



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Desarrollo de un Módulo Computacional para  
Estimar la Mínima Presión de Miscibilidad de  
Fluidos de Yacimiento con Inyección de CO<sub>2</sub>  
Aplicado a Recuperación Mejorada (EOR)**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**DIEGO HERNÁNDEZ MOLAS**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX 2021**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

PRESIDENTE: ROJAS TOME IRMA SUSANA

VOCAL: GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA MILTON THADEU

SECRETARIO: HINOJOSA GOMEZ HUMBERTO (ASESOR)

SUPLENTE 1: LOPEZ CERVANTES JOSE LUIS

SUPLENTE 2: FRAGOSO OSORIO DAVID

## **SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA**

FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

### **ASESOR DEL TEMA**



---

Dr. Humberto Hinojosa Gómez

### **SUSTENTANTE**



---

Diego Hernández Molas

## AGRADECMIENTOS

A mi mamá y papá por haberme proveído de todo lo necesario para alcanzar esta meta, con gran amor y cariño y por siempre apoyarme, motivarme e impulsarme a ser una excelente persona.

A mis hermanas, mis mejores amigas y compañeras por compartir tantos sueños y momentos felices juntos y por siempre recordarme quién soy sin importar el paso de los años.

A la Facultad de Química de la UNAM por haberme dado la oportunidad de aprender, con brillantes docentes, en equipados laboratorios y aulas, una vasta cantidad de conocimientos, que en muchos aspectos trascienden a aquellos referentes a la ingeniería química.

A Humberto, mi tutor, por todas sus enseñanzas y su guía constante antes y durante el desarrollo de esta tesis. Su gran fervor por la materia me motivó a escoger esta temática para mi tesis.

A todos mis profesores a lo largo de mi trayectoria escolar por enseñarme, cuestionarme y ayudarme a crear un pensamiento crítico y altamente estructurado. Cada uno colaboró de una u otra manera con un escalón para encontrarme donde estoy ahora.

A todos mis grandes amigos, por estar siempre ahí para ayudar, aprender, compartir, conversar, jugar, reír y crecer juntos.

A todos aquellos que aportaron algo a mi vida, gracias.

# ÍNDICE

<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>4</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>6</b>
<b>OBJETIVO.....</b>	<b>8</b>
<b>ANTECEDENTES .....</b>	<b>9</b>
<b>CAPÍTULO 1 ECUACIONES CÚBICAS DE ESTADO .....</b>	<b>10</b>
1.1 ECUACIÓN DE VAN DER WAALS .....	11
1.2 ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON.....	14
<b>CAPÍTULO 2 EQUILIBRIO DE FASES .....</b>	<b>19</b>
2.1 TERMODINÁMICA DE EQUILIBRIO DE FASES .....	22
2.2 ENVOLVENTE DE FASES DE SISTEMA MULTICOMPONENTE.....	30
2.3 CÁLCULO DE FLASH .....	38
<b>CAPÍTULO 3 RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO .....</b>	<b>42</b>
3.1 TIPOS DE RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO: .....	44
3.2 RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO EOR: .....	46
<b>CAPÍTULO 4 MÍNIMA PRESIÓN DE MISCIBILIDAD DE GAS DE INYECCIÓN EN PETRÓLEO ..</b>	<b>52</b>
4.1 ORIGEN Y COMPOSICIÓN DEL PETRÓLEO:.....	52
4.2 MÍNIMA PRESIÓN DE MISCIBILIDAD: .....	58
4.3 ALGORITMO IMPLEMENTADO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA MÍNIMA PRESIÓN DE MISCIBILIDAD: PROCESO DE INYECCIÓN EN CELDAS MÚLTIPLES PARA LA DETERMINACIÓN DE LA MMP: .....	68
4.4 EFECTOS DEL TIPO DE GAS UTILIZADO EN PROCESOS DE INYECCIÓN:.....	74
<b>CAPÍTULO 5 DESARROLLO DE MÓDULO COMPUTACIONAL .....</b>	<b>80</b>
<b>CAPÍTULO 6 RESULTADOS .....</b>	<b>93</b>
<b>CAPÍTULO 7 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>124</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>131</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>132</b>
<b>APÉNDICE: ALGORITMOS DETALLADOS .....</b>	<b>136</b>

## Lista de Símbolos

P	Presión absoluta del sistema
v	Volumen molar
n	Cantidad de mol
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura absoluta
a	Constante atractiva EOS
b	Constante repulsiva EOS
T <sub>c</sub>	Temperatura crítica absoluta
P <sub>c</sub>	Presión crítica
Z	Factor de compresibilidad
Z <sub>c</sub>	Factor de compresibilidad crítico
v <sub>c</sub>	Volumen molar crítico
T <sub>r</sub>	Temperatura reducida
a <sub>c</sub>	Constante EOS
m	Constante EOS
k <sub>ij</sub>	Parámetro de interacción binaria
z	Fracción molar de mezcla
E	Energía total
U	Energía interna
E <sub>k</sub>	Energía cinética
E <sub>p</sub>	Energía potencial
Q	Calor
W	Trabajo
S	Entropía
H	Entalpía
G	Energía libre de Gibbs
f	Fugacidad
K	Constante de equilibrio
y	Fracción molar en el vapor
x	Fracción molar en el líquido

V	Volumen
A	Constante atractiva adimensional EOS
B	Constante repulsiva adimensional EOS
$K_{wi}$	Constante de equilibrio de Wilson
Vf	Fracción molar de vapor
$P_{roc}$	Presión de rocío
$T_{roc}$	Temperatura de rocío
$P_{bur}$	Presión de burbuja
$T_{bur}$	Temperatura de burbuja
$n_v$	Mol de vapor
$n_L$	Mol de líquido
SR	Ecuación de Rachford-Rice
$N_{ca}$	Número capilar
Letras Griegas	
$\alpha$	Parámetro dependiente de temperatura EOS
$\omega$	Factor acéntrico
$\mu$	Potencial químico
$\phi$	Coefficiente de fugacidad
$\mu_v$	Viscosidad dinámica
$\theta$	Ángulo de Contacto
v	Velocidad de fluido
$\sigma$	Tensión interfacial

## Introducción

El término recuperación mejorada de petróleo (Enhanced Oil Recovery, EOR) es utilizado para describir diversos procesos aplicados para aumentar la recuperación de hidrocarburos de los yacimientos de petróleo por encima del nivel de agotamiento natural. La inyección de gas al yacimiento es la técnica de EOR más comúnmente aplicada [1]. El gas de inyección suele ser diferente dependiendo del fluido de yacimiento y las condiciones a las que se encuentre y puede originarse por métodos criogénicos con producción externa o del mismo gas que se extrae específicamente del yacimiento, con el propósito de ser utilizado como gas de inyección. Es frecuente que el gas de inyección consista en CO<sub>2</sub> puro o mezclado con CH<sub>4</sub>. El CO<sub>2</sub> es preferentemente utilizado a diferencia de otros gases debido a su afinidad con los fluidos de yacimiento que le permite tener una alta miscibilidad y promover una buena distribución de componentes ligeros y pesados en las fases líquida y gaseosa que se generen durante el proceso de extracción

El agotamiento natural de un campo petrolero es seguido por una caída de presión, resultado natural de extraer el fluido contenido en el yacimiento mismo, lo que deja más espacio disponible para el fluido de yacimiento restante. Una razón inyectar gas al yacimiento es mantener alta la presión del depósito, sin embargo, el gas inyectado también influye en el equilibrio de fases aceite-gas en el yacimiento. El gas de inyección y el petróleo interactúan de diferentes maneras. El gas de inyección puede tomar selectivamente componentes de la fase de aceite (mecanismo de impulso de vaporización), el aceite puede tomar componentes de la fase de gas (mecanismo de impulso de condensación) o tanto el petróleo como el gas pueden obtener componentes de la otra fase (mecanismo de impulso de vaporización combinada con condensación). De esta manera, al inyectar gas se puede mantener o aumentar la presión del fluido de yacimiento para facilitar la extracción al mismo tiempo que los componentes del petróleo se redistribuyen en diferentes proporciones en la fase líquida y gaseosa como una función de la cantidad de gas inyectado y la presión a la que es sometida la inyección.



Un fluido de yacimiento monofásico es ventajoso desde el punto de vista de la eficiencia de producción; si un gas y un aceite están presentes, la fase gas tendrá una mayor movilidad que la fase de aceite, y esto puede conducir a una canalización del gas, lo que significa que la mayor parte de la producción consistirá de gas, y en el caso más extremo el gas inyectado simplemente se recirculará en el yacimiento sin tener una redistribución de componentes con el petróleo, lo que no contribuye a una recuperación mejorada, que es la idea original de la inyección de gas. Cuando se lleva a cabo un modelado termodinámico del fluido de yacimiento deseado con su inyección de gas específica, se puede predecir el equilibrio de fases que dará pauta a la determinación de condiciones de operación para asegurar que la recuperación se lleve a cabo manteniendo en todo momento una fase.

Para una temperatura y presión dadas, cuando una mezcla específica de gas de inyección y de fluido de yacimiento es un fluido monofásico, sin importar en qué proporción se mezclen, se dice que el petróleo y el gas son miscibles por primer contacto. Cuando el gas de inyección y el fluido de yacimiento no son miscibles por primer contacto, es necesario permitir que el gas se desplace y contacte diferentes volúmenes de petróleo fresco. Esto hace que se generen múltiples equilibrios de fases en las mezclas resultantes en las que la proporción de líquido y vapor cambia al modificar la composición de las fases y la presión del sistema. La miscibilidad del gas de inyección es más fácilmente lograda a presiones más altas. La presión más baja, donde a una temperatura fija, se puede lograr la miscibilidad entre un fluido de yacimiento y un gas de inyección, se denomina mínima presión de miscibilidad (MMP), y la presión más baja a la que el fluido de yacimiento y el gas de inyección son miscibles a primer contacto, se llama mínima presión de miscibilidad de primer contacto.

## Objetivo

Desarrollar un módulo computacional en FORTRAN® que contenga un algoritmo para estimar la mínima presión de miscibilidad entre un fluido de yacimiento y un gas de inyección (CO<sub>2</sub>) para lograr una recuperación mejorada de crudo.

Antecedentes

## Capítulo 1

### Ecuaciones Cúbicas de Estado

Las ecuaciones cúbicas de estado (EOS) tienen sus orígenes en el año 1873 con la ecuación de van der Waals que realizó una mejora importante a la ecuación de gas ideal al incluir los parámetros que representan las fuerzas intermoleculares atractivas y repulsivas. Este tipo de ecuaciones permiten realizar cálculos de caracterización de sustancias relacionando variables de estado bajo condiciones específicas de Presión, Volumen molar y Temperatura (PVT). Cada combinación diferente de estas propiedades para cada sustancia o mezcla en específico resulta en un estado con características diferentes. Las EOS han sido de gran importancia para la evolución y operación de la industria química desde sus inicios y tienen una particular afinidad como herramienta de ingeniería en la industria petrolera, donde son ampliamente utilizadas para las mezclas de gas y aceite que conforman el crudo [1].

Desde el inicio en el uso de las EOS, ha habido muchas diferentes ecuaciones propuestas que han buscado obtener una cada vez mayor precisión en el cálculo de propiedades ya que no existe alguna que prediga perfectamente el comportamiento real de las sustancias en todo el espectro de condiciones. Las EOS más utilizadas y con buenos resultados son las de Redlich-Kwong (RK) (1949) y Peng-Robinson (PR) (1976). Estas ecuaciones han tenido aportes de otros investigadores que les han realizado modificaciones para ser mejoradas como el que hizo Soave a la ecuación de RK dando origen a la ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK). La ecuación de PR tiene una mejor predicción de densidad de líquido que SRK y son comparables en simplicidad y forma [2]. Esta tesis es desarrollada tomando como base de cálculo el modelo de la ecuación de PR.

## 1.1 Ecuación de van der Waals

La ecuación de van der Waals es la primera en realizar una mejora a la ecuación de gas ideal en la estimación de propiedades de fluidos [1]:

$$Pv = RT \quad (1.1)$$

Para el planteamiento de su ecuación partió de la idea de que las moléculas cuentan con un volumen propio y además interaccionan entre sí con fuerzas de repulsión y atracción. Las interacciones entre moléculas son diferentes dependiendo de sus características químicas, dadas por el tipo de enlace de la molécula. A muy elevadas presiones, se encontró que el valor del volumen molar se aproxima asintóticamente a un valor límite, al cual se le asignó la constante  $b$ , llamada covolumen [2] que corresponde al valor efectivo que ocupan las moléculas y es el término repulsivo que es incluido en la ecuación.

$$\lim_{P \rightarrow \infty} v(P) = b \quad (1.2)$$

Es necesario añadir el valor del covolumen al valor que corresponde al volumen molar de la mezcla a cualquier condición de temperatura y presión ya que siempre está presente:

$$v = \frac{RT}{P} + b \quad (1.3)$$

Se arregla la ecuación para estar explícita en la presión:

$$P = \frac{RT}{v - b} \quad (1.4)$$

Para poder explicar las fuerzas atractivas entre las moléculas se dedujo que la fuerza entre dos elementos de volumen que interaccionan en un contenedor

es proporcional al producto de la concentración de moléculas en cada grupo. El volumen de dichos conjuntos es inversamente proporcional a su concentración. Por lo tanto, el término atractivo añadido a la ecuación corresponde a una constante a multiplicada por el inverso del cuadrado del volumen.

De esta manera se obtiene la forma final de la ecuación de van der Waals:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (1.5)$$

Las constantes a y b son características para cada sustancia ya que son dependientes de sus propiedades críticas. Para poder obtener sus valores es necesario evaluar la isoterma crítica en un diagrama P v [3], donde se hallará un punto de inflexión donde matemáticamente se cumple que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c, P=P_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c, P=P_c} = 0 \quad (1.6)$$

Al imponer las condiciones de la ecuación 1.6 en la ecuación 1.5 se elimina la variable v de la ecuación y es posible resolver para obtener el valor de las constantes a y b:

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad (1.7)$$

$$b = \frac{1 R T_c}{8 P_c} \quad (1.8)$$

Una vez conocido el valor de las constantes, se sustituye su valor en la ecuación 1.5 manteniendo las condiciones de temperatura y presión críticas y se resuelve para obtener el valor del volumen molar crítico:

$$v_c = \frac{3 R T_c}{8 P_c} \quad (1.9)$$

El valor de las constantes críticas de presión, temperatura y volumen permite obtener el valor del factor de compresibilidad crítico. Este valor siempre es constante sin importar la sustancia que sea representada en este modelo:

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{R T_c} = 0.375 \quad (1.10)$$

Es muy conveniente resolver la ecuación de estado en términos de su factor de compresibilidad Z ya que la ecuación adquiere una forma cúbica que facilita su resolución. Para esto es necesario adimensionalizar las constantes a y b ya que en esta forma pueden ser introducidas en la ecuación con una simplificación de términos:

$$A = a \frac{P}{(R T)^2} \quad (1.11)$$

$$B = b \frac{P}{R T} \quad (1.12)$$

La ecuación de van der Waals en términos de Z resulta en la siguiente expresión:

$$Z^3 - (B + 1) Z^2 + A Z - A B = 0 \quad (1.13)$$

La solución de esta ecuación da como resultado tres raíces, de las cuáles solamente tienen significado físico la más pequeña que corresponde al líquido y la más grande que corresponde al vapor, el valor obtenido en la raíz intermedia es desechado ya que no tiene ninguna utilidad.

La gran mayoría de las ecuaciones tipo van der Waals que han sido desarrolladas con el paso de los años pueden ser representadas con la siguiente forma general [3]:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + uv - w^2} \quad (1.14)$$

Los valores que tengan u y w dependen del tipo de ajuste que se le realiza a la ecuación. En una forma de dos parámetros u y w están relacionadas con b; de tres parámetros u y w están relacionadas con b y o una diferente constante c; en una de cuatro parámetros u y w están relacionadas con b y o c y otra constante d [3].

La ecuación general también tiene su forma en términos del factor de compresibilidad:

$$Z^3 - (1 - B - U)Z^2 + (A - BU - U - W^2)Z - (AB - BW^2 - W^2) = 0 \quad (1.15)$$

Donde U y W son las adimensionalizaciones de u y w con la misma forma de B en la ecuación 1.12. Los valores de u y w son huellas distintivas de las EOS y cada una tiene valores característicos.

## 1.2 Ecuación de Peng-Robinson

Los resultados obtenidos por la ecuación original de van der Waals presentaban todavía muy importantes desviaciones de los valores reales, había mejorado mucho con respecto al gas ideal pero aún se necesitaba mucho trabajo para desarrollar una ecuación de estado que hiciera estimados más cercanos a la realidad.

Años más tarde en 1949 Redlich y Kwong presentaron su ecuación que presentó importantes mejoras a la ecuación de estado al incluir en la ecuación una más compleja dependencia de la temperatura al término atractivo de la



ecuación. Muchos investigadores tomaron como base esta misma ecuación para aplicar mejoras y en 1972, Soave incluyó a la ecuación una mejora importante al desarrollar un parámetro que representó más correctamente la dependencia de la temperatura en el término atractivo [1].

Peng y Robinson realizaron un estudio [4] de la fiabilidad de los datos obtenidos con la ecuación SRK. Encontraron que la ecuación tuvo un desempeño excepcional en la comparación de los datos de equilibrio experimentales y los calculados con la ecuación. Sin embargo, detectaron una importante oportunidad de mejora en la capacidad de la ecuación SRK para calcular densidades de la fase líquida y otras propiedades sobre todo en la vecindad de la región crítica. También observaron que la ecuación presentó una importante sensibilidad en el método para caracterizar fracciones pesadas en la mezcla estudiada ( $C_{7+}$ ) y que habría importantes mejoras en el modelo al determinar apropiados parámetros de interacción entre los componentes. Con estas observaciones se propusieron plantear un modelo basado en la ecuación RK que mantuviera la útil y simple forma de la ecuación cúbica y además introdujera las mejoras deseadas.

Como base para la creación de su nuevo modelo Peng y Robinson tomaron la siguiente ecuación:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+b)^2 - cb^2} \quad (1.16)$$

Donde  $a(T)$  y  $b$  tienen el mismo significado que en la ecuación SRK [4]:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (1.17)$$

$$a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (1.18)$$

$$\alpha(T) = (1 + m(1 - Tr))^2 \quad (1.19)$$

$$Tr = \frac{T}{T_c} \quad (1.20)$$

Un factor muy importante para tomar en cuenta en la caracterización del comportamiento de fluidos es el factor acéntrico. Establece una medida de la desviación de la forma de una molécula con respecto a la de una esfera [1]. Pitzer propuso una ecuación para calcularlo tomando en cuenta las propiedades críticas y de saturación de la sustancia:

$$\omega = -1 - \log_{10} \left( \frac{P^{sat}}{P_c} \right)_{T=0.7T_c} \quad (1.21)$$

Mientras la molécula se asemeje más a una esfera el valor del factor acéntrico tenderá a cero para moléculas no polares.

La constante  $m$  tiene dos diferentes posibilidades, cuando el factor acéntrico de un componente es menor o igual que 0.49 se utiliza la ecuación [2]:

$$m = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 \quad (1.22)$$

De otra manera se utiliza la ecuación:

$$m = 0.3796 + 1.485 \omega - 0.1644 \omega^2 + 0.01667 \omega^3 \quad (1.23)$$

$$b = 0.07780 \frac{R T_c}{P_c} \quad (1.24)$$

La constante  $c$  en la ecuación 1.16 debe ser un número entero que es optimizado al analizar los valores del factor de compresibilidad crítico  $Z_c$  y el cociente de  $b/v_c$  obtenidos de la ecuación. Es generalmente aceptado que el valor de  $Z_c$  debe ser cercano a 0.28 y que el valor de  $b/v_c$  debe ser aproximadamente 0.26. Se probaron valores para  $c$  desde -3 a 3 y se encontró que un valor de  $c=2$  dio como resultado  $Z_c= 0.307$  y  $b/v_c=0.253$ . Este valor se vio prometedor y fue aplicado a la ecuación que queda de la forma siguiente [4]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+b)^2 - 2b^2} \quad (1.25)$$

Se reorganizan los términos, dando a la ecuación la forma final de la ecuación de Peng-Robinson:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (1.26)$$

La ecuación en su forma original funciona únicamente para componentes puros. Cuando se tiene diferentes especies químicas en una mezcla, existen diferentes magnitudes y tipos de interacción entre una especie y otra, por lo tanto, es necesario incluir términos que ajusten el modelo para estas condiciones.

Los parámetros de interacción binaria  $k_{ij}$  son una constante específica para cada par de especies interactuando. Se asigna un valor de  $k_{ii} = 0$  para la interacción de especies iguales entre sí, ya que esto no causa una desviación de las interacciones originales para un componente puro sin modificar el modelo. Es posible considerar que el término  $k_{ij}$  tiene igualmente un valor de cero para para especies químicamente muy similares, es una simplificación ya que el parámetro tiene un valor diferente de cero, pero es una práctica comúnmente realizada. La interacción es recíproca entre dos especies, se tiene la misma magnitud de la especie  $i$  con la especie  $j$  que la especie  $j$  con la

especie  $i$   $k_{ij} = k_{ji}$ . Existen tablas de datos en las que es posible consultar los parámetros de interacción binaria entre muchas diferentes moléculas. Los parámetros tienen diferentes valores para las diferentes ecuaciones de estado y son determinados a partir de ajustes de equilibrios líquido-vapor binarios experimentales.

Las reglas de combinación y de mezclado son empleadas para la determinación de los parámetros  $a$  y  $b$  de las ecuaciones de estado, a partir de los coeficientes de interacción de las sustancias presentes y su composición. Existen varias reglas de combinación y de mezclado, de las cuales la regla de mezclado de van der Waals [5] es la más simple y utilizada. Las reglas de mezclado hacen un ajuste en los términos atractivos y repulsivos de la EOS haciendo una modificación directa a las constantes  $a$  y  $b$  con  $N$  componentes presentes en la mezcla:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j a_{ij} \quad (1.27)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (1.28)$$

Donde  $a_i$  y  $a_j$  son los valores del parámetro para los componentes puros que indique el conteo de los índices  $i$  y  $j$ .

$$b = \sum_{i=1}^N b_i z_i \quad (1.29)$$

La constante  $z$  corresponde a la fracción molar del componente  $i$ .

## Capítulo 2

### Equilibrio de Fases

El término equilibrio denota una condición estática, la ausencia de cambio. En la termodinámica esta palabra no se refiere exclusivamente a la definición anterior, sino que se refiere también a la ausencia de cualquier tendencia al cambio en una escala macroscópica [6]. La escala macroscópica se refiere a aquellas propiedades que pueden ser apreciadas a simple vista sin tomar en cuenta lo que ocurre a nivel molecular. Ya que cualquier cambio necesita un gradiente de fuerza motriz de algún tipo; mecánica, térmica y química, es necesario que todas las fuerzas en el sistema se encuentren en un perfecto balance para alcanzar la condición de equilibrio.

El proceso de extracción de fluidos de yacimiento está necesariamente acompañado por cambios de presión y de temperatura desde el pozo de extracción hasta el pozo de producción. Estas modificaciones en las condiciones físicas son causa de un constante cambio en las propiedades del fluido y en la formación de diferentes fases en diferentes proporciones con una distribución de componentes en cada una de ellas a medida que el fluido recorre su ruta de extracción. Es necesario tener conocimiento del comportamiento de las fases producidas en un proceso de extracción para tener capacidad de estimar y modificar en caso de ser necesario las condiciones a las que se puede tener una recuperación más rentable y eficiente. Se entrará más a detalle en esta discusión en el capítulo 3.

Una fase es una región homogénea de materia en un sistema. Cuando no hay un cambio perceptible en la apariencia y características de una región, se puede decir que se trata de una fase; esto puede ser una mezcla de gases, un líquido, una disolución o un sólido cristalino. Para mantener la existencia de más de una fase simultáneamente, esto es en estado de equilibrio, es necesario mantener fijas un determinado número de variables que permitan la existencia de este estado.

Existe una regla que permite determinar el número de variables independientes que deben ser fijadas arbitrariamente para establecer el estado

intensivo de un sistema [6]. Dicho número de variables es conocido como los grados de libertad del sistema, que pueden ser calculados con la regla de las fases de Gibbs:

$$F = 2 - \pi + N \quad (2.1)$$

Donde  $\pi$  es el número de fases presentes en el sistema y  $N$  el número de componentes químicos.

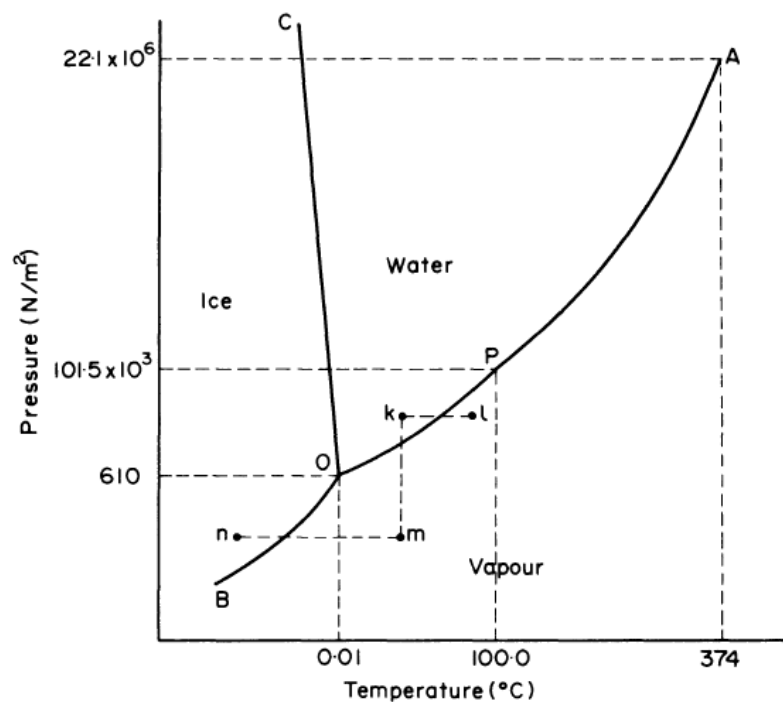
El estado intensivo de equilibrio en un sistema se da cuando la temperatura, la presión y las composiciones de los componentes en todas las fases tienen un valor específico sin modificarse. Al moverse una de estas variables, tendría que haber una forzosa modificación en las demás variables si se desea mantener el estado de equilibrio. Como ejemplo sencillo tomemos un sistema con agua líquida y su vapor en equilibrio a una presión de una atmósfera y temperatura de 100°C. Al sustituir en la ecuación 2.1 se tiene:

$$F = 2 - 2 + 1 = 1 \quad (2.2)$$

Esto da como resultado un grado de libertad lo que significa que si se desea tener un sistema de agua líquida en equilibrio con su vapor es posible modificar arbitrariamente una variable, sea temperatura o presión y la otra variable estará modificada a otro valor para mantener la condición de equilibrio. Esto puede observarse en un diagrama de fases para un componente puro (figura 2.1), en el que la línea de equilibrio (frontera entre fases) cuenta con múltiples posibilidades de estados de equilibrio siempre dados por la combinación de dos variables, temperatura y presión y si una es modificada, la otra sufre un cambio para encontrar otro estado de equilibrio. Sin embargo, es útil apreciar lo que sucedería si se quisiera encontrar el punto triple del agua donde coexistan tres fases, sólida, líquida y vapor:

$$F = 2 - 3 + 1 = 0 \quad (2.3)$$

En este caso se obtienen cero grados de libertad. Esto nos indica que no es posible modificar arbitrariamente ninguna de las variables para hallar otro estado de equilibrio en el que se encuentre el punto triple. Solamente existe una y solo una combinación de variables en la que puede encontrarse el punto triple del agua. Esto de igual manera puede apreciarse en el diagrama de fases del agua, donde el punto triple está formado por la intersección de las tres líneas de equilibrio en un solo punto.



**Figura 2.1-** Diagrama de fases del agua [7]

En esta tesis al equilibrio de fases que tiene relevancia es el equilibrio líquido-vapor ya que éstas son las fases que son generadas durante la extracción de fluidos de yacimiento y aquellas sobre las que se realizará un estudio y control para modificar la manera en que son generadas y la repartición de componentes en cada una de ellas durante una extracción.

La línea de equilibrio líquido-vapor, como ya se mencionó está formada por combinaciones de temperatura y presión específicas a las que para un

componente o mezcla de componentes existe el equilibrio entre el líquido y vapor de dicho componente o mezcla. A una temperatura determinada, puede existir equilibrio entre un líquido y un vapor a la llamada presión de saturación. A la presión de saturación el potencial químico de cada una de las especies en el vapor debe ser igual a aquellos en el líquido [1]. La presión de vapor tiene una tendencia ascendente con la temperatura y una sustancia alcanza su temperatura de ebullición en el momento en que la presión de vapor iguala la presión ejercida en el medio.

## 2.1 Termodinámica de equilibrio de fases

Se ha hecho una descripción en términos generales y descripciones físicas de lo que significa el equilibrio, pero el criterio de equilibrio de fases está completamente definido por la termodinámica y es la que nos permite obtener la percepción de conceptos y bases de cálculo sobre las que se elabora este trabajo.

Para un sistema cerrado, i.e. sin intercambio de materia con el exterior, el cambio en la energía total de un sistema ( $E$ ) en el que su totalidad existe en forma de energía interna ( $U$ ), energía potencial ( $E_p$ ) y energía cinética ( $E_k$ ) ocurre únicamente mediante la transferencia de energía en forma de calor ( $Q$ ) y trabajo ( $W$ ) a través de su frontera, como se establece en la primera ley de la termodinámica:

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_p + \Delta E_k = Q - W \quad (2.4)$$

Por convención de signos se considera que cuando el sistema recibe energía en forma de calor, se le coloca signo positivo y cuando se transfiere fuera del sistema se toma como negativo. En cambio, con el trabajo cuando ingresa energía al sistema se le asigna el signo negativo y cuando el sistema realiza un trabajo es positivo. Lo anterior es únicamente una convención, aunque podría dársele una asignación de signos inversa si se deseara [6]. Es frecuente que los términos de energía potencial y cinética sean eliminados de la ecuación, ya



sea porque no cambian durante el proceso o porque sus magnitudes son muy pequeñas en comparación a las demás energías.

Si en el sistema ocurre un proceso ideal y reversible sin cambios en energía potencial y cinética, la aplicación de la primera y segunda ley de la termodinámica da como resultado la ecuación [3]:

$$dU = TdS - PdV \quad (2.5)$$

Donde S corresponde a la entropía del sistema.

Todos los procesos reales son irreversibles, en estas condiciones el cambio de entropía es mayor por lo que se obtiene la ecuación:

$$dU < TdS - PdV \quad (2.6)$$

Se utiliza el concepto de energía de Gibbs (G) y de Entalpía (H), para utilizar sus ecuaciones y combinarlas para generar la expresión deseada:

$$G = H - TS \quad (2.7)$$

$$H = U + PV \quad (2.8)$$

Al sustituir las ecuaciones 2.7 y 2.8 en la ecuación 2.6 se obtiene:

$$dG \leq -SdT + VdP \quad (2.9)$$

La ecuación anterior indica que la energía libre de Gibbs tiene una tendencia a disminuir en procesos reales a temperatura y presión constantes y permanece

constante durante procesos reversibles. En el estado de equilibrio la energía libre de Gibbs es mínima, por lo tanto, en equilibrio:

$$(\partial G)_{P,T} = 0 \quad (2.10)$$

$$(\partial^2 G)_{P,T} = 0 \quad (2.11)$$

Un sistema cerrado con más de una fase puede ser considerado como un sistema heterogéneo con una colección de sistemas abiertos donde cada fase es considerada homogénea e intercambia materia con los otros sistemas abiertos [3]. El equilibrio es un proceso dinámico, contrario a lo que se puede llegar a pensar de que una vez que se está en equilibrio el intercambio de partículas entre fases se detiene y se está en una condición estática en la que no hay interacción entre las fases, lo que en verdad sucede es que se alcanza una tasa constante de intercambio de especies entre las fases que mantiene sus condiciones iguales aunque no se aprecie a simple vista.

Para expresar el comportamiento del cambio de energía libre de Gibbs en un sistema abierto que representa cada una de las fases en el sistema global es necesario modificar la ecuación 2.9 para añadir el término que represente el intercambio de materia presente, tomando en cuenta todas las especies entre cada una de las fases.

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.12)$$

Donde N representa el número total de especies presentes en el sistema,  $n_i$  representa el número de mol de la especie i que es tomada en cuenta en cada suma y  $n_{j \neq i}$  representa cada una de las demás especies en el sistema menos la especie que está siendo tomada en cuenta en la suma i actual. Dicha suma pondera uno por uno los cambios en la energía de Gibbs con respecto a los componentes individuales, manteniendo las demás variables constantes.

La derivada de una propiedad extensiva relativa al número de mol de cualquier componente, manteniendo la temperatura, la presión y el número de mol de los demás componentes constantes se define como una propiedad molar parcial del componente con respecto al cual se deriva. La derivada dentro de la suma en la ecuación 2.12 es la energía molar de Gibbs parcial, mejor conocida como potencial químico [3], es representado por la letra  $\mu_i$  referida a cada componente  $i$ :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.13)$$

Sustituyendo la ecuación 2.13 en la 2.12 se obtiene la ecuación general del cambio de energía de Gibbs en un sistema con el potencial químico explícito:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.14)$$

Para un sistema cerrado con  $\theta$  fases la ecuación 2.14 puede ser expresada para cada fase para obtener el cambio total de energía de Gibbs en el sistema cerrado:

$$dG = \sum_{h=1}^{\theta} -(S)_h dT + \sum_{h=1}^{\theta} (V)_h dP + \sum_{h=1}^{\theta} \left( \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_h \quad (2.15)$$

Para la mayoría de los cálculos en ingeniería es posible mantener constantes las variables de temperatura y presión en un proceso lo que permite simplificar la ecuación 2.15 a una mucho más sencilla al ser igual a cero las primeras dos sumas de la ecuación:

$$dG_{T,P} = \sum_{h=1}^{\theta} \left( \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_h \quad (2.16)$$

Ya que se trata de un sistema cerrado sin reacción química, el número de mol de cada especie dentro del sistema permanece constante:

$$\sum_{h=1}^{\theta} (dn_i)_h = 0 \quad i = 1,2,3 \dots, N \quad (2.17)$$

Por lo tanto, se obtiene la ecuación:

$$dG_{T,P} = \sum_{h=1}^{\theta} \left( \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_h = 0 \quad (2.18)$$

Para satisfacer la ecuación anterior debe cumplirse la condición de que el potencial químico de cada una de las especies sea el mismo en todas las fases presentes dentro del sistema, lo que es tomado como el criterio general de condición de equilibrio de fases:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3 \dots = \mu_i^\theta \quad i = 1,2,3 \dots, N \quad (2.19)$$

El potencial químico es útil para predecir el equilibrio de fases dentro del sistema. Sin embargo, las unidades con las que es determinado no son medibles, no existen instrumentos de medición que puedan calcular entalpía y entropía lo que dificulta su obtención. Para eso surge otra expresión en términos de funciones termodinámicas auxiliares con propiedades medibles con instrumentos, la fugacidad.

Para una sustancia pura  $i$  las propiedades molares parciales son las mismas que las propiedades molares [3] ya que solo se tiene un componente en el sistema, por lo tanto, su potencial químico queda expresado como:

$$d\mu_i = dg_i = -s_i dT + v_i dP \quad (2.20)$$

Donde  $g$ ,  $s$  y  $v$  son la energía molar de Gibbs, la entropía molar y el volumen molar respectivamente. A temperatura constante la ecuación 2.20 queda:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = v_i \quad (2.21)$$

La ecuación anterior puede ser sustituida en la ecuación del gas ideal 1.1:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} \quad (2.22)$$

Al integrar la ecuación anterior con respecto a la presión a temperatura constante se obtiene:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (2.23)$$

La ecuación anterior permite obtener el cambio en el potencial químico de un gas puro cuando se le aplica un cambio de presión a condiciones isotérmicas para un proceso ideal. Si se desea aplicar a sistemas reales es necesario modificar la presión por el término de fugacidad ( $f$ ) que puede definirse como una presión real corregida; es la tendencia de escape de las moléculas de una

fase a otra adyacente. Si esta tendencia de escape en dos fases adyacentes es la misma se cumple la condición de equilibrio para el sistema:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^0} \right) \quad (2.24)$$

Para un sistema cerrado con varias fases, la condición de equilibrio se alcanza con la igualdad del potencial químico de cada uno de los componentes en todas sus fases, expresada en términos de su fugacidad:

$$f_i^1 = f_i^2 = f_i^3 \dots = f_i^\theta \quad i = 1, 2, 3 \dots, N \quad (2.25)$$

La fugacidad de cada componente es calculada a partir de la presión parcial de cada componente ajustada mediante el coeficiente de fugacidad que aporta toda la información suficiente para modelar el comportamiento real:

$$\Phi_i = \frac{f_i}{Pz_i} \quad (2.26)$$

A presiones muy bajas el comportamiento de un gas real es modelado como ideal ya que las interacciones entre moléculas son muy bajas. A condiciones de idealidad el coeficiente de fugacidad tiene valor de la unidad y la fugacidad es igual a la presión parcial ideal.

Tomando un sistema con una fase líquida y una vapor, al definir una presión y temperatura en el sistema es posible definir el coeficiente de fugacidad para cada una de las fases y relacionar ambos para obtener una constante de equilibrio de fases que interprete las tendencias líquido-vapor de cada componente. La ley de Raoult establece la relación de equilibrio:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.27)$$

La fugacidad del líquido y del vapor para cada componente están definidas como:

$$f_i^L = P x_i \Phi_i^L \quad i = 1, 2, 3 \dots, N \quad (2.28)$$

$$f_i^V = P y_i \Phi_i^V \quad i = 1, 2, 3 \dots, N \quad (2.29)$$

El criterio de equilibrio Ec. 2.25 indica que las fugacidades de cada componente deben ser iguales, al relacionar las ecuaciones 2.28 y 2.29 se obtiene:

$$P x_i \Phi_i^L = P y_i \Phi_i^V \quad i = 1, 2, 3 \dots, N \quad (2.30)$$

El término de la presión queda cancelado en la ecuación anterior y se hace un arreglo de los términos:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V} \quad i = 1, 2, 3 \dots, N \quad (2.31)$$

Al sustituir la ecuación anterior en la Ec. 2.27 se obtiene la constante de relación de equilibrio en términos de los coeficientes de fugacidad:

$$K_i = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V} \quad i = 1, 2, 3 \dots, N \quad (2.32)$$

El coeficiente de fugacidad para su uso con la resolución de la ecuación Peng-Robinson es obtenido con la siguiente ecuación [2]:

$$\ln(\Phi_i) = \frac{B_i}{B}(Z-1) - \ln(Z-B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left( \frac{B_i}{B} - \frac{2}{A} \sum_{j=1}^N y_j A_{ij} \right) \ln \left( \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z - (1 - \sqrt{2})B} \right) \quad (2.33)$$

Existen correlaciones empíricas que permiten calcular con valores estimados las constantes de equilibrio K. El valor que se obtiene de ellas puede estar lejano del sistema real, pero funciona como punto de partida en un cálculo iterativo para obtener el valor real de K. La constante de equilibrio de Wilson [8] es una de estas correlaciones empíricas que toma en cuenta el factor acéntrico, temperatura y presión críticas de los componentes en el sistema y se apoya en la ley de Raoult:

$$K_{wi} = \frac{P_{ci}}{P} \exp \left[ 5.37(1 + w_i) \left( 1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \quad (2.34)$$

## 2.2 Envoltente de Fases de Sistema Multicomponente

Un componente puro cuenta con una presión de vapor característica a una temperatura determinada y únicamente sobre esa línea formada por las combinaciones en que se da la presión de vapor existe la condición de equilibrio líquido-vapor en un sistema bifásico. Si no se encuentra en condiciones que correspondan con la línea de equilibrio se tiene en todo momento un sistema monofásico de líquido o vapor.

Para un sistema multicomponente es menos trivial la determinación del comportamiento de fases del sistema ya que las composiciones son desconocidas [1]. Para una mezcla es necesario determinar sus condiciones de saturación características en todas las diferentes posibilidades de presión y temperatura en su región subcrítica.

En una mezcla de hidrocarburos existe una gran variedad de componentes que van desde muy ligeros como lo son CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y muy pesados como lo pueden llegar a ser las fracciones pesadas C<sub>7+</sub>. La temperatura normal de



ebullición de dichos componentes es función de su peso molecular, mientras mayor sea éste, mayor su temperatura normal de ebullición como criterio general ya que es necesaria una mayor cantidad de energía para que las moléculas se separen y se encuentren en fase vapor. Este criterio es relacionado con la volatilidad de los componentes que es una medida de qué tanta tendencia tienen las moléculas de un componente a migrar de la fase líquida a la fase vapor. A mayor volatilidad, el componente tenderá a migrar a la fase vapor, mientras que a menores valores habrá tendencia hacia la fase líquida. La constante de equilibrio de fases  $K$  relaciona la composición de un componente en el vapor con su composición en el líquido, Ec. 2.27, por lo que es tomada como criterio de volatilidad de un componente, teniendo los componentes ligeros un elevado valor de  $K$  en comparación con los pesados.

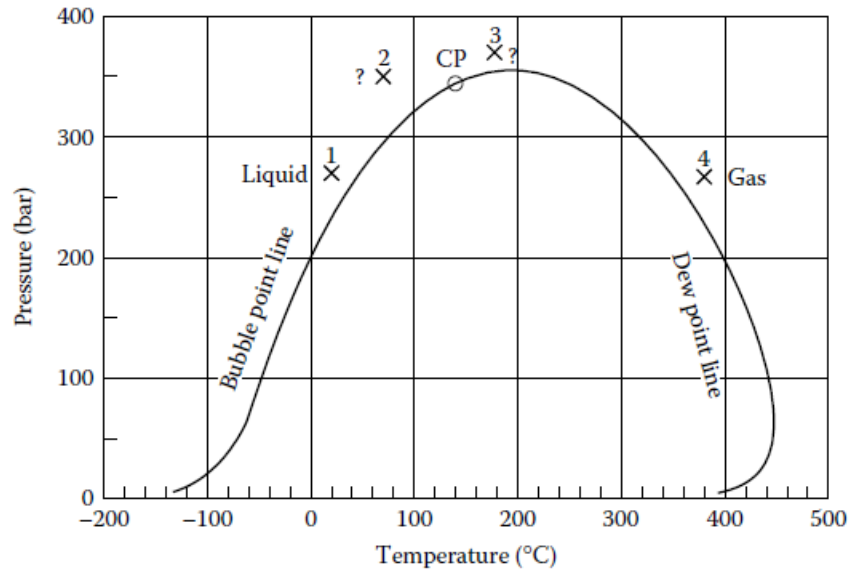
Cuando se tienen ciertas condiciones de alta presión y baja temperatura una mezcla puede encontrarse completamente en estado líquido. A estas condiciones se le llama líquido subenfriado. A medida que, en condiciones normales, se hace un aumento de temperatura y o disminución de presión, llegará un momento en que se genere la primera burbuja de vapor, de un tamaño tan pequeño que se considera que todo el sistema sigue siendo un líquido en equilibrio con su primera burbuja de vapor. Este sistema incipiente de equilibrio es llamado un líquido saturado y es llamado punto de burbuja [1], al que corresponde una presión y temperatura de burbuja, y los diferentes puntos de burbuja en su conjunto forman la curva de burbuja en una gráfica  $P$  vs  $T$ .

De manera similar cuando se cuenta con condiciones de alta temperatura y baja presión el sistema puede ser completamente un vapor, llamado vapor sobrecalentado. Si se hace una reducción de temperatura y o aumento de presión, se genera en el sistema la primera gota de líquido que se encuentra en equilibrio con su vapor. Dicho punto es llamado punto de rocío [1], al que corresponde una presión y una temperatura de rocío, y a estas condiciones se le llama al sistema un vapor saturado. Los puntos de rocío producen una curva de rocío en una gráfica  $P$  vs  $T$ .

La figura 2.2 muestra el aspecto generalizado de una envolvente de fases para un fluido de yacimiento. En ella se encuentran definidas la línea de punto de

burbuja (bubble point line) y la línea de punto de rocío (dew point line). Ambas líneas se unen para cerrar la envolvente de fases, este punto de unión es el punto crítico de la mezcla. En el punto crítico el gas y el vapor se vuelven iguales [1] e indistinguibles entre sí ya que tienen las mismas propiedades. Es posible observar que, como es de esperarse, a bajas temperaturas más allá de la línea de burbuja el fluido de yacimiento se encuentra en estado de líquido subenfriado y a elevadas temperaturas, pasando la línea de rocío se tiene por completo un vapor sobrecalentado. Lo que es más interesante de analizar en mezclas multicomponente como lo es el fluido de yacimiento, es lo que ocurre dentro de la envolvente de fases, entre las líneas de rocío y burbuja. Dentro del área comprendida por la envolvente de fases se cuenta con un sistema bifásico en condiciones de equilibrio líquido vapor [2]. Los puntos más cercanos a la línea de burbuja, dentro de la envolvente tendrán una cantidad de líquido más elevada que de vapor y a medida que ocurre un desplazamiento hacia la línea de rocío se genera una mayor cantidad de vapor y disminuye la cantidad de líquido. Estos cambios en cantidad de líquido y vapor en la mezcla son medidos con la variable  $V_f$ , la fracción de vapor que indica la relación de mol de vapor en la mezcla con respecto a la cantidad de mol total en la mezcla tomando en cuenta el líquido.

$$V_f = \frac{n_{vap}}{n_{total}} \quad (2.35)$$



**Figura 2.2.-** Ejemplo de Envoltente de Fases de Fluido de Yacimiento [1]

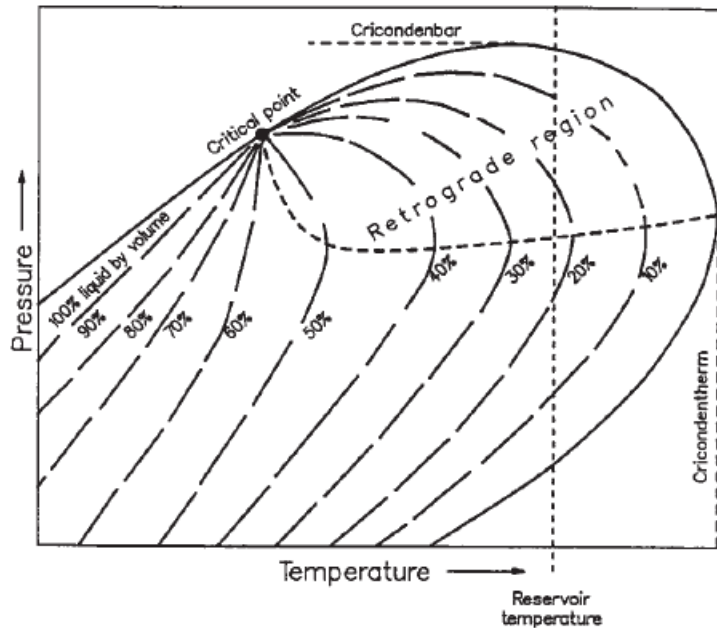
Sobre la línea de punto de burbuja se tiene un 100% de líquido por lo que no hay nada de vapor y el valor de  $V_f$  sobre cada punto de la línea es de cero. Por otra parte, sobre la línea de punto de rocío se tiene un 100% de vapor y nada de líquido por lo que sobre todos los puntos de la línea de rocío es de uno. Dentro de la envoltente el valor de  $V_f$  cambiará dependiendo de la temperatura, presión y composiciones de los componentes, pero como criterio general irá en una tendencia creciente desde la línea de punto de burbuja hacia la línea de punto de rocío.

$$(V_f)_{P=P_{bur}, T=T_{bur}} = 0 \quad (2.36)$$

$$(V_f)_{P=P_{roc}, T=T_{roc}} = 1 \quad (2.37)$$

La temperatura máxima que alcanzan los límites de la envoltente es llamada circondenterma y la máxima presión es llamada circondenbara. Estos valores representan el máximo alcance de condiciones que tiene una envoltente de fases y suelen encontrarse más allá del punto crítico. En la región existente

entre la temperatura crítica y la circondenterma es posible que exista un comportamiento bastante anómalo [2] que toma lugar en fluidos de yacimiento, la condensación retrógrada. En esta área de la envolvente, mostrada en la figura 2.3, ocurre un fenómeno contrario a la lógica convencional del comportamiento físico de los fluidos; al realizar una disminución en la presión a condiciones isotérmicas y al hacer un aumento en la temperatura a condiciones isobáricas se genera líquido a partir del vapor existente. Al mismo proceso inverso se le conoce como vaporización retrógrada. Este fenómeno es de gran importancia en el modelado de las propiedades de fluidos de yacimiento ya que modificaciones en las condiciones en esta región pueden ser causa de alteraciones imprevistas en el comportamiento de fases que dificulten la recuperación como era deseada. Puede observarse gráficamente al encontrar que a temperaturas mayores a  $T_c$  la línea de punto de rocío se curva internamente. Al hacerse un incremento de presión isotérmico a la temperatura de yacimiento mostrada en la figura 2.3, desde presiones bajas a la condición de saturación, se obtiene un aumento en la generación de líquido a medida que se aleja de la presión de saturación inicial. Los dos límites de presión, a esa temperatura dentro de la envolvente corresponden a la línea de rocío, por lo que necesariamente al continuar con los aumentos de presión la generación de líquido que ocurría inicialmente se detiene y comienza una regeneración de vapor hasta que se alcanza la presión de saturación superior con un vapor saturado.



**Figura 2.3.-** Condensación retrógrada [2]

La forma de una envolvente de fases de un fluido de yacimiento depende de los componentes que contenga y de la proporción de estos existente en la mezcla. Si existen más componentes ligeros en el fluido, la envolvente abarcará presiones más elevadas que con una presencia mayoritaria de componentes pesados. Esto se debe a que los componentes ligeros tienen una mayor volatilidad, tendencia hacia la fase vapor, por lo que es necesaria una mayor compresión para alcanzar las condiciones de saturación.

El cálculo de las líneas de punto de rocío y punto de burbuja se puede llevar a cabo mediante el planteamiento de diferentes problemas determinados por los datos y las incógnitas disponibles de temperatura, presión, composiciones de líquido y composiciones de vapor:

**Tabla 2.4-** Tipos de problemas de punto de rocío y burbuja

Problema	Datos	Incógnitas
T, x	P, y	Presión de burbuja
P, x	T, y	Temperatura de burbuja
T, y	P, x	Presión de rocío
P, y	T, x	Temperatura de rocío

A continuación, se muestra el método de cálculo de la presión de burbuja y la temperatura de rocío para calcular sus correspondientes líneas de equilibrio. En el capítulo del desarrollo del módulo computacional se hará una descripción detallada de todos los pasos para el cálculo de la envolvente.

Algoritmo de cálculo general de la presión de burbuja [1]:

1. Utilizar una presión de burbuja estimada
2. Estimar el valor de la constante de equilibrio de fases, K, con la ecuación de Wilson, Ec. 2.34
3. Con la constante K, calcular las composiciones de la fase vapor estimadas  $y_i^{j+1} = z_i K_i^j$  donde  $i=1,2,3,\dots,N$  componentes y j es el contador de iteraciones.
4. Calcular los coeficientes de fugacidad de la fase líquida y la fase vapor para todos los componentes con la Ec. 2.33. La composición de la fase líquida es igual a la composición global ya que se tiene un líquido saturado.
5. Calcular los nuevos valores de las constantes de equilibrio K mediante la Ec. 2.32.
6. Calcular nuevos valores de composiciones de vapor
7. Definir una tolerancia de error
8. Calcular el error de la suma de las composiciones calculadas nuevas con el valor estimado inicial
9. Calcular la nueva presión de vapor

10. Iterar hasta que el error sea menor a la tolerancia definida

Algoritmo de cálculo de la temperatura de rocío [1]:

1. Utilizar una temperatura de rocío estimada
2. Estimar el valor de la constante de equilibrio de fases, K, con la ecuación de Wilson, Ec. 2.34
3. Con la constante K, calcular las composiciones de la fase líquida estimadas  $x_i^{j+1} = \frac{z_i}{K_i^j}$  donde  $i=1,2,3,\dots,N$  componentes y j es el contador de iteraciones.
4. Calcular los coeficientes de fugacidad de la fase líquida y la fase vapor para todos los componentes con la Ec. 2.33. La composición de la fase vapor es igual a la composición global ya que se tiene un vapor saturado.
5. Calcular los nuevos valores de las constantes de equilibrio K mediante la Ec. 2.32.
6. Calcular nuevos valores de composiciones de líquido
7. Definir una tolerancia de error
8. Calcular el error de la suma de las composiciones calculadas nuevas con el valor estimado inicial
9. Calcular la nueva temperatura de rocío
10. Iterar hasta que el error sea menor a la tolerancia definida

Con la construcción de las curvas de rocío y burbuja queda definida la forma de la envolvente de fases y se conoce cada valor de temperatura, presión y composiciones de líquido y de vapor en cada punto de saturación. Dentro de cada punto de la envolvente, correspondiente a una coordenada (T, P) existe un valor desconocido de composiciones de líquido y vapor y de Vf. Es importante conocer las condiciones bifásicas en cualquier punto para conocer el comportamiento del fluido de yacimiento en cualquier escenario que pueda presentarse durante la extracción. Para obtener estos datos en cada punto de la envolvente es necesario resolver el problema flash.

### 2.3 Cálculo de Flash

La manera más común de resolver los problemas de equilibrio de fases en diseño de procesos y simulación es mediante la solución del problema flash [8]. Para resolver este problema es necesario contar con una temperatura y presión definidas, así como la composición global de la mezcla o composición de alimentación. Las restricciones utilizadas para resolver este problema son la igualdad de fugacidades de todos los componentes en las dos fases para garantizar la condición de equilibrio y el balance de materia que asegure su conservación y permita conocer la cantidad de cada especie en las dos fases. Se asume que las demás fuerzas en el sistema como la fuerza gravitacional [2] son de magnitud despreciable y no tienen un efecto significativo. La solución del problema flash se realiza con el procedimiento de Rachford-Rice.

El balance de materia en un sistema en equilibrio líquido-vapor indica que la cantidad total de mol alimentadas al sistema con su composición global se distribuyen entre las dos fases con una cierta cantidad de mol en el líquido y en el vapor, produciendo diferentes composiciones en las dos fases:

$$n = n_V + n_L \quad (2.38)$$

$$nz_i = n_V y_i + n_L x_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (2.39)$$

La fracción molar de vapor Ec. 2.35 es sustituida en la Ec. 2.39 para reestructurar la ecuación como:

$$z_i = Vf y_i + (1 - Vf) x_i \quad (2.40)$$

La suma de las composiciones de todos los componentes en cada una de las fases debe ser por definición igual a uno:



$$\sum_{i=1}^N z_i = 1 \quad (2.41)$$

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad (2.42)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (2.43)$$

Se combinan las Ec. 2.42 y Ec. 2.43 para producir una nueva restricción:

$$\sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = 0 \quad (2.44)$$

Es necesario transformar la Ec. 2.44 en términos de una sola variable para que pueda ser resuelta, para esto se utiliza la constante de equilibrio y Vf:

$$z_i = (1 - Vf)x_i + VfK_i x_i \quad (2.45)$$

El término  $x_i$  y Vf son comunes por lo que la ecuación puede simplificarse:

$$z_i = x_i((1 - Vf) + VfK_i) \quad (2.46)$$

$$z_i = x_i(1 + Vf(K_i - 1)) \quad (2.47)$$

Es posible despejar de la ecuación anterior el término  $x_i$  para poder ser utilizada en la Ec.2.44:

$$x_i = \frac{z_i}{(1 + Vf(K_i - 1))} \quad (2.48)$$

Utilizando nuevamente el concepto de la constante de equilibrio, el valor de  $y_i$  puede quedar definido en términos de la ecuación anterior:

$$y_i = \frac{z_i K_i}{(1 + Vf(K_i - 1))} \quad (2.49)$$

Ahora se cuenta con ecuaciones para las fracciones molares de líquido y vapor en términos de la constante de equilibrio y la Vf para ser sustituidas en la Ec. 2.44:

$$SR(Vf) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)}{(1 + Vf(K_i - 1))} = 0 \quad (2.50)$$

La ecuación anterior es conocida como la ecuación de Rachford-Rice y el objetivo para su resolución es identificar el valor de Vf, para unas condiciones de temperatura y presión definidas, que satisfaga que la suma es igual a cero.

Ya que la ecuación de Rachford-Rice es monotónica [2] y su derivada puede ser expresada analíticamente es conveniente utilizar el método de Newton-Raphson para hacer un cálculo iterativo y resolver para hallar el valor de Vf:

$$Vf^{j+1} = Vf^j - \frac{SR(Vf^j)}{SR'(Vf^j)} \quad (2.51)$$

Donde j corresponde al número de iteración. La derivada de la ecuación de Rachford-Rice es como sigue:

$$\frac{dSR}{dVf} = SR'(Vf) = - \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)^2}{(1 + Vf(K_i - 1))^2} \quad (2.52)$$

La programación del cálculo para puntos flash es descrito en el capítulo 5 Módulo Computacional. El algoritmo general para la solución de un punto flash es el siguiente:

1. Elegir un valor de temperatura y presión
2. Asignar un valor estimado de Vf para comenzar el proceso iterativo
3. Estimar el valor de las composiciones del líquido o del vapor
4. Calcular las composiciones de la otra fase utilizando la ecuación de la constante de Wilson Ec. 2.34
5. Calcular los coeficientes de fugacidad para todos los componentes en las dos fases Ec. 2.33
6. Calcular la nueva constante de equilibrio K para todos los componentes Ec. 2.32
7. Resolver la ecuación de Rachford-Rice y su derivada
8. Obtener el nuevo valor de Vf
9. Iterar hasta obtener convergencia

## Capítulo 3

### Recuperación Mejorada de Petróleo

La cantidad de petróleo disponible en un yacimiento es limitada. Conforme se lleva a cabo la explotación de un yacimiento las reservas disminuyen y la cantidad de fluido recuperada se vuelve cada vez menor y difícil de extraer. Ya que antes las reservas totales de petróleo en el mundo eran muy elevadas, era frecuente optar por la perforación de nuevos pozos en nuevos yacimientos ya que resultaba más fácil y económico que aplicar técnicas para recuperar todo lo posible en un yacimiento en operación. Hoy en día la tasa de reemplazo de producción de petróleo y gas y nuevos descubrimientos de yacimientos es cada vez menor por lo que en vez de invertir en la búsqueda y exploración de nuevos campos petroleros resulta más económicamente viable mejorar la capacidad de producción de los campos petroleros existentes [9]. El aumento de la producción es alcanzado al aumentar el impulso energético del fluido en el yacimiento o al modificar sus propiedades para facilitar la extracción.

Existen mecanismos que gobiernan el comportamiento de la recuperación de petróleo a nivel microscópico (escala de poros de roca de yacimiento) y macroscópico (desplazamiento del fluido fuera de la roca de yacimiento). Cuando existe un contacto entre dos fases por ausencia de miscibilidad se produce una tensión interfacial en la interfase de los fluidos presentes. Esta es una medida de energía por unidad de área entre las fases que es causa de una tensión en la interfase como ocurre con una membrana o un globo [10]. Como resultado de esta tensión es necesario aplicar trabajo al sistema para deformar la interfase en los fluidos y eliminar la tensión existente para permitir su desplazamiento. Cuando las fases inmiscibles se encuentran en los poros de la roca de yacimiento, las interfases se curvan dando origen a una diferencia de presión llamada presión capilar [10]. Debe tomarse en cuenta otro factor para completar el comportamiento del mecanismo de extracción de crudo de un poro. La mojabilidad es una propiedad que indica la capacidad relativa de un fluido para mojar una superficie. Cuando existe más de un fluido en condiciones inmiscibles en un mismo espacio, la mojabilidad específica de los

fluidos con la superficie determina el acomodo y distribución de los fluidos en el espacio, sea en un poro. Por ejemplo, si se tienen dos fases, crudo y agua y el agua tiene una mayor mojabilidad en la roca de yacimiento, el agua tendrá una mayor afinidad con la superficie sólida y se adherirá a la superficie del poro, ocupando el espacio más cercano a la roca y el crudo quedará encapsulado en la porción interna del poro, con el agua creando una barrera para contactar la roca de yacimiento. Para permitir la extracción del crudo es necesario superar la presión capilar o eliminar la tensión interfacial. Es debido a esto que cuando se hacen inyecciones de agua se añaden tensoactivos para causar un efecto detergente en el agua y no complique la recuperación de crudo.

Para representar el comportamiento del petróleo atrapado a nivel de poro se introduce el número adimensional capilar que relaciona dos fuerzas; el arrastre viscoso del fluido y la contribución de efectos interfaciales [10]:

$$N_{ca} = \frac{\mu_v v}{\sigma \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

Donde  $\mu_v$  representa la viscosidad dinámica del fluido,  $v$  la velocidad del fluido,  $\sigma$  la tensión interfacial existente y  $\theta$  es el ángulo de contacto producido entre la fase mojante y la superficie.

Cuando se tiene un ángulo de contacto entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$  se dice que un fluido es mojable en una superficie, con una mojabilidad total con  $0^\circ$ , mientras que un ángulo de contacto entre  $90^\circ$  y  $180^\circ$  es propio de un fluido no mojable en una superficie con una mojabilidad nula con  $180^\circ$ . La miscibilidad de los fluidos presentes y elevadas presiones son factores que reducen o eliminan en caso de completa miscibilidad la tensión interfacial, lo que eleva el valor del número capilar. Si el número capilar es pequeño, menor a la unidad, el movimiento del fluido está dominado principalmente por fuerzas capilares y en caso contrario las fuerzas viscosas dominarán sobre las fuerzas capilares. Para extraer el petróleo lo que se busca es aumentar el número capilar para facilitar la recuperación del fluido por lo que se busca maximizar el componente de fuerzas viscosas y minimizar las fuerzas capilares.

### 3.1 Tipos de Recuperación de Petróleo:

Los métodos de recuperación de petróleo son clasificados generalmente en tres categorías con base en la etapa de vida del yacimiento o el mecanismo de impulso de energético que lleva a cabo la extracción. Estas categorías son la primaria, secundaria y terciaria (también conocida como recuperación mejorada de petróleo, EOR) [11]:

1. La recuperación primaria de petróleo corresponde a la etapa inicial de producción de un yacimiento. En esta condición el petróleo es extraído naturalmente del yacimiento sin necesidad de añadir energía externa al sistema que fomente la extracción; las elevadas condiciones de temperatura y presión propias del petróleo por estar enterrado a grandes profundidades bajo tierra permiten que sea impulsado a la superficie al perforar y proporcionar una ruta de escape para el fluido. La recuperación primaria se practica hasta que la producción cae debajo del límite económico.
2. El proceso de recuperación secundaria de petróleo inicia cuando termina la fase primaria. En esta etapa es necesario proporcionar energía al sistema para mantener la producción sobre los límites rentables sin hacer una modificación de las propiedades fisicoquímicas del fluido y la roca de yacimiento. Los métodos de recuperación secundaria consisten en mantener la presión del yacimiento elevada mediante inyección de agua, inyección inmiscible de gas e inyección alternada de gas inmiscible y agua (WAG). Es muy importante que el agua utilizada para inyección sea compatible con el yacimiento para evitar la precipitación de compuestos inorgánicos. De igual manera el agua debe ser tratada antes de la inyección para remover el oxígeno que acelera el proceso de corrosión y crecimiento de bacterias que generan sulfuro de hidrógeno y posteriormente precipitados de sulfato. La inyección inmiscible de gas desplaza ineficientemente el crudo de un yacimiento debido a que la viscosidad y densidad del gas es siempre menor que la del aceite por lo que el gas permea a través del aceite sin desplazarlo efectivamente; este fenómeno es discutido detalladamente en el capítulo 4.

3. La recuperación terciaria de petróleo (EOR) consiste en aplicar al yacimiento métodos en los que se añade energía al sistema al aumentar la presión y al mismo tiempo hacer modificaciones a las propiedades del fluido de yacimiento como la viscosidad para disminuir la resistencia al flujo, la densidad para modificar el gradiente composicional de especies ligeras y pesadas y propiedades de interacción fluido-roca de yacimiento como la mojabilidad para aumentar la permeabilidad relativa del crudo mediante la disminución de la tensión interfacial, esto con el fin de aumentar la producción y permitir que un proyecto en un yacimiento siga siendo económicamente rentable. En la recuperación mejorada se incluyen técnicas de procesos térmicos como combustión in situ, inyección de vapor de agua cíclica e inyección de agua caliente. También existen métodos de inyección de gas en condiciones miscibles, diferente de la inyección inmisible porque se produce una variación composicional de fases y se elimina la tensión interfacial, y la inyección de gas alternado con agua (WAG) en condiciones miscibles. Existen otras técnicas emergentes de recuperación terciaria como métodos microbianos, de vibración ultrasónica y electromagnéticos. En esta tesis se tiene un enfoque específico a la inyección de gas en condiciones miscibles y se estudia sus características específicas y beneficios.

Aproximadamente dos terceras partes del petróleo presente en un yacimiento no pueden ser recuperadas después de aplicar los métodos de recuperación primaria y secundaria [9]. Así es posible apreciar la gran importancia que tiene la EOR en un proyecto de explotación petrolera. El método de EOR utilizado en esta tesis es el de inyección de gas miscible. Sin embargo, es importante analizar a detalle los diferentes tipos de EOR existentes y sus aplicaciones óptimas.

### 3.2 Recuperación Mejorada de Petróleo EOR:

Con el aumento de la demanda energética en los años por venir y la disminución de descubrimientos de campos petroleros en las últimas décadas se cree que las tecnologías de EOR jugarán un rol de gran importancia en la generación de balance energético en el planeta [12]. La eficiencia de cualquier esquema de EOR depende en gran medida de las propiedades del fluido de yacimiento y de las propiedades de la roca de yacimiento [9]. Debido a esto, no todas las técnicas de EOR son aplicables en todos los yacimientos, aunque hayan demostrado muy buenos resultados en otros tipos específicos de yacimiento. En algunos casos se establece que los métodos de EOR deben aplicarse con base en la etapa de explotación en que se encuentre un yacimiento, siguiendo una secuencia de explotación en la que al agotar primeramente las técnicas más sencillas (recuperación primaria y secundaria), se proceda a aplicar tecnologías más avanzadas de EOR para mejorar la eficiencia de recuperación. Sin embargo, existen autores [10] que mencionan que la EOR es una serie de tecnologías productivas que involucran la inyección de energía o fluidos para mejorar la recuperación de crudo en cualquier etapa de producción, sea primaria, secundaria o terciaria, con el propósito de incrementar la producción total posible que puede ser alcanzada mediante los métodos tradicionales.

Los métodos de EOR utilizados son los siguientes:

#### 1. EOR Térmica

Estos métodos se refieren a procesos en los que se añade energía térmica al yacimiento con generación externa o in situ. El paradigma de los procesos de recuperación térmica es la inyección de vapor de agua [10]. La adición de energía térmica tiene el propósito de elevar la temperatura de los fluidos de yacimiento; tiene especial utilidad en crudos altamente pesados ya que la propiedad que más se busca alterar es la reducción de la viscosidad con el aumento de la temperatura, lo que facilita el flujo de los fluidos al pozo de producción. La elevación de la temperatura del fluido de yacimiento también es muy importante ya que generalmente se eleva la presión de burbuja del fluido, se produce



una expansión volumétrica del crudo y se reduce su tensión interfacial, además de que se tienen también efectos en la roca de yacimiento por la dilatación del material en los poros que facilita la recuperación [13]. La técnica más exitosa de inundación con vapor de agua es la inyección cíclica, también conocida como huff and puff [10]. Este método consiste en inyectar vapor de agua en grandes cantidades por un periodo de tiempo, generalmente semanas con lo que se inunda el yacimiento y se mantiene sellado por unos días antes de reanudar la producción. Cuando se utilizan métodos de recuperación térmica en crudos ligeros, lo que sucede es que se produce una vaporización de los componentes más ligeros que actúan como frentes de gas solubles que avanzan por el medio y hacen el crudo más cercano a producción más ligero. La inyección de vapor requiere de cantidades enormes de vapor de hasta decenas de miles de toneladas [13] por día sin posibilidad de reciclar el agua condensada para revaporizar. Las pérdidas energéticas por la tubería al ambiente desde la caldera hasta el destino son considerables ya que pueden ser kilómetros de tubería recorridos, esto es causa de que frecuentemente el vapor producido alcance el yacimiento como una mezcla de vapor y agua por la pérdida de calor latente en el trayecto.

El método de combustión in situ consiste en inyectar aire u oxígeno al yacimiento para quemar una porción del petróleo [13]. Las principales consecuencias de la combustión in situ son el desplazamiento directo del crudo desde el volumen que fue quemado y reducción de la viscosidad del crudo adyacente al volumen quemado debido a; la elevada temperatura de los gases generados a alta presión con la combustión, la condensación de los gases de combustión ligeros en el crudo en el frente de desplazamiento y a la limitada generación de componentes ligeros a partir de los pesados por cracking térmico [14]. Aunque en teoría la combustión in situ tiene elementos para tener un adecuado funcionamiento para elevar la recuperación, los resultados han demostrado no tener las mejores recuperaciones debido a la falta de control del proceso, una pobre eficiencia de barrido y daño en los pozos debido a la combustión [14], además de que el proceso requiere de la quema de crudo que podría ser recuperado por otros métodos.

El uso de los métodos de recuperación térmicos depende en gran medida no solo del tipo de petróleo presente en un yacimiento y del tipo de roca. Las condiciones ambientales y la profundidad del yacimiento juegan un rol importante. En el mar del norte la temperatura promedio es de 4°C, por lo que las técnicas térmicas quedan descalificadas [9] ya que las pérdidas térmicas serían muy elevadas.

## 2. EOR Química

Los métodos de recuperación mejorada químicos se fundamentan en la inyección de sustancias, polímeros, tensoactivos o cáusticos, con el fin de modificar las propiedades del petróleo y aumentar el valor del número capilar para tener una recuperación más favorable [11]. Para mejorar la eficiencia de los procesos químicos se han desarrollado métodos de combinación con los tres agentes para mejorar diferentes aspectos de la recuperación como la inyección de material alcalino-surfactante(tensoactivo)-polímero (ASP), surfactante-polímero (SP) o alcalino-polímero (AP) [10].

Los polímeros son moléculas de largas cadenas que se añaden al agua utilizada en procesos de inyección para aumentar su viscosidad. Al tener una mayor viscosidad el agua inyectada al yacimiento se mejora la relación de movilidad de las fases (reducción del cociente de la viscosidad del crudo y del agua) permitiendo un mejor barrido vertical de crudo hacia el pozo de producción [11]. Los polímeros inyectados pueden tener un efecto gelante semipermanente en los poros del yacimiento, mejorando el perfil de permeabilidad relativa [10]. Existen zonas de alta permeabilidad en el yacimiento que capturan las sustancias inyectadas antes de cumplir con su propósito de mejorar la recuperación. El efecto gelante selectivo de los polímeros reduce o bloquea por completo el diámetro de estos poros secuestrantes. Uno de los problemas de la inyección de polímeros es que mientras más polímero queda adsorbido en los poros, el frente de inyección tiene una concentración más baja de polímero hasta alcanzar viscosidades de mezcla tan bajas como si el polímero no fuera añadido al agua [10]. Los polímeros pueden ser sintéticos o biológicos y tienen un elevado costo por lo que suele inyectarse una baja cantidad de slugs de polímero en

relación con las inyecciones de agua [11]. Aunque el método de inyección de polímeros tenga pobres mejoras en la eficiencia de recuperación (4% adicional), ha sido ampliamente utilizado, sobre todo en campos en los que se practica la convencional inundación con agua y los costos de inversión en polímero son modestas en comparación con el equipo que sería necesario instalar con otras técnicas.

El uso de tensoactivos o surfactantes en disolución con agua de inyección tiene el efecto de crear disoluciones micelares que consisten en finas gotas acuosas dispersas en una fase aceite o de finas gotas de aceite en fase acuosa [13]. Las moléculas de tensoactivo están caracterizadas por tener una cabeza hidrofílica con grupos afines al agua y una cola lipofílica con cadena de hidrocarburo que tiene afinidad por la fase aceite. Existen tensoactivos catiónicos, aniónicos, zwitteriónicos o no iónicos dependiendo de la carga existente en la estructura molecular [14]. Las moléculas de tensoactivo en disolución se orientan de tal manera de que la cabeza hidrofílica esté en contacto con la fase acuosa y la cola lipofílica con la fase aceite, formando de esta manera agregados llamados micelas [13]. Los tensoactivos reducen la tensión interfacial lo que aumenta el número capilar para una mejor recuperación, se afecta la mojabilidad del agua de inyección permitiendo que el agua penetre en la roca de yacimiento y extraiga el crudo [14].

El uso de agentes alcalinos o cáusticos como materiales disueltos en el agua de inyección a un yacimiento puede traer beneficios en la recuperación de crudo únicamente cuando éste tiene una suficientemente elevada acidez proveniente de moléculas como resinas y asfaltenos que contienen radicales carboxilados debido a la oxidación parcial de los hidrocarburos [13]. Para ser candidato a la recuperación mejorada por métodos alcalinos, se debe necesitar una cantidad mayor a 0.5 mg de KOH para neutralizar una muestra de 1 g de petróleo [13]. Cuando el agente alcalino reacciona con los radicales ácidos del crudo se producen tensoactivos que reducen la tensión interfacial. De igual manera la mojabilidad de la roca de yacimiento se alterada por la interacción de las moléculas alcalinas y las moléculas polarizadas adsorbidas en los poros de la roca [13] lo que la hace más mojable al

agua y permite que ésta desplace al crudo dentro de los poros. Los surfactantes producidos permiten formar emulsiones agua/aceite que tienen menor viscosidad que los crudos pesados, lo que mejora la recuperación.

Los métodos químicos de EOR tuvieron su apogeo en la década de 1980. Sin embargo, desde el final de la década, la producción de crudo por el uso de los métodos químicos de EOR disminuyó hasta volverse prácticamente nula en todo el mundo, menos en China donde aún se practican ampliamente [10]. Una situación recurrente en los métodos AP, SP y ASP es la reducción del potencial de inyectividad debido al aumento de la viscosidad del fluido de inyección por actividad del polímero [13]. El uso de agentes alcalinos tiene un efecto negativo ya que reacciona con iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  presentes en las rocas, lo que lleva a la formación hidróxidos antes de cumplir con su propósito. Los hidróxidos producidos se depositan posteriormente en los poros de las rocas, disminuyendo la permeabilidad y dificultando la recuperación [13]. Cuando comenzó a utilizarse tensoactivo como método de EOR en la década de 1970 el costo del tensoactivo era muy elevado en comparación con el económico precio del petróleo, lo que limitó su uso, aunque el desarrollo de la química de tensoactivos y la disminución de las reservas de petróleo han llevado a investigadores a poner nueva atención a estos métodos [10].

### 3. EOR por Inyección de Gas Miscible

La técnica de inyección de gas en condiciones miscibles es el segundo procedimiento de EOR más utilizado después de la inyección de vapor [13]. Su principal objetivo es alcanzar una recuperación mejorada de petróleo al lograr condiciones de miscibilidad multi-contacto o de primer contacto para causar una distribución en la que tenga un fluido con nula tensión interfacial, viscosidad reducida, hinchamiento y movilidad modificada [9]. Este método de EOR ha presentado muy buenos resultados y se espera que sea muy utilizado en los años siguientes. Ya que esta tesis está enfocada en este método de EOR se le ha dedicado el siguiente capítulo al análisis de las características de esta técnica, sus

beneficios y la manera en que es obtenida, en un estudio comparativo con los diferentes gases de inyección comúnmente utilizados.

## Capítulo 4

### Mínima Presión de Miscibilidad de Gas de Inyección en Petróleo

Es muy frecuente que en los procesos de extracción de petróleo se realice una inyección de gas al fluido. Una adición de un componente ajeno a la mezcla de petróleo original modifica su comportamiento de fases por el cambio de proporciones de los componentes existentes y sus interacciones. La mínima presión de miscibilidad (MMP) es la mínima presión, a una temperatura fija, a la que un gas puede desarrollar miscibilidad. Un yacimiento petrolero sometido a procesos de inyección debe ser operado a o sobre la MMP para alcanzar una miscibilidad multi-contacto. Si se opera un yacimiento a presiones menores a la MMP, el resultado es desplazamientos inmiscibles que tienen como consecuencia bajas recuperaciones de petróleo [15].

Se hará una discusión del origen y análisis composicional de petróleo para interpretar los efectos de la inyección de gas en el cambio de propiedades de este y el tipo de gas que es conveniente utilizar de acuerdo con las diferentes interacciones moleculares y procesos miscibles existentes en una mezcla de crudo.

#### 4.1 Origen y Composición del Petróleo:

El término “petróleo” es usado para describir una mezcla compleja de sustancias en forma semisólida (bitumen), líquida (aceite crudo) y gaseosa (gas natural) compuesta de materiales orgánicos y encontrada en el subsuelo a elevadas temperaturas y presiones [11]. El petróleo ha tenido una gran importancia para el desarrollo de la sociedad desde que comenzó a extraerse masivamente. No solo ha servido como la mayor fuente energética, sino que ha proveído como materia prima a una gran cantidad de industrias para la producción de plásticos, jabones, detergentes, medicinas, fertilizantes, pesticidas, fibras sintéticas, explosivos, pinturas, etc.

Una de las teorías más importantes sobre el origen de la formación del petróleo es la teoría de formación orgánica, que plantea que es generado a partir de restos de organismos unicelulares y pluricelulares, en su mayoría marinos, que son acumulados en los suelos y con la acumulación de millones de años de sedimentos, quedan enterrados a kilómetros de profundidad. Esta profunda capa de sedimentos provoca una enorme presión y elevadas temperaturas, transformando los restos orgánicos en una sustancia llamada querógeno [11]. Con las elevadas temperaturas en la roca fuente donde es producido el querógeno, libera hidrocarburos que migran a zonas superiores donde pueden ser capturados por rocas de yacimiento, con capacidad de almacenar y mantener capturado el fluido, o emerger hasta la superficie en caso de no existir. El petróleo queda embebido dentro de la roca de yacimiento en pequeñísimos poros, de donde es recuperado al generar una gran diferencia de presión al realizar la perforación. No existe en cápsulas subterráneas como comúnmente se cree, el petróleo en el yacimiento llega a formar parte de la roca y debe ser extraído de ella.

El petróleo es una mezcla de una gran cantidad de componentes de un amplio espectro de peso molecular. Existen estimados [2] que indican que en una sola muestra de fluido de yacimiento existen alrededor de 3000 compuestos orgánicos diferentes. Gran cantidad de estos componentes corresponden a compuestos de muy elevados pesos moleculares, tan elevados como una cadena de hidrocarburo con 200 carbonos [1], que no pueden ser identificados individualmente, por lo que son agrupados como un componente global en una fracción pesada, en la que se engloban todos los componentes pesados en un intervalo definido como un pseudo-componente con propiedades promedio para ser modelado y caracterizado. La fracción pesada es generalmente definida a partir de una cadena de siete carbonos, denotada como  $C_{7+}$ , aunque es arbitrario, el punto de quiebre de los componentes independientes con la fracción pesada puede ser establecido en otro punto dependiendo del tipo de muestra cuando no se obtenga más destilado al realizar las pruebas de caracterización en un laboratorio.

De esta manera, un pseudo-componente [2] es una porción de la fracción pesada de un crudo que posteriormente puede ser considerado como un componente "definido". El concepto de pseudo-componentes es de gran

utilidad ya que al considerarse cada pseudo-componente como un componente "definido" es posible calcular las propiedades necesarias para el empleo de ecuaciones de estado. Las propiedades de los pseudo-componentes son obtenidas a partir de las propiedades globales de la fracción pesada y el uso de una función gamma de distribución de probabilidad de pesos moleculares, la cual es dividida en secciones correspondientes al número de pseudo-componentes con los que desea trabajarse. El área bajo la curva en cada sección corresponde a la fracción mol de cada pseudo-componente en la fracción pesada o una fracción mol normalizada  $z_i/z_{C7+}$ . Las áreas bajo la curva pueden ser calculadas analíticamente al resolver la integral correspondiente a la función gamma en cada intervalo o es posible utilizar un método numérico como la cuadratura de Gauss y al finalizar normalizar los valores con un valor de ajuste que corrija el error del método numérico.

Existe una enorme variedad de tipos de petróleo que tienen una diferente proporción de componentes, debida al ambiente en que es generado y a los residuos que le dieron origen en un inicio.

Como regla general todos los compuestos presentes en un fluido de yacimiento son clasificados con base en las siguientes clases [1]:

### 1. Parafinas

Un compuesto parafínico, también conocido como alcano, consiste en segmentos de hidrocarburo de tipo C, CH, CH<sub>2</sub> o CH<sub>3</sub> dependiendo del número de enlaces C-C existentes. Existen alcanos saturados, con la fórmula C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, lineales (n-parafinas), o iso-alcanos ramificados (i-parafinas).

### 2. Naftenos

Son similares a los alcanos, pero en este caso contienen en su estructura alcanos cíclicos en anillos con bloques CH<sub>2</sub>, unidos mediante enlaces simples. Las parafinas cíclicas tienen la fórmula C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> de 5, 6 o 7 carbonos sin entrar en la categoría de aromaticidad.



### 3. Aromáticos

Los compuestos aromáticos contienen estructuras como cicloalquenos, pero en este caso en los anillos existe un tipo de enlace aromático por resonancia de enlaces dobles muy estables que le confiere propiedades únicas.

Cuando se conoce la cantidad de compuestos parafínicos, nafténicos y aromáticos es posible clasificar el fluido de yacimiento de acuerdo con una distribución PNA.

Con una especificación más amplia [11] los componentes del petróleo son designados como hidrocarburos o no hidrocarburos en las siguientes categorías:

#### 1. Hidrocarburos

- Saturados

Los hidrocarburos saturados son aquellos en los que únicamente existen enlaces sencillos C-C. Pueden ser alifáticos como alcanos con fórmula  $C_nH_{2n+2}$ , donde entrarían compuestos como etano, propano y butano. También son hidrocarburos saturados los cicloalcanos con fórmula  $C_nH_{(2n+2-2\text{ciclos})}$  con compuestos como el ciclohexano.

- Insaturados

Los hidrocarburos insaturados tienen en su estructura dobles o triples enlaces que disminuyen la cantidad de hidrógenos enlazados a cada carbono y modifican el tipo de enlace y su geometría. Los compuestos con dobles enlaces son llamados alquenos, con fórmula  $C_nH_{2n}$ , tomando como ejemplo el eteno. Los compuestos con triples enlaces son alquinos, con fórmula  $C_nH_{2n-2}$ , con ejemplo el acetileno.

- Aromáticos

Los compuestos aromáticos ya fueron descritos anteriormente y pueden ser clasificados en benceno y derivados alquilados del benceno. El benceno tiene la fórmula  $C_6H_6$ . Los alquilbencenos son moléculas de benceno con ramificaciones de cadenas de hidrocarburo como el tolueno, tienen la fórmula  $C_6H_5C_nH_{2n+1}$ .

Existen miles o incluso millones de diferentes hidrocarburos ya que pueden tener el mismo peso molecular y el mismo número de elementos individuales, pero se conectan de diferentes maneras creando isómeros que tienen características y propiedades diferentes entre sí. El número de posibilidades de un isómero depende del número de carbonos en la estructura.

En las categorías de hidrocarburos mencionadas existen compuestos que quedan perfectamente con la clasificación establecida como puramente saturado, insaturado o aromático. Sin embargo, igualmente pueden existir moléculas más complejas que contengan en diferentes secciones las tres categorías.

## 2. No hidrocarburos

- Compuestos con heteroátomos

Son compuestos inorgánicos que se encuentran en pequeñas trazas en el petróleo. Los más comunes encontrados en cantidades cuantificables son  $N_2$ ,  $H_2S$  y  $H_2O$ .

- Metales

Los metales también tienen presencia en los fluidos de yacimiento en muy pequeñas cantidades. Los más frecuentes encontrados en muestras son  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $V$  y  $Fe$ .

El petróleo generalmente tiene una densidad menor que la del agua, aunque pueden presentarse excepciones en crudos extrapesados en los que su densidad sea mayor. Por esta diferencia de densidades, el agua generalmente se encuentra separada en gran medida del fluido de yacimiento, pero existe una cantidad de agua que se miscibiliza en él.

El petróleo varía en el tipo y cantidad de sustancias que pueden ser recuperadas de él. Existe petróleo que es muy rico en gas, originado principalmente por sedimentos de fragmentos de madera. El petróleo que contiene una distribución más homogénea con producto líquido (aceites) y gas es aquel que es originado principalmente por restos de plantas, algas y animales.

En términos generales el petróleo es clasificado como ligero o pesado. En el ligero predominan componentes de bajo peso molecular y una mucha menor composición de la fracción pesada que es aquella que no es destilada. El petróleo ligero es el más valioso ya que su procesamiento da origen a productos de mayor valor en el mercado como lo son los combustibles y productos petroquímicos de alto valor. En el petróleo pesado se contiene una menor cantidad de compuestos de pequeña masa molecular y una mayor parte de compuestos de fracciones muy pesadas. Ya que la fracción pesada es menos valorada, el petróleo pesado es menos deseado y usualmente es mezclado con petróleo ligero para aumentar su valor. Otra de las razones para llevar a cabo esta mezcla es que el petróleo pesado tiene viscosidades muy elevadas, lo que dificulta y aumenta mucho los gastos para su transporte y extracción. Al ser combinado con el ligero, su viscosidad y densidad son disminuidas y puede ser extraído y transportado más fácilmente.

Un uso muy importante de la envolvente de fases de un fluido de yacimiento es para asignar el tipo de fluido [11] del que se trata y poder asignarle un proceso de extracción adecuado y un correcto destino en el mercado. Al hacer la localización de un fluido a su temperatura de yacimiento con respecto a su temperatura crítica y su circondenterma y las condiciones de temperatura y presión en las etapas de extracción permiten definir correctamente el proceso de agotamiento de un yacimiento. Las extracciones de fluido se llevan a cabo prácticamente a condiciones isotérmicas del yacimiento por lo que la variable que será modificada y tendrá impacto en el equilibrio de fases es la caída de presión.

El aceite negro, también conocido como aceite de baja contracción, se caracteriza por tener un elevado porcentaje de moléculas pesadas de baja volatilidad. A las condiciones de yacimiento un aceite negro se encuentra en la región de líquido subenfriado de la envolvente de fases en una isoterma lejana menor al punto crítico. Al hacer una extracción, con la caída de presión al caer bajo el punto de burbuja, la generación de vapor a partir del líquido es muy gradual por lo que se genera una baja cantidad de gas.

El aceite volátil, también conocido como aceite de alta contracción, contiene un mayor porcentaje de moléculas de hidrocarburo de peso molecular

intermedio y una menor cantidad de fracción pesada. Se encuentra en condición de líquido saturado en yacimiento. La diferencia con el aceite negro es que el aceite volátil se encuentra en una isoterma menor a y más cerca del punto crítico y al reducir la presión bajo el punto de burbuja, las líneas de equilibrio de Vf tienen un rango de cambio muy pequeño por lo que con bajas disminuciones de presión se generan grandes cantidades de gas y una alta contracción de volumen de aceite.

El gas retrógrado o condensado de gas entra en la condición de la zona de condensación retrógrada explicada anteriormente. A condiciones de yacimiento es un gas que se encuentra en una isoterma mayor al punto crítico y menor a la circondenterma. Al disminuir la presión bajo el punto de rocío comienza a generarse líquido hasta alcanzar una cantidad máxima de aceite, punto a partir del cual, si se sigue disminuyendo la presión el aceite comenzará nuevamente a convertirse en gas.

El gas húmedo es aquel que a condiciones de yacimiento se encuentra a una temperatura mayor a la circondenterma y permanece en fase gas durante todo el proceso de extracción. Sin embargo, al encontrarse a condiciones ambientales en la superficie se genera aceite a partir del gas producido.

El gas seco es un gas que existe a condiciones de yacimiento a una temperatura mayor a la circondenterma y se mantiene en fase gas durante todo el proceso de recuperación y también a condiciones de superficie sin ninguna producción de aceite. Este gas está compuesto mayoritariamente por metano y en menor cantidad otros componentes de bajo peso molecular como etano, propano y butano.

#### **4.2 Mínima Presión de Miscibilidad:**

La miscibilidad total, que en este texto será referida simplemente por miscibilidad, es una condición que ocurre entre dos o más sustancias, en la que son mezclados por completo en todas proporciones, sin importar cuánto de cada uno sea añadido a la mezcla, y permanecen integrados en una misma fase [16] por lo que no es posible distinguir componentes individuales en la

mezcla y se tiene un medio perfectamente homogéneo, sin interface entre los fluidos presentes.

Cuando un gas es inyectado a un fluido de yacimiento comienza a generarse un proceso continuo de transferencia de masa entre el crudo y el gas. El gas es inyectado directamente en el pozo de perforación y entra en contacto con una porción de crudo. Esta primera interacción entre los dos fluidos genera un nuevo estado de equilibrio, transfiriendo componentes del crudo al gas de inyección y gas de inyección al crudo. A medida que el gas de inyección se mueve más lejos del pozo de inyección y avanza hacia el pozo de producción [16] el gas de inyección va encontrando en su camino crudo fresco que aún no ha estado en contacto con él y se generan constantemente múltiples nuevos estados de equilibrio con diferente reparto de componentes en el fluido de yacimiento y el gas de inyección. El gas de inyección tiene la posibilidad de establecer contacto con volúmenes de crudo fresco ya que es mucho más móvil que el crudo, entonces este mayor desplazamiento le permite formar nuevos equilibrios. La combinación de estos dos mecanismos de transferencia de masa es llamado impulso de condensación-vaporización y es la manera en que el gas de inyección desarrolla miscibilidad con el fluido de yacimiento. Los mecanismos de impulso de condensación o de vaporización pueden llevarse a cabo independientemente bajo ciertas condiciones u ocurrir simultáneamente con el impulso de condensación-vaporización.

Cuando ocurre el impulso de vaporización como un proceso individual, el gas de inyección es gradualmente enriquecido con componentes de intermedio peso molecular provenientes del crudo [15], mientras que no hay una integración del gas de inyección a la mezcla de crudo. Esta adición de componentes al gas de inyección modifica sus propiedades de fases y al avanzar por el proceso, seguirá vaporizando componentes desde el crudo hasta que sus propiedades sean modificadas de tal forma que desarrolle miscibilidad con el crudo a las condiciones del sistema. Es importante denotar que, en caso de presentarse únicamente el proceso de vaporización, el crudo se vería modificado únicamente por la pérdida de los componentes intermedios vaporizados. Los primeros volúmenes de crudo en contacto se ven más empobrecidos de estos componentes. Mientras que el gas de inyección va avanzando y se va saturando de los componentes vaporizados, la pérdida

de componentes en cada volumen de aceite va siendo menor hasta que el gas desarrolla miscibilidad con un volumen de crudo original fresco que no había hecho transferencia de masa.

El impulso de condensación toma como enfoque al crudo. En este caso el gas de inyección transfiere componentes ligeros al crudo [15]. A cada volumen de aceite al que ya se le han transferido componentes llegará continuamente gas de inyección fresco que continuará con la transferencia de masa al crudo para modificar sus propiedades físicas. En cierto punto las condiciones originales del crudo se habrán visto modificadas en tal medida que se alcance una miscibilidad total entre el gas de inyección y el fluido de yacimiento. En este caso la composición y por lo tanto la envolvente de fases del crudo en el yacimiento fue modificada gradualmente hasta el punto en que, a las condiciones del sistema se alcanzara una miscibilidad total con el gas de inyección.

Cuando ocurre el mecanismo de impulso de condensación-vaporización se está llevando a cabo un proceso dinámico de transferencia de masa en el que el gas de inyección transfiere componentes ligeros al crudo y el crudo transfiere componentes intermedios al gas de inyección hasta que las propiedades termodinámicas de ambos fluidos se ven modificadas a tal punto que se genera una miscibilidad total a las condiciones del yacimiento.

Los cambios que se producen en la envolvente de fases de una mezcla al añadir nuevos componentes dependen de sus características físicas y químicas que indiquen la afinidad en el medio y sus propiedades individuales que afectarán a toda la mezcla. Las interacciones intermoleculares y la polaridad de las moléculas son un factor clave para la miscibilidad entre diferentes sustancias. Si tienen interacciones moleculares afines como hidrocarburos en los que existen interacciones de tipo van der Waals, habrá una fácil miscibilidad. Si se presenta una molécula polar como el agua en un medio no polar de hidrocarburos, las condiciones de miscibilidad serán muy específicas. La volatilidad de una sustancia influirá en la forma de una envolvente de fases. Una sustancia pesada con una baja volatilidad requiere de una menor presión para alcanzar condiciones de saturación y producir líquido, esto representaría una baja línea de burbuja. En cambio, moléculas ligeras, altamente volátiles

tienen una mayor tendencia a la fase gas por lo que es necesario aplicar presiones más elevadas para alcanzar condiciones de saturación. Las características individuales del diagrama de fases de una sustancia tendrán un efecto en la envolvente de fases de la mezcla. El punto crítico de las mezclas es en muchos casos mayor al de los componentes individuales [2] y mientras más difieran las volatilidades de los componentes mezclados, se obtendrá una envolvente de fases más amplia.

Ya que el proceso de inyección y producción ocurre a través de contactos múltiples entre las dos fases, se le conoce como miscibilidad multi-contacto o miscibilidad dinámica. En el caso de que el gas inyectado adquiriera condiciones de miscibilidad con el crudo al momento de la inyección sin necesidad de estar en contacto con diferentes volúmenes de crudo fresco, se le denominaría miscibilidad de primer contacto. En un campo de producción petrolera el gas de inyección profundiza en el yacimiento y debe encontrarse múltiples veces con el crudo extraído por lo que la condición que es necesario obtener es la miscibilidad dinámica. La mínima presión a la que esta condición de miscibilidad dinámica puede ser alcanzada entre un crudo y un gas de inyección a una temperatura determinada es llamada mínima presión de miscibilidad (MMP) [16].

Es muy necesario determinar correctamente la MMP y llevar a cabo el proceso de inyección de gas a este valor de presión como mínimo para aumentar los niveles de producción del yacimiento y permitir que el fluido sea recuperado en estado monofásico. La operación a presiones mayores a la MMP genera más elevados gastos de compresión y operar a presiones debajo de la MMP, con flujo de dos fases es causa de un proceso de desplazamiento inmiscible. El desplazamiento inmiscible provoca inestabilidad entre las fases y diversos patrones de flujo en los que se alcanza una menor recuperación de petróleo. El gas de inyección tiene una mayor movilidad que el líquido, por lo tanto, al no alcanzar condiciones de miscibilidad parte del gas se desliza en el yacimiento sin recuperar petróleo.

El patrón o régimen de flujo que se presenta en flujos gas-líquido está sujeta a variables del sistema y de propiedades de los fluidos como lo son; los diámetros de las tuberías, la relación de cantidad de gas y líquido, flujos,

turbulencia, densidad y viscosidad de los fluidos. Existen varios regímenes [17] de flujo entre los cuales los más importantes son: Flujo Burbuja donde existe una dispersión de la fase gas en forma de burbujas en el medio predominantemente líquido. Flujo tapón (slug) donde se generan burbujas de gran tamaño que ocupan por completo la sección transversal de flujo, creando paquetes de gas que se mueven a mayores velocidades que la aún predominante fase líquida. El flujo de transición corresponde a aquel en el que aumenta la cantidad de gas, convirtiéndose en el medio continuo y ahora se generan gotas de líquido dispersas en el gas. El flujo anular es aquel en el que la fase gas fluye por el interior de la sección transversal del tubo y la fase líquida forma una película que se coloca en las paredes de la tubería.

El flujo que predomina en la recuperación de petróleo con técnicas de inyección cuando no se logran condiciones de miscibilidad es el flujo tapón o flujo slug [17]. Cuando ocurre este patrón de flujo el crudo y el gas no se reparten homogéneamente a través de los pozos y demás tuberías de transporte. Puede presentarse en tuberías tanto verticales como horizontales debido a condiciones de presión y flujo o a operaciones de raspado, inicio u apagado de operaciones. Es necesario evitar la formación de slugs ya que tiene una serie de consecuencias importantes en el proceso [17]: Se inundan los separadores por lo que se tiene una menor cantidad y calidad de producto. Sobrecarga de los compresores, al adquirir el slug presiones más elevadas que las de diseño. Fatiga en el equipo de proceso por los constantes impactos de los paquetes de gas a alta presión. Aumento en la corrosión por aumento friccional en las paredes del equipo. Se genera una menor producción y una pérdida del gas producido ya que es necesario quemarlo para mantener bajos a un nivel seguro los niveles de presión. Estas razones negativas son indicadores económicos y de seguridad muy claros de porqué la generación de slugs durante la producción es indeseable y puede ser evitado al mantener el sistema a condiciones de miscibilidad sobre la MMP.

Otra desventaja del flujo inmisible a dos fases es la creación de inestabilidades de Saffman-Taylor o digitación viscosa (viscous fingering). Estas inestabilidades interfaciales ocurren cuando un fluido menos viscoso es inyectado a uno de mayor viscosidad. Por la gran diferencia de movilidades entre las dos fases se da esta situación, teniendo el gas de inyección un orden



de viscosidad de la vigésima parte que el del petróleo, así que el gas atraviesa la fase líquida y sale en forma de hilillos o dedos, por eso es llamado fingering [18]. Estas inestabilidades y dispersión de fases son causa de una baja recuperación de fluido de yacimiento.

La MMP tiene una gran importancia por lo que se le ha invertido una gran cantidad de recursos e investigación para estimarla correctamente. Existen numerosos métodos tanto experimentales como analíticos para determinar la MMP. Aunque los métodos experimentales son precisos en la obtención de la MMP, son técnicas costosas y con una gran demanda de tiempo [19]. Debido a estas dificultades en los métodos experimentales se han desarrollado métodos de cálculo muy confiables, como es el caso de esta tesis, para poder de terminar la MMP tomando datos de las condiciones del fluido de yacimiento y su estructura composicional, así como las propiedades del gas de inyección.

Incluso con la existencia de modelos computacionales para estimar la MMP es necesario que existan experimentos confiables que permitan comparar los resultados del modelo con la realidad. Un estudio realizado [20] comparó diez de los más importantes métodos experimentales y sus aspectos técnicos más importantes para determinar la MMP. Se obtuvo un puntaje basado en los criterios planteados como costos, complejidad, tiempo y precisión física tras lo que se encontró que los mejores métodos experimentales son en orden descendente: Slim Tube (tubo delgado), Coreflood (inundación central), aparato de la burbuja ascendente (RBA), desvanecimiento de tensión interfacial (VIT) y prueba de microfluído. De los métodos anteriores los más utilizados en la industria son el de Slim Tube, RBA y VIT:

- Método de Slim Tube:

Consiste en un tubo muy largo (2-40 m) pero delgado (0.1-1 cm) enroscado empacado con materiales particulados que simulen la estructura porosa del yacimiento. Este tubo es rellenado con crudo y el gas de inyección es añadido al sistema a diferentes temperaturas y presiones a lo largo del tubo. Es necesario un tubo de diámetros pequeños para disminuir los procesos de transferencia axiales, fingering y gravitacionales. La gran longitud del tubo permite

alcanzar la miscibilidad a través de procesos multi-contacto entre el gas de inyección y el crudo. Se sabe [20] que existe una disminución en la MMP al disminuir el diámetro y aumentar la longitud del tubo experimental. Las condiciones de miscibilidad son obtenidas cuando se recupera fluido monofásico a la salida del tubo, proceso que es acompañado de un cambio de color del negro oscuro del crudo a amarillento [3]. La MMP es alcanzada a la mínima presión a la que se extraiga del tubo, a condiciones ideales el 100% del fluido, aunque para un experimento de Slim Tube una corrida con una recuperación de 95% es considerada como la MMP. Otra manera de identificar el valor de la MMP más precisamente con este experimento es obtener un gráfico del porcentaje de recuperación contra la presión de operación; se formarán dos líneas de tendencia, una a menores presiones que la MMP y otra a mayores presiones que la MMP tal que en la intersección de ambas líneas se encuentra el valor de MMP.

Este método tiene la ventaja de que representa con bastante precisión física el proceso que ocurre durante la extracción de petróleo del yacimiento, identifica los mecanismos simultáneos del impulso de condensación-vaporización y contiene un material poroso de relleno que funciona para representar la situación real de interacción de petróleo con rocas de yacimiento durante la extracción. Además, es posible controlar las dimensiones del tubo para eliminar variables que causen error en la obtención de resultados y asegurar el proceso de miscibilidad multi-contacto.

- Método del Aparato de la Burbuja Ascendente (RBA):

Consiste en una celda transparente a alta presión que es llenada con fluido de yacimiento a una temperatura constante. Una burbuja del gas de inyección planteado es introducida por la parte inferior de la celda desde una fase acuosa que actúa de intermediario entre el contenedor que suministra el gas y la celda con crudo. A medida que la burbuja asciende por la celda es posible que ésta alcance equilibrio con el crudo o desarrolle miscibilidad a diferentes presiones. La

forma de la burbuja es monitoreada en su trayecto hacia la parte superior de la celda. A presiones mucho menores a la MMP la burbuja mantiene su forma esférica pero su tamaño disminuye a medida que el gas es disuelto en el crudo. Cuando se está en la frontera de la MMP o se ha alcanzado ésta, la burbuja desarrolla un rastro con una “cola ondulada” [3] que es señal de la desaparición de la interfase entre el gas y el crudo en la parte inferior de la burbuja. A presiones mayores a la MMP se observa una rápida desaparición de la burbuja de gas en el crudo mostrando las condiciones de miscibilidad. Este método es válido para representar únicamente el proceso de impulso de vaporización ya que la composición de la burbuja es la que se va modificando en el trayecto y el crudo mantiene para fines prácticos su composición original.

El método RBA es el primer experimento completamente visual para la determinación de la MMP. En comparación con los métodos no visibles, éste tiene la ventaja de ser de baja inversión de capital, rápida operación y mínimos requerimientos materiales con una interpretación visual muy práctica de las condiciones a las que se obtiene el resultado deseado [20]. Tiene también la ventaja frente a otros métodos que en éste, no se presenta precipitación de asfaltenos por la inyección de gas, por lo que no hay un bloqueo que impida el funcionamiento del equipo y obligue a limpiar y reiniciar el experimento. Tiene la desventaja de que la interpretación de la forma de la burbuja es subjetiva para el operador y los valores obtenidos suelen ser ligeramente mayores a la MMP por lo que es bueno tomarla como un límite superior de la MMP.

- Método de desvanecimiento de tensión interfacial:

El aparato consiste en una celda que soporta altas temperaturas y presiones con ventanillas de vidrio que permiten observar el interior y capturar el comportamiento de una gota de crudo colgante de un capilar, rodeada completamente de gas de inyección para calcular la tensión superficial existente entre las dos fases con la técnica de

análisis de gota asimétrica (ADSA). El método ADSA utiliza una integral numérica de la ecuación capilar de Laplace y desarrolla una función objetivo para expresar la desviación de la curvatura en la interfase observada en el experimento con la curva teórica de Laplace [21]. El principio de medición de esta técnica es que en condiciones de miscibilidad no existe una interfase ya que únicamente se forma una fase, por lo tanto, se monitorea la tensión interfasial entre el gas de inyección y el fluido de yacimiento a diferentes presiones y en cuanto la tensión interfacial se aproxime a cero se obtendrá el valor de MMP [21].

Este experimento cumple con el criterio termodinámico de eliminación de tensión superficial entre las fases del sistema. Sin embargo, algunos autores han criticado que este método no es confiable porque no simula el comportamiento de miscibilidad multi-contacto, aunque en respuesta se comprobó que al variar las composiciones de gas y aceite para simular el proceso multi-contacto a temperatura constante, la tensión interfacial permaneció sin cambios cuando las fases se aproximan al equilibrio [22]. De todas formas otra deficiencia que tiene este experimento es la falta de simulación del medio poroso del yacimiento. Tiene la ventaja de ser un proceso económico, rápido y reproducible en comparación con otros y obtiene buenos valores de MMP [20].

Los métodos computacionales para el cálculo de la MMP son una opción confiable que otorga muy buenos resultados y una gran relación costo-beneficio en comparación con los métodos experimentales. Debido a que los métodos experimentales requieren un largo tiempo para obtener resultados, es frecuente que no haya suficientes repeticiones del experimento para verificar los resultados, lo que puede llevar a una incorrecta estimación de MMP. En contraste los métodos computacionales permiten obtener en un corto lapso de tiempo y de una manera económica un resultado coherente con su estructura programada que no es necesario repetir para verificar.

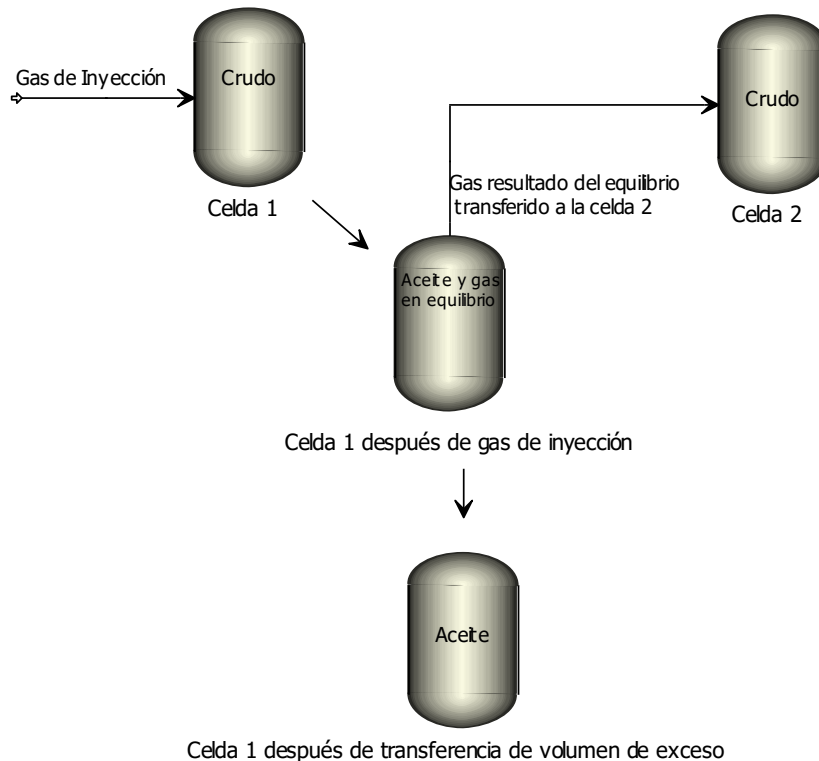
Existen tres métodos computacionales para determinar la MMP de un fluido de yacimiento con un gas de inyección [23]. La primera es la simulación de un Slim Tube, incluyendo en el programa las variables físicas que representen el proceso, aunque este modelo suele tener errores considerables con respecto al experimento. La segunda opción es mediante el método de características (MOC) que representa las propiedades físicas de la mezcla y hace cálculos termodinámicos para encontrar las líneas de unión (tie lines) de el crudo con el gas de inyección en la envolvente de fases y se varían las presiones hasta encontrar el punto en que la línea de unión desaparece, lo que indica mismas composiciones y una sola fase. El tercer método es el del mezclado de multiceldas que es el fundamento del programa desarrollado para esta tesis.

#### **4.3 Algoritmo Implementado para la Estimación de la Mínima Presión de Miscibilidad: Proceso de Inyección en Celdas Múltiples para la Determinación de la MMP:**

El método de inyección de gas en celdas múltiples [1], consiste en un arreglo de celdas de un mismo volumen colocadas en serie. Cada celda es llenada con fluido de yacimiento a temperatura de yacimiento, manteniendo condiciones isotérmicas en todo momento. El petróleo colocado dentro de las celdas debe estar en un inicio en fase líquida. Para lograr esto es necesario conocer la envolvente de fases del crudo estudiado y, a la temperatura de yacimiento, asignar a cada una de las celdas una misma presión, sobre la presión de saturación, que se encuentre ligeramente sobre la línea de punto de burbuja y garantizar que se tenga un líquido subenfriado. Una cierta cantidad de gas es inyectada a la celda número uno en el arreglo a la misma presión, asumiendo que se genera un mezclado perfecto del gas y se alcanza el equilibrio termodinámico. Esta adición de gas a la mezcla modifica las condiciones composicionales y por lo tanto se ven modificadas las características termodinámicas del crudo con el gas de inyección, dando origen a una diferente forma de envolvente de fases donde las condiciones de saturación y proporción de generación de fases se ven modificadas. De esta manera, dependiendo de la cantidad de gas que fue inyectada, la envolvente de fases crecerá en diferentes proporciones. El volumen total de fluido dentro de la celda después de la inyección es mayor que el inicial. El volumen de exceso puede estar conformado por vapor exclusivamente, una mezcla de vapor y líquido o un líquido exclusivamente (condición de miscibilidad), dependiendo de las condiciones de saturación resultantes y el valor de  $V_f$  producido en la mezcla. El volumen de exceso generado en cada celda, es transferido a la celda siguiente en el sistema para mantener el volumen original de la celda origen. Existen tres posibilidades en el proceso de transferencia de volumen de exceso representados en la figuras 3.1, 3.2 y 3.3:

### 1. Aceite estancado con transferencia de gas:

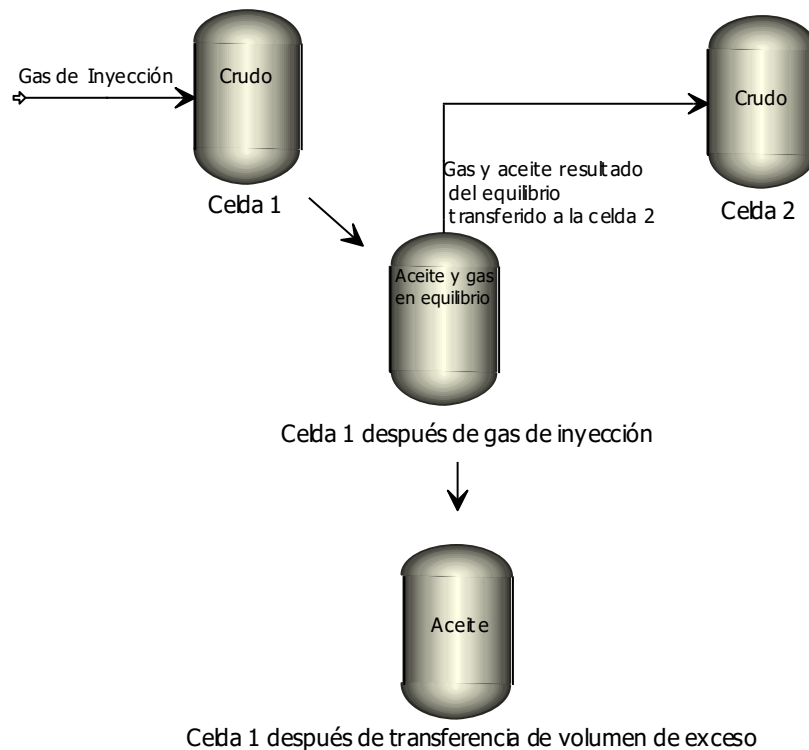
Tras la inyección de gas, el volumen de exceso producido en la celda está compuesto exactamente por la cantidad de gas que fue producido al alcanzar el equilibrio, dejando en la celda origen únicamente aceite.



**Figura 3.1.-** Volumen de exceso con transferencia gas.

### 2. Aceite remanente con transferencia de gas y una porción de aceite:

En este caso las condiciones de equilibrio resultantes dan como resultado un volumen de exceso compuesto en parte por gas y en parte por aceite. Todo el gas que fue producido en el equilibrio es transferido y la diferencia de volumen de gas con el volumen de exceso corresponde al volumen de aceite transferido. En la celda de origen queda un volumen original de únicamente aceite con mezcla de inyección.

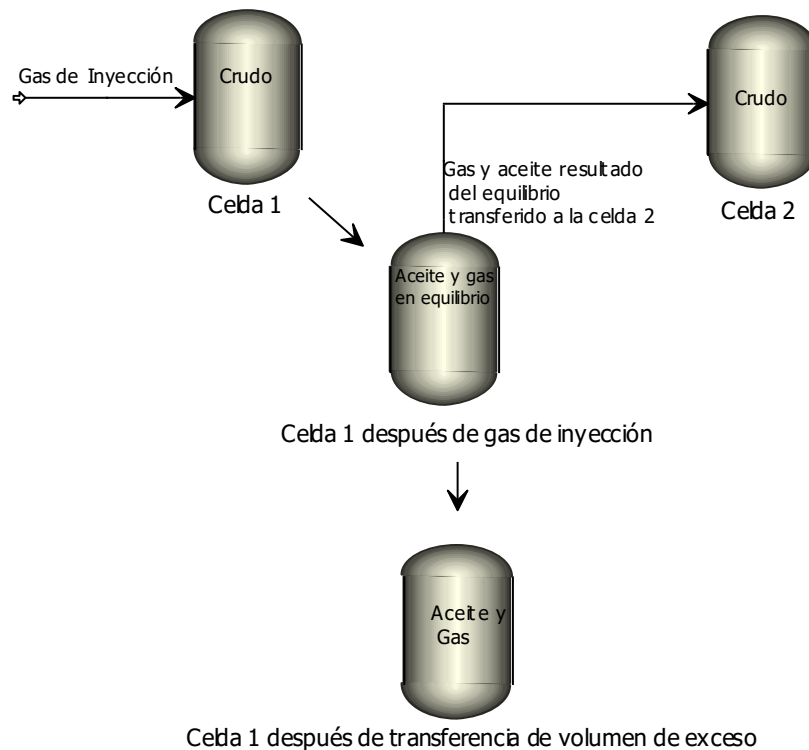


**Figura 3.2.-** Volumen de exceso con transferencia de aceite y gas.

3. Aceite y gas remanentes en celda original con transferencia de gas y aceite a la siguiente celda:

Cuando ocurre una transferencia de ambas fases a la siguiente celda e igualmente permanecen las dos fases en la celda original significa que el volumen de exceso es transferido en función de las movilidades relativas del gas y el aceite por lo que son transferidos a la siguiente celda en diferentes proporciones. En esta tesis se considera que en todo momento el gas es más móvil que el aceite y siempre es transferido todo el gas antes de comenzar la transferencia de aceite, por lo que este criterio no es tomado en cuenta.





**Figura 3.3.-** Volumen de exceso con criterios de movilidad.

El proceso de transferencia de volumen de exceso a la siguiente celda en el arreglo se repite hasta alcanzar la última celda donde la producción de yacimiento simulada en el sistema estará determinada por el volumen de exceso proveniente de la última celda.

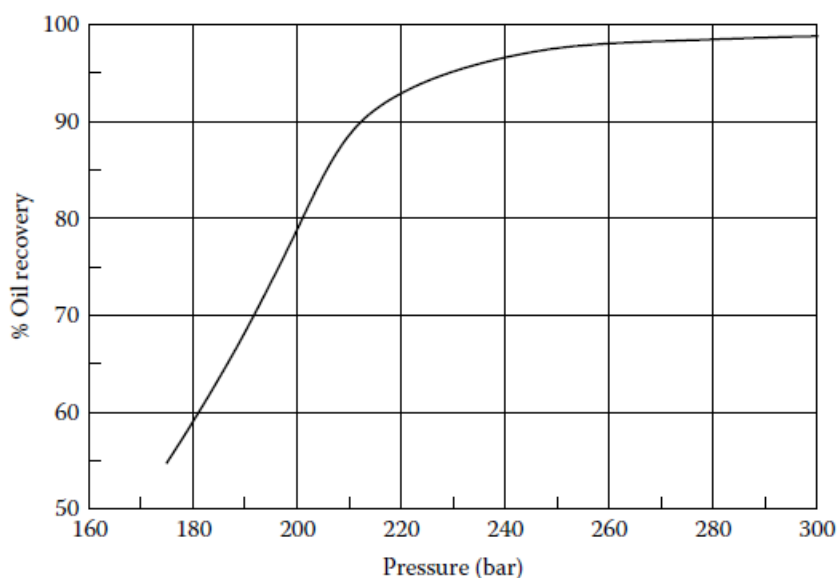
Este modelo de simulación es muy adecuado ya que representa el equilibrio existente entre el gas de inyección y el crudo, así como todas las mezclas resultantes de los fluidos de transferencia de exceso. Durante el proceso se hace una mezcla total de componentes y al alcanzar el equilibrio termodinámico se está representando los procesos de impulso de condensación-vaporización simultáneamente, ya que la fase líquida transfiere componentes a la fase vapor y la fase vapor transfiere componentes a la fase líquida y mediante múltiples contactos de fases en las diferentes celdas se representa el proceso de miscibilidad multi-contacto requerida en un yacimiento. Es importante señalar que en el método de simulación multi-celda

no se toma en cuenta ninguna variable para cuantificar los mecanismos de difusión en el medio poroso de un yacimiento. Sin embargo, un estudio realizado [24] indica que el valor de la MMP es una propiedad resultante de la termodinámica de la mezcla, por lo que los efectos del medio poroso como la permeabilidad relativa y la presión capilar no tienen efecto en el valor de la MMP. De acuerdo con el artículo [24] esto fue corroborado por un experimento realizado por la empresa TOTAL S.A. en el que más de 50 valores de MMP fueron determinadas con dos tipos de Slim Tube; uno lleno de arena para representar el medio poroso, y otro lleno de perlas de vidrio, sin porosidad. Lo que se encontró fue que los valores de MMP determinados en los dos Slim Tube fueron exactamente los mismos, por lo que en este experimento se cumple que un medio poroso no afecta la MMP. De esta manera la simulación de inyección en un sistema multi-celda es físicamente correcto. Existen discusiones en otros artículos [20], [23] que mencionan que la porosidad del medio sí tiene influencia en los fenómenos físicos de equilibrio de fases, ya que en los poros se genera deposición de asfaltenos que contaminan la superficie de la roca del fluido de yacimiento, causando dificultades con la extracción del fluido de la roca de yacimiento y cambiando sus condiciones de mojabilidad superficiales de afines a agua a afines a crudo. Por otra parte, la precipitación de asfaltenos en un yacimiento es causa de que el crudo se haga más ligero y menos viscoso, facilitando la recuperación en este aspecto. Esto es un proceso que, ya que en los experimentos realizados no se presentó dicho problema [24], puede que tenga que ver con otras variables del yacimiento que no son modeladas en el experimento, incluyendo el tiempo de exposición. Aunque aún está en discusión los efectos de la porosidad en el cálculo de la MMP, el estudio puramente termodinámico es correctamente simulado con el modelado multi-celdas. Los demás efectos que puedan afectar la MMP en todo caso serían consecuencias indirectas que no involucran su valor termodinámico real.

Para obtener el valor de la MMP con la simulación de inyección de gas en un sistema multi-celdas es necesario escoger primero una cantidad de gas de inyección que será modelada en el sistema y elegir una presión justo sobre la presión de burbuja del crudo a la temperatura de yacimiento. Con la cantidad inyectada se lleva a cabo el proceso de inyección, equilibrio termodinámico y

transferencia de volumen de exceso para cada una de las celdas hasta alcanzar la última celda. En la última celda del sistema es transferido el volumen de exceso de la penúltima celda después de las múltiples transferencias de volúmenes de exceso de las celdas anteriores. Para este volumen de transferencia el vapor está muy enriquecido en componentes pesados y ha cedido mayor parte de los componentes ligeros en comparación con los volúmenes de transferencia en los equilibrios anteriores. Debido a esto la cantidad de vapor que es generada en cada celda es menor a medida que se realizan mayores transferencias del volumen de exceso, llegando incluso al punto de que no haya producción de vapor y en las celdas se tenga un líquido saturado o líquido subenfriado. Es necesario analizar la  $V_f$  existente en la última celda del sistema; en las primeras corridas a presiones bajas se espera que haya una generación de vapor en la última celda con una  $V_f > 0$ . Para alcanzar la condición de miscibilidad con la inyección de gas actual es necesario hacer aumentos de presión en el sistema y repetir el procedimiento hasta que en la última celda se tenga un líquido saturado con  $V_f = 0$ . El volumen de exceso en la última celda al haber alcanzado las condiciones de miscibilidad es el volumen de recuperación de yacimiento simulado. Para modificar el valor de volumen de la producción es necesario modelar mayores inyecciones de gases al inicio del proceso y repetir el proceso hasta encontrar su MMP correspondiente. Con mayores inyecciones de gas se obtendrán valores más elevados de presión para alcanzar miscibilidad en la última celda ya que el gas de inyección por ser un componente volátil al ser añadido a la mezcla necesitará de una mayor compresión para alcanzar condiciones de miscibilidad. Debido a esto mayores recuperaciones de crudo conllevan una mayor presión de inyección. Las presiones anteriormente mencionadas a las que se alcanza una sola fase en la última celda no corresponden a la MMP ya que, como se mencionó, a condiciones de MMP, el gas de inyección y el fluido de yacimiento deben ser miscibles en todas proporciones. El valor de MMP es aquel donde se obtiene una recuperación total teórica del aceite colocado originalmente en el sistema [1] ya que, a esas condiciones, la cantidad de gas inyectada a su MMP es miscible con la cantidad de fluido presente en el yacimiento que es la condición que desea alcanzarse. Las demás inyecciones de gas obtenidas alcanzaron en efecto condiciones de miscibilidad, pero con una cantidad de aceite menor a la total del yacimiento, inmisible en todas

proporciones de mezcla, por eso en esas corridas las recuperaciones son bajas. Se ha encontrado [1] como criterio de las inyecciones de gas requeridas para tener máxima recuperación de crudo en el sistema es que se tenga una inyección igual a 1.2 veces el volumen total de todas las celdas, lo que representaría en un yacimiento el volumen de poros, esto da como resultado una recuperación cercana al 95%. El 5% restante es una cantidad de fluido muy viscoso difícil de recuperar y habría que hacer aumentos de presión muy grandes sobre la MMP para aumentar el porcentaje de recuperación ya que la curva se aplana como se ve en el ejemplo de la figura 3.4.



**Figura 3.4.-** Porcentaje de recuperación de crudo a diferentes presiones [1]

#### 4.4 Efectos del tipo de gas utilizado en procesos de inyección:

El proceso de inyección de gas en yacimientos ha sido utilizado como técnica de recuperación mejorada desde hace mucho tiempo. Inicialmente la inyección era hecha con el fin de aumentar la presión en el yacimiento tras su caída natural con el proceso de explotación. Sin embargo, se encontró el importante efecto que tenía el equilibrio de fases y comportamiento volumétrico

resultante del tipo de gas utilizado en el proceso para aumentar la eficiencia de recuperación.

La eficiencia de recuperación está dada por el producto de tres factores [2], la eficiencia de barrido vertical, la eficiencia de barrido de área y la eficiencia de desplazamiento microscópico del fluido de yacimiento. Dichas eficiencias están directamente influenciadas por la modificación de las propiedades del fluido. Al inyectar gas y en un caso ideal en condiciones de miscibilidad, la viscosidad del fluido disminuye, por lo que tiene una menor resistencia al flujo y beneficia las eficiencias de barrido que facilitan la extracción. La densidad afecta el grado de segregación de fases por efectos gravitacionales que afectan la eficiencia de barrido vertical. Las tensiones interfaciales son otro factor que afecta los procesos de transferencia de masa interfaciales que corresponden a la eficiencia de desplazamiento microscópico.

Los gases de inyección más utilizados son  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y mezclas de hidrocarburos ligeros reciclados del mismo pozo de producción. El tipo de interacción existente depende también del tipo de fluido de yacimiento del que se trate y de su contenido de componentes ligeros y pesados. Como se ha mencionado anteriormente, el tipo y diversidad de componentes presentes en una mezcla, dará como resultado diferentes propiedades críticas y de saturación.

Dependiendo del gas de inyección que sea utilizado se tendrán diferentes ventajas y desventajas [18] y cada una de estas varía también con el tipo de fluido de yacimiento y la temperatura a que se encuentre.

Los gases de hidrocarburos tienen la ventaja de existir naturalmente en cierta proporción en el medio de extracción ya que se reinyecta el mismo gas que se va obteniendo. Como el gas es obtenido directamente del yacimiento, se puede asegurar que el gas es puro y no llevará impurezas que contaminen el crudo fresco por extraer. Es frecuente que se obtenga miscibilidad a primer contacto cuando se utiliza inyección de LPG compuesto principalmente por propano y butano. Para este gas se requiere usualmente bajas presiones para obtener miscibilidad por lo que es atractivo en yacimientos poco profundos, aunque resulta costoso utilizar LPG como gas de inyección [18]. Cuando se utiliza metano o gas natural como gas de inyección se genera un mecanismo

de impulso de vaporización por lo que se desplaza una parte del aceite y se vaporizan a la fase gas componentes intermedios para ser recuperados. El aceite restante queda muy rico en componentes pesados, con una elevada viscosidad que mientras más se repita el proceso de inyección, será más difícil de recuperar. Considerando los elevados costos de transporte de otros gases hacia el yacimiento y las ocasionales dificultades para vender la porción de gas que es producida en un yacimiento muchos sitios de extracción prefieren reutilizar el gas producido para obtener mayores cantidades de aceite [25]. Cuando un yacimiento se encuentra en una etapa madura de extracción, el gas producido no resulta suficiente para mantener la presión mínima requerida y se convierte en una técnica inviable.

La utilización de  $N_2$  como gas de inyección es una técnica económica e inocua para el medio ambiente que ocurre generalmente mediante un desplazamiento inmisible debido a su muy elevada MMP [26]. Un método muy utilizado para reducir este elevado valor de MMP del nitrógeno es añadir impurezas [27] al nitrógeno puro como una parte de dióxido de carbono o mezcla con gases de hidrocarburo. Debido a que se requiere de elevadas presiones si se desea alcanzar miscibilidad es favorable la inyección de  $N_2$  en yacimientos profundos y con fluidos de yacimiento ligeros. Ya que el  $N_2$  es un gas muy volátil, el proceso de impulso de vaporización es favorecido y se transfieren componentes ligeros e intermedios desde el crudo a la fase vapor para ser extraídos [25]. Otro factor muy frecuente que ocurre con la inyección de  $N_2$  es que al no alcanzar condiciones de miscibilidad ocurra un pronunciado efecto de digitación viscosa debido a la baja viscosidad del  $N_2$ . El nitrógeno está libre de problemas de corrosión y tiene la gran ventaja de estar disponible donde se desee para ser obtenido del aire mediante procesos criogénicos [27].

Esta tesis está enfocada en la inyección de  $CO_2$  ya que presenta una serie de importantes ventajas sobre los demás gases y en los últimos años es la técnica de inyección que está siendo preferida con un aumento en su uso. Es frecuente que los yacimientos se encuentren a condiciones de temperatura y presión superiores a las críticas del  $CO_2$  ( $T=31.1\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P=7.4\text{ MPa}$ ), esto existe a profundidades mayores a 792 m [16]. Cuando el  $CO_2$  se encuentra a condiciones supercríticas exhibe características propias tanto de un gas como de un líquido. El  $CO_2$  supercrítico tiene una alta densidad (característica de un

líquido), esto resulta en una elevada capacidad de absorción en el yacimiento ya que la solubilidad aumenta con la densidad, presión y temperatura. La propiedad tipo gas del CO<sub>2</sub> supercrítico es que tiene una baja viscosidad que facilita su flujo, pero no es tan baja como la del N<sub>2</sub> para causar un pronunciado fingering, además tiene elevados valores de difusividad que promueven una elevada transferencia de masa entre las dos fases. Las bajas condiciones críticas del CO<sub>2</sub> lo convierten en el solvente ideal ya que es posible ajustar las condiciones para obtener su poder miscible a un bajo costo energético.

El CO<sub>2</sub> inyectado alcanza miscibilidad multi-contacto a través de el mecanismo mixto de impulso de condensación-vaporización, puede vaporizar componentes de hasta C<sub>30</sub> [18] y al mismo tiempo adelgazar el aceite al añadirse a la fase líquida. El CO<sub>2</sub> causa una importante disminución de la viscosidad del crudo, de hasta 50 veces, y un favorable hinchamiento (aumento de volumen) del orden del 10% del aceite [18]. La miscibilidad a primer contacto es rara vez obtenida al inyectar CO<sub>2</sub> a un fluido de yacimiento, es necesario que se presente el intercambio dinámico de componentes en las dos fases con múltiples elementos de volumen para ajustar sus propiedades al punto de que sean una misma fase.

Se ha encontrado que de entre todos los gases de inyección más utilizados y mezclas de ellos, el CO<sub>2</sub> tiene valores de MMP mucho más bajos [28]. Los valores bajos de MMP representan importantes beneficios ya que el requerimiento de miscibilidad es más fácil y económico de alcanzar; es viable utilizar un gas de inyección con baja MMP en yacimientos poco profundos que se encuentren a bajas presiones y con crudos de diferentes calidades ya que se cumplirá con el valor de MMP o en su caso la compresión necesaria no será elevada. Los gastos de compresión de gas pueden ser muy elevados si el diferencial de presión es muy grande ya que se necesitarán más etapas de compresión que resulta en un mayor costo de inversión, además de un mayor consumo energético para obtener la presión de descarga necesaria. Otro factor importante es el volumen necesario de gas inyectado porque un mayor volumen de gas tiene un mayor costo de producción (captura, purificación y transporte) y además es más caro comprimir una mayor cantidad de gas. Se encontró [25] que la cantidad de gas necesaria por ser inyectada es menor para al CO<sub>2</sub> que los demás gases.

La inyección miscible con CO<sub>2</sub> incrementa la eficiencia de desplazamiento de crudo desde el nivel de poro de roca de yacimiento hasta la eficiencia total de barrido a escala de campo petrolero. El hidrocarburo atrapado originalmente en los poros es reemplazado y movilizado por el CO<sub>2</sub> [28]. La captura de CO<sub>2</sub> en los poros del yacimiento es un complemento muy importante del proceso ya que además de cumplir con el objetivo principal de EOR se obtienen beneficios ambientales.

La mayor parte de los científicos del mundo están de acuerdo con que el cambio climático ha sido promovido en gran medida por actividades humanas al producir una gran cantidad de gases de efecto invernadero emitidos a la atmósfera además de aquellos involucrados en los ciclos naturales [16]. Debido a esto ha surgido la necesidad de reducir el aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Una de las maneras más importantes que se ha ideado para cumplir con esta tarea es la captura de CO<sub>2</sub> de la atmósfera mediante métodos criogénicos que permiten separarlo de los demás gases, transportarlo a sitios de inyección y ser inyectado bajo tierra donde no tendrá efectos atmosféricos. Cuando se hace el método de inyección para EOR se busca obtener condiciones sobre la MMP. Como se ha mencionado ya, cuando sucede esto, se forma una sola fase. Cuando existe una sola fase es más complicado que el CO<sub>2</sub> sea capturado en los poros porque está integrado perfectamente con la fase continua del fluido de yacimiento. Hay una mayor captura de CO<sub>2</sub> en los poros del yacimiento cuando se lleva a cabo el proceso inmisible, esto satisface mejor el propósito ambiental pero ya se ha discutido que los beneficios de recuperación de crudo no son óptimos. Cuando se trabaja a condiciones sobre la MMP se ha comentado que no se obtiene un 100% de eficiencia de recuperación de crudo, ésta puede alcanzar valores de hasta un 95%. Cuando se recupera el fluido de yacimiento en el pozo de producción una parte del CO<sub>2</sub> que fue inyectado y no fue secuestrado en la roca de yacimiento puede ser reciclado para reinyectarse en el yacimiento. Cuando se extrae el crudo de las porosidades del yacimiento una importante cantidad del CO<sub>2</sub> es adsorbido en la roca de yacimiento cumpliendo con la extracción y la fijación del gas de efecto invernadero. La mayoría de los estudios realizados [26] con respecto a la captura de CO<sub>2</sub> han indicado que la adsorción absoluta de CO<sub>2</sub> en un yacimiento es de entre dos a cinco veces



mayor que la de  $\text{CH}_4$  lo que indica una selectividad preferente para el  $\text{CO}_2$  como reemplazo en el yacimiento. También se ha encontrado que la presencia de agua en el yacimiento reduce la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  en el yacimiento [26] por lo que los métodos de inyección de gas alternados con agua (WAG) pueden reducir la capacidad de captura en un proceso de EOR. Un modelo desarrollado para un proceso de inyección de  $\text{CO}_2$  en un yacimiento durante 40 años encontró que únicamente el 4% de la cantidad total de gas inyectada era recuperada [26] lo que indica que el 96 % del  $\text{CO}_2$  inyectado permaneció secuestrado en el yacimiento.

La Agencia Internacional de Energía ha reportado un prospecto de los beneficios de la inyección de  $\text{CO}_2$  para las próximas cinco décadas. La producción global adicional de crudo en este lapso de tiempo futuro debida a la inyección de  $\text{CO}_2$  se espera que sea de 375 mil millones de barriles y una cantidad de 360 Gt de  $\text{CO}_2$  almacenadas en la roca de yacimiento [16]. Se estima que las emisiones antropogénicas totales de  $\text{CO}_2$  en el año 2018 fueron de 37 Gt [29]; al comparar esta cantidad con el estimado que podría ser almacenado mediante la captura de  $\text{CO}_2$  en el yacimiento se aprecia la importante magnitud que representa.

Una situación con la que se debe tener cuidado al utilizar  $\text{CO}_2$  como gas de inyección es que al entrar en contacto con agua produce ácido carbónico. El ácido carbónico puede afectar el proceso de inyectividad en yacimientos carbonatados pero el efecto corrosivo que puede causar en tuberías y equipos superficiales puede llegar a ser muy significativo [2]. Es necesario que exista agua para que el  $\text{CO}_2$  corroa los equipos por lo que es recomendable evitar la presencia de humedad en el sistema inyectando  $\text{CO}_2$  seco. Cuando se utilizan procesos WAG debe atenderse el efecto corrosivo en el equipo. La inyección de  $\text{CO}_2$  también puede causar precipitación de asfaltenos en crudos pesados en un gran rango de presiones de inyección [2] lo que puede traer problemas por el bloqueo de tuberías y deposición en las rocas de yacimiento que dificulten la recuperación, permeabilidad y mojabilidad.

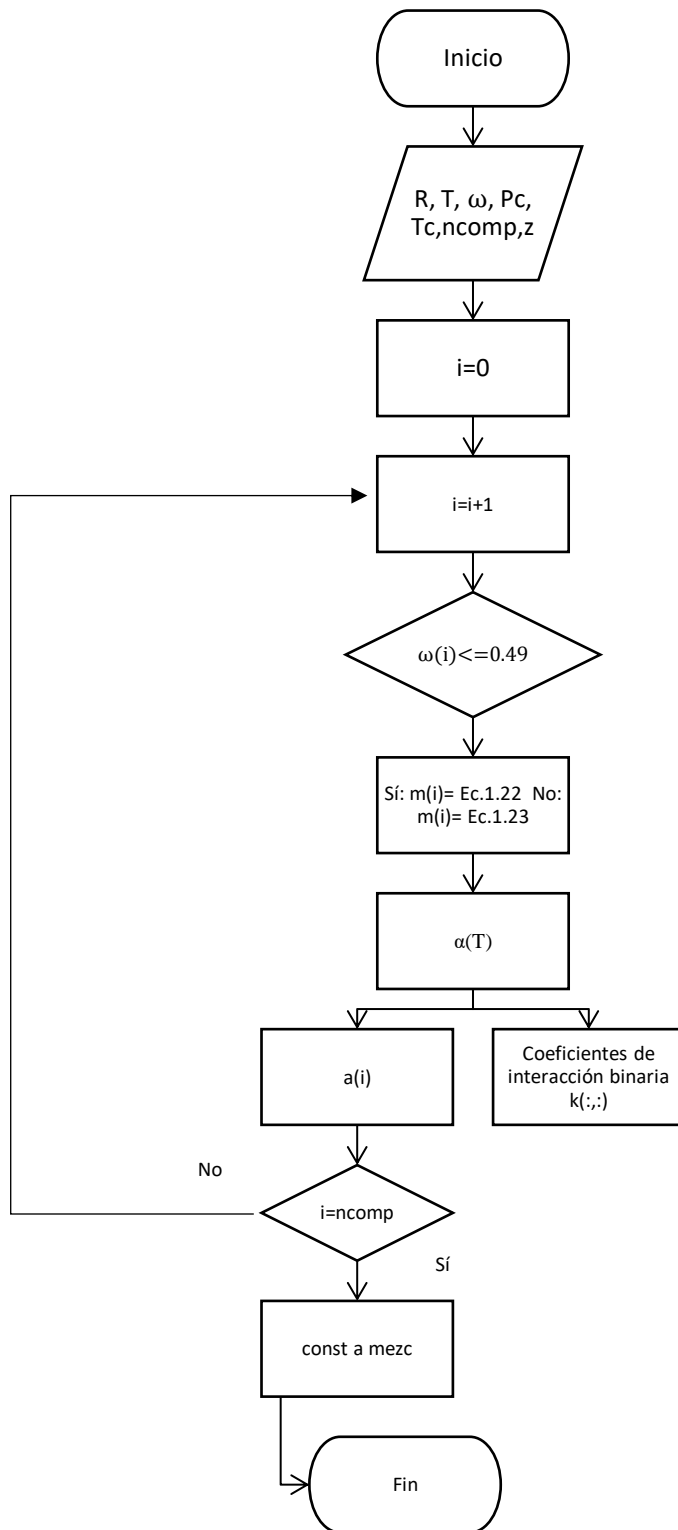
## Capítulo 5

### Desarrollo de Módulo Computacional

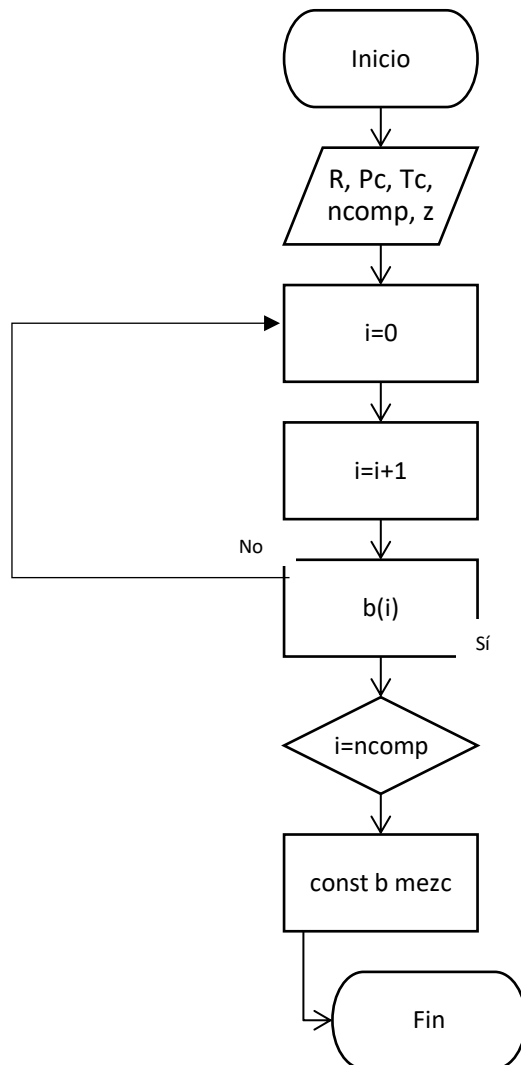
El programa diseñado para esta tesis permite calcular el valor de MMP para muestras de petróleo a las que se inyecta CO<sub>2</sub>. El algoritmo de cálculo tomado como base en la estructura del programa es la simulación de inyección multi-celda. Se considera el mecanismo de impulso de vaporización-condensación en todas las celdas por lo que se representa adecuadamente el mecanismo de transferencia de masa entre las dos fases al producirse las condiciones de equilibrio calculadas.

La primera sección del programa consiste en el cálculo de las propiedades termodinámicas para caracterizar las condiciones de equilibrio. El primer paso que debe realizarse es alimentar al programa los valores de; las composiciones globales de todos los componentes de la mezcla de petróleo estudiada,  $z_i$  y los valores de las propiedades críticas de los componentes,  $T_{c_i}$ ,  $P_{c_i}$  y  $\omega_i$ . Estos valores deben ser obtenidos de un análisis composicional en un módulo PVT de laboratorio y de tablas que tengan registradas las propiedades críticas de cada uno de los componentes identificados en la mezcla de petróleo. Para la simulación desarrollada se utilizó una fracción pesada C<sub>7+</sub> que fue partida en 5 pseudo-componentes y se realizaron los cálculos necesarios para obtener los valores críticos y composicionales para cada uno de los componentes generados. Además, es necesario proporcionar la temperatura,  $T$ , y la presión,  $P$ , a las que se quiere hacer el cálculo termodinámico. Se hacen cálculos individuales a diferentes combinaciones de  $T$  y  $P$  mediante procesos iterativos que permiten generar toda la información a partir de los elementos puntuales. Se describirá inicialmente el cálculo de un punto a una  $T$  y  $P$  específicas.

El modelado termodinámico en esta tesis es llevado a cabo con la ecuación de Peng-Robinson. Para obtener las condiciones de equilibrio del sistema estudiado es necesario calcular la fugacidad del líquido y del vapor. Para calcular la fugacidad en ambas fases es necesario calcular los coeficientes de fugacidad a partir de los coeficientes  $a$  y  $b$  de la ecuación de estado.

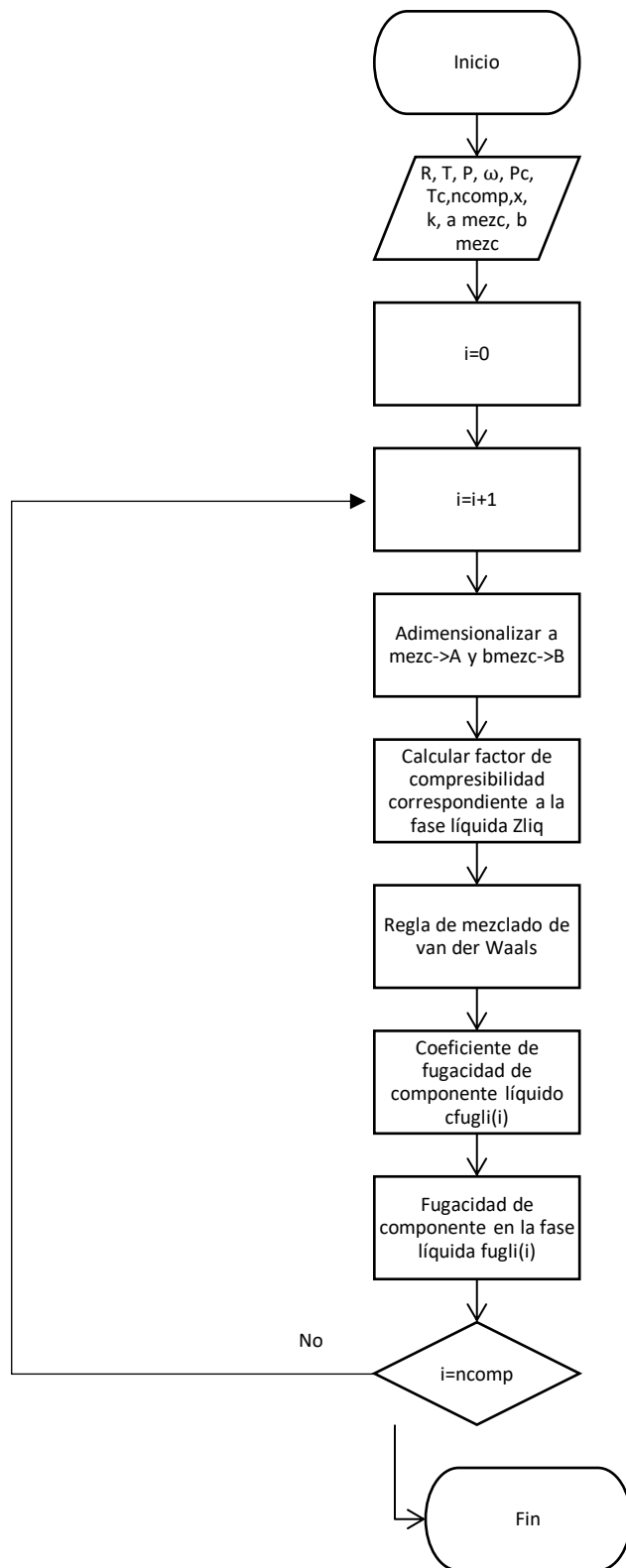


**Figura 5.1.-** Algoritmo de Cálculo de Coeficiente a de EOS

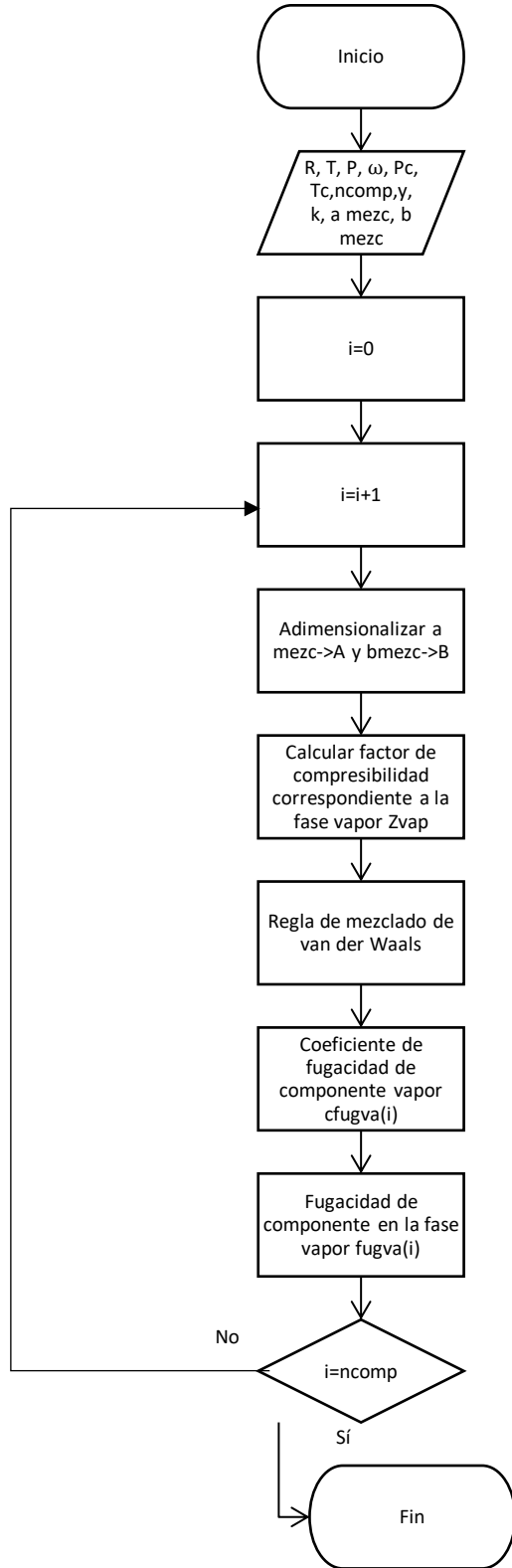


**Figura 5.2.-** Algoritmo de Cálculo de Coeficiente b de EOS

Los coeficientes de interacción binaria entre los componentes con mayor presencia en la muestra son calculados a través de un polinomio en función de la temperatura del sistema, obtenido con el análisis composicional de los datos experimentales. El coeficiente de interacción binaria del CO<sub>2</sub> con los demás hidrocarburos se considera con un valor de 0.12 mientras que a las interacciones entre los demás hidrocarburos se les asigna un valor de cero. Una vez calculados los coeficientes a y b de la ecuación de estado se procede a calcular las fugacidades de los componentes en el líquido y en el vapor. Cuando se realicen cálculos relacionados con la fase líquida deberán utilizarse las composiciones de los componentes en el líquido,  $x$ , mientras que para el vapor se utilizan las composiciones,  $y$ .



**Figura 5.3.-** Algoritmo de cálculo de fugacidad de líquido



**Figura 5.4.-** Algoritmo de cálculo de fugacidad de vapor

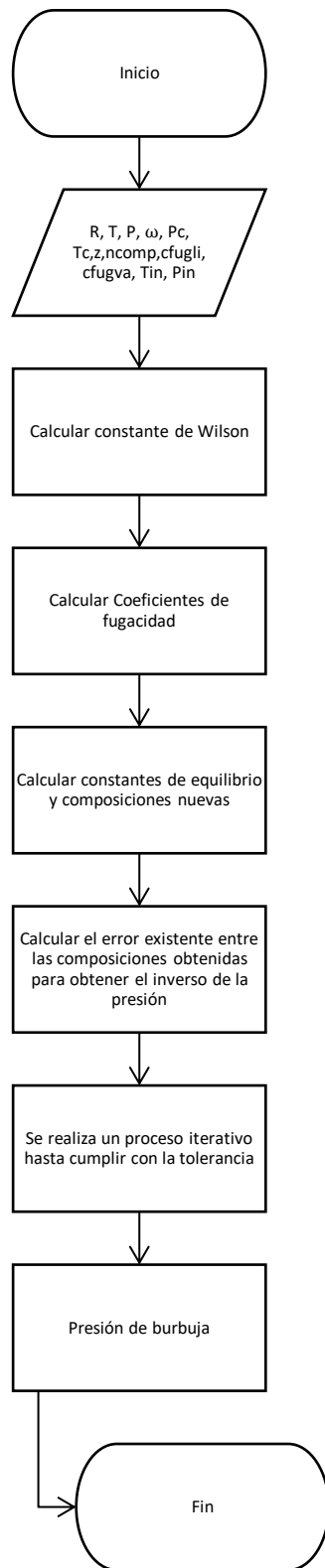
Una vez desarrolladas las subrutinas para calcular la fugacidad de todos los componentes en la mezcla de petróleo para las dos fases es posible aplicar el criterio de condición de equilibrio al obtener la igualdad de fugacidades en las dos fases para cada uno de los componentes. El equilibrio líquido-vapor es la condición que es estudiada en el desarrollo de esta tesis. No es tomada en cuenta la posible aparición de una tercera fase que puede formarse en ciertas muestras de petróleo en condiciones particulares de presión y temperatura.

Para representar adecuadamente el comportamiento de fases de la muestra de petróleo simulada es necesario delimitar las fronteras en las que comienza la formación de líquido y vapor en la mezcla. Estas fronteras corresponden a las líneas de punto de burbuja y punto de rocío. La creación de las líneas de punto de burbuja y punto de rocío da origen a la representación y visualización de la envolvente de fases con lo que es posible saber si a una determinada combinación de temperatura y presión la muestra de petróleo se encontrará en estado líquido, gas o una mezcla de ambas fases.

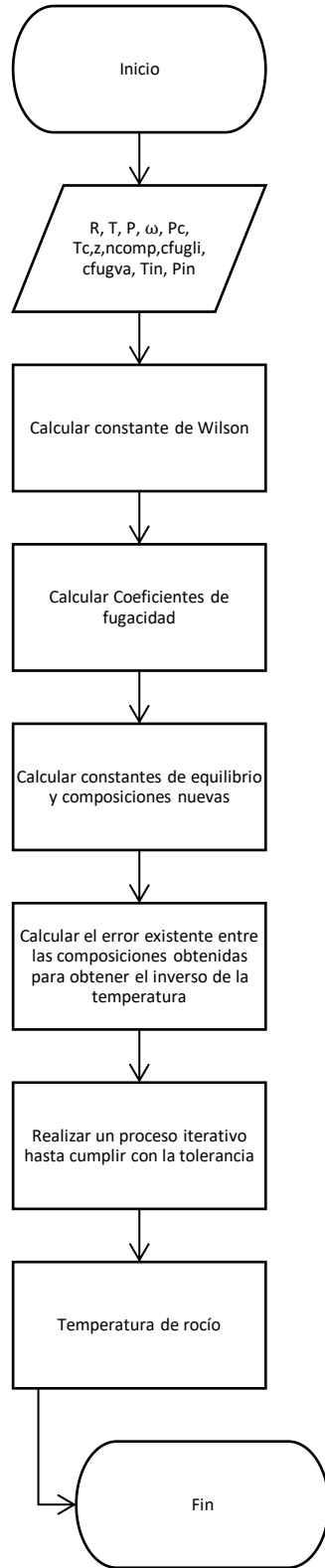
Para hacer la construcción de las líneas de punto de burbuja y rocío desde su comienzo hasta su terminación en el punto crítico de la envolvente es necesario hacer un barrido desde temperaturas y presiones bajas con incrementos pequeños que permitan encontrar todos los puntos de combinaciones de T y P que representen el inicio de la región de equilibrio líquido-vapor.

Para obtener los puntos de rocío y burbuja, las rutinas desarrolladas utilizan errores que representan la diferencia de la unidad en la suma de las composiciones de líquido y de vapor dependiendo del caso. Se utilizan dos errores a dos diferentes temperaturas o presiones que permiten utilizar el método de Newton-Raphson para encontrar el valor correspondiente al punto de equilibrio en el momento en que la diferencia de los errores calculados tienda a cero.





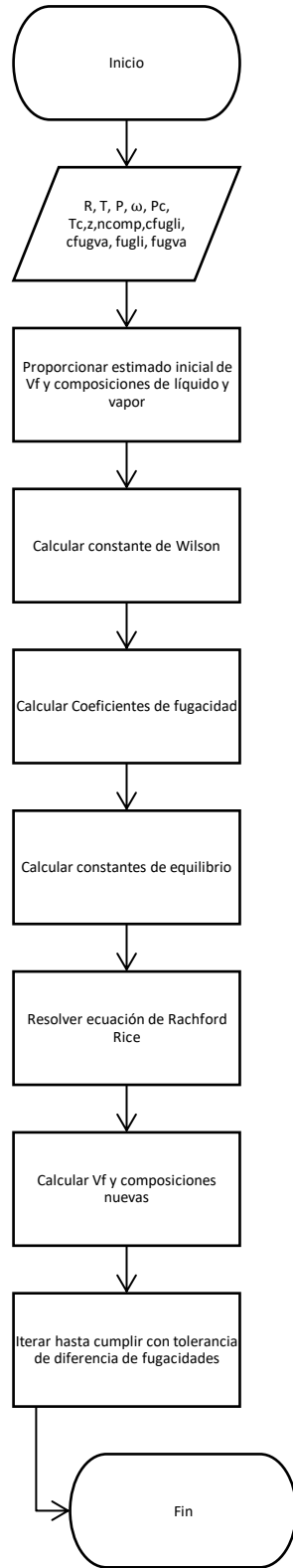
**Figura 5.5.-** Algoritmo abreviado para cálculo de presión de burbuja a diferentes



**Figura 5.6.-** Algoritmo abreviado para cálculo de temperatura de rocío a diferentes

Las rutinas de cálculo de los puntos de presión de burbuja y de temperatura de rocío permiten obtener la envolvente de fases del fluido de yacimiento modelado. Hasta este punto puede conocerse a qué condiciones de operación el petróleo será un líquido, un gas o una mezcla líquido-vapor. Sin embargo, dentro de la envolvente no se conoce la proporción de vapor y líquido que existen a cada combinación de temperatura y presión ni las composiciones que tendrá el líquido y el vapor en cada uno de estos puntos. Para tener una representación completa del comportamiento de fases del petróleo a todas condiciones es necesario resolver el problema flash para combinaciones de temperatura y presión dentro de la envolvente de fases. El problema flash permite obtener el valor de  $V_f$  que indica la fracción molar de vapor en la mezcla y las composiciones del líquido y el vapor a cada temperatura y presión proporcionadas. El programa permite almacenar una gran cantidad de puntos flash dentro de la envolvente como una base de datos que permite caracterizar el fluido de yacimiento a diferentes condiciones. Durante el proceso de extracción de petróleo puede considerarse que la temperatura permanece constante desde el yacimiento hasta el pozo de extracción así que para la estimación de la MMP bastará con operar las rutinas programadas a una misma isoterma con las variaciones de presión correspondientes. La envolvente de fases de la mezcla es modificada cada vez que se cambia la cantidad de gas utilizada en el proceso de inyección por lo que es necesario repetir el cálculo de flash para cada inyección, aunque las condiciones sean las mismas que en corridas anteriores.

El desarrollo detallado de los algoritmos de cálculo puede encontrarse en las figuras A.1 y A.2 en el apéndice.



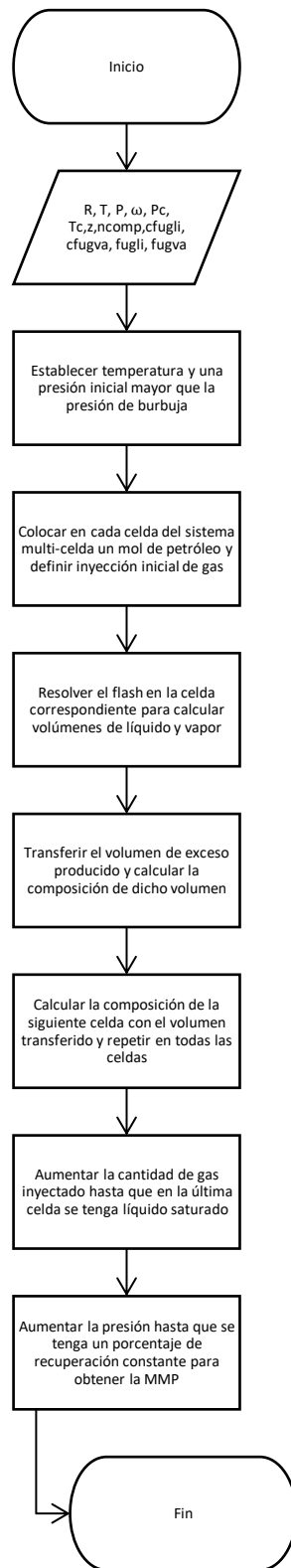
**Figura 5.7.-** Algoritmo abreviado para cálculo del problema flash a una T y P

El procedimiento de cálculo de flash es crucial para la obtención de la MMP en especial por el cálculo de la fracción molar de vapor ( $V_f$ ) presente en la mezcla a condiciones específicas, ya que este valor será el indicador de la obtención de condición de miscibilidad.

El siguiente algoritmo es la subrutina principal del programa ya que dentro de ella se operan las demás subrutinas descritas anteriormente y es la que permite conglomerar toda la información para análisis de resultados y obtener el objetivo principal del programa, la MMP.

Se utiliza un procedimiento de simulación multi-celda que representa el proceso multi-contacto dentro de un yacimiento para representar conjuntamente los mecanismos combinados de impulso de condensación vaporización. Se toma en cuenta los componentes que son transferidos del fluido de yacimiento al gas de inyección y del gas de inyección al fluido de yacimiento en cada una de las celdas simuladas. El gas de inyección enriquecido en cada una de las celdas es reinyectado en la siguiente celda en el arreglo y se repite el proceso hasta llegar a la celda final. En el programa se simulan diferentes cantidades de gas inyectado y se encuentra la presión a la que se obtiene la miscibilidad hasta encontrar el valor de MMP con las condiciones que han sido descritas en esta tesis. El principio de funcionamiento de la simulación multi-celda es ampliamente descrita en los capítulos anteriores.

El desarrollo detallado del algoritmo de cálculo puede encontrarse en la figura A.3 en el apéndice.



**Figura 5.8.-** Algoritmo abreviado para cálculo de MMP a una T específica

## Capítulo 6

### Resultados

#### Sistemas Estudiados:

- Petróleo Weyburn [30]

Este es un petróleo canadiense pesado con toda la información composicional reportada en la literatura, además de resultados de pruebas de MMP. Se cuenta con un dato experimental de presión de saturación para hacer el modelado termodinámico y una temperatura de 332.15K a la cual se calcula la MMP.

- Petróleo SPE A [31]

Este petróleo es tomado de un artículo de la Society of Petroleum Engineers en el que se hace un estudio de MMP comparando diferentes crudos con diferentes gases de inyección a diferentes temperaturas. Para este crudo se cuenta con 3 puntos experimentales de saturación y la información composicional. Se calcula la MMP a las temperaturas de 360.93 K, 394.26 K y 477.59 K.

Para poner a prueba el desempeño del módulo computacional desarrollado se utilizaron los datos de determinaciones experimentales de MMP reportados en la literatura [30,31]. Para obtener resultados con el programa desarrollado para esta tesis se necesita de la información composicional del petróleo que se desea modelar. De esta manera pueden cargarse las propiedades críticas de los componentes y pseudo-componentes presentes y llevar a cabo el modelado termodinámico con el fin de obtener la información necesaria para calcular un estimado de MMP e información de equilibrio de fases.

La información obtenida con el módulo desarrollado que será analizada es:

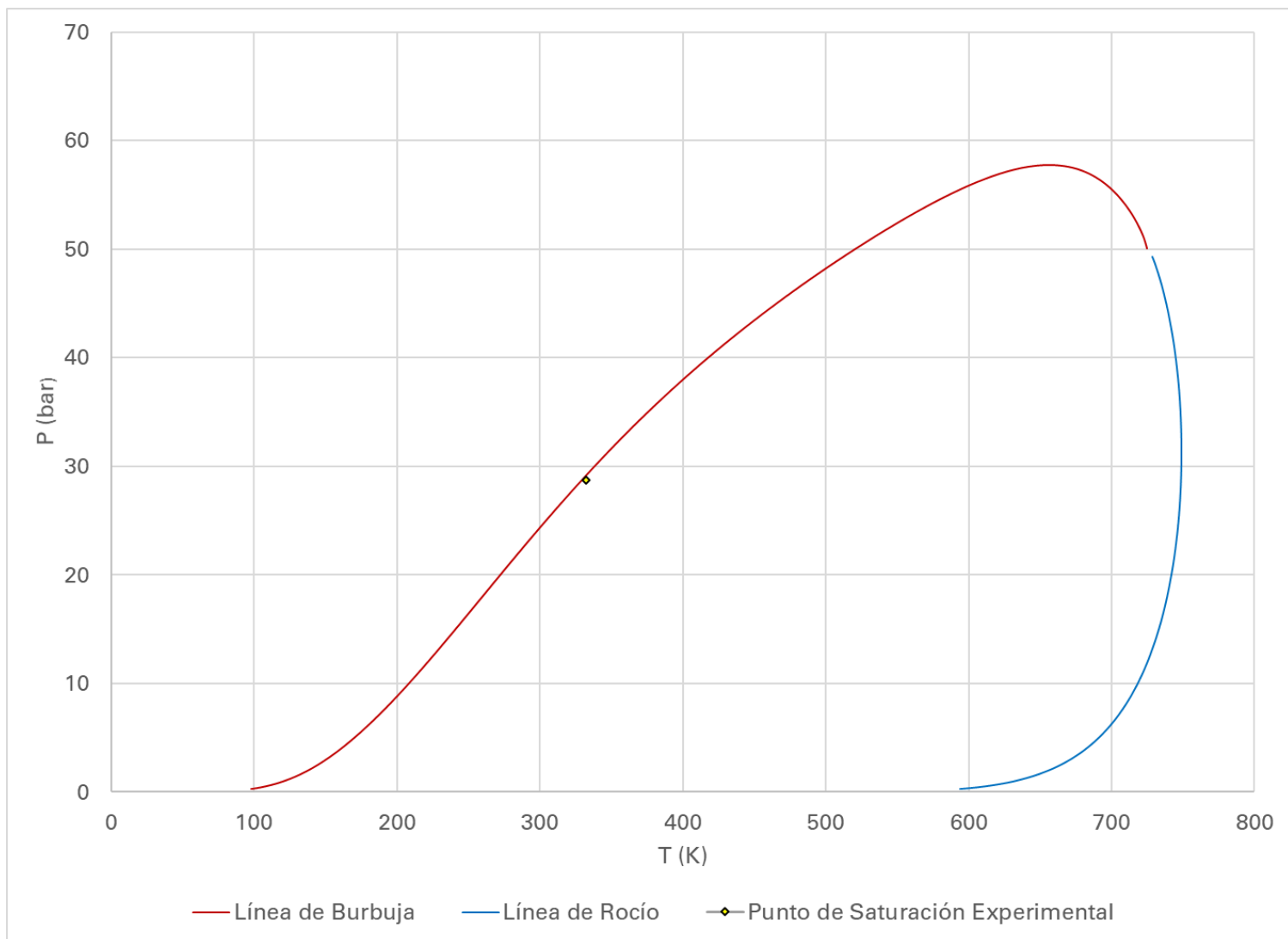
- Envolvente de Fases del Petróleo Original
- Perfiles de Vaporización a Diferentes Temperaturas y Presiones
- Mínima Presión de Miscibilidad
- Porcentajes de Recuperación del Fluido de Yacimiento

Crudo Weyburn [30]:

**Tabla 6.1.-** Información Composicional de Fluido de Yacimiento Weyburn [30].

Composición de Fluido de Yacimiento Weyburn		
Componente		Fracción mol
Nitrógeno	N2	0.0096000
Dióxido de Carbono	CO2	0.0058000
Sulfuro de Hidrógeno	H2S	0.0030000
Metano	C1	0.0449000
Etano	C2	0.0299000
Propano	C3	0.0475000
Iso-butano	iC4	0.0081000
N-butano	nC4	0.0192000
Iso-pentano	iC5	0.0127000
N-pentano	nC5	0.0219000
Pseudo 1	P1	0.1361100
Pseudo 2	P2	0.2414400
Pseudo 3	P3	0.2276000
Pseudo 4	P4	0.1394600
Pseudo 5	P5	0.0527900

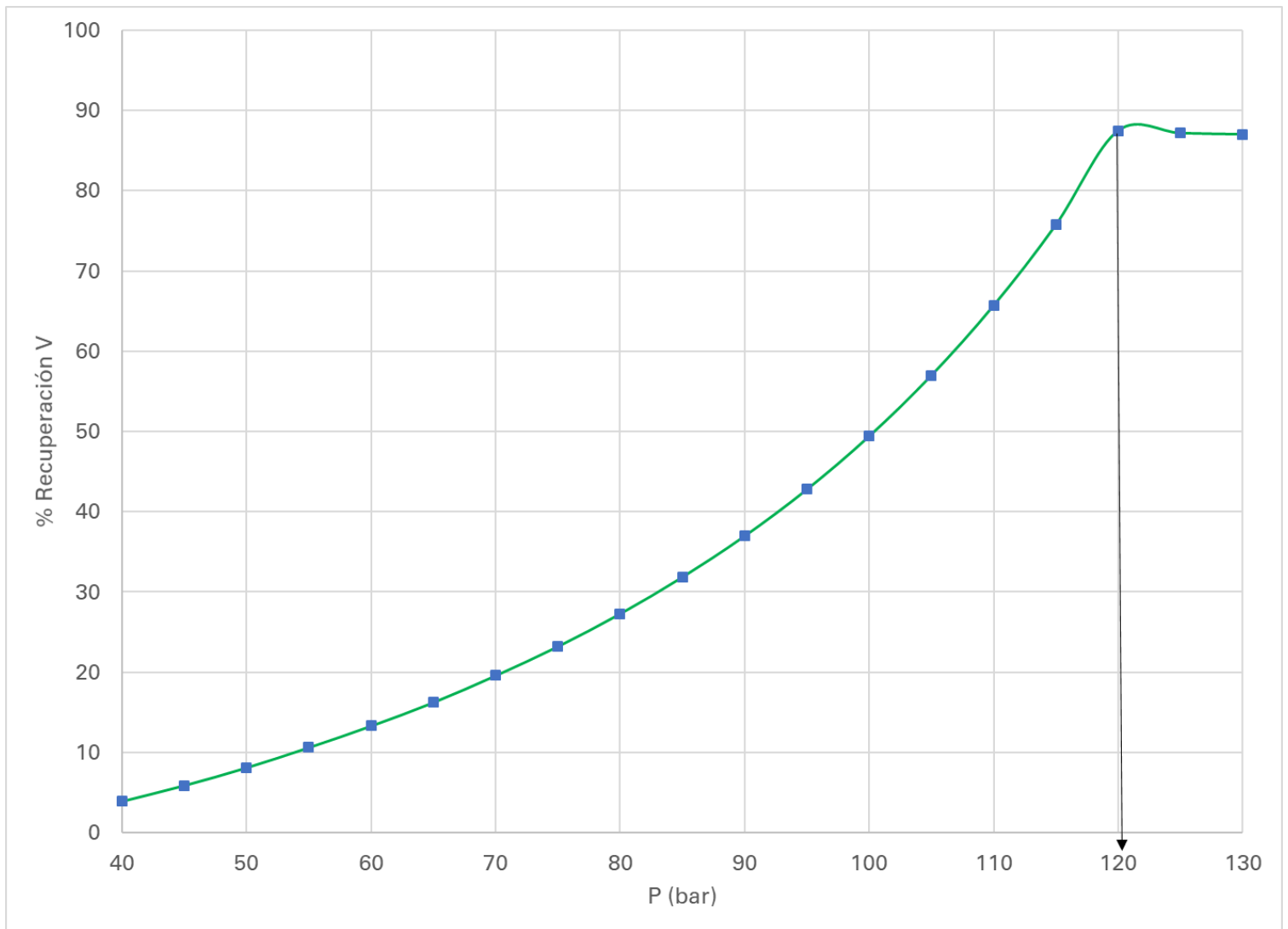




**Figura 6.2.-** Envoltente de Fases de Crudo Weyburn

**Tabla 6.3.-** Presiones de Saturación de Crudo Weyburn [30].

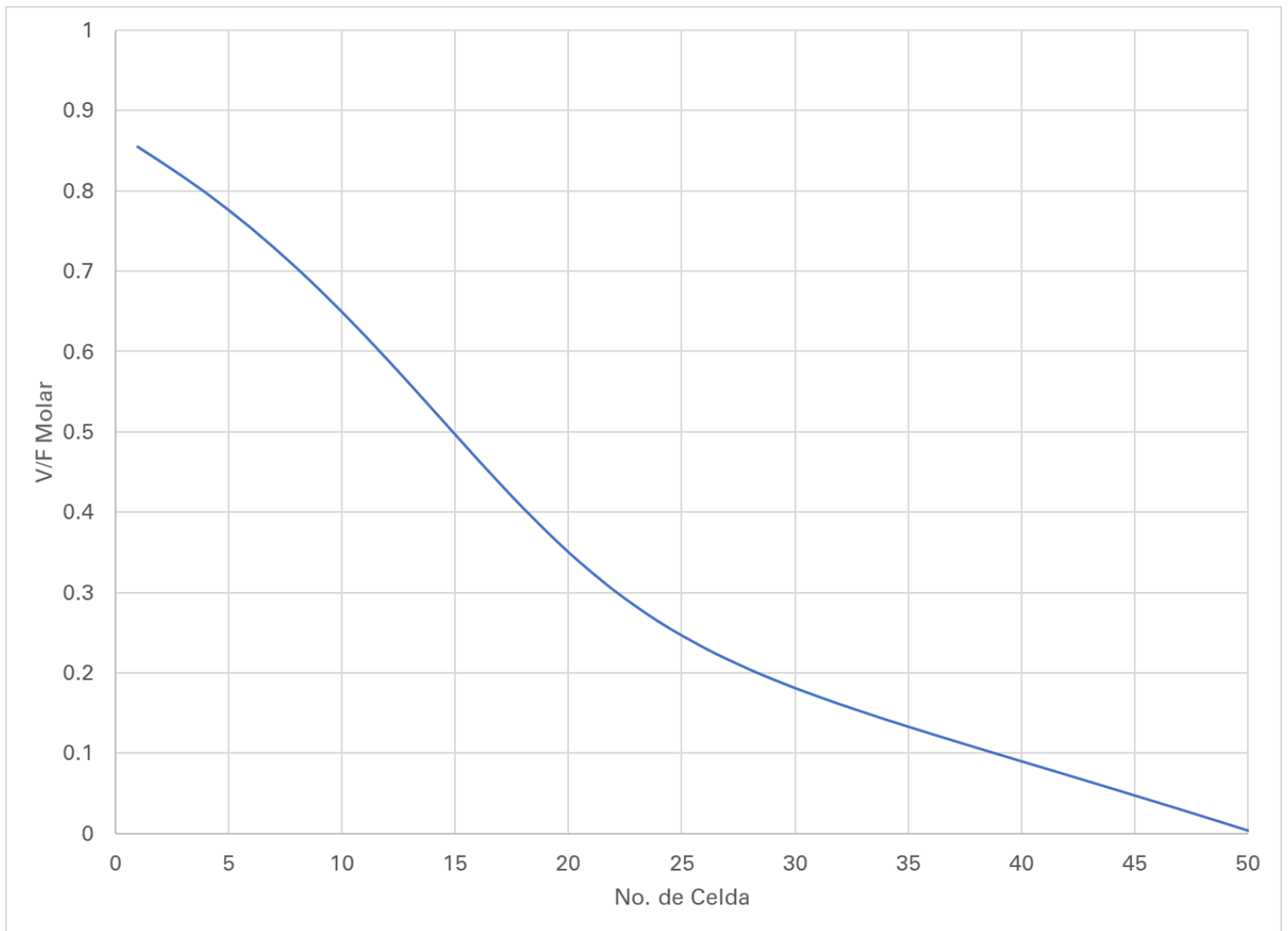
Presiones de Saturación Experimentales y Calculadas			
T(K)	P Exp (bar)	P Calc (bar)	% Diferencia
332.15	28.70	29.09	1.36



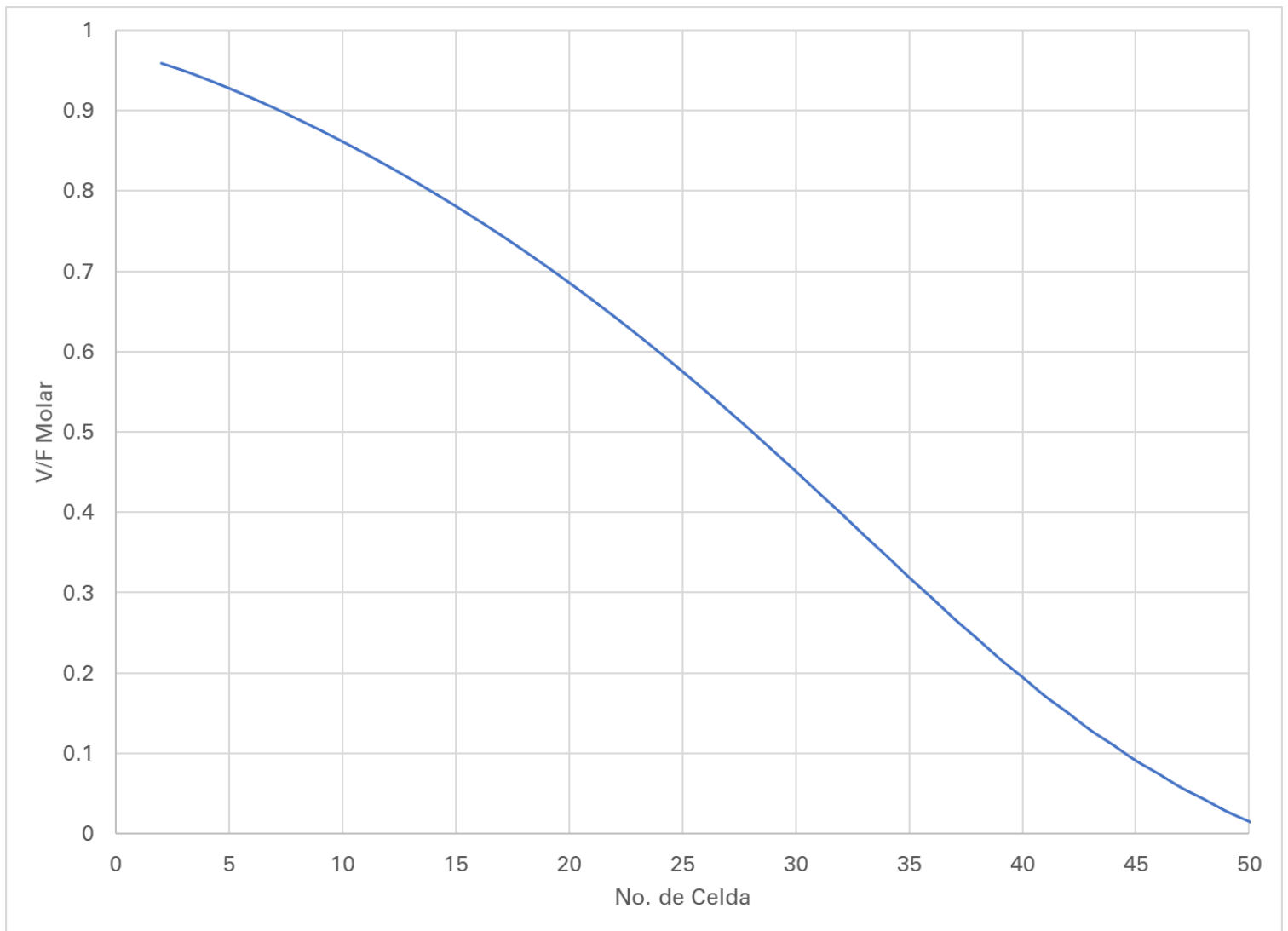
**Figura 6.5.-** Porcentaje de Recuperación de Volumen de Crudo Weyburn a diferentes presiones y MMP  $T= 332.15K$ . La flecha indica el valor de MMP.

**Tabla 6.4.-** Mínima Presión de Miscibilidad Crudo Weyburn.

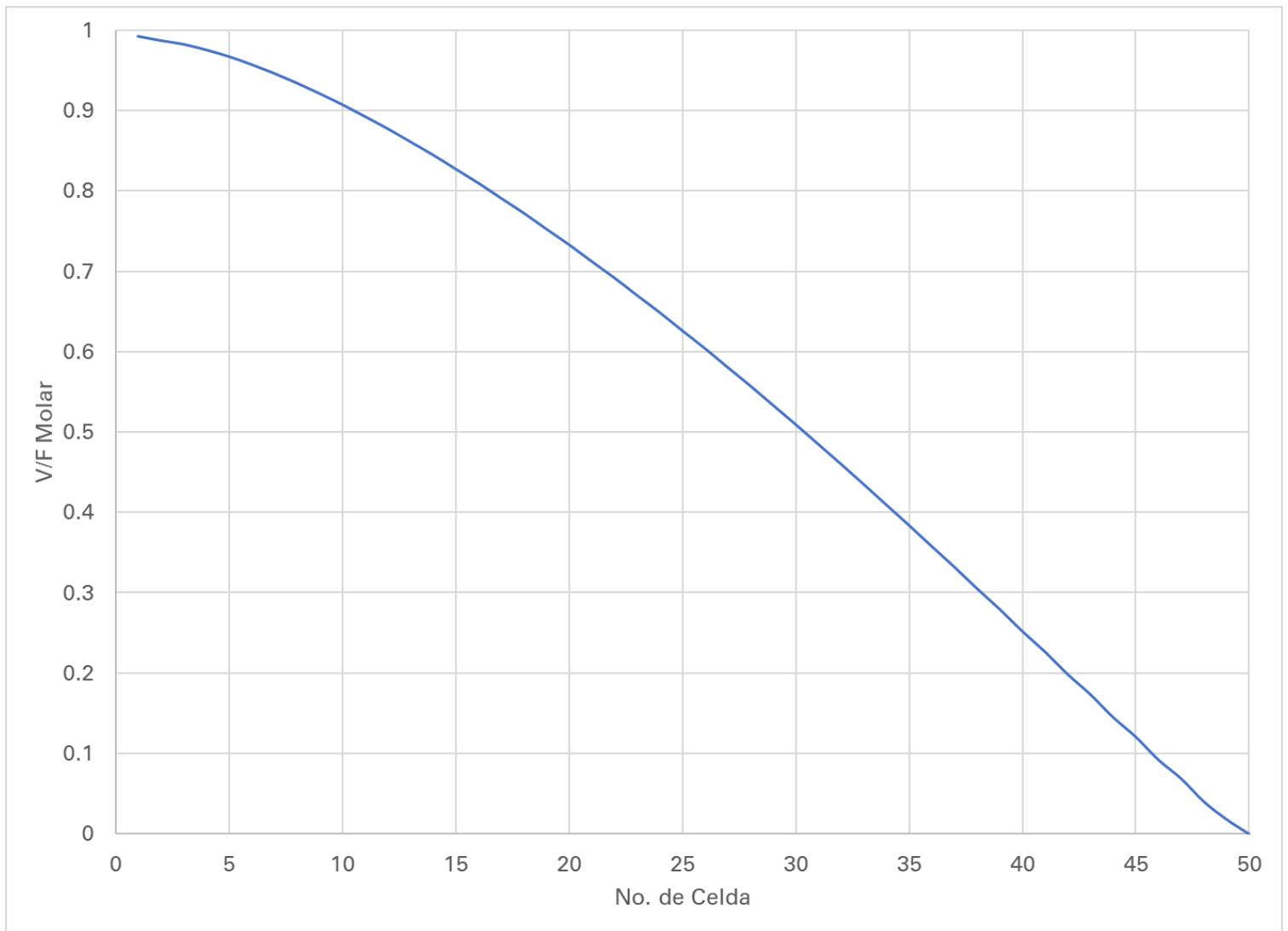
Mínima Presión de Miscibilidad (bar) Crudo Weyburn		% Diferencia con Otros Métodos
Cálculo Módulo Computacional	120	-
Experimental ST	128	-6.25
Experimental RBA	117	2.56
Cálculo Correlación de Alston	133	-9.77



**Figura 6.6.-** Perfil de Vaporización Crudo Weyburn a  $P=40$  bar,  $T=332.15$ K.



**Figura 6.7.-** Perfil de Vaporización Crudo Weyburn a P=70 bar, T=332.15K.

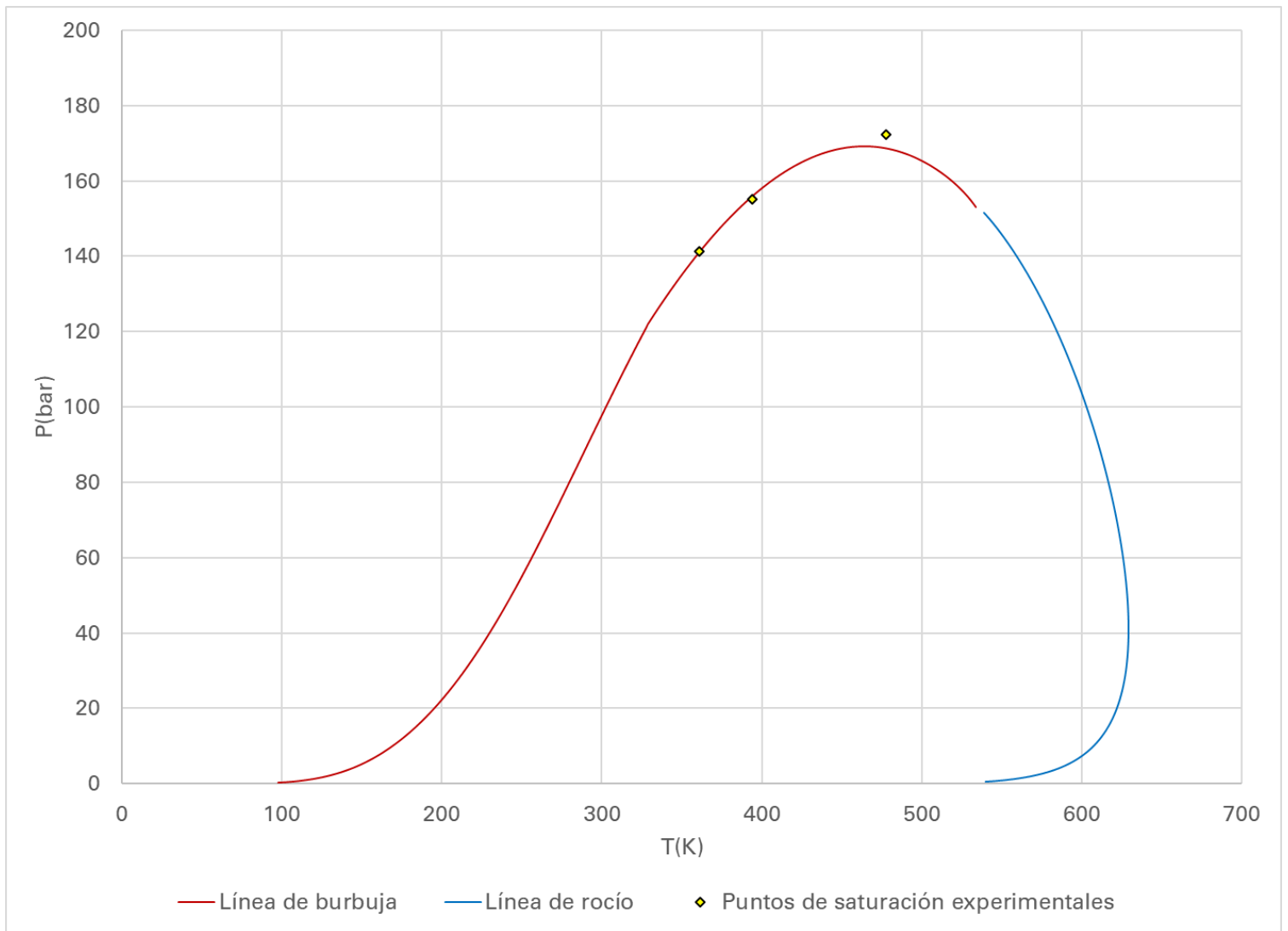


**Figura 6.8.-** Perfil de Vaporización Crudo Weyburn a  $P=120$  bar,  $T=332.15$ K.

Crudo SPE A [31]:

**Tabla 6.9.-** Información Composicional de Fluido de Yacimiento SPE A [31].

Composición de Fluido de Yacimiento SPE A		
Componente		Fracción mol
Nitrógeno	N2	0.00730
Dióxido de Carbono	CO2	0.15570
Sulfuro de Hidrógeno	H2S	0.00000
Metano	C1	0.23950
Etano	C2	0.08710
Propano	C3	0.08630
Iso-butano	iC4	0.02300
N-butano	nC4	0.04160
Iso-pentano	iC5	0.00000
N-pentano	nC5	0.00000
Pseudo 1	P1	0.10286
Pseudo 2	P2	0.14327
Pseudo 3	P3	0.08532
Pseudo 4	P4	0.02509
Pseudo 5	P5	0.00295



**Figura 6.10.-** Envolvente de Fases de Crudo SPE A



**Tabla 6.11.-** Presiones de Saturación de Crudo SPE A antes de hacer ajuste de  $k_{ij}$ 

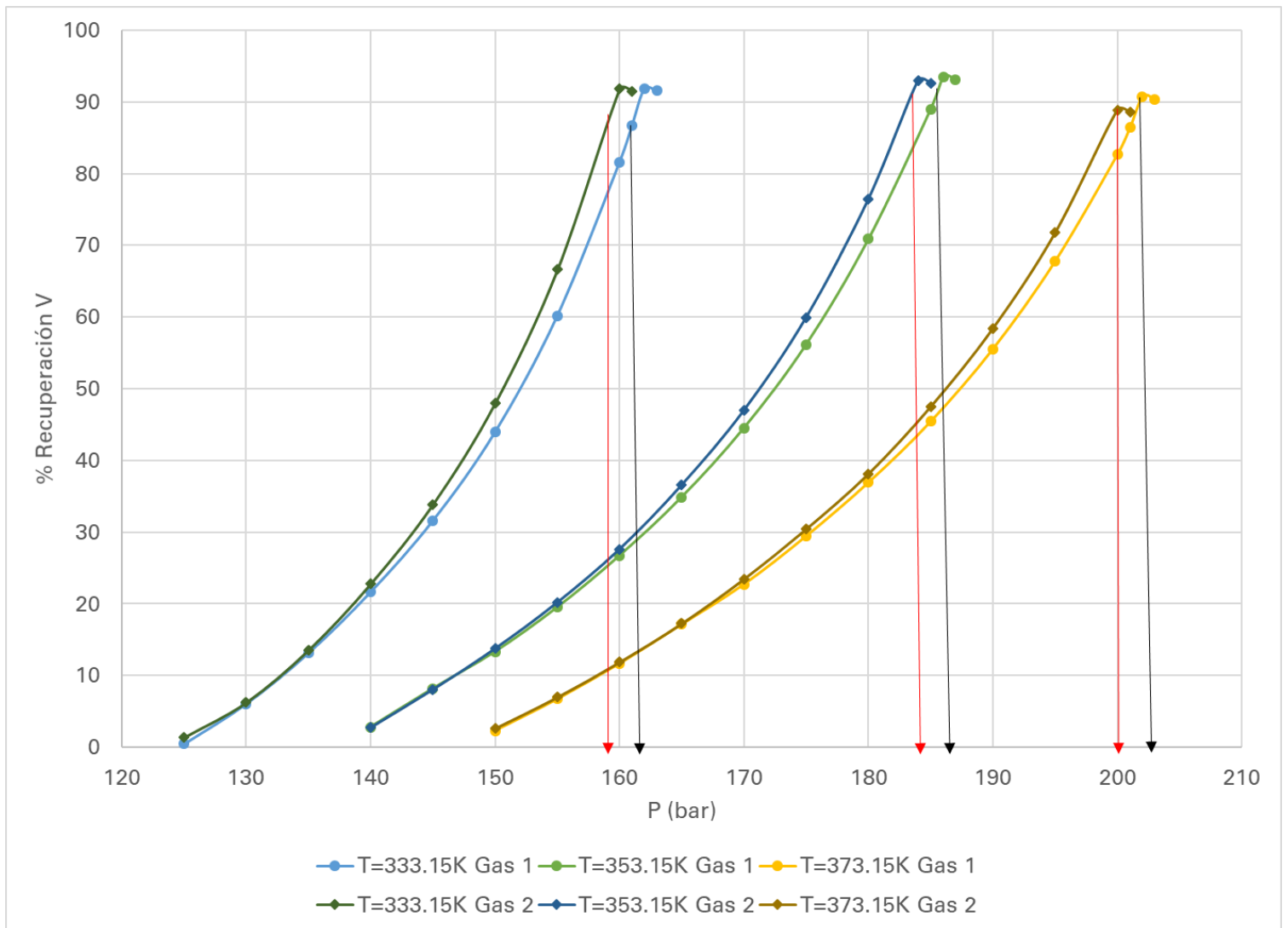
Presiones de Saturación Experimentales y Calculadas SIN ajuste de $k_{ij}$			
T(K)	P Exp (bar)	P Calc (bar)	% Diferencia
360.93	141.30	145.17	2.74
394.26	155.09	163.68	5.54
477.59	172.32	180.66	4.84

**Tabla 6.12.-** Presiones de Saturación de Crudo SPE A después de hacer ajuste de  $k_{ij}$ 

Presiones de Saturación Experimentales y Calculadas CON ajuste de $k_{ij}$			
T(K)	P Exp (bar)	P Calc (bar)	% Diferencia
360.93	141.30	140.99	0.22
394.26	155.09	155.83	0.48
477.59	172.32	168.71	2.10

**Tabla 6.13.-** Información Composicional de Gases de Inyección SPE A

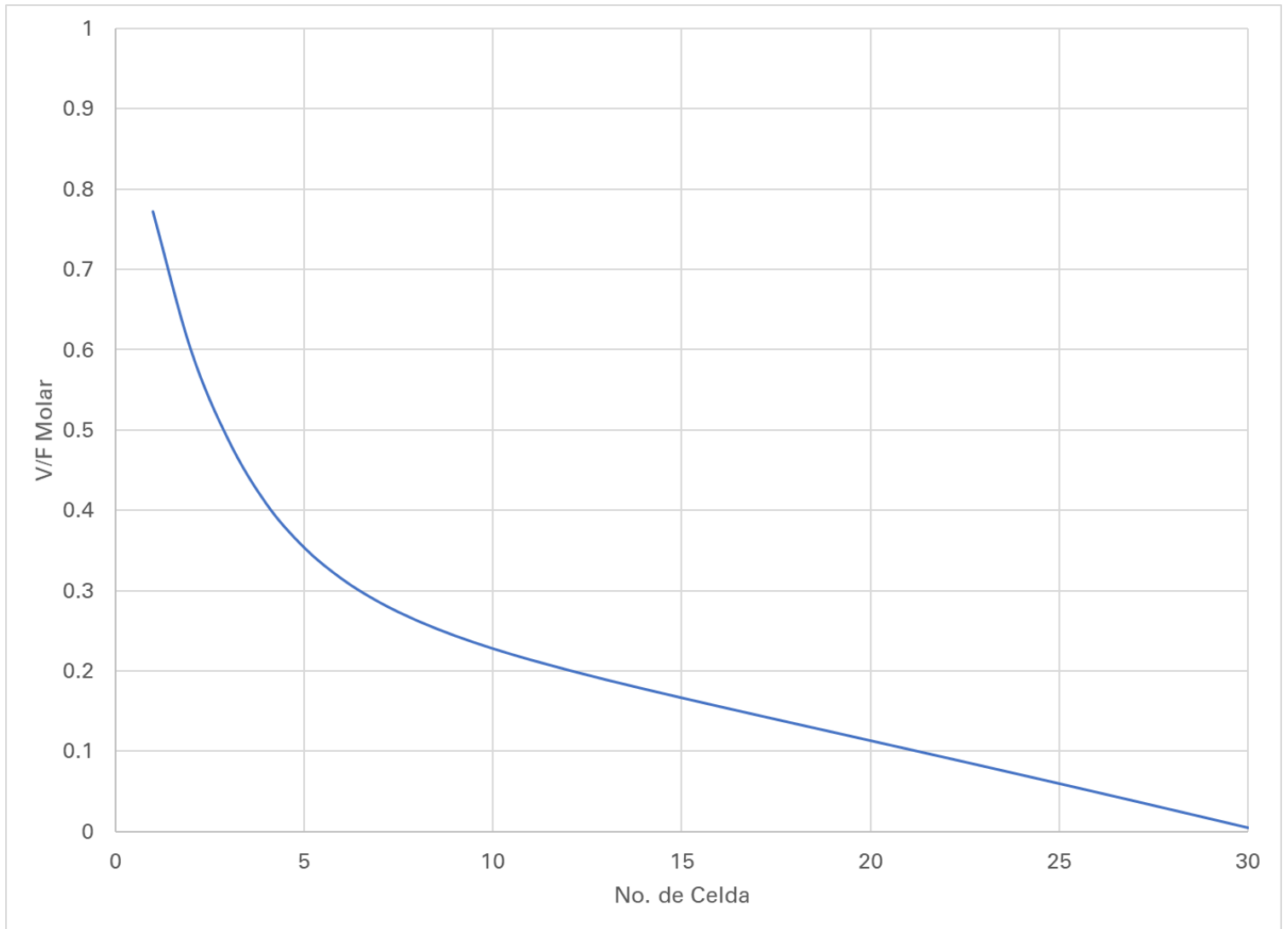
Composición de Gases de Inyección SPE			
Componente		Fracción mol Gas 1	Fracción mol Gas 2
Nitrógeno	N2	0.0020	0.0020
Dióxido de Carbono	CO2	0.9175	0.9084
Sulfuro de Hidrógeno	H2S	0.0000	0.0000
Metano	C1	0.0805	0.0797
N-pentano	nC5	0.0000	0.0099



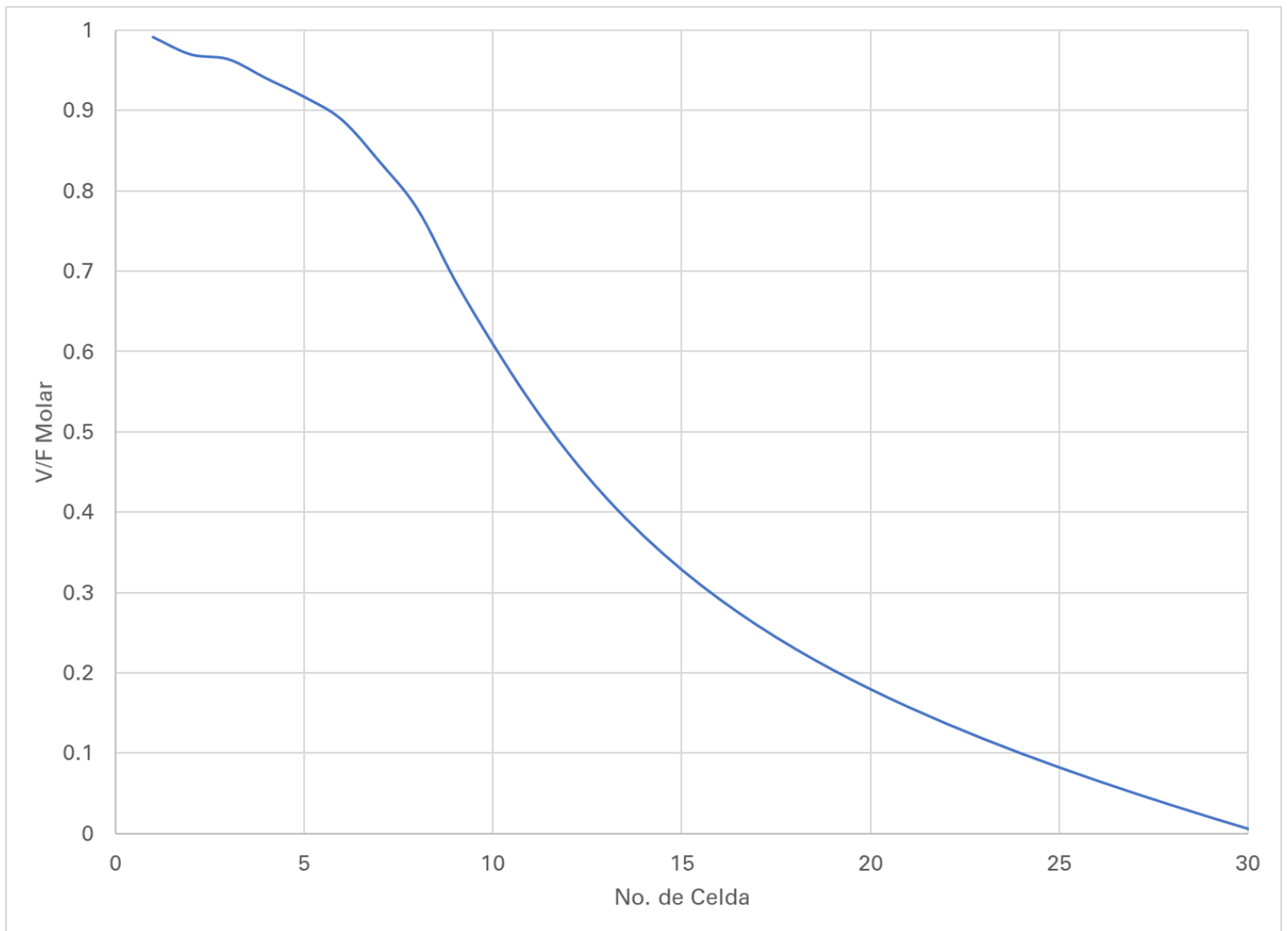
**Figura 6.14.-** Porcentaje de Recuperación de Volumen de Crudo SPE A a diferentes presiones, temperaturas y Gases con MMP. Las flechas indican los valores de MMP.

**Tabla 6.15.-** Mínima Presión de Miscibilidad Crudo SPE A.

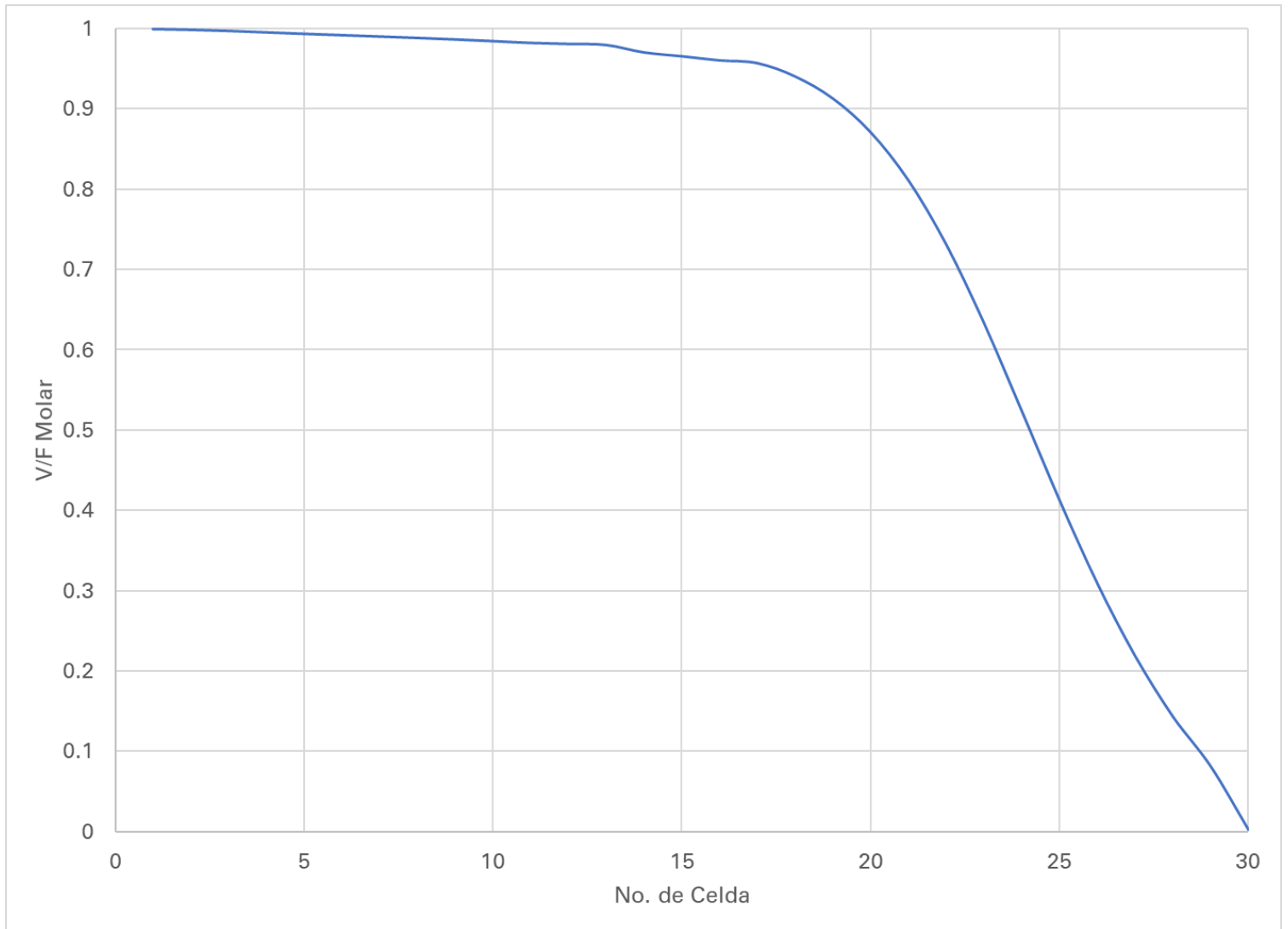
Comparación MMP para Fluido de Yacimiento SPE A con Diferentes Gases de Inyección y Temperaturas					
Gas	T(K)	%C5 en Gas	MMP Experimental (bar) RBA	MMP Calculada (bar)	% Diferencia
1	333.15	0	151	162	7.28
1	353.15	0	171	186	8.77
1	373.15	0	187	202	8.02
2	333.15	0.99	141	160	13.48
2	353.15	0.99	163	184	12.88
2	373.15	0.99	178	200	12.36



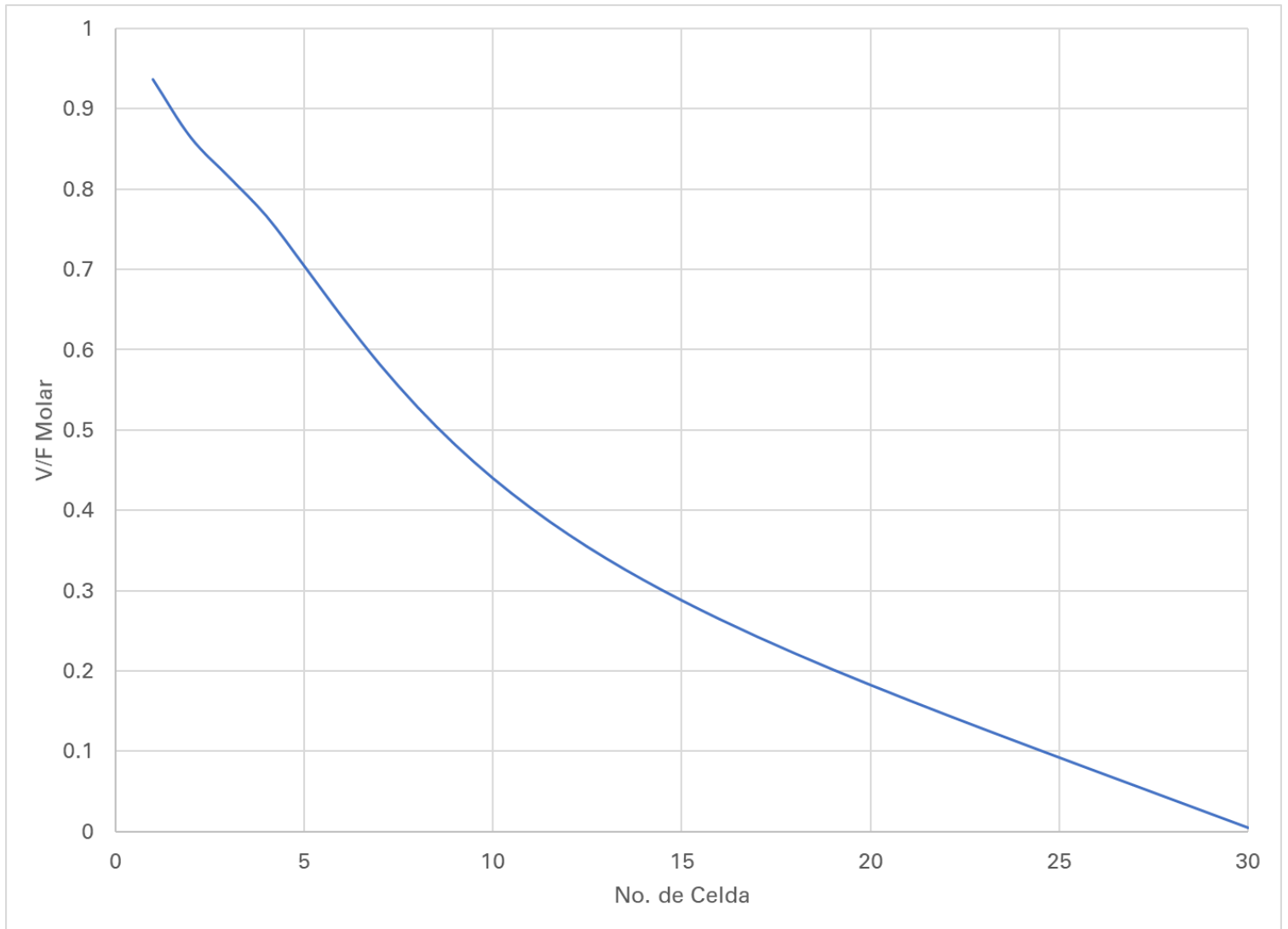
**Figura 6.16.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 1 a P=130 bar, T=333.15K.



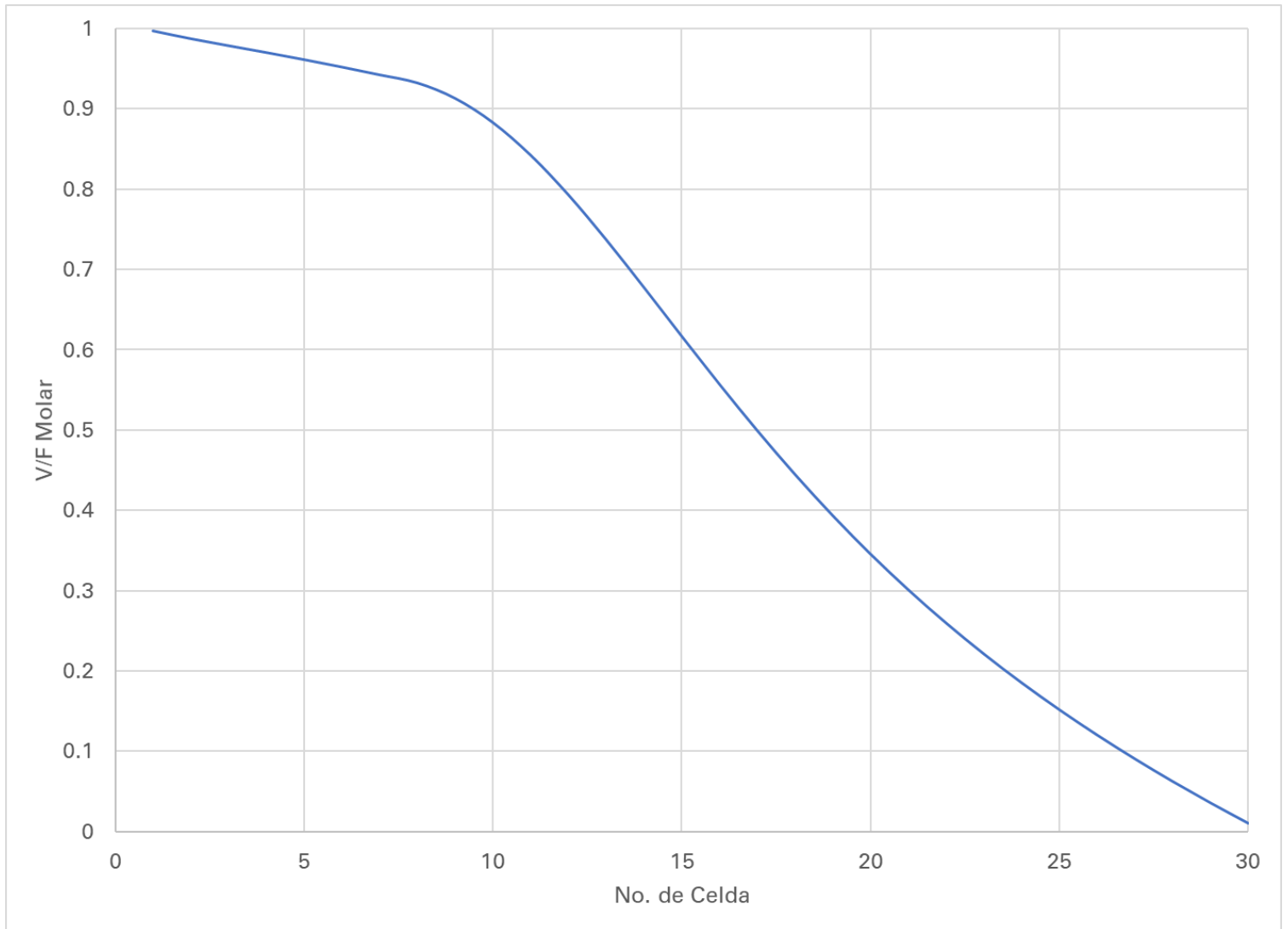
**Figura 6.17.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 1 a P=145 bar, T=333.15K.



**Figura 6.18.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 1 a P=162 bar, T=333.15K.

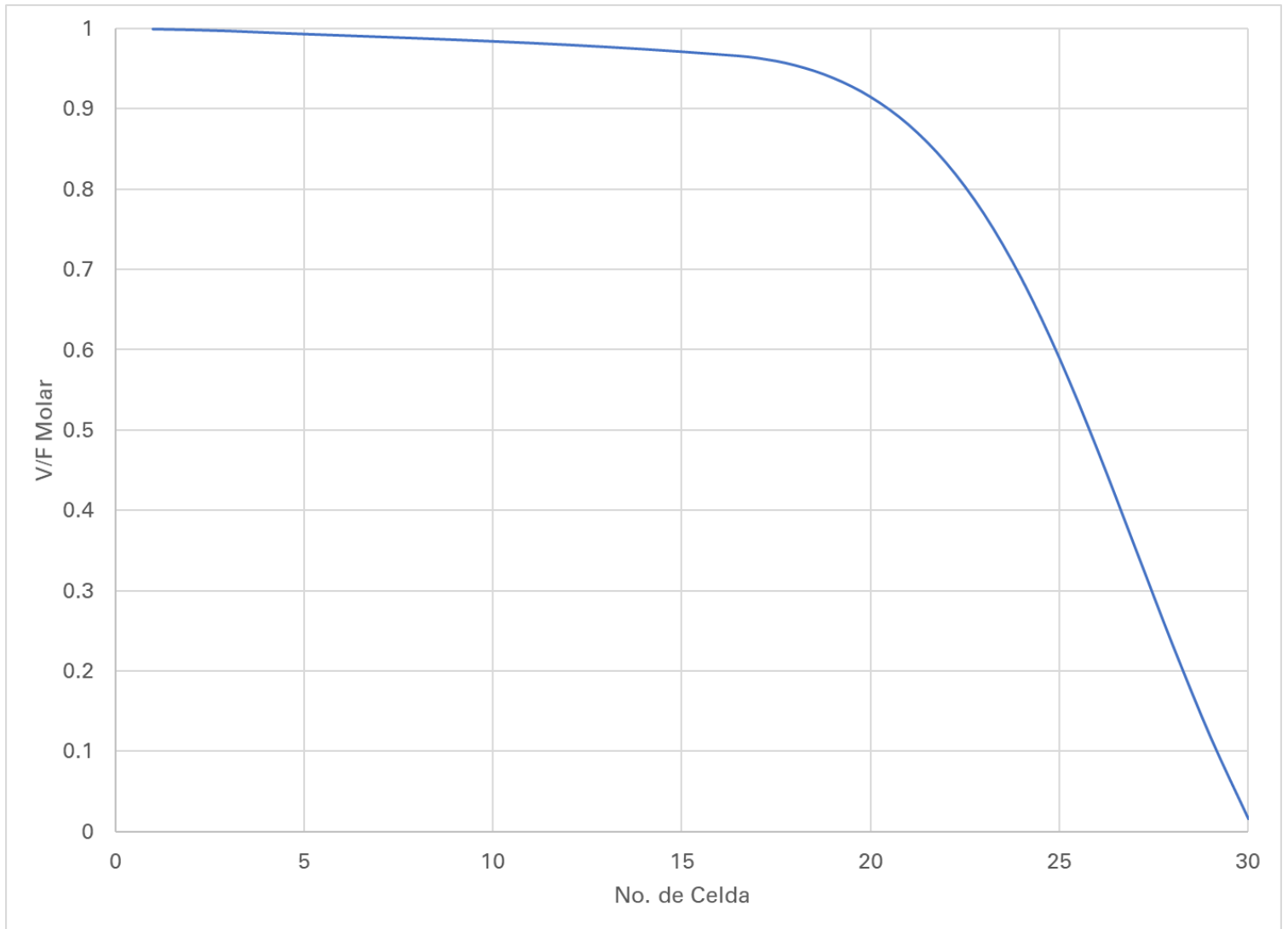


**Figura 6.19.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 1 a P=150 bar, T=353.15K.

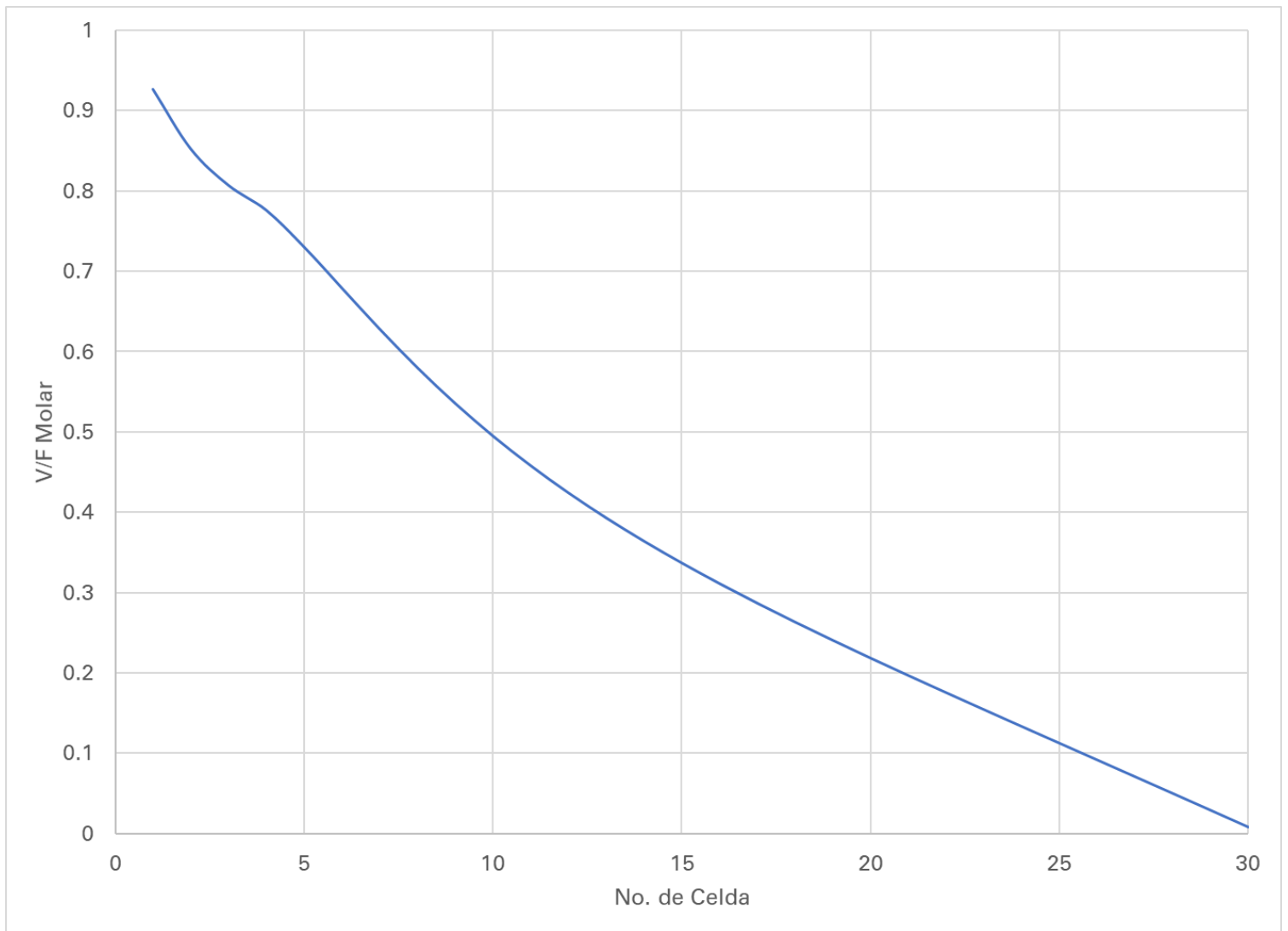


**Figura 6.20.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 1 a P=170 bar, T=353.15K.

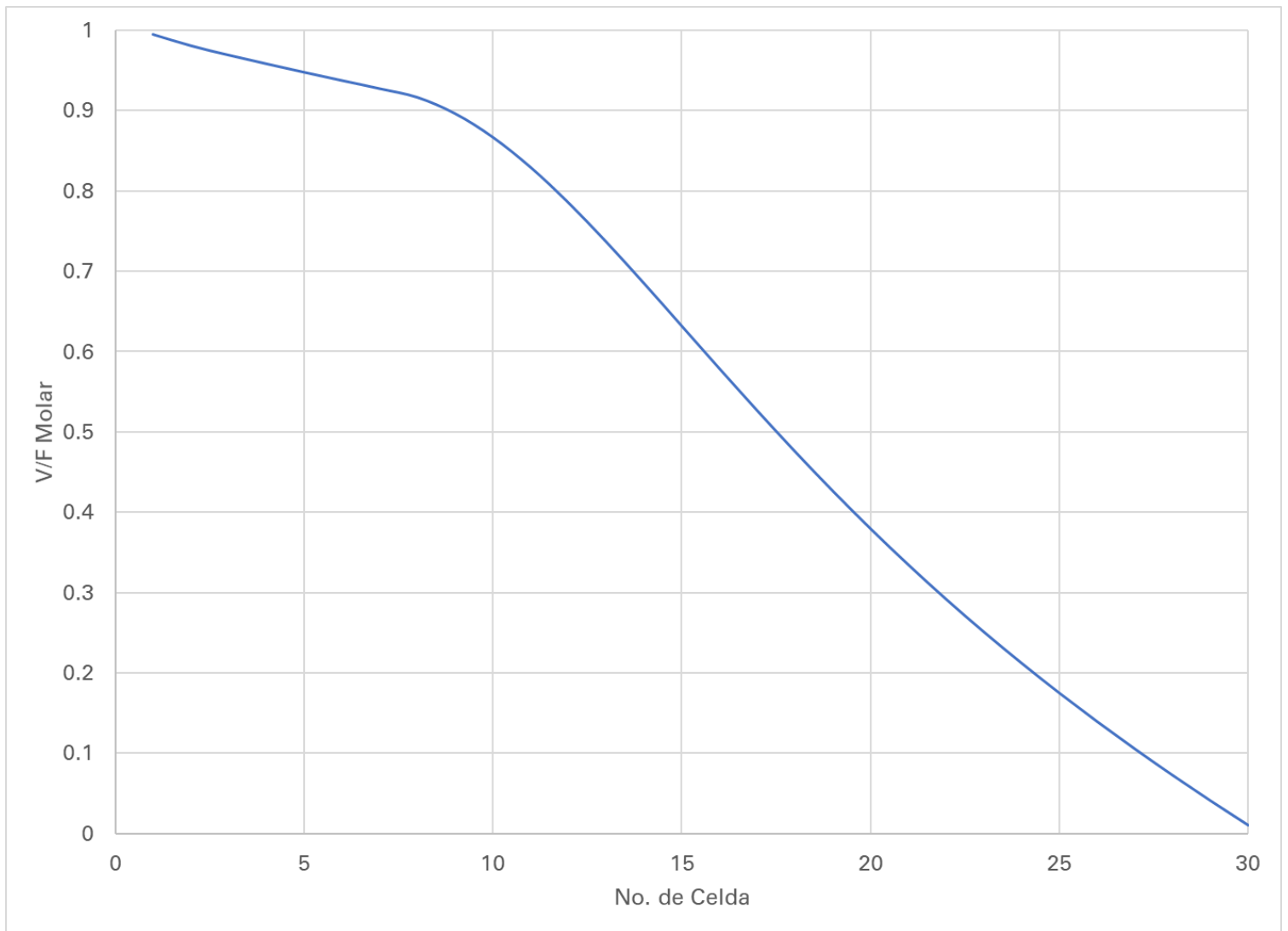




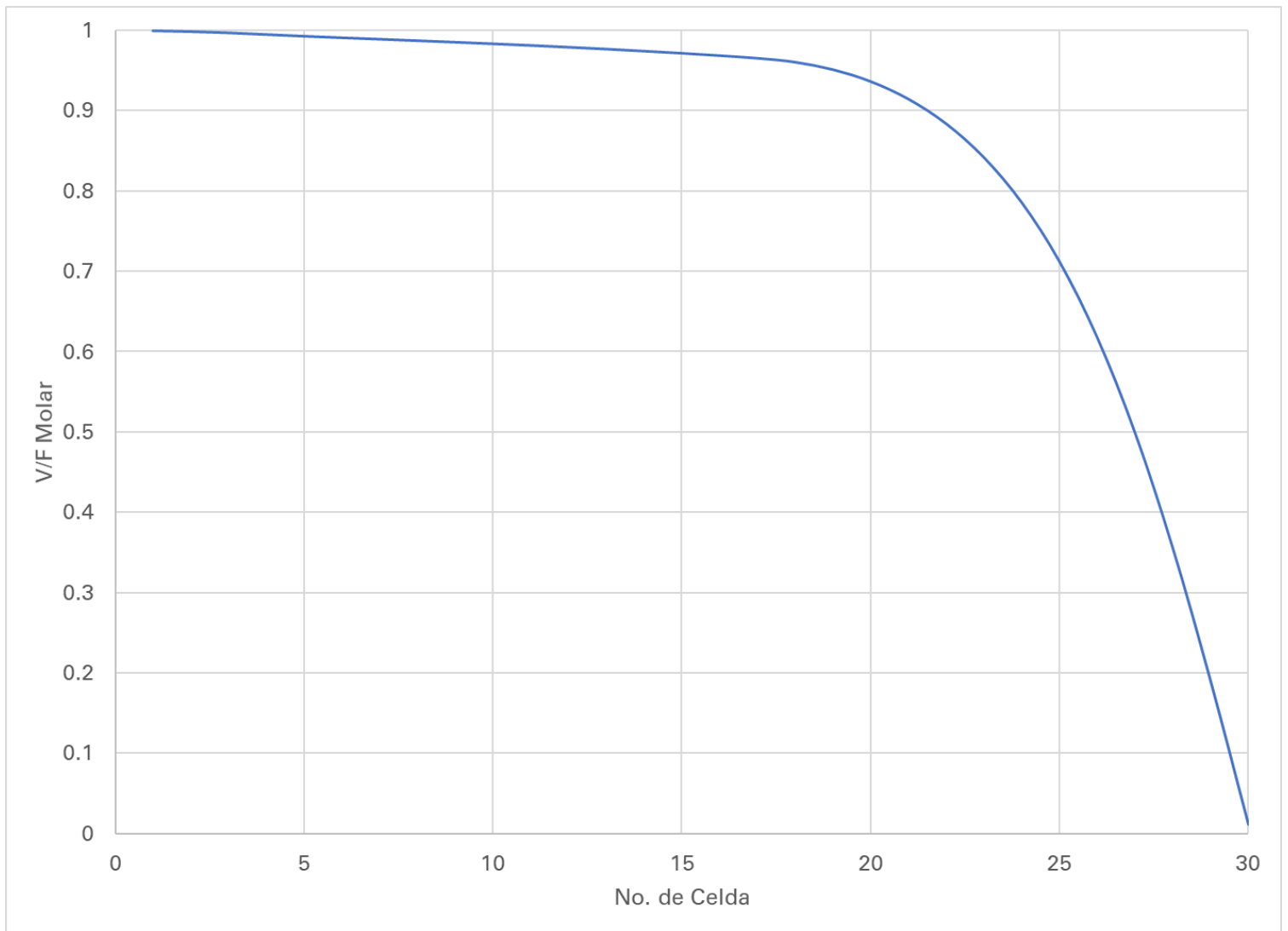
**Figura 6.21.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 1 a P=186 bar, T=353.15K.



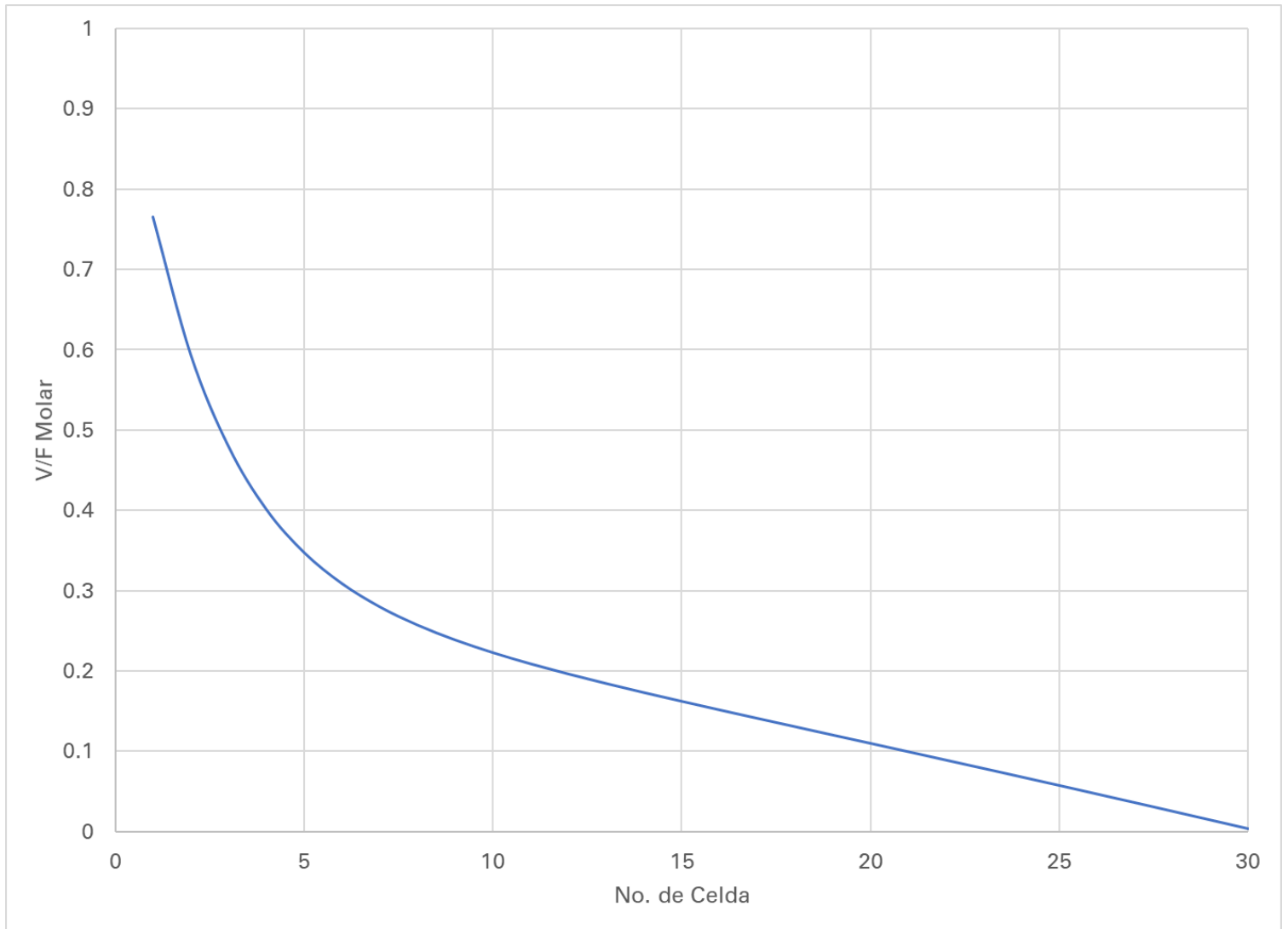
**Figura 6.22.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 1 a P=160 bar, T=373.15K.



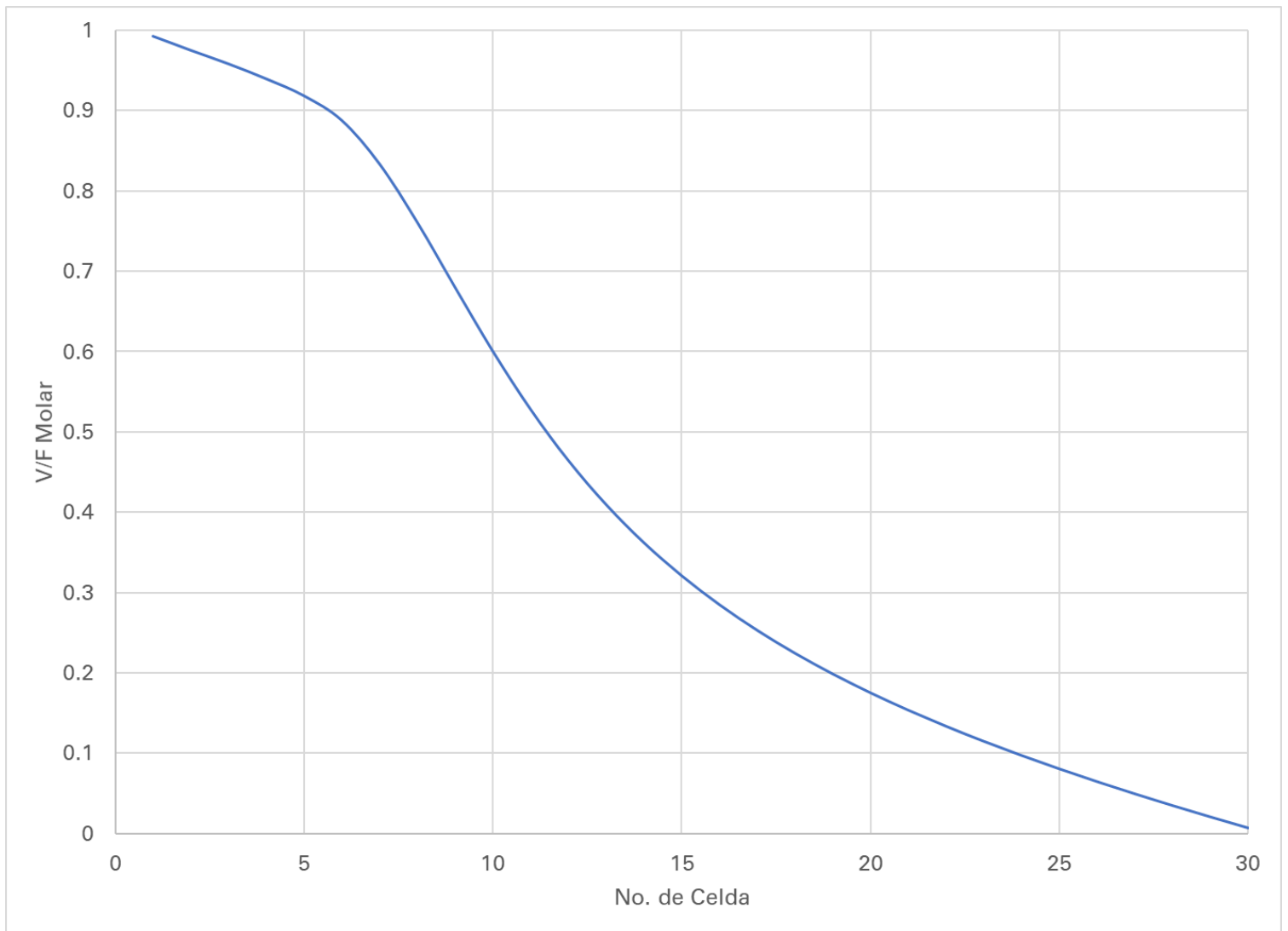
**Figura 6.23.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 1 a P=180 bar, T=373.15K.



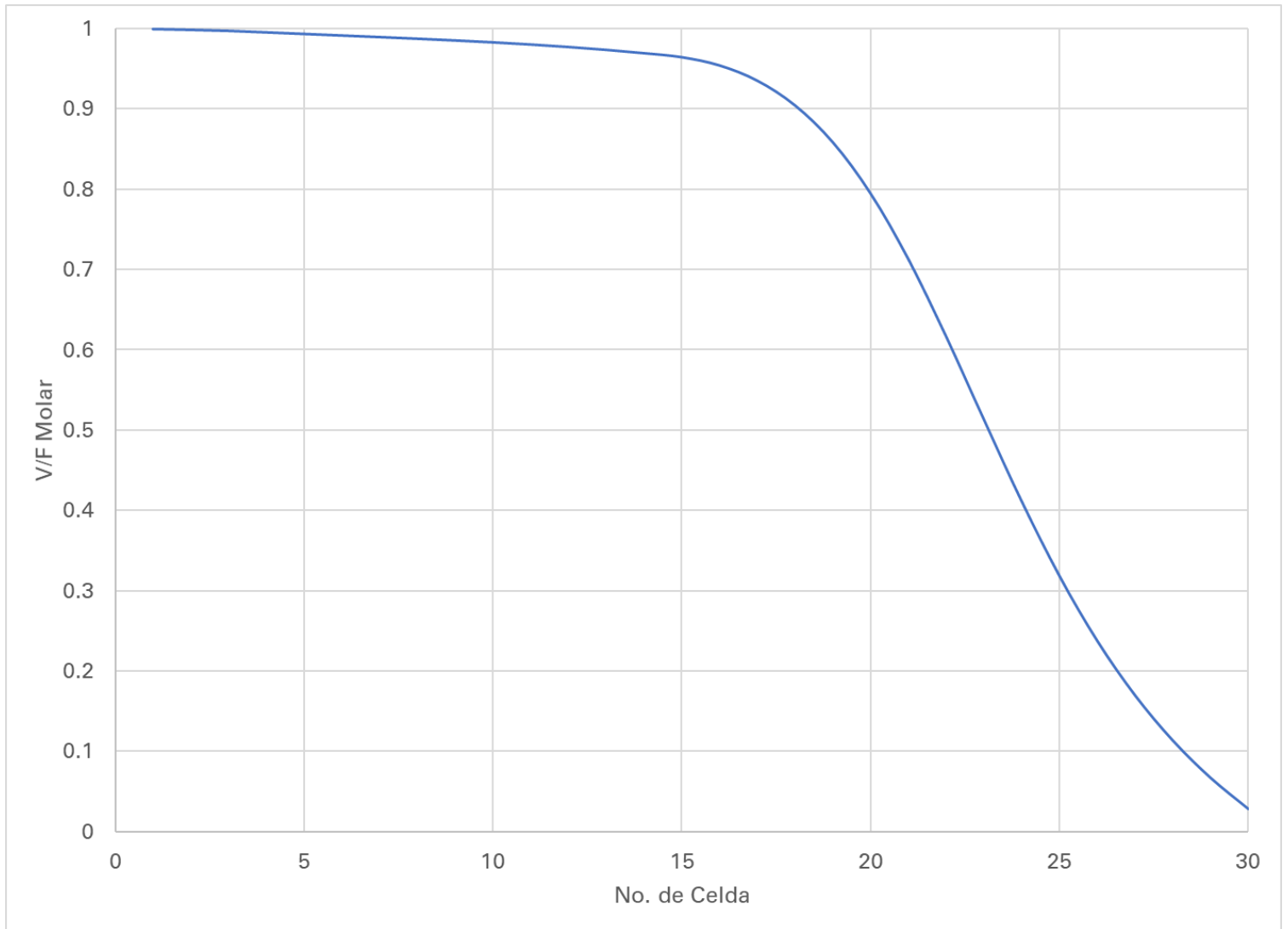
**Figura 6.24.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 1 a P=202 bar, T=373.15K.



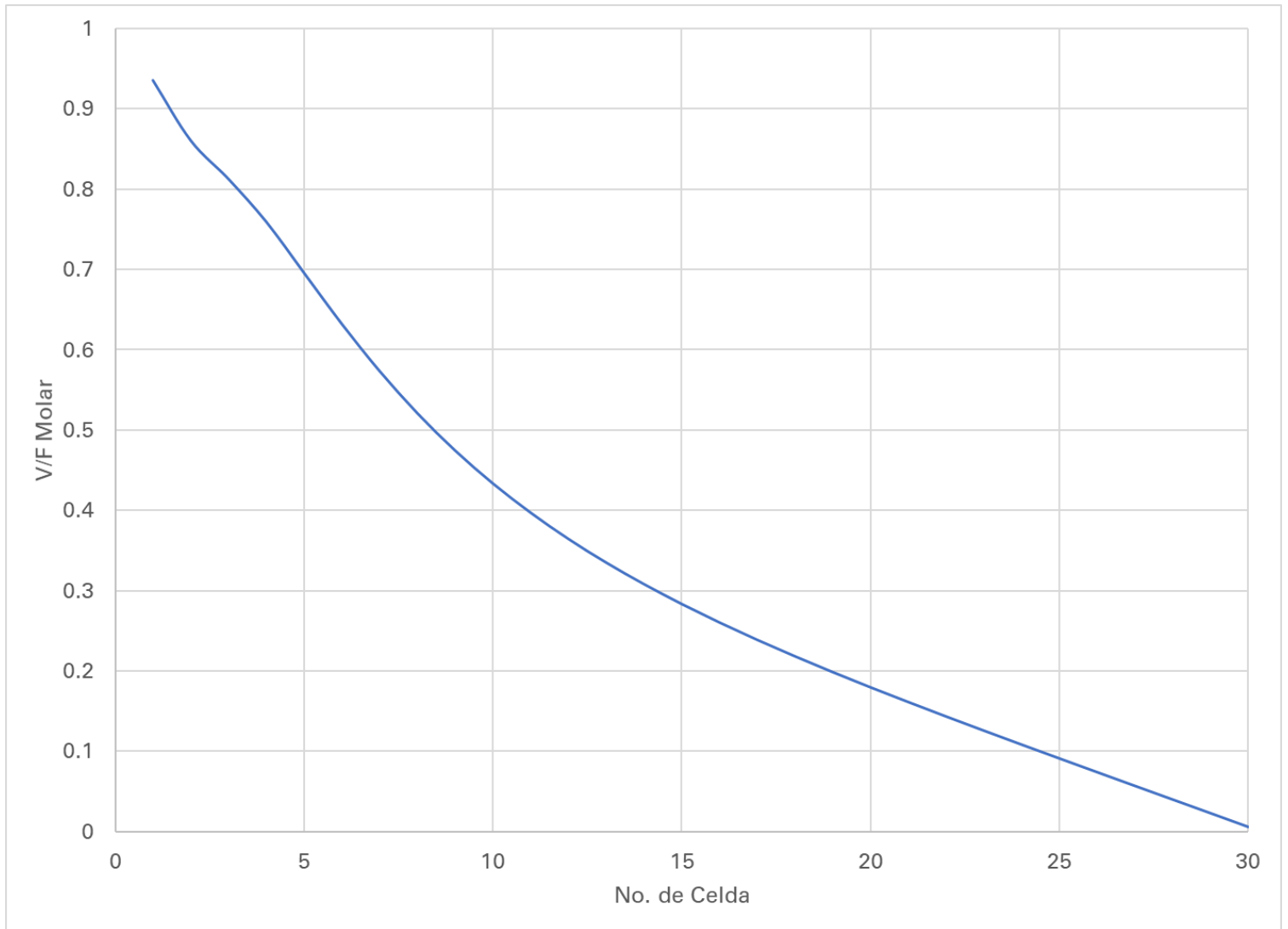
**Figura 6.25.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 2 a P=130 bar, T=333.15K.



**Figura 6.26.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 2 a P=145 bar, T=333.15K.

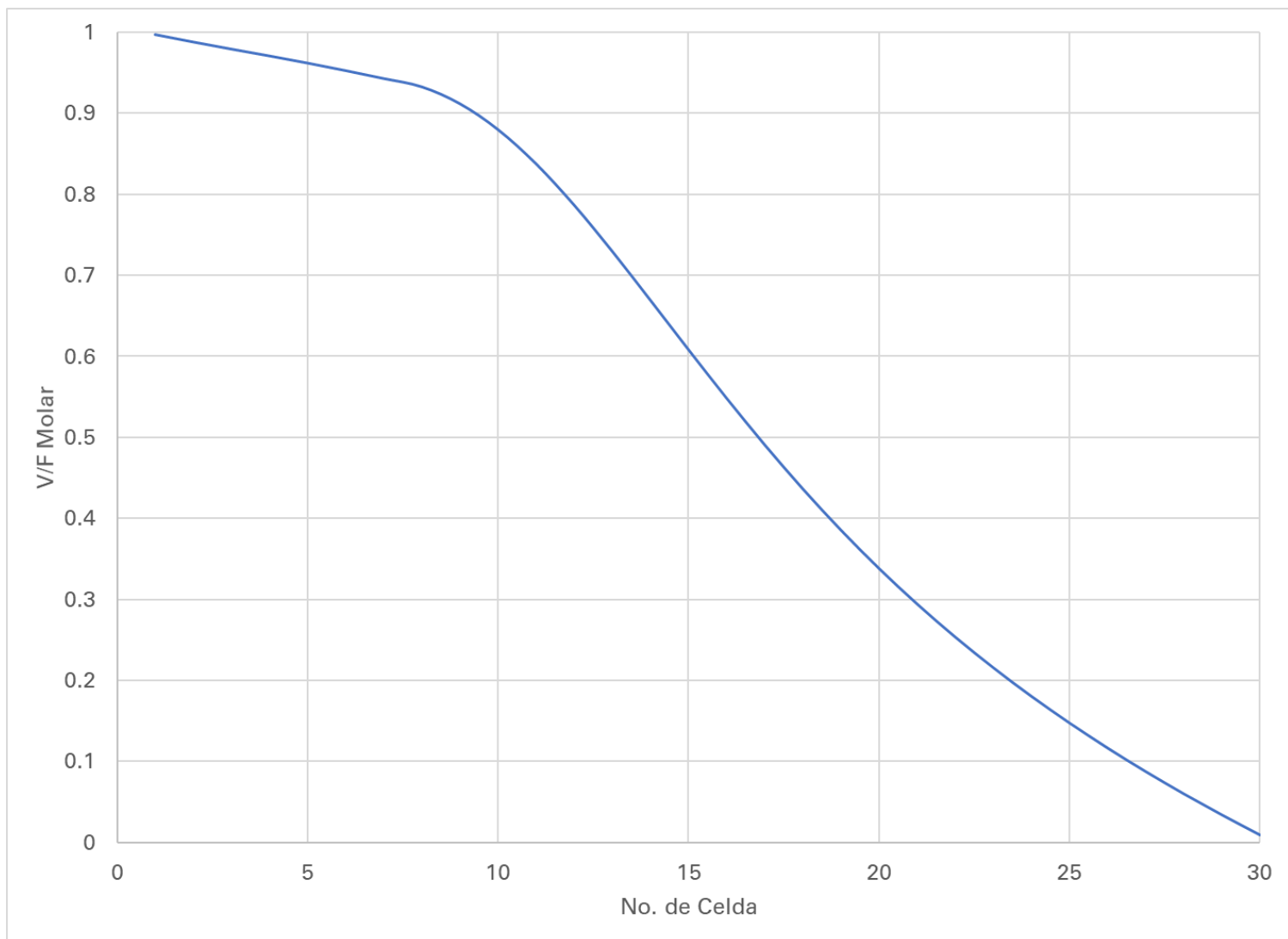


**Figura 6.27.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 2 a P=160 bar, T=333.15K.

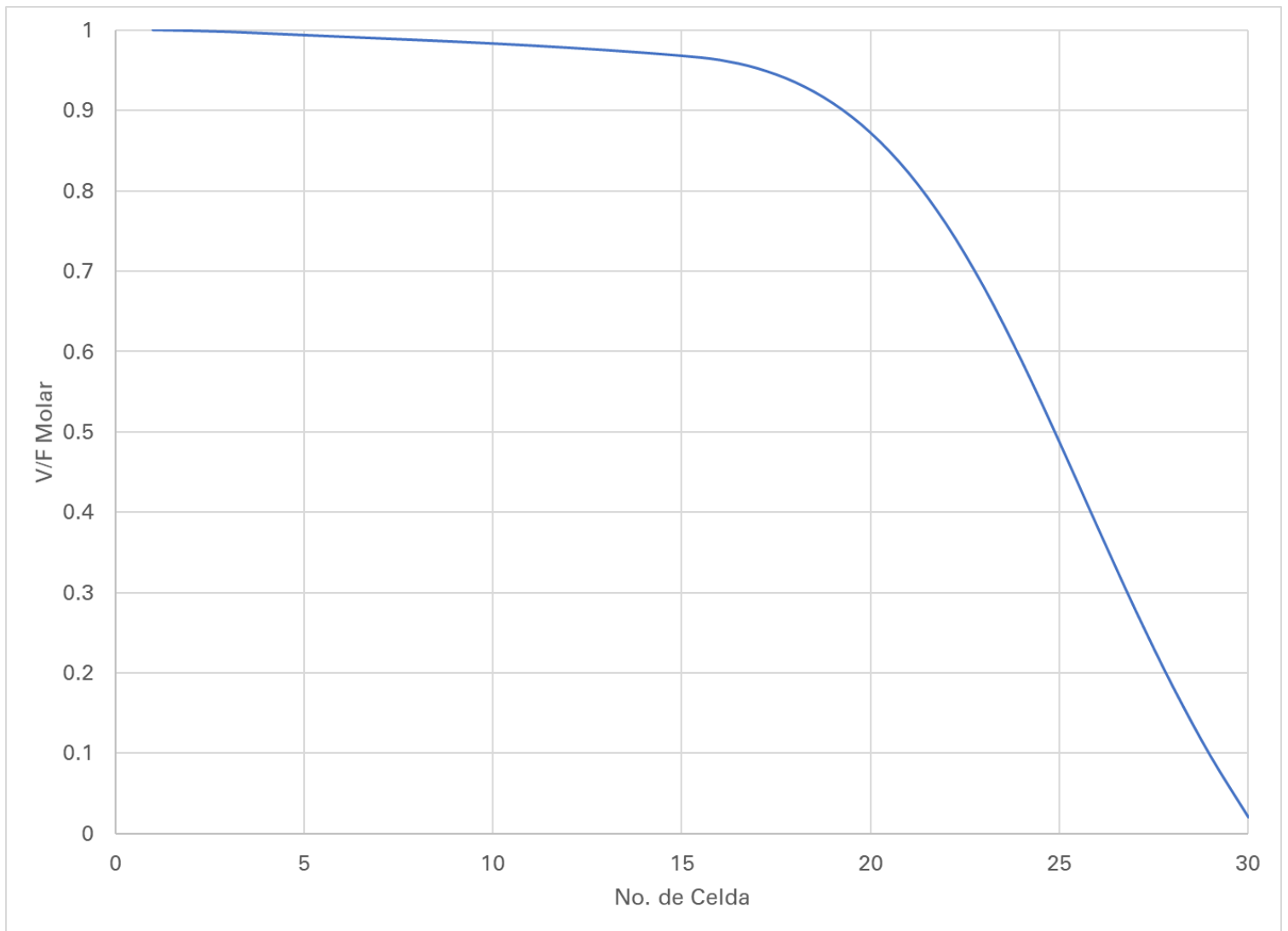


**Figura 6.28.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 2 a P=150 bar, T=353.15K.

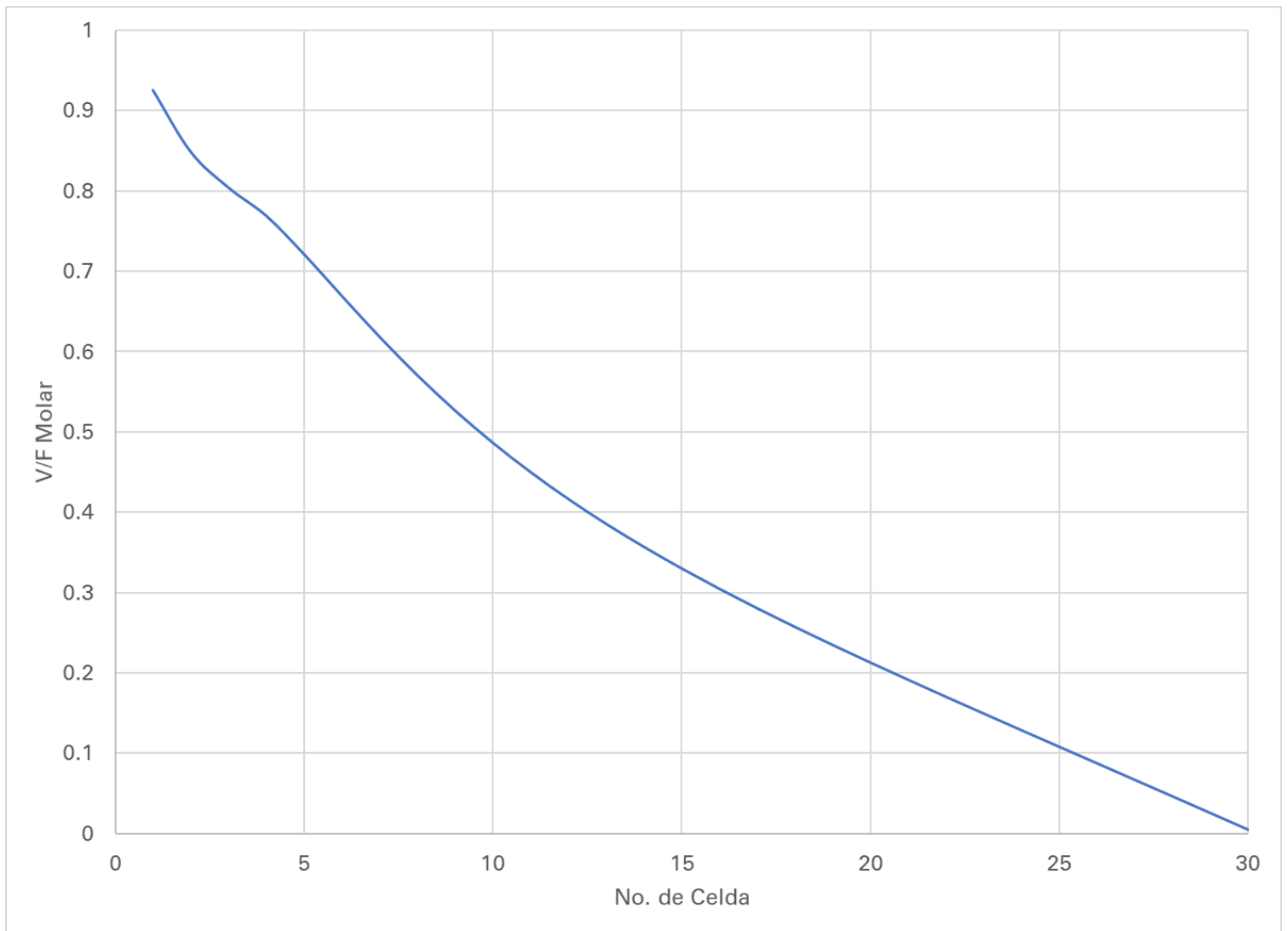




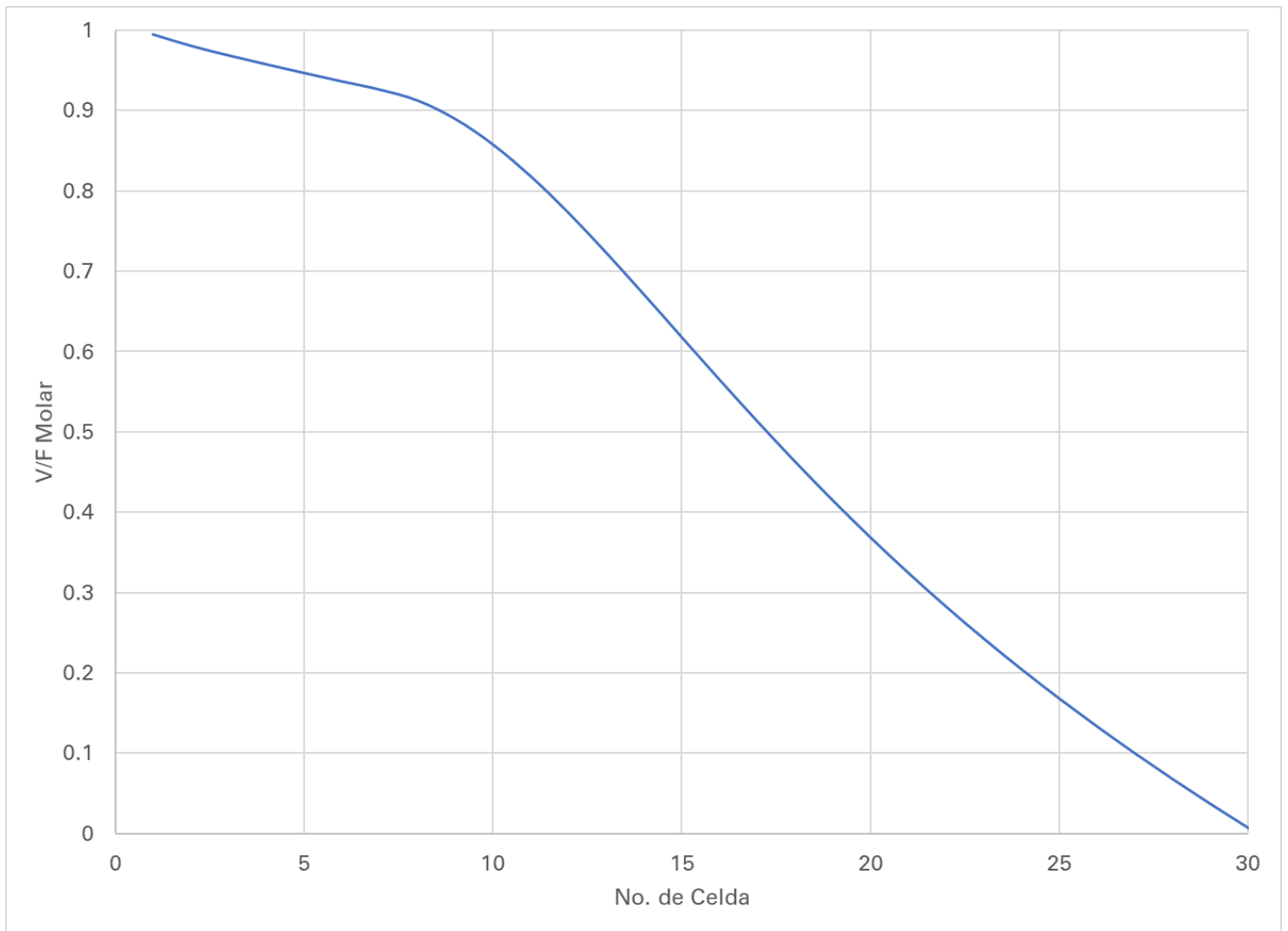
**Figura 6.29.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 2 a P=170 bar, T=353.15K.



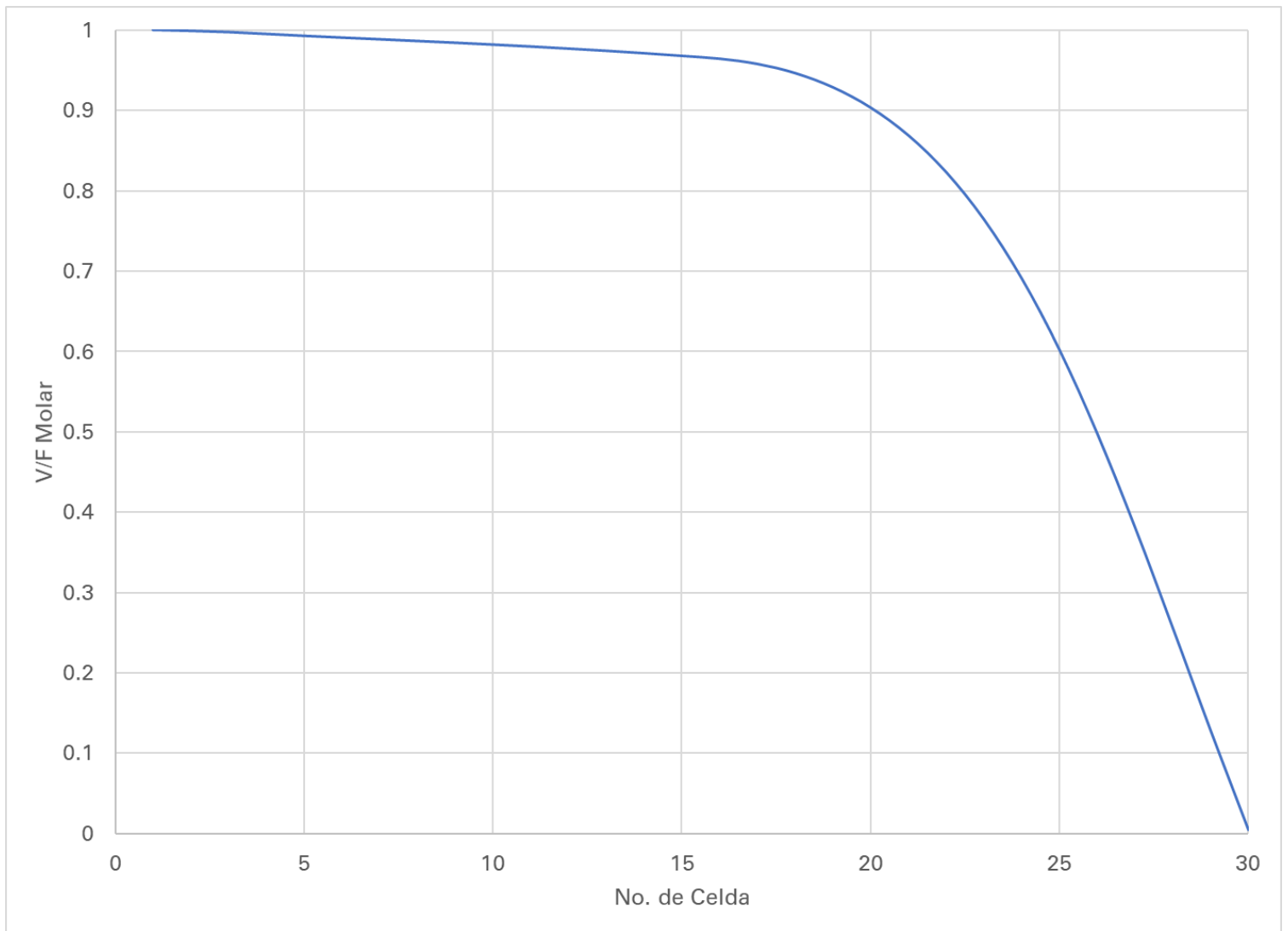
**Figura 6.30.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 2 a P=184 bar, T=353.15K.



**Figura 6.31.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 2 a P=160 bar, T=373.15K.



**Figura 6.32.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 2 a P=180 bar, T=373.15K.



**Figura 6.33.-** Perfil de Vaporización Crudo SPE A, Gas 2 a P=200 bar, T=373.15K.

## Capítulo 7

### Análisis de Resultados

A continuación, se muestra una tabla que incluye los datos medidos experimentalmente y los calculados con el programa desarrollado con sus respectivos porcentajes de diferencia en todos los casos estudiados.

**Tabla 7.1.- Resultados Experimentales y Calculados de MMP.**

Comparación MMP para Fluido de Yacimiento SPE A con Diferentes Gases de Inyección y Temperaturas					
Petróleo	Gas	T(K)	MMP Experimental RBA (bar)	MMP Calculada (bar)	% Diferencia
WEYBURN	W	332.15	117	120	2.56
SPE A	1	333.15	151	162	7.28
SPE A	1	353.15	171	186	8.77
SPE A	1	373.15	187	202	8.02
SPE A	2	333.15	141	160	13.48
SPE A	2	353.15	163	184	12.88
SPE A	2	373.15	178	200	12.36

Se analizó el efecto que tiene la composición del fluido de yacimiento, la composición del gas de inyección y la temperatura en la MMP y se hizo un estudio del comportamiento de fases del fluido de yacimiento al ser desplazado en un yacimiento, desde el pozo de inyección hasta el pozo de producción, representado por el modelo de multi-celdas. Adicionalmente se construyeron las envolventes de fases de los petróleos estudiados como una fuente de información muy importante.

Las envolventes de fases de los crudos estudiados presentan una forma adecuada que se comprueba con la pequeña diferencia existente entre las presiones de saturación experimentales reportadas en la literatura y las

presiones de saturación calculadas con el programa desarrollado a dichas temperaturas.

Para el crudo Weyburn se reportó únicamente una presión de saturación, pero con los dos métodos experimentales de ST y RBA además del valor obtenido por la correlación de Alston. El módulo computacional obtuvo la menor diferencia (1.36%) con el resultado del experimento RBA para el único punto reportado. El hecho de que sólo se tenga un punto de saturación experimental para corroborar el correcto modelado termodinámico para este crudo no representa algún problema ya que a esa misma temperatura se encuentra el petróleo a condiciones de yacimiento y es la misma temperatura para la cual se calcula el valor de MMP.

Para el crudo SPE A se cuenta con tres puntos de saturación, lo que resulta conveniente ya que para el estudio de este petróleo se utilizan diferentes temperaturas en el cálculo de MMP y es importante encontrar una buena representación del equilibrio de fases en el intervalo de temperaturas correspondiente. Se encontró que al hacer el modelado termodinámico del crudo SPE A, la envolvente de fases construida, en un inicio, difería importantemente de los puntos de saturación experimentales reportados. Debido a esto fue necesario hacer un ajuste al modelo para hacerlo más preciso en la representación de la realidad. La estrategia utilizada para ajustar el modelo al comportamiento de este crudo fue encontrar una dependencia de los coeficientes de interacción binaria con la temperatura. Se encontró que los coeficientes de interacción binaria de los componentes  $C_1, C_2,$  y  $C_3,$  con los cinco pseudo-componentes modelados,  $P_1, P_2, P_3, P_4$  y  $P_5,$  tienen una dependencia con la temperatura del sistema a partir de los 328K de la forma:

$$k(i,j) = 0.0005067669 T + 0.2105624970$$

Esta ecuación es válida solamente para los coeficientes de interacción entre los componentes mencionados, todos los demás permanecen constantes.

Tras comparar las envolventes de los dos crudos modelados (Figuras 6.2 y 6.10) se aprecia que tienen formas muy distintas y una ubicación diferente del

punto crítico. Esto nos permite contemplar la importancia del modelado termodinámico para una muestra de petróleo, ya que su comportamiento de fases es notablemente distinto. El petróleo Weyburn puede encontrarse como una mezcla bifásica a temperaturas más elevadas que el petróleo SPE A. Sin embargo, este último requiere de presiones mucho más elevadas para ser un líquido. Estas diferencias se deben a los componentes presentes y su distribución composicional. La diferencia principal que puede encontrarse entre la composición de estos dos crudos es que el crudo Weyburn tiene una mayor proporción de componentes pesados que se ven reflejados en los pseudo-componentes. En contraste el crudo SPE A tiene una mayor presencia de componentes ligeros que el crudo Weyburn y una menor proporción de pseudo-componentes. Como se ha discutido anteriormente en esta tesis, mientras más diferentes sean los componentes en una mezcla en relación con su proporción ponderada, más crecerá la zona bifásica de una envolvente. Este fenómeno se aprecia claramente en el crudo SPE A que al tener mayor presencia de componentes ligeros requiere de presiones más elevadas para alcanzar su presión de burbuja o de rocío en caso de que  $T > T_c$ .

El contar con las envolventes de fases de los crudos estudiados es muy útil, en un inicio, porque con un vistazo a las gráficas de las figuras 6.2 y 6.10 puede saberse si a una  $T$  y  $P$  específicas el petróleo será un líquido, un gas o una mezcla líquido-vapor. Cuando se plantea una temperatura de operación es posible conocer la presión de saturación correspondiente. Esto es necesario para llevar a cabo el modelado de inyección de un gas para encontrar la MMP ya que, al inyectar un gas, la presión de saturación de la mezcla resultante será más elevada que la original. Por lo tanto, es conveniente tomar como valor inicial de iteración en el programa una presión más elevada que permita que el crudo en el sistema de celdas sea líquido. A partir de estas condiciones iniciales se llevan a cabo aumentos en la inyección de gas y de presión en el estudio de MMP.

En todos los escenarios modelados se pudo encontrar un valor de MMP mediante el criterio de cambio de pendiente en el porcentaje de recuperación de crudo al cambiar la presión de operación. El porcentaje de recuperación es medido como el porcentaje de volumen desplazado desde el sistema de celdas con respecto al volumen total inicial de fluido de yacimiento presente en todas



las celdas. Como puede observarse en las figuras 6.5 y 6.14, el porcentaje de recuperación aumenta al incrementar la presión en el sistema. Es importante mencionar que con cada presión estudiada se tiene una cantidad de gas inyectada que permite que el fluido de yacimiento recuperado a la salida del sistema de celdas sea un líquido saturado. Así se obtienen mayores porcentajes de recuperación a mayores presiones hasta obtener el valor de MMP que es cuando disminuye drásticamente la cantidad recuperada por un aumento de presión.

Cuando se comparan los cambios en porcentaje de recuperación por el aumento de presión de los dos crudos se aprecia que el crudo Weyburn tiene una menor pendiente que los diferentes casos planteados para el crudo SPE A. Es necesario llevar a cabo una compresión mucho más elevada, desde la presión de saturación inicial, para el crudo Weyburn que para el crudo SPE A. Para alcanzar la MMP el gas de inyección debe alcanzar miscibilidad multi-contacto con todas las celdas modeladas. El petróleo Weyburn es más pesado por lo que se tiene una mayor dificultad para que el  $\text{CO}_2$  desarrolle miscibilidad. Debido a esto es necesario tener un aumento de presión considerable para que se alcance la MMP con el  $\text{CO}_2$  inyectado. En contraste el petróleo SPE A es más ligero y tiene una mayor cantidad de componentes con bajo peso molecular lo que facilita que se desarrolle miscibilidad multi-contacto en el sistema y el aumento de presión relativo con su presión de saturación inicial es menor, aunque sus valores de MMP son más elevados que el del otro fluido de yacimiento.

Con el petróleo SPE A se llevó a cabo un análisis más exhaustivo con más variables a tomar en cuenta que repercuten en la MMP además de la composición del crudo y la temperatura a la que se encuentra. Se evaluó para el mismo crudo el valor de MMP a tres diferentes temperaturas y con dos gases de inyección composicionalmente distintos. Para el petróleo Weyburn se modeló una inyección de dióxido de carbono puro mientras que los dos gases de inyección utilizados para el crudo SPE A consisten principalmente en dióxido de carbono, pero con pequeñas cantidades de otros componentes ( $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$ ) que son normalmente encontrados en condiciones reales en gases de inyección. La diferencia entre los dos gases de inyección consiste en la

presencia de n-pentano en el segundo gas de inyección para probar sus efectos en la disminución de MMP.

Puede apreciarse en las figuras 6.14 y 6.15 los efectos de la temperatura en la MMP obtenida. Se calcularon MMP más elevadas con mayores temperaturas, correspondientemente con los experimentos realizados y la teoría del efecto de la temperatura. En el proceso estudiado se busca que el gas inyectado desarrolle miscibilidad con el crudo en el yacimiento. Las temperaturas más elevadas aumentan la volatilidad de los componentes y favorecen su tendencia hacia la fase vapor. Esto afecta directamente a los componentes, principalmente ligeros, en el gas de inyección que, debido a lo mencionado tienen una mayor dificultad para desarrollar miscibilidad a mayores temperaturas y se debe tener presiones más elevadas para alcanzar condiciones de MMP.

Las figuras 6.14 y 6.15 muestran de igual manera los diferentes valores de MMP obtenidos con los dos gases de inyección utilizados y puede hacerse una comparación en el valor de MMP entre los dos gases para cada temperatura correspondiente. En todos los casos el Gas 2 obtuvo valores menores de MMP que los calculados con el Gas 1 debido a la presencia de n-pentano. Aunque resulta costoso inyectar n-C<sub>5</sub>, por su posible valor comercial, la adición de una pequeña fracción de este componente al gas de inyección facilita el proceso de miscibilidad multi-contacto del CO<sub>2</sub> con los componentes más pesados en la mezcla y se favorece la recuperación.

Además de lo ya mencionado se detallaron los perfiles de vaporización en el desplazamiento a través de las celdas en los procesos de inyección para cada escenario estudiado. Para demostrar las modificaciones que sufren los perfiles de desplazamiento se tomaron diferentes presiones, más bajas que la MMP en todos los casos para poder compararse entre sí y el perfil de desplazamiento de cada escenario cuando se ha alcanzado la MMP calculada.

El mismo comportamiento fue observado en todas las combinaciones de crudo, gas de inyección y temperatura estudiadas. A medida que se lleva a cabo un aumento de presión, con su aumento de gas de inyección correspondiente, se encuentra que la fracción molar de vapor presente en las celdas, principalmente iniciales, aumenta. Mientras más se acerca la presión

del sistema a la MMP, se obtiene en un importante número de celdas un valor de  $V/F$  muy elevado, cercano a la unidad, y casi constante y tiene la característica de tener un descenso abrupto muy marcado hasta condiciones de líquido saturado,  $V/F=0$ , en las últimas celdas del sistema. Esta gráfica de forma característica, muy similar, puede ser observada en todos los casos estudiados en las figuras 6.8, 6.18, 6.21, 6.24, 6.27, 6.30 y 6.33. La tendencia es más clara en las gráficas del crudo SPE A. Sin embargo, el crudo Weyburn presenta el mismo comportamiento mencionado, en relación con sus perfiles de desplazamiento a más bajas presiones.

En los perfiles de desplazamiento a presiones menores que la MMP se obtienen curvas más aplanadas y con un descenso más constante a medida que el gas de inyección avanza por las celdas modeladas. Con base en la información obtenida se puede relacionar el comportamiento del perfil de vaporización molar con el proceso de interacción y miscibilidad entre el gas de inyección y el crudo que ocurre en el sistema a unas condiciones específicas. Si se conoce este perfil es posible evaluar si se tienen condiciones lejanas o cercanas a miscibilidad multi-contacto y así poder establecer las variaciones de presión necesarias para que el gas de inyección cumpla con su propósito y se maximice la eficiencia de recuperación.

Los perfiles de vaporización tienen una diferente forma a diferentes temperaturas, aunque se tenga la misma presión, esto puede apreciarse en las gráficas del crudo SPE A. Para un mismo gas de inyección se encuentra que para una presión dada, un perfil de vaporización está más aplanado a mayores temperaturas. Esto está directamente relacionado con que a mayores temperaturas sea necesario aumentar la compresión para alcanzar condiciones de MMP.

También se puede contrastar la diferencia existente entre los perfiles de desplazamiento en el crudo SPE A para los dos gases de inyección utilizados a las mismas presiones y temperaturas. Se observan gráficas muy similares entre los dos gases, pero en el Gas 2 se tiene una disminución ligeramente mayor, que se hace más notable a condiciones de MMP, en el valor de  $V/F$  al hacer su desplazamiento por las celdas. Esto evidencia la disminución en el valor de MMP para el gas de inyección que contiene n-C5.

El desarrollo, con mayor precisión y confiabilidad, de nuevos modelos y métodos de cálculo para la estimación de MMP para diferentes tipos de petróleo y gases de inyección sigue siendo un área verde de investigación y desarrollo con oportunidades de mejora [27]. El módulo computacional desarrollado prueba generar datos con una gran precisión y pequeño margen de error en comparación con los métodos experimentales lo que conlleva un aporte relevante al área de estudio de recuperación mejorada de petróleo mediante MMP.

## Conclusiones

Se desarrolló un módulo computacional que permite calcular la Mínima Presión de Miscibilidad para diferentes Gases de Inyección y Fluidos de Yacimiento con las rutinas de cálculo de Presión de Burbuja, Temperatura de Rocío y Problema Flash que son alternas a la rutina principal de Cálculo de MMP Mediante Simulación Multi-Celdas.

Se encontró que el valor de MMP es más elevado para crudos ligeros y a mayores temperaturas. También se comprobó que la adición del componente n-C5 al gas de inyección tiene un efecto positivo en la disminución de la MMP.

Se pueden realizar mejoras en los resultados calculados al llevar a cabo un análisis de sensibilidad de parámetros, que disminuirá la diferencia con los resultados experimentales.

## Referencias

- 1) Pedersen, K.S.; Christensen, P.L.: "Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids"; Taylor & Francis Group, 2007.
- 2) Whitson, C.H.; Brule, M.R.: "Phase Behavior"; *Monograph Volume 20, Society of Petroleum Engineers*, 2000.
- 3) Danesh, A.: "PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids"; *ELSEVIER*, Third Impression, 2003.
- 4) Robinson, D. B., Peng, D. Y., & Chung, S. Y. K. (1985). The development of the Peng - Robinson equation and its application to phase equilibrium in a system containing methanol. *Fluid Phase Equilibria*, 24(1-2), 25-41. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(85\)87035-7](https://doi.org/10.1016/0378-3812(85)87035-7)
- 5) Sandler, S. I., & Orbey, H.: "Modeling Vapor-Liquid Equilibria, Cubic Equations of State and their Mixing Rules"; Cambridge University Press, 1998.
- 6) Smith, J.M., Van Ness, H.C.: "Introduction To Chemical Engineering Thermodynamics"; Mc Graw Hill, 1975.
- 7) Vernon, J.: "Understanding Phase Diagrams"; Macmillan Education, 1974.
- 8) Poling, B. E., O'Connell, J., & Prausnitz, J. M. "The Properties of gases and liquids."; Mc Graw Hill, 2001.
- 9) Gbadamosi, A. O., Kiwalabye, J., Junin, R., & Augustine, A. (2018). A review of gas enhanced oil recovery schemes used in the North Sea. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 8(4), 1373-1387. <https://doi.org/10.1007/s13202-018-0451-6>
- 10) Alvarado, V., Manrique, E.: "Enhanced Oil Recovery Field Planning and Development Strategies"; Gulf Professional Publishing, Elsevier, 2010.
- 11) Sanni, P.: "Petroleum Engineering Principles, Calculations and Workflows"; American Geophysical Union, John Wiley & Sons, Inc., 2019.

- 12) Hung, N. Van, Quy, N. M., Long, H., Trung, L. Q., & Vu, L. (2020). *Enhanced oil recovery: A selection technique for the energy and recovery of Bach Ho field in Vietnam*. Springer Singapore.  
<https://doi.org/10.1007/978-981-15-0802-8>
- 13) Chierici G.L. (1995) Techniques for Improving the Oil Recovery. In: Principles of Petroleum Reservoir Engineering. Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1007/978-3-642-78243-5\\_5](https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1007/978-3-642-78243-5_5)
- 14) Sheng, J.J.: "Enhanced Oil Recovery Field Case Studies"; Gulf Professional Publishing, Elsevier, 2013.
- 15) Elsharkawy, A. M., Poettmann, F. H., & Christiansen, R. L. (1996). Measuring CO<sub>2</sub> minimum miscibility pressures: Slim-tube or rising-bubble method? *Energy and Fuels*, 10(2), 443–449.  
<https://doi.org/10.1021/ef940212f>
- 16) Saini, D.: "Engineering Aspects of Geologic CO<sub>2</sub> Storage, Synergy between Enhanced Oil Recovery and Storage"; Springer Briefs in Petroleum Geoscience & Engineering, 2017.
- 17) Pedersen, S., Durdevic, P., & Yang, Z. (2017). Challenges in slug modeling and control for offshore oil and gas productions: A review study. *International Journal of Multiphase Flow*, 88, 270–284.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2016.07.018>
- 18) Bath, P. G. H. (1989). Status report on miscible/immiscible gas flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2(2–3), 103–117.  
[https://doi.org/10.1016/0920-4105\(89\)90057-0](https://doi.org/10.1016/0920-4105(89)90057-0)
- 19) Choubineh, A., Mousavi, S. R., Ayouri, M. V., Choubineh, D., & Baghban, A. (2016). Estimation of the CO<sub>2</sub>-oil minimum miscibility pressure for enhanced oil recovery. *Petroleum Science and Technology*, 34(22), 1847–1854.  
<https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1238936>
- 20) Zhang, K., Jia, N., Zeng, F., Li, S., & Liu, L. (2019). Journal of Petroleum Science and Engineering A review of experimental methods for

determining the Oil – Gas minimum miscibility pressures. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 183(March), 106366.  
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106366>

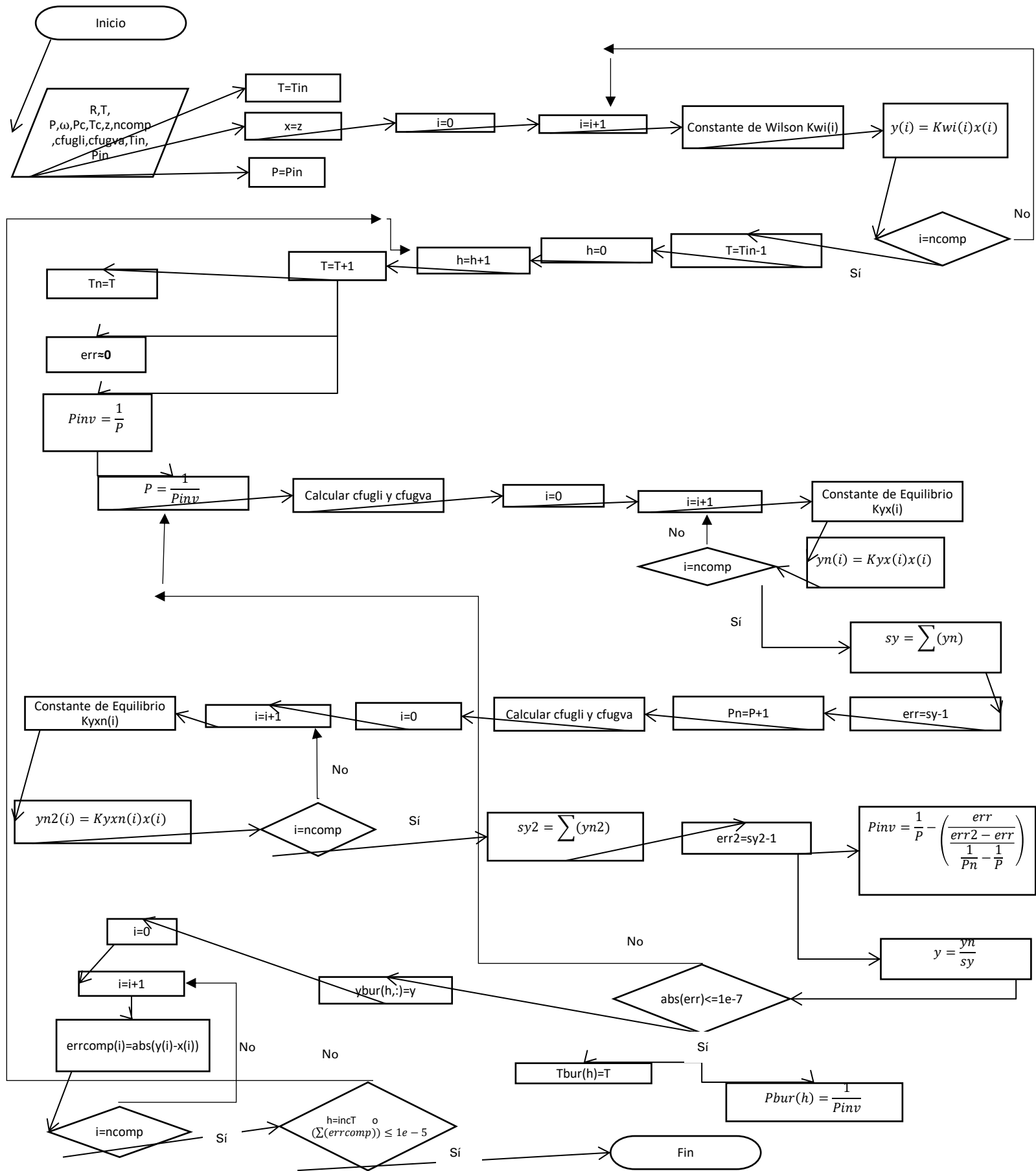
- 21) Rao, D. (1997). A new technique of vanishing interfacial tension for miscibility determination. *Fluid Phase Equilibria*, 139, 311-324.  
[https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00180-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00180-5)
- 22) Ahmad, W., Vakili-nezhaad, G., Al-bemani, A. S., & Al-wahaibi, Y. (2016). Experimental Determination of Minimum Miscibility Pressure. *Procedia Engineering*, 148, 1191–1198.  
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.629>
- 23) Zareie, E., & Jafari, T. (2019). Development of minimum tie line length method for determination of minimum miscible pressure in gas injection process. *Petroleum Research*, 4(2), 173–180.  
<https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2019.01.001>
- 24) Fazlali, A., Nikookar, M., & Mohammadi, A. H. (2013). Computational procedure for determination of minimum miscibility pressure of reservoir oil. *Fuel*, 106, 707–711.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.071>
- 25) Ali, M., & Shokrolahzadeh, S. (2015). Technical and economic feasibility study of flue gas injection in an Iranian oil field. *Petroleum*, 1(3), 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2015.07.010>
- 26) Du, F., & Nojabaei, B. (2019). A review of gas injection in shale reservoirs: Enhanced Oil/Gas recovery approaches and greenhouse gas control. *Energies*, 12(12). <https://doi.org/10.3390/en12122355>
- 27) Barati-harooni, A., Naja, A., Hoseinpour, S., & Tatar, A. (2019). *Estimation of minimum miscibility pressure ( MMP ) in enhanced oil recovery ( EOR ) process by N 2 flooding using different computational schemes*. 235(October 2017), 1455–1474.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.066>



- 28) Li, S., & Luo, P. (2017). Experimental and simulation determination of minimum miscibility pressure for a Bakken tight oil and different injection gases. *Petroleum*, 3(1), 79–86.  
<https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.011>
- 29) Alhosani, A., Scanziani, A., Lin, Q., Raeini, A. Q., Bijeljic, B., & Bl, M. J. (2020). *Pore-scale mechanisms of CO<sub>2</sub> storage in oilfields*. 1–9.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-65416-z>
- 30) Dong, M., Huang, S., Dyer, S. B., & Mourits, F. M. (2001). A comparison of CO<sub>2</sub> minimum miscibility pressure determinations for Weyburn crude oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 31(1), 13–22.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(01\)00135-8](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(01)00135-8)
- 31) Bon, J., Emera, M. K., & Sarma, H. K. (2006). An experimental study and Genetic Algorithm (GA) correlation to explore the effect of nC<sub>5</sub> on impure CO<sub>2</sub> Minimum Miscibility Pressure (MMP). *Proceedings - SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition 2006: Thriving on Volatility*, 1, 493–502. <https://doi.org/10.2118/101036-ms>
- 32) University of Durham: “An introduction to programming in Fortran 90”; Information Technology Service, 2011.

## Apéndice: Algoritmos Detallados

En esta sección puede encontrarse una descripción más amplia y específica de los algoritmos utilizados para el correcto funcionamiento de las rutinas utilizadas en el programa desarrollado para esta tesis.



**Figura A.1.-** Algoritmo de cálculo de presión de burbuja a diferentes temperaturas

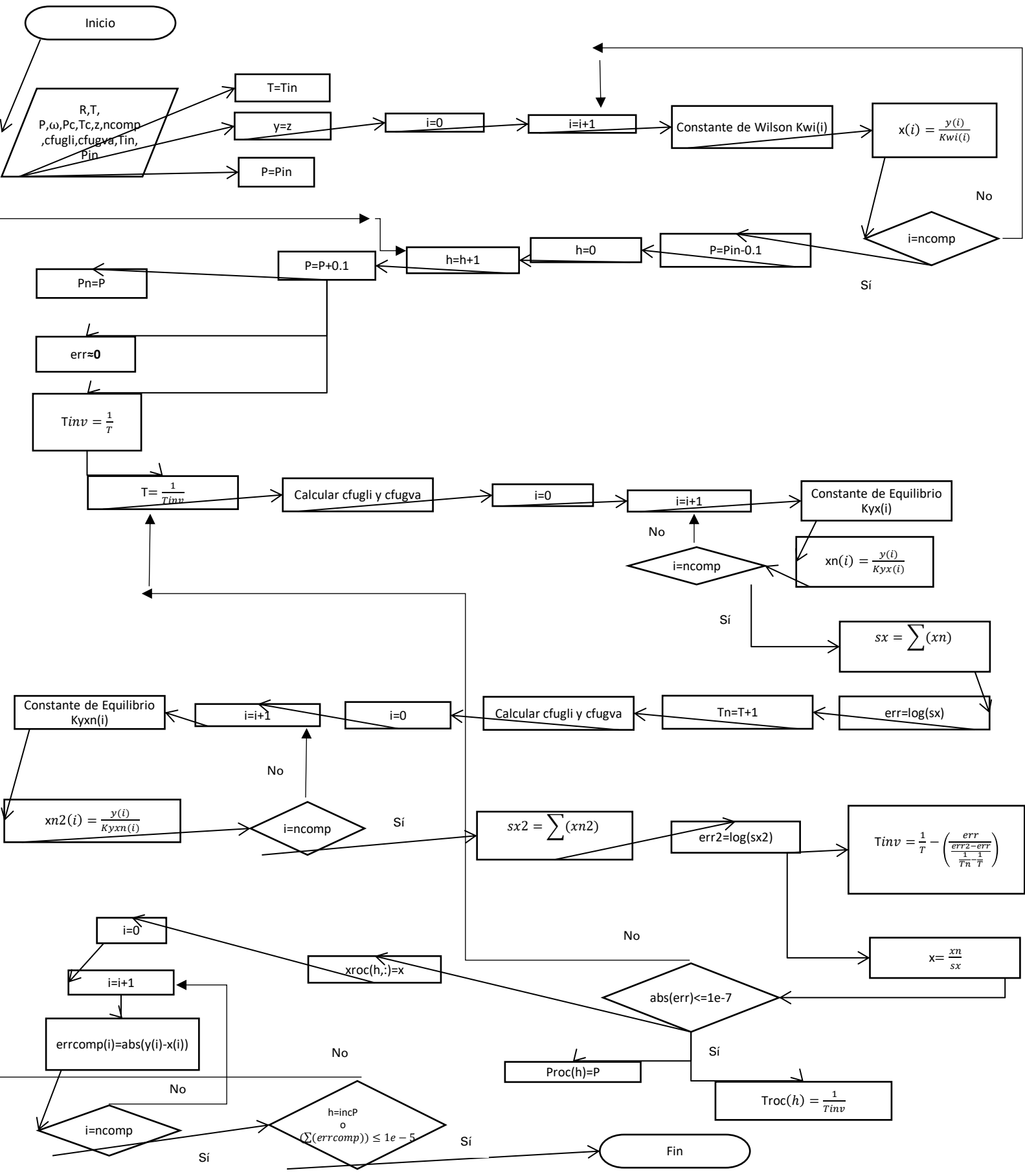


Figura A.2.- Algoritmo de cálculo de temperatura de rocío a diferentes presiones

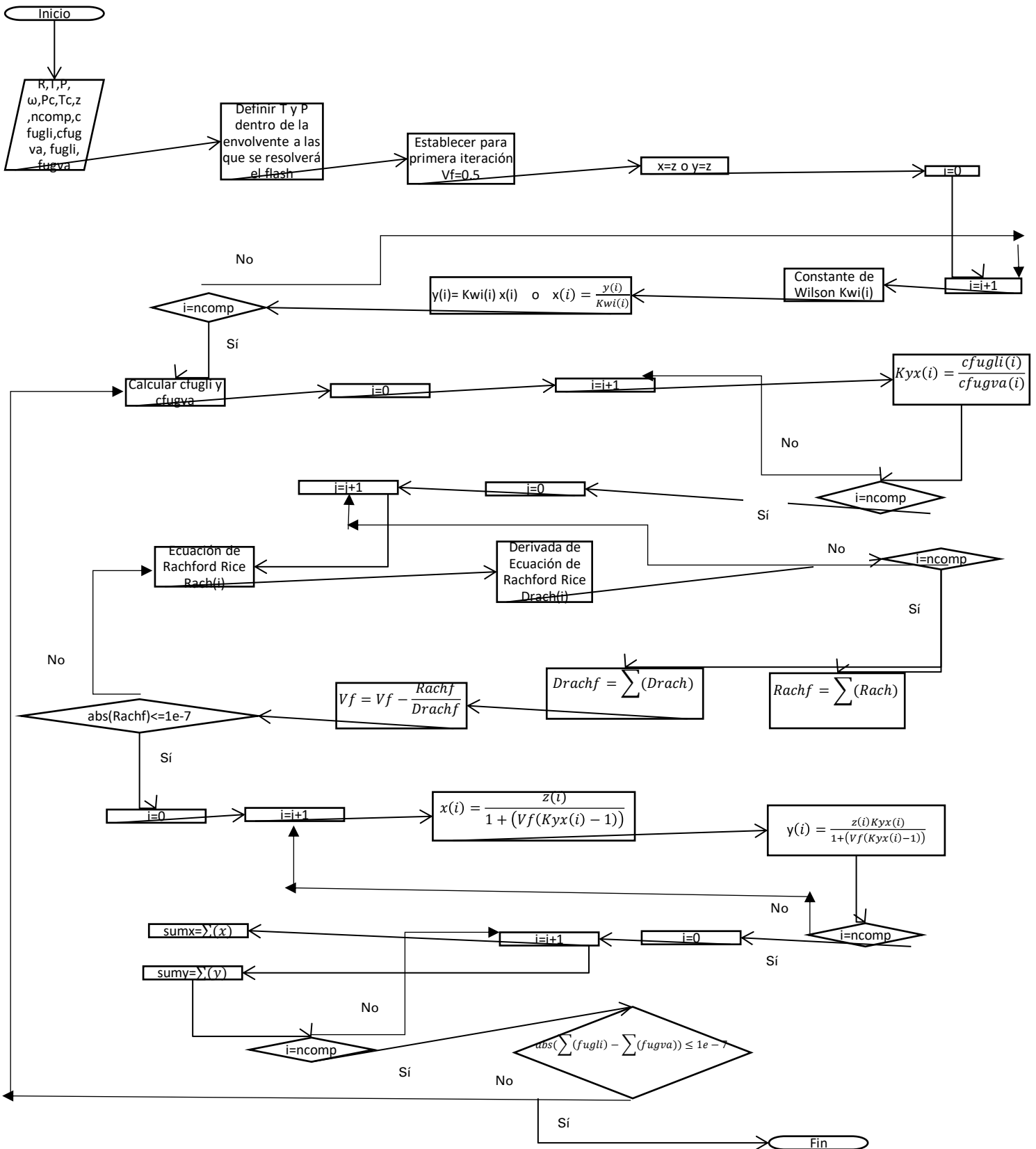


Figura A.3.- Algoritmo de cálculo del problema flash para una T y P específicas

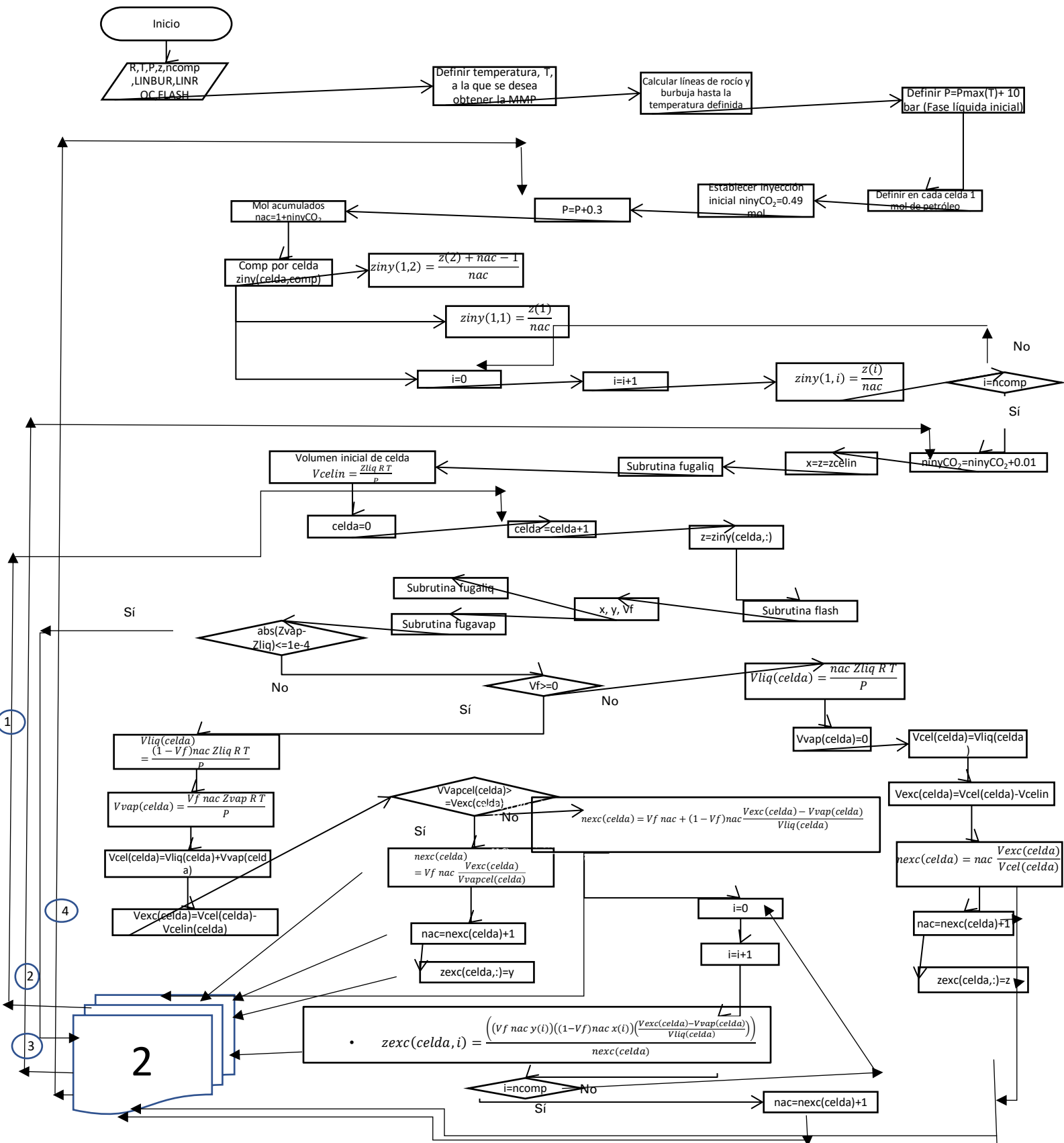


Figura A.4.- Algoritmo de cálculo de MMP para una T específica parte 1

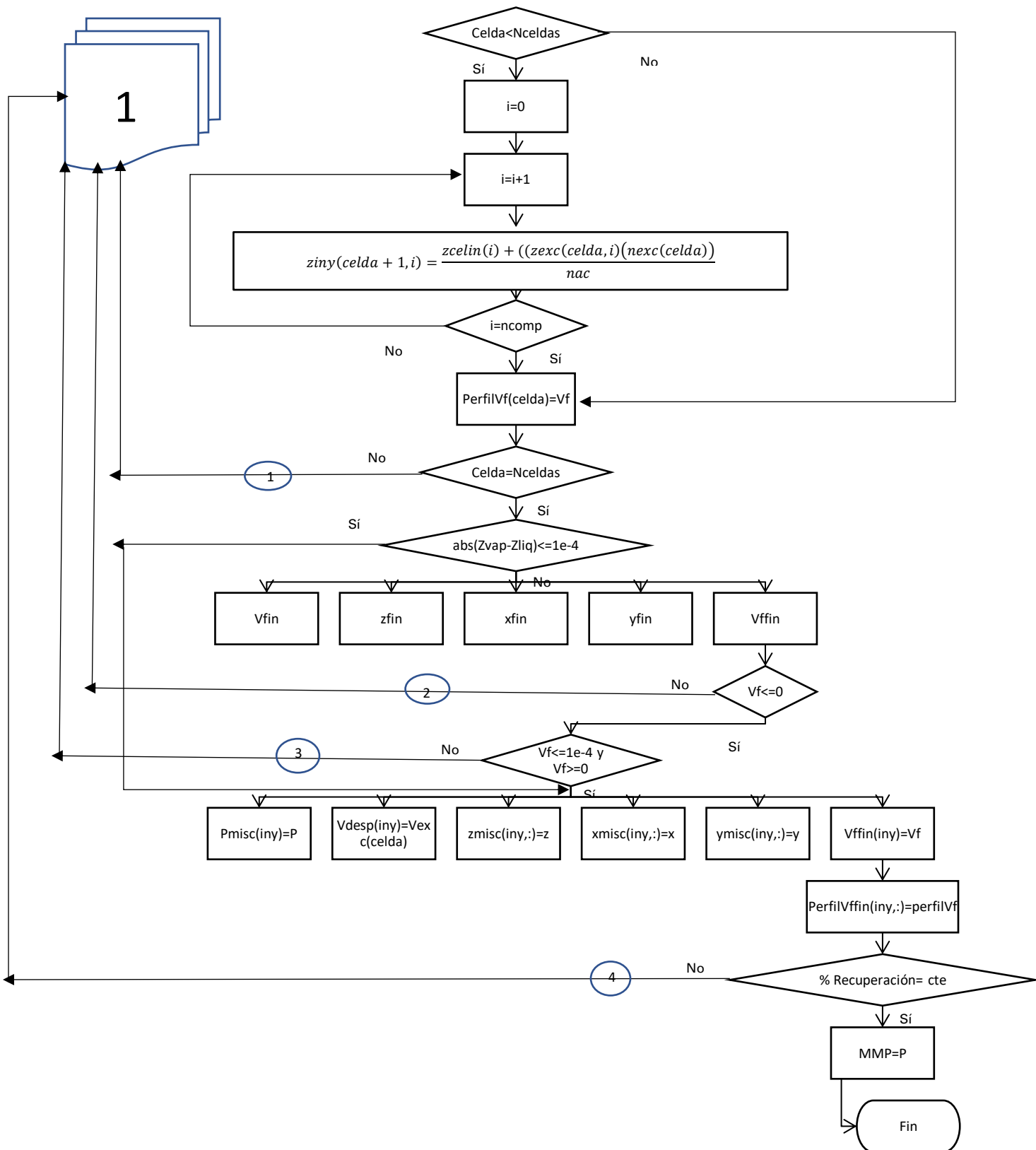


Figura A.5.- Algoritmo de cálculo de MMP para una T específica parte 2