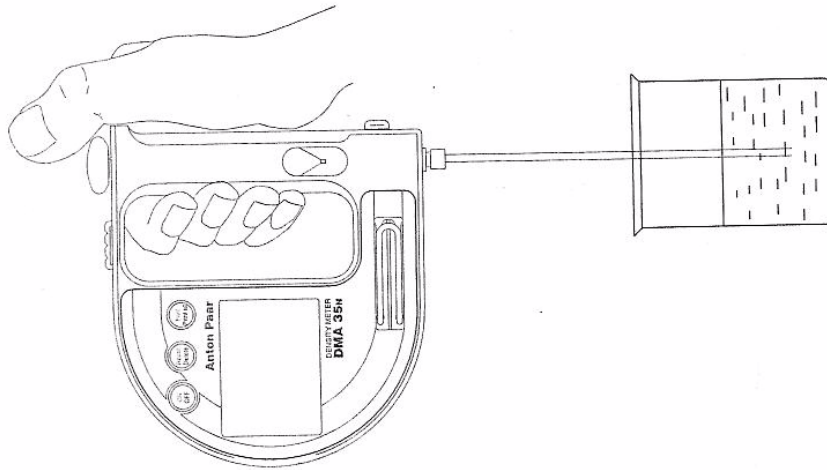
- Before any measurements are performed, check the resistance of all materials in contact with the sample
- Materials in contact with the sample are:
 - PTFE (pump piston, filling tube)
 - Borosilicate glass (measuring cell, pump cylinder)
- Before performing any measurements, prepare suitable cleaning agents or solvents.

Hints:

- The sample has to be filled into the measuring cell free of any bubbles. Bubbles seriously interfere with the measurement.
- Possible sources of bubbles are:
 - Leakage at the connection of the filling tube or the screw plug.
 - Gas bubbles contained in the sample
- The measuring cell has to be completely filled.
- Carefully clean the measuring cell after each series of measurements to avoid deposit of coatings.
- The displayed temperature value is flashing as long as the temperature of the filled sample exceeds the temperature specification of the DMA 35v (0 to 40 °C). Measuring results will be displayed, but it is recommended to wait until the temperature display stops flashing.
- The flashing temperature unit (°C or °F) indicates the proper functioning of the instrument.

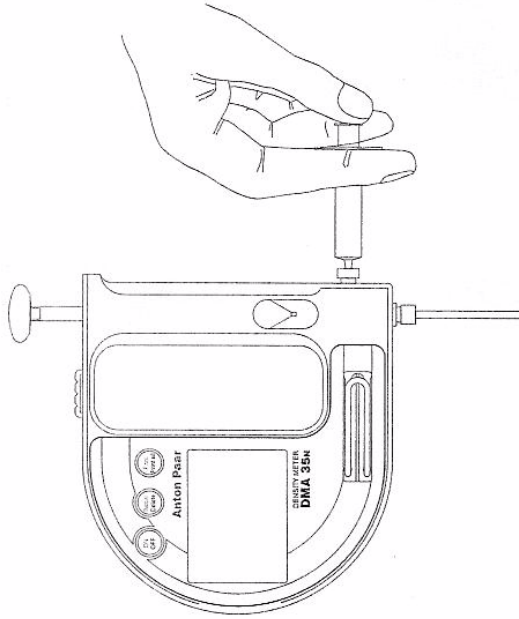
8.1 Filling with the Built-in Pump

1. Push down the lever of the pump.
2. Submerge the filling tube in the sample.
3. Slowly release the pump lever.



8.2 Filling with the Plastic Syringe

1. Remove the screw plug using a coin.
2. Screw in the adapter Luer 1/4" UNF (see chapter 4).
3. Fill the sample into the measuring cell using the syringe.



Hint:

Do not remove the pump when filling with a syringe, the pump is necessary to seal the filling system.

8.3 Storage of Measuring Results

Hints:

- No storage is possible if the "low battery" sign appears on the display.
- Activating the "SET" mode deletes all stored results.

Anton Paar



**Paar
Physica**

Certificate of Compliance

The instrument

DMA 35N

was inspected, tested and accepted in accordance to our quality system and the applicable specifications.

The following tests have been performed:

- Optical check of electronic boards, wiring system and surface finish.
- Functional test of the instrument, including display and keyboard, pipette-style pump, automatic "power off" and acoustic signal.
- Test of RS232 infrared interface
- Measurements: Adjustment with air at 20 °C and distilled water at 5 °C - 20 °C - 40 °C.
- Check with distilled water and n-heptane at different temperatures.
- Check of all labels.

Inspector

Fh

13.08.1998

Anton Paar GmbH, Kärntner Straße 322
A-8054 GRAZ, AUSTRIA - EUROPE
Phone +43/316/257-0 Fax +43/316/257-257

Instruments for : density/concentration
rheology/colloid science
sample decomposition
X-ray structure analysis
microhardness testing
temperature
medicine/biology
fibre testing/paper industry

Kärntner Straße 322 A-8054 G R A Z	DMA 35N	Dat.: 14.02.2000
	FINAL INSPECTION	Nr.: B46AF01-B

Cat.No.: 75403

Software-Version: 2014

S/N: 444743

FUNCTIONAL TEST

Display	OK	Pipette-Style Pump	OK
Keyboard	OK	RS 232 Infrared Interface	OK
Memory Button	OK	Acoustic Signal	OK

Optical	OK		
---------	----	--	--

PRINTOUT

Distilled water at 35 °C to 40 °C :	<table border="1"> <thead> <tr> <th>f</th> <th>T [C]</th> <th>Dens. [g/cm3]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>40.6</td> <td>0.9923</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>21.0</td> <td>0.9983</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>12.4</td> <td>0.9996</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>25.8</td> <td>0.9916</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>26.2</td> <td>0.9789</td> </tr> </tbody> </table>	f	T [C]	Dens. [g/cm3]	1	40.6	0.9923	2	21.0	0.9983	3	12.4	0.9996	4	25.8	0.9916	5	26.2	0.9789
f		T [C]	Dens. [g/cm3]																
1		40.6	0.9923																
2		21.0	0.9983																
3		12.4	0.9996																
4	25.8	0.9916																	
5	26.2	0.9789																	
Distilled water at 20 °C to 25 °C :																			
Distilled water at 05 °C to 15 °C :																			
Air at room temperature :																			
N-Heptane at room temperature :																			

Labels:

Type plate	OK	Approved Quality	OK
CE - plate	OK		

Remark:
Date: <u>18.09.00</u> Controller: <u>[Signature]</u>

ANEXO G

Ensayo ①

PDVSA
0400NORMA VENEZOLANA
CRUDOS Y PRODUCTOS AFINES
DETERMINACION DE METALES POR
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA
DE LLAMAANTEPROYECTO
1A
COVENIN
2044 (R)

1 OBJETO

1.1 Esta Norma Venezolana especifica la determinación en petróleo crudo, fracciones de craqueo, residuales, destilados y productos del petróleo, tales como aceites, lubricantes, de los siguientes metales:

Aluminio	Magnesio
Antimonio	Manganeso
Cadmio	Molibdeno
Calcio	Níquel
Cobalto	Plomo
Cobre	Sodio
Hierro	Titanio
Litio	Vanadio

1.2 El intervalo aplicable y las interferencias de cada metal en la muestra, se presentan en sus respectivas tablas. Se pueden determinar concentraciones menores ajustando el peso de la muestra, las diluciones o las condiciones instrumentales.

2 REFERENCIAS NORMATIVAS

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Venezolana. Las ediciones indicadas estaban en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda norma está sujeta a revisión, se recomienda a aquéllos que realicen acuerdos con base en ellas, que analicen la conveniencia de usar las ediciones más recientes de las normas citadas seguidamente.

COVENIN 3009-93 Especificaciones de agua para reactivo.

COVENIN 950-90 Petróleo crudo y sus derivados. Muestreo manual.

3 RESUMEN

3.1 El método empleado para el tratamiento de la muestra, varía según se determinen los elementos volátiles o no volátiles.

3.2 Para la determinación de elementos no volátiles, el método implica la combustión de la muestra en una crisol de zirconio o de cuarzo, la calcinación de las cenizas a 600°C durante 2 h y la posterior disolución del residuo en

ácido nítrico o mezcla de ácido nítrico con ácido clorhídrico. La solución resultante es enrasada con agua y se introduce en la llama de un espectrofotómetro de absorción atómica, el cual es calibrado previamente con soluciones patrones. La lectura de la absorbancia en la solución de la muestra, se utiliza para calcular la concentración del metal en la muestra original.

3.3 Para la determinación de elementos volátiles, el método consiste en una digestión ácida, en la cual la muestra es oxidada con ácido sulfúrico y ácido nítrico usando un sistema de reflujo. El proceso de ataque ácido es repetido varias veces hasta obtener una solución transparente. La solución final es enrasada con agua y la concentración del metal en la muestra es calculada como se describió anteriormente.

4 REACTIVOS Y MATERIALES

4.1 Reactivos

4.1.1 Pureza de los reactivos y del agua. Todos los productos químicos deben ser de grado analítico. El agua utilizada debe ser desionizada o del tipo 1 como se indica en la Norma Venezolana COVENIN 3009.

4.1.2 Acido p-toluen sulfónico (ATPS) o ácido dodecil benceno sulfónico (ADBS).

4.1.3 Acido nítrico, (HNO₃) concentrado (d.r. 1,40 g/ml).

4.1.4 Acido sulfúrico, (H₂SO₄) concentrado (d.r. 1,84 g/ml).

4.1.5 Acido clorhídrico, (HCl) concentrado (d.r. 1,18 g/ml).

4.1.6 Gases: acetileno, óxido nitroso y aire.

4.1.7 Peróxido de hidrógeno, (H₂O₂) (36% v, d.r. 1,13 g/ml).

4.1.8 Supresores de interferencia. Se preparan soluciones en las concentraciones requeridas usando productos químicamente puros. El supresor de interferencia requerido para cada metal se indica en las tablas, así como también las instrucciones para la preparación.

4.1.9 Soluciones patrón de 1000 ppm. Las soluciones patrones para los metales que se están determinando, se pueden preparar de acuerdo a las instrucciones que aparecen en la tablas o pueden obtenerse certificadas en el mercado.

4.1.10 Soluciones patrones de calibración. En balones volumétricos de 100 ml, se añaden alicuotas apropiadas de las soluciones patrones de 1000 ppm (véase nota 1), para cubrir el intervalo de concentración dado en la tabla correspondiente a cada metal que se esté determinando. Se deben preparar por lo menos cuatro patrones de calibración, más un blanco reactivo. Antes de diluir a la marca de aforo del balón, se debe agregar la concentración de supresor de interferencia, si se requiere (véase nota 2).

NOTA 1 Para algunos metales es conveniente preparar los patrones de calibración a partir de una solución patrón de concentración menor a 1000 ppm, con el objeto de reducir los errores de dilución. En tales casos se puede preparar una solución patrón de 100 ppm, tomando una alicuota de 10 mL de la solución de 1000 ppm y diluyendo esta a 100 mL.

NOTA 2 Las soluciones patrones de calibración deben ser preparadas antes de su uso para evitar cambios significativos de concentración.

4.2 Materiales

4.2.1 Soporte universal, con triángulo de porcelana.

4.2.2 Crisol de zirconio o cuarzo, de 50 mL o más.

4.2.3 Balones aforados, de varias capacidades.

4.2.4 Pipetas Pasteur.

4.2.5 Balón de dos bocas, de 500 mL.

4.2.6 Embudo de adición, con unión de vidrio apropiada para el balón de dos bocas.

4.2.7 Refrigerante Friedrich, con unión de vidrio apropiada para el embudo de adición.

5 APARATOS

5.1 Espectrofotómetro de absorción atómica, Con lámparas de cátodo hueco para los metales a ser medidos, cabezales de mecheros para llamas de óxido nítrico/acetileno y aire/acetileno y con un sistema adecuado de medición ya sea en absorbancia o en concentración.

5.2 Balanza analítica, con apreciación de 0,1 mg.

5.3 Mufla, capaz de mantener una temperatura de 600°C.

5.4 Mechero.

5.5 Termómetro, que permita medir temperaturas hasta de 200°C con precisión $\pm 0,1^\circ\text{C}$, con unión de vidrio apropiada para el balón de dos bocas.

5.6 Reóstato, para regular el voltaje que alimenta la manta de calentamiento.

5.7 Manta de calentamiento, para balón de dos bocas de 500 mL.

5.8 Plancha de calentamiento, con agitación magnética.

6. PREPARACION DE LA MUESTRA

6.1 Se toman las muestras según la Norma Venezolana COVENIN 950.

6.2 Todo el material de vidrio a utilizarse debe limpiarse cuidadosamente con una solución de ácido nítrico y agua en proporción 1:1, preferiblemente caliente. Luego se lava con abundante agua desionizada.

6.3 Tratamiento de la muestra para la determinación de elementos no volátiles: Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Na, Ti y V.

6.3.1 El crisol de zirconio (véase nota 3) o cuarzo debe ser cuidadosamente lavado con una solución de ácido nítrico y agua en una proporción 1:10. La solución ácida debe cubrir hasta la mitad del crisol. Se tapa y se calienta en una plancha hasta ebullición. Se desecha la solución ácida y se repite la operación tres veces. Se enjuaga con abundante agua desionizada y se seca.

NOTA 3. No se debe usar crisoles de zirconio que presenten en su interior incrustaciones

blancas o pardas ya que éstas podrían ser fuentes de contaminación.

6.3.2 Se pesan 10 g a 15 g de muestra (véase nota 4) en un crisol de zirconio o de cuarzo. Si se va a determinar vanadio o níquel se agrega una cantidad de APTS o ADBS (véase nota 5) equivalente al 10% del peso de la muestra. Se calienta la mezcla en una plancha y se agita hasta homogeneizar.

NOTA 4 Si se desea ampliar los límites inferiores de concentración del método, se pueden quemar muestras mayores. Se recomienda que la combustión se haga en incrementos de 10 g. No es necesario destruir totalmente la materia orgánica antes de añadir incrementos adicionales de muestra y ácido.

NOTA 5 Para la determinación de hierro y sodio, se recomienda evitar el uso de APTS o ADBS, ya que pueden contener trazas de estos elementos, siendo así fuente de contaminación.

6.3.3 Seguidamente se calienta suavemente en un mechero, por los lados del crisol, hasta que la muestra entre en combustión. Se realiza el calentamiento ocasionalmente con el mechero. Al finalizar la combustión, se calienta el crisol por su base y en forma continua.

6.3.4 Se introduce la muestra en la mufla a 600°C desde 2 h a un máximo de 4 h, hasta observar un residuo claro o ligeramente pardo. En caso de observarse la presencia de puntos negros o residuo oscuro, se humedece el residuo con ácido nítrico y se calienta a sequedad en una plancha y se introduce nuevamente a la mufla por 1 h.

6.3.5 Se retira cuidadosamente de la mufla, se deja enfriar y se agregan 1 mL de ácido nítrico concentrado y aproximadamente 5 mL de agua desionizada. Se tapa con vidrio de reloj y se calienta sobre la plancha para mantener un reflujo suave hasta disolución del residuo. Si este no se disuelve completamente, se agregan hasta 0,5 mL de ácido clorhídrico concentrado. Se deja enfriar y se lavan las paredes internas del crisol y la tapa con agua desionizada. Se trasvasa la solución a un balón aforado de 25 mL y se enrasa con agua desionizada. La solución obtenida debe ser preferiblemente conservada en recipientes de vidrio (véase nota 6) previamente tratados como se indica en 6.2.

NOTA 6 No se debe usar recipientes plásticos para almacenar soluciones, excepto en el caso de muestras en las que se efectúen determinaciones de sodio. En estos casos las soluciones deben ser almacenadas en recipientes de PTFE (teflón) previamente descontaminado como se indica en 6.2.

6.3.6 Si la solución queda turbia, se repite el proceso de preparación de la muestra desde el comienzo.

6.4 Tratamiento de la muestra para la determinación de elementos volátiles: Sb, Cd, Co, Mo y Pb. (Este método es aplicable para los elementos no volátiles).

6.4.1 Se lava el material de vidrio a usar como se indicó en 6.2.

6.4.2 En un balón de dos bocas seco, se pesa 1 g a 5 g de la muestra y se agregan 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se homogeneiza con agitación magnética y calentando levemente.

6.4.3 Se agregan 20 mL de ácido nítrico concentrado en el embudo de adición y se conecta al balón de dos bocas. Se coloca el refrigerante de doble camisa en el extremo superior del embudo de adición y un termómetro en la otra boca del balón.

6.4.4 Se realizan adiciones lenta y en frío, del ácido nítrico a la mezcla muestra-ácido sulfúrico. Cuando todo el ácido nítrico ha sido agregado se calienta la mezcla en reacción mediante una manta de calentamiento. El calentamiento, en esta etapa, debe ser lento para evitar que la reacción sea violenta. El aumento gradual de la temperatura favorece que los vapores pardos de óxido nítrico sean expulsados fácilmente y sin violencia. Se continúa calentando la mezcla de reacción hasta que el termómetro alcance una temperatura aproximada de 130°C, en este momento se cierra la llave del embudo de adición y son recogidos los vapores condensados del ácido nítrico.

6.4.5 Se continúa el calentamiento, aumentando la temperatura lentamente hasta aproximadamente 150°C, en este momento se observan humos blancos de ácido sulfúrico. Se deja que aumente la densidad de los vapores blancos hasta alcanzar una temperatura de 180°C. En este momento, se oxida la muestra mediante la adición del ácido nítrico, gota a gota, a la mezcla de reacción. Este

procedimiento es repetido hasta obtener una solución clara y transparente.

6.4.6 Si no se obtiene una solución clara y transparente, se deja enfriar la solución y se agregan 20 mL de peróxido de hidrógeno. Se calienta de nuevo lentamente. Cuando la etapa inicial violenta de la reacción haya pasado, se aumenta la temperatura gradualmente y se continúa calentando hasta obtener una solución clara. Finalmente se deja enfriar, se lavan las paredes del balón con agua desionizada y se lleva a 25 mL en un balón aforado.

7 PROCEDIMIENTO

7.1 Calibración del espectrofotómetro

7.1.1 Se preparan los patrones de calibración. Como se indicó en 4.1.10, junto con el blanco de reactivo.

7.1.2 Se opera el espectrofotómetro de absorción atómica de acuerdo a las instrucciones del fabricante. Se instala la lámpara de cátodo hueco del metal a ser analizado, se selecciona la longitud de onda indicada para cada metal en la tabla respectiva y se ajusta el ondámetro hasta obtener una máxima intensidad. Se coloca el cabezal de mechero correcto para cada tipo de llama de acuerdo al metal que se va a determinar y se enciende la llama (véase nota 7).

NOTA 7 Advertencia. Se requiere que los procedimientos de operación se realicen de una manera correcta por razones de seguridad, ya que se puede producir una explosión, por una selección incorrecta del cabezal del mechero a ser utilizado para la llama de óxido nitroso/acetileno. También debe efectuarse de una manera correcta la secuencia de los suministros de los gases, tanto para el encendido como el apagado de la llama.

7.1.3 Se aspira una solución patrón de calibración y se realizan los ajustes, tales como: altura y alineación del mechero (véase nota 8), velocidad de aspiración de la solución y flujo de acetileno (véase nota 9), hasta obtener una máxima lectura de absorbancia. En algunos casos, puede servir de guía los datos de sensibilidad que ofrece el fabricante, para verificar si se está trabajando en las condiciones óptimas de operación del instrumento para la longitud de onda seleccionada.

NOTA 8 Para ciertos elementos, como el sodio, puede ser ventajoso girar el ángulo del cabezal del mechero

para reducir la sensibilidad y poder trabajar a niveles de concentración más alto.

NOTA 9 En muchos casos, una mejor sensibilidad se consigue con una llama aire/acetileno cuando ésta es más oxidante (rica en aire). Sin embargo, la mayoría de las veces el incremento de la absorción es ocasionada por los gases de la llama que absorben más luz cuando disminuye el acetileno. Si se trabaja bajo estas condiciones la sensibilidad se reduce. Una manera de corregir este efecto es aspirar un blanco y ajustar el flujo de acetileno hasta obtener una absorbancia mínima. Este procedimiento se aconseja para los elementos: Cd, Co, Fe, Mn, Pb, y Ni (véase Bibliografía 3).

7.1.4 Se aspira el blanco de reactivo para corregir el cero de absorbancia, luego se aspira la serie de patrones de calibración (véase nota 10).

NOTA 10 Es práctica recomendable preparar una curva de calibración con patrones de composición lo más semejantes posible a las muestras a analizar.

7.1.5 La calibración debe hacerse antes del análisis de cada grupo de muestras y después de cualquier cambio de las condiciones instrumentales. Por otra parte, durante el análisis pueden producirse variaciones en el comportamiento del instrumento, que conducen a cambios de las lecturas, como ocurre cuando se acumulan depósitos en la ranura del cabezal de mechero o en el nebulizador. Por lo tanto, es buena práctica aspirar un patrón de vez en cuando durante una serie de muestras para verificar si ha cambiado la calibración (se recomienda una verificación cada cinco muestras). También puede ser de ayuda, realizar un seguimiento de la apariencia visual de la llama para detectar cambios en las condiciones.

7.2 Técnica de ensayo

7.2.1 Se diluye la muestra en el intervalo de calibración y se le agrega el supresor de interferencia si lo requiere.

7.2.2 Se aspira la solución de la muestra y se registra la lectura de absorbancia o de concentración.

7.2.3 Las soluciones de muestra que tengan una lectura de concentración superior al patrón más alto de calibración, se tienen que diluir a una concentración final que esté en un punto medio en el intervalo de concentración lineal de los patrones. Se agrega el

supresor de interferencia para mantener la concentración requerida. Se diluye a volumen y se repiten las mediciones.

8 EXPRESION DE LOS RESULTADOS

Se calcula la concentración de cada metal en la muestra, de la manera siguiente:

$$M = \frac{CVF}{P}$$

donde:

- M concentración del metal en la muestra, en microgramos por gramo (ppm);
- C concentración del metal en la solución de la muestra aspirada, en microgramos por mililitro (ppm);
- V volumen de solución de la muestra (25 ml), en mililitros;
- F factor de dilución (igual al volumen de solución de muestra diluida en mililitros, dividido entre la alicuota tomada en mililitros);
- P peso de la muestra, en gramos.

9 INFORME

El informe deberá contener como mínimo lo siguiente:

- a) Fecha de realización del ensayo.
- b) Identificación del analista.
- c) Realizado de acuerdo con la Norma Venezolana COVENIN 2044.
- d) Identificación de la muestra.
- e) Resultados parciales y/o finales.

10 TIEMPO DE ANALISIS

El tiempo del análisis depende del método utilizado en la preparación de la muestra.

10.1 Si se realiza el procedimiento indicado en 6.3:

- a) El tiempo requerido para la realización de un ensayo es de 4 horas.
- b) Las horas hombre requeridas para la realización de un ensayo son 2.

10.2 Si se realiza el procedimiento indicado en 6.4:

- a) El tiempo requerido para la realización de un ensayo es de 5 horas.
- b) Las horas hombre requeridas para la realización de un ensayo son 5.

BIBLIOGRAFIA

- 1) INT-01628,85. Determinación de V, Ni, Fe y Na en Crudos y Derivados por Espectrofotometría de Absorción Atómica con Atomización en Llama y/o Electrotérmica. Informe Técnico de INTEVEP, S.A., 1985.
- 2) Varian Techtron, Analytical Methods for Flame Spectroscopy, 1972.
- 3) Atomic Absorption, Fluorescence and Flame Emission Spectroscopy. A Practical Approach. K.C. Thompson, R.J. Reynolds. Charles Griffin Company Limited, Second. Edition, 1978.

PDVSA
0400

NORMA VENEZOLANA
CRUDOS Y PRODUCTOS AFINES
DETERMINACION DE METALES POR
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA
DE LLAMA

ANTEPROYECTO
1A
COVENIN
2044 (R)

Tabla 1 - Condiciones instrumentales para el análisis de aluminio

Longitud de onda, nm.	309,3
Llama	Oxido nitroso/acetileno
Rendija del monocromador, nm.	0,2
Preparación de la solución patrón de 1000 ppm.	Se disuelven 0,1 g de Al metálico en 10 mL de HNO ₃ (1+1) y se diluye a 100 mL con agua desionizada
Intervalo de respuesta lineal, ppm.	25 - 60
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, ppm.	20 - 400
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	2000 ppm de potasio
Preparación del supresor de interferencia.	<u>10.000 ppm de K</u> Se disuelven 19,07 g de KCl en agua y se diluye a 1 L con agua desionizada.
<p>Interferencias:</p> <ul style="list-style-type: none"> - El aluminio se ioniza parcialmente en la llama de óxido nitroso-acetileno. La adicción de 2000 ppm de potasio a las soluciones de muestra y patrón suprime la ionización. - Altas concentraciones de Co, Cr, Fe, Mn, Ni y Ti aumentan la señal de absorción. Este aumento se elimina con la presencia de 500 ppm de potasio. - El silicio disminuye la señal de absorción, particularmente cuando el aluminio y el calcio están presentes juntos. La interferencia se puede minimizar añadiendo 1000 ppm de lantano a las soluciones de muestra y patrones. 	

Tabla 2 - Condiciones instrumentales para el análisis de antimonio.

Longitud de onda, nm.	217,6
Llama	Aire/acetileno
Rendija del monocromador, nm.	0,2
Preparación de la solución patrón de 1000 ppm.	Se disuelven 0,1 g de Sb metálico en 10 mL de HCl conc. Con 2 mL de HNO ₃ conc. se diluye a 100 mL con agua desionizada.
Intervalo de respuesta lineal, ppm.	5 - 40
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, ppm.	5-1000
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	Ninguno
Interferencias: <ul style="list-style-type: none"> - No se ha observado interferencia de Cd, Pb, Sn, Fe y Zn cuando están presentes al nivel de 1000 ppm. El Cu y Ni disminuyen ligeramente la señal de absorción en una llama reductora. Esta interferencia se elimina en una llama oxidante. - El plomo aumenta la señal de absorción cuando está presente al nivel de 10.000 ppm. Al hacer coincidir la matriz de la muestra y los patrones compensará esta interferencia. - La concentración de ácido influye en la absorción de antimonio y esto debe controlarse rigurosamente en los patrones y las muestras. Se recomienda mantener la concentración del HCl en la solución final ($10 \pm 0,1\%$). 	

Tabla 3 - Condiciones instrumentales para el análisis de cadmio.

Longitud de onda, nm.	228,8
Llama	Aire/acetileno
Rendija del monocromador, nm.	0,5
Preparación de la solución patrón de 1000 ppm.	Se disuelven 0,1534 g de CdCO_3 en HNO_3 (1+1) y se diluye a 100 mL con agua desionizada.
Intervalo de respuesta lineal, ppm.	0,5-2
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, ppm.	0,5-200
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	Ninguno
Interferencias: <ul style="list-style-type: none"> - No se conocen interferencias para el cadmio en la llama aire/acetileno. - La sensibilidad es afectada por interferencia no específica (background). Se recomienda ajustar la relación de los gases aire/acetileno a máxima transparencia (véase nota 9). 	

Tabla 4 - Condiciones instrumentales para el análisis de calcio.

Longitud de onda, nm.	422,7
Llama	Oxido nitroso/acetileno
Rendija del monocromador, nm.	0,2
Preparación de la solución patrón de 1000 ppm.	Se disuelven 0,2497g de CaCO ₃ en 10 mL de HCl (1+1) y se diluye a 100 mL con agua desionizada.
Intervalo de respuesta lineal, ppm.	0,5-10
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, ppm.	1-500
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	2000 ppm de potasio
Preparación del supresor de interferencia.	<u>10.000 ppm de K</u> Se disuelve 19,07 g de KCl en agua y se diluye a 1 L con agua desionizada.
Interferencias: <ul style="list-style-type: none"> - Altas concentraciones de metales alcalinos aumentan la señal de absorción en la llama de óxido nitroso-acetileno al suprimir la ionización. Esta interferencia se elimina agregando a las soluciones de muestra y patrones 1000 ppm de potasio. - Un exceso de aluminio reduce la señal del calcio pero esta interferencia se elimina añadiendo cloruro de lantano. 	

Tabla 5 - Condiciones instrumentales para el análisis de cobalto.

Longitud de onda, nm.	240,7
Llama	Aire/acetileno
Rendija del monocromador, nm.	0,2
Preparación de la solución patrón de 1000 ppm.	Se disuelven 0,1407 g de Co_2O_3 en 5 mL de HCl conc. en caliente. Se enfría y se diluye a 100 mL con agua desionizada.
Intervalo de respuesta lineal, ppm.	1-12
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, ppm.	1-500
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	Ninguno
Interferencias: <ul style="list-style-type: none"> - El cromo, el níquel y el hierro no interfieren hasta una proporción de metal: Co de 1000:1 en la llama de aire-acetileno - No se han reportado interferencias en la llama de aire-acetileno por concentraciones de otros cationes que se encuentran normalmente presentes. - La sensibilidad es mejorada cuando se ajusta la relación de los gases aire-acetileno a máxima transparencia (véase nota 9). 	

Tabla 6 - Condiciones instrumentales para el análisis de cobre.

Longitud de onda, nm.	324,8
Llama	Aire/acetileno
Rendija del monocromador, nm.	0,2
Preparación de la solución patrón de 1000 ppm.	Se disuelven 0,1 g de Cu metálico en 5 mL de HNO ₃ conc. y se diluye a 100 mL con agua desionizada.
Intervalo de respuesta lineal, ppm.	1-8
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, ppm.	1-1000
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	Ninguno
Interferencias: - No se ha informado sobre interferencias para cobre en la llama de aire-acetileno, excepto en soluciones que contienen una alta proporción Zn/Cu en las que disminuye la absorción. Esta disminución se puede minimizar utilizando una llama reductora de aire-acetileno o una llama de óxido nitroso-acetileno.	

Tabla 7 - Condiciones instrumentales para el análisis de cromo.

Longitud de onda, nm.	357,9
Llama	Aire/acetileno
Rendija del monocromador, nm.	0,2
Preparación de la solución patrón de 1000 ppm.	Se disuelven 0,3762 g de $K_2Cr_2O_7$ en 100 mL de agua desionizada.
Intervalo de respuesta lineal, ppm.	1-8
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, ppm.	1-500
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	Ninguno
Interferencias: <ul style="list-style-type: none"> - El cobalto, níquel, aluminio y manganesio disminuyen la absorción de cromo a proporciones de metal: Cr de 400:1, 10:1, 200:1 y 400:1 respectivamente. El hierro, cobre y calcio no interfieren hasta una proporción de metal: Cr de 1000:1. Estas interferencias tienen lugar en la llama aire-acetileno. - En la llama de óxido nitroso-acetileno se eliminan las interferencias. - Se ha reportado que el cromo en muestras y patrones debe oxidarse a Cr (VI) o reducirse a Cr (III). Aunque la inclinación de una curva de calibración de Cr (VI) difiere ligeramente la curva de Cr (III), esta diferencia no es estadísticamente significativa sobre un intervalo 0,5-5 ppm. 	

Tabla 8 - Condiciones instrumentales para el análisis de hierro.

Longitud de onda, nm.	248,3
Llama	Aire/acetileno
Rendija del monocromador, nm.	0,2
Preparación de la solución patrón de 1000 ppm.	Se disuelven 0,1 g de Fe metálico en 10 mL de HCl (1+1) y se diluye a 100 mL con agua desionizada
Intervalo de respuesta lineal, ppm.	1-10
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, ppm.	1-1000
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	Ninguno
<p>Interferencias:</p> <ul style="list-style-type: none"> - El ácido cítrico disminuye la señal de absorción de hierro. Esta interferencia se minimiza añadiendo ácido fosfórico 1M. - El cromo, aluminio, manganeso y níquel no interfieren hasta una proporción de metal: Fe de 1000:1. Hay informes en los que el silicio interfiere pero puede ser corregida por la adición de cloruro de lantano. - La sensibilidad es mejorada cuando se ajusta la relación de gases aire/acetileno a máxima transparencia (véase nota 9). 	

Tabla 9 - Condiciones instrumentales para el análisis de litio.

Longitud de onda, nm.	670,8
Llama	Aire/acetileno
Rendija del monocromador, nm.	0,5
Preparación de la solución patrón de 1000 ppm.	Se disuelven 0,5324 g de Li_2CO_3 en 10 mL de HCl (1+1) y se diluye a 100 mL con agua desionizada.
Intervalo de respuesta lineal, ppm.	1-4
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, ppm.	1-200
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	1000 ppm de potasio
Preparación del supresor de interferencia.	<u>10.000 ppm de K</u> Se disuelve 19,07 g de KCl en agua y se diluye a 1 L con agua desionizada.
Interferencias: <ul style="list-style-type: none"> - El litio se ioniza apreciablemente en la llama aire-acetileno. Esta ionización de puede suprimir añadiendo 1000 ppm de potasio a las soluciones de muestra y patrones. - No se han reportado interferencias catiónicas o aniónicas. 	

Tabla 10 - Condiciones instrumentales para el análisis de magnesio.

Longitud de onda, nm.	285,2
Llama	Oxido nitroso/acetileno
Rendija del monocromador, nm.	0,5
Preparación de la solución patrón de 1000 ppm.	Se disuelven 0,1 g de Mg metálico en 1 mL de HCl (1+1) y se diluye a 100 mL con agua desionizada.
Intervalo de respuesta lineal, ppm.	1-5
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, ppm.	0,5-50
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	1000 ppm de potasio
Preparación del supresor de interferencia.	<u>10.000 ppm de K</u> Se disuelven 19,07 g de KCl en agua y se diluye a 1 L con agua desionizada.
<p>Interferencias:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Las altas concentraciones de metales alcalinos mejoran la señal de absorción en la llama de óxido nitroso-acetileno al suprimir la ionización. Esta interferencia se elimina añadiendo 1000 ppm de potasio a las soluciones de muestra y patrones. - En la llama de óxido nitroso acetileno se eliminan casi todas las interferencias. Sin embargo, persiste la interferencia de titanio; esto se puede eliminar con la adición de 500 ppm de lantano a las soluciones de muestra y patrones. 	

Tabla 11 - Condiciones instrumentales para el análisis de manganeso.

Longitud de onda, nm.	279,5
Llama	Aire/acetileno
Rendija del monocromador, nm.	0,2
Preparación de la solución patrón de 1000 ppm.	Se disuelven 0,3076 g de $MnSO_4 \cdot H_2O$ en 10 mL de HCl (1+1) y se diluye a 100 mL con agua desionizada
Intervalo de respuesta lineal, ppm.	0,5 - 5
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, ppm.	0,5 - 300
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	Ninguno
Interferencias: <ul style="list-style-type: none"> - El Fe, Ni, Co, Si y Ca disminuyen la señal de absorción del manganeso a proporciones de metal: Mn de 1000:1, 1000:1, 1000:1, 50:1 y 5000:1 respectivamente en una llama reductora de aire-acetileno. Estas interferencias se minimizan en una llama oxidante de aire-acetileno. Y pueden eliminarse en una llama de óxido nitroso-acetileno. - El fosfato, perclorato y nitrato también interfieren cuando están presentes en cantidades de 5%. - Exceso de Al y Si disminuyen la señal de absorción y puede ser eliminada por la adición de lantano. - Las mejores condiciones de sensibilidad se consiguen cuando la relación de los gases aire/acetileno se ajusta a máxima transparencia (véase nota 9). 	

Tabla 12 - Condiciones instrumentales para el análisis de molibdeno.

Longitud de onda, nm.	313,3
Llama	Oxido nitroso/acetileno
Rendija del monocromador, nm.	0,2
Preparación de la solución patrón de 1000 ppm.	Se disuelven 0,1491 g de MoO ₃ en 10 mL de NaOH (1%), se acidifica con HCl dil. y se diluye a 100 mL con agua desionizada.
Intervalo de respuesta lineal, ppm.	10-60
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, ppm.	10-50000
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	1000 ppm de aluminio
Preparación del supresor de interferencia.	10.000 ppm de Al Se disuelve 140 g de Al (NO ₃) ₃ · 9H ₂ O en agua y se diluye a 1 L
Interferencias: <ul style="list-style-type: none"> - No se han reportado interferencias de otros metales, considerando las condiciones de solución. - Las interferencias en la llama de óxido nitroso-acetileno se pueden eliminar añadiendo 1000 ppm de aluminio a las soluciones de muestra y patrones. 	

Tabla 13 - Condiciones instrumentales para el análisis de níquel.

Longitud de onda, nm.	232,0
Llama	Aire/acetileno
Rendija del monocromador, nm.	0,2
Preparación de la solución patrón de 1000 ppm	Se disuelven 0,1 g de Ni metálico en 10 mL de HNO ₃ (1+1) y se diluye a 100 mL con agua desionizada
Intervalo de respuesta lineal, ppm.	1-12
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, ppm.	1-1000
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	Ninguno
Interferencias: <ul style="list-style-type: none"> - La absorción se mejora significativamente con hierro y cobalto cuando la proporción hierro-níquel es 400:1 y Co: Ni es 50:1. El cromo no interfiere hasta una proporción de 1000:1. - El uso de llama de óxido nitroso-acetileno elimina la interferencia debida al hierro, pero no elimina la interferencia debida al cobalto. Si se sospecha la presencia de cobalto, en altas concentraciones, se debe utilizar el método de adición de estándar para eliminar la interferencia. - Con las lámparas de elementos múltiples que contienen hierro puede tener lugar una interferencia espectral a 232,0 nm si se está determinado níquel en una matriz de hierro. En este caso se deben utilizar las líneas menos sensibles del níquel 352,5 nm ó 341,5 nm. - La sensibilidad es mejorada cuando se ajusta la relación de los gases aire/acetileno a máxima transparencia (véase nota 9). 	

Tabla 14 - Condiciones instrumentales para el análisis de plomo.

Longitud de onda, nm.	283,0
Llama	Aire/acetileno
Rendija del monocromador, nm.	0,2
Preparación de la solución patrón de 1000 ppm.	Se disuelven 0,1599 g de $Pb(NO_3)_2$ en 10 mL de HNO_3 (1+1) y se diluye a 100 mL con agua desionizada
Intervalo de respuesta lineal, ppm.	5-20
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, ppm.	10-2000
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	Ninguno
<p>Interferencias:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Altas concentraciones de fosfato, carbonato, ioduro, floururo y acetato disminuyen la señal de absorción. Estas interferencias se pueden eliminar añadiendo 1000 ppm de EDTA a las soluciones de muestra y patrones. - No existen informes de que haya interferencia catiónica. - Las mejores condiciones de sensibilidad se consiguen cuando la relación de los gases aire/acetileno se ajusta a máxima transparencia (véase nota 9). 	

Tabla 15 - Condiciones instrumentales para el análisis de sodio.

Longitud de onda, nm.	589,0
Llama	Aire/acetileno (llama azul-oxidante)
Rendija del monocromador, nm.	0,2
Preparación de la solución patrón de 1000 µg/mL	Se disuelven 0,2542 g de NaCl en agua y se diluye a 100 mL con agua desionizada
Intervalo de respuesta lineal, µg/mL	0,1-0,6
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, µg/mL	0,15-2,0
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	2000 µg/mL de potasio
Preparación del supresor de interferencia	<u>10.000 µg/mL de K</u> Se disuelven 19,07 g de KCl en agua y se diluyen a 1L con agua desionizada
<p>Interferencias:</p> <ul style="list-style-type: none"> - El sodio se ioniza parcialmente en las llamas de aire-acetileno. La adición de 2000 µg/mL de potasio a las soluciones de muestra y patrones disminuye la ionización. - La absorción de sodio se aumenta en presencia de Rb, K, Li y Cs. - En caso de niveles alto de concentración de sodio se puede recurrir a la rotación del cabezal del mechero para reducir la sensibilidad y evitar el uso de altos factores de dilución. Para ello se debe adaptar las concentraciones de los patrones a este cambio de sensibilidad. Otra alternativa es utilizar una línea menos sensible como el doblete en 330 nm. 	

Tabla 16 - Condiciones instrumentales para el análisis de titanio.

Longitud de onda, nm.	364,3
Llama	Oxido nitroso/acetileno
Rendija del monocromador, nm.	0,2
Preparación de la solución patrón de 1000 ppm.	Se disuelven 0,1 g de Ti metálico en 10 mL de HCl (1+1) y se diluye a 100 mL con HCl (1+1)
Intervalo de respuesta lineal, ppm.	60-240
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, ppm.	50 - 2000
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	2000 ppm potasio
Preparación del supresor de interferencia	<u>10.000 ppm de K</u> Se disuelven 19,07 g de KCl en agua y se diluye a 1 L con agua desionizada
Interferencias: <ul style="list-style-type: none"> - La mayoría de los cationes mejoran la señal de absorción de titanio a concentraciones superiores a 500 ppm. - 1000 ppm o más de sodio disminuyen la señal de absorción. - Los elementos que interfieren son: Al, Co, K, Mn, Na, Cu, Ca, Cr, Fe, Li, Mg, Mo, P, Cd, Sb, Zn, Ba, Ni, Sn, Sr, Pb, V e ion amonio. - La mayoría de las interferencias se pueden eliminar añadiendo 1000 ppm de aluminio, 2000 ppm de potasio o 0,1 M fluoruro de amonio a las soluciones de muestras y patrones. 	

Tabla 17 - Condiciones instrumentales para el análisis de vanadio.

Longitud de onda, nm.	318,4
Llama	Oxido nitroso/acetileno (llama amarilla-reductora)
Rendija del monocromador, nm.	0,2
Preparación de la solución patrón de 1000 µg/mL	Se disuelven 0,2296 g de $\text{NH}_4 \text{VO}_3$ en agua y se diluye a 100 mL con agua desionizada
Intervalo de respuesta lineal, µg/mL	20-200
Intervalo de concentración de rutina en las muestras, µg/mL	15-15000
Supresor de interferencia en patrones y muestras.	1000 µg/mL de aluminio
Preparación del supresor de interferencia	<u>10.000 µg/mL de Al</u> Se disuelven 140 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ en agua y se diluye a 1L con agua desionizada.
<p>Interferencias:</p> <ul style="list-style-type: none"> - En llama óxido nitroso/acetileno ocurre ionización del vanadio. Adicionalmente puede sufrir interferencias debidas a otros elementos. Ambas interferencias son eliminadas añadiendo 1000 µg/mL de aluminio a la muestra y a las soluciones patrones. - La línea del vanadio está formada por un triplete : 318,3 nm, 318,4 nm y 318,5 nm, de las cuales la línea 318,4 es la más sensible. La selección de una rendija que permita separarlas no conduce a un aumento importante de la sensibilidad. 	

ANEXO H

ASTM D 2622 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry	
Publication Number	D 2622
Title	Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry
Society	ASTM International
Publication Date	1998-04-10
Abstract	<p>1. Scope</p> <p>1.1 This test method covers the determination of total sulfur in petroleum and petroleum products that are single-phase and either liquid at ambient conditions, liquifiable with moderate heat, or soluble in hydrocarbon solvents. These materials can include diesel fuel, jet fuel, kerosine, other distillate oil, naphtha, residual oil, lubricating base oil, hydraulic oil, crude oil, unleaded gasoline, M-85 and M-100.</p> <p>1.2 The interlaboratory study on precision covered a variety of materials with sulfur concentrations ranging from approximately 3 mg/kg to 5.3 mass %. For a subset of these samples, with sulfur concentrations below 60 mg/kg, the repeatability standard deviation (Sr) was 1.5 mg/kg. An estimate of the limit of detection is 3 X Sr, and an estimate of the limit of quantitation² is 10 X Sr. However, because instrumentation covered by this test method can vary in sensitivity, the applicability of the test method at sulfur concentrations below approximately 20 mg/kg must be determined on an individual basis.</p> <p>1.3 Samples containing more than 5.0 mass % sulfur can be diluted to bring the sulfur concentration of the diluted material within the scope of this test method.</p> <p>1.4 Volatile samples (such as high vapor pressure gasolines or light hydrocarbons) may not meet the stated precision because of selective loss of light materials during the analysis.</p> <p>1.5 A fundamental assumption in this test method is that the standard and sample matrix are well matched. Matrix mis-match can be caused by C/H ratio differences between samples and standards (see Tables 1 and 2) or by the presence of other heteroatoms (see Table 3).</p> <p>1.6 The values stated in either SI units or angstrom units are to be regarded separately as standard.</p> <p>1.7 This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. For specific hazard information, see Note 1.</p>
Thesaurus Term	ESPECTROMETRIA DE RAYOS X; Derivados del Petroleo
Page Count	6
Adopted By	DOD
Approved By	ANSI
Image ROM	[291594]ST1403, [291605]ST7103, [291616]ST6441

STD. ASTM D2622-ENGL 1998 ■ 0759510 0620408 838 ■



Designation: D 2622 – 98

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
100 Barr Harbor Dr., West Conshohocken, PA 19428
Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards. Copyright ASTM

Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry¹

This standard is issued under the fixed designation D 2622; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of total sulfur in petroleum and petroleum products that are single-phase and either liquid at ambient conditions, liquifiable with moderate heat, or soluble in hydrocarbon solvents. These materials can include diesel fuel, jet fuel, kerosine, other distillate oil, naphtha, residual oil, lubricating base oil, hydraulic oil, crude oil, unleaded gasoline, M-85 and M-100.

1.2 The interlaboratory study on precision covered a variety of materials with sulfur concentrations ranging from approximately 3 mg/kg to 5.3 mass %. For a subset of these samples, with sulfur concentrations below 60 mg/kg, the repeatability standard deviation (S_r) was 1.5 mg/kg. An estimate of the limit of detection is $3 \times S_r$, and an estimate of the limit of quantitation² is $10 \times S_r$. However, because instrumentation covered by this test method can vary in sensitivity, the applicability of the test method at sulfur concentrations below approximately 20 mg/kg must be determined on an individual basis.

1.3 Samples containing more than 5.0 mass % sulfur can be diluted to bring the sulfur concentration of the diluted material within the scope of this test method.

1.4 Volatile samples (such as high vapor pressure gasolines or light hydrocarbons) may not meet the stated precision because of selective loss of light materials during the analysis.

1.5 A fundamental assumption in this test method is that the standard and sample matrix are well matched. Matrix mismatch can be caused by C/H ratio differences between samples and standards (see Tables 1 and 2) or by the presence of other heteroatoms (see Table 3).

1.6 The values stated in either SI units or angstrom units are to be regarded separately as standard.

1.7 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applica-*

bility of regulatory limitations prior to use. For specific hazard information, see Note 1.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D 4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products³

D 4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products³

D 4294 Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy³

D 4927 Test Methods for Elemental Analysis of Lubricant and Additive Components—Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy⁴

E 29 Standard Practice for Using Significant Digits in Test Data to Determine Conformance with Specifications⁵

3. Summary of Test Method

3.1 The sample is placed in the X-ray beam, and the peak intensity of the sulfur $K\alpha$ line at 5.373 Å is measured. The background intensity, measured at a recommended wavelength of 5.190 Å (5.437 Å for a Rh target tube) is subtracted from the peak intensity. The resultant net counting rate is then compared to a previously prepared calibration curve or equation to obtain the concentration of sulfur in mass %.

NOTE 1—**Warning:** Exposure to excessive quantities of X-radiation is injurious to health. The operator needs to take appropriate actions to avoid exposing any part of their body, not only to primary X-rays, but also to secondary or scattered radiation that might be present. The X-ray spectrometer should be operated in accordance with the regulations governing the use of ionizing radiation.

4. Significance and Use

4.1 This test method provides rapid and precise measurement of total sulfur in petroleum and petroleum products with a minimum of sample preparation. A typical analysis time is 1 to 2 min per sample.

4.2 The quality of many petroleum products is related to the amount of sulfur present. Knowledge of sulfur concentration is

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.03.B on Spectrometric Methods.

Current edition approved Apr. 10, 1998. Published September 1998. Originally published as D 2622-67. Last previous edition D 2622-94.

² *Analytical Chemistry*, Vol 55, 1983, pp. 2210-2218.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.02.

⁴ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.03.

⁵ *Annual Index of ASTM Standards*, Vol 14.02.

STD. ASTM D2622-ENGL 1998 ■ 0759510 0620409 774 ■

 D 2622

TABLE 1 Comparison of NIST and ASTM Interlaboratory Study (RR) Results

NIST SRM	Sulfur, mass %, NIST	Sulfur, mass %, ASTM RR Average	C/H mass ratio	Apparent Bias, % Sulfur	Relative Bias, %	Significant
1616a	0.0146	0.0148	5.205	0.0002	1.37	No
1617a	0.1731	0.1776	5.205	0.0045	2.60	Yes
2724a	0.0430	0.0417	5.986	-0.0013	-3.02	Yes
1623c	0.3806	0.3661	7.504	-0.0145	-3.81	Yes
2717	3.0220	2.948	8.229	-0.0736	-2.44	Yes
1621e	0.948	0.8973	8.553	-0.0507	-5.35	Yes
1624c		0.3918	6.511			
2723		0.0299	5.937			

TABLE 2 Comparison of NIST and ASTM Interlaboratory Study (RR) Corrected Results, Mass % Sulfur

NOTE—The correction factors were calculated from data determined with XRF-11. The correction formula, which is applicable when the base material used for the calibration standards is white oil, is:

$$S_{\text{corrected}} = S_{\text{uncorrected}} / (1.086 - 0.01511 \times C/H)$$

where

C/H = mass ratio of carbon to hydrogen for the sample
Application of these correction factors requires separate determination of the C/H mass ratio. The significance was determined based on a *t* test using a function of the NIST uncertainty at 1 sigma and the round robin reproducibility standard deviation.

SRM	RR ID	NIST	RR Corrected	Apparent Bias	Relative Bias, %	Significant
1616a	K2	0.0146	0.0147	0.0001	0.68	No
1617a	K1	0.1731	0.1763	0.0032	1.85	No
2724a	D2	0.0430	0.0419	-0.0011	-2.56	No
1623 c	R1	0.3806	0.3763	-0.0043	-1.13	No
2717	R4	3.0220	3.065	0.0430	1.42	No
1621 e	R3	0.948	0.9382	-0.0098	-1.03	No
1624c	D3		0.397			
2723	D4		0.0300			

TABLE 3 Concentration of Interfering Elements

Element	Mass % Tolerated
Phosphorus	0.3
Zinc	0.6
Barium	0.8
Lead	0.9
Calcium	1
Chlorine	3
Ethanol (Note 12)	8.6
Methanol (Note 12)	6

necessary for processing purposes. There are also regulations promulgated in federal, state, and local agencies that restrict the amount of sulfur present in some fuels.

4.3 This test method provides a means of determining whether the sulfur content of petroleum or a petroleum product meets specification or regulatory limits.

4.4 When this test method is applied to petroleum materials with matrices significantly different from the white oil calibration materials specified in this test method, the cautions and recommendations in Section 5 should be observed when interpreting results.

NOTE 2—Compared to other test methods for sulfur determination, Test Method D 2622 has high throughput, minimal sample preparation, and

excellent precision, and is capable of determining sulfur over a wide range of concentrations. The equipment specified for Test Method D 2622 tends to be more expensive than that required for alternative test methods, such as Test Method D 4294. Consult the Index to ASTM Standards⁶ for alternative test methods.

5. Interferences

5.1 When the elemental composition (excluding sulfur) of samples differs significantly from the standards, errors in the sulfur determination can result. For example, differences in the carbon-hydrogen ratio of sample and calibration standards introduce errors in the determination. Some other interferences and action levels are listed in Table 3.

5.2 M-85 and M-100 are fuels containing 85 and 100 % methanol, respectively. They have a high oxygen content leading to significant absorption of sulfur K α radiation. Such fuels can, however, be analyzed using this test method provided either that correction factors are applied to the results (when calibrating with white oils) or that the calibration standards are prepared to match the matrix of the sample.

5.3 In general, petroleum materials with compositions that vary from white oils as specified in 9.1 can be analyzed with standards made from base materials that are of the same or similar composition. Thus a gasoline may be simulated by mixing *isooctane* and toluene in a ratio that approximates the expected aromatic content of the samples to be analyzed. Standards made from this simulated gasoline can produce results that are more accurate than results obtained using white oil standards.

5.4 Test Method D 4927 is the recommended test method for determination of sulfur in lubricating oils and lubricating oil additives because Test Methods D 4927 implements interelement correction factors.

6. Apparatus

6.1 *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (WDXRF)*, equipped for X-ray detection in the 5.37 Å range. For optimum sensitivity to sulfur, the instrument should be equipped with the following.

6.1.1 *Optical Path*, of helium.

6.1.2 *Pulse-Height Analyzer*, or other means of energy discrimination.

6.1.3 *Detector*, designed for the detection of long wavelength X-rays.

6.1.4 *Analyzing Crystal*, suitable for the dispersion of sulfur K α X-rays within the angular range of the spectrometer employed. Pentaerythritol and germanium are popular although other materials, such as EDDT, ADP, graphite, and quartz can be used.

6.1.5 *X-ray Tube*, capable of exciting sulfur K α radiation. Tubes with anodes of rhodium, chromium, and scandium are most popular although other anodes can be used.

7. Reagents

7.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that

⁶ Annual Book of ASTM Standards, Vol 00.01.

STD-ASTM D2622-ENGL 1998 ■ 0759510 0620410 496 ■

D 2622

all reagents conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society where such specifications are available.⁷ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

7.2 Di-*n*-butyl Sulfide, a high-purity standard with a certified analysis for sulfur content. Use the certified sulfur content when calculating the exact concentrations of the calibration standards (see 9.1).

NOTE 3—It is essential to know the concentration of sulfur in the di-*n*-butyl sulfide, not the purity, since impurities may also be sulfur containing compounds.

7.3 Drift Correction Monitor(s) (Optional)—Several different materials have been found to be suitable for use as drift correction monitors. Examples of sulfur containing materials that have been found to be suitable include a renewable liquid petroleum material, a semipermanent solid, a pressed powder sample, a metal alloy, or a fused glass disk. The monitor's count rate, in combination with count time, shall be sufficient to give a relative counting error of less than 1 %. The count rate for the monitor sample is determined during calibration (see 9.4) and again at the time of analysis (see 10.1). These counting rates are used to calculate a drift correction factor (see 11.1)

7.3.1 Drift correction is usually implemented automatically in software, although the calculation can readily be done manually. For X-ray instruments that are highly stable, the magnitude of the drift correction factor may not differ significantly from unity.

NOTE 4—Calibration standards may be used for this purpose. Because it is desirable to discard standards after each determination, a lower cost material is suggested for daily use.

7.4 White Oil, containing less than 2 mg/kg sulfur or other suitable base material containing less than 2 mg/kg sulfur. When low level (<200 mg/kg) measurements are anticipated, then the sulfur content, if any, of the base material needs to be included in the calculation of calibration standard concentration (see 9.1).

7.5 X-ray transparent film—Any film that resists attack by the sample, is free of sulfur, and is sufficiently X-ray transparent can be used. Films can include polyester, polypropylene, polycarbonate, and polyimide. However, samples of high aromatic content can dissolve polyester and polycarbonate films.

7.6 Helium Gas, minimum purity 99.9 %.

7.7 Counting Gas, for instruments equipped with flow proportional counters.

7.8 Sample Cells, compatible with the sample and the geometry requirements of the spectrometer. Disposable cells are preferred.

7.9 Calibration Check Samples, portions of one or more liquid petroleum or product standards of known sulfur content and not used in the generation of the calibration curve. The check samples shall be used to determine the accuracy of the initial calibration. (see 9.5)

7.10 Quality Control Samples, stable petroleum or product samples representative of the samples of interest that are run on a regular basis to verify that the system is in statistical control (Section 13).

NOTE 5—Verification of system control through the use of QC samples and control charting is highly recommended. It is recognized that QC procedures are the province of the individual laboratory.

NOTE 6—Suitable QC samples can often be prepared by combining retains of typical samples.

8. Sampling and Specimen Preparation

8.1 Samples shall be taken in accordance with the instructions in Practices D 4057 or D 4177 when applicable.

8.2 When reusable sample cells are used, clean and dry cells before each use. Disposable sample cells shall not be reused. For each sample, an unused piece of X-ray film is required for the sample cell. Avoid touching the inside of the sample cell, the portion of the window film in the cell, or the instrument window that is exposed to X-rays. Oil from fingerprints can affect the reading when analyzing for low levels of sulfur. Wrinkles in the film will affect the intensity of the sulfur X-rays transmitted. Therefore, it is essential that the film be taut and clean to ensure reliable results. The analyzer may need recalibration if the type or thickness of the window film is changed. After the sample cell is filled, a small vent hole is provided.

8.3 Impurities or thickness variations, which may affect the measurement of low levels of sulfur, have been found in polyester films and may vary from lot to lot. Therefore, the calibration shall be checked after starting each new roll or batch of film.

9. Calibration

9.1 Prepare calibration standards by careful mass dilution of the certified di-*n*-butyl sulfide with white oil or other suitable base material (see 5.3). The standards, with accurately known sulfur concentrations, shall approximate the nominal sulfur concentrations listed in Table 4 for the sulfur concentration ranges of interest. Take into account any sulfur in the base material when calculating the concentration of standards below 0.02 mass %.

NOTE 7—If desired, additional standards can be analyzed with concentrations between those listed in Table 4.

NOTE 8—Commercially available standards can be used provided their sulfur concentrations are accurately known and they approximate the

TABLE 4 Sulfur Standards

Sulfur Concentration, mass %	Sulfur Concentration, mass %	Sulfur Concentration, mass %
0.0000 ^a	0.100	1.0
0.001	0.250	2.0
0.010	0.500	3.0
0.025		4.0
0.050		5.0
0.075		

^aBase material

⁷ *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by American Chemical Society, see *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U. K., and the *United States Pharmacopoeia and National Formulary*, U. S. Pharmacopoeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

D 2622

nominal concentrations listed in Table 4.

9.2 Establish calibration curve data by carefully measuring the net intensity of the emitted sulfur radiation from each of the standards by the procedure described in Section 10 and Section 11.

9.3 Construct a calibration model by either:

9.3.1 Using the software and algorithms supplied by instrument manufacturer,

9.3.2 Fitting the data to one of the following equations:

$$S \% = (D + ER)(1 + \alpha S) \text{ or} \quad (1)$$

$$S \% = aR + bR^2 + c \quad (2)$$

where:

- S = sulfur concentration in mass %,
- D = intercept of the calibration curve,
- E = slope of the calibration curve,
- R = net intensity for the sulfur radiation, and
- α = correction factor for the effect of sulfur on the sulfur result and a, b, and c are fitted constants.

NOTE 9—The factor α in Eq 1 can be determined empirically or theoretically. Equipment vendors can often supply theoretical alphas.

9.3.3 Plotting corrected net intensity in counts per second versus sulfur concentration. Plot the data in several small ranges to minimize non-linear effects.

NOTE 10—Calibration plots are linear to a minimum concentration of 0.10 mass % sulfur. The analyst should choose the other plotting ranges to match the testing requirements. Deviation from linearity can increase as sulfur concentration increases.

9.4 When using drift correction monitors, determine the intensity of the drift correction monitor sample(s) during the calibration procedure. The value determined corresponds to the factor A in Eq 4 in 11.1.

9.5 Immediately after completing the calibration, determine the sulfur concentration of one or more of the calibration check samples (7.9). The measured value shall be in the range defined by the certified concentration ± the repeatability of this test method. When this is not the case, the calibration or calibration standards are suspect and corrective measures should be taken and the calibration rerun. The degree of matrix mismatch between samples and standards should also be considered when evaluating a calibration.

10. Procedure

10.1 When using drift correction monitors, prior to analyzing samples on a given day, analyze the drift correction monitor(s) and determine the counting rate, using the same material as used at the time of calibration. The value determined corresponds to the factor B in Eq 4 in 11.1.

10.1.1 When the factor F' is used in Eq 5 (Section 11), regularly analyze a blank sample to determine the factor F' in Eq 5. On a sulfur free sample, such as the base material, determine the count rate at the appropriate sulfur peak and background angles.

10.2 Place the sample in an appropriate cell using techniques consistent with good practice for the particular instrument being used. Although sulfur radiation will penetrate only a small distance into the sample, scatter from the sample cell and the sample can vary. Laboratory personnel shall ensure

that the sample cell is filled above a minimum depth, beyond which additional sample does not significantly affect the count rate. Generally, fill the sample cell to a minimum of three-fourths of the cell's capacity. Provide a small vent hole in the sample cell.

10.3 Place the sample in the X-ray beam and allow the X-ray optical path to come to equilibrium.

10.4 Determine the intensity of the sulfur Kα radiation at 5.373 Å by making counting rate measurements at the precise angular settings for this wavelength.

NOTE 11—It is suggested that a sufficient number of counts be taken to satisfy at least a 1.0 % expected coefficient of variation (% rsd) when practical. When sensitivity or concentration, or both, make it impractical to collect a sufficient number of counts to achieve a 1.0 % coefficient of variation, accepted techniques, which will allow the greatest statistical precision in the time allotted for each analysis, should be used. The coefficient of variation is calculated as follows:

$$\text{coefficient of variation, \%} = (100\sqrt{N_s + N_b}) / (N_s - N_b) \quad (3)$$

where

- N_s = number of counts collected at sulfur line, and
- N_b = number of counts collected at background wavelength in the same time interval taken to collect N_s counts.

10.5 Measure background count-rate at a previously-selected, fixed, angular setting, adjacent to the sulfur Kα peak.

NOTE 12—Suitability of any background setting will depend on the X-ray tube anode employed. A wavelength of 5.190 Å is recommended where chromium or scandium is used whereas 5.437 Å has been found suitable for rhodium, 2θ, peak and background, angles for various crystals are listed in Table 5.

10.6 Determine the corrected counting rate and calculate the concentration of the sample as described in Section 11.

10.7 When, from the measurements made in accordance with 10.2-10.6, the counting rate is higher than that of the highest point of the calibration curve, dilute the sample with the base material used to prepare the calibration standards until the sulfur counting rate is within the limits of the calibration curve and repeat the procedure described in 10.3-10.6.

10.8 When the sample is known or believed to contain concentrations of interfering substances higher than those listed in Table 3, dilute the sample by mass with base material to concentrations below those listed.

NOTE 13—The concentrations of substances in Table 3 were determined by the calculation of the sum of the mass absorption coefficients times

TABLE 5 2θ Angles for Various Crystals

Crystal	2d (Å)	S Kα (5.373 Å)	Background	
			(5.190 Å)	(5.437 Å)
NaCl (200)	5.6406	144.56	133.89	149.12
EDDT (020)	8.806	75.18	72.21	76.24
ADP (101)	10.640	60.65	58.39	61.46
Pentaerythritol (002)	8.742	75.85	72.84	76.92
Quartz (101)	6.5872	106.93	101.81	106.97
Ge (111)	6.532	110.68	105.23	112.68
Graphite (002)	6.706	106.45	101.38	106.29
Graphite (002) (PG)	6.74	105.72	100.71	107.55

STD. ASTM D2622-ENGL 1998 ■ 0759510 0620412 269 ■

 **D 2622**

mass fraction of each element present. This calculation was made for dilutions of representative samples containing approximately 3 % of interfering substances and 0.5 % sulfur.

10.8.1 The data collected showed reasonable X-ray results when the calculated sum of mass absorption coefficients times mass fractions for samples was not greater than 4 to 5 % above the sum of mass absorption coefficients times mass fractions for the calibration standards. Absorption interferences are additive, and they are only minimized by dilution, not completely eliminated. Table 3 is therefore to be used as a guide to concentrations that can be tolerated without significant error, not as an absolute quantity.

NOTE 14—The effect of matrix interferences can also be corrected on an empirical or theoretical basis. Except for gasohol, these corrections are not within the scope of this test method.

NOTE 15—The concentrations of ethanol and methanol were calculated using a theoretical mixture of hydrocarbons and di-butyl sulfide to which ethanol (or methanol) was added until the sum of the mass coefficients times mass fractions increased by 5 %. In other words, the amount of ethanol (or methanol) that caused a negative 5 % error in the sulfur measurement was calculated. This information is included in Table 3 to inform those who wish to use Test Method D 2622 for determining sulfur in gasohol (or M-85 and M-100) of the nature of the error involved.

10.8.2 Thoroughly mix the blend to ensure homogeneity, and transfer it to the instrument for measurement.

10.8.3 Determine the sulfur content of the blend in the normal manner as described in 10.2-10.6, and calculate the sulfur content of the original sample as described in Section 11.

11. Calculation

11.1 When using the drift correction monitor described in 7.3, calculate a correction factor for changes in daily instrument sensitivity as follows:

$$F = A/B \quad (4)$$

where:

A = counting rate of the drift correction monitor as determined at the time of calibration (see 9.4), and

B = counting rate of the drift correction monitor as determined at the time of analysis (see 10.1).

NOTE 16—The inclusion of this factor in Eq 5 may not be necessary or desirable with some instrumentation. In this case F is set to unity. It is recommended that the user chart the F factor and develop criteria for its application based on the stability of the instrumentation and standard SQC principles.

11.2 Determine the corrected net counting rate as follows:

$$R = [(C_K/S_1) - (C_B F'/S_2)]F \quad (5)$$

where:

C_K = total counts collected at 5.373 Å,

C_B = total counts collected at the background location chosen in 10.5,

S_1 and S_2 = seconds required to collect C counts,

R = corrected net counting rate, and

F' = (counts/s at 5.373 Å)/(counts/s) at background chosen in 10.5 on a sample containing no sulfur.

11.2.1 The use of the factor F in Eq 5 is optional. (Note 14)

11.2.2 The inclusion of the factor F' in Eq 5 is optional. In general it is needed for multichannel spectrometers, which use

different spectrometer channels to measure peak and background intensities.

NOTE 17—Charting the F' factor, even if it is not used in Eq 5, will alert the user to changes in instrument operation due to contamination of system elements, such as crystals, collimators, and fixed windows.

11.3 Calculate the sulfur content of the sample by inserting the corrected net counting rate from Eq 5 in the chosen calibration model from Section 9. In many cases the instrument vendor will provide software or the required calculations.

11.4 Calculate the concentration of sulfur in samples, which have been diluted, as follows:

$$S, \text{ mass \%} = S_b \times [(W_s + W_o)/W_s] \quad (6)$$

where:

S_b = mass % sulfur in diluted blend,

W_s = mass of original sample, g, and

W_o = mass of diluent, g.

The instrument vendor may have provided software to perform this calculation when required masses are input.

12. Reporting

12.1 For samples analyzed without dilution, report the result calculated in 11.3. For samples that have been diluted, report the result calculated in 11.4. Report the result as the total sulfur content, mass %, to three significant figures for concentrations greater than 0.0100 %, to two significant figures between 0.0010 % and 0.0099 % and to one significant figure below 0.0010 %. For guidance in properly rounding significant figures, refer to the rounding method in Practice E 29. State that the results were obtained according to Test Method D 2622.

12.2 When analyzing M-85 or M-100 fuels with a calibration determined with white oil based standards, divide the result obtained in 11.3 as follows (Note 13):

$$S \text{ (in M-85), mass \%} = S, \text{ mass \%} / 0.59 \quad (7)$$

$$S \text{ (in M-100), mass \%} = S, \text{ mass \%} / 0.55 \quad (8)$$

This correction is not required if the standards are prepared in the same matrix as the samples, as described in 5.2.

NOTE 18—One laboratory compared the sulfur sensitivity for M-85 and M-100 fuels to the sulfur sensitivity for paraffin oils (Test Method D 2622) by theoretical calculation.⁸ This laboratory and one other found excellent agreement between the theoretical and measured factors, therefore creating these correction factors.

13. Quality Control

13.1 It is recommended that each laboratory establish a program to ensure that the measurement system described in this test method is in statistical control. One part of such a program might be the regular use and charting⁹ of quality control samples (see 7.10). It is recommended that at least one type of quality control sample be analyzed that is representative of typical laboratory samples.

⁸ XRF-11, Criss Software, Largo, MD.

⁹ ASTM MNL 7, Manual on Presentation of Data and Control Chart Analysis, Section 3, Control Chart for Individuals.

STD.ASTM D2622-ENGL 1998 ■ 0759510 0620413 1T5 ■

D 2622

14. Precision and Bias ¹⁰

14.1 The precision of the test method was determined by statistical analysis of results obtained in two separate interlaboratory studies. The first interlaboratory study (Case I) covered distillates, kerosines, residual oils, and crude oils. The second interlaboratory study (Case II) covered a set of 21 gasolines. Neither M-85 nor M-100 was included. The ranges of sulfur concentrations represented by the sample sets, together with the precisions, are listed in 14.1.1 and 14.1.2.

14.1.1 *Repeatability*—The difference between successive test results obtained by the same operator with the same apparatus under constant operation conditions on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method exceed the following values only in one case in twenty:

Case	Range, Mass %	Repeatability
I	0.006 - 5.3	0.02651 $X^{0.9}$
II	0.0003 - 0.093	0.00736 $(X+0.0002)^{0.4}$

where X is the sulfur concentration, mass %.

14.1.2 *Reproducibility*—The difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method exceed the following values only in one case in twenty:

Case	Range, Mass %	Reproducibility

I	0.006 - 5.3	0.0913 $X^{0.9}$
II	0.0003 - 0.093	0.0105 $(X+0.0002)^{0.4}$

where X is the sulfur concentration, mass %.

14.2 *Bias*—One interlaboratory study (Case I) included eight NIST reference materials. The certified sulfur value, interlaboratory round robin (RR) value, measured C/H, apparent bias, and relative bias are given in Table 1. Table 2 compares NIST value with sulfur concentrations corrected for C/H ratio. The white oil was assumed to have a C/H mass ratio of 5.698 ($C_{22}H_{46}$).

14.2.1 The variation in relative sulfur sensitivity as a function of C/H mass ratio is shown graphically in Fig. 1.

15. Keywords

15.1 analysis; diesel; gasoline; jet fuel; kerosine; petroleum; spectrometry; sulfur; X-ray

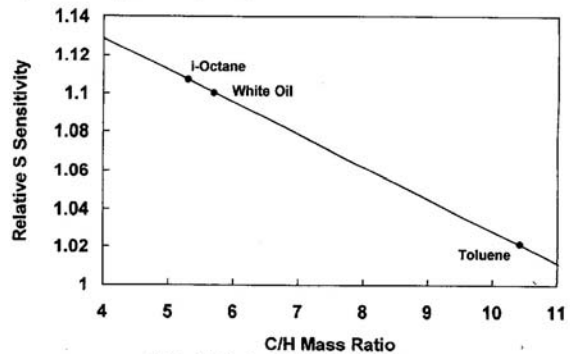


FIG. 1 Relative Sulfur Sensitivity

¹⁰ Support data are available from ASTM Headquarters. Request RR:D02-1428.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.

ANEXO I



PDVSA

INTEVEP

DEPARTAMENTO DE ANALISIS Y EVALUACION
 LABORATORIO DE CALIDAD DE GAS
 Teléfonos: (02) 908 8013/6257 / Fax: (02) 908 6951

REPORTE DE ANALISIS DE GAS NATURAL

SITIO DE TOMA:	GAS DEL S/DE P. POZO	TEMPERATURA (°F):	NR
MUESTRA DE:	GAS	PRESION (LPPC):	NR
COMPANIA:	PDVSA-INTEVEP	HORA :	NR
AREA O CAMPO:	NR		
FECHA :	14/08/2002		
FECHA DE ANALISIS:	15/08/02	AGUA:	ND
EFECTUADO POR:	J. Lemus		
ANALIZADO EN:	Laboratorio		
ANALISIS # :	207880		

COMPONENTE	% MOLAR	GPM	DER*
NITROGENO	0,26	0,000	
METANO	79,35	0,000	±1%
CO ₂	3,88	0,000	±2%
ETANO	8,23	0,000	±2%
PROPANO	4,65	1,277	±2%
I-BUTANO	1,10	0,361	±2%
N-BUTANO	1,30	0,409	±2%
I-PENTANO	0,45	0,163	±2%
N-PENTANO	0,29	0,106	±2%
HEXANOS	0,237	0,097	±5%
HEPTANOS	0,149	0,069	±5%
OCTANOS	0,063	0,032	±5%
NONANOS	0,017	0,010	±5%
DECANOS	0,007	0,005	±5%
UNDECANOS +	0,006	0,004	±5%

*DER = DESVIACION ESTANDARD RELATIVA MAXIMA

H ₂ S (ppm v/v)	NR
GPM TOTAL	2,53
GRAVEDAD ESPECIFICA (A 60 °F)	0,740
PODER CALORIFICO BRUTO (BTU/PCS)	1198
PESO MOLECULAR	21,4

REALIZADO SEGUN LA NORMA AE-0243,99 (GPA-2286-86 MODIFICADA)

INTEVEP, S.A., FILIAL DE PETROLEOS DE VENEZUELA, S.A.
 Urbanización Santa Rosa, sector El Tambor, Los Teques, Estado Miranda. Apartado postal 76343. Caracas 1070-A. Venezuela
 www.pdvsa.com/intevep

ANEXO J
RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES
COMPOSICIÓN DEL LGN. TREN A



PDVSA
INTEVEP

GERENCIA GENERAL DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

Reporte de Resultados Analíticos

Usuario No: 5508

Fecha de Reporte: 27/05/2002

Análisis: ANALISIS DE CONDENSADO A PRESION.

Analista: J. LEMUS

Muestra: 202750

DESCRIPCION: TREN A. FONDO DEETANIZADORA, STA BARBARA.

Resultados:

COMPONENTES	%PESO	%MOLAR
METANO	<0.01	<0.01
CO2	<0.01	<0.01
ETANO	0.62	1.20
PROPANO	29.12	38.25
I-BUTANO	15.10	15.05
N-BUTANO	22.39	22.31
I-PENTANO	9.63	7.73
N-PENTANO	7.87	6.32
HEXANOS	7.00	4.71
HEPTANOS	4.74	2.74
OCTANOS	2.39	1.21
NONANOS	0.67	0.30
DECANOS	0.28	0.11
UNDECANOS	0.11	0.04
DODECANOS	0.05	0.02
TRIDECANOS	0.02	0.01
TETRADECANOS	0.01	0.003

ANEXO K
RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES
COMPOSICIÓN DEL LGN. TREN B



PDVSA
INTEVEP

GERENCIA GENERAL DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

Reporte de Resultados Analíticos

Usuario No: 5508

Fecha de Reporte: 27/05/2002

Análisis: ANALISIS DE CONDENSADO A PRESION.

Analista: J. LEMUS

Muestra: 202751

DESCRIPCION: TREN B. FONDO DEETANIZADORA, STA BARBARA.

Resultados:

COMPONENTES	%PESO	%MOLAR
METANO	<0.01	<0.01
CO2	<0.01	<0.01
ETANO	0.90	1.72
PROPANO	29.63	38.65
I-BUTANO	14.77	14.61
N-BUTANO	22.59	22.35
I-PENTANO	9.53	7.60
N-PENTANO	7.81	6.22
HEXANOS	6.90	4.60
HEPTANOS	4.74	2.72
OCTANOS	2.25	1.13
NONANOS	0.68	0.30
DECANOS	0.19	0.08
UNDECANOS	0.02	0.01

ANEXO L

Fecha Inicio: 09/09/2003 Fecha Culminado: 16/09/2003
 Crudo: 33-AC-135
 Solvente: LGN
 Tipo de Prueba: Estática

Fase de Mezclado

Presión: 1973 lpc a Temperatura: 128 °C

Relación (C:S)	Valor	Bomba Crudo (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Bomba Solvente (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Observaciones
1-0,5	Inicial	0	0	166,73	0	Cilindro Relación estabilizando a temp.=262°F
	Final	334,84	333,33	0	516,88	
		334,84	333,33	166,73	516,880	

Fase de Producción

Muestra	Valor	Bomba Cilindro Inyección (cc)	Bomba Cilindro Producción (cc)	Observaciones
1	Inicial	99,42	0,04	
	Final	0,02	99,85	
	total	99,4	99,81	
2	Inicial	100,53	0,68	
	Final	0,03	101,29	
	total	100,5	100,61	
3	Inicial	101,2	0,42	
	Final	0	101,66	
	total	101,2	101,24	
4	Inicial	100,97	0,54	
	Final	0,03	101,69	
	total	100,94	101,15	
5	Inicial	101,87	0,45	
	Final	0,01	102,45	
	total	101,86	102	
6	Inicial	101,57	0	
	Final	86,45	14,47	
	total	15,12	14,47	
total general		519,02	519,28	Volumen total del cilindro relación estabilizado a P y T

Fase de Retiro de muestra

Muestra	Valor	Bomba (cc)	Separador (g)	Masa Total (g)	Volumen de Gas (cc) @ CN	Observaciones
1	Inicial	99,71	52,8425	43,6521	13621	
	Final	0,68	96,4946			
2	Inicial	101,6	54,1067	41,9896	9155	
	Final	22,35	96,0963			
2,1	Inicial	22,35	102,3935	49,1951	2520	
	Final	0,42	53,1984			
3	Inicial	101,66	54,4506	42,645	8810	
	Final	23,52	97,0956			
3,1	Inicial	23,52	53,2254	12,5673	2584	
	Final	0,52	65,7927			
4	Inicial	101,69	54,6662	40,6891	8030	
	Final	27,79	95,3553			
4,1	Inicial	27,77	53,1683	15,3971	2989	
	Final	0,45	68,5654			
5	Inicial	102,34	53,0075	34,572	5647	
	Final	44,73	87,5795			
5,1	Inicial	44,73	54,2971	27,3722	3649	
	Final	0	81,6693			
6	Inicial	14,47	54,4942	7,9809	1300	
	Final	0,95	62,4751			

Masa Total(g): 316,0604
 Volumen Total de gas(cc) @ CN: 58305

Fecha inicio: 18/09/2003 Fecha culminado: 18/09/2003
 Crudo: 33-AC-135
 Solvente: LGN
 Tipo de Prueba: Estática

Fase de Mezclado

Presión: 1973 lpc a Temperatura: 128 °C

Relación (C:S)	Valor	Bomba Crudo (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Bomba Solvente (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Observaciones
1-1	Inicial	484,89	6,76	438,31	0	Cilindro Relación estabilizando a temp.=262°F
	Final	229,67	256,63	185,78	516,13	
	total	255,22	249,87	252,53	516,13	

Fase de Producción

Muestra	Valor	Bomba Cilindro Inyección. (cc)	Bomba Cilindro Producción (cc)	Observaciones	
1	Inicial	99,98	0		
	Final	0,02	98		
	total	99,96	98		
2	Inicial	100,5	0,2		
	Final	0,1	100,75		
	total	100,4	100,55		
3	Inicial	101,24	0,53		
	Final	0,32	102,96		
	total	100,92	102,43		
4	Inicial	101,25	0,86		
	Final	0,44	102,96		
	total	100,81	102,1		
5	Inicial	100,02	1,38		
	Final	0,03	102,96		
	total	99,99	101,58		
6	Inicial	107	0,51		
	Final	74,54	32,03		
	total	32,46	31,52		
		total general	534,54	536,18	Volumen total del cilindro relación estabilizado a P y T

Fase de Retiro de muestra

Muestra	Valor	Bomba (cc)	Separador (g)	Masa Total (g)	Volumen de Gas (cc) @ CN	Observaciones
1	Inicial	98	101,6557	33,3953	14496	
	Final	0,6	135,051			
2	Inicial	100,75	101,7427	42,7162	13863	
	Final	0,53	144,4589			
3	Inicial	102,09	102,2405	44,7179	12706	
	Final	0,86	146,9584			
4	Inicial	102,46	102,8045	44,8087	15866	
	Final	0,54	147,6132			
5	Inicial	102,96	102,7337	45,2222	13717	
	Final	0,51	147,9559			
6	Inicial	32,03	101,8315	13,8292	7019	
	Final	0,77	115,6607			

Masa Total(g): 224,6895
 Volumen Total de gas(cc) @ CN: 77667

Fecha inicio: 17/09/2003 Fecha culminado: 17/09/2003
 Crudo: 33-AC-135
 Solvente: LGN
 Tipo de Prueba: Estática

Fase de Mezclado

Presión: 1973 lpc a Temperatura: 128 °C

Relación (C:S)	Valor	Bomba Crudo (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Bomba Solvente (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Observaciones
1-4	Inicial	218,99	0	400	0	Cilindro Relación estabilizando a temp.=262°F
	Final	115,01	101,26	0	564,233	
	total	103,98	101,26	400	564,233	

Fase de Producción

Muestra	Valor	Bomba Cilindro Inyección. (cc)	Bomba Cilindro Producción (cc)	Observaciones
1	Inicial	100,53	0,41	
	Final	0,03	102,96	
	total	100,5	102,55	
2	Inicial	93,34	0	
	Final	0	101,05	
	total	93,34	101,05	
3	Inicial	100,06	0	
	Final	0,02	99,66	
	total	100,04	99,66	
4	Inicial	100,27	0,34	
	Final	0,02	100,25	
	total	100,25	99,91	
5	Inicial	103,66	0	
	Final	0,53	102,96	
	total	103,13	102,96	
6	Inicial	100,9	0,52	
	Final	61,42	86,85	
	total	39,48	86,33	
total general		536,74	592,46	Volumen total del cilindro relación estabilizado a P y T

Fase de Retiro de muestra

Muestra	Valor	Bomba (cc)	Separador (g)	Masa Total (g)	Volumen de Gas (cc) @ CN	Observaciones
1	Inicial	102,96	101,6645	19,983	20078	
	Final	0,43	121,6475			
2	Inicial	100,96	102,8023	22,1222	19110	
	Final	0	124,9245			
3	Inicial	99,66	102,3935	21,2433	18320	
	Final	0,35	123,6368			
4	Inicial	100,2	102,6267	21,4727	18631	
	Final	0	124,0994			
5	Inicial	102,53	102,053	22,362	19282	
	Final	0,52	124,415			
6	Inicial	86,42	102,7401	7,8223	7019	
	Final	0,52	110,5624			

Masa Total(g): 115,0055
 Volumen Total de gas(cc) @ CN: 102440

Fecha Inicio: 21/09/2003 Fecha Culminado: 21/09/2003
 Crudo: 33-AC-135
 Solvente: Propano
 Tipo de Prueba: Estática

Fase de Mezclado

Presión: 1973 lpc a Temperatura: 128 °C

Relación (C:S)	Valor	Bomba Crudo (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Bomba Solvente (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Observaciones
1-0,5	Inicial	0	0	474,6	0	Cilindro Relación estabilizando a temp.=262°F
	Final	333,61	333,27	304,97	502,9	
		333,61	333,27	169,63	502,900	

Fase de Producción

Muestra	Valor	Bomba Cilindro Inyección (cc)	Bomba Cilindro Producción (cc)	Observaciones
1	Inicial	101,37	0	
	Final	0,02	99,01	
	total	101,35	99,01	
2	Inicial	100,26	0,66	
	Final	0,04	101,07	
	total	100,22	100,41	
3	Inicial	100,99	0,84	
	Final	0,23	102,96	
	total	100,76	102,12	
4	Inicial	100,72	0,39	
	Final	0,24	101,52	
	total	100,48	101,13	
5	Inicial	100,91	1,39	
	Final	0,28	102,96	
	total	100,63	101,57	
6	Inicial	99,98	1,13	
	Final	84,17	16,59	
	total	15,81	15,46	

total general 519,25 519,7 Volumen total del cilindro relación estabilizado a P y T

Fase de Retiro de muestra

Muestra	Valor	Bomba (cc)	Separador (g)	Masa Total (g)	Volumen de Gas (cc) @ CN	Observaciones
1	Inicial	99,01	102,7476	36,7614	16800	
	Final	0,57	139,509			
2	Inicial	101,07	103,0481	49,0762	14092	
	Final	0,84	152,1243			
3	Inicial	102,16	102,1113	51,9264	13578	
	Final	0,39	154,0377			
4	Inicial	101,52	102,1113	51,8902	13198	
	Final	1,39	154,0015			
5	Inicial	102,96	103,0736	53,0789	13455	
	Final	1,13	156,1525			
6	Inicial	16,59	102,5923	6,4788	1672	
	Final	3,79	109,0711			

Masa Total(g): 249,2119
 Volumen Total de gas(cc) @ CN: 72795

Fecha inicio: 18/09/2003 Fecha culminado: 19/09/2003
 Crudo: 33-AC-135
 Solvente: Propano
 Tipo de Prueba: Estática

Fase de Mezclado

Presión: 1973 lpc a Temperatura: 128 °C

Relación (C:S)	Valor	Bomba Crudo (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Bomba Solvente (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Observaciones
1-1	Inicial	0	0	478,08	0	Cilindro Relación estabilizando a temp.=262°F
	Final	250	257,82	227,98	507,82	
		250	257,82	250,1	507,82	

Fase de Producción

Muestra	Valor	Bomba Cilindro Inyección. (cc)	Bomba Cilindro Producción (cc)	Observaciones
1	Inicial	101,03	0,22	
	Final	0,49	99,42	
	total	100,54	99,2	
2	Inicial	101,72	0,23	
	Final	0,23	101,96	
	total	101,49	101,73	
3	Inicial	101,85	0,43	
	Final	0,2	100,52	
	total	101,65	100,09	
4	Inicial	100,91	0,55	
	Final	0,18	101,12	
	total	100,73	100,57	
5	Inicial	101,52	0,55	
	Final	0,02	102,96	
	total	101,5	102,41	
6	Inicial	100,64	0,35	
	Final	42,19	57,11	
	total	58,45	56,76	
total general		564,36	560,76	Volumen total del cilindro relación estabilizado a P y T

Fase de Retiro de muestra

Muestra	Valor	Bomba (cc)	Separador (g)	Masa Total (g)	Volumen de Gas (cc) @ CN	Observaciones
1	Inicial	99,51	102,2265	30,752	18175	
	Final	0,23	132,9785			
2	Inicial	101,96	102,6944	38,7488	16945	
	Final	0,43	141,4432			
3	Inicial	100,52	102,1169	38,7497	16724	
	Final	0,6	140,8666			
4	Inicial	101,12	102,8021	38,9922	14490	
	Final	0,55	141,7943			
5	Inicial	102,96	103,1386	39,7074	17231	
	Final	0,35	142,846			
6	Inicial	57,11	102,5135	21,5625	9309	
	Final	1,87	124,076			

Masa Total(g): 208,5126
 Volumen Total de gas(cc) @ CN: 92874

Fecha inicio: 20/09/2003 Fecha culminado: 20/09/2003
 Crudo: 33-AC-135
 Solvente: Propano
 Tipo de Prueba: Estática

Fase de Mezclado

Presión: 1973 lpc a Temperatura: 128 °C

Relación (C:S)	Valor	Bomba Crudo (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Bomba Solvente (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Observaciones
1-4	Inicial	0	0	492,22	0	Cilindro Relación estabilizando a temp.=262°F
	Final	100	100	92,07	500,15	
		100	100	400,15	500,15	

Fase de Producción

Muestra	Valor	Bomba Cilindro Inyección. (cc)	Bomba Cilindro Producción (cc)	Observaciones
1	Inicial	100,48	0,26	
	Final	0,2	100,51	
	total	100,28	100,25	
2	Inicial	101,58	0,35	
	Final	0,19	101,59	
	total	101,39	101,24	
3	Inicial	101,48	0,36	
	Final	0,28	101,55	
	total	101,2	101,19	
4	Inicial	100,44	0,01	
	Final	0,27	100,15	
	total	100,17	100,14	
5	Inicial	100,66	0	
	Final	0,27	99,7	
	total	100,39	99,7	
6	Inicial	100,88	1,12	
	Final	0,01	102,17	
	total	100,87	101,05	
7	Inicial	101,06	0	
	Final	90,27	9,51	
	total	10,79	9,51	
total general		615,09	613,08	Volumen total del cilindro relación estabilizado a P y T

Fase de Retiro de muestra

Muestra	Valor	Bomba (cc)	Separador (g)	Masa Total (g)	Volumen de Gas (cc) @ CN	Observaciones
1	Inicial	100,51	102,4325	9,185	23023	
	Final	0,35	111,6175			
2	Inicial	101,58	102,3567	14,0603	22136	
	Final	0,56	116,417			
3	Inicial	101,55	102,7113	15,7192	22290	
	Final	0	118,4305			
4	Inicial	100,15	103,2618	14,8269	22070	
	Final	0	118,0887			
5	Inicial	99,7	101,6472	14,9761	21890	
	Final	1,12	116,6233			
6	Inicial	102,17	103,2193	15,1169	21732	
	Final	4	118,3362			
7	Inicial	13,41	102,0856	1,4745	2150	
	Final	4,43	103,5601			

Masa Total(g): 85,3589
 Volumen Total de gas(cc) @ CN: 135291

Fecha Inicio: 25/09/2002 Fecha Culminado: 25/09/2003
 Crudo: 33-AC-135
 Solvente: LGN
 Tipo de Prueba: Estática

Fase de Mezclado

Presión: 4450 lpc a Temperatura: 128 °C

Relación (C:S)	Valor	Bomba Crudo Reactor (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Bomba Solvente (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Observaciones
1-0,5	Inicial	0	0	148,4	0	Cilindro Relación estabilizando a temp.=262°F
	Final	300,8	301,58	0	449,98	
		300,8	301,58	148,4	449,980	

Fase de Producción

Muestra	Valor	Bomba Cilindro Inyección. (cc)	Bomba Cilindro Producción (cc)	Observaciones
1	Inicial	101,16	102,96	
	Final	0	0,46	
	total	101,16	102,5	
2	Inicial	101,14	1,04	
	Final	0	84,71	
	total	101,14	83,67	
3	Inicial	101,26	0,59	
	Final	0	101,08	
	total	101,26	100,49	
4	Inicial	100,91	0,78	
	Final	0	101,72	
	total	100,91	100,94	
5	Inicial	101,22	0,7	
	Final	27,38	75,24	
	total	73,84	74,54	
total general		478,31	462,14	Volumen total del cilindro relación estabilizado a P y T

Fase de Retiro de muestra

Muestra	Valor	Bomba (cc)	Separador (g)	Masa Total (g)	Volumen de Gas (cc) @ CN	Observaciones
1	Inicial	102,96	54,3344	43,0557	17645	
	Final	1,03	97,3901			
2	Inicial	84,71	54,1049	39,7736	13164	
	Final	1,01	93,8785			
3	Inicial	101,08	54,2235	47,8193	15885	
	Final	0,91	102,0428			
4	Inicial	101,72	54,4127	47,7416	15694	
	Final	0,7	102,1543			
5	Inicial	75,24	53,1559	34,5068	10952	
	Final	4,18	87,6627			

Masa Total(g): 212,897
 Volumen Total de gas(cc) @ CN: 73340

Fecha inicio: 19/09/2002 Fecha culminado: 23/09/2002
 Crudo: 33-AC-135
 Solvente: LGN
 Tipo de Prueba: Estática

Fase de Mezclado

Presión: 4450 lpc a Temperatura: 128 °C

Relación (C:S)	Valor	Bomba Crudo Reactor (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Bomba Solvente (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Observaciones
1-1	Inicial	0	0	0	0	Cilindro Relación estabilizando a temp.=262°F
	Final	301,15	298,3	298,53	596,83	
		301,15	298,3	298,53	596,83	

Fase de Producción

Muestra	Valor	Bomba Cilindro Inyección. (cc)	Bomba Cilindro Producción (cc)	Observaciones
1	Inicial	100,55	0,63	
	Final	0,78	102,96	
	total	99,77	102,33	
2	Inicial	101,46	0,52	
	Final	0	102,96	
	total	101,46	102,44	
3	Inicial	100,52	0,91	
	Final	0	101,36	
	total	100,52	100,45	
4	Inicial	100,21	0,95	
	Final	0	100,96	
	total	100,21	100,01	
5	Inicial	100,95	0,91	
	Final	0	102,96	
	total	100,95	102,05	
6	Inicial	100,65	0,62	
	Final	0	100,62	
	total	100,65	100	
7	Inicial	100,03	0,84	
	Final	69,89	30,72	
	total	30,14	29,88	
total general		633,7	637,16	Volumen total del cilindro relación estabilizado a P y T

Fase de Retiro de muestra

Muestra	Valor	Bomba (cc)	Separador (g)	Masa Total (g)	Volumen de Gas (cc) @ CN	Observaciones
1	Inicial	96,56	54,0870	19,7181	13382	
	Final	0,63	73,8051			
2	Inicial	99,88	53,0044	36,0983	17674	
	Final	2,08	89,1027			
3	Inicial	101,2	52,9756	37,3472	17818	
	Final	0,92	90,3228			
4	Inicial	100,76	53,0316	37,6266	17686	
	Final	0,86	90,6582			
5	Inicial	102,96	54,6593	38,5229	18342	
	Final	0,91	93,1822			
6	Inicial	100,62	52,9002	37,5183	17629	
	Final	0,83	90,4185			
7	Inicial	30,72	54,1837	11,6472	5124	
	Final	0,57	65,8309			

Masa Total(g): 218,4786
 Volumen Total de gas(cc) @ CN: 107655

Fecha inicio: 23/09/2002 Fecha culminado: 24/09/2002
 Crudo: 33-AC-135
 Solvente: LGN
 Tipo de Prueba: Estática

Fase de Mezclado

Presión: 4450 lpc a Temperatura: 128 °C

Relación (C:S)	Valor	Bomba Crudo Reactor (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Bomba Solvente (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Observaciones
1-4	Inicial	0	0	201,98	0	Cilindro Relación estabilizando a temp.=262°F
	Final	50,47	45,48	0	247,46	
		50,47	45,48	201,98	247,46	

Fase de Producción

Muestra	Valor	Bomba Cilindro Inyección. (cc)	Bomba Cilindro Producción (cc)	Observaciones
1	Inicial	50,55	0,02	
	Final	0,32	50,14	
	total	50,23	50,12	
2	Inicial	50,52	0,52	
	Final	0,22	51,07	
	total	50,3	50,55	
3	Inicial	50,06	0,55	
	Final	0,3	50,45	
	total	49,76	49,9	
4	Inicial	50,32	0,12	
	Final	0,5	49,47	
	total	49,82	49,35	
5	Inicial	51,12	0,15	
	Final	0,02	51,04	
	total	51,1	50,89	
6	Inicial	75,99	0,12	
	Final	31,29	45,22	
	total	44,7	45,1	
total general		295,91	295,91	Volumen total del cilindro relación estabilizado a P y T

Fase de Retiro de muestra

Muestra	Valor	Bomba (cc)	Separador (g)	Masa Total (g)	Volumen de Gas (cc) @ CN	Observaciones
1	Inicial	49,83	54,4661	3,0695	9724	
	Final	0,52	57,5356			
2	Inicial	51,07	52,8852	7,8646	12290	
	Final	0,55	60,7498			
3	Inicial	50,06	54,1776	8,0492	11855	
	Final	0,3	62,2268			
4	Inicial	49,58	53,2333	8,5885	11884	
	Final	0,15	61,8218			
5	Inicial	51,04	52,6908	8,2268	12420	
	Final	0,15	60,9176			
6	Inicial	45,22	52,6952	5,265	10160	
	Final	0,67	57,9602			

Masa Total(g): 41,0636
 Volumen Total de gas(cc) @ CN: 68333

Fecha Inicio: 15/11/2002 Fecha Culminado: 15/11/2003
 Crudo: 33-AC-135
 Solvente: Propano
 Tipo de Prueba: Estática

Fase de Mezclado

Presión: 4450 lpc a Temperatura: 128 °C

Relación (C:S)	Valor	Bomba Crudo Reactor (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Bomba Solvente (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Observaciones
1-0,5	Inicial	0	0	167,12	0	Cilindro Relación estabilizando a temp.=262°F
	Final	340,33	301,21	0	468,33	
		340,33	301,21	167,12	468,330	

Fase de Producción

Muestra	Valor	Bomba Cilindro Inyección. (cc)	Bomba Cilindro Producción (cc)	Observaciones
1	Inicial	100,56	260,7	
	Final	0,62	160,13	
	total	99,94	100,57	
2	Inicial	160,13	0,59	
	Final	58,35	102,96	
	total	101,78	102,37	
3	Inicial	255,81	0	
	Final	152,85	102,96	
	total	102,96	102,96	
4	Inicial	153,03	0,47	
	Final	50,2	102,96	
	total	102,83	102,49	
5	Inicial	258,93	0,43	
	Final	156,54	102,96	
	total	102,39	102,53	
6	Inicial	156,54	1,03	
	Final	138,74	19,19	
	total	17,8	18,16	
total general		527,7	529,08	Volumen total del cilindro relación estabilizado a P y T

Fase de Retiro de muestra

Muestra	Valor	Bomba (cc)	Separador (g)	Masa Total (g)	Volumen de Gas (cc) @ CN	Observaciones
1	Inicial	100,56	52,6062	11,0146	6200	
	Final	67,03	63,6208			
1,1	Inicial	67,03	54,358	27,4856	12570	
	Final	0,59	81,8436			
2	Inicial	102,96	52,7085	45,4613	18600	
	Final	0	98,1698			
3	Inicial	102,96	52,8978	46,0234	20630	
	Final	0,46	98,9212			
4	Inicial	102,96	52,9373	45,9158	18680	
	Final	0,41	98,8531			
5	Inicial	102,96	51,5602	48,7016	18630	
	Final	1,03	100,2618			
6	Inicial	19,19	52,811	7,851	3090	
	Final	1,68	60,662			

Masa Total(g): 232,4533
 Volumen Total de gas(cc) @ CN: 98400

Fecha inicio: 13/11/2002 Fecha culminado: 13/11/2002
 Crudo: 33-AC-135
 Solvente: Propano
 Tipo de Prueba: Estática

Fase de Mezclado

Presión: 4450 lpc a Temperatura: 128 °C

Relación (C:S)	Valor	Bomba Crudo Reactor (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Bomba Solvente (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Observaciones
1-1	Inicial	0	0	0	0	Cilindro Relación estabilizando a temp.=262°F
	Final	240,77	250,66	273,69	524,35	
		240,77	250,66	273,69	524,35	

Fase de Producción

Muestra	Valor	Bomba Cilindro Inyección. (cc)	Bomba Cilindro Producción (cc)	Observaciones
1	Inicial	181,73	0,15	
	Final	82,9	102,96	
	total	98,83	102,81	
2	Inicial	260,57	0,99	
	Final	157,36	102,96	
	total	103,21	101,97	
3	Inicial	157,6	0,85	
	Final	55,6	102,96	
	total	102	102,11	
4	Inicial	260,23	1,07	
	Final	156,91	102,96	
	total	103,32	101,89	
5	Inicial	150,12	1,17	
	Final	47,77	102,96	
	total	102,35	101,79	
6	Inicial	231,29	0	
	Final	176,62	52,66	
	total	54,67	52,66	
total general		564,38	563,23	Volumen total del cilindro relación estabilizado a P y T

Fase de Retiro de muestra

Muestra	Valor	Bomba (cc)	Separador (g)	Masa Total (g)	Volumen de Gas (cc) @ CN	Observaciones
1	Inicial	102,96	54,4494	27,4365	23260	
	Final	0,52	81,8859			
2	Inicial	102,96	54,1215	31,5283	22672	
	Final	0,5	85,6498			
3	Inicial	102,96	52,9331	32,1424	22930	
	Final	1,06	85,0755			
4	Inicial	102,96	54,2615	24,8412	19880	
	Final	0	79,1027			
5	Inicial	102,96	54,3873	28,1559	21930	
	Final	0	82,5432			
6	Inicial	48	53,2493	10,9064	5260	
	Final	9,8	64,1557			

Masa Total(g): 155,0107
 Volumen Total de gas(cc) @ CN: 115932

Fecha inicio: 18/12/2002 Fecha culminado: 15/04/2003
 Crudo: 33-AC-135
 Solvente: Propano
 Tipo de Prueba: Estática

Fase de Mezclado

Presión: 4450 lpc a Temperatura: 128 °C

Relación (C:S)	Valor	Bomba Crudo Reactor (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Bomba Solvente (cc)	Bomba Cilindro Relación (cc)	Observaciones
1-4	Inicial	0	0	400,76	0	Cilindro Relación estabilizando a temp.=262°F
	Final	104,27	100,64	0	501,4	
	total	104,27	100,64	400,76	501,4	

Fase de Producción

Muestra	Valor	Bomba Cilindro Inyección. (cc)	Bomba Cilindro Producción (cc)	Observaciones
1	Inicial	148,3	0,01	
	Final	46,08	102,91	
	total	102,22	102,9	
2	Inicial	218,84	0,49	
	Final	115,4	102,96	
	total	103,44	102,47	
3	Inicial	115,04	0,27	
	Final	12,94	102,96	
	total	102,1	102,69	
4	Inicial	254,35	0,76	
	Final	151,8	102,96	
	total	102,55	102,2	
5	Inicial	151,54	0,61	
	Final	49,16	102,96	
	total	102,38	102,35	
6	Inicial	128,74	0	
	Final	83,8	49	
	total	44,94	49	
total general		557,63	561,61	Volumen total del cilindro relación estabilizado a P y T

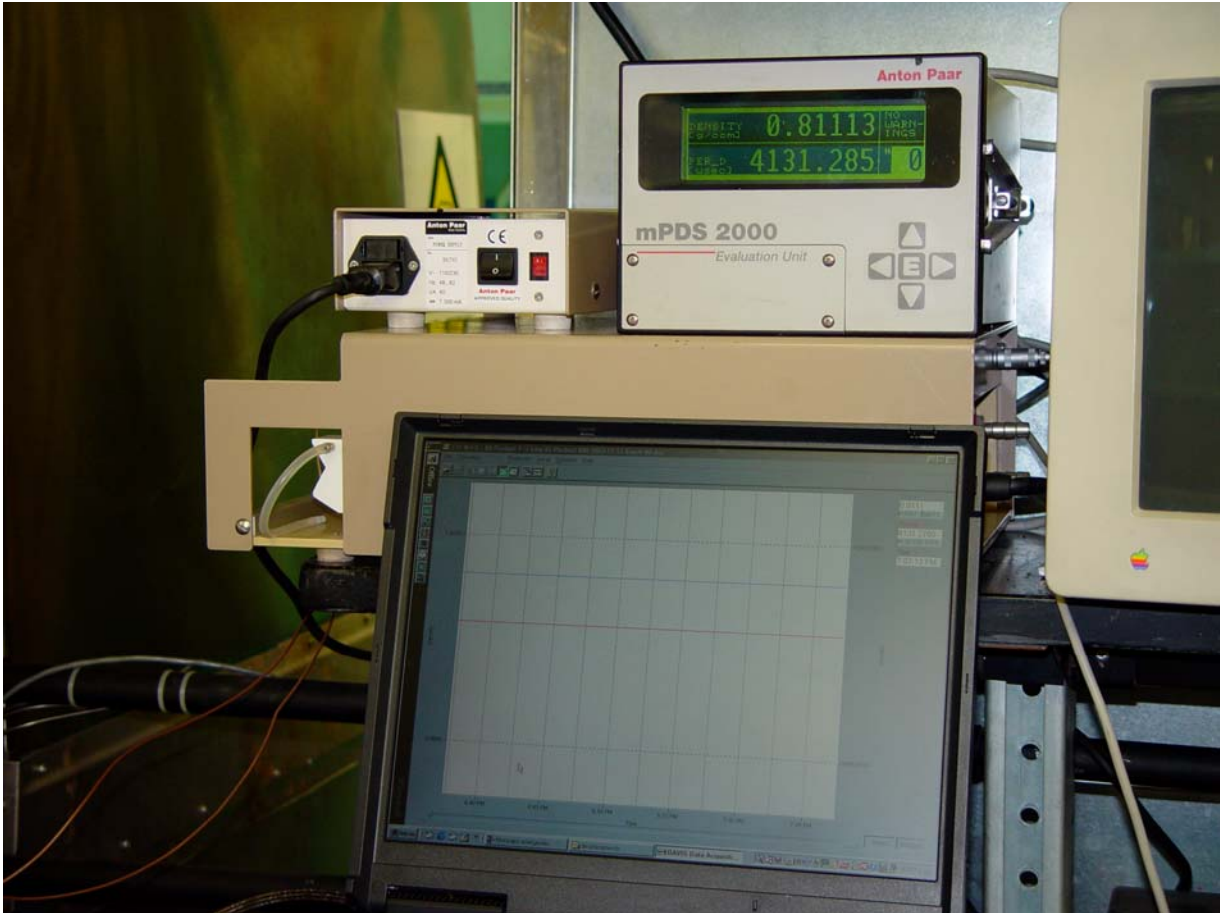
Fase de Retiro de muestra

Muestra	Valor	Bomba (cc)	Separador (g)	Masa Total (g)	Volumen de Gas (cc) @ CN	Observaciones
1	Inicial	102,92	52,9993	10,6916	27612	
	Final	0,5	63,6909			
2	Inicial	102,96	54,3889	12,3567	26953	
	Final	0,99	66,7456			
3	Inicial	100,65	54,509	12,8714	25600	
	Final	0,77	67,3804			
4	Inicial	102,96	52,9067	15,7752	25250	
	Final	0,61	68,6819			
5	Inicial	102,96	54,3901	13,4529	25950	
	Final	0,75	67,843			
6	Inicial	44	54,2928	5,7159	10160	
	Final	0	60,0087			

Masa Total(g): 70,8637
 Volumen Total de gas(cc) @ CN: 141525

ANEXO M

Sistema de Adquisición de densidad en línea mPDS2000



ANEXO N

Tabla B-1. Destilación simulada del Crudo GC4 Original @ 4450 lpc y 262 °F.

Fracción en peso (% p)	Temperatura (°C)	Fracción en peso (% p)	Temperatura (°C)	Fracción en peso (% p)	Temperatura (°C)
IBP	81,7	30.0	301,5	60.0	457,2
1.0	93,5	31.0	305,2	61.0	462,9
2.0	110,3	32.0	310,5	62.0	468,9
3.0	117,4	33.0	315,5	63.0	475,1
4.0	131,8	34.0	319,9	64.0	481,6
5.0	138,4	35.0	325,1	65.0	488,6
6.0	145,9	36.0	330,0	66.0	495,6
7.0	157,7	37.0	335,3	67.0	502,1
8.0	164,8	38.0	340,6	68.0	516,5
9.0	173,9	39.0	345,4	69.0	524,4
10.0	180,7	40.0	350,9	70.0	532,1
11.0	189,5	41.0	356,0	71.0	540,1
12.0	197,7	42.0	361,1	72.0	548,5
13.0	206,5	43.0	366,5	73.0	557,3
14.0	214,2	44.0	371,4	74.0	565,7
15.0	219,9	45.0	376,8	75.0	573,7
16.0	226,8	46.0	382,0	76.0	582,2
17.0	231,5	47.0	387,7	77.0	590,5
18.0	237,1	48.0	393,0	78.0	598,7
19.0	244,1	49.0	399,0		
20.0	249,6	50.0	404,4		
21.0	254,0	51.0	410,2		
22.0	259,7	52.0	415,5		
23.0	264,8	53.0	420,8		
24.0	270,0	54.0	425,7		
25.0	275,1	55.0	430,6		
26.0	281,0	56.0	435,7		
27.0	286,8	57.0	440,9		
28.0	292,0	58.0	446,2		
29.0	296,5	59.0	451,6		

Tabla B-1. Destilación simulada del 1:1 LGN @ 4450 lpcá y 262 °F.

Fracción en peso (% p)	Temperatura (°C)	Fracción en peso (% p)	Temperatura (°C)	Fracción en peso (% p)	Temperatura (°C)
IBP	26,2	30.0	277,3	60.0	426,8
1.0	30,8	31.0	282,9	61.0	431,4
2.0	53,6	32.0	288,2	62.0	436,3
3.0	69,0	33.0	292,9	63.0	441,3
4.0	80,3	34.0	297,8	64.0	446,3
5.0	88,1	35.0	301,4	65.0	451,4
6.0	98,8	36.0	306,2	66.0	456,6
7.0	104,7	37.0	311,1	67.0	462,2
8.0	114,0	38.0	315,4	68.0	467,8
9.0	123,0	39.0	320,4	69.0	473,7
10.0	132,7	40.0	325,5	70.0	479,7
11.0	141,3	41.0	330,3	71.0	486,1
12.0	151,5	42.0	335,6	72.0	492,7
13.0	160,1	43.0	340,8	73.0	499,0
14.0	169,7	44.0	345,7	74.0	505,1
15.0	178,3	45.0	350,7	75.0	511,8
16.0	187,8	46.0	355,5	76.0	519,3
17.0	197,2	47.0	360,2	77.0	526,7
18.0	206,3	48.0	365,2	78.0	534,2
19.0	214,6	49.0	370,0	79.0	541,9
20.0	220,2	50.0	375,0	80.0	550,2
21.0	226,6	51.0	380,2	81.0	558,8
22.0	232,1	52.0	385,5	82.0	567,5
23.0	237,8	53.0	390,9	83.0	575,9
24.0	244,7	54.0	396,3	84.0	585,0
25.0	250,5	55.0	401,7	85.0	594,3
26.0	255,7	56.0	407,1	86.0	604,3
27.0	261,2	57.0	412,5		
28.0	266,2	58.0	417,4		
29.0	271,4	59.0	422,1		

Tabla B-1. Destilación simulada del 1:0,5 LGN @ 4450 lpc y 262 °F.

Fracción en peso (% p)	Temperatura (°C)	Fracción en peso (% p)	Temperatura (°C)	Fracción en peso (% p)	Temperatura (°C)
IBP	90,7	30.0	299,9	60.0	436,0
1.0	102,5	31.0	303,3	61.0	440,6
2.0	115,5	32.0	307,8	62.0	445,0
3.0	129,9	33.0	312,5	63.0	449,9
4.0	139,1	34.0	316,0	64.0	454,4
5.0	148,4	35.0	320,8	65.0	459,5
6.0	157,8	36.0	325,5	66.0	464,5
7.0	165,7	37.0	329,8	67.0	469,8
8.0	175,2	38.0	334,6	68.0	475,2
9.0	182,4	39.0	339,4	69.0	480,7
10.0	191,5	40.0	343,9	70.0	486,7
11.0	199,7	41.0	348,5	71.0	492,7
12.0	208,0	42.0	353,0	72.0	498,5
13.0	215,5	43.0	357,2	73.0	504,1
14.0	220,3	44.0	361,7	74.0	509,9
15.0	226,2	45.0	366,3	75.0	516,7
16.0	231,0	46.0	370,7	76.0	523,5
17.0	235,9	47.0	375,3	77.0	530,2
18.0	242,3	48.0	380,0	78.0	537,0
19.0	247,5	49.0	384,9	79.0	544,1
20.0	252,6	50.0	389,9	80.0	551,5
21.0	257,4	51.0	394,7	81.0	559,2
22.0	262,1	52.0	399,8	82.0	566,8
23.0	267,1	53.0	404,6	83.0	574,0
24.0	271,6	54.0	409,6	84.0	581,5
25.0	277,0	55.0	414,3	85.0	589,1
26.0	282,3	56.0	418,8	86.0	596,9
27.0	286,9	57.0	423,0	87.0	604,7
28.0	291,7	58.0	427,3		
29.0	295,8	59.0	431,5		

Tabla B-1. Destilación simulada del 1:4 LGN @ 4450 lpcá y 262 °F.

Fracción en peso (% p)	Temperatura (°C)	Fracción en peso (% p)	Temperatura (°C)	Fracción en peso (% p)	Temperatura (°C)
IBP	53,6	30.0	257,9	60.0	413,2
1.0	62,7	31.0	262,9	61.0	418,2
2.0	70,7	32.0	268,6	62.0	423,1
3.0	82,0	33.0	274,1	63.0	427,9
4.0	87,2	34.0	279,9	64.0	432,7
5.0	92,4	35.0	285,6	65.0	437,8
6.0	98,8	36.0	290,9	66.0	443,0
7.0	102,9	37.0	295,3	67.0	448,3
8.0	106,6	38.0	300,1	68.0	453,5
9.0	112,2	39.0	304,1	69.0	459,2
10.0	116,6	40.0	309,0	70.0	464,9
11.0	124,1	41.0	314,1	71.0	470,8
12.0	131,4	42.0	318,5	72.0	477,0
13.0	136,4	43.0	323,7	73.0	483,4
14.0	142,1	44.0	328,9	74.0	490,3
15.0	151,0	45.0	334,1	75.0	497,0
16.0	158,0	46.0	339,4	76.0	503,4
17.0	165,1	47.0	344,6	77.0	510,2
18.0	174,5	48.0	349,7	78.0	518,0
19.0	181,4	49.0	354,7	79.0	525,9
20.0	191,2	50.0	359,6	80.0	534,0
21.0	200,0	51.0	364,5	81.0	542,5
22.0	209,0	52.0	369,5	82.0	552,2
23.0	216,8	53.0	374,7	83.0	562,9
24.0	222,3	54.0	380,1	84.0	574,0
25.0	228,3	55.0	385,5	85.0	587,0
26.0	234,0	56.0	391,0	86.0	602,6
27.0	240,2	57.0	396,5		
28.0	246,7	58.0	402,1		
29.0	525,5	59.0	407,7		

SimDis Expert V6.1

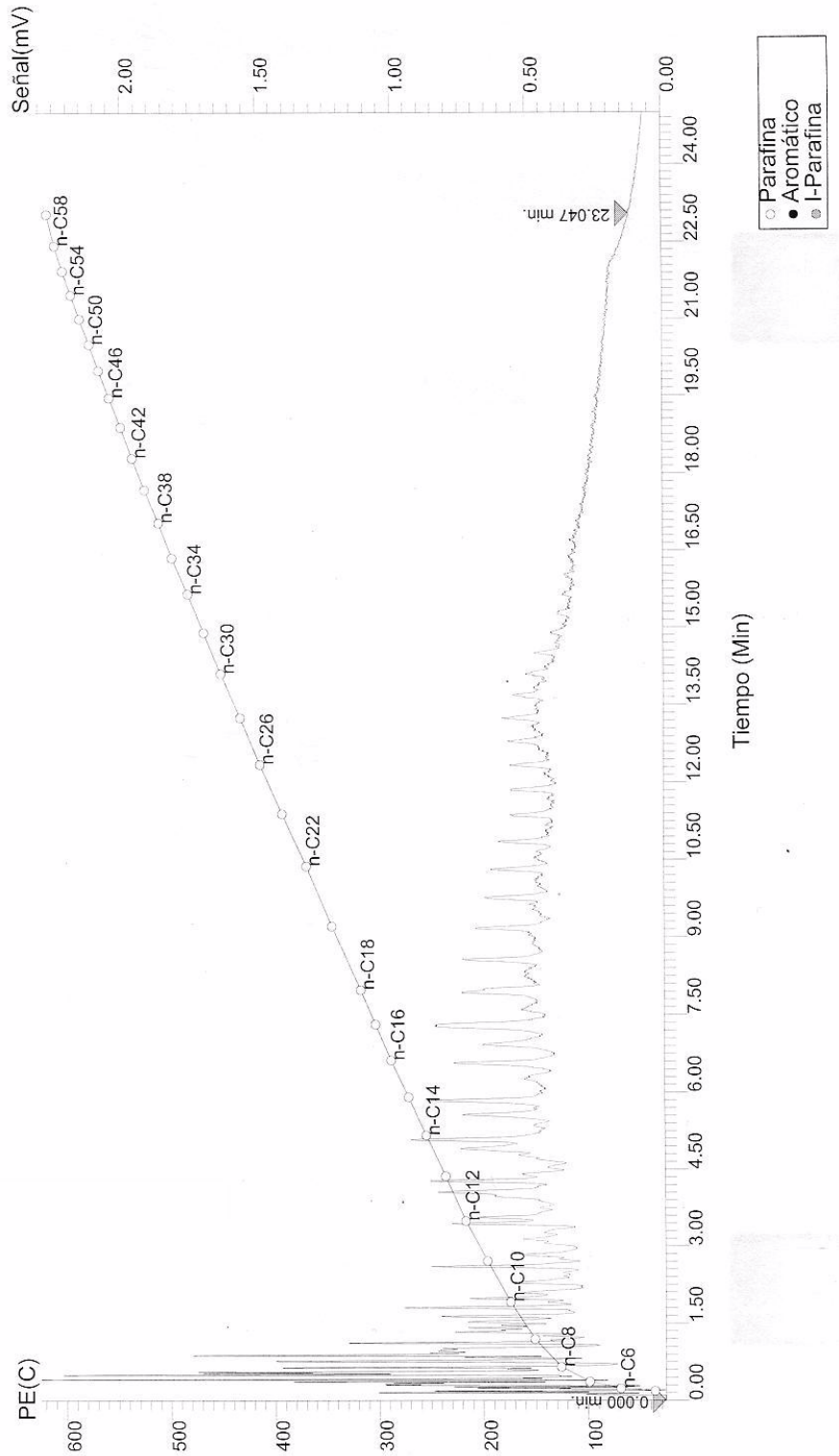
Tue Nov 04 14:42:42 2003

Página 1

Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\VA311003\Sig10014.cdf
Muestra: 1\$A
Parámetro: CRUDOEXF

11/4/03 12:51:46 AM
Operador:

1:0.5 Propano 4450 lpc Curva de Calibración ASTM D5307 EXTENDIDO



SimDis Expert V6.1

Tue Nov 04 14:42:42 2003

Página 1

Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10014.cdf
 Muestra: 1\$A
 Parámetro: CRUDOEXF

11/4/03 12:51:46 AM
 Operador:

1:0,5 Propano 4450 lpc
Tabla de Puntos de Ebullición
 ASTM D5307 EXTENDIDO

%Off IBP	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
1.00	74.9	29.00	269.4	58.00	407.7	87.00	595.0	88.00	604.0
2.00	90.8	30.00	274.4	59.00	412.7	88.00	604.0	89.00	613.5
3.00	109.2	31.00	279.6	60.00	417.9				
4.00	115.9	32.00	284.8	61.00	422.4				
5.00	129.7	33.00	289.1	62.00	427.2				
6.00	135.9	34.00	293.8	63.00	431.7				
7.00	141.1	35.00	298.2	64.00	436.7				
8.00	149.8	36.00	301.6	65.00	441.5				
9.00	157.2	37.00	305.8	66.00	446.6				
10.00	163.2	38.00	310.5	67.00	451.6				
11.00	170.1	39.00	314.8	68.00	456.9				
12.00	176.4	40.00	318.9	69.00	462.3				
13.00	183.5	41.00	323.7	70.00	467.8				
14.00	190.6	42.00	328.4	71.00	473.7				
15.00	196.7	43.00	332.9	72.00	479.7				
16.00	203.8	44.00	338.0	73.00	486.2				
17.00	210.0	45.00	342.6	74.00	492.9				
18.00	215.7	46.00	347.2	75.00	499.2				
19.00	220.3	47.00	352.0	76.00	505.4				
20.00	225.6	48.00	356.1	77.00	512.2				
21.00	233.3	49.00	361.1	78.00	519.8				
22.00	238.0	50.00	365.9	79.00	527.3				
23.00	243.9	51.00	370.4	80.00	534.8				
24.00	248.1	52.00	375.6	81.00	542.6				
25.00	251.8	53.00	380.5	82.00	551.0				
26.00	256.2	54.00	386.1	83.00	559.6				
27.00	261.4	55.00	391.3	84.00	568.3				
28.00	265.4	56.00	396.9	85.00	576.8				
		57.00	402.0	86.00	585.7				

%Recuperado: 89.14
 Área de análisis: 2.8411e+03
 Peso Muestra: 1.0145
 Fecha CTR: 11/4/2003
 Fecha CFR: 11/4/2003

Tiempo Inicial: 0.000 min.
 Señal Inicial: 0.000 mV
 Peso Estándar: 0.1033
 Ficha CTR: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10013.cdf
 Ficha CFR: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10006.cdf
 Tiempo Inicial: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10006.cdf

Tiempo Final: 23.047 min.
 Señal Final: 0.120 mV

SimDis Expert V6.1

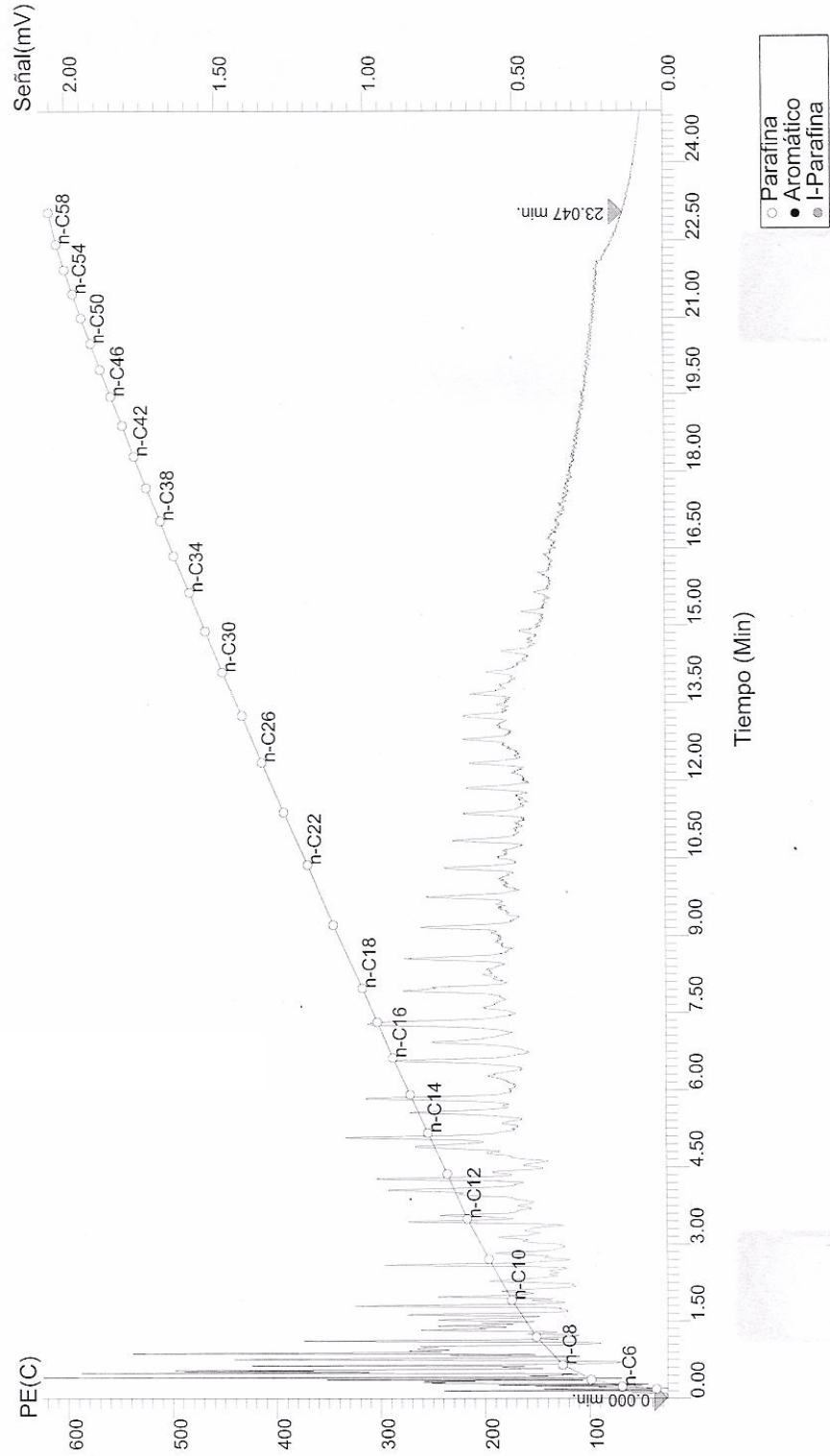
Tue Nov 04 14:45:03 2003

Página 1

Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10017.cdf
Muestra: 2\$A
Parámetro: CRUDOEXF

11/4/03 3:10:35 AM
Operador:

1:1 Propano 4450 ipc Curva de Calibración ASTM D5307 EXTENDIDO



SimDis Expert V6.1

Tue Nov 04 14:45:03 2003

Página 1

Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10017.cdf
 Muestra: 2\$A
 Parámetro: CRUDOEXF

11/4/03 3:10:35 AM
 Operador:

1:1 Propano 4450 Ipc

Tabla de Puntos de Ebullición
 ASTM D5307 EXTENDIDO

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
IBP	86.2	29.00	277.7	58.00	409.1	87.00	586.3	87.00	586.3	87.00	586.3
1.00	101.6	30.00	282.8	59.00	413.8	88.00	595.3	88.00	595.3	88.00	595.3
2.00	114.3	31.00	286.8	60.00	418.6	89.00	604.1	89.00	604.1	89.00	604.1
3.00	129.1	32.00	291.8	61.00	422.9	90.00	613.4	90.00	613.4	90.00	613.4
4.00	135.9	33.00	295.7	62.00	427.5						
5.00	142.0	34.00	300.0	63.00	431.7						
6.00	152.7	35.00	302.8	64.00	436.5						
7.00	159.2	36.00	307.4	65.00	441.1						
8.00	165.5	37.00	311.8	66.00	445.9						
9.00	173.4	38.00	315.5	67.00	450.7						
10.00	179.7	39.00	319.8	68.00	455.7						
11.00	187.5	40.00	324.3	69.00	460.8						
12.00	194.1	41.00	328.6	70.00	466.1						
13.00	201.5	42.00	332.9	71.00	471.7						
14.00	208.3	43.00	337.8	72.00	477.2						
15.00	214.7	44.00	342.3	73.00	483.2						
16.00	219.2	45.00	346.6	74.00	489.5						
17.00	224.6	46.00	351.2	75.00	496.0						
18.00	228.4	47.00	355.3	76.00	501.9						
19.00	232.7	48.00	359.8	77.00	507.8						
20.00	236.8	49.00	364.4	78.00	514.8						
21.00	243.0	50.00	368.5	79.00	522.1						
22.00	247.4	51.00	373.4	80.00	529.2						
23.00	251.2	52.00	378.4	81.00	536.6						
24.00	255.0	53.00	383.3	82.00	544.1						
25.00	260.2	54.00	388.7	83.00	552.4						
26.00	264.1	55.00	393.5	84.00	560.9						
27.00	268.5	56.00	398.8	85.00	569.3						
28.00	272.5	57.00	403.7	86.00	577.6						

%Recuperado: 90.16
 Área de análisis: 3.1664e+03
 Peso Muestra: 1.0052
 Fecha CTR: 11/4/2003
 Fecha CFR: 11/4/2003

Tiempo Inicial: 0.000 min.
 Señal Inicial: 0.000 mV
 Peso Estándar: 0.1088
 Ficha CTR: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10005.cdf
 Ficha CFR: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10016.cdf
 Tiempo Inicial: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10006.cdf

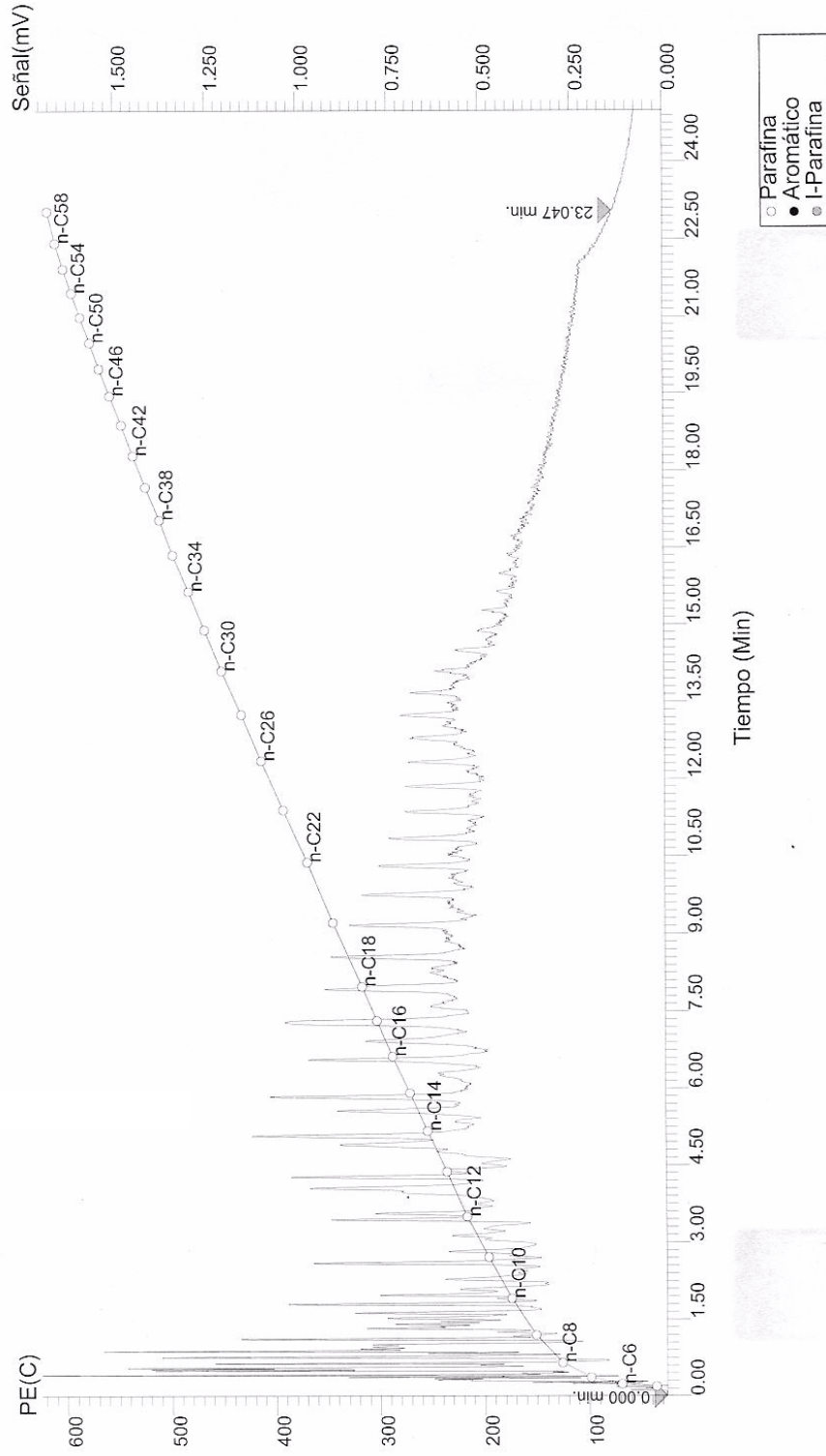
Tiempo Final: 23.047 min.
 Señal Final: 0.135 mV

SimDis Expert V6.1
Tue Nov 04 14:46:43 2003
Página 1

Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10020.cdf
Muestra: 3SA
Parametro: CRUDOEXF

11/4/03 5:28:41 AM
Operador:

1:4 Propano 4450 lpc
Curva de Calibración
ASTM D5307 EXTENDIDO



Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10020.cdf 11/4/03 5:28:41 AM
 Muestra: 3\$A Operador:
 Parámetro: CRUDOEXF

1:4 Propano 4450 Ipc
Tabla de Puntos de Ebullición
 ASTM D5307 EXTENDIDO

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
IBP	98.3	29.00	279.8	58.00	406.3	87.00	574.2		
1.00	109.5	30.00	284.7	59.00	411.2	88.00	582.7		
2.00	123.3	31.00	288.6	60.00	415.7	89.00	591.6		
3.00	134.0	32.00	293.2	61.00	420.3	90.00	600.4		
4.00	140.8	33.00	297.1	62.00	424.4	91.00	609.6		
5.00	151.3	34.00	300.8	63.00	428.8				
6.00	158.4	35.00	303.8	64.00	432.9				
7.00	164.9	36.00	308.3	65.00	437.6				
8.00	172.6	37.00	312.7	66.00	442.0				
9.00	179.1	38.00	316.0	67.00	446.7				
10.00	186.8	39.00	320.4	68.00	451.3				
11.00	193.4	40.00	324.8	69.00	456.1				
12.00	200.5	41.00	328.9	70.00	461.0				
13.00	207.5	42.00	333.2	71.00	466.2				
14.00	214.2	43.00	337.9	72.00	471.6				
15.00	218.3	44.00	342.3	73.00	477.0				
16.00	223.6	45.00	346.4	74.00	482.8				
17.00	227.8	46.00	350.9	75.00	488.9				
18.00	231.8	47.00	354.9	76.00	495.2				
19.00	235.5	48.00	359.1	77.00	501.0				
20.00	241.3	49.00	363.5	78.00	506.7				
21.00	246.2	50.00	367.5	79.00	513.3				
22.00	249.9	51.00	372.3	80.00	520.4				
23.00	253.1	52.00	377.2	81.00	527.3				
24.00	258.0	53.00	381.6	82.00	534.4				
25.00	262.5	54.00	386.7	83.00	541.7				
26.00	266.6	55.00	391.3	84.00	549.5				
27.00	270.0	56.00	396.5	85.00	557.8				
28.00	275.0	57.00	401.2	86.00	566.2				

%Recuperado: 91.56
 Area de análisis: 3.3108e+03
 Peso Muestra: 1.0074
 Fecha CTR: 11/ 4/2003
 Fecha CFR: 11/ 4/2003

Tiempo Inicial: 0.000 min.
 Señal Inicial: 0.000 mV
 Peso Estándar: 0.1023
 Ficha CTR: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10005.cdf
 Ficha CFR: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10019.cdf
 Tiempo Inicial: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10006.cdf
 Tiempo Final: 23.047 min.
 Señal Final: 0.137 mV

SimDis Expert V6.1

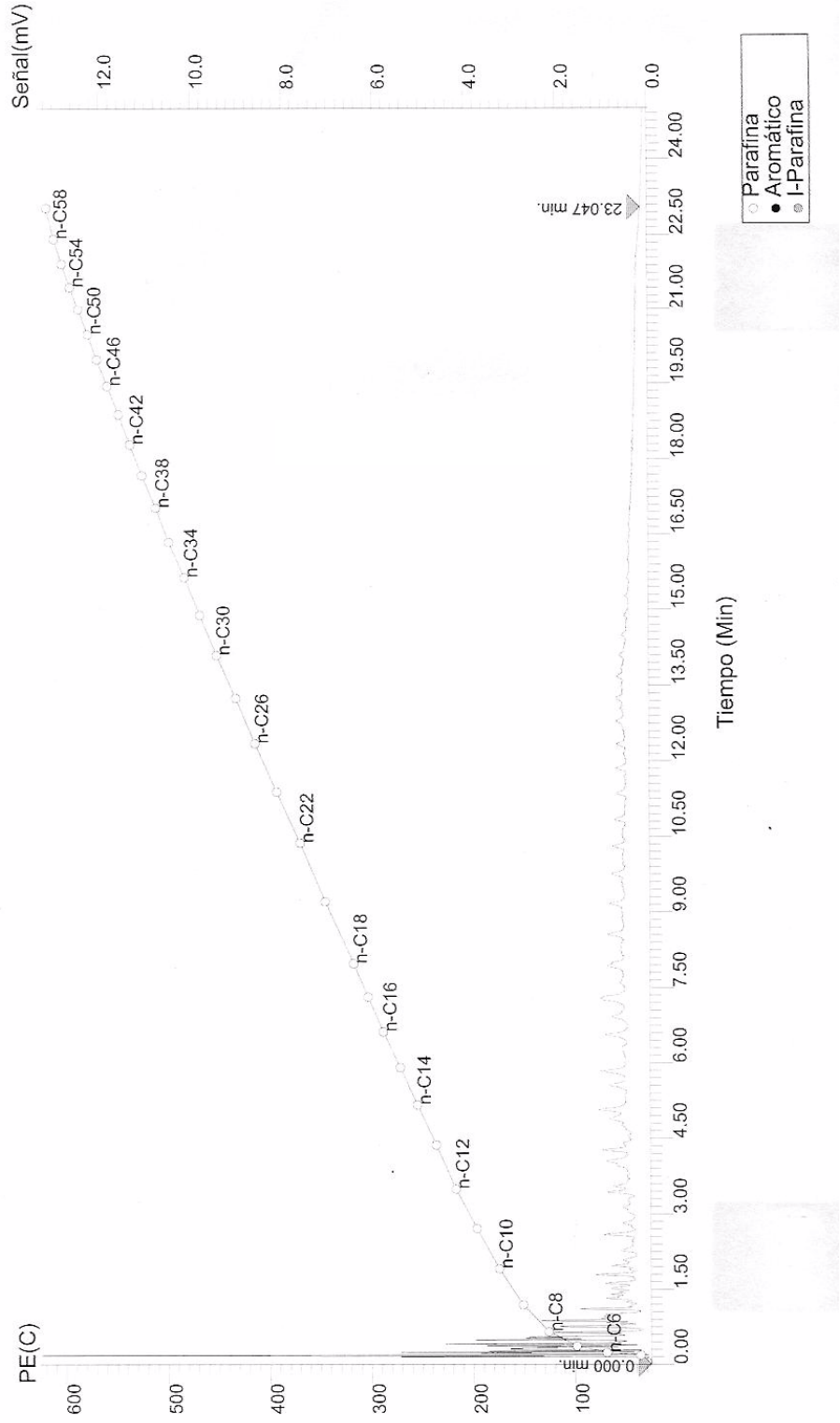
Wed Nov 05 15:58:34 2003

Página 1

Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10032.cdf
Muestra: 7\$A
Parámetro: CRUDOEXF

11/4/03 3:55:32 PM
Operator:

1:0,5 LGN 1973 Ipc Curva de Calibración ASTM D5307 EXTENDIDO



SimDis Expert V6.1

Wed Nov 05 15:58:34 2003

Página 1

Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10032.cdf
 Muestra: 7\$A
 Parámetro: CRUDOEXF

11/4/03 3:55:32 PM
 Operador:

1:0.5 LGN 1973 ipc
Tabla de Puntos de Ebullición
 ASTM D5307 EXTENDIDO

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
IBP	19.8	29.00	263.4	58.00	406.3	87.00	601.4	88.00	611.1		
1.00	26.6	30.00	268.3	59.00	411.6						
2.00	55.8	31.00	273.0	60.00	416.8						
3.00	78.7	32.00	278.7	61.00	421.6						
4.00	90.8	33.00	284.3	62.00	426.5						
5.00	101.9	34.00	288.8	63.00	431.1						
6.00	110.8	35.00	293.7	64.00	436.2						
7.00	118.2	36.00	298.4	65.00	441.2						
8.00	130.2	37.00	301.8	66.00	446.5						
9.00	135.9	38.00	306.5	67.00	451.6						
10.00	141.8	39.00	311.3	68.00	457.1						
11.00	152.7	40.00	315.4	69.00	462.6						
12.00	159.3	41.00	320.1	70.00	468.4						
13.00	166.0	42.00	325.0	71.00	474.4						
14.00	174.5	43.00	329.5	72.00	480.7						
15.00	181.8	44.00	334.7	73.00	487.6						
16.00	190.3	45.00	339.8	74.00	494.5						
17.00	197.5	46.00	344.2	75.00	501.0						
18.00	205.5	47.00	349.3	76.00	507.4						
19.00	213.1	48.00	354.1	77.00	514.9						
20.00	218.0	49.00	358.5	78.00	522.8						
21.00	224.1	50.00	363.5	79.00	530.4						
22.00	228.4	51.00	368.0	80.00	538.3						
23.00	233.0	52.00	373.4	81.00	546.6						
24.00	238.6	53.00	378.6	82.00	555.5						
25.00	244.9	54.00	384.0	83.00	564.5						
26.00	249.3	55.00	389.7	84.00	573.3						
27.00	253.1	56.00	395.1	85.00	582.4						
28.00	258.8	57.00	400.7	86.00	592.0						

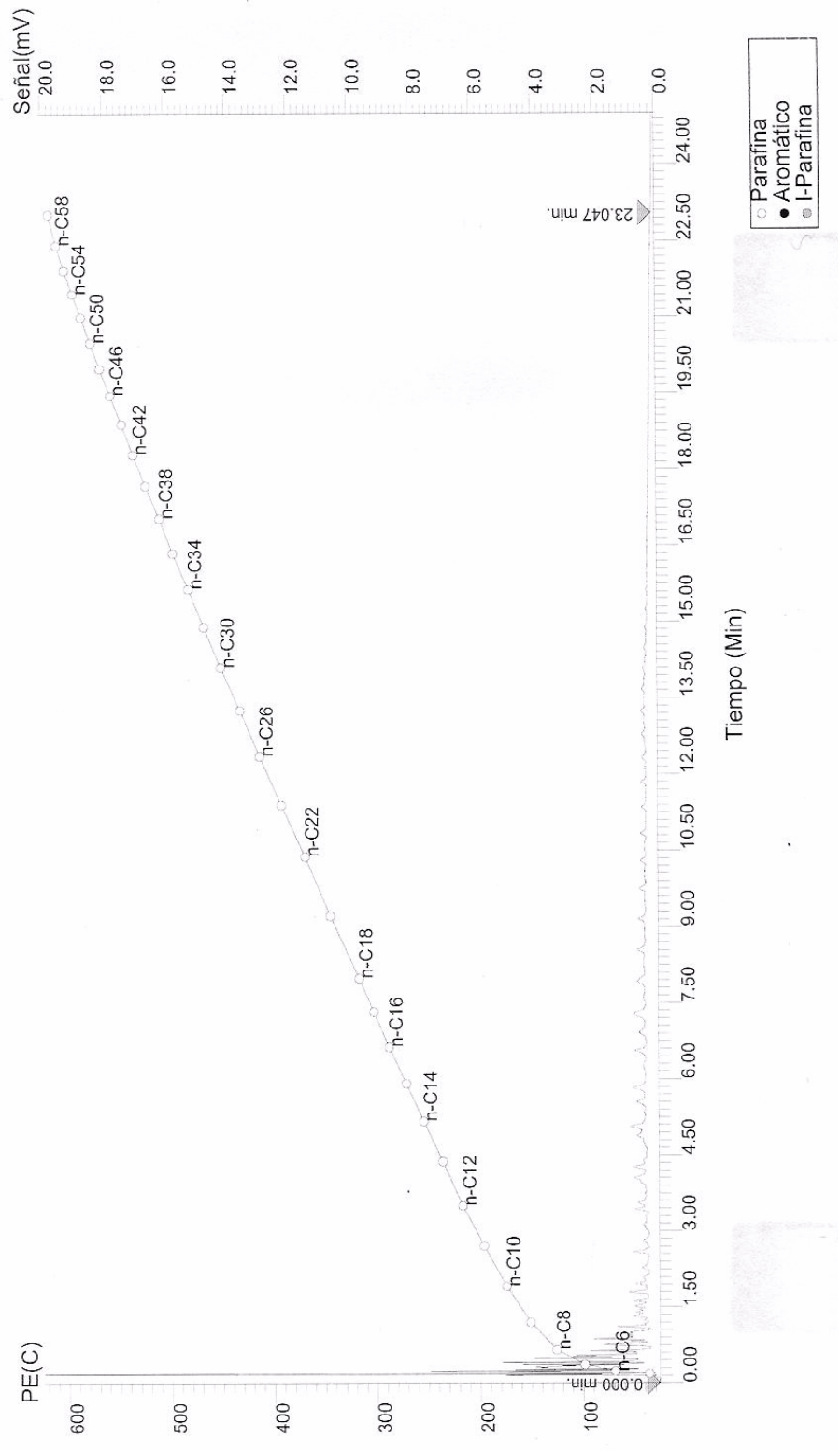
%Recuperado: 88.37
 Área de análisis: 3.6070e+03
 Peso Muestra: 1.0103
 Fecha CTR: 11/5/2003
 Fecha CFR: 11/5/2003

Tiempo Inicial: 0.000 min.
 Señal Inicial: 0.000 mV
 Peso Estándar: 0.1083
 Ficha CTR: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10005.cdf
 Ficha CFR: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10031.cdf
 Tiempo Inicial: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10006.cdf

Tiempo Final: 23.047 min.
 Señal Final: 0.146 mV

Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10035.cdf
 Muestra: 8\$A
 Parámetro: CRUDOEXF
 11/5/03 8:45:15 AM
 Operador:

1:1 LGN 1973 Ipc
Curva de Calibración
 ASTM D5307 EXTENDIDO



Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10035.cdf
 Muestra: 8\$A
 Parámetro: CRUDOEXF

11/5/03 8:45:15 AM
 Operador:

1:1 LGN 1973 lpc

Tabla de Puntos de Ebullición

ASTM D5307 EXTENDIDO

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
IBP	15.3	29.00	232.6	58.00	383.7	87.00	599.6	88.00	610.7
1.00	22.1	30.00	237.5	59.00	389.9				
2.00	26.6	31.00	243.8	60.00	396.3				
3.00	49.1	32.00	248.4	61.00	402.3				
4.00	67.0	33.00	252.3	62.00	408.8				
5.00	74.9	34.00	257.6	63.00	414.7				
6.00	84.7	35.00	262.6	64.00	420.4				
7.00	92.3	36.00	267.7	65.00	425.8				
8.00	100.9	37.00	272.1	66.00	431.0				
9.00	107.6	38.00	278.0	67.00	436.8				
10.00	112.4	39.00	283.8	68.00	442.5				
11.00	118.2	40.00	288.7	69.00	448.5				
12.00	128.5	41.00	293.8	70.00	454.4				
13.00	133.7	42.00	298.9	71.00	460.6				
14.00	138.2	43.00	302.3	72.00	467.2				
15.00	145.5	44.00	307.7	73.00	473.9				
16.00	153.3	45.00	313.0	74.00	481.0				
17.00	158.9	46.00	317.3	75.00	488.7				
18.00	164.6	47.00	322.8	76.00	496.5				
19.00	171.3	48.00	328.3	77.00	503.7				
20.00	178.0	49.00	333.5	78.00	511.5				
21.00	185.1	50.00	339.3	79.00	520.3				
22.00	192.3	51.00	344.4	80.00	529.1				
23.00	199.0	52.00	350.1	81.00	538.0				
24.00	206.4	53.00	355.1	82.00	547.4				
25.00	213.4	54.00	360.6	83.00	557.6				
26.00	218.0	55.00	366.1	84.00	567.9				
27.00	223.7	56.00	371.6	85.00	578.0				
28.00	228.1	57.00	377.7	86.00	588.7				

%Recuperado: 88.36
 Área de análisis: 2.9288e+03
 Peso Muestra: 0.9955
 Fecha CTR: 11/5/2003
 Fecha CFR: 11/5/2003

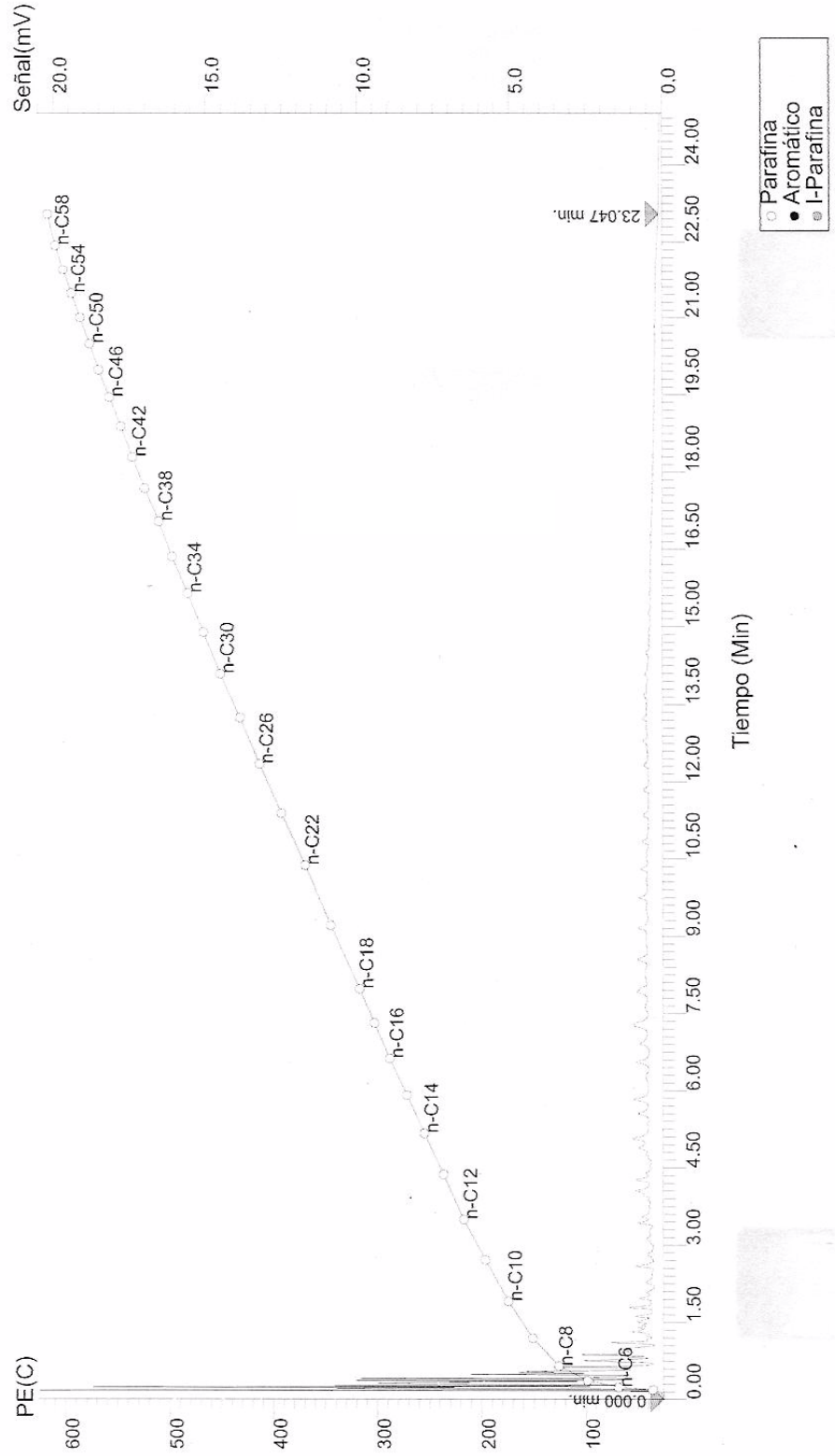
Tiempo Inicial: 0.000 min.
 Señal Inicial: 0.000 mV
 Peso Estándar: 0.1015
 Ficha CTR: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10005.cdf
 Ficha CFR: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10034.cdf
 Tiempo Inicial: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10006.cdf

Tiempo Final: 23.047 min.
 Señal Final: 0.103 mV

Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10038.cdf
 Muestra: 9\$A
 Parámetro: CRUDOEXF

11/5/03 11:03:14 AM
 Operador:

1:4 LGN 1973 ipc
Curva de Calibración
 ASTM D5307 EXTENDIDO



SimDis Expert V6.1

Wed Nov 05 16:11:04 2003

Página 1

Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\IA311003\Sig10038.cdf
 Muestra: 9\$A
 Parámetro: CRUDOEXF

11/5/03 11:03:14 AM
 Operador:

1:4 LGN 1973 Ipc

Tabla de Puntos de Ebullición
 ASTM D5307 EXTENDIDO

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
IBP	22.1	29.00	192.0	58.00	342.0	87.00	500.2				
1.00	24.3	30.00	198.7	59.00	346.8	88.00	506.7				
2.00	28.8	31.00	206.8	60.00	351.8	89.00	514.1				
3.00	51.3	32.00	214.2	61.00	356.1	90.00	522.2				
4.00	60.3	33.00	219.1	62.00	361.3	91.00	530.0				
5.00	67.0	34.00	225.3	63.00	366.2	92.00	538.1				
6.00	71.9	35.00	229.3	64.00	371.1	93.00	546.6				
7.00	75.7	36.00	233.9	65.00	376.7	94.00	555.9				
8.00	81.7	37.00	240.2	66.00	381.7	95.00	565.3				
9.00	84.7	38.00	246.2	67.00	387.6	96.00	574.4				
10.00	88.5	39.00	250.6	68.00	392.9	97.00	584.0				
11.00	92.3	40.00	254.7	69.00	398.8	98.00	594.1				
12.00	97.6	41.00	260.5	70.00	404.1	99.00	604.1				
13.00	101.2	42.00	265.0	71.00	410.0	FBP	609.5				
14.00	102.8	43.00	269.3	72.00	415.1						
15.00	109.2	44.00	274.8	73.00	420.3						
16.00	112.1	45.00	280.4	74.00	425.1						
17.00	115.0	46.00	285.5	75.00	429.9						
18.00	121.7	47.00	290.8	76.00	434.8						
19.00	128.5	48.00	295.2	77.00	440.0						
20.00	132.0	49.00	299.9	78.00	445.1						
21.00	136.5	50.00	303.1	79.00	450.4						
22.00	141.4	51.00	308.2	80.00	455.8						
23.00	148.7	52.00	313.2	81.00	461.4						
24.00	156.2	53.00	316.9	82.00	467.3						
25.00	162.0	54.00	322.1	83.00	473.4						
26.00	169.5	55.00	327.3	84.00	479.7						
27.00	175.9	56.00	331.6	85.00	486.5						
28.00	183.7	57.00	337.0	86.00	493.5						

%Recuperado: 100.04 (100.00)
 Area de análisis: 3.6893e+03
 Peso Muestra: 1.0075
 Fecha CTR: 11/ 5/2003
 Fecha CFR: 11/ 5/2003

Tiempo Inicial: 0.000 min.
 Señal Inicial: 0.000 mv
 Peso Estandar: 0.1070
 Ficha CTR: C:\HPCHEM\1\DATA\IA311003\Sig10005.cdf
 Ficha CFR: C:\HPCHEM\1\DATA\IA311003\Sig10037.cdf
 Tiempo Inicial: C:\HPCHEM\1\DATA\IA311003\Sig10006.cdf

Tiempo Final: 23.047 min.
 Señal Final: 0.121 mv

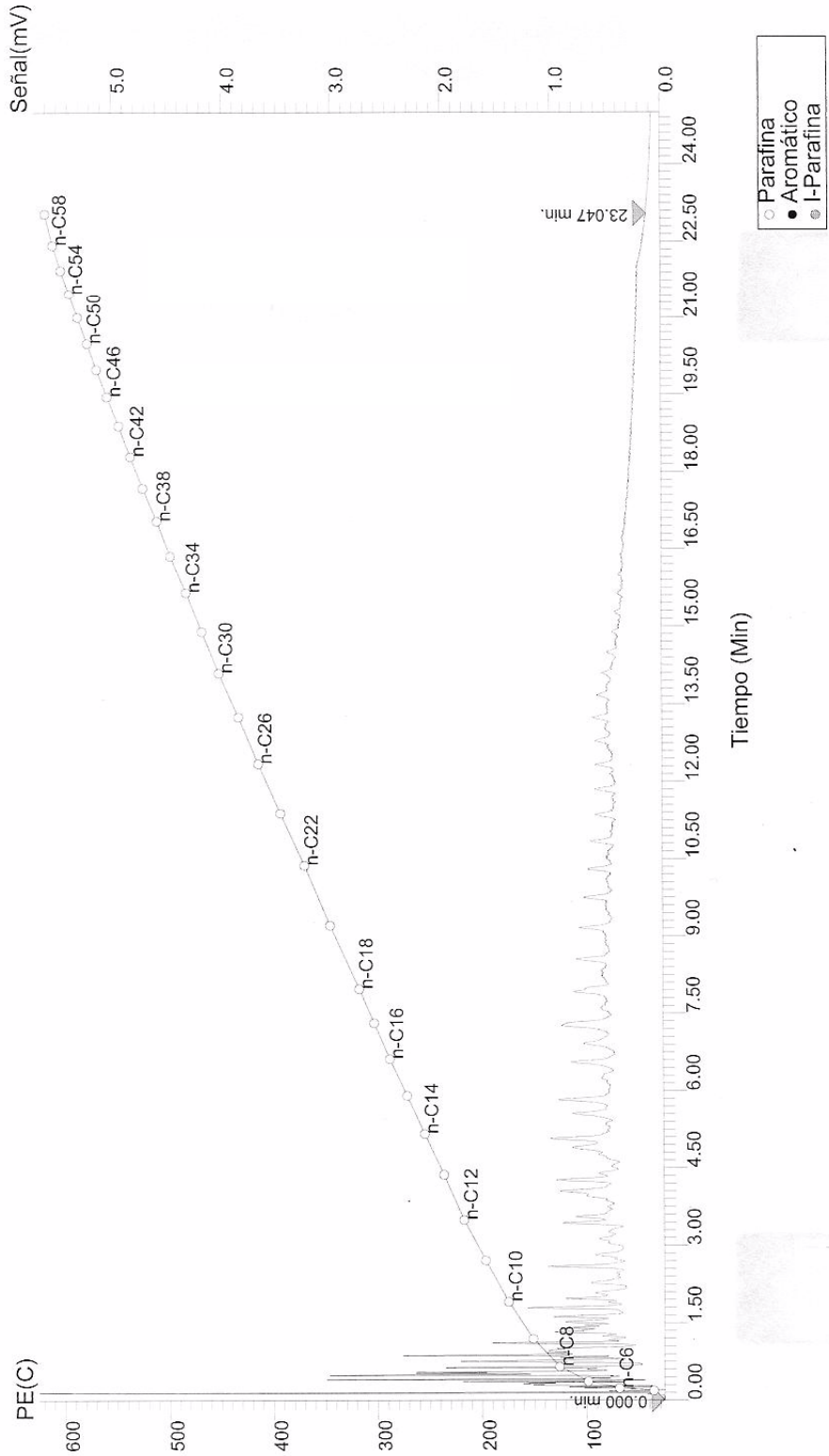
Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10023.cdf
Muestra: 4\$A
Parámetro: CRUDOEXF

11/4/03 7:46:39 AM
Operador:

1:0,5 Propano 1973 Ipc

Curva de Calibración

ASTM D5307 EXTENDIDO



Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10023.cdf 11/4/03 7:46:39 AM
 Muestra: 4\$A Operador:
 Parámetro: CRUDOEXF

1:0,5 Propano 1973 Ipc
Tabla de Puntos de Ebullición
 ASTM D5307 EXTENDIDO

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
10.8	10.8	29.00	266.6	58.00	412.1	58.00	412.1
1.00	83.2	30.00	270.5	59.00	417.7	59.00	417.7
2.00	102.2	31.00	276.1	60.00	422.5	60.00	422.5
3.00	112.7	32.00	281.5	61.00	427.7	61.00	427.7
4.00	122.9	33.00	286.2	62.00	432.5	62.00	432.5
5.00	131.1	34.00	291.6	63.00	437.9	63.00	437.9
6.00	136.6	35.00	295.8	64.00	443.1	64.00	443.1
7.00	142.4	36.00	300.3	65.00	448.6	65.00	448.6
8.00	152.0	37.00	303.8	66.00	453.9	66.00	453.9
9.00	157.8	38.00	308.8	67.00	459.6	67.00	459.6
10.00	163.7	39.00	313.7	68.00	465.6	68.00	465.6
11.00	170.1	40.00	317.6	69.00	471.8	69.00	471.8
12.00	176.3	41.00	322.7	70.00	478.1	70.00	478.1
13.00	183.3	42.00	327.8	71.00	485.0	71.00	485.0
14.00	190.3	43.00	332.4	72.00	492.1	72.00	492.1
15.00	196.3	44.00	337.7	73.00	499.0	73.00	499.0
16.00	203.3	45.00	342.6	74.00	505.6	74.00	505.6
17.00	209.6	46.00	347.7	75.00	513.0	75.00	513.0
18.00	215.3	47.00	352.7	76.00	521.2	76.00	521.2
19.00	219.9	48.00	357.2	77.00	529.1	77.00	529.1
20.00	225.3	49.00	362.4	78.00	537.3	78.00	537.3
21.00	228.9	50.00	367.1	79.00	545.8	79.00	545.8
22.00	233.2	51.00	372.5	80.00	555.1	80.00	555.1
23.00	238.2	52.00	378.1	81.00	564.5	81.00	564.5
24.00	244.1	53.00	383.6	82.00	573.7	82.00	573.7
25.00	248.3	54.00	389.5	83.00	583.1	83.00	583.1
26.00	252.0	55.00	395.1	84.00	593.0	84.00	593.0
27.00	257.1	56.00	400.8	85.00	602.6	85.00	602.6
28.00	262.1	57.00	406.7	86.00	612.6	86.00	612.6

%Recuperado: 86.22 Area de análisis: 3.1244e+03 Peso Muestra: 0.5169 Fecha CTR: 11/4/2003 Fecha CFR: 11/4/2003	Tiempo Inicial: 0.000 min. Señal Inicial: 0.000 mV Peso Estándar: 0.0509 Ficha CTR: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10005.cdf Ficha CFR: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10022.cdf Tiempo Inicial: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10006.cdf
Tiempo Final: 23.047 min. Señal Final: 0.126 mV	

SimDis Expert V6.1

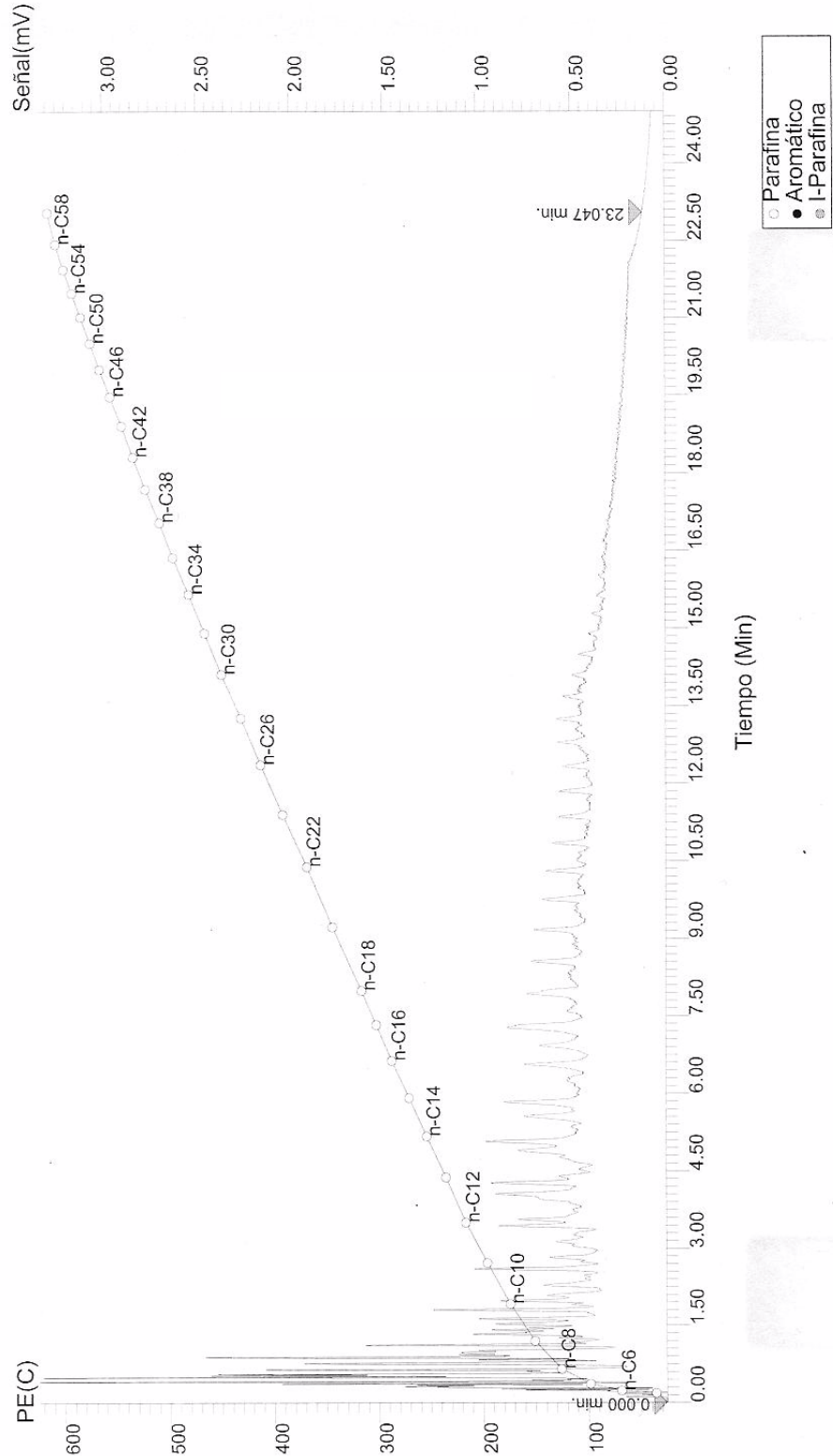
Tue Nov 04 14:51:08 2003

Página 1

Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\IA311003\Sig10026.cdf
 Muestra: 5\$A
 Parámetro: CRUDOEXF

11/4/03 10:05:51 AM
 Operador:

1:1 Propano 1973 Ipc
Curva de Calibración
 ASTM D5307 EXTENDIDO



SimDis Expert V6.1

Tue Nov 04 14:51:08 2003

Página 1

Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10026.cdf
 Muestra: 5%A
 Parámetro: CRUDOEXF

11/4/03 10:05:51 AM
 Operador:

1:1 Propano 1973 Ipc ASTM D5307 EXTENDIDO

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
IBP	83.2	29.00	258.2	58.00	400.9	87.00	606.8		
1.00	93.8	30.00	262.7	59.00	406.8				
2.00	107.3	31.00	267.3	60.00	412.3				
3.00	113.7	32.00	271.2	61.00	417.8				
4.00	123.3	33.00	276.7	62.00	422.7				
5.00	130.8	34.00	282.0	63.00	427.9				
6.00	135.9	35.00	286.5	64.00	432.8				
7.00	140.6	36.00	291.8	65.00	438.3				
8.00	147.5	37.00	296.0	66.00	443.5				
9.00	155.2	38.00	300.3	67.00	449.1				
10.00	160.4	39.00	303.9	68.00	454.5				
11.00	165.3	40.00	308.9	69.00	460.3				
12.00	171.3	41.00	313.7	70.00	466.4				
13.00	177.3	42.00	317.6	71.00	472.7				
14.00	183.7	43.00	322.8	72.00	479.2				
15.00	190.3	44.00	327.8	73.00	486.3				
16.00	195.9	45.00	332.4	74.00	493.5				
17.00	202.2	46.00	337.8	75.00	500.4				
18.00	208.2	47.00	342.6	76.00	507.1				
19.00	214.3	48.00	347.7	77.00	514.9				
20.00	218.2	49.00	352.7	78.00	523.2				
21.00	223.2	50.00	357.2	79.00	531.2				
22.00	227.4	51.00	362.3	80.00	539.6				
23.00	231.1	52.00	367.1	81.00	548.5				
24.00	234.9	53.00	372.5	82.00	557.9				
25.00	240.5	54.00	378.1	83.00	567.5				
26.00	245.7	55.00	383.5	84.00	576.8				
27.00	249.6	56.00	389.5	85.00	586.6				
28.00	253.1	57.00	395.1	86.00	596.6				

%Recuperado: 87.80
 Area de analisis: 2.9477e+03
 Peso Muestra: 0.5027
 Fecha CTR: 11/4/2003
 Fecha CFR: 11/4/2003

Tiempo Inicial: 0.000 min.
 Señal Inicial: 0.000 mV
 Peso Estándar: 0.0608
 Ficha CTR: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10005.cdf
 Ficha CFR: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10025.cdf
 Tiempo Inicial: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10006.cdf

Tiempo Final: 23.047 min.
 Señal Final: 0.117 mV

SimDjis Expert V6.1

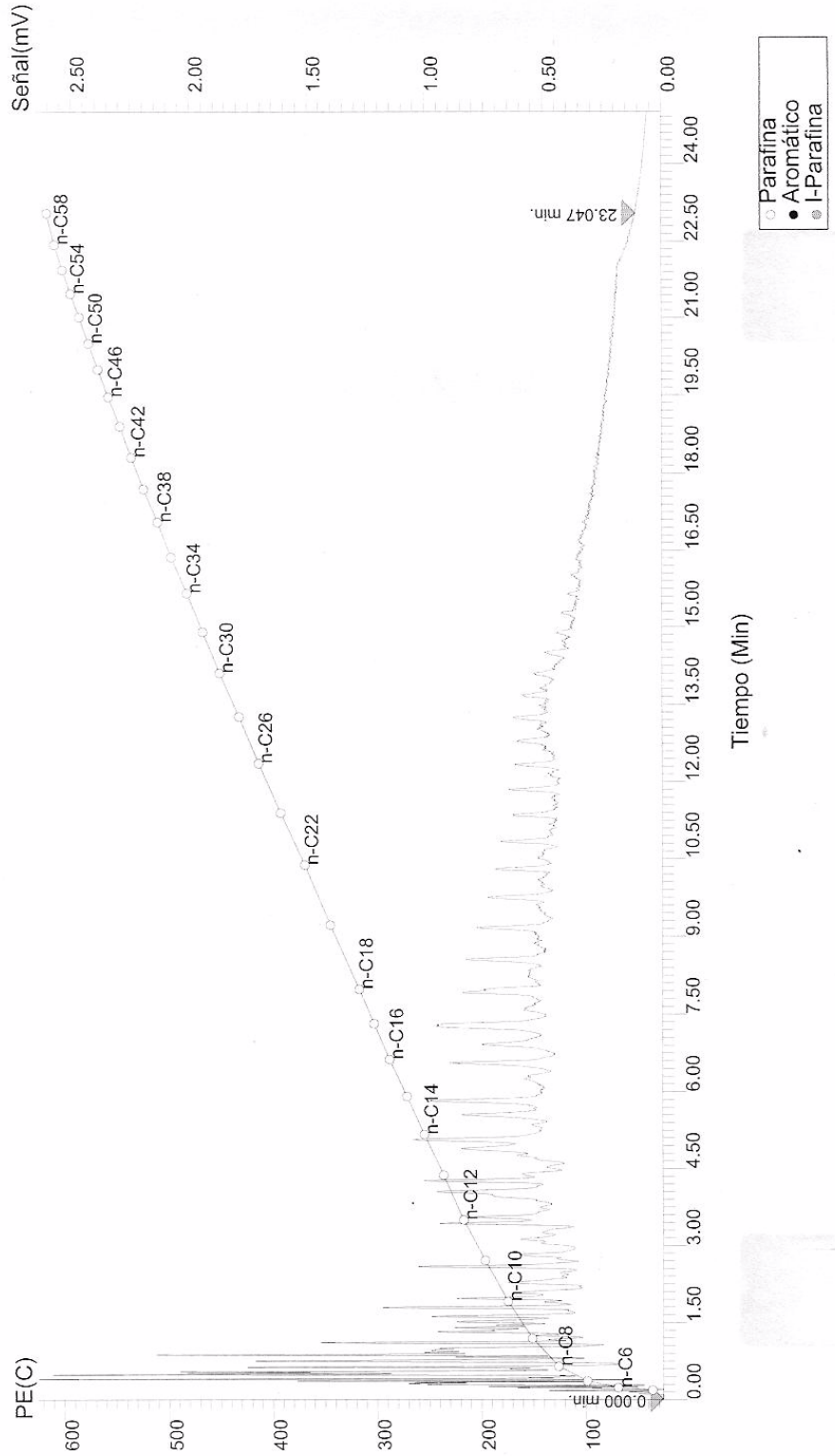
Tue Nov 04 14:53:31 2003

Página 1

Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10029.cdf
Muestra: 6SA
Parametro: CRUDOEXF

11/4/03 12:46:27 PM
Operador:

1:4 Propano 1973 Ipc Curva de Calibración ASTM D5307 EXTENDIDO



Ficha: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10029.cdf
 Muestra: 6\$A
 Parámetro: CRUDOEXF

11/4/03 12:46:27 PM
 Operador:

1:4 Propano 1973 Ipc
Tabla de Puntos de Ebullición
 ASTM D5307 EXTENDIDO

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
IBP	84.0	29.00	258.1	58.00	381.3	87.00	545.2	87.00	545.2
1.00	97.6	30.00	262.3	59.00	386.6	88.00	554.0	88.00	554.0
2.00	110.2	31.00	266.3	60.00	391.3	89.00	563.1	89.00	563.1
3.00	116.6	32.00	269.5	61.00	396.7	90.00	572.0	90.00	572.0
4.00	129.7	33.00	274.3	62.00	401.6	91.00	581.2	91.00	581.2
5.00	135.2	34.00	279.0	63.00	406.9	92.00	591.1	92.00	591.1
6.00	139.5	35.00	283.8	64.00	411.8	93.00	600.9	93.00	600.9
7.00	146.7	36.00	287.6	65.00	416.6	94.00	611.2	94.00	611.2
8.00	154.6	37.00	292.3	66.00	421.1				
9.00	159.8	38.00	296.0	67.00	425.6				
10.00	164.8	39.00	300.0	68.00	430.0				
11.00	170.8	40.00	302.7	69.00	434.6				
12.00	176.8	41.00	307.1	70.00	439.5				
13.00	183.3	42.00	311.4	71.00	444.1				
14.00	189.6	43.00	315.1	72.00	449.1				
15.00	194.9	44.00	319.0	73.00	453.9				
16.00	201.1	45.00	323.4	74.00	459.0				
17.00	207.1	46.00	328.0	75.00	464.6				
18.00	213.2	47.00	331.9	76.00	470.1				
19.00	217.2	48.00	336.7	77.00	475.8				
20.00	221.5	49.00	341.4	78.00	481.7				
21.00	226.1	50.00	345.2	79.00	488.4				
22.00	229.1	51.00	350.0	80.00	495.0				
23.00	233.0	52.00	354.2	81.00	501.1				
24.00	237.0	53.00	358.3	82.00	507.3				
25.00	242.5	54.00	362.9	83.00	514.4				
26.00	246.8	55.00	367.0	84.00	522.1				
27.00	250.3	56.00	371.7	85.00	529.4				
28.00	253.4	57.00	376.8	86.00	537.1				

%Recuperado: 94.34
 Area de análisis: 3.1071e+03
 Peso Muestra: 0.9899
 Fecha CTR: 11/4/2003
 Fecha CFR: 11/4/2003

Tiempo Inicial: 0.000 min.
 Señal Inicial: 0.000 mV
 Peso Estandar: 0.1061
 Ficha CTR: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10005.cdf
 Ficha CFR: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10028.cdf
 Tiempo Inicial: C:\HPCHEM\1\DATA\A311003\Sig10006.cdf
 Tiempo Final: 23.047 min.
 Señal Final: 0.109 mV