



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA EN EXPLORACIÓN Y EXPLOTACIÓN DE RECURSOS NATURALES
YACIMIENTOS

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO TERMODINÁMICO DEL PROCESO
MISCIBLE A MÚLTIPLE CONTACTO

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

PRESENTA:
ING. EDUARDO MALDONADO CRUZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. SIMÓN LOPÉZ RAMÍREZ FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, CDMX. OCTUBRE 2016



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.

Agradecimientos

A mis padres **María Rosalinda Cruz Cruz y Jesús Maldonado Antonio** por su incondicional apoyo, ejemplo y amor brindados.

A mi hermano **Ricardo Maldonado Cruz** por ser un gran amigo y siempre poder contar contigo.

A **mis amigos** por todos los buenos momentos que pasamos durante los últimos 2 años.

A **Rosalía** por ser mi sonrisa de cada mañana.

A mi director de tesis **Dr. Simón López Ramírez** por toda la ayuda y amistad brindada durante la elaboración de esta tesis.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por la beca para realizar los estudios de posgrado con número de registro 626389.

Contenido

| | |
|---|-----------|
| Lista de figuras | 4 |
| Lista de tablas | 6 |
| Resumen | 7 |
| Capítulo 1 | |
| Introducción | 8 |
| Capítulo 2 | |
| Revisión de la literatura | 12 |
| 2.1 Desplazamiento no miscible | 12 |
| 2.2 Desplazamiento miscible con gas | 15 |
| 2.2.1 Miscibilidad al primer contacto (MPC)..... | 18 |
| 2.2.1 Miscibilidad por múltiple contacto (MMC)..... | 19 |
| 2.2.1.1 MMC por vaporización..... | 19 |
| 2.2.1.2 MMC por condensación | 21 |
| Capítulo 3 | |
| Aproximaciones para determinar la presión mínima de miscibilidad | 22 |
| 3.1. Determinación de la (PMM) mediante técnicas analíticas | 22 |
| 3.1.2 Correlaciones empíricas | 22 |
| 3.1.2.1 Correlaciones para determinar la PMM a partir de la inyección de CO ₂ puro | 23 |
| 3.1.2 Simuladores composicionales..... | 26 |
| 3.2 Determinación de la PMM mediante métodos experimentales..... | 26 |
| 3.2.1 Tubo delgado | 26 |
| 3.2.2 Burbuje ascendente | 28 |
| 3.2.3 Comportamiento de fases..... | 30 |
| 3.2.4 Microfluídica | 32 |
| Capítulo 4 | |
| Desarrollo del algoritmo | 33 |
| 4.1 Cálculos para el comportamiento de fases | 33 |
| 4.1.1 Metodología de Michelsen (1979)..... | 33 |
| 4.1.2 Metodología de Ziervogel y Poling (1982)..... | 35 |
| 4.1.3 Inicialización del problema | 37 |
| 4.1.4 Determinación de las fronteras del punto de burbuja y rocío | 38 |
| 4.1.5 Estimación de los valores de las constantes de equilibrio..... | 39 |
| 4.1.6 Convergencia en las vecindades del punto crítico..... | 40 |
| 4.2 Esquemas de agrupamiento para los heptanos y más pesados..... | 44 |
| 4.2.1 Desagrupamiento de la fracción pesada | 45 |
| 4.2.2 Estimación de propiedades críticas y acentricidades | 46 |
| 4.2.3 Agrupamiento..... | 46 |
| 4.3 Simulación de experimentos PVT..... | 54 |
| 4.3.1 Agotamiento a Composición Constante | 55 |

| | |
|---|----|
| 4.3.1 Separación diferencial | 58 |
| 4.3.1 Agotamiento a volumen constante..... | 61 |
| 4.4 Predicción del comportamiento..... | 64 |
| 4.5 Determinación de la presión mínima de miscibilidad por múltiple contacto..... | 67 |
| Caso 1 | 70 |
| Caso 2 | 72 |
| Caso 3 | 78 |
| Caso 4 Weyburn fluido A2..... | 82 |

Capítulo 5

| | |
|--|-----------|
| Desarrollo de una correlación numérica..... | 85 |
|--|-----------|

Capítulo 6

| | |
|---------------------------|-----------|
| Conclusiones | 93 |
|---------------------------|-----------|

| | |
|---------------------------|-----------|
| Bibliografía | 95 |
|---------------------------|-----------|

| | |
|---------------------------|-----------|
| Nomenclatura | 98 |
|---------------------------|-----------|

Apéndice A

| | |
|---|------------|
| Euaciones de estado cúbicas..... | 101 |
|---|------------|

| | |
|--|-----|
| A.1 Ecuaciones de estado cúbicas | 102 |
| A.1.1 Ecuación de Van der Waals (1873)..... | 102 |
| A.1.2 Ecuación de Soave-Redlich-Kwong (1972) | 102 |
| A.1.3 Ecuación de Peng-Robinson (1976) | 103 |
| A.1.4 Ecuación de Estado Cúbica General de Cinco Términos (EDECT)..... | 104 |
| A.1.5 Reglas de mezclado de los componentes | 105 |
| A.1.6 Fugacidades | 106 |
| A.1.6 Traslación volumétrica | 108 |

Lista de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. Etapas de producción de un yacimiento de aceite (PEMEX, 2012). | 8 |
| Figura 2.1. Ejemplo de diagrama ternario (Danesh, 1998). | 15 |
| Figura 2.2. Diagrama ternario para un sistema metano/n-butano/decano a 2500 psia y 160 °F (Hutchinson and Braun, 1961). | 16 |
| Figura 2.3. Diagrama ternario para un sistema metano/n-butano/decano a 160 °F y diferente presión(Hutchinson and Braun, 1961). | 17 |
| Figura 2.4. Diagrama ternario general (Hutchinson and Braun, 1961). | 17 |
| Figura 2.5. Diagrama ternario, en gris se muestra la región miscible al primer contacto. (Ezekwe, 2010). | 18 |
| Figura 2.6. Diagrama ternario para el proceso miscible por múltiple contacto (Ezekwe, 2010). | 20 |
| Figura 2.7. Diagrama ternario para un sistema con MMC por condensación (Ezekwe, 2010) | 21 |
| Figura 3.4 Esquema del experimento por vaporización simulado..... | 31 |
| Figura 4.1 Diagrama de flujo para actualizar las constantes de equilibrio | 38 |
| Figura 4.2 Comportamiento de las constantes de equilibrio para una mezcla de hidrocarburos a través de la curva de burbuja (Gallardo et al., 2013). | 41 |
| Figura 4.3. Comportamiento de las constantes de equilibrio para una mezcla de hidrocarburos a través de la curva de rocío (Gallardo et al., 2013). | 42 |
| Figura 4.4. Diagrama de flujo para el cálculo de las presiones de burbujeo y de rocío..... | 43 |
| Figura 4.5 Experimento al variar la composición del aceite..... | 47 |
| Figura 4.7 Tendencia de liberación de cada uno de los componentes. | 49 |
| Figura 4.8 Tendencia de liberación de cada uno de los componentes. | 49 |
| Figura 4.9 Mezcla 1, no miscible por múltiple contacto..... | 53 |
| Figura 4.10 Miscible por múltiple contacto..... | 53 |
| Figura 4.11 Mezcla 3 Miscible por múltiple contacto | 54 |
| Figura 4.12 Diagrama de flujo general para reproducir el experimento de agotamiento a composición constante | 56 |
| Figura 4.13. Comparación del programa comercial vs solución construida..... | 57 |
| Figura 4.14. Diagrama de flujo para la simulación del experimento de separación diferencial | 58 |
| Figura 4.15 Número de moles de liquido remanentes en la celda | 59 |
| Figura 4.16 Número de moles de vapor liberados | 60 |
| Figura 4.17 Comportamiento del factor de compresibilidad Z de la fase líquida..... | 60 |
| Figura 4.18 Comportamiento del factor de compresibilidad Z de la fase vapor | 61 |
| Figura 4.19 Diagrama de flujo para realizar el experimento de agotamiento a volumen constante | 62 |
| Figura 4.20. Resultados de la simulación de un experimento de agotamiento a volumen constante para un gas y condensado..... | 63 |
| Figura 4.21 Comportamiento de las constantes de equilibrio para el experimento AVC | 63 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.22 Comportamiento del factor de volumen del aceite al cambiar la presión de la celda..... | 65 |
| Figura 4.23 Comportamiento del factor de compresibilidad Z de la fase líquida contra la presión..... | 65 |
| Figura 4.24 Comportamiento del factor de compresibilidad Z del vapor contra la presión..... | 66 |
| Figura 4.25 Comportamiento de las constantes de equilibrio hasta llegar a la presión atmosférica | 66 |
| Figura 4.26 Diagrama del experimento realizado para determinar la PMM | 68 |
| Figura 4.27 Experimento por vaporización, el gas de inyección de vuelve más rico en componentes intermedios a cada contacto | 69 |
| Figura 4.28 Experimento por condensación, el aceite se vuelve más rico en componentes intermedios a cada contacto..... | 69 |
| Figura 4.29 Diagrama ternario del proceso de miscibilidad por múltiple contacto por vaporización. | 71 |
| Figura 4.30 Diagrama ternario del proceso de miscibilidad por múltiple contacto por condensación, se alcanza la miscibilidad por múltiple contacto..... | 72 |
| Figura 4.31 Comportamiento de la PMM durante un cierto número de contactos..... | 73 |
| Figura 4.32 Variación composicional una vez que ha sido contactado 37 veces con gas de inyección. ... | 73 |
| Figura 4.33 Variación de la PMM contra el número de contactos | 74 |
| Figura 4.34 Variación de la composición en un diagrama ternario, se muestra una mínima variación en la composición en equilibrio de las fases vapor y líquido. | 75 |
| Figura 4.34 Variación de la composición contra el número de contactos, el fluido se enriquece con CO ₂ y CH ₄ | 75 |
| Figura 4.35 Variación de la PMM a cada contacto | 76 |
| Figura 4.36 Variación de la composición a cada contacto, después de un número de contactos, la composición del gas de inyección se vuelve constante..... | 77 |
| Figura 4.37 Diagrama ternario para el experimento por vaporización, el gas de inyección se enriquece hasta mantenerse constante | 77 |
| Figura 4.36 Comportamiento de la PMM para el fluido del caso 3, presenta PMM menores debido al mayor contenido de componentes intermedios..... | 78 |
| Figura 4.36 Comportamiento de la composición después de 50 contactos. | 79 |
| Figura 4.36 Comportamiento de la presión en un experimento por vaporización, el gas de inyección se enriquece el entrar en contacto con aceite estabilizado cada vez..... | 80 |
| Figura 4.36 Comportamiento de la composición para cada contacto, el gas de inyección se vuelve rápidamente constante. | 80 |
| Figura 4.36 Comportamiento de la composición para cada contacto, el gas de inyección se vuelve rápidamente constante. | 81 |
| Figura 4.36 Comportamiento de la PMM a cada contacto | 82 |
| Figura 4.37 Envoltorio de fases para el fluido Weyburn A2..... | 83 |
| Figura 4.38 Envoltorio de fases para el fluido Weyburn A2..... | 84 |

Lista de tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 4.1 Composiciones utilizadas para probar el esquema de agrupamiento | 50 |
| Tabla 4.2 Composiciones para la mezcla 1 | 50 |
| Tabla 4.3 Composiciones para la mezcla 2 | 51 |
| Tabla 4.4 Composiciones para la mezcla 3 | 51 |
| Tabla 4.5 Propiedades después del agrupamiento para la mezcla 1 | 51 |
| Tabla 4.6 Propiedades después del agrupamiento para la mezcla 2 | 52 |
| Tabla 4.7 Propiedades después del agrupamiento para la mezcla 3 | 52 |
| Tabla 4.8 Comparación de los resultados contra un programa comercial | 57 |
| Tabla 4.9 Composiciones utilizadas para probar la miscibilidad a múltiple contacto | 64 |
| Tabla 4.10 Composición del caso 1, en fracción mol..... | 70 |
| Tabla 4.11 Composición del fluido Weyburn A2, fracciones mol y propiedades críticas reportadas. | 82 |
| Tabla A.1. Constantes de las EDE's de VDW, SRK, y PR..... | 105 |
| Tabla A.2. Ecuaciones para determinar los coeficientes de corrección por el factor acéntrico de las EDE's de VDW, SRK, y PR..... | 105 |

Resumen

En esta tesis se presenta un análisis sobre el comportamiento de fases durante la inyección de CO_2 como método de recuperación mejorada, para ello se construyó un simulador de experimentos *PVT*, el cual fue validado contra un simulador comercial. A partir del programa construido se analizan los cambios de la presión mínima de miscibilidad (PMM) y la miscibilidad por múltiple contacto, proceso que puede darse por condensación, donde los componentes intermedios del fluido de inyección se condensan en el fluido original del yacimiento, y el de vaporización donde el gas de inyección vaporiza componentes intermedios del aceite, los resultados del simulador permiten conocer el cambio composicional del fluido indicando la composición inicial y la final después de la inyección de un gas; se presentan las bases para su simulación, los diagramas de flujo para la elaboración de la herramienta y se proponen: un esquema de agrupamiento que permite reducir el tiempo de cómputo requerido para realizar una simulación y una correlación numérica para la determinación de la PMM dependiente de la composición del fluido y la temperatura del yacimiento.

Capítulo 1

Introducción

Por décadas se ha buscado un sustituto a los hidrocarburos en cantidades abundantes y baratos, sin embargo se está lejos de conseguir este objetivo. Es fundamental satisfacer la demanda de hidrocarburos que el mundo requiere, además de mantener las reservas. Para algunas áreas esto se compensará con nuevos descubrimientos, perforación de nuevos pozos y redefinición de reservas, pero en algunos casos y eventualmente en todas las áreas productoras de aceite se compensará mediante recuperación mejorada. Esto se debe a que la probabilidad de encontrar nuevos yacimientos se encuentra en declinación. La **Fig. 1.1** muestra esquemáticamente el comportamiento de producción de un yacimiento, el cual involucra tres periodos principales de explotación; la recuperación primaria, secundaria y mejorada.

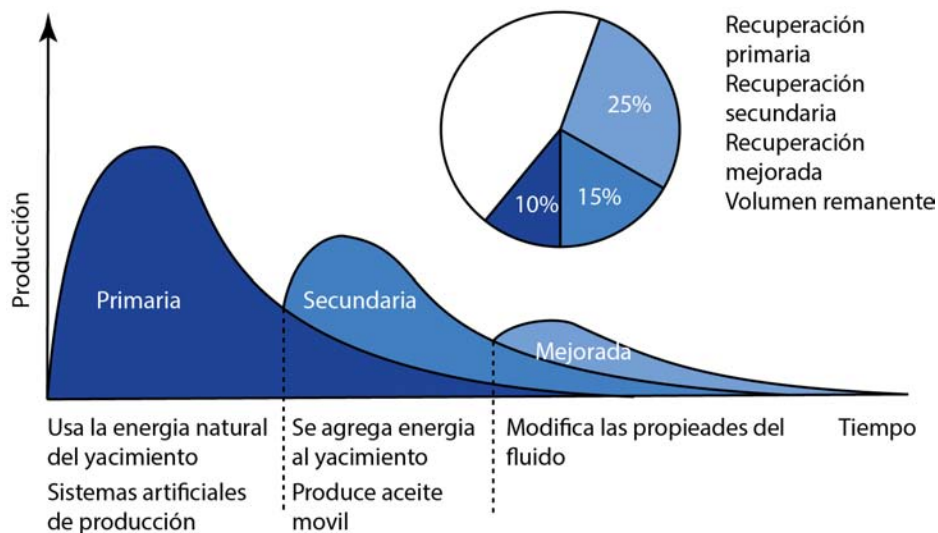


Figura 1.1. Etapas de producción de un yacimiento de aceite (PEMEX, 2012).

Muskat (1947) define a la recuperación primaria como un periodo que comienza con el descubrimiento del campo y continua hasta que la energía propia del yacimiento para la expulsión de fluidos no es suficiente para mantener una

producción económica de hidrocarburos. Durante la recuperación primaria existen diversos mecanismos que aportan la energía necesaria para la producción de fluidos.

La recuperación secundaria es la segunda etapa en la explotación de un yacimiento, durante el cual un fluido externo al yacimiento es inyectado dentro del mismo. El propósito de la recuperación secundaria es la de aportar energía para mantener la producción de fluidos, pero sin modificar las propiedades de los hidrocarburos.

La recuperación mejorada involucra la modificación de las propiedades físicas y químicas de los hidrocarburos, a fin de mejorar su recuperación en aquellas áreas donde la producción ha disminuido debido al agotamiento de las fuerzas primarias de desplazamiento. Existen múltiples procesos de recuperación mejorada, sin embargo no todos pueden ser aplicados a los yacimientos. Cada proceso de recuperación tiene sus limitaciones, como lo son: la salinidad, la presión, la temperatura, la mineralogía de las formaciones, el tipo de formación y otros problemas operativos, como la localización geográfica y el acceso a las materias primas.

En este trabajo se hace especial énfasis a la inyección de bióxido de carbono (CO_2) como método de recuperación mejorada. La inyección de este fluido favorece el movimiento del aceite al cambiar las características físicas y químicas del hidrocarburo. Este fluido tiene dos características que lo hacen una buena opción como mecanismo de recuperación mejorada:

- El CO_2 puede alcanzar miscibilidad con el aceite crudo
- Es menos caro que otros fluidos miscibles

Cuando se inyecta CO_2 a un yacimiento, éste se solubiliza dentro del aceite y parte del CO_2 disuelve componentes intermedios, esto a cierta presión y temperatura dentro del yacimiento. Una fase densa de CO_2 tiene la habilidad también de extraer componentes hidrocarburos de la fase líquida. La miscibilidad se puede alcanzar por dos procesos: por primer contacto y por múltiple contacto. Al ser miscibles se elimina

la interfase y el desplazamiento es completo, eliminando la saturación residual, sin embargo una presión mínima es requerida para alcanzar la miscibilidad. Existen varias mezclas de fluidos que son miscibles en su primer contacto independientemente de las proporciones de los dos fluidos, sin embargo para alcanzar la miscibilidad al primer contacto se requiere un fluido que actúe como solvente, los cuales son generalmente muy caros.

El CO_2 será usualmente un fluido supercrítico debido a que la mayoría de las temperaturas de los yacimientos se encuentran por arriba de la temperatura crítica de este fluido. Esto provoca que la densidad del CO_2 se comporte como la de un líquido, pero la viscosidad sigue siendo la de un gas, sin embargo no es miscible instantáneamente con el aceite al primer contacto, la miscibilidad se desarrolla de manera dinámica y gradual en el yacimiento. Este proceso es conocido como miscibilidad por múltiple contacto (MMPC), estos contactos y la interacción del aceite con el gas de inyección generan la formación de mezclas complejas de líquidos y vapores (Green, 2003)

Los diagramas ternarios son más útiles para clasificar la inyección de solventes pues proveen más información composicional que los clásicos diagramas de presión composición.

En el capítulo 2 se hace un revisión de la literatura donde se describen los procesos de desplazamiento que pueden ser inmiscibles o miscibles a fin de abordar el problema principal que es la miscibilidad por múltiple contacto.

En el capítulo 3 se describen las aproximaciones existentes para determinar la presión mínima de miscibilidad, que puede ser determinada mediante formas analíticas y métodos experimentales, los primeros comprenden correlaciones empíricas y simuladores composicionales, mientras que los segundos incluyen diversas pruebas de laboratorio.

En el capítulo 4 se describe el desarrollo del algoritmo utilizado para determinar la presión mínima de miscibilidad, que comprende las metodologías para la construcción de la envolvente de fases, la inicialización del problema, los esquemas

de agrupamiento para las fracciones pesadas, la simulación de experimentos PVT y la consecuente determinación de la presión mínima de miscibilidad y si existirá o no la miscibilidad por múltiple contacto.

En el capítulo 5 se describe el desarrollo de una correlación numérica fundamentada en la tendencia de liberación de los componentes hidrocarburos y no hidrocarburos al cambiar su composición debido a la inyección de un gas como método de recuperación mejorada.

Capítulo 2

Revisión de la literatura

2.1 Desplazamiento no miscible

El desplazamiento no miscible depende de las fuerzas capilares, viscosas y de gravedad; las fuerzas capilares controlan la estabilidad de las fases a una escala microscópica y determinan también las saturaciones residuales de fases no acuosas, como lo es el aceite. A una escala mayor, la permeabilidad relativa es la propiedad más relevante para analizar durante el desplazamiento de fluidos no miscibles. Las expresiones mostradas en la Ec. 2.1 y 2.2 representan el número capilar y el número de bond, el primero relaciona las fuerzas viscosas y las fuerzas capilares, mientras que el segundo representa la relación entre las fuerzas de flotación y las fuerzas capilares.

$$N_{Ca} = \frac{q_w \mu_w}{\sigma_{ow} \cos \theta}, \dots\dots\dots (2.1)$$

$$N_B = \frac{\Delta \rho g k k_{rw}}{\sigma_{ow} \cos \theta}. \dots\dots\dots (2.1)$$

Las interfases se desarrollan entre dos fluidos no miscibles, las fuerzas de capilaridad gobiernan la estabilidad de las mismas en los poros y los medios fracturados, estas fuerzas capilares dependen de la tensión interfacial del ángulo de contacto que se forma, por ello, si se requiere maximizar la cantidad de aceite que puede ser recuperada se debe de modificar la magnitud de estas fuerzas.

Múltiples gases pueden ser utilizados para el desplazamiento inmisible, tales como el gas seco, el nitrógeno, el CO₂ o cualquier otra mezcla de gases. Históricamente el gas ha sido utilizado para el mantenimiento de presión, uno de los primeros proyectos fue iniciado en 1930, haciendo uso de gas seco en el campo Oklahoma. Los proyectos de inyección de gas generalmente son desarrollados en aquellos lugares con acceso a grandes volúmenes de gas. Los mecanismos físicos que actúan como resultado de la inyección de gas son el mantenimiento de presión,

el desplazamiento de aceite de manera vertical, horizontal y la vaporización de componentes intermedios de una columna de líquido o de la capa de gas, si es que ha ocurrido una condensación retrógrada.

En un proceso típico de desplazamiento se tienen que inyectar grandes cantidades de gas para poder desplazar el fluido original del yacimiento hacia los pozos productores. La inyección de gas es generalmente usada en lugar de la inyección de agua, debido a la mayor eficiencia en el desplazamiento de fluido a nivel microscópico. Sin embargo, la eficiencia de barrido es generalmente baja debido a la alta diferencia de movilidades de las fases. Esto generalmente es remediado mediante la inyección alternada de agua y gas, proceso referido como WAG por sus siglas en inglés (water alternating gas).

Las principales aplicaciones para la inyección de gas en un yacimiento de hidrocarburos es el mantenimiento de presión, la inyección cíclica de gas y el desplazamiento de fluidos. El mantenimiento de presión generalmente se da en aquellos yacimientos donde la presión decrece rápidamente y es acompañada con la formación de una capa de gas. También es usado para mantener la presión por arriba de la presión de burbujeo $p > p_b$. La inyección cíclica de gas es generalmente empleada para mejorar la recuperación en yacimientos de gas y condensado debido a la vaporización de componentes intermedios que pudieron haberse condensado al disminuir la presión.

El diseño de una inyección de gas debe de considerar dos factores importantes, un modelo numérico y la correcta caracterización del yacimiento, el primero debe representar correctamente las interacciones que ocurren entre el fluido inyectado y los fluidos del yacimiento, modelo que es presentado en esta tesis, las interacciones pueden ser físicas o químicas, por ejemplo, el gas seco es capaz de vaporizar componentes intermedios del aceite, mientras que el CO_2 se puede disolver en el aceite para reducir su densidad y viscosidad mejorando su habilidad para fluir. La mayoría de estos cambios pueden ser medidos en diversos estudios PVT de los que se hablará en las siguientes secciones.

El segundo factor a considerar es la caracterización estática, dinámica y geológica del yacimiento. El modelo geológico debe de ser acoplado con el modelo de los fluidos para crear un simulador composicional a fin de poder predecir el comportamiento del yacimiento durante un proceso de inyección de gas.

Ezekwe (2011) propone una serie de pasos para el diseño de una inyección de gas, entre los que se pueden destacar los siguientes dada su importancia en el desarrollo de este trabajo:

1. Realizar estudios PVT
 - a. Obtener datos de las propiedades de los fluidos
 - b. Medir las propiedades con los fluidos de inyección a diferentes composiciones
 - c. Realizar experimentos para establecer las condiciones a las que ocurre un desplazamiento miscible o inmisible.
2. Realizar experimentos de laboratorio
3. Construir un modelo para predecir las propiedades mediante una ecuación de estado (EDE)
 - a. Reproducir los datos del paso 1
 - b. Mejorar las predicciones de la EDE mediante los resultados de los experimentos de laboratorio
4. Realizar análisis de sensibilidad para determinar aquellas variables que tienen mayor impacto en el diseño de los modelos

2.2 Desplazamiento miscible con gas

El desplazamiento miscible se define como el desplazamiento de fluido donde no existe una interfase o límite físico entre el fluido desplazante y el desplazado. Para entender el proceso de inyección miscible de gas, se puede hacer uso de un diagrama ternario como el mostrado en la **Fig. 2.1**; esta figura muestra el comportamiento de fases de un sistema con tres componentes a una temperatura constante. Cada esquina del diagrama triangular representa al componente puro, cada uno de los lados representa la mezcla de dos componentes y la envolvente de fases esta dada por la curva ACB. Cualquier mezcla dentro de esta región se encuentra en dos fases. En el caso de F, se tiene que se encuentra dentro de una región de dos fases, que a su vez está dividido en una fase vapor cuya composición esta dada por Y, y una fase líquida cuya composición está dada por X; la línea que une a estos dos puntos se conoce como línea de equilibrio.

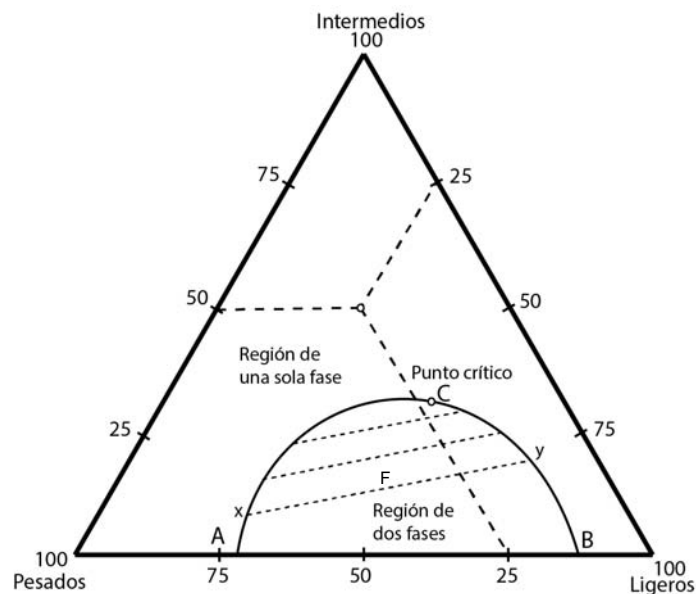


Figura 2.1. Ejemplo de diagrama ternario (Danesh, 1998).

La curva AC representa los puntos de burbujeo y la curva CB representa los puntos de rocío. Ambas partes convergen en el punto crítico.

La **Fig. 2.2** muestra un sistema de tres componentes a una presión de 2,500 psia. y 160 °F. La región de dos fases está envuelta por las curvas de burbujeo y de rocío. Todas las composiciones dentro de la envolvente de fases a esa presión son inmiscibles, sin embargo las composiciones que se encuentran fuera de la envolvente de fases son miscibles, sólo existe una fase para esas composiciones.

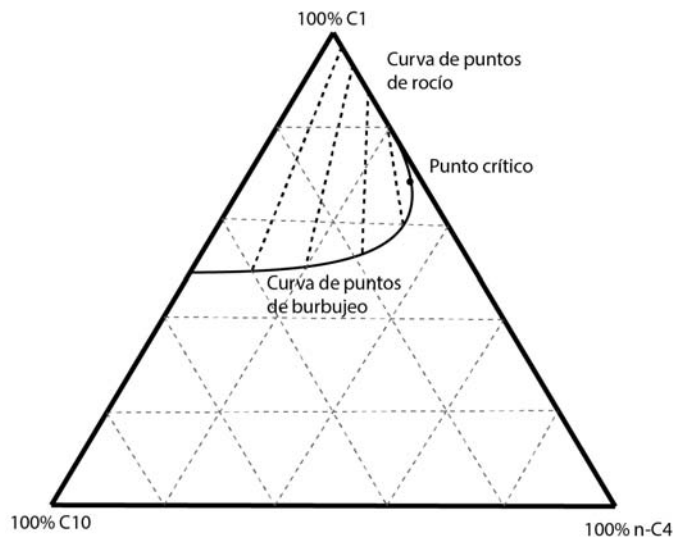


Figura 2.2. Diagrama ternario para un sistema metano/n-butano/decano a 2500 psia y 160 °F (Hutchinson and Braun, 1961).

La **Fig. 2.3** muestra el mismo sistema de tres componentes mostrando el efecto que tiene la presión en la envolvente de fases. Pasar de 2500 a 3250 psia encogerá la envolvente, esto significa también que existe un mayor número de composiciones para esa presión a las cuales sólo existe una fase, o dicho de otra manera, son las composiciones a las cuales el sistema es miscible a la temperatura establecida de 160 °F.

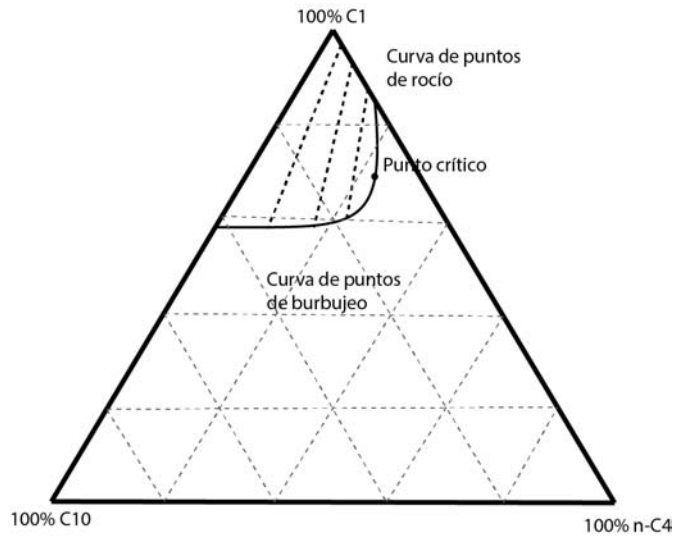


Figura 2.3. Diagrama ternario para un sistema metano/n-butano/decano a 160 °F y diferente presión (Hutchinson and Braun, 1961).

Un gran número de mezclas complejas de hidrocarburos pueden ser representadas mediante diagramas ternarios como el mostrado en la **Fig. 2.4**, una esquina del diagrama tiene agrupados componentes que van del C_2 a C_6 mientras que otra tiene agrupados a los heptanos y más pesados.

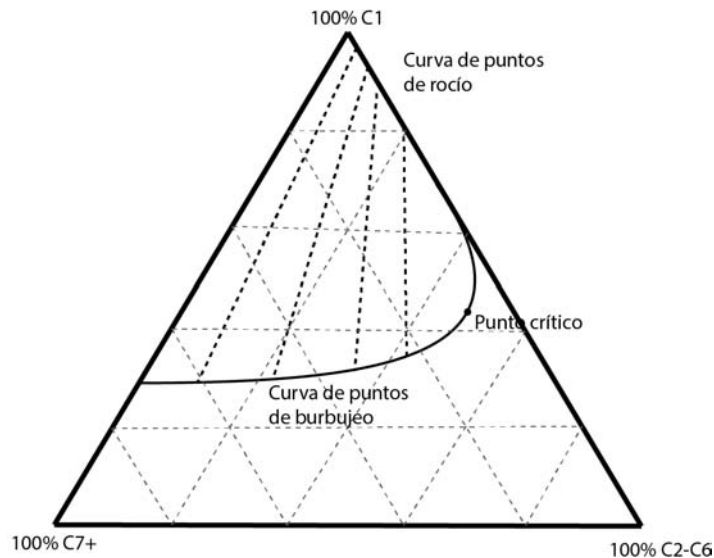


Figura 2.4. Diagrama ternario general (Hutchinson and Braun, 1961).

2.2.1 Miscibilidad al primer contacto (MPC)

La miscibilidad al primer contacto ocurre cuando el fluido inyectado es completamente miscible con el fluido en el yacimiento a sus condiciones de presión y temperatura. Retomando las figuras 2.1, 2.2 y 2.3, la miscibilidad al primer contacto ocurrirá a cualquier composición fuera de la envolvente de fases. El fluido inyectado se mezcla completamente con los fluidos del yacimiento hasta crear un fluido de transición que puede desplazar al fluido original del yacimiento. Los factores que afectan la MPC son la temperatura, presión y composición del fluido inyectado.

La **Fig. 2.5** muestra una región en gris para la cual existe la MPC, para un sistema cuyo gas de inyección es el CO_2 ; la región en gris indica las composiciones a las cuales el fluido es miscible al primer contacto, estas tienen una presión de burbujeo menor que la presión del sistema. La región en color blanco son composiciones que no serán miscibles al primer contacto, pueden ser miscibles por múltiple contacto pero depende de la composición del aceite, la línea punteada separa estas dos regiones.

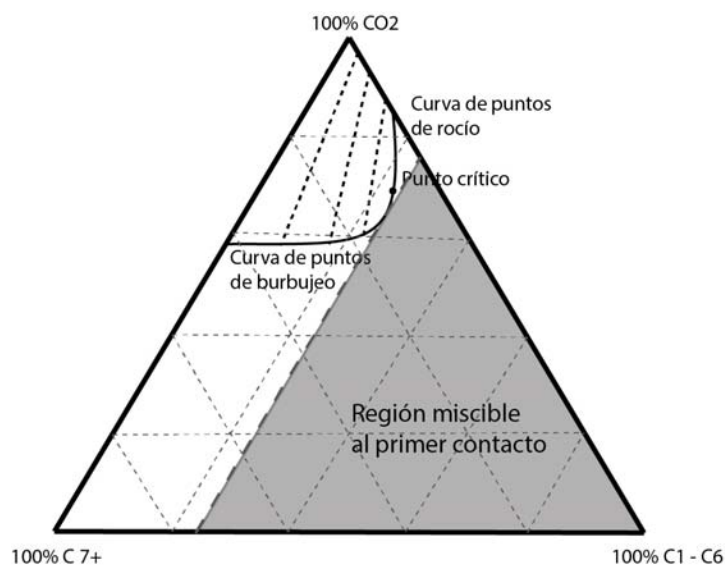


Figura 2.5. Diagrama ternario, en color gris se muestra la región miscible al primer contacto (Ezekwe, 2010).

2.2.1 Miscibilidad por múltiple contacto (MMC)

La miscibilidad por múltiple contacto es el resultado de múltiples contactos entre el fluido del yacimiento, el fluido inyectado y los fluidos generados por la interacción de los mismos. Este procedimiento es fundamental para el desarrollo de este trabajo. Existen dos procesos por medio de los cuales se da la MMC: por vaporización y por condensación.

En el proceso de vaporización, la composición del fluido inyectado es modificado progresivamente mediante la vaporización de componentes intermedios de la mezcla original de hidrocarburos, que van del C_2 al C_6 . Este procedimiento se repite hasta que el fluido modificado se vuelve miscible con el fluido original del yacimiento.

En el proceso de condensación, los componentes hidrocarburos intermedios del fluido de inyección se condensan en el fluido original del yacimiento, generando una mezcla nueva rica en componentes intermedios que se vuelve miscible. Algunos procesos de múltiple contacto involucran la combinación de los procesos de condensación y vaporización, sin embargo esto dependerá de la composición del aceite original, de la temperatura y presión del yacimiento.

2.2.1.1 MMC por vaporización

La **Fig. 2.6** muestra el proceso de miscibilidad por múltiple contacto por vaporización. La mezcla original de fluido está dada por el punto O, y el fluido de inyección es metano puro, representado en la parte superior del diagrama ternario. Una vez que el fluido es inyectado al yacimiento, se mezclará con el aceite original, dando lugar a una nueva composición, la cual se representa en el diagrama ternario por el punto 1, esta mezcla se encuentra en dos fases y ha vaporizado parte de los componentes intermedios de la composición original O. El punto L1 representa la composición de la fase líquida y el punto V1 representa la composición de la fase vapor que se encuentran en equilibrio.

Una vez que ha terminado el primero contacto, el vapor representado por el punto V_1 contactará aceite original de la formación dando lugar a una nueva composición mostrada en el punto 2, la cual está en dos fases. V_2 representa la composición de la

fase vapor y L_2 representa la composición de la fase líquida, en este proceso de miscibilidad por múltiple contacto, la fase vapor seguirá avanzando dentro de la formación y contactará más aceite cuya composición es la original y representada por O. El proceso se repetirá hasta que la composición resultante para ambas fases sea la misma.

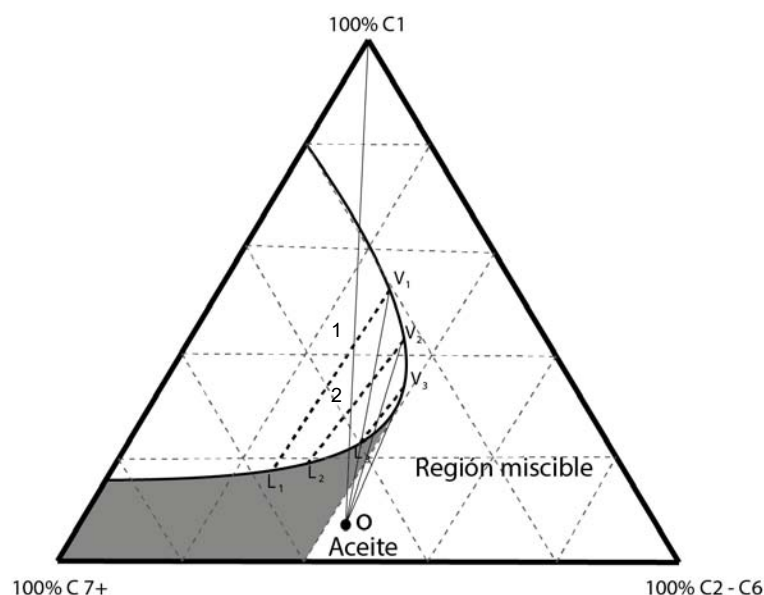


Figura 2.6. Diagrama ternario para el proceso miscible por múltiple contacto (Ezekwe, 2010).

En la región sombreada se muestra una región inmisible. Cualquier composición de aceite que está en este espacio no se volverá miscible, independientemente del número de contactos que tenga con el gas original. Se requiere cambiar la composición del gas para agregar componentes intermedios a la mezcla de fluidos y volverse miscible. O de otra manera, aumentar la presión del sistema a fin de hacer más pequeña la envolvente de fases y con ello aumentar la región miscible.

La presión mínima de miscibilidad (PMM) se define como la presión mínima a la cual la composición del yacimiento se encuentra en el límite de miscibilidad para un sistema en especial. Esta presión representa la presión mínima a la cual se puede alcanzar la miscibilidad por múltiple contacto por vaporización.

2.2.1.2 MMC por condensación

El mecanismo de MMC por condensación se ejemplifica en la **Fig. 2.7**, la cual muestra un diagrama ternario para un aceite con alto contenido de hidrocarburos pesados. A diferencia del mecanismo de vaporización, ahora se pretende condensar componentes intermedios, los cuales actúan como solventes para el aceite. De esta manera las mezclas resultantes se vuelven más ricas en componentes intermedios y con ello se logra la miscibilidad. El punto G representa el fluido inyectado al yacimiento; este fluido no está compuesto solamente por un componente si no por una mezcla de fluidos rica en componentes intermedios, una vez que ha entrado en contacto con el aceite original de la formación, se formará una mezcla de fluidos que se encuentra dentro de la envolvente de fases. La composición de su fase vapor esta dada por el punto V_1 y la composición de la fase líquida está dada por el punto L_1 . Dado que se trata de un proceso por condensación, la nueva fase L_1 entrará en contacto con el fluido de inyección, lo que generará una mezcla con composición en 2, cuya composición a esas condiciones de presión y temperatura se encuentra en dos fases, que a su vez tienen sus composiciones en L_2 y V_2 como se explicó anteriormente. Este proceso se repite hasta que la mezcla resultante es miscible con el fluido de inyección.

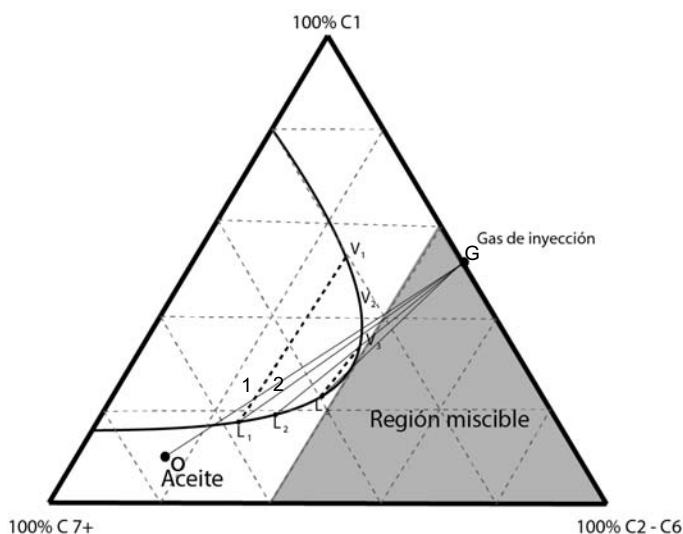


Figura 2.7. Diagrama ternario para un sistema con MMC por condensación (Ezekwe, 2010).

Capítulo 3

Aproximaciones para determinar la presión mínima de miscibilidad (PMM)

Existen dos técnicas principales para determinar la PMM, entre las que se encuentran las técnicas analíticas y los métodos experimentales, las técnicas analíticas están basadas en aproximaciones numéricas y pueden estar divididas en correlaciones empíricas y simuladores composicionales. Las correlaciones empíricas no son más que curvas ajustadas a datos obtenidos de laboratorio, mientras que los simuladores hacen uso de ecuaciones de estado para predecir la presión mínima de miscibilidad a partir de las composiciones del gas de inyección y el fluido del yacimiento. Dentro de la simulación existen los métodos de líneas de equilibrio, simulación de desplazamiento en tubo delgado y celdas de mezclado.

Dentro de los métodos experimentales, los más usados son los de desplazamiento en tubo delgado y burbuja ascendente.

3.1. Determinación de la (PMM) mediante técnicas analíticas

En este apartado están los métodos computacionales que no involucran experimentos de laboratorio, los primeros métodos a describir son las correlaciones.

3.1.2 Correlaciones empíricas

Las correlaciones empíricas son ecuaciones generadas a partir de datos experimentales o datos calculados a partir de simuladores composicionales. Las correlaciones proveen estimados rápidos de la PMM, los cuales pueden ser usados para seleccionar y evaluar diferentes gases de inyección. Sin embargo, hay que considerar que muchos de estos resultados son sólo aproximaciones y pueden tener grandes errores si no se consideran los límites sobre los cuales fue propuesta cada correlación. Los resultados obtenidos de correlaciones no reemplazan los datos derivados de simuladores composicionales o experimentos de laboratorio. Las

correlaciones numéricas pueden ser clasificadas de acuerdo al tipo de gas de inyección.

3.1.2.1 Correlaciones para determinar la PMM a partir de la inyección de CO₂ puro

Múltiples correlaciones han sido publicadas en la literatura para determinar la PMM para sistemas de CO₂ – Aceite puro, algunas de estas correlaciones son las propuestas por Glaso (1985), Emera & Sarma (2005) y Yuan (2005). Estos autores correlacionaron la PMM como una función del peso molecular de los heptanos y más pesados (C₇₊), la fracción mol de los componentes intermedios y la temperatura del yacimiento.

Correlación de Glaso (1985)

Para composiciones donde (C₂-C₆)>18%

$$MMP_{pure} = 810 - 3.404M_{C_{7+}} + T(1.7 \times 10^{-9})M_{C_{7+}}^{3.73} e^{786.8M_{C_{7+}}^{-1.058}} \dots\dots\dots (3.1)$$

Para composiciones donde (C₂-C₆)<18%

$$MMP_{pure} = 2947 - 3.404M_{C_{7+}} + T(1.7 \times 10^{-9})M_{C_{7+}}^{3.73} e^{786.8M_{C_{7+}}^{-1.058}} - 121.2C_{2-6}, \dots\dots\dots (3.1)$$

donde:

MMP es la presión mínima de miscibilidad para inyección de CO₂ puro en *psia*

M_{C7+} es el peso molecular de los Heptanos y más pesados *lb/mol*

T es la temperatura de yacimiento en *°F*

C₂₋₆ es el porcentaje mol de los componentes intermedios.

Para un rango de presión de 900 a 4000 psia, la correlación de Glaso (1985) tiene una desviación media del 4.41% respecto a datos reportados en la literatura.

Correlación de Emera (2005)

La correlación de Emera (2005) para la inyección de CO_2 puro esta representado por la expresión 3.3:

$$MMP_{pure} = 5.0093 \times 10^{-5} \times (1.8T + 32)^{1.164} \times M_{C5+}^{1.2785} \times \left(\frac{C_{C_2+N_2}}{C_{C_2-4+H_2S+CO_2}} \right)^{0.1073}, \quad \dots \quad (3.3)$$

cuando la presión mínima de miscibilidad es menor que la presión de burbujeo, entonces la $MMP_{puro} = p_b$. De la Ec. 3.3 se tiene:

MMP es la presión mínima de miscibilidad para inyección de CO_2 puro en

M_{C5+} es el peso molecular de los pentanos y más pesados lb/mol

$C_{C_1+N_2}$ es el porcentaje mol de los componentes volátiles

C_{C_2-6} es el porcentaje mol de los componentes intermedios

$C_{C_2-4+H_2S+CO_2}$ es el porcentaje mol de los componentes intermedios

Correlación de Yuan (2005)

Esta correlación está basada en cálculos analíticos para la determinación de la PMM y está dada por la Ec. 3.4:

$$MMP_{pure} = a_1 + a_2 M_{C7+} + a_3 P_{C_2-6} + \left(a_4 + a_5 M_{C7+} + a_6 \frac{P_{C_2-6}}{M_{C7+}^2} \right) T + \left(a_7 + a_8 M_{C7+} + a_9 M_{C7+}^2 + a_{10} P_{C_2-6} \right) T^2, \quad \dots \quad (3.4)$$

donde los coeficientes para la Ec. 3.4 son: $a_1 = -1.4365E + 03$; $a_2 = 0.6612E + 01$; $a_3 = -4.4979E + 01$; $a_4 = 0.2139E + 01$; $a_5 = 1.1667E - 01$; $a_6 = 8.1661E + 03$; $a_7 = -1.2258E - 01$; $a_8 = -1.2883E - 03$; $a_9 = -4.0152E - 06$; $a_{10} = -9.2577E - 04$

donde:

$P_{C_{2-6}}$ es el porcentaje mol de los componentes intermedios.

La correlación de Yan tiene la ventaja de que puede ser aplicada para un mayor número de temperaturas, que van desde los 71 a los 300 °F.

Así como las correlaciones presentadas con anterioridad para la inyección de CO₂ puro, también se tienen correlaciones donde se considera que el CO₂ posee impurezas, tales como SO_x, N₂ y O₂.

Correlación de Firoozabadi y Azis (1986)

Firoozabadi y Azis (1986) encontraron dos parámetros en la determinación de la *PMM*, entre los que se encuentran la cantidad de componentes intermedios en el aceite y la temperatura del yacimiento. La Ec. 3.5 muestra esta correlación:

$$P_{mm} = 9433 - 188 \times 10^3 \left(\frac{C_2 - C_5}{M_{C7+} T^{0.25}} \right) + 1430 \times 10^3 \left(\frac{C_2 - C_5}{M_{C7+} T^{0.25}} \right), \dots \dots \dots (3.5)$$

donde:

P_{mm} es la presión mínima de miscibilidad en *psia*

T es la temperatura, en °F

$C_2 - C_5$ es la fracción mol de componentes intermedios

M_{C7+} es el peso molecular de los heptanos y más pesados *lb/mol*

Correlación de Sebastian (1985)

Sebastian (1985) publicó una correlación para corregir la presencia de otros componentes en los gases de inyección, su ecuación está en función de la temperatura pseudocrítica del gas de inyección y está dada por la Ec. 3.7:

$$\frac{PMM_{impuro}}{PMM_{puro}} = 1.0 - 2.13 \times 10^{-2} (T_{CM} - 304.2) + 2.51 \times 10^{-4} (T_{CM} - 304.2)^2 - 2.35 \times 10^{-7} (T_{CM} - 304.2)^3 \dots \dots \dots (3.7)$$

donde:

PMM es la presión mínima de miscibilidad en psi

T_{cM} es la temperatura crítica de la mezcla, en K calculada como: $T_{cM} = \sum_{i=1}^N x_i T_{ci}$

x_i es la fracción mol del componente i en la mezcla

3.1.2 Simuladores composicionales

Los modelos composicionales pueden ser usados para: la predicción del comportamiento del yacimiento, para evaluar la consistencia de datos PVT, proveer información para el diseño de las instalaciones de superficiales, flujo multifásico en tuberías y equilibrio líquido vapor para determinar las cantidades resultantes de una fase líquida o vapor.

En un simulador composicional, el gas y el aceite son representados como componentes hidrocarburos y el agua es presentado como una fase. Este tipo de simuladores son usados para la simulación de aceite volátil, gas y condensado y durante procesos de inyección de gas miscible.

3.2 Determinación de la PMM mediante métodos experimentales

Los experimentos descritos en este apartado tienen como objetivo principal la medición directa de la PMM o del enriquecimiento de la fase aceite. También pueden proveer información sobre la vaporización del aceite por la inyección de gas y datos para el ajuste de modelos de comportamiento de fases usados en simuladores.

3.2.1 Tubo delgado

El tubo delgado es un modelo de una dimensión para un yacimiento, el cual consiste en un tubo empacado con arena o esferas de vidrio con una longitud que va de los 5 a los 40 m.

El tubo es saturado inicialmente con aceite a una presión más alta que la presión de burbujeo y se mantiene a una temperatura de yacimiento. El aceite comenzará a ser desplazado mediante la inyección de gas a un gasto constante, manteniendo la presión de entrada constante mediante un regulador de presión. El fluido a la salida

del tubo delgado es flasheado a condiciones estándar y se mide el gasto recuperado, la densidad y la composición a la salida.

Las condiciones de miscibilidad son determinadas al conducir el desplazamiento a diferentes presiones, midiendo la composición del gas o monitoreando la recuperación de aceite. También mediante la observación del fluido a la salida donde existirá un cambio gradual de color. Un tubo ideal debería proveer un flujo unidimensional en el cual se desplaza aceite con gas, sin embargo no representa el proceso en un yacimiento real, puesto que existen otros factores como el efecto gravitacional, la heterogeneidad del medio y la diferencia de viscosidades tendrán un fuerte efecto en la recuperación y éxito de un esquema de inyección de gas. Un aspecto importante de este estudio experimental es el diámetro del tubo, pues debe de ser lo suficientemente pequeño para evitar zonas de flujo preferencial.

El proceso de desplazamiento es usualmente terminado una vez que se ha inyectado 1.2 veces el volumen poroso de gas. En la **Fig. 3.1** se muestra un gráfico de la recuperación de aceite en un experimento de tubo delgado. Al ir aumentando la presión se va obteniendo un factor de recuperación diferente; esto se debe a que al no ser completamente miscibles, parte del gas no se disolverá y se moverá como una fase diferente con una movilidad más alta que aquella del aceite. Al aumentar la presión se alcanzará la presión mínima de miscibilidad y para este punto se habrá alcanzado una recuperación de al menos un 90%.

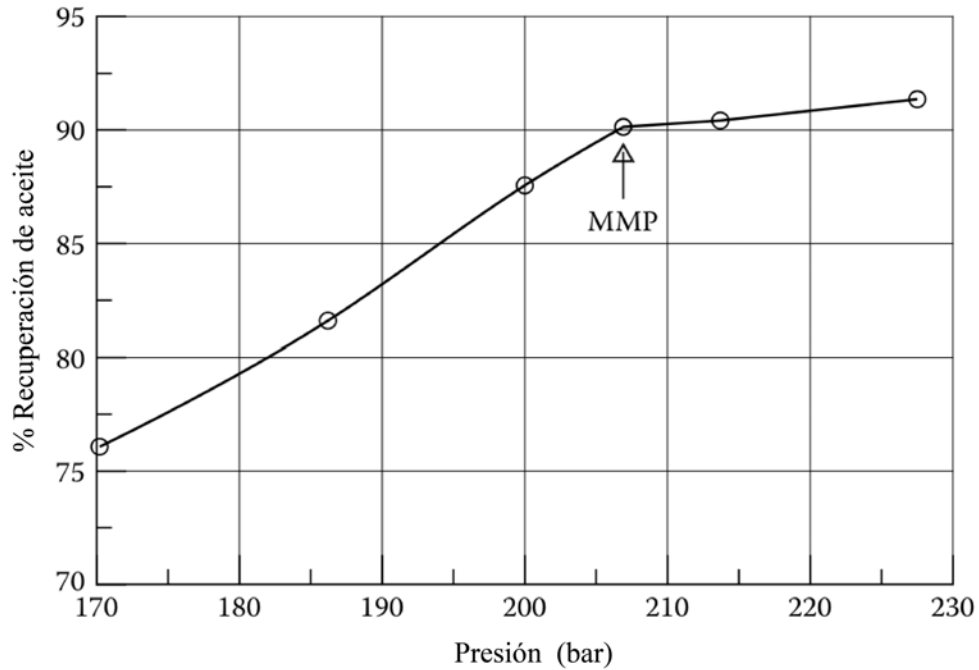


Figura 3.1. Comportamiento de la la recuperación hasta obtener la presión mínima de miscibilidad (Pedersen, 2007)

3.2.2 Burbuja ascendente

El método de burbuja ascendente consume menos tiempo que el experimento de tubo delgado, un esquema de este experimento se muestra en la **Fig. 3.2**, consiste de una celda que permite la observación visual. En la parte más baja de la celda se introduce una burbuja de gas; esta burbuja se desplazará verticalmente alcanzando el equilibrio con el aceite o volviéndose miscible en él. Una serie de pruebas se realizan a diferentes presiones y la forma de las burbujas son observadas mientras se elevan en la columna.

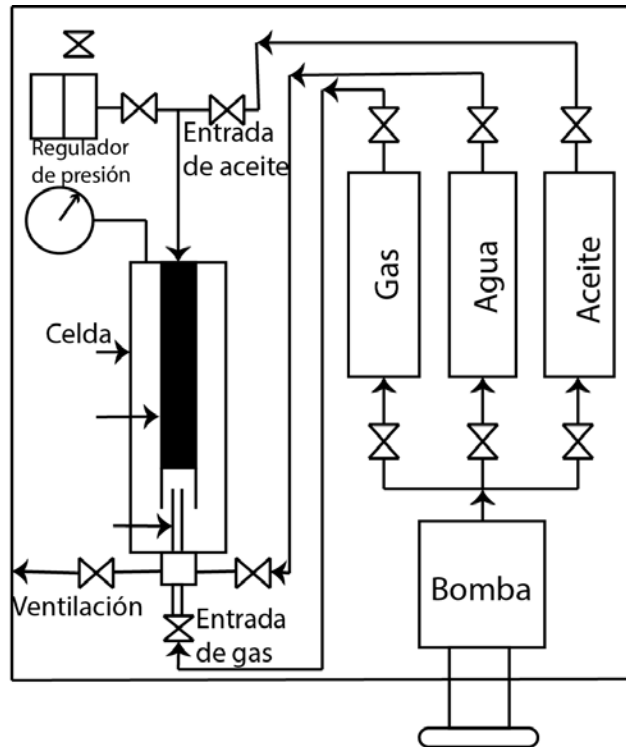


Figura 3.2 Esquema del instrumento utilizado para determinar la PMM por burbuja ascendente (Pedersen, 2007).

Por debajo de la PMM la burbuja mantendrá su forma esférica pero se reducirá en tamaño debido a que parte del gas se solubilizará dentro del aceite. Por arriba de la PMM la burbuja formará una “cola” donde se podrá observar la desaparición de la interfase en la parte más baja de la burbuja. Muy por arriba de la PMM se observará que la burbuja asciende y se dispersa rápidamente en el aceite. Si una burbuja de gas no alcanza la miscibilidad desaparecerá dentro del aceite bajosaturado pero no se dispersará.

Este experimento es adecuado para representar el proceso de vaporización descrito anteriormente, en el cual el gas de inyección se enriquece en cada contacto con el aceite.

3.2.3 Comportamiento de fases

En el apartado 3.1.2 de correlaciones numéricas se mencionó el uso de correlaciones numéricas para estimar la presión mínima de miscibilidad. Se menciona que cuando la PMM es menor que la presión de burbujeo del sistema, entonces es la P_b la que se debe tomar como la PMM. En la **Fig. 3.3** se muestran los puntos de burbujeo para dos sistemas, el primero en color azul es la composición original de aceite, para este sistema se cumple:

$$z_i n_t = x_i n_L + y_i n_V, \dots\dots\dots(3.8) (2.5)$$

dado que los experimentos se comienzan a presiones mayores que la presión de burbujeo se cumple que $z_i = x_i$, si se han agregado n_V moles de CO_2 entonces el sistema se describirá por la Ec. 3.8:

$$z_i (n_t + n_{CO_2}) = x_i n_L + y_{CO_2} n_{CO_2}, \dots\dots\dots(3.9) (2.5)$$

y despejando a la Ec. 3.8 para obtener la nueva composición:

$$z_i = x_i \frac{n_L}{(n_t + n_{CO_2})} + y_{CO_2} \frac{n_{CO_2}}{(n_t + n_{CO_2})}. \dots\dots\dots(3.10)(2.5)$$

La envolvente de fases resultante para 3.10 es la mostrada en color rojo de la Fig. 3.3 en un proceso de vaporización. La curva en color rojo mostraría el resultado del primer contacto con el gas de inyección. A una temperatura fija, y la presión original del sistema, se puede observar que los fluidos no son miscibles puesto que aún existen dos fases. Conforme se aumenta la presión se alcanza la miscibilidad al alcanzar la presión de burbujeo del nuevo sistema.

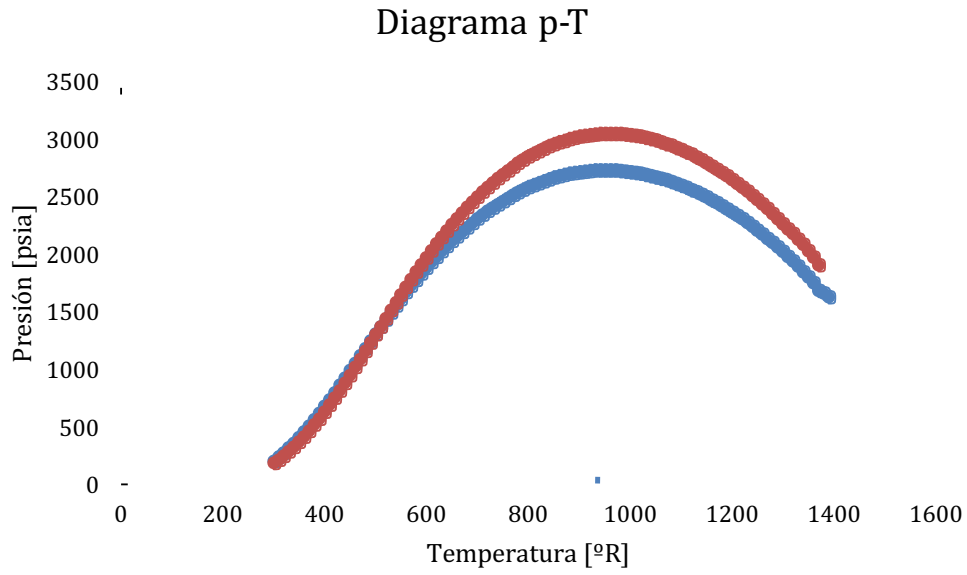


Figura 3.3 Puntos de burbujeo para un sistema sin CO_2 (azul) y con CO_2 (rojo).

El proceso descrito anteriormente es utilizado para determinar la miscibilidad, una vez que el fluido estabilizado es contactado un número n de veces con vapor enriquecido, como es mostrado en la **Fig. 3.4**, el gas se va enriqueciendo con componentes intermedios y se vuelve más afín al aceite, lo que provoca que las envolventes de fase no cambien hasta que se alcance la PMM.

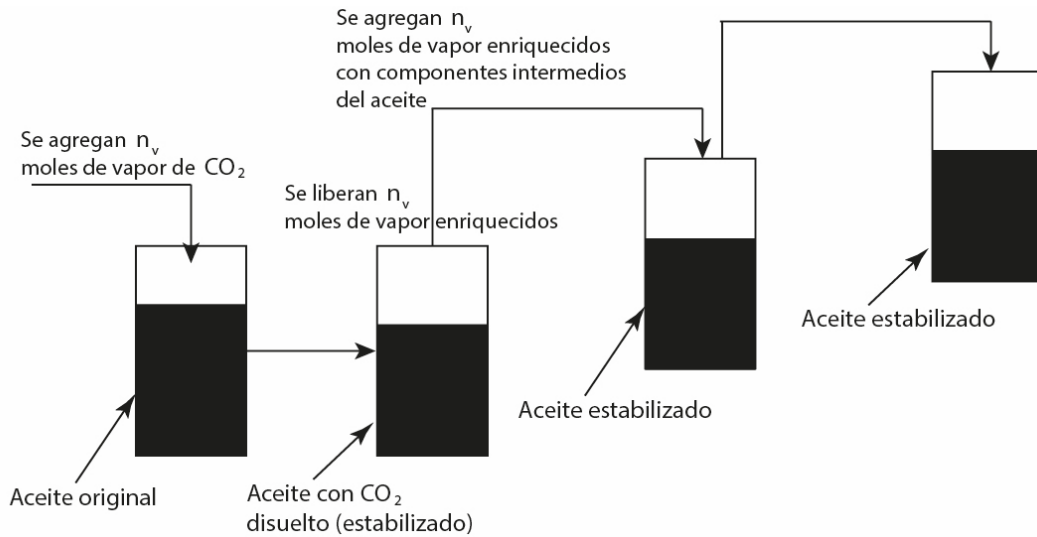


Figura 3.4 Esquema del experimento por vaporización simulado

3.2.4 Microfluídica

En comparación con otros métodos, de acuerdo a Nguyen (2015) la microfluídica es un proceso experimental más rápido y está libre de errores humanos. Para realizar este experimento se dispone de un chip fabricado en una mezcla de silicón y vidrio que puede soportar altas presiones y temperaturas, lo suficiente para las aplicaciones de recuperación mejorada. El diseño de este chip consiste en una intersección en forma de T con un canal principal de $250\ \mu\text{m}$ y un canal de entrada para el CO_2 de $50\ \mu\text{m}$. La configuración permite la inyección a alta presión. El canal principal es llenado con aceite a la presión de burbujeo y subsecuentemente se inyecta CO_2 y se va incrementando la presión mientras se monitorea la fluorescencia.

En la **Fig. 3.5** se muestra el comportamiento del flujo al cambiar la presión dentro del sistema. En color verde se muestra la fase aceite y en color negro un volumen inyectado de CO_2 . De la misma manera que en el experimento de burbuja ascendente, por debajo de la PMM se puede observar cada una de las fases bien delimitadas, a la PMM se puede observar que la fase desaparece gradualmente y por arriba de la PMM, ya no existe la interfase.

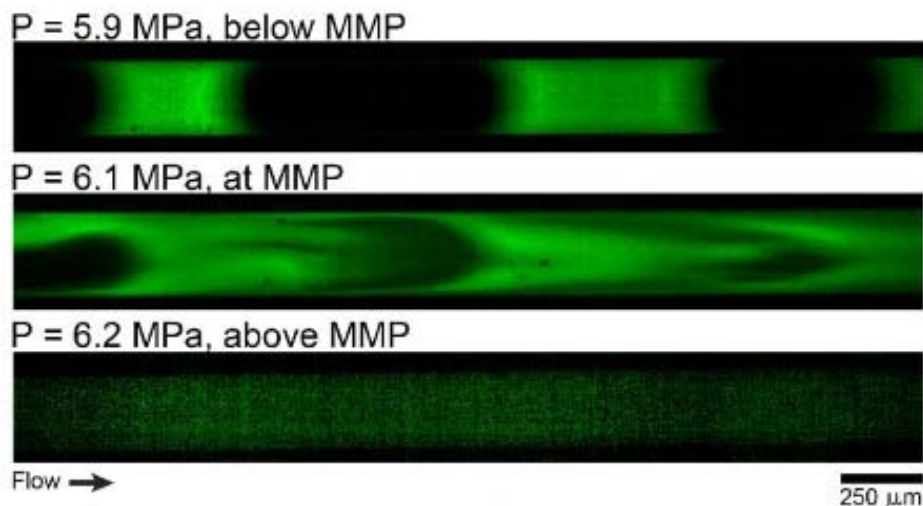


Figura 3.5 Experimento mediante microfluídica observando la fluorescencia de las fases presentes (Nguyen et al, 2015)

Capítulo 4

Desarrollo del algoritmo

La metodología para la determinación de la presión mínima de miscibilidad por múltiple contacto involucra los siguientes aspectos fundamentales:

1. Cálculo para el comportamiento de fases
 - a. Ajuste de datos de laboratorio
 - b. Validación
2. Agrupamiento de heptanos y más pesados
 - a. Distribución gamma de 3 parámetros de Whitson
 - b. Propuestas de agrupamiento
3. Simulación de experimentos PVT
 - a. CCE,CVD/DEL, SEP
4. Determinación de presiones mínimas de miscibilidad
5. Desarrollo de una correlación numérica

4.1 Cálculos para el comportamiento de fases

La construcción de la envolvente de fases $p - T$ de una mezcla de hidrocarburos puede lograrse mediante la realización de una serie de experimentos PVT, o bien con la solución de una Ecuación de Estado Cúbica, EDEC, mismas que se discuten en el apéndice A. A continuación se muestran algunas metodologías empleadas en los cálculos de equilibrio.

4.1.1 Metodología de Michelsen (1979)

Michelsen (1979) propone realizar una combinación lineal de las ecuaciones de Rachford-Rice y de las siguientes restricciones que deben satisfacerse a condiciones de equilibrio:

$$f_i^v - f_i^l = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad \dots \quad (4.1)$$

$$\sum_{i=1}^n (y_i - x_i) = 0, \quad \dots \quad (4.2)$$

$$\frac{y_i}{z_i} - \frac{K_i}{1 + (K_i - 1)F} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad \dots \quad (4.3)$$

$$\frac{x_i}{z_i} - \frac{1}{1 + (K_i - 1)F} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad \dots \quad (4.4)$$

donde F es el número de moles de la fase vapor. De esta manera se reduce a un conjunto de $n + 1$ ecuaciones con $n + 2$ variables, en términos de un vector de variables dependientes (α), cuya solución describe un punto de la envolvente y un vector de especificaciones (β) como:

$$g_i(\alpha, \beta) = f_i^v(\alpha, \beta) - f_i^l(\alpha, \beta) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad \dots \quad (4.5)$$

$$g_{n+1}(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^n (y_i(\alpha, \beta) - x_i(\alpha, \beta)) = 0, \quad \dots \quad (4.6)$$

y para la ecuación $n + 2$ se tiene que:

$$g_{n+2}(\alpha, \beta) = \alpha_k - S, \quad \dots \quad (4.7)$$

de tal manera que con la solución de las $n + 2$ ecuaciones se obtiene:

$$g(\alpha, \beta, S) = 0. \quad \dots \quad (4.8)$$

Los vectores α y β se definen como:

$$\alpha = (K_1, K_2, \dots, K_n, T, P), \quad \dots \quad (4.9)$$

$$\beta = (z_1, z_2, \dots, z_n, F). \quad \dots \quad (4.10)$$

De esta manera al iterar mediante el método de Newton-Raphson, puede obtenerse un valor de α^{m+1} con un estimado de α^m como:

$$J(m) \Delta\alpha + g^m = 0, \quad \dots\dots\dots (4.11)$$

$$\alpha^{m+1} = \alpha^m + \Delta\alpha, \quad \dots\dots\dots (4.12)$$

donde J es la matriz Jacobiana de elementos $J_{ij} = \partial g_i / \partial \alpha_j$ en α^m . La efectividad de la aproximación depende de:

- La selección de la variable de especificación.
- La calidad de la estimación inicial α^0 .

El proceso iterativo en los pasos subsecuentes es ayudado por polinomios para extrapolar una nueva aproximación. Para favorecer la convergencia de los cálculos, la variable de especificación es seleccionada para cada proceso de iteración como aquel elemento de α que muestra el mayor promedio de cambio.

Cuando $F = 0$ la envolvente de fase es construida mediante el incremento de P en el lado de puntos de burbuja hasta llegar al punto crítico y decreciendo en el lado de la curva para puntos de rocío. Cuando $F = 1$ se realiza el inverso al procedimiento cuando $F = 0$ y para $F = 0.5$ las curvas tanto de rocío como de burbujeo son idénticas y el punto crítico coincide con la máxima presión y temperatura.

4.1.2 Metodología de Ziervogel y Poling (1982)

Su metodología permite la construcción de una envolvente de fase para hidrocarburos multi-componentes, además de determinar la presión máxima y los puntos críticos. Los puntos de burbuja y de rocío son calculados mediante pequeños pasos alrededor de la envolvente en pequeños incrementos donde se selecciona T o p para la iteración.

Para el desarrollo de la envolvente de fases, la porción de la curva perteneciente a los puntos de burbuja es la primera en generarse a partir de bajas presiones hasta el punto crítico. Posteriormente la porción de puntos de rocío es generada.

El proceso se inicia con la selección de una variable ya sea T o P para convertirse en una variable de iteración. Este proceso continúa hasta que se alcanza el punto crítico o hasta que el parámetro de iteración debe de ser cambiado. El primer punto de burbujeo se obtiene a una presión o temperatura suficientemente baja para que la convergencia se obtenga fácilmente. El resultado del primer cálculo es el usado para los próximos cálculos. Ambos cálculos se realizan con el método de Newton como:

$$\theta^{m+1} = \theta^m - f/f', \quad \dots\dots\dots (4.13)$$

donde θ es la variable de iteración, que puede ser T o p . Así, para los puntos de burbuja se tiene:

$$f = \sum x_i k_i - 1, \quad \dots\dots\dots (4.14)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = - \sum x_i \left(\frac{\partial K_i}{\partial \theta} \right) m, \quad \dots\dots\dots (4.15)$$

mientras que para los puntos de rocío:

$$f = \sum \frac{y_i}{K_i - 1}, \quad \dots\dots\dots (4.16)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = - \sum \frac{y_i}{K_i^2} \left(\frac{\partial K_i}{\partial \theta} \right). \quad \dots\dots\dots (4.17)$$

El éxito de cada proceso de iteración depende de la determinación correcta de la variable dependiente (p o T), misma que se obtiene mediante la pendiente adimensional (β) como:

$$\beta = \frac{\partial(\ln P)}{\partial(\ln T)}, \quad \dots\dots\dots (4.18)$$

donde si $\beta < 2$, θ es p y si $\beta > 20$ θ es T . Cuando β se encuentra entre 2 y 20 la convergencia puede obtenerse independientemente de que la variable a iterar sea T o p .

La construcción de la envolvente de fases identifica la cricondenterma, la cricondenbara y el punto crítico. Estos puntos pueden ser determinados mediante

interpolación o mediante la repetición del cálculo con pequeños incrementos de la variable de iteración.

4.1.3 Inicialización del problema

Al realizar cálculos flash en sistemas de hidrocarburos, es necesario contar con valores iniciales de la presión, temperatura y las constantes de equilibrio de cada componente ($K_i = y_i/x_i$). En la práctica la mayoría de las formulaciones utilizadas para estimar los valores iniciales de los parámetros requeridos se basan en la ecuación de Edmister para componentes puros la cual se define como:

$$\log\left(\frac{p_i^{sat}}{p_{c_i}}\right) = \frac{7}{3}(1 + \omega_i)\left(1 - \frac{1}{T_{r_i}}\right), \quad \dots\dots\dots (4.19)$$

y una de las más populares es la propuesta por Wilson:

$$K_i = \frac{p_{c_i}}{p} \exp\left[5.37(1 + \omega_i)\left(1 - \frac{T_{c_i}}{T}\right)\right]. \quad \dots\dots\dots (4.20)$$

El uso de estas correlaciones, que no consideran la composición de la mezcla, pierde precisión conforme aumentan la presión y temperatura.

En la **Fig. 4.1** se muestra el diagrama de flujo a seguir para actualizar las constantes de equilibrio.

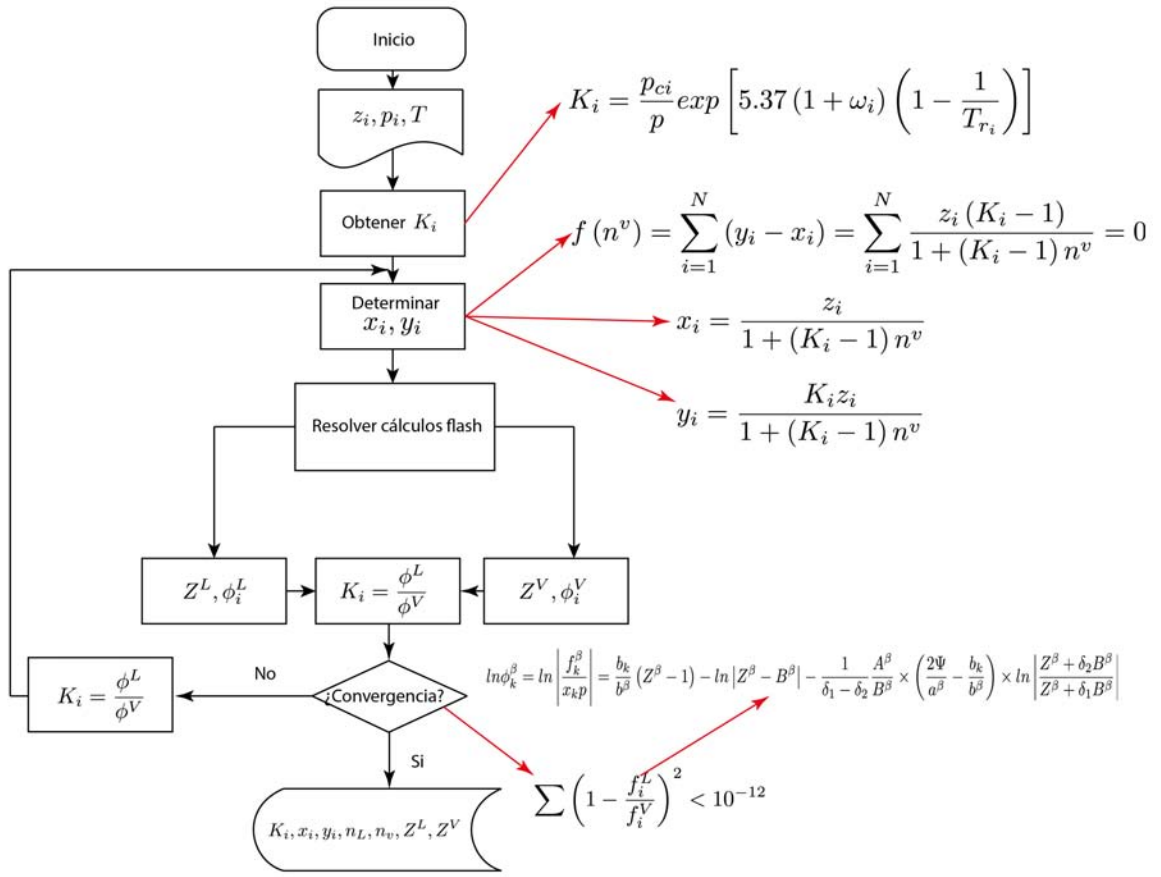


Figura 4.1 Diagrama de flujo para actualizar las constantes de equilibrio.

4.1.4 Determinación de las fronteras del punto de burbuja y rocío

Para estimar los puntos de saturación puede seleccionarse la presión o la temperatura como variable independiente. Por ejemplo, si la presión es seleccionada durante la construcción de la curva de rocío, la temperatura se fija arbitrariamente, y debe cumplirse la siguiente igualdad:

$$\sum_i^n \frac{z_i}{K_i} = 1, \dots \dots \dots (4.21)$$

o bien, utilizando la Ec. 4.20 puede estimarse la presión de rocío (p_d) como:

$$p_d = \frac{1}{\sum_i^n \frac{z_i}{p_{c_i} \exp \left[5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{c_i}}{T} \right) \right]}} \quad \dots \quad (4.22)$$

En forma similar, cuando la presión es seleccionada para la curva de burbuja y la temperatura es fijada, se cumple la siguiente igualdad:

$$\sum_i^n z_i K_i = 1, \quad \dots \quad (4.23)$$

y la presión de burbuja (p_b) se estima como:

$$p_b = \sum_i^n z_i p_{c_i} \exp \left[5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{c_i}}{T} \right) \right]. \quad \dots \quad (4.24)$$

4.1.5 Estimación de los valores de las constantes de equilibrio

Cuando los valores de las constantes de equilibrio obtenidas por correlaciones son usados en algoritmos de sustitución sucesiva, estos tienden a auto-corregirse rápidamente; pero cuando el algoritmo se basa en un esquema numérico de orden superior (Newton-Raphson, Broyden Powell, etc.), entonces los cálculos pueden ser severamente afectados por las malas estimaciones.

En los sistemas de aceite negro (más de 25% de su composición es C_{7+}), la inicialización del problema no suele presentar grandes dificultades, pues los resultados entre las mediciones y las correlaciones no difieren substancialmente a bajas presiones (McCain, 1990). Por otro lado, los sistemas de aceite volátil y de líquidos condensados requieren un análisis más riguroso. En estos casos se recomienda el uso de valores obtenidos de la solución de una EDEC para el proceso (Barrufet, 1996).

Algunos problemas asociados a una mala inicialización de los constantes de equilibrio son la obtención de soluciones triviales y composiciones negativas durante

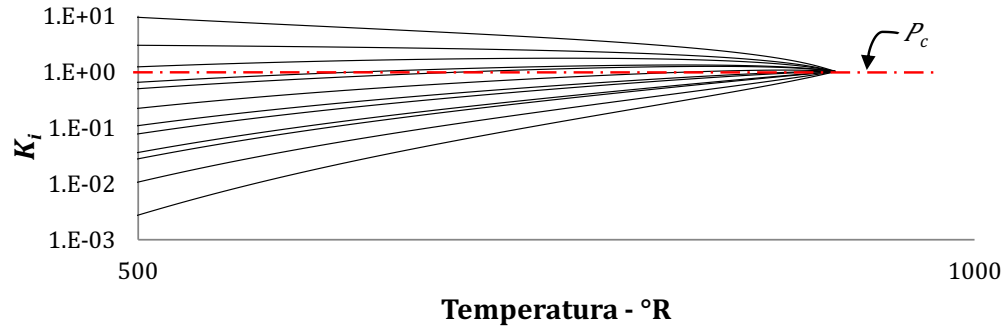
las etapas iniciales; así como resultados irreales, que por ende resultan inadecuados para los análisis requeridos.

4.1.6 Convergencia en las vecindades del punto crítico

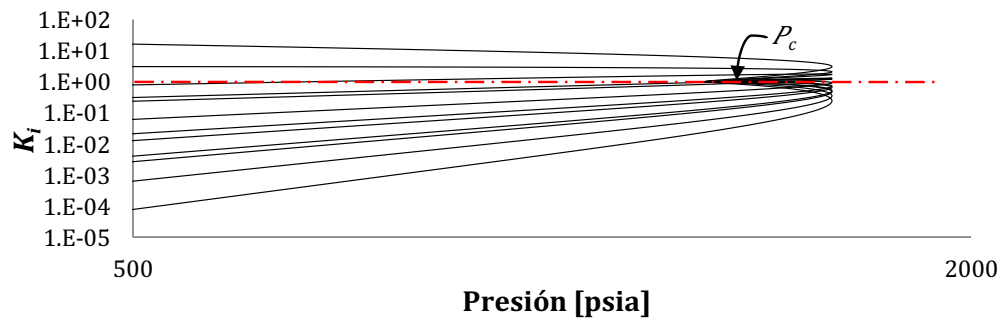
En su mayoría, las predicciones realizadas por las EDEC's en las regiones críticas tienden a complicarse por la dificultad para evitar la solución trivial del sistema. En general, durante los cálculos flash pueden tenerse dos tipos de soluciones que satisfagan la Ec. 4.2:

1. Cuando la composición de las fases es distinta, permitiendo una representación realista del sistema.
2. Cuando la composición de las fases es idéntica e igual a la composición global, es decir $x_i = y_i = z_i$. Esta condición se denomina "solución trivial".

Como resultado de una solución trivial, los valores de las constantes de equilibrio son siempre la unidad. No obstante, los valores de K_i únicamente pueden converger a uno en el punto crítico como se muestra en las figuras **Figs. 4.2 y 4.3**, ya que únicamente a esas condiciones las propiedades intensivas de la materia son idénticas para ambas fases y las curvas de burbuja y rocío convergen.

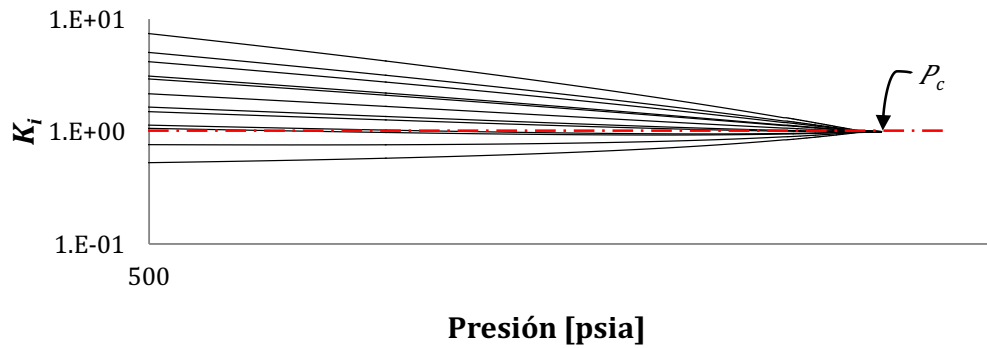


a.

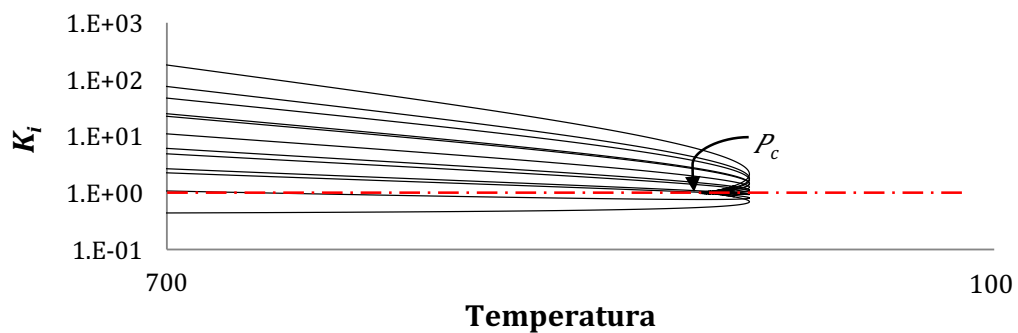


b.

Figura 4.2 Comportamiento de las constantes de equilibrio para una mezcla de hidrocarburos a través de la curva de burbuja (Gallardo et al., 2013).



a.



b.

Figura 4.3. Comportamiento de las constantes de equilibrio para una mezcla de hidrocarburos a través de la curva de rocío (Gallardo et al., 2013).

La construcción de una envolvente de fases involucra una serie de cálculos iterativos para determinar las condiciones termodinámicas a las que se presenta una cantidad infinitesimal de una fase emergente, por ejemplo la presión y temperatura a la que se presenta la primera burbuja de gas o la primera gota de condensado. Este proceso requiere conocer la composición de la mezcla ya sea molar (z_1, z_2, \dots, z_n) o másica (w_1, w_2, \dots, w_n), así como el peso molecular, la temperatura y presión críticas, y el factor acéntrico de sus componentes.

Las condiciones de equilibrio termodinámico se obtienen mediante un proceso iterativo que depende de las fugacidades de cada uno de los componentes. Éstas pueden expresarse en términos de las constantes de equilibrio, por lo que el proceso puede resolverse con su obtención.

El diagrama de flujo a seguir para la construcción de los puntos de burbujeo o de rocío se muestra en la **Fig 4.4** donde se muestran todos los puntos esenciales en esta determinación. La ecuación de estado empleada para este trabajo es la propuesta por Peng & Robinson (1976).

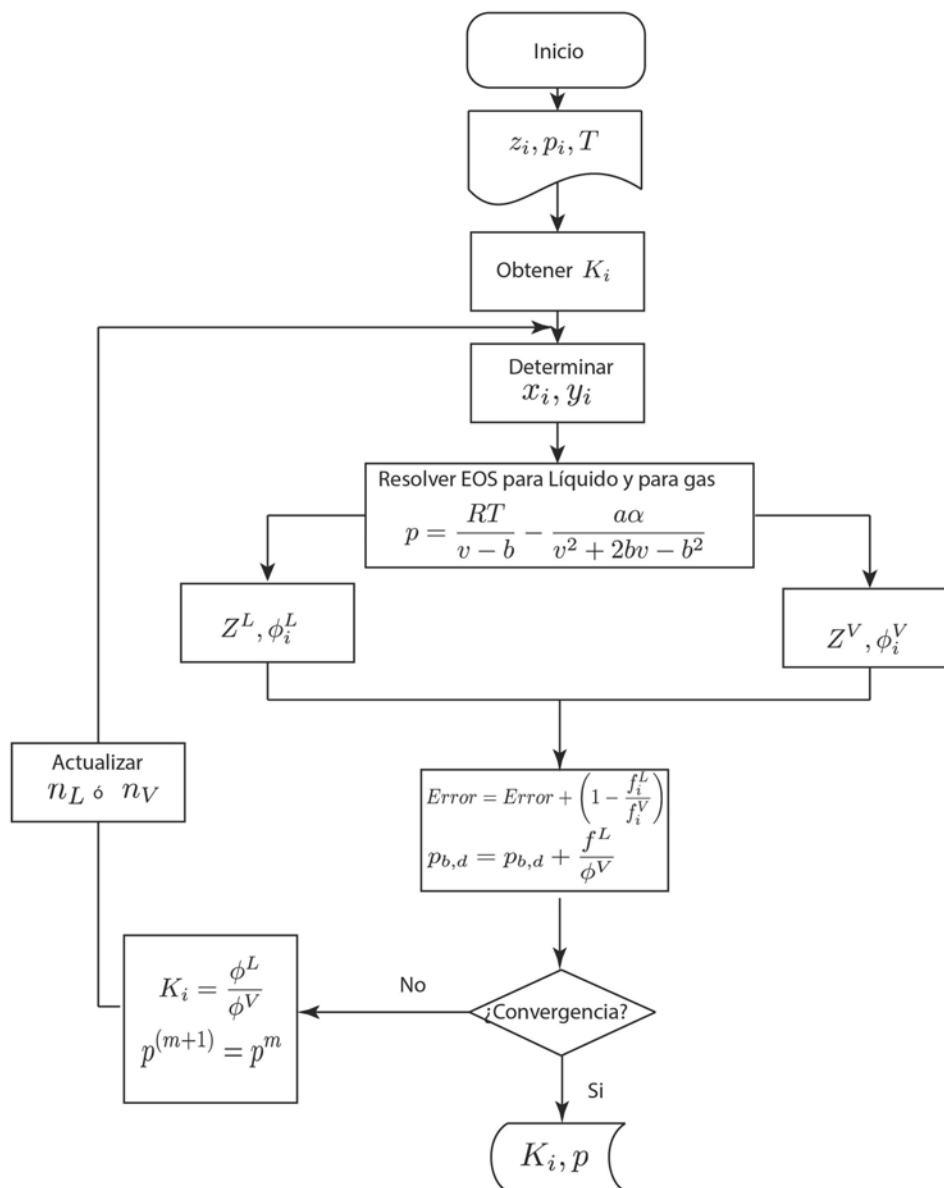


Figura 4.4. Diagrama de flujo para el cálculo de las presiones de burbujeo y de rocío.

4.2 Esquemas de agrupamiento para los heptanos y más pesados

El uso de ecuaciones de estado para predecir las propiedades de una mezcla requiere del conocimiento de los parámetros críticos y acéntricos de los constituyentes, para lo que se requiere una regla de mezclado apropiada.

Los fluidos del yacimiento contienen una gran cantidad de especies que son sumamente difíciles de cuantificar y caracterizar en forma exacta. Por ejemplo, mediante análisis cromatográficos puede identificarse a los componentes más ligeros como: N_2 , CO_2 , H_2S , C_1 , C_2 y a los intermedios (; pero aun cuando se realice una separación apropiada, las propiedades de los compuestos C_{20} y más pesados no pueden ser totalmente caracterizados.

Modelar el comportamiento de fases de un sistema de hidrocarburos requiere representar a la fracción pesada como una agrupación o “pseudo-componente” (por ejemplo el C_{7+}), del que se reportan las mediciones de su peso molecular ($M_{C_{7+}}$) y densidad relativa ($\gamma_{C_{7+}}$), el cual generalmente se compone de parafinas (P), naftenos (N) y aromáticos (A). El proceso utilizado para caracterizar a la fracción pesada consiste en tres pasos (Whitson, 1983):

1. Dividir a la fracción pesada en componentes con base en el Número de Carbono Simple (NCS), cuyos pesos moleculares y densidades relativas coincidan con las propiedades medidas.
2. Estimar propiedades críticas y acentricidades de todos los componentes.
3. Reagrupar a los componentes con NCS en pseudo-componentes útiles para el modelo de la EDE.

Estos tres pasos son descritos a continuación, toda vez que el primero de ellos no es requerido cuando los estudios cromatográficos ofrecen información hasta el C_{20+} (Nghiem, 1999).

4.2.1 Desagrupamiento de la fracción pesada

Pedersen et al. (1989) proponen que la división de la fracción pesada puede realizarse de acuerdo a una distribución logarítmica de la fracción molar contra el número de carbonos (C_N):

$$\ln z_i = A + BC_N, \quad \dots\dots\dots (4.25)$$

donde A y B son parámetros constantes determinados de la medición de la fracción mol y el peso molecular de fracción pesada.

Whitson (1983) por otro lado propuso una función gamma en la que la distribución de componentes respecto al peso molar (M_W) se representada por:

$$z_i = P(M_{W_i}) - P(M_{W_{i-1}}), \quad \dots\dots\dots (4.26)$$

con:

$$P(M_W) = \frac{(M_W - M_{W_0})^{\alpha-1} \exp[-(M_W - M_{W_0})/\beta]}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)}, \quad \dots\dots\dots (4.27)$$

donde α , β y M_{W_0} son parámetros determinados con la información analítica disponible.

Para los fines del modelado, la fracción pesada usualmente se representa por tres o cinco pseudo-componentes. Para ello es necesario agrupar a los componentes con NCS de acuerdo a ciertos criterios; por ejemplo, de acuerdo al esquema de Whitson cada pseudo-componente posee el mismo rango en $\ln|M_W|$; mientras que Pedersen et al. basa su esquema en la misma fracción peso para cada pseudo-componente. Otros esquemas, como el de Montel y Gouel (1984), agrupan a los componentes de acuerdo a la similitud de sus propiedades.

Finalmente, el último paso de la caracterización de los pseudo-componentes es la estimación de sus propiedades críticas, acentricidades y pesos moleculares. Esto se realiza mediante reglas de mezclado. Por ejemplo, Lee y Kesler (1975) proponen las expresiones siguientes:

$$\bar{\omega} = \sum_i^N X_i \omega_i, \dots\dots\dots (4.28)$$

$$\bar{v}_c = \frac{1}{8} \sum_i^N \sum_k^N X_i X_k (v_{ci}^{1/3} + v_{ck}^{1/3})^3, \dots\dots\dots (4.29)$$

$$\bar{T}_c = \frac{1}{8\bar{v}_c} \sum_i^N \sum_k^N X_i X_k (v_{ci}^{1/3} + v_{ck}^{1/3})^3 (T_{ci} T_{ck})^{1/3}, \dots\dots\dots (4.30)$$

$$\bar{z}_c = 0.2905 - 0.085\bar{\omega}, \dots\dots\dots (4.31)$$

$$\bar{p}_c = \frac{\bar{z}_c R \bar{T}_c}{\bar{v}_c}. \dots\dots\dots (4.32)$$

4.2.2 Estimación de propiedades críticas y acentricidades

Whitson (1984) provee una revisión de las correlaciones para estimar las propiedades críticas y acentricidades de los componentes con NCS a partir de su densidad relativa y punto de ebullición. Las correlaciones frecuentemente usadas, son las de: Cavett (1962), Kesler y Lee (1977), y Riazi y Daubert (1980).

4.2.3 Agrupamiento

El concepto de agrupamiento es empleado para la descripción de un fluido así como para resolver algunas necesidades durante el análisis composicional. Esto se debe al tiempo de cómputo requerido para realizar una simulación, a mayor número de componentes el tiempo requerido es también mayor. El proceso de agrupamiento debe considerar obtener el menor número de pseudo-componentes, pero que

representen correctamente al fluido que se intenta simular, esto se observa al comparar el comportamiento volumétrico que tiene el fluido sin agruparse y el agrupado.

A fin de proponer un esquema de agrupamiento, se realizó un experimento flash como el mostrado en la **Fig 4.5** donde se muestra esquemáticamente el principio del experimento, el cual está basado en contactar al aceite múltiples veces con una cantidad de n moles de CO_2 en fase vapor.

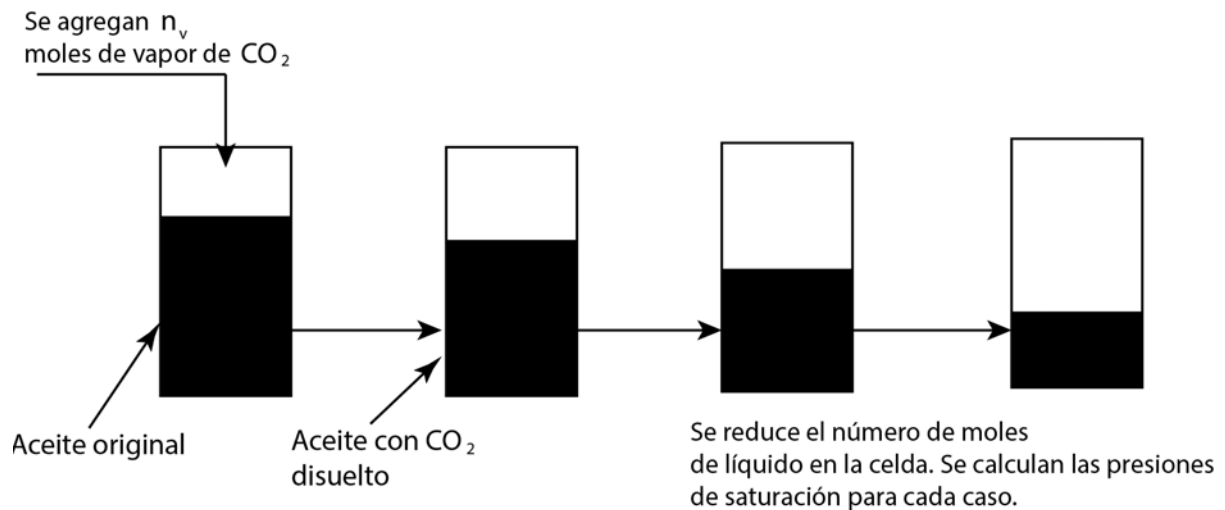


Figura 4.5 Experimento al variar la composición del aceite.

A partir del experimento con inyección constante de CO_2 se obtuvo un gráfico como el mostrado en la **Fig 4.6**, en el cual se muestra el efecto que tiene el número de contacto con la presión de saturación para ambas mezclas, aquella con CO_2 disuelto y la original; se observa que existe una variación composicional a cada contacto, el aceite disuelve más CO_2 , sin embargo debido a que no es miscible a primer contacto, el CO_2 vaporiza los componentes intermedio, lo que origina que más componentes pesados permanezcan dentro de la mezcla.

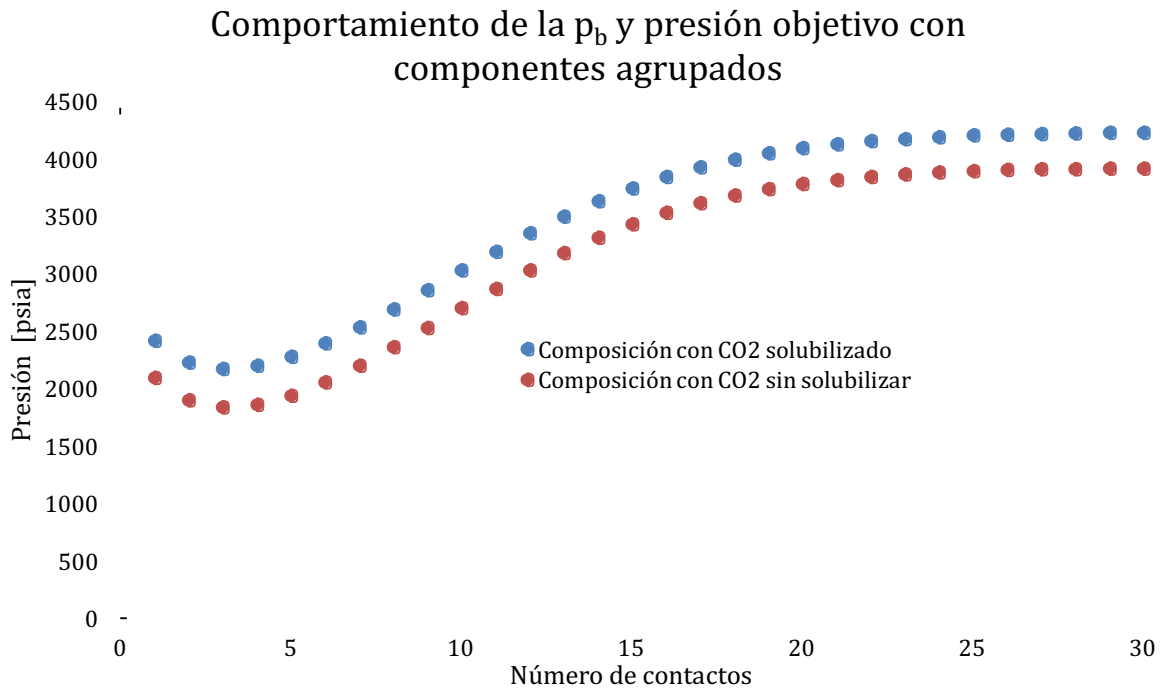


Figura 4.6 Comportamiento de la presión al aumentar el contenido de CO_2 en la composición de aceite.

A partir de la **Fig. 4.6** se graficó también la tendencia de liberación de cada componente, esto, mediante un gráfico semilogarítmico de fracción mol contra número de contactos. De esta Fig. se puede observar una tendencia similar para ciertos componentes, la cual fue utilizada para realizar un agrupamiento y reducir el número de componentes.

De la **Fig. 4.7** los componentes agrupados son H_2S , $i - C_4$, C_1 , C_2 , C_3 , $n - C_4$, $i - C_5$, $n - C_6$ y $n - C_5$ como se muestra en la **Fig. 4.8**.

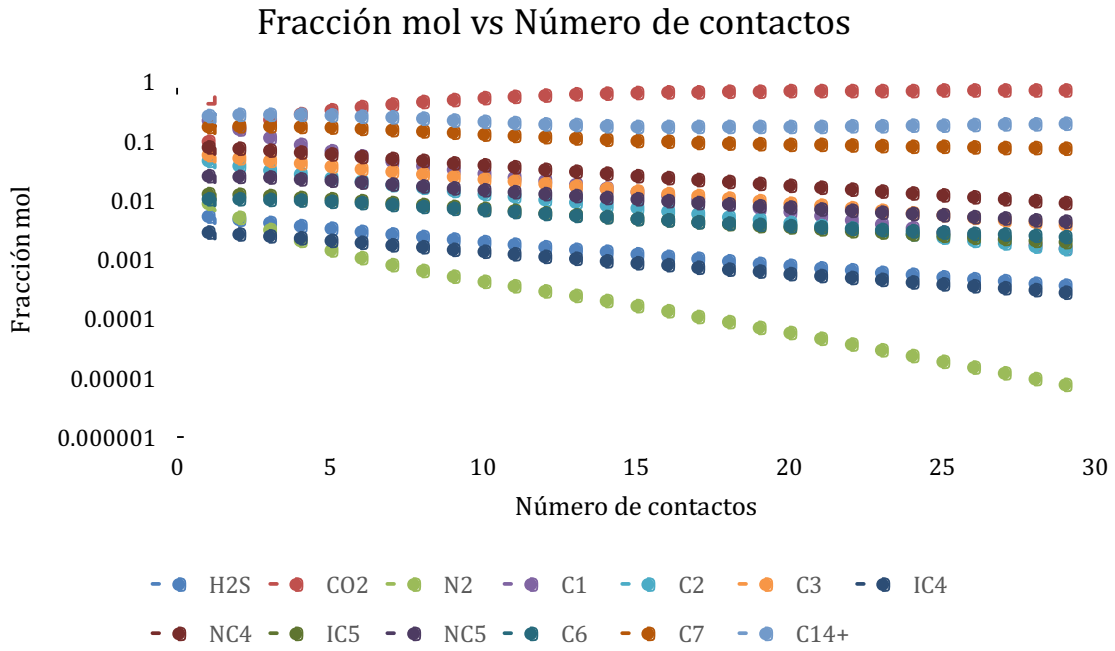


Figura 4.7 Tendencia de liberación de cada uno de los componentes.

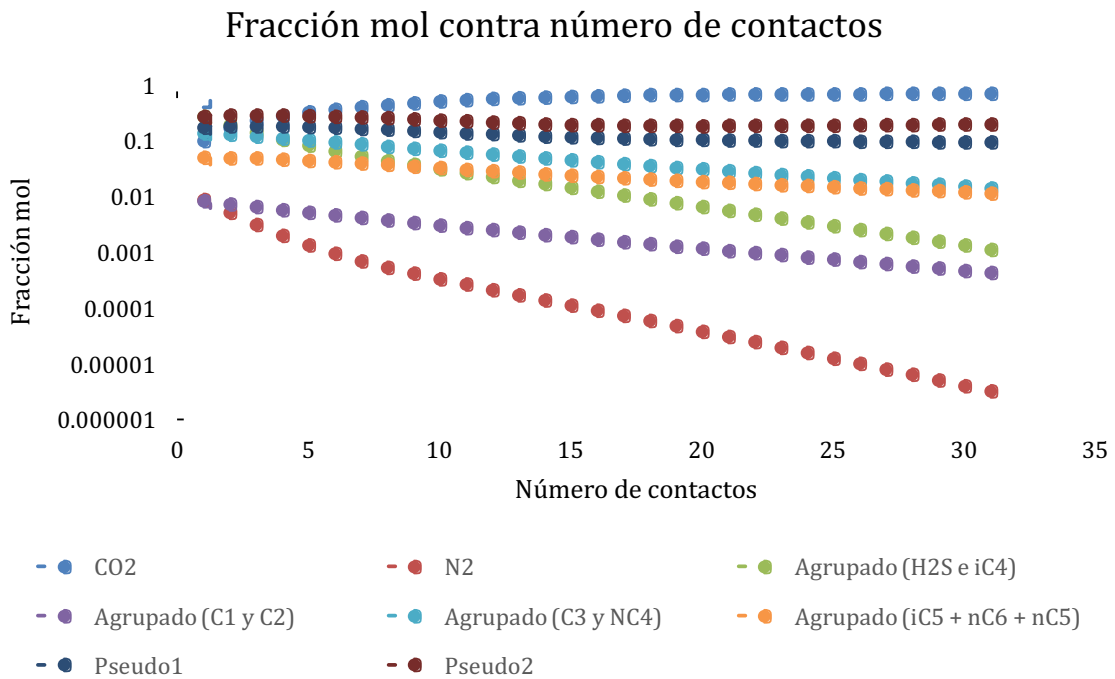


Figura 4.8 Componentes a ser agrupados

Para verificar que el agrupamiento propuesto es válido, se realizó un análisis con tres muestras diferentes de crudo, mostrados en la tabla 4.1 y cuyas propiedades son descritas en las tablas 4.2, 4.3 y 4.4

Tabla 4.1 Composiciones utilizadas para probar el esquema de agrupamiento

| <i>Componentes</i> | <i>Mezcla [Fracción mol]</i> | | |
|--------------------|------------------------------|----------|----------|
| | <i>1</i> | <i>2</i> | <i>3</i> |
| N ₂ | 0.01320 | 0.00340 | 0.00230 |
| CO ₂ | 0.01640 | 0.02150 | 0.02446 |
| H ₂ S | 0.00260 | 0.00700 | 0.00893 |
| C ₁ | 0.29580 | 0.30840 | 0.34029 |
| C ₂ | 0.08630 | 0.09850 | 0.11138 |
| C ₃ | 0.06370 | 0.07050 | 0.07565 |
| i-C ₄ | 0.01180 | 0.01330 | 0.01313 |
| n-C ₄ | 0.03070 | 0.03600 | 0.03756 |
| i-C ₅ | 0.01600 | 0.01310 | 0.01326 |
| n-C ₅ | 0.02170 | 0.01970 | 0.01838 |
| n-C ₆ | 0.02890 | 0.03640 | 0.03010 |
| n-C ₇₊ | 0.41290 | 0.37220 | 0.32456 |

Tabla 4.2 Composiciones para la mezcla 1

| Propiedad calculada | Valor |
|--------------------------------|--------------|
| Peso molecular del C7+ | 326.00 |
| Densidad específica del C7+ | 0.9306 |
| Factor de Watson (Kw) | 11.658 |
| Temperatura de ebullición (°R) | 1175.1 |

Tabla 4.3 Composiciones para la mezcla 2

| Propiedad calculada | Valor |
|--------------------------------|--------------|
| Peso molecular del C7+ | 250.00 |
| Densidad especifica del C7+ | 0.8765 |
| Factor de Watson (Kw) | 11.779 |
| Temperatura de ebullición (°R) | 1061.37 |

Tabla 4.4 Composiciones para la mezcla 3

| Propiedad calculada | Valor |
|--------------------------------|--------------|
| Peso molecular del C7+ | 196.00 |
| Densidad especifica del C7+ | 0.8486 |
| Factor de Watson (Kw) | 11.806 |
| Temperatura de ebullición (°R) | 784.13 |

Para cada composición se probó el comportamiento volumétrico y se comparó el número de moles liberados a cada decremento de presión. Se utilizaron dos pseudocomponentes para cada composición y se compararon las presiones de burbujeo a la temperatura del yacimiento. En la tabla 4.5, 4.6 y 4.7 se tienen las composiciones ya agrupadas con las propiedades calculadas para cada pseudocomponente.

Tabla 4.5 Propiedades después del agrupamiento para la mezcla 1

| Componentes | Fracción mol | Pc [Psia] | Tc [°R] | Factor acéntrico |
|----------------------------|--------------|-----------|---------|------------------|
| CO2 | 0.02446 | 1071.3 | 548.48 | 0.225 |
| N2 | 0.0023 | 492.31 | 227.18 | 0.04 |
| Agrupado (H2S e iC4) | 0.45167 | 677.784 | 394.06 | 0.034108 |
| Agrupado (C1 y C2) | 0.02206 | 839.57 | 709.46 | 0.150472 |
| Agrupado (C3 y NC4) | 0.11321 | 594.16 | 698.74 | 0.168524 |
| Agrupado (iC5 + nC6 + nC5) | 0.06174 | 463.95 | 875.00 | 0.270110 |
| Pseudo1 | 0.18737 | 373.34 | 1128.0 | 0.435481 |

| | | | | |
|---------|---------|--------|--------|----------|
| Pseudo2 | 0.29068 | 156.67 | 1552.5 | 1.061146 |
|---------|---------|--------|--------|----------|

Tabla 4.6 Propiedades después del agrupamiento para la mezcla 2

| Componentes | Fracción mol | Pc [Psia] | Tc [°R] | Factor acéntrico |
|----------------------------|--------------|-----------|----------|------------------|
| CO2 | 0.0215 | 1071.3 | 548.48 | 0.225 |
| N2 | 0.0034 | 492.31 | 227.18 | 0.04 |
| Agrupado (H2S e iC4) | 0.4069 | 677.598 | 393.135 | 0.0337 |
| Agrupado (C1 y C2) | 0.0203 | 793.558 | 713.186 | 0.1555 |
| Agrupado (C3 y NC4) | 0.1065 | 593.754 | 699.368 | 0.1688 |
| Agrupado (iC5 + nC6 + nC5) | 0.0692 | 461.876 | 878.049 | 0.2725 |
| Pseudo1 | 0.1729 | 375.434 | 1124.913 | 0.4322 |
| Pseudo2 | 0.1992 | 171.928 | 1508.936 | 0.9831 |

Tabla 4.7 Propiedades después del agrupamiento para la mezcla 3

| Componentes | Fracción mol | Pc [Psia] | Tc [°R] | Factor acéntrico |
|----------------------------|--------------|-----------|---------|------------------|
| CO2 | 0.02446 | 1071.3 | 548.48 | 0.225 |
| N2 | 0.0023 | 492.31 | 227.18 | 0.04 |
| Agrupado (H2S e iC4) | 0.45167 | 677.781 | 394.069 | 0.0341 |
| Agrupado (C1 y C2) | 0.02206 | 839.572 | 709.461 | 0.1504 |
| Agrupado (C3 y NC4) | 0.11321 | 594.161 | 698.744 | 0.1685 |
| Agrupado (iC5 + nC6 + nC5) | 0.06174 | 463.954 | 875.002 | 0.2701 |
| Pseudo1 | 0.19598 | 380.360 | 1117.54 | 0.4246 |
| Pseudo2 | 0.12857 | 197.108 | 1444.97 | 0.8730 |

Con la información de las tablas 4.1 a 4.7 se construyeron las envolventes de fase mostradas en las figuras 4.9 a 4.11 a fin de comparar el comportamiento volumétrico y determinar el error que existe en la determinación de la presión de burbujeo a la temperatura del yacimiento. Se logra apreciar que el error en porcentaje se encuentra por debajo del 2% a la temperatura del yacimiento, sin embargo este error aumenta a menores temperaturas.

Diagrama p-T con BIP's

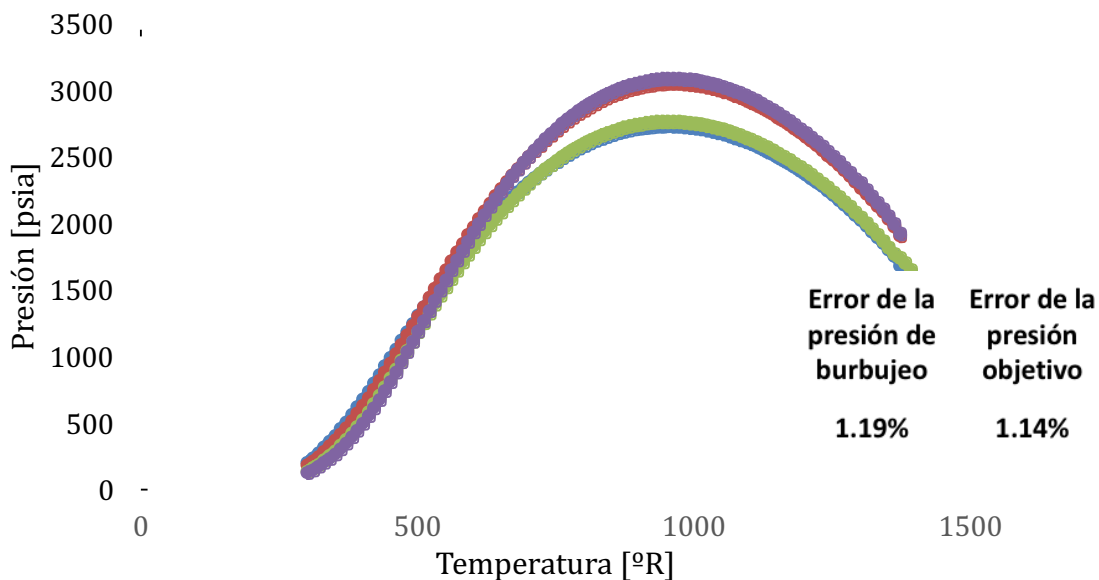


Figura 4.9 Puntos de burbujeo para la mezcla 1, la cual no es miscible por múltiple contacto.

Diagrama p-T sin BIP's

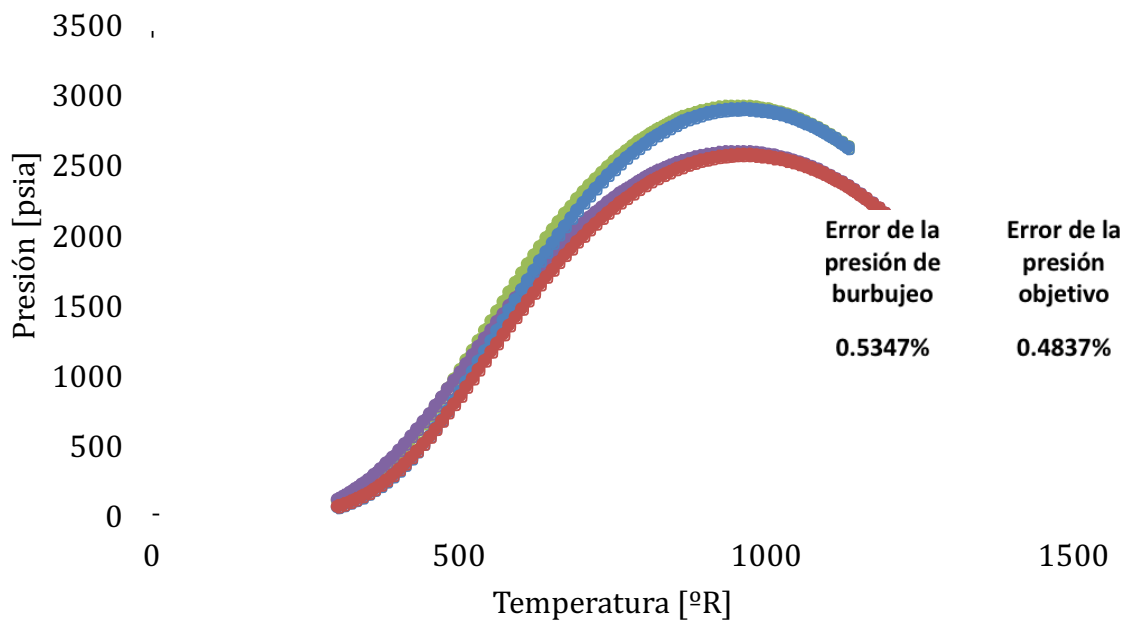


Figura 4.10 Puntos de burbujeo para la mezcla 2, miscible por múltiple contacto.

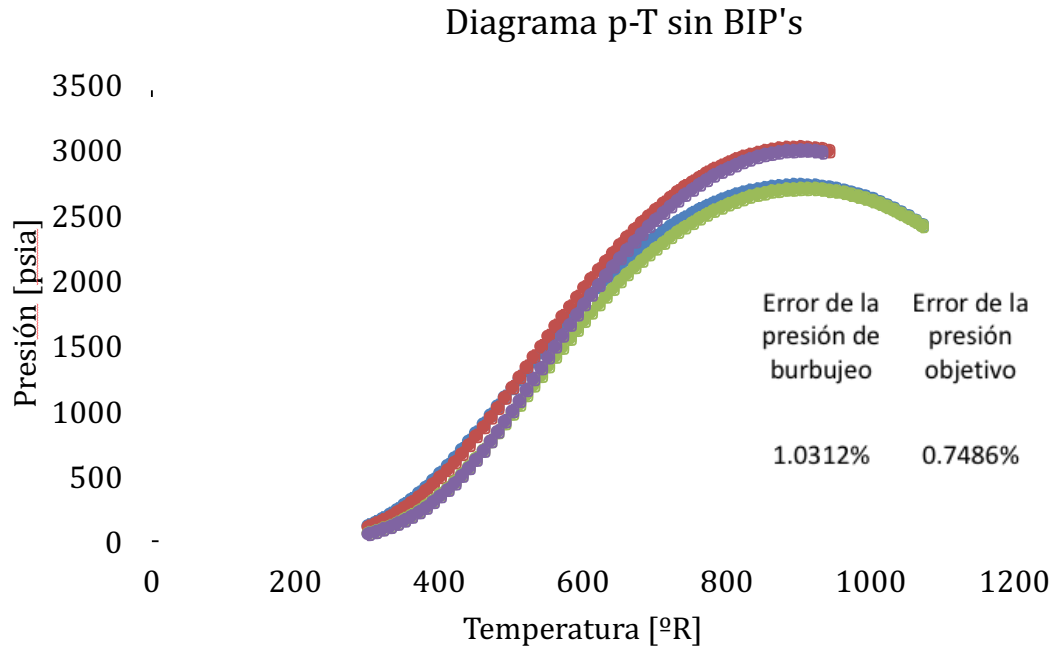


Figura 4.11 Puntos de burbujeo para la mezcla 3, miscible por múltiple contacto.

4.3 Simulación de experimentos PVT

El estudio PVT composicional es de gran importancia ya que permite determinar el tipo de yacimiento del que provienen los fluidos y las condiciones volumétricas en las que se encuentran a través del análisis de su comportamiento volumétrico y composicional, esto con la finalidad de establecer la mejor estrategia de explotación.

Los estudios PVT son experimentos realizados en laboratorio con la finalidad de estimar propiedades de los fluidos, información necesaria para la toma de decisiones en un proyecto petrolero; su importancia radica en simular, en laboratorio o mediante el uso de ecuaciones de estado, su comportamiento al variar las condiciones de presión y temperatura. Esta simulación permite predecir y estimar los cambios en las propiedades de los hidrocarburos como son: su composición, densidad, estado de agregación, compresibilidad, volumen, distribución areal y vertical en el yacimiento, entre otras.

La simulación de experimentos PVT mediante el uso de ecuaciones de estado es una forma práctica y útil de observar el comportamiento de una muestra a partir de su composición, simulando de forma precisa los resultados que se obtendrán en

laboratorio pero con algunas ventajas como son la facilidad de alterar las condiciones de presión y temperatura en la forma que se prefiera y así tener diferentes esquemas de su comportamiento. Sin embargo, la calidad de los resultados depende en gran medida de los datos reportados en laboratorio.

Mediante el uso de la ecuación de estado de Peng-Robinson es posible reproducir los experimentos PVT considerando el cambio de las fases líquida y gas debido al cambio de presión. Para lograr reproducir exitosamente cada experimento se debe de considerar el número de moles de gas y líquido que se van separando en cada etapa; esta forma de obtener estas relaciones se le conoce generalmente como cálculos flash. Es importante aclarar que debido a la naturaleza de cada experimento PVT, la forma de realizar la simulación es diferente.

4.3.1 Agotamiento a Composición Constante

Para el desarrollo de la simulación de los experimentos PVT se reprodujo el experimento de Agotamiento a Composición Constante ACC debido a que su principio funciona como base para los demás experimentos PVT. La **Fig. 4.12** muestra el diagrama de flujo utilizado para reproducir el experimento ACC, donde se presentan las funciones objetivo a resolver y la inicialización del problema mediante la correlación de Wilson para constantes de equilibrio. La ecuación empleada es la propuesta por Peng-Robinson y la solución de la misma se encuentra más detallada en el **Apéndice A** de esta tesis. Se describe el procedimiento de solución para un cálculo flash; los puntos de burbujeo y de rocío son casos especiales de este procedimiento, pues ahí se cumple que $n_v = 0$ y $n_L = 0$ respectivamente. Antes de iniciar un cálculo flash se debe de conocer la presión de burbujeo a la temperatura de yacimiento. Esto es importante puesto que se requiere conocer con certeza las constantes de equilibrio en el punto de burbujeo o de rocío para comenzar en estos valores los decrementos de presión. Después se presentan dos posibles pasos a seguir, cuando se trata de aceite, se pretende estimar un número de moles de vapor n_v y en el caso de un gas y condensado, se pretende estimar el número de moles de líquido n_L que se condensarán.

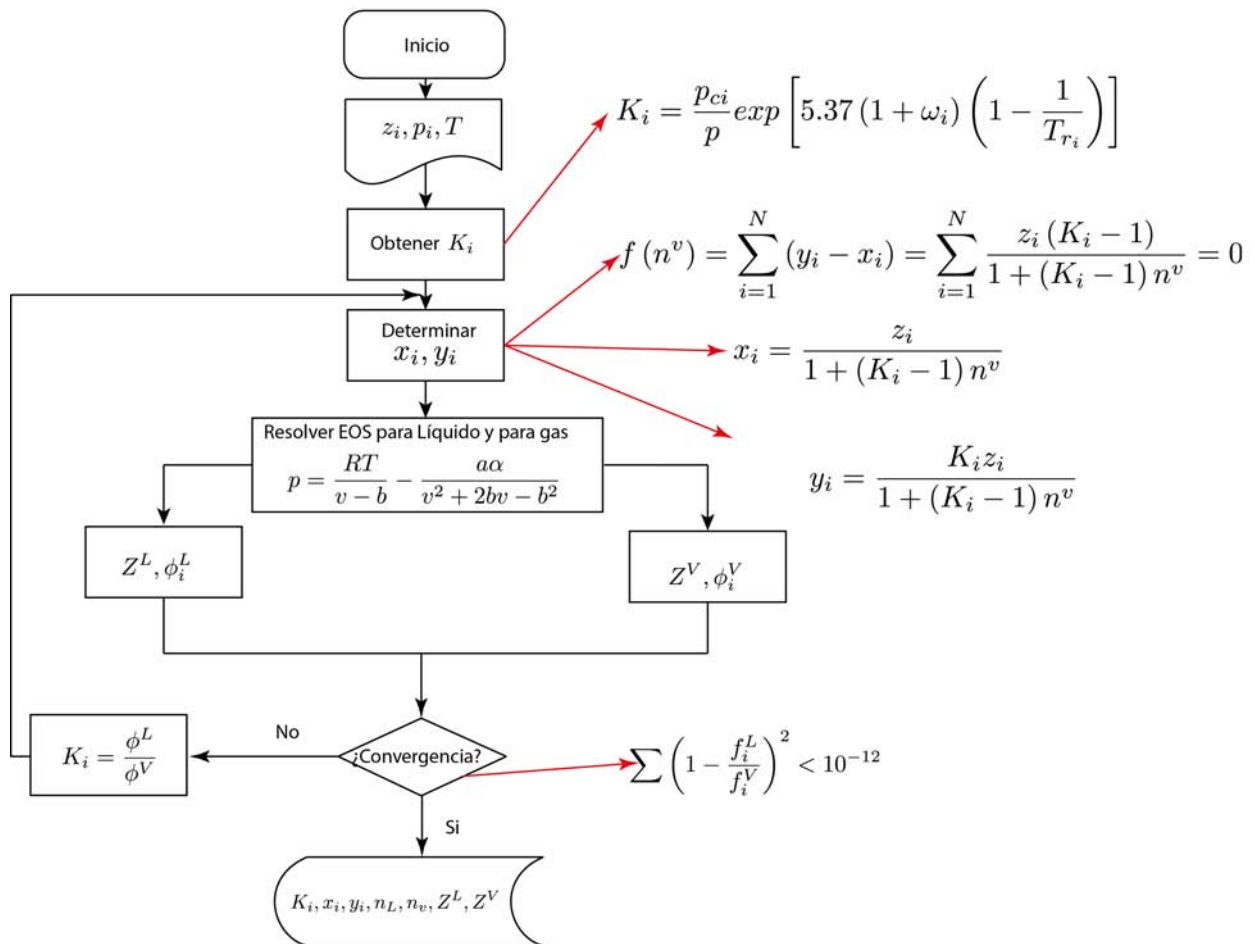


Figura 4.12 Diagrama de flujo general para reproducir el experimento de agotamiento a composición constante

En una prueba realizada para determinar la diferencia existente entre los resultados obtenidos por el programa construido y un programa comercial al realizar un cálculo flash, se encontró que el error oscila entre el 1 y el 3% total, como es mostrado en la **Fig. 4.13**, la solución del experimento flash puede darse mediante aproximaciones a la presión ó mediante aproximaciones al número de moles liberados a cada etapa, en la figura se observa que la estimación realizada por el programa comercial está hecha a presiones diferentes que las indicadas, esto se debe a que su esquema de solución es por aproximaciones a una presión objetivo. En esta comparación es necesario mencionar que el programa comercial no estima

la liberación fraccional de vapor a la presión indicada, debido a esto los resultados están estimados a una diferencia de 1 o 2 psia de presión como máximo, esta comparación se realizó con y sin el agrupamiento obteniendo resultados similares, los cuales se muestran en la tabla 4.8

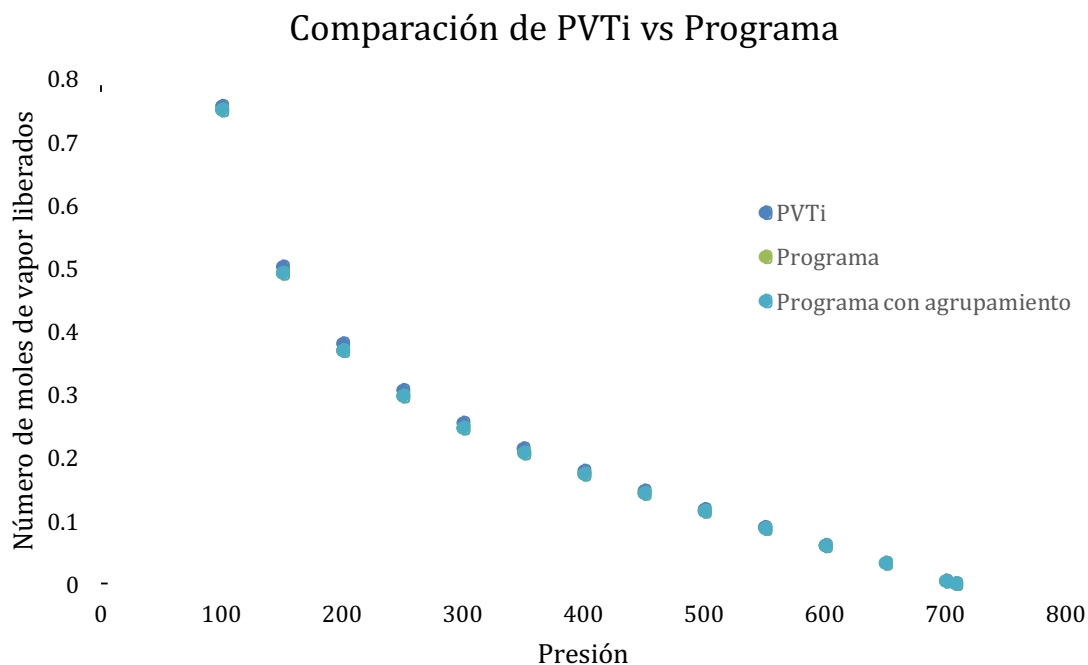


Figura 4.13. Comparación del programa comercial vs solución construida

Tabla 4.8 Comparación de los resultados contra un programa comercial

| Presión PVTi | n_v | Presión | n_v | n_v Con agrupamiento |
|--------------|--------|----------|-----------|------------------------|
| 707.687 | 0 | 708.058 | 0 | 0 |
| 699.8135 | 0.0046 | 700.058 | 0.0044503 | 0.004450345 |
| 649.832 | 0.0331 | 650.058 | 0.0322744 | 0.032274723 |
| 599.836 | 0.0613 | 600.058 | 0.0598122 | 0.059812798 |
| 549.8545 | 0.0895 | 550.0586 | 0.0871675 | 0.087168372 |
| 499.8585 | 0.1181 | 500.058 | 0.1147499 | 0.114751047 |
| 449.877 | 0.1476 | 450.058 | 0.1433536 | 0.143355034 |
| 399.8955 | 0.1791 | 400.058 | 0.1737347 | 0.173736437 |
| 349.8995 | 0.2139 | 350.058 | 0.2074525 | 0.207454575 |
| 299.918 | 0.2547 | 300.058 | 0.2467908 | 0.246793268 |

4.3.1 Separación diferencial

Este experimento se realiza para aceites negros, consiste básicamente en que a partir de la presión de saturación a una temperatura de yacimiento constante, la presión disminuye en la celda PVT en una serie de etapas, en cada una de ellas se extrae todo el gas, el cual es medido y del cual se determinan la composición y sus propiedades físicas. Esta prueba tiene como objetivo determinar las propiedades del gas y del aceite a presiones debajo de su presión de saturación. En la **Fig. 4.14** se muestra un diagrama de flujo para su simulación mediante el programa construido.

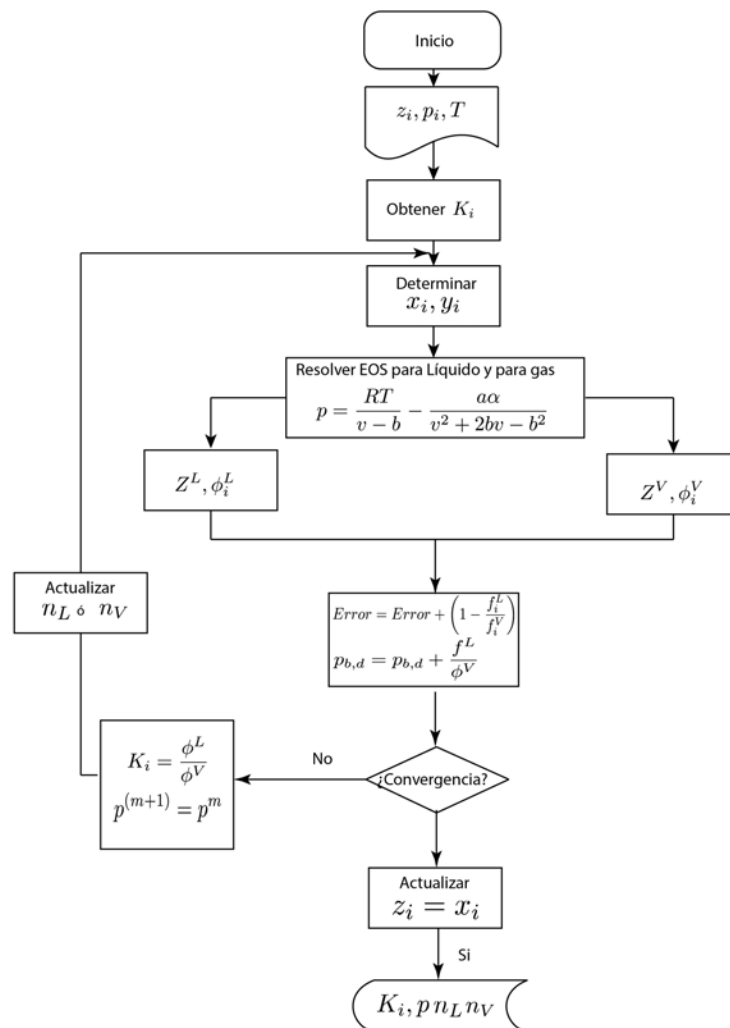


Figura 4.14. Diagrama de flujo para la simulación del experimento de separación diferencial.

A diferencia del experimento flash, en este experimento se tiene que hacer una actualización de composición una vez que ha terminado la etapa. Para ello se requiere una expresión más general, la cual está dada como:

$$f(n_V) = \sum \frac{z_i(K_i - n_t)}{n_V(K_i - 1) + n_t}, \quad \dots\dots\dots (4.33)$$

donde $n_t = 1 - n_V$ para cada etapa y n_V es el número de moles liberados. En las **Figs. 4.15, 4.16, 4.17 y 4.18** se muestran los resultados del experimento de separación diferencial.

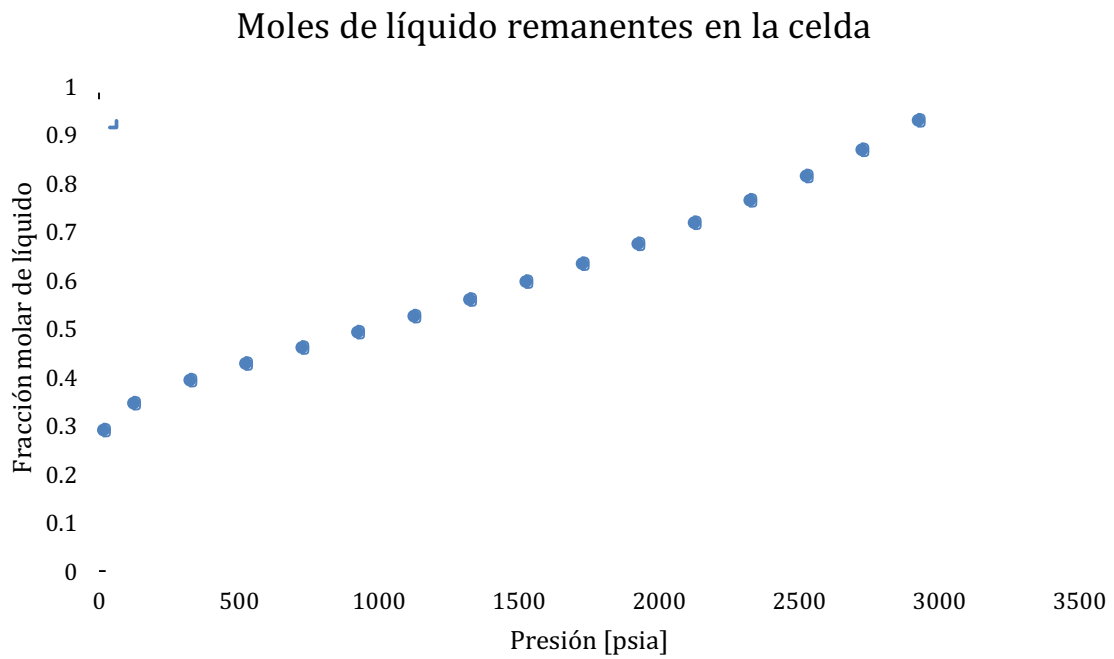


Figura 4.15 Número de moles de líquido remanentes en la celda.

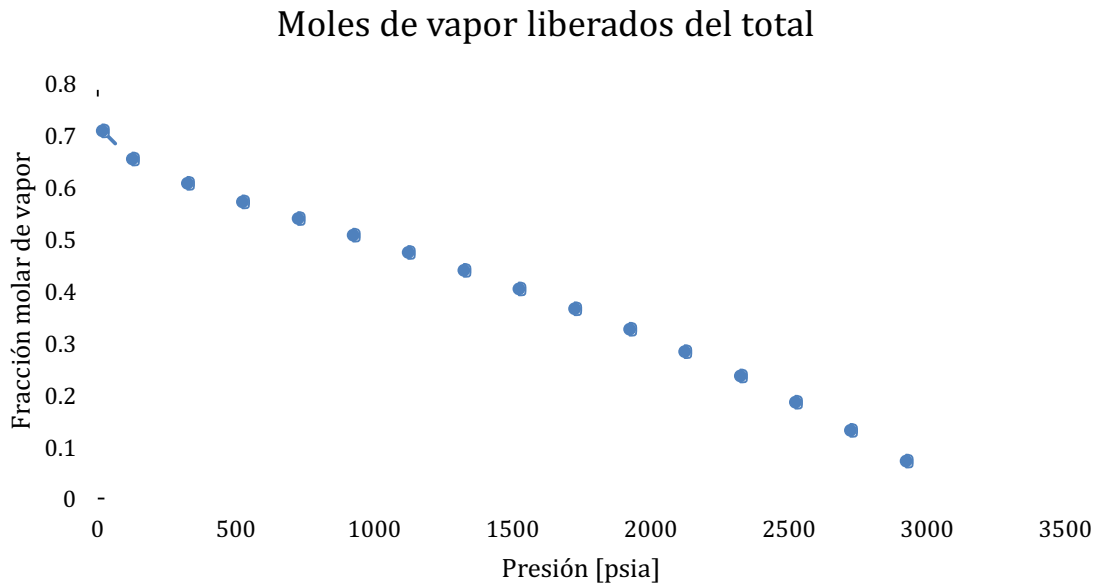


Figura 4.16 Número de moles de vapor liberados.

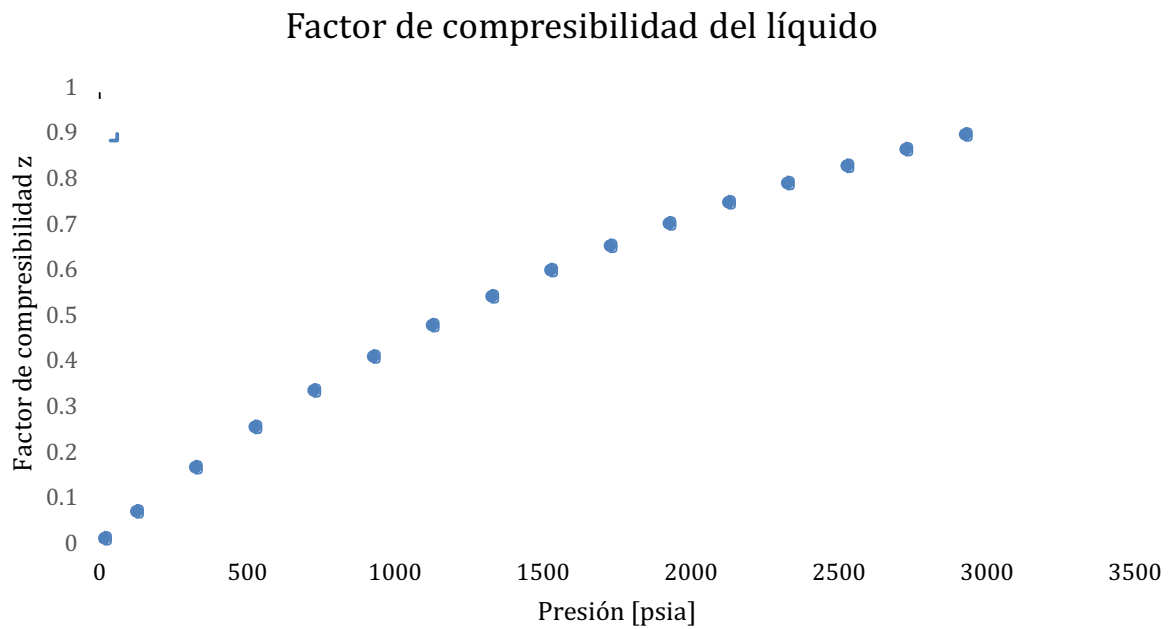


Figura 4.17 Comportamiento del factor de compresibilidad Z de la fase líquida.

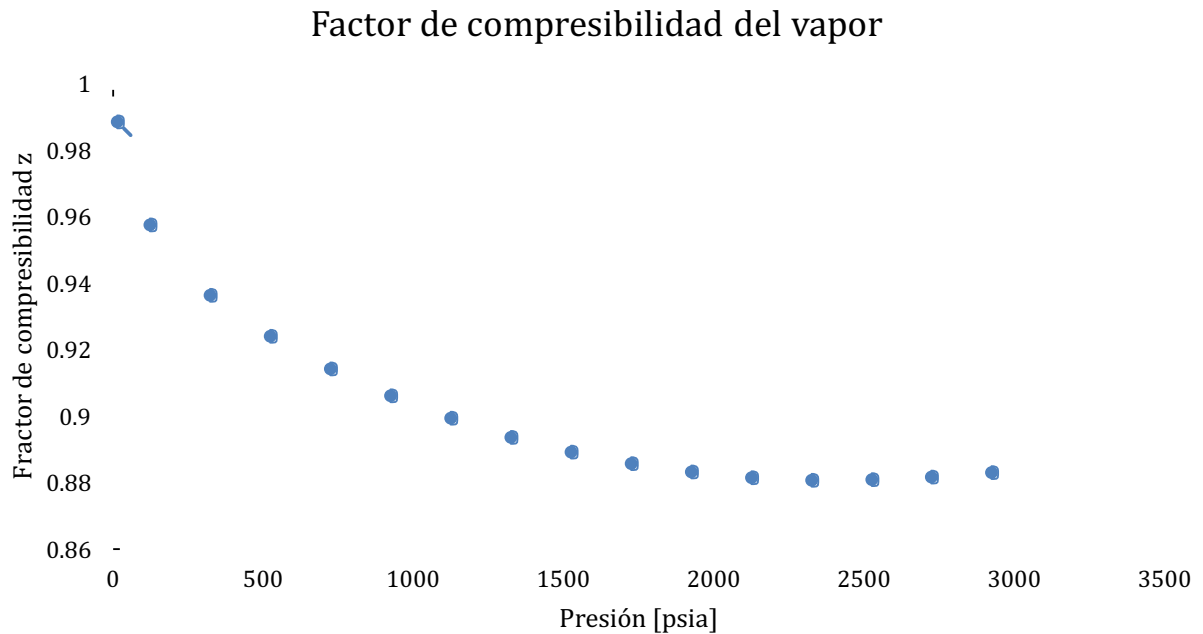


Figura 4.18 Comportamiento del factor de compresibilidad z de la fase vapor.

4.3.1 Agotamiento a volumen constante

La configuración de la celda para este experimento es similar a la presentada en el experimento de separación diferencial, pues permite extraer gas de la misma durante el experimento, el cual comienza a la presión de saturación. En la **Fig. 4.19** se muestra el diagrama de flujo para realizar este experimento.

El volumen de la celda es incrementado a fin de generar una caída en la presión lo que provoca que dos fases se formen, posteriormente se reduce el volumen de la celda manteniendo la presión constante y removiendo n_v moles de vapor, de los cuales se mide la composición y su factor de compresibilidad. El proceso se repite hasta que se alcanza una presión entre 100 y 40 bar.

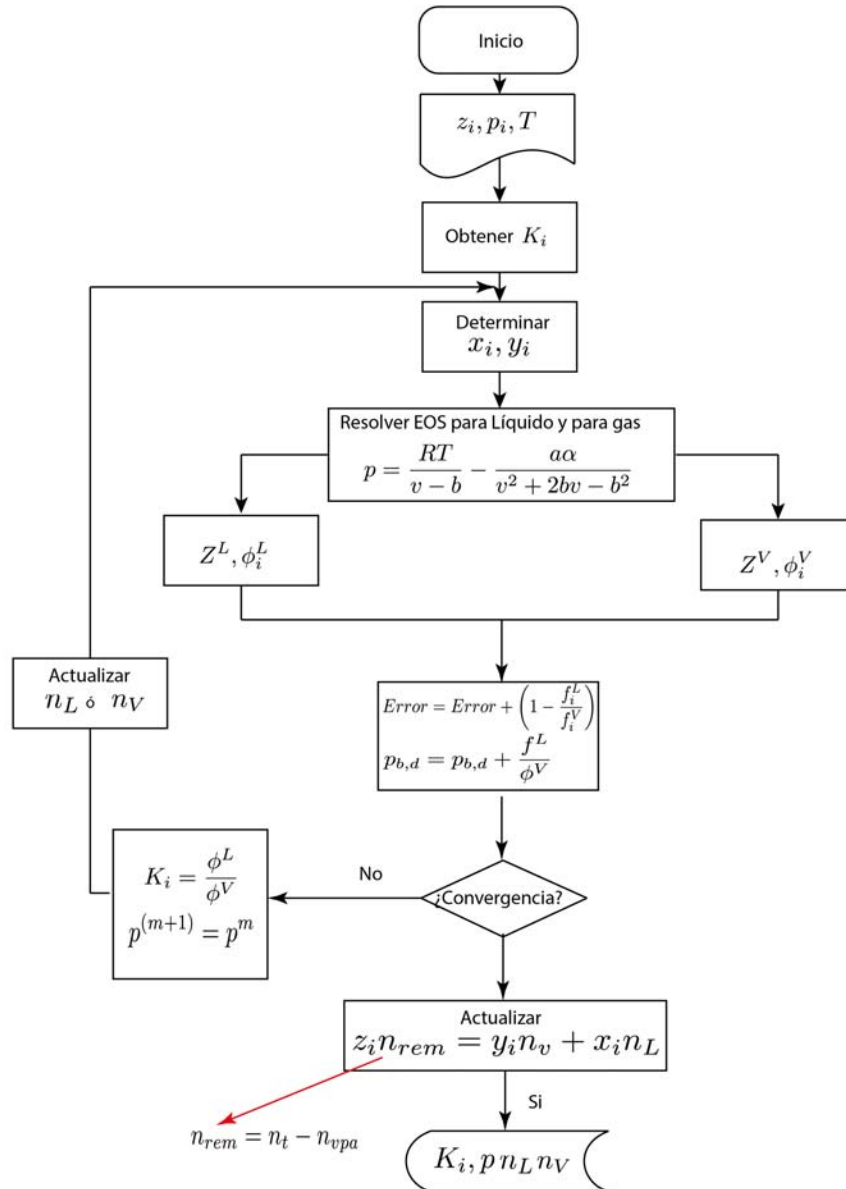


Figura 4.19 Diagrama de flujo para realizar el experimento de agotamiento a volumen constante.

En las **Figs. 4.20** y **4.21** se muestran los resultados de un experimento de agotamiento a volumen constante para un gas y condensado, así como sus correspondientes constantes de equilibrio para cada etapa de presión.

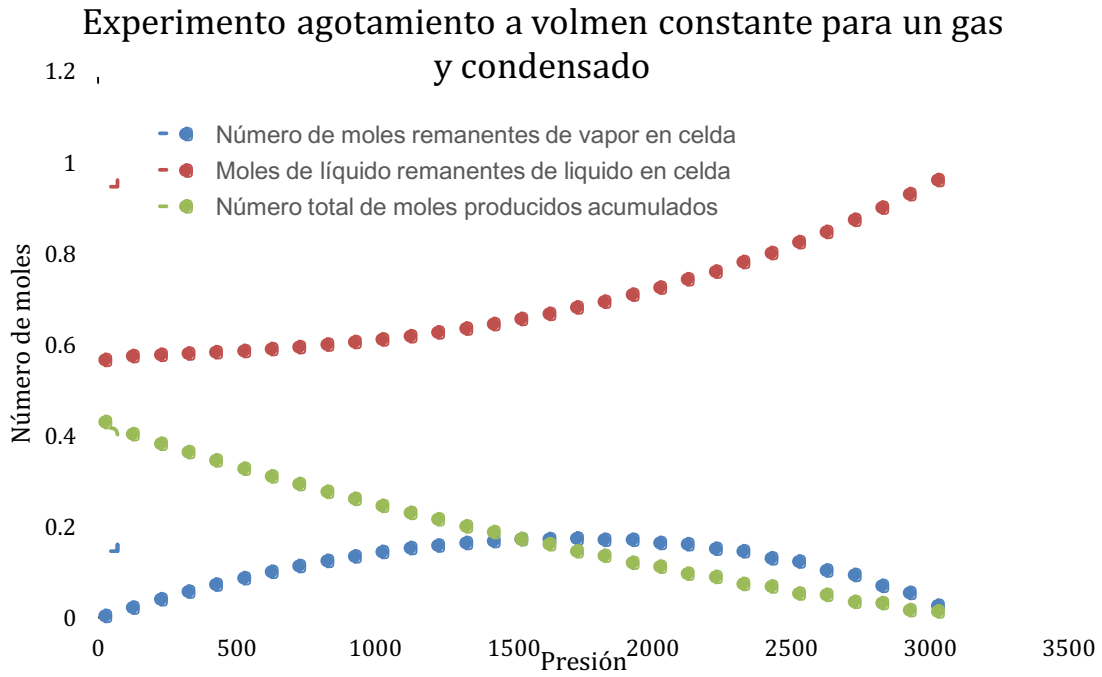


Figura 4.20. Resultados de la simulación de un experimento de agotamiento a volumen constante para un gas y condensado

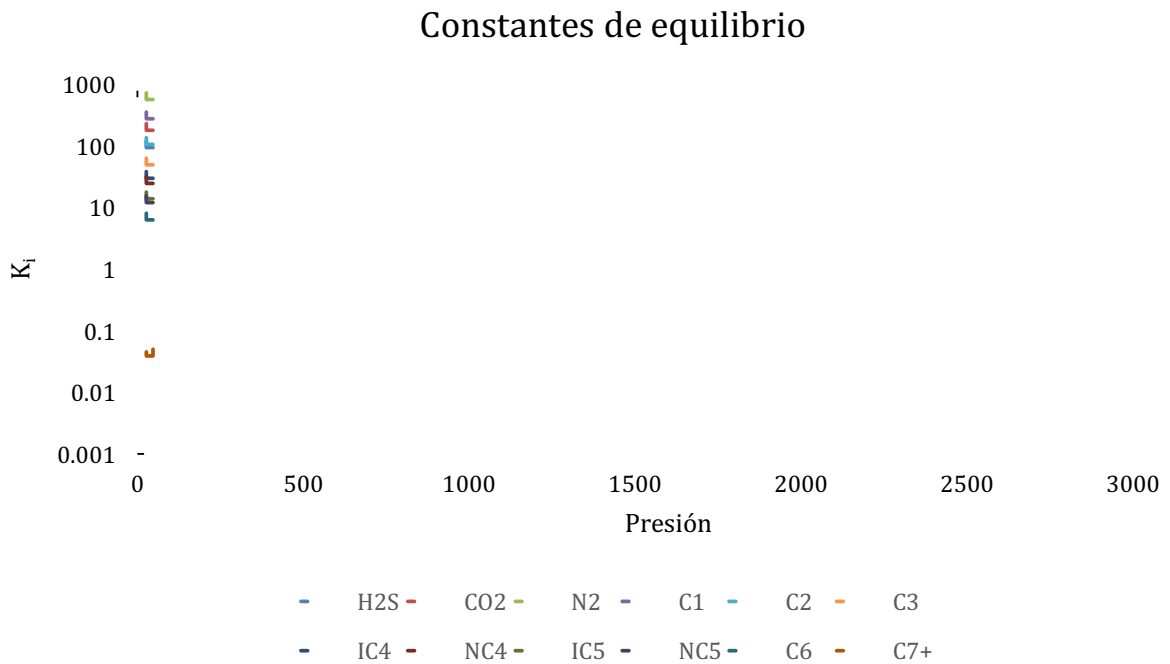


Figura 4.21 Comportamiento de las constantes de equilibrio para el experimento AVC.

4.4 Predicción del comportamiento

A fin de probar que el simulador construido permite predecir el comportamiento volumétrico de un sistema de hidrocarburos, se utilizaron las composiciones mostradas en la tabla 4.9, una para aceite negro y la otra para un gas y condensado, sin embargo no se realizó el agrupamiento propuesto a fin de observar el comportamiento de las constantes de equilibrio.

Tabla 4.9 Composiciones utilizadas para probar la miscibilidad a múltiple contacto.

| Componente | Fracción mol (aceite negro) | Fracción mol (Gas y condensado) |
|-------------------|--|--|
| H2S | 0.005 | 0 |
| CO2 | 0.015 | 0.0201 |
| N2 | 0.0052 | 0.0008 |
| C1 | 0.4117 | 0.8252 |
| C2 | 0.1033 | 0.0581 |
| C3 | 0.0701 | 0.0288 |
| iC4 | 0.0134 | 0.0056 |
| nC4 | 0.035 | 0.0124 |
| iC5 | 0.0138 | 0.0052 |
| nC5 | 0.0202 | 0.006 |
| nC6 | 0.027 | 0.0072 |
| C7+ | 0.2803 | 0.0306 |

En las **Figs. 4.22, 4.23, 4.24 y 4.25** se muestra el comportamiento volumétrico para la mezcla de aceite negro

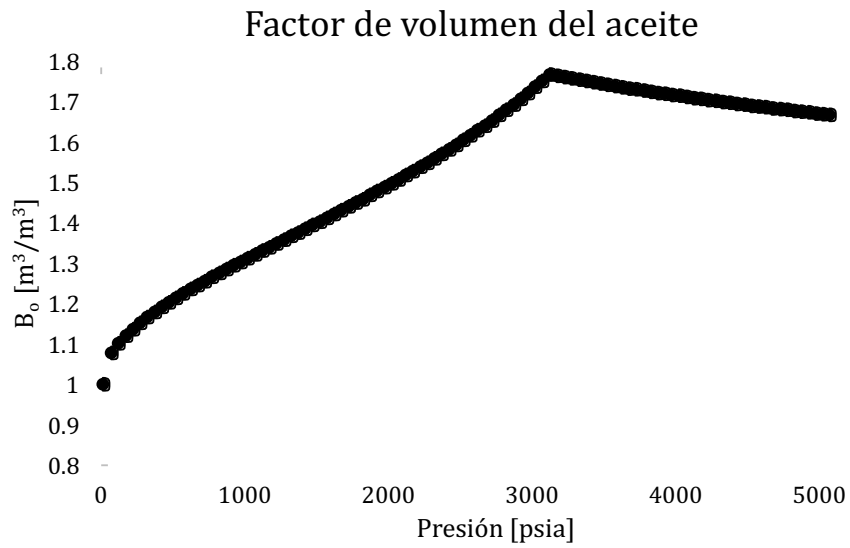


Figura 4.22 Comportamiento del factor de volumen del aceite al cambiar la presión de la celda.

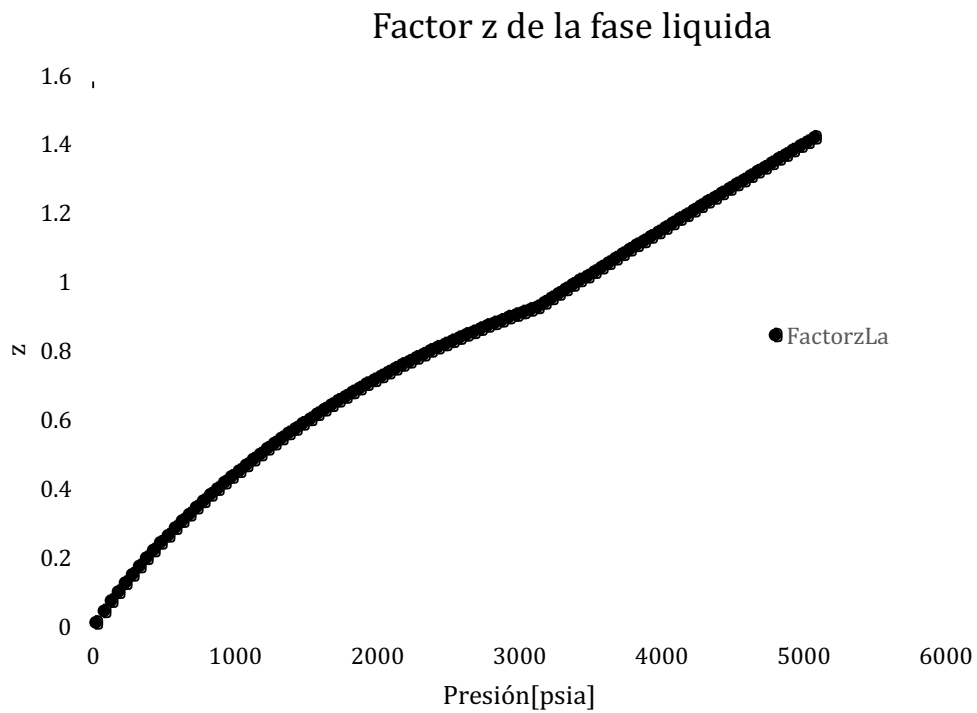


Figura 4.23 Comportamiento del factor de compresibilidad Z de la fase líquida contra la presión.

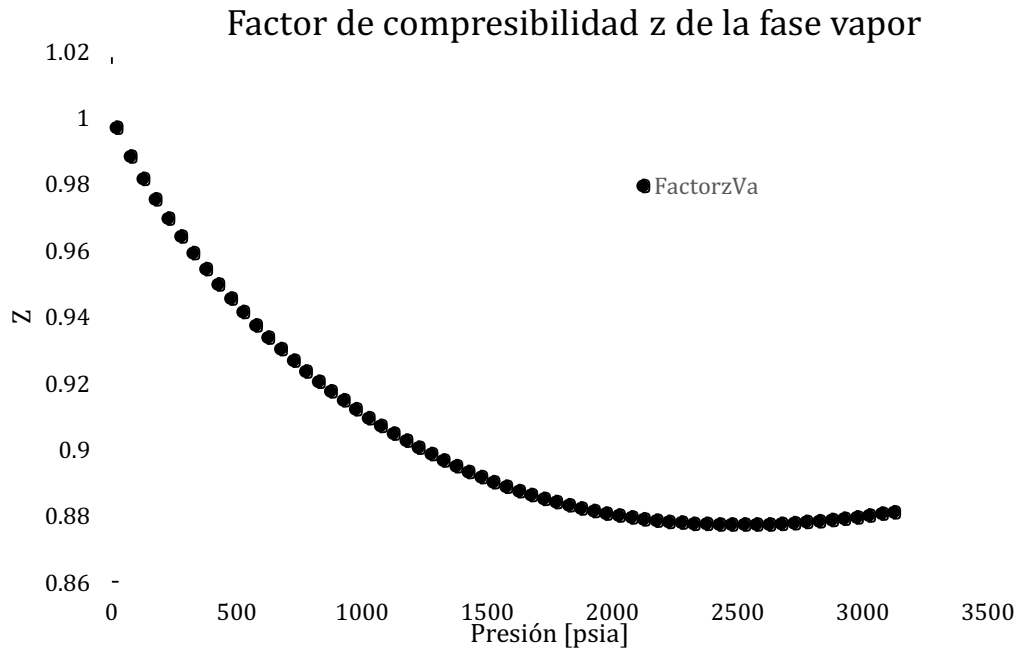


Figura 4.24 Comportamiento del factor de compresibilidad Z del vapor contra la presión.

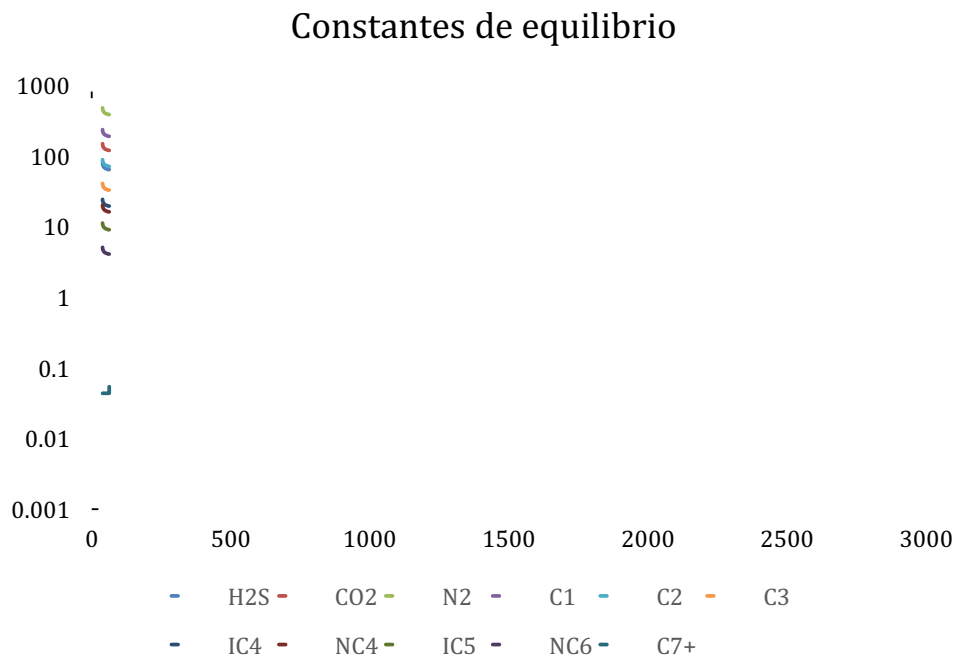


Figura 4.25 Comportamiento de las constantes de equilibrio hasta llegar a la presión atmosférica.

4.5 Determinación de la presión mínima de miscibilidad por múltiple contacto

A fin de determinar la presión mínima de miscibilidad para un sistema de aceite más CO_2 se desarrolló un algoritmo en base a la ecuación de estado de Peng Robinson que permite determinar la presión mínima de miscibilidad por múltiple contacto para sistemas con CO_2 y saber si será miscible o no. Esto es haciendo uso de un análisis basado en el comportamiento volumétrico, una vez que se ha solubilizado una cantidad fraccional de CO_2 en la mezcla de hidrocarburos.

El algoritmo desarrollado fue comparado con un simulador comercial a fin de validar que el comportamiento volumétrico era idéntico para las temperaturas indicadas.

En la **Fig. 4.26** se muestra uno de los experimentos de contacto múltiple, la celda está llena originalmente con aceite cuya composición está dada por la Ec. 4.34 a su presión de saturación, la temperatura es mantenida constante y se agrega una cantidad fraccional de CO_2 a la celda sin cambiar la presión y temperatura del sistema. Dentro de la celda ahora se encuentran dos fases y después de un tiempo se alcanzará el equilibrio.

$$z_i = \bar{n}_v y_i + \bar{n}_L x_i. \quad \dots\dots\dots (4.34)$$

La Ec. 4.35 muestra la composición del nuevo sistema

$$z_i = \bar{n}_{V,CO_2} y_{CO_2} + \bar{n}_L x_i. \quad \dots\dots\dots (4.35)$$

Para las dos fases en equilibrio se cumple que:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad \dots\dots\dots (4.36)$$

De la misma manera se tiene que cumplir la siguiente relación sugerida por Rachford y Rice (1952)

$$\sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = \dots\dots\dots (4.37)$$

0.

Las Ecs. 4.34, 4.36 y 4.37 pueden ser simplificadas haciendo uso de las constantes de equilibrio definidas por:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad \dots\dots\dots (4.38)$$

Las ecuaciones anteriores pueden ser reducidas a la forma

$$\ln K_i = \ln \phi_i^L - \ln \phi_i^V \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad \dots\dots\dots (4.39)$$

$$\sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i-1)}{1+\beta(K_i-1)} = 0. \quad \dots\dots\dots (4.40)$$

A una presión y temperatura fijos, sólo queda determinar las constantes de equilibrio K_i para cada componente y el número fraccional de moles de cada fase β .

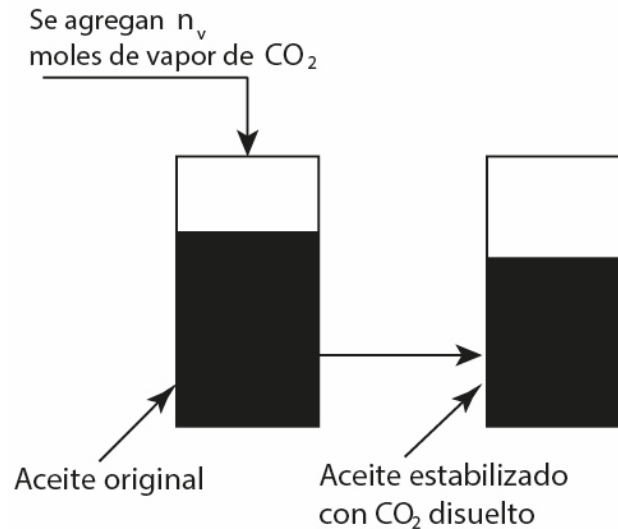


Figura 4.26 Diagrama del experimento realizado para determinar la PMM.

Dado que el fluido se encontraba originalmente a su presión de saturación, una vez que se ha agregado un gas de inyección, no es necesario comprobar si se tienen dos fases en la celda. Para resolver la Ec. 4.40 se propuso un esquema basado en sustituciones sucesivas. Independientemente del tiempo de cómputo, se asegura que la solución sea la correcta pues se parte desde 0 hasta 1.

A fin de determinar la PMM mediante múltiple contacto, se simularon mediante el programa construido los experimentos mostrados en las **Figs. 4.27 y 4.28** .

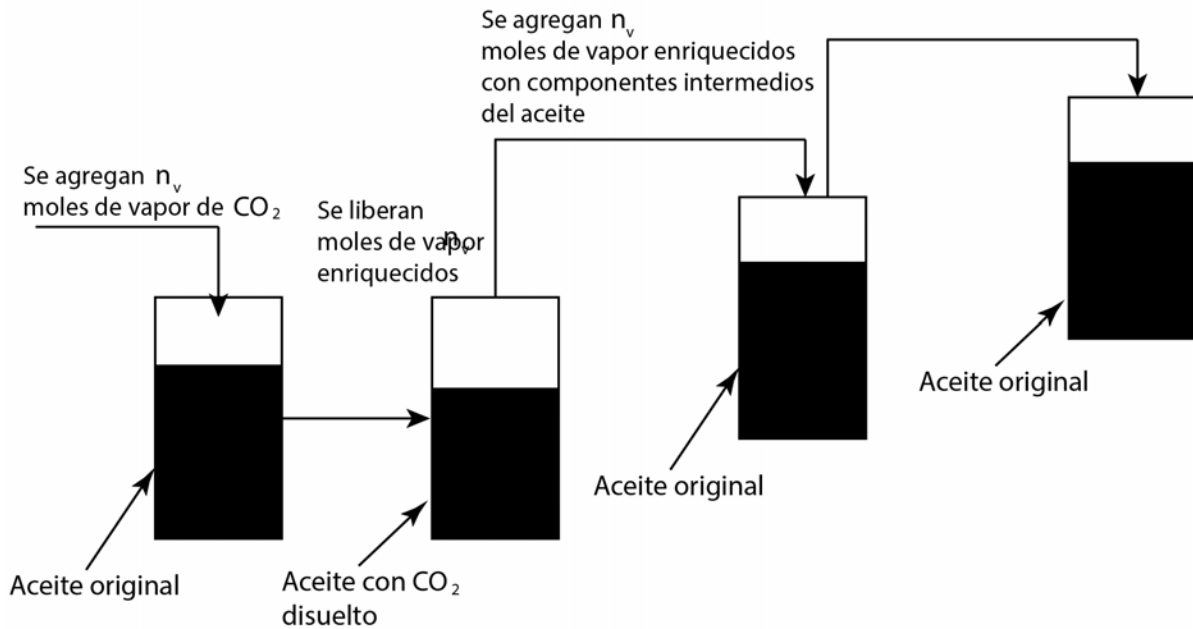


Figura 4.27 Experimento por vaporización, el gas de inyección de vuelve más rico en componentes intermedios a cada contacto.

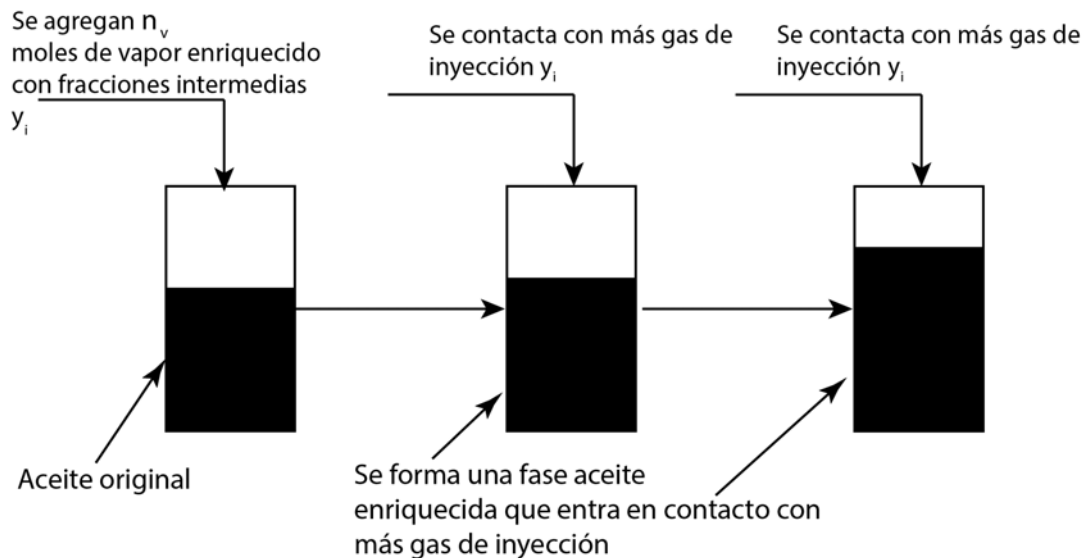


Figura 4.28 Experimento por condensación, el aceite se vuelve más rico en componentes intermedios a cada contacto.

Conforme el fluido de inyección va avanzando dentro del yacimiento, se va contactando con aceite estabilizado y enriqueciendo con componentes intermedios hasta que se alcanza la miscibilidad. La presión de burbujeo para el sistema descrito por la Ec. 4.35 será entonces la PMM del sistema.

Caso 1

La composición del caso 1 se muestra en la tabla 4.10. Este fluido fue previamente validado y la fracción pesada fue distribuida en dos fracciones que representan correctamente el comportamiento de la mezcla.

Tabla 4.10 Composición del caso 1, en fracción mol.

| Componente | Fracción |
|-------------------|----------|
| N ₂ | 0.00581 |
| CO ₂ | 0.00621 |
| H ₂ S | 0.00955 |
| C ₁ | 0.24469 |
| C ₂ | 0.0504 |
| C ₃ | 0.06326 |
| i-C ₄ | 0.00314 |
| n-C ₄ | 0.08532 |
| i-C ₅ | 0.01393 |
| n-C ₅ | 0.02809 |
| n-C ₆ | 0.01154 |
| n-C ₇₊ | 0.47806 |

Se ha demostrado (Danesh, 1998) que la composición el gas no tiene efecto en la miscibilidad durante un proceso de miscibilidad por múltiple contacto, puesto que el aceite controla la miscibilidad. En la **Fig. 4.30** se muestra el comportamiento del

proceso miscible por múltiple contacto mediante vaporización mediante un diagrama ternario. En el diagrama se puede observar el enriquecimiento del gas de inyección, sin embargo la composición en equilibrio permanece siempre en dos fases como puede observarse por la línea de equilibrio. Este fluido no es miscible por múltiple contacto, por lo que requiere un gas de inyección más rico en componentes intermedios o una mayor presión en el sistema, a fin de que la composición en equilibrio se encuentre por arriba de la PMM.

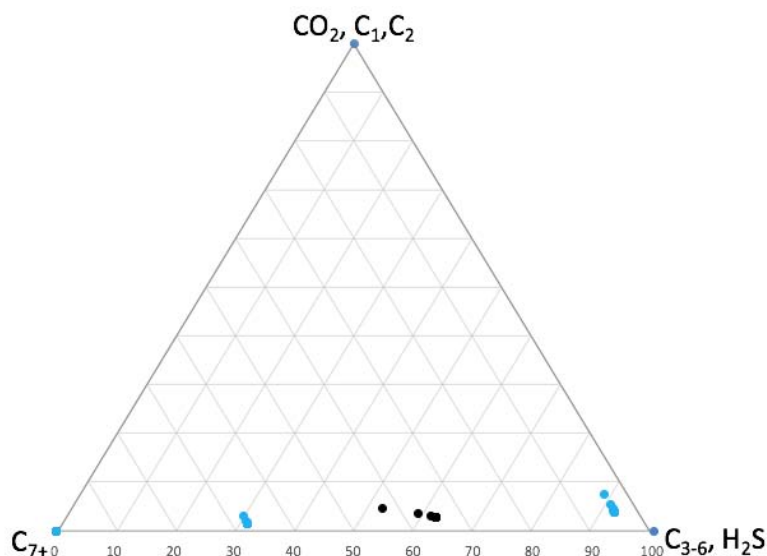


Figura 4.29 Diagrama ternario del proceso de miscibilidad por múltiple contacto por vaporización.

Para el mismo fluido, se realizó un experimento como el esquematizado en la **Fig. 4.5** para observar el comportamiento de la PMM con la variación composicional, mostrando que a mayor contenido de CO_2 y CH_4 , mayor es la PMM. Sin embargo llega un punto en el cual a presión del yacimiento este fluido ya no puede disolver gas de inyección, por lo que la composición se vuelve constante.

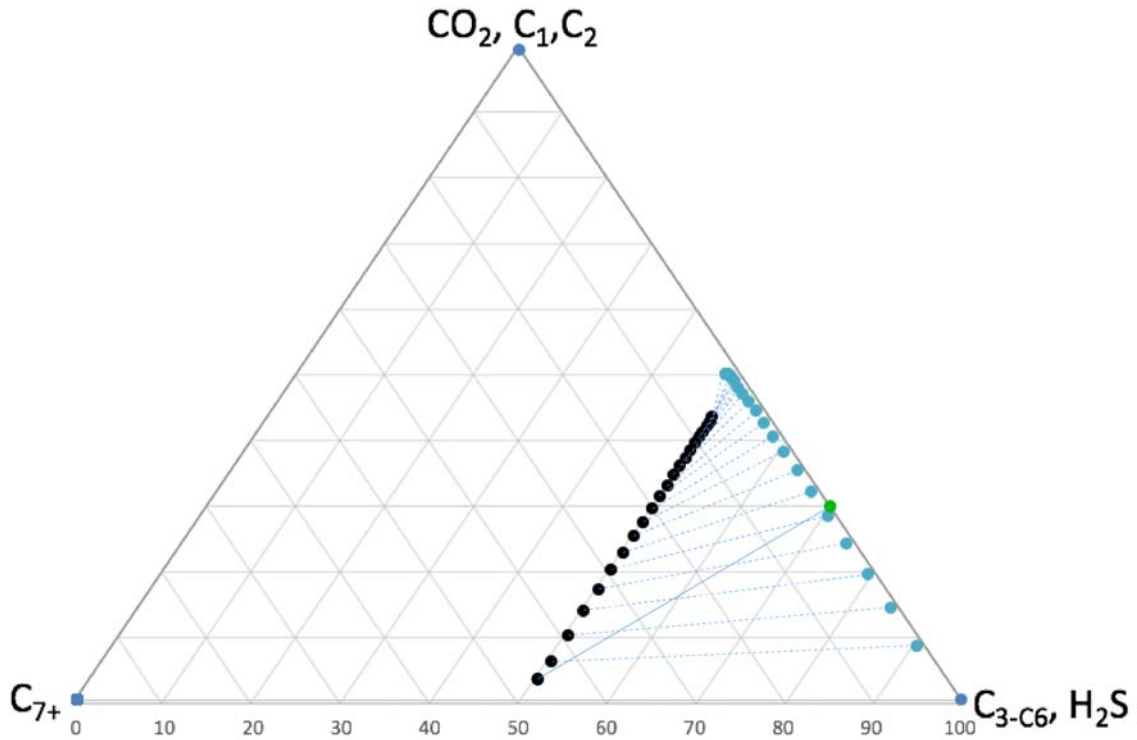


Figura 4.30 Diagrama ternario del proceso de miscibilidad por múltiple contacto por condensación, se alcanza la miscibilidad por múltiple contacto.

Caso 2

A partir de la tabla 4.1 para la mezcla número 1 se estimó la presión mínima de miscibilidad mediante una serie de contactos como los mostrados en la **Fig. 4.26** hasta que no existe mayor variación composicional como se muestra en las **Figs. 4.31** y **4.32**.

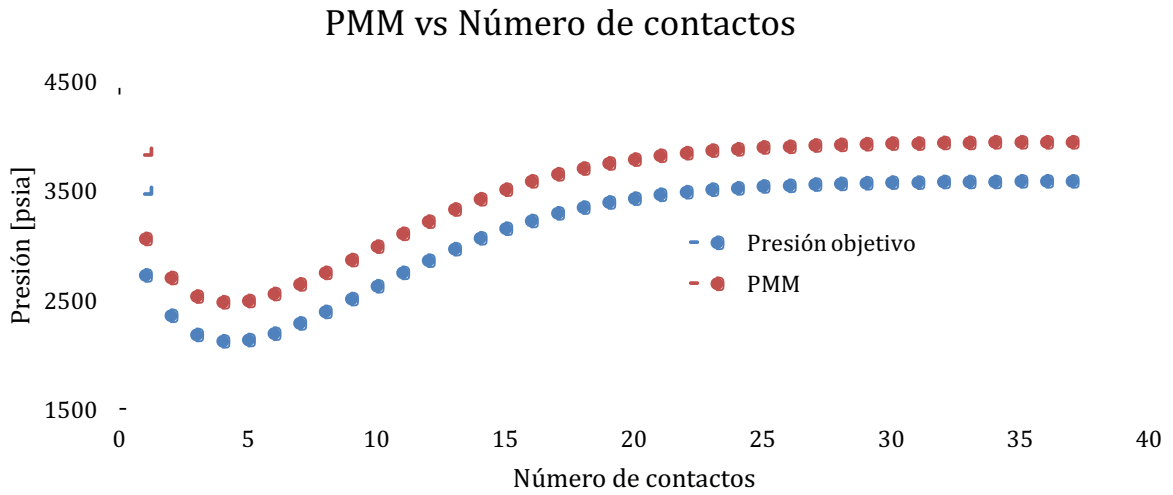


Figura 4.31 Comportamiento de la PMM durante un cierto número de contactos.

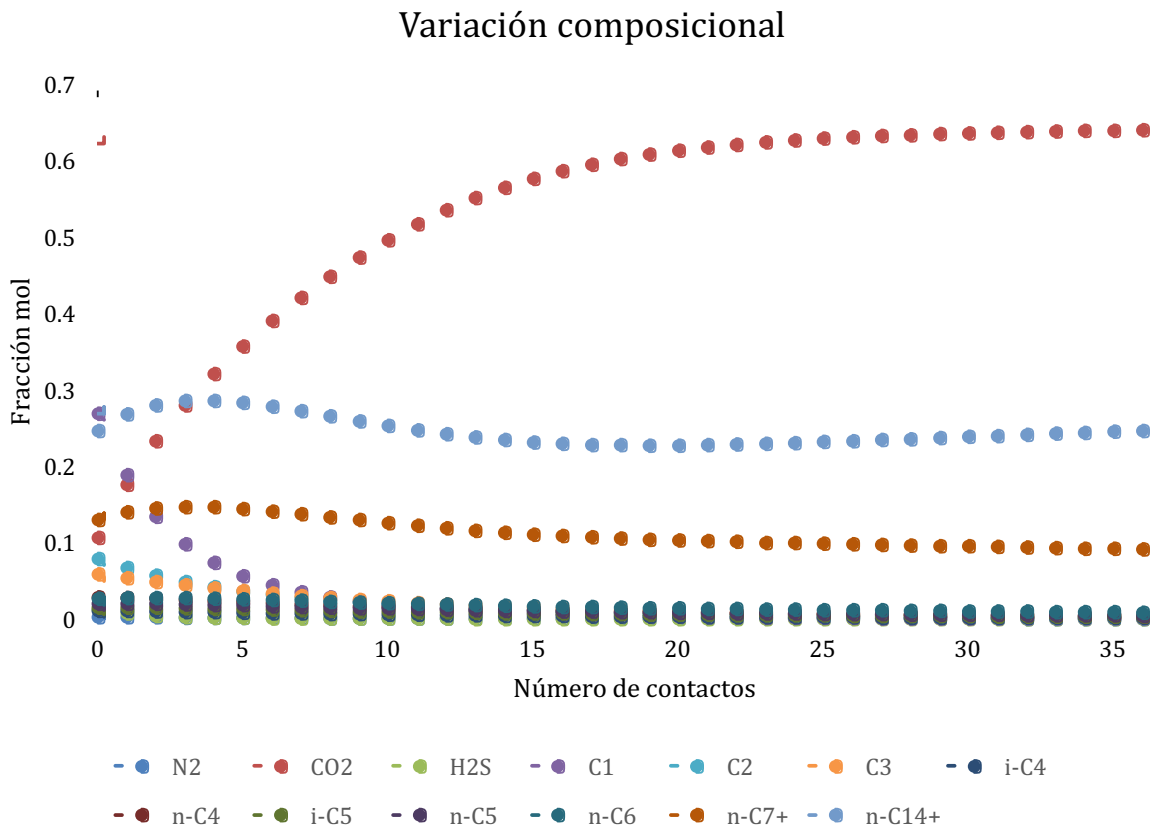


Figura 4.32 Variación composicional una vez que ha sido contactado 37 veces con gas de inyección.

Del mismo fluido del caso 1, se realizó un experimento por condensación mediante el simulador construido. El gas de inyección consiste en CO_2 puro. En la **Fig. 4.33** se muestra el comportamiento de la PMM, la cual incrementa debido a que el gas de inyección vaporiza componentes intermedios del aceite, volviendo al aceite cada vez más pobre en componentes intermedios y más rico en componentes volátiles generando un incremento en la PMM. En la **Fig. 4.34** se muestra el diagrama ternario que muestra la variación composicional del aceite una vez que es contactado con el fluido de inyección, mientras que en la **Fig. 4.35** se muestra la variación composicional contra el número total de contactos simulados.

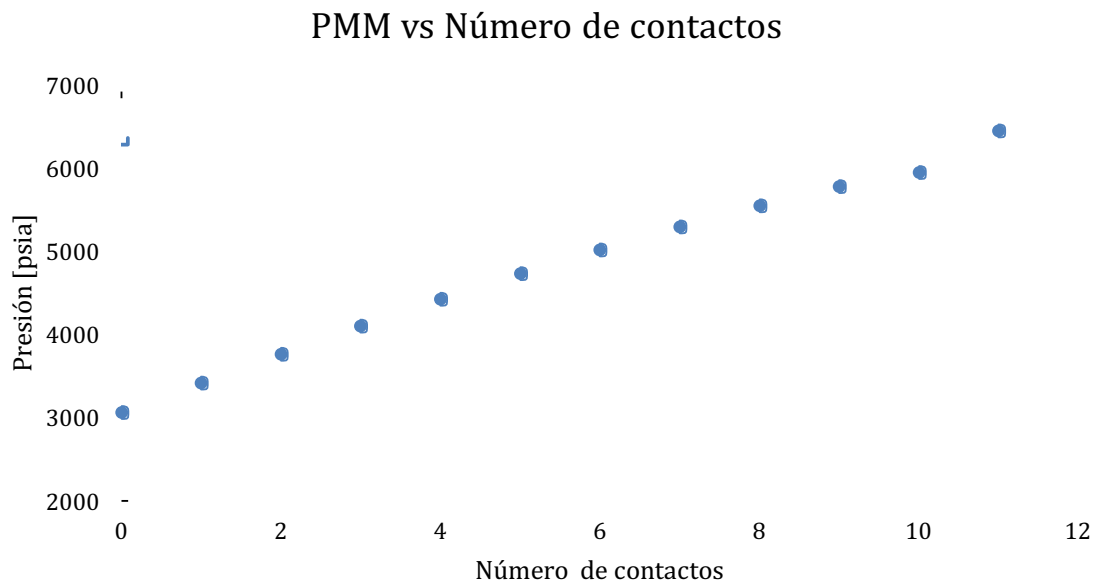


Figura 4.33 Variación de la PMM contra el número de contactos.

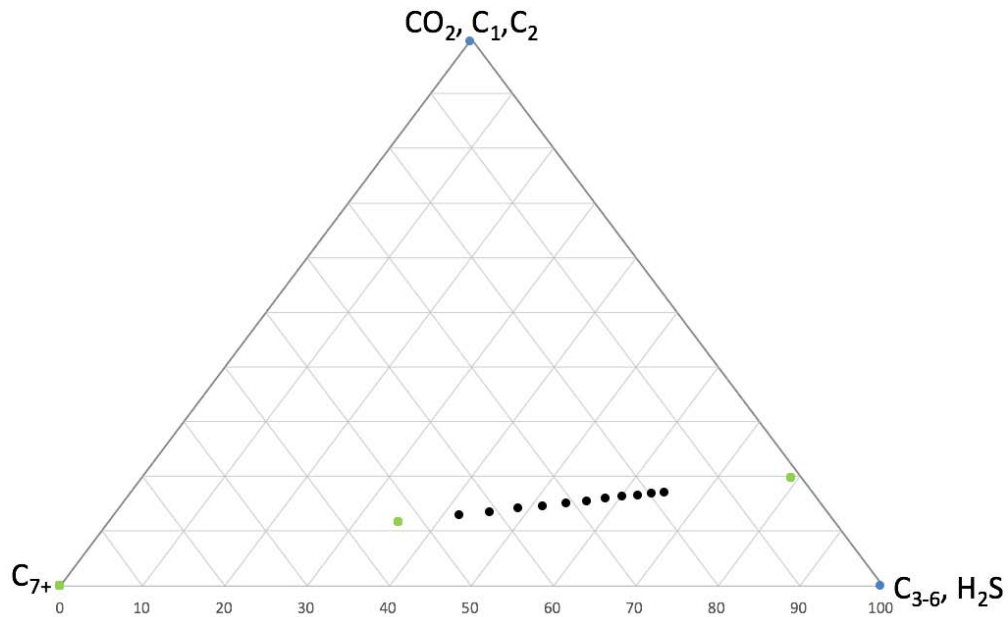


Figura 4.34 Variación de la composición en un diagrama ternario, se muestra una mínima variación en la composición en equilibrio de las fases vapor y líquido.

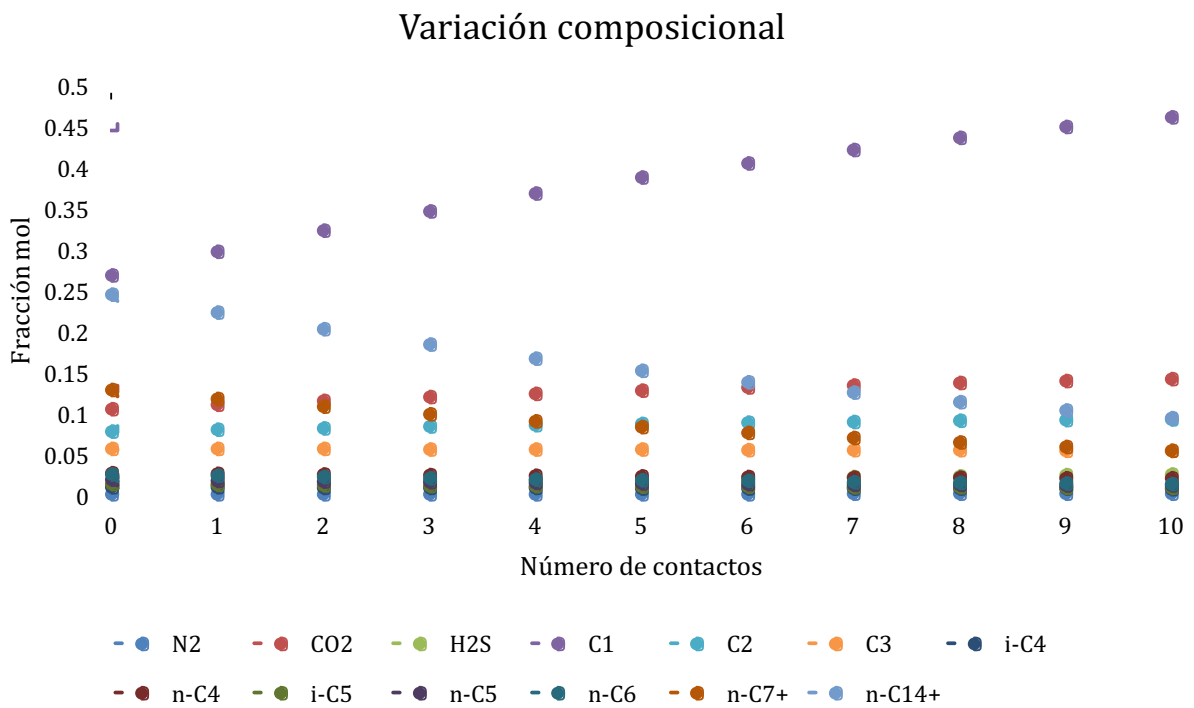


Figura 4.35 Variación de la composición contra el número de contactos, el fluido se enriquece con CO₂ y CH₄

Se realizó un experimento por vaporización, haciendo uso de CO_2 como gas de inyección, en este experimento el gas se vuelve más rico en componentes intermedios conforme se va contactando con el aceite original, sin embargo se vuelve constante. La **Fig. 4.36** muestra el comportamiento de la PMM contra el número de contactos. La **Fig. 4.37** muestra la variación composicional y la **Fig. 4.38** muestra el diagrama ternario para este experimento, en estos dos diagramas se observa que después de contactarse con el gas de inyección la composición del gas vaporizado deja de cambiar y la PMM se mantiene constante.

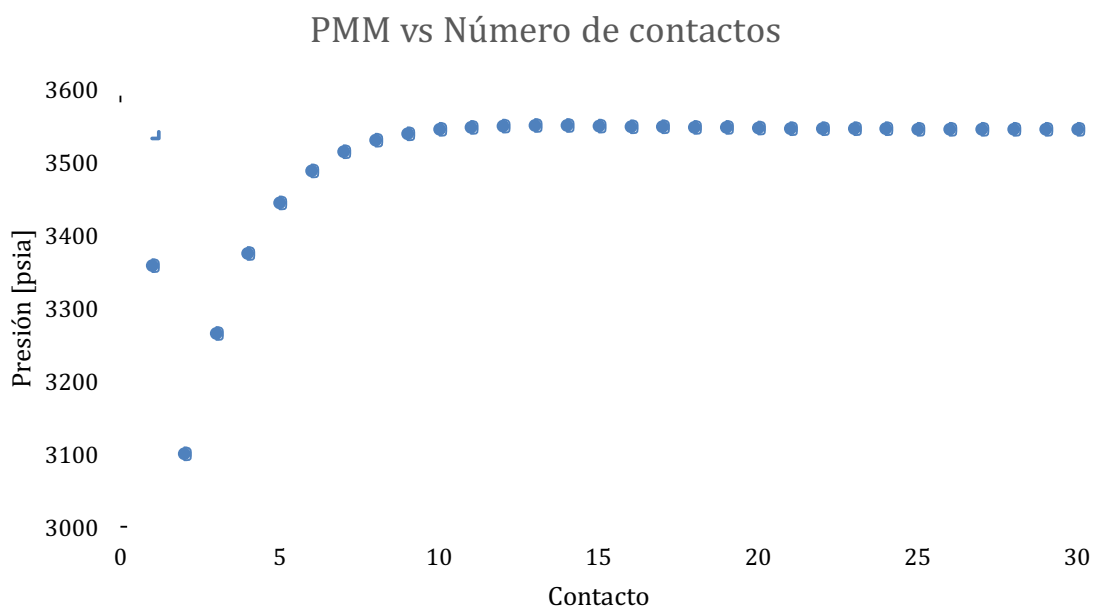


Figura 4.36 Variación de la PMM a cada contacto.

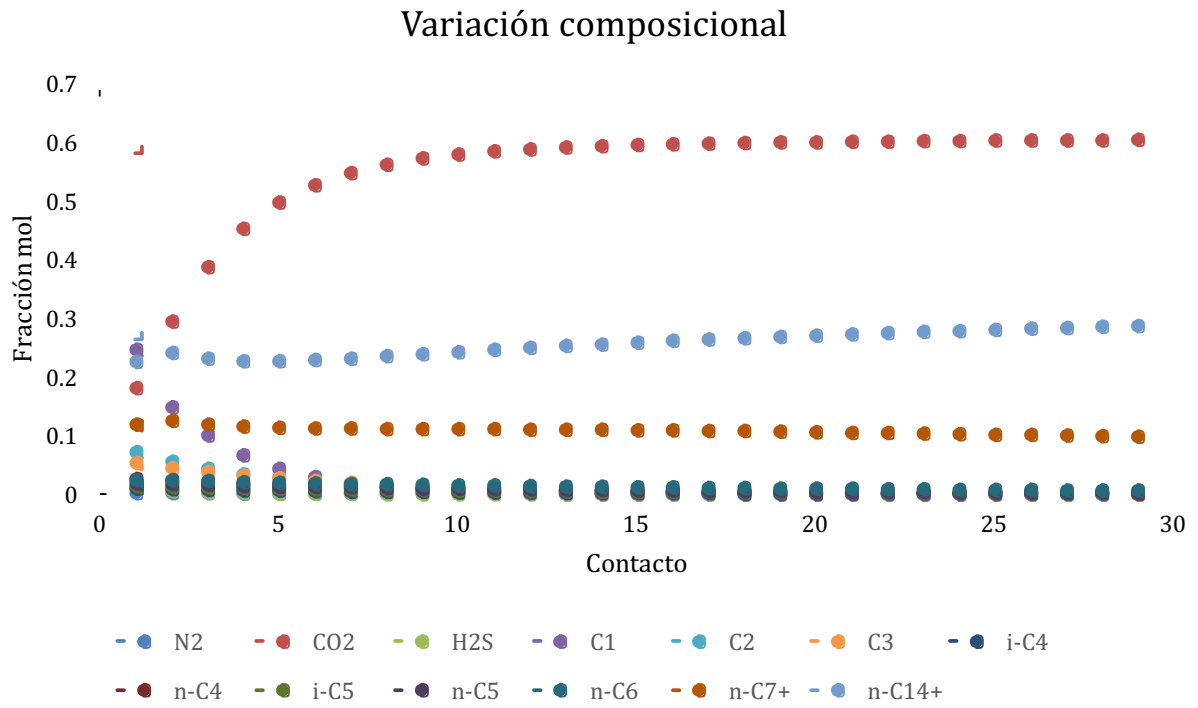


Figura 4.37 Variación de la composición a cada contacto, después de un número de contactos, la composición del gas de inyección se vuelve constante.

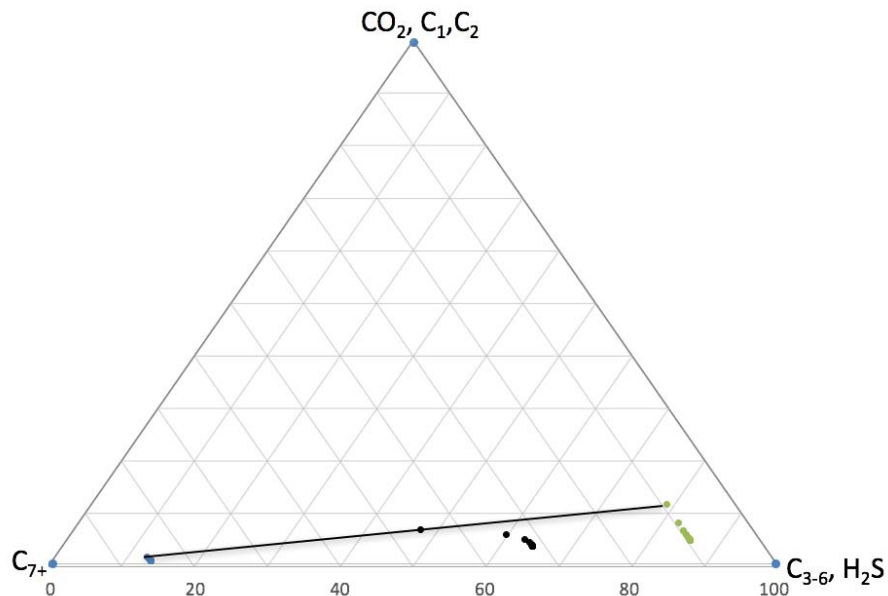


Figura 4.38 Diagrama ternario para el experimento por vaporización, el gas de inyección se enriquece hasta mantenerse constante.

Caso 3

El fluido número 2 de la tabla 4.1 fue utilizado para este caso, se realizó un experimento como el mostrado en la **Fig. 4.26** a fin de observar el comportamiento de la PMM contra una serie de contactos con el gas de inyección en los que se da variación composicional, el comportamiento esperado debe de ser similar al mostrado en la **Fig. 4.31** pero las PMM estimadas deberán de ser menores pues se trata de un fluido más rico en componentes intermedios. La **Fig. 4.39** representa este comportamiento adecuadamente. Las composiciones a cada contacto son observadas en la **Fig. 4.40**. En esta figura se observa la vaporización de componentes intermedios y el enriquecimiento del gas de inyección.

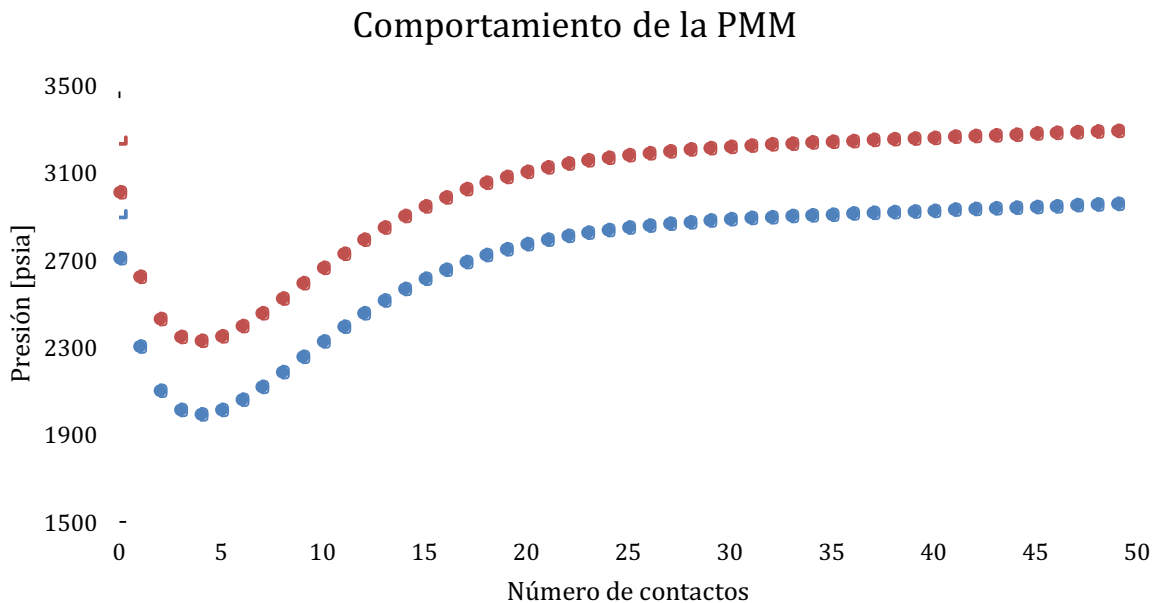


Figura 4.39 Comportamiento de la PMM para el fluido del caso 3, presenta PMM menores debido al mayor contenido de componentes intermedios.

Variación composicional

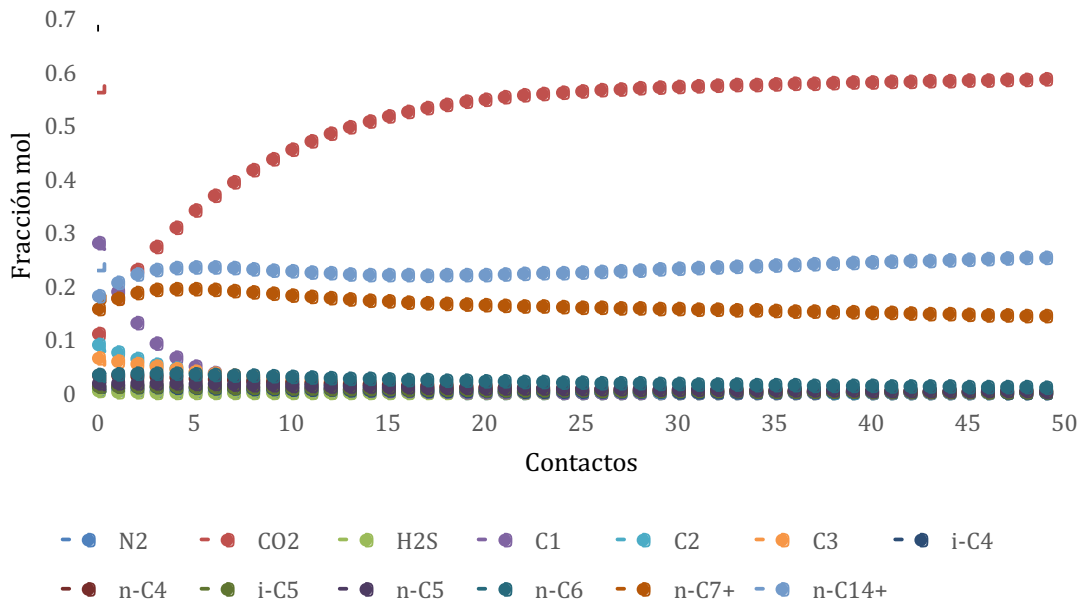


Figura 4.40 Comportamiento de la composición después de 50 contactos.

Con la finalidad de validar que el programa construido permite estimar la PMM y si existirá o no la miscibilidad por múltiple contacto, se realizaron los experimentos de vaporización y condensación para este fluido. Para el experimento de vaporización en la **Fig. 4.41** se muestra el comportamiento de la presión con respecto al número de contactos, mientras que en la **Fig. 4.42** se muestra la composición para cada intervalo. Se puede observar que en un proceso de vaporización, la composición de la corriente de gas que contacta aceite original, se vuelve rápidamente constante y no existe más vaporización ni enriquecimiento del gas de inyección, sin embargo sí permite conocer la composición final del aceite.

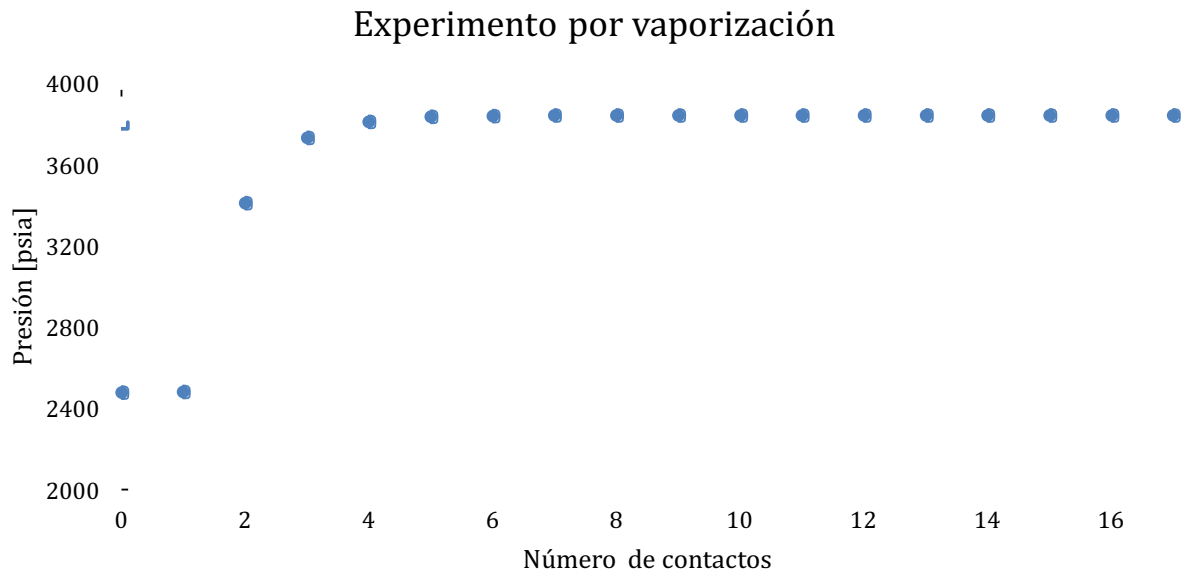


Figura 4.41 Comportamiento de la presión en un experimento por vaporización, el gas de inyección se enriquece al entrar en contacto con aceite estabilizado cada vez.

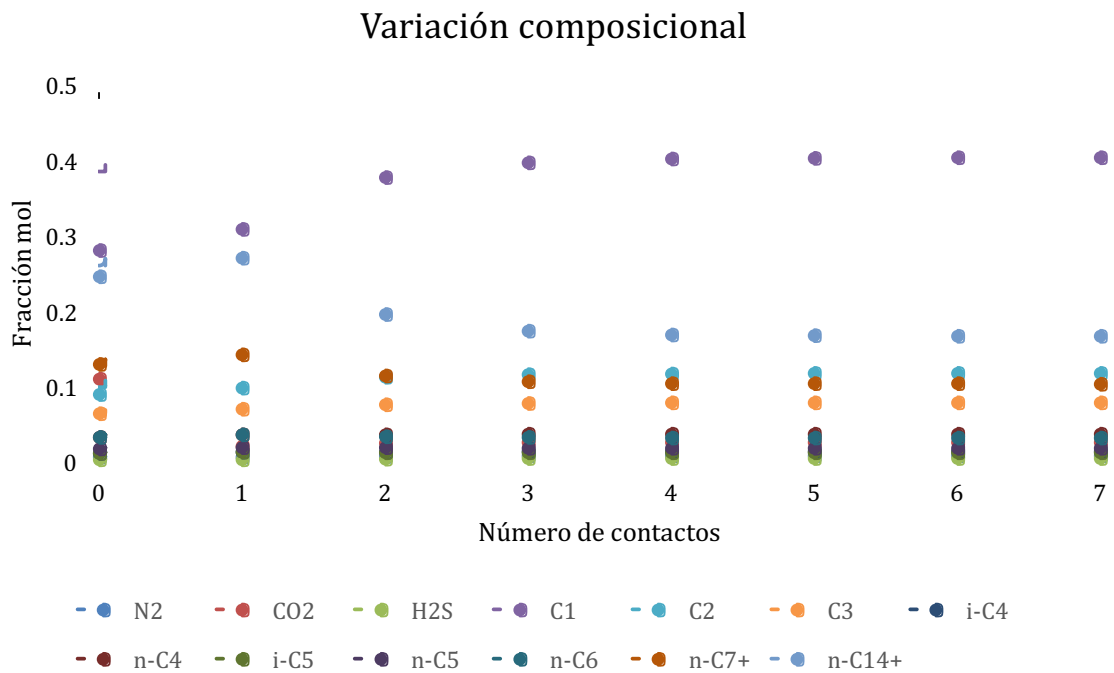


Figura 4.42 Comportamiento de la composición para cada contacto, el gas de inyección se vuelve rápidamente constante.

En la **Fig. 4.43** se muestra el comportamiento de la composición después de un experimento de condensación. En este experimento el aceite se enriquece y disuelve parte del gas de inyección, mientras que en la **Fig. 4.38** se tiene el comportamiento de la presión conforme el fluido cambia su composición en el experimento de condensación. A diferencia del experimento por vaporización, la composición del aceite no se vuelve constante, disuelve una gran cantidad de CO_2 y la *PMM* aumenta a cada contacto.

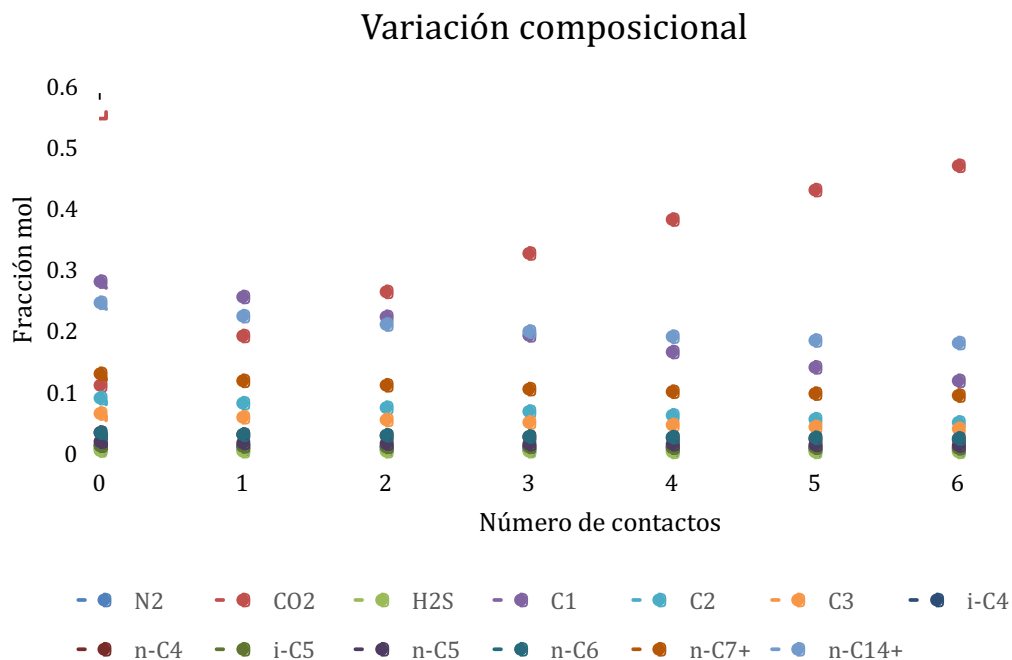


Figura 4.43 Comportamiento de la composición para cada contacto, el gas de inyección se vuelve rápidamente constante.

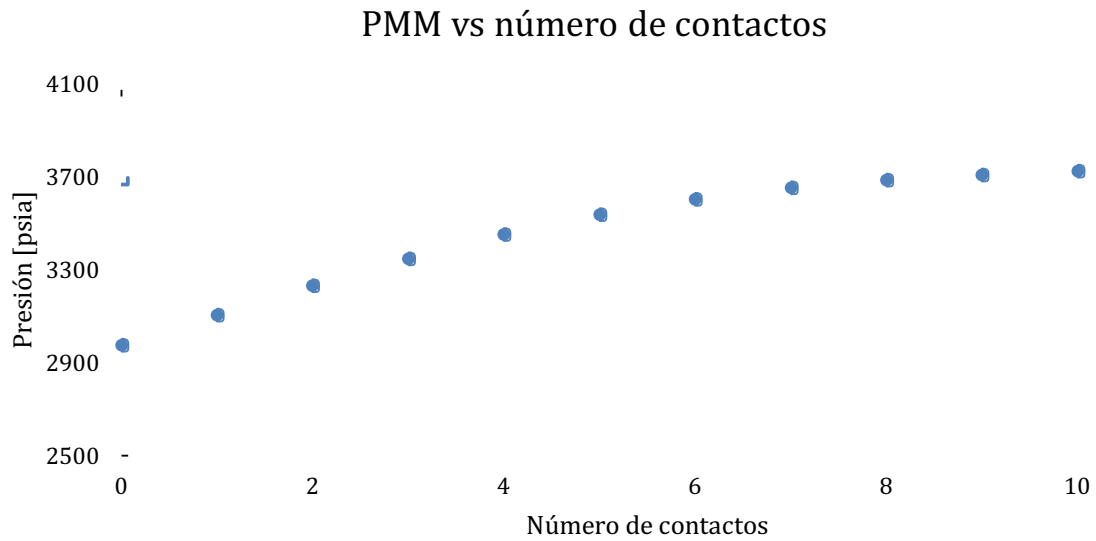


Figura 4.44 Comportamiento de la PMM a cada contacto

Caso 4 Weyburn fluido A2

La composición y propiedades del fluido A2, se encuentra reportado en la tabla 4.11

Tabla 4.11 Composición del fluido Weyburn A2, fracciones mol y propiedades críticas reportadas.

| Componentes | | | | | |
|------------------|-------|------------|--------|---------|----------|
| | % Mol | PM (g/mol) | Tc (K) | Pc(Bar) | ω |
| N ₂ | 0.96 | | | | |
| CO ₂ | 0.58 | | | | |
| H ₂ S | 0.30 | | | | |
| C ₁ | 4.49 | | | | |
| C ₂ | 2.99 | | | | |
| C ₃ | 4.75 | | | | |
| i-C ₄ | 0.81 | | | | |
| n-C ₄ | 1.92 | | | | |

| | | | | | |
|------------------|--------|--------|--------|-------|--------|
| i-C ₅ | 1.27 | | | | |
| n-C ₅ | 2.19 | | | | |
| Pseudo 1 | 13.611 | 89.82 | 515.51 | 35.85 | 0.2702 |
| Pseudo 2 | 24.144 | 131.81 | 612.76 | 26.88 | 0.4137 |
| Pseudo 3 | 22.76 | 211.52 | 701.64 | 20.62 | 0.5836 |
| Pseudo 4 | 13.946 | 338.93 | 804.68 | 14.05 | 0.8666 |
| Pseudo 5 | 5.279 | 541.76 | 902.73 | 9.78 | 1.204 |

El peso molecular reportado para los C₅₊ es de 205 g/g – mol, la temperatura para este fluido es de 59 °C y se hizo uso de la ecuación de estado de Peng Robinson. A fin de reproducir la PMM, primero se ajustó la ecuación de estado y se calcularon los puntos de burbujeo y se compararon con la presión de burbujeo estimada de manera experimental como se muestra en la **Fig. 4.45**

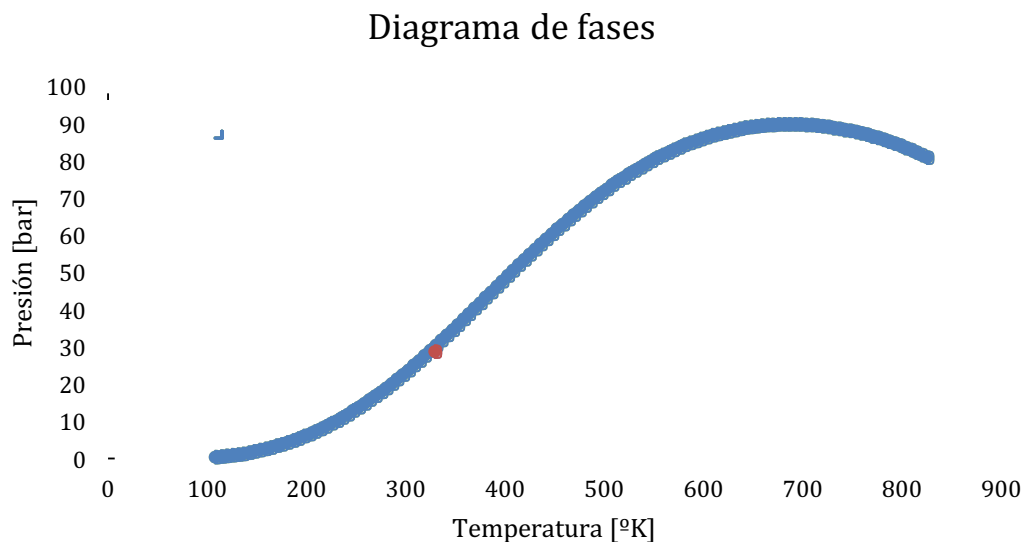


Figura 4.45 Envolvente de fases para el fluido Weyburn A2.

La presión de saturación calculada fue de 29.13 bar contra la experimental de 28.7 bar. Para este fluido se realizó un experimento como el mostrado en la **Fig. 4.5**, el comportamiento de la PMM es el mostrado en la **Fig. 4.46**. La PMM estimada mediante el programa es de 134.041 bar, mientras que la reportada por el

experimento de slim tube fue de 129 bar, por el método de rising bubble fue de 117 bar, la correlación de Alston da una PMM de 133 bar. El estimado de la PMM es muy cercano a aquellos obtenidos mediante medios experimentales, se sabe que es la PMM porque a partir de ese punto no existe mayor variación en la composición del fluido, la presión de burbujeo de este sistema, es la PMM, a partir de ahí se presentan cambios pequeños en la composición lo que provoca una disminución en la PMM, sin embargo como se observó en casos anteriores una vez que se mantiene un comportamiento casi constante en la composición es porque se ha obtenido la PMM.

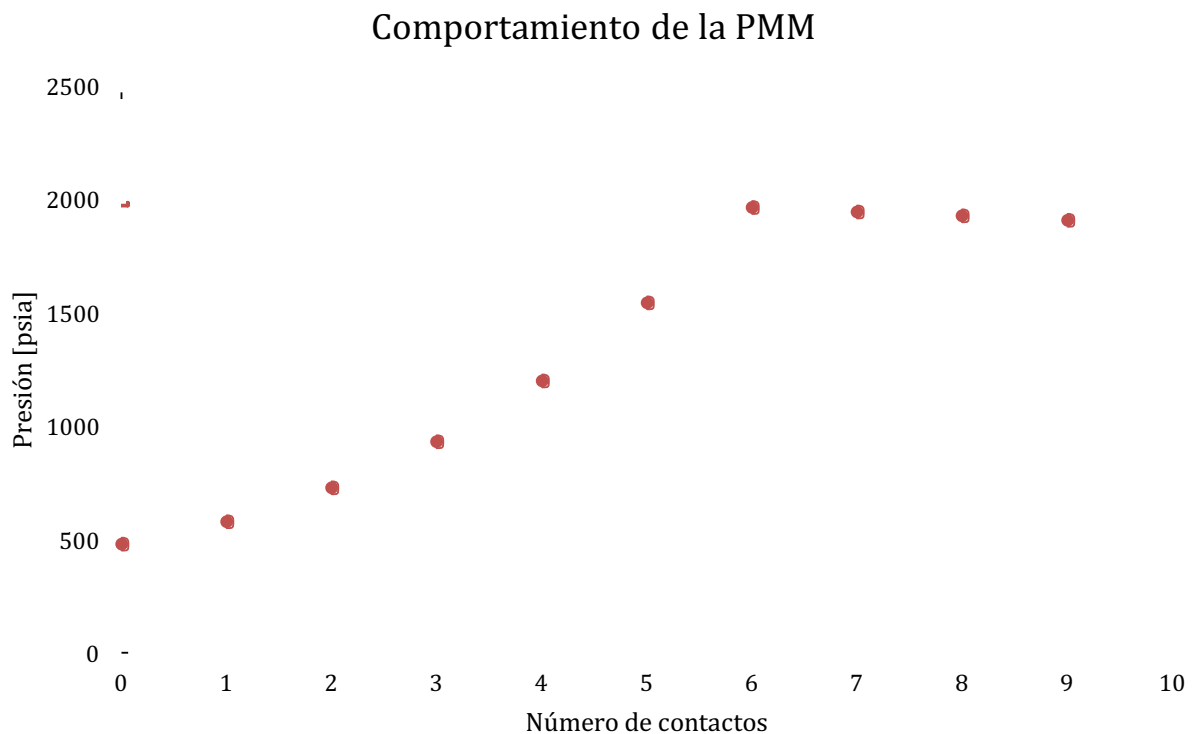


Figura 4.46 Resultados del experimento para determinar la PMM para el fluido Weyburn A2.

Capitulo 5

Desarrollo de una correlación numérica

A partir del programa construido durante la elaboración de esta tesis y sin considerar parámetros de interacción binarios para una mezcla de hidrocarburos, se obtuvo un conjunto de curvas de presión contra composición al variar la temperatura, esto es mostrado en la **Fig. 5.1**. En esta figura se observa que hay ciertos componentes cuyo aporte de presión es más significativo a la presión mínima de miscibilidad, por lo que estos fueron los componentes agrupados para el desarrollo de la correlación numérica, estos son CO_2 , H_2S , CH_4 y C_2H_6 . Se debe de considerar que los parámetros a correlacionar deben de ser presión en función de la temperatura y la composición de la mezcla de hidrocarburos.

El término de presión se estima mediante la ecuación 5.1 para cada componente

$$p_i = \frac{f_i^L}{\phi_i^V}, \dots\dots\dots (5.1)$$

En la **Fig. 5.2** se aprecia el comportamiento del aporte de presión solamente para el CO_2 , mientras más oscura es la línea mostrada en el gráfico, mayor es la temperatura, comenzando en $900^\circ R$ y terminando en $600^\circ R$. El comportamiento de la composición se muestra en la **Fig. 5.3**. A cada contacto el fluido se enriquece con CO_2 , pero el efecto en la presión es más drástico en el cálculo de la presión mínima de miscibilidad.

Aporte de presión por componente

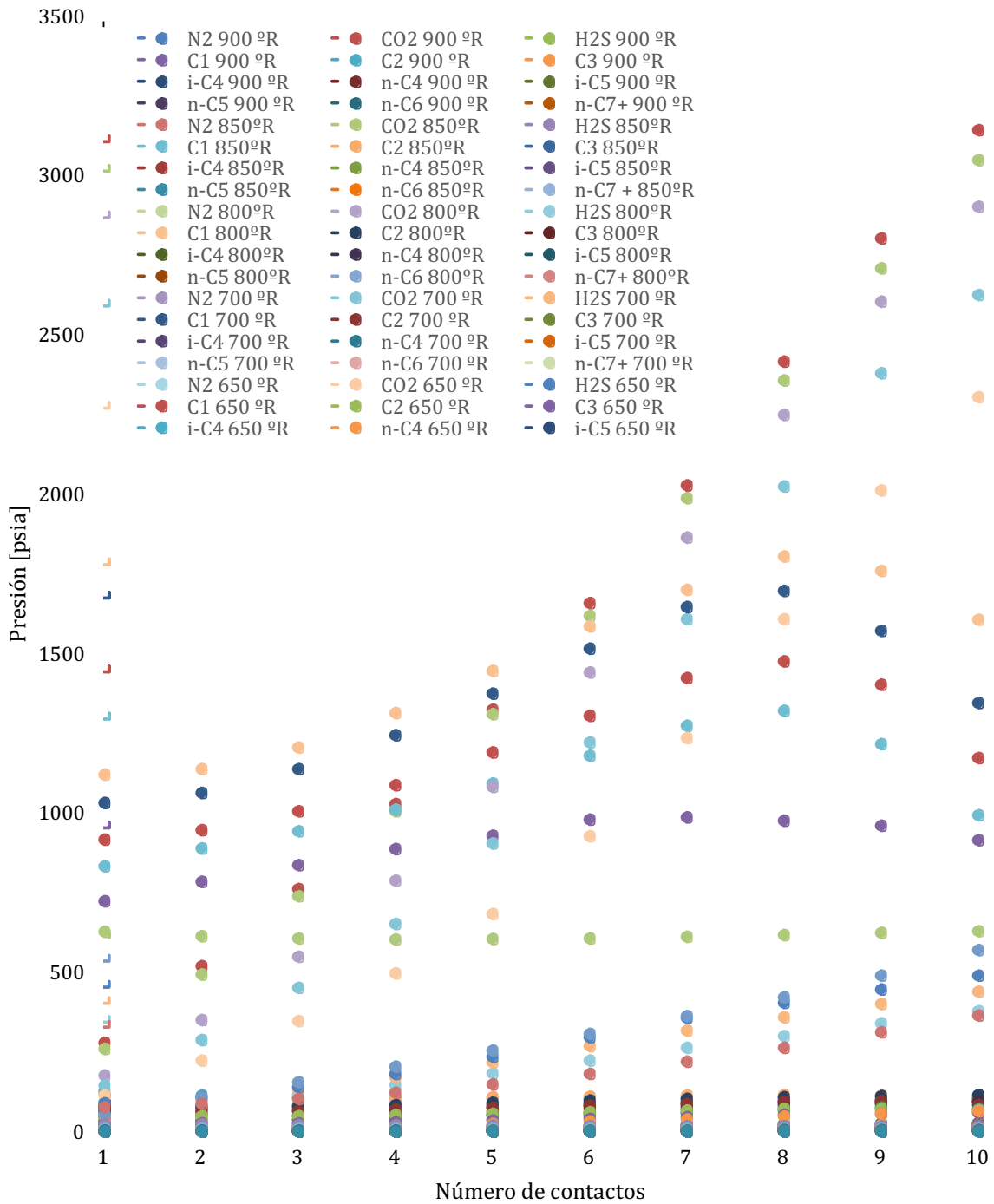


Figura 5.1. Diagrama sobre el efecto de la variación composicional en la presión mínima de miscibilidad para todos los componentes.

Presión aportada por el CO2

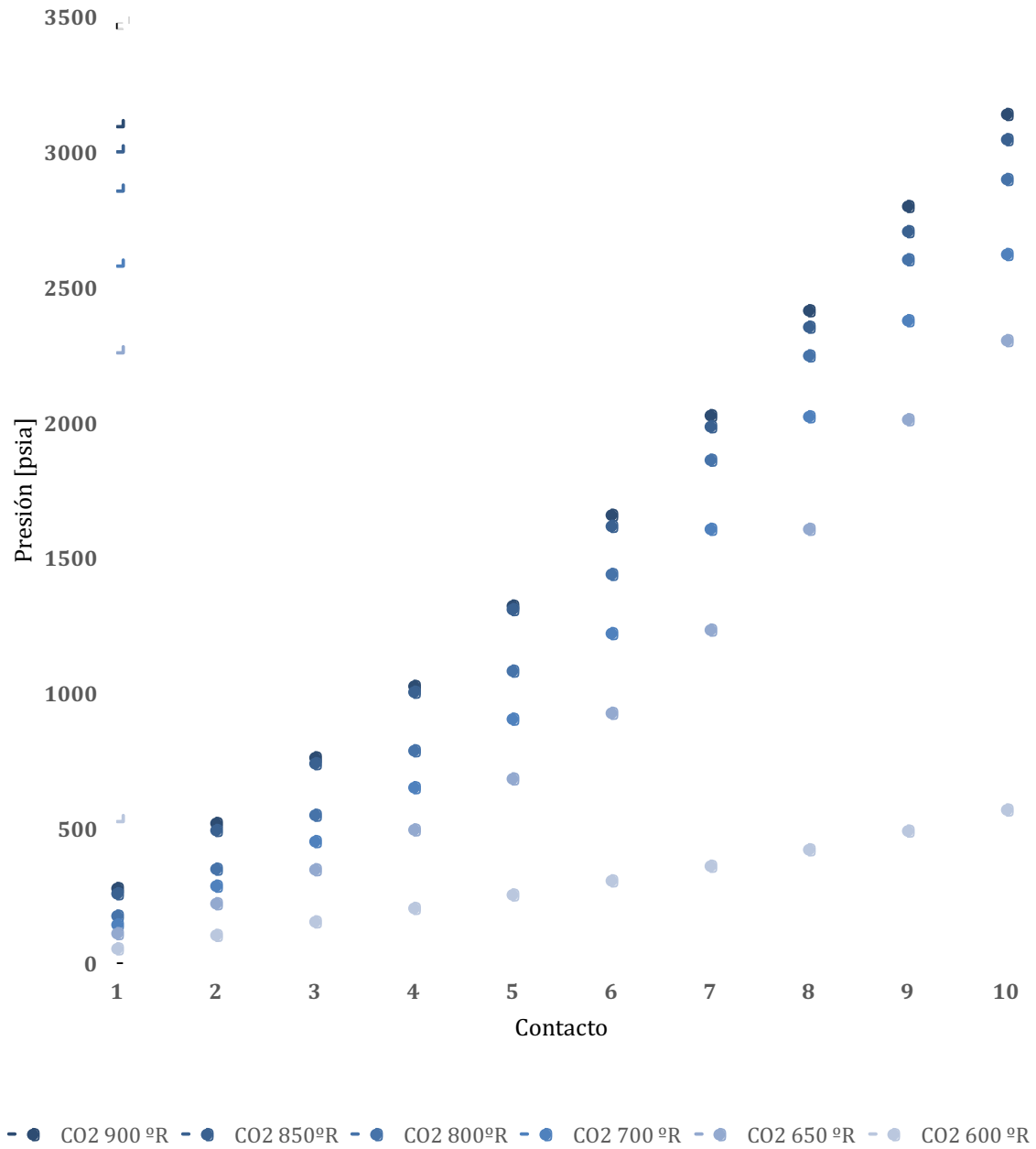


Figura 5.2. Diagrama sobre el efecto de la variación composicional en la presión mínima de miscibilidad para el CO_2 solamente.

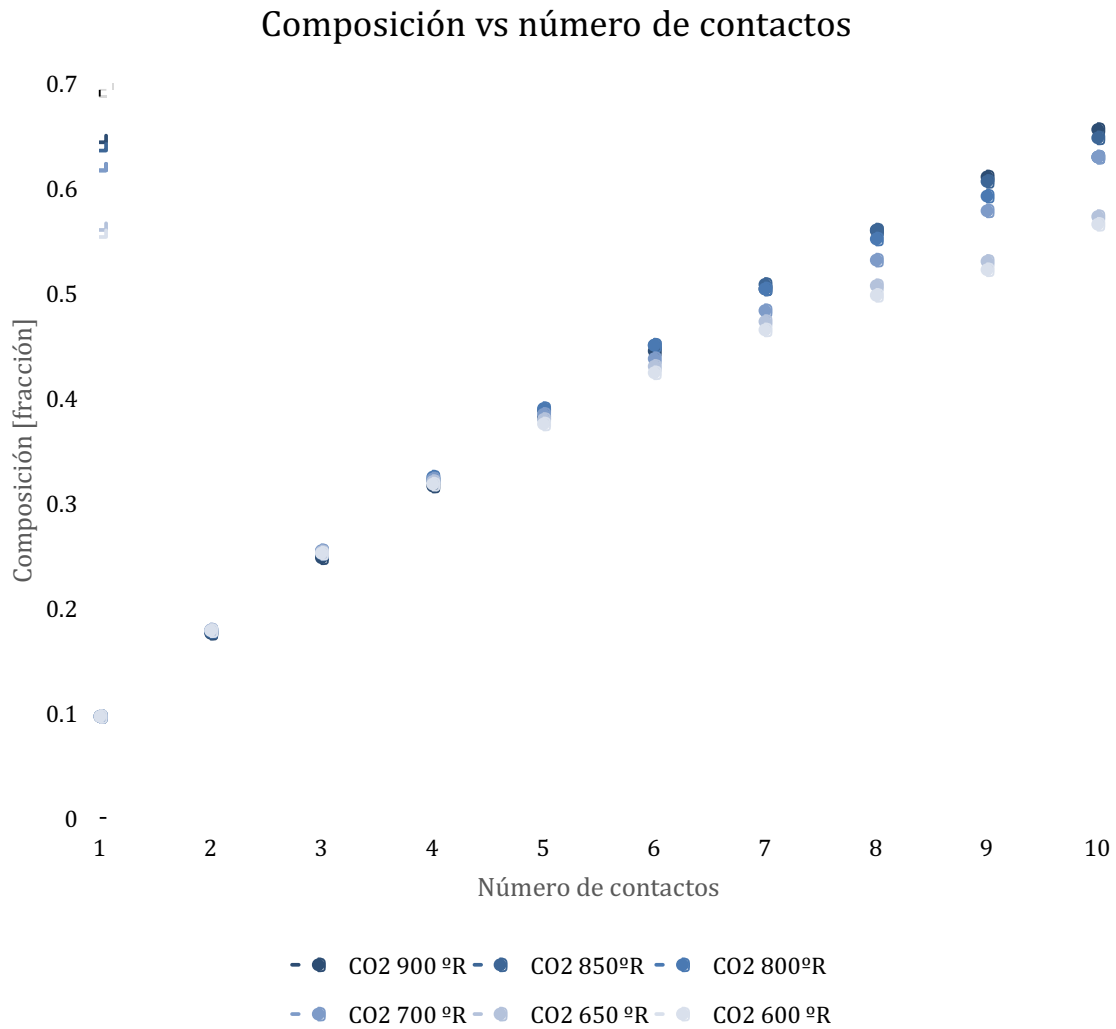


Figura 5.3. Diagrama sobre el efecto de la variación composicional en la presión mínima de miscibilidad.

A fin de determinar un polinomio que permita determinar la presión mínima de miscibilidad sin necesidad de hacer uso de la EDEC, se ajustó una superficie para los componentes que más afectan a la presión mínima de miscibilidad, estos son el H_2S , el CO_2 , CH_4 y C_2H_6 . En la **Fig. 5.4** se muestra la superficie ajustada para el caso del dióxido de carbono. En esta figura se observa la relación que existe entre la composición, temperatura y presión para las curvas mostradas en la Fig. 5.2.

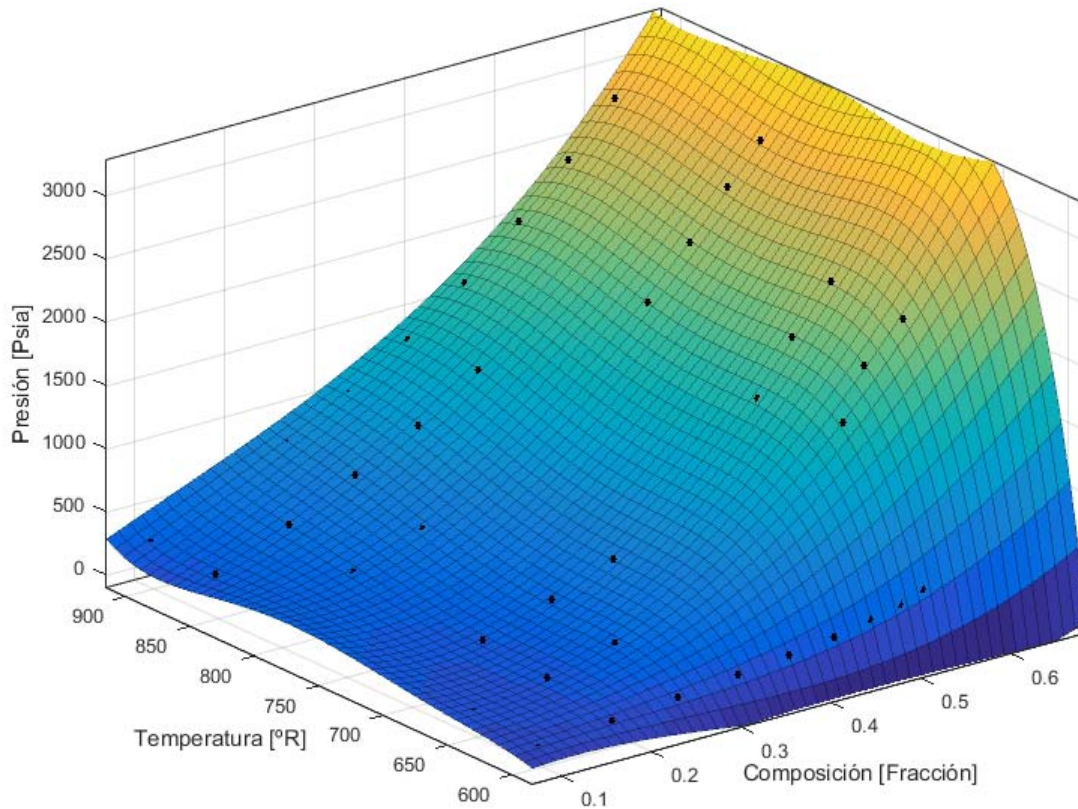


Figura 5.4. Superficie ajustada para determinar la presión de aporte del dióxido de carbono.

El polinomio de ajuste para estimar la presión de aporte está dado por la Eq. 5.1

$$PMM_{CO_2} = p00 + p10 \times z_{CO_2} + p01 \times T + p20 \times z_{CO_2}^2 + p11 \times z_{CO_2} \times T + p02 \times T^2 + p21 \times z_{CO_2}^2 \times y + p12 \times z_{CO_2} \times T^2 + p03 \times T^3. \quad \dots \quad (5.1)$$

Los coeficientes para la ecuación 5.1 están dados por:

- p00 = -5.079e+04
- p10 = -5.772e+04
- p01 = 221.5
- p20 = 1.118e+04
- p11 = 143.2
- p02 = -0.3157
- p21 = -5.615
- p12 = -0.08781
- p03 = 0.0001476

El polinomio ajustado para determinar la presión de aporte del metano está dada por la Eq. 5.2

$$\begin{aligned} \text{PMM}_{C_1} = & p00 + p10 \times z_{C1} + p01 \times T + p11 \times z_{C1} \times T \\ & + p02 \times T^2 + p12 \times z_{C1} \times T^2 + p03 \times T^3 \dots\dots\dots (5.2) \\ & + p13 \times z_{C1} \times T^3 + p04 \times T^4. \end{aligned}$$

Los coeficientes para 5.2 están dados por

- p00 = 1.155e+05
- p10 = -3.082e+05
- p01 = -498.999
- p11 = 1047
- p02 = 0.7726
- p12 = -1.084
- p03 = -0.0005052
- p13 = 0.0003293
- p04 = 1.186e-07

El polinomio de ajuste para el etano esta dado por la ecuación 5.3, con un intervalo de uso de 0.01 a 0.08

$$\begin{aligned} \text{PMM}_{C_2} = & p00 + p10 \times z_{C2} + p01 \times T + p11 \times z_{C2} \times T + \dots\dots\dots (5.3) \\ & p02 \times T^2 + p12 \times z_{C2} \times T^2 + p03 \times T^3. \end{aligned}$$

Los coeficientes para 5.3 están dados por

- p00 = -4420
- p10 = 5.393e+04
- p01 = 14.71
- p11 = -150
- p02 = -0.01506
- p12 = 0.1008
- p03 = 4.759e-06

El polinomio de ajuste para el acido sulfhídrico esta dado por la ecuación 5.3

$$\begin{aligned} \text{PMM}_{H_2S} = & p00 + p10 \times z_{H2S} + p01 \times T + p11 \times z_{H2S} \times \dots\dots\dots (5.3) \\ & T + p02 \times T^2 + p12 \times z_{H2S} \times T^2 + p03 \times T^3. \end{aligned}$$

Los coeficientes para 5.3 están dados por

$$\begin{aligned}
p00 &= 794.5 \\
p10 &= -1.21e+05 \\
p01 &= -3.207 \\
p11 &= 334 \\
p02 &= 0.004696 \\
p12 &= -0.2076 \\
p03 &= -2.379e-06
\end{aligned}$$

Finalmente los componentes menos representativos fueron agrupados con el siguiente polinomio:

$$PMM_{all} = p00 + p10 \times z_{all} + p01 \times T + p11 \times z_{all} \times T + \dots \quad (5.4)$$

$$p02 \times T^2 + p12 \times z_{all} \times T^2 + p03 \times T^3.$$

Los coeficientes para 5.4 están dados por

$$\begin{aligned}
p00 &= -6236 \\
p10 &= 5428 \\
p01 &= 21.25 \\
p11 &= -14.87 \\
p02 &= -0.02295 \\
p12 &= 0.009621 \\
p03 &= 8.236e-06
\end{aligned}$$

De manera que al sumar la presión obtenida por cada polinomio, se obtendría la PMM para la mezcla, como:

$$PMM_z = PMM_{CO_2} + PMM_{H_2S} + PMM_{C_1} + PMM_{C_2} + \dots \quad (5.5)$$

$$PMM_{all}.$$

A fin de probar la correlación propuesta se hizo uso de las composiciones mostradas en la tabla 5.1, para estas composiciones se calcula la PMM mediante el simulador numérico construido haciendo uso de diferentes temperaturas, en la tabla 5.2 se muestran los valores calculados y el error existente.

Tabla 5.1 Composiciones y temperaturas

| Componentes | Temperatura | | | |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | 600 °R | 650 °R | 700 °R | 750 °R |
| | Composicion 1 | Composición 2 | Composición 3 | Composición 4 |
| N ₂ | 0.00318 | 0.00372 | 0.00257 | 0.0026 |
| CO ₂ | 0.37549 | 0.32065 | 0.47209 | 0.49512 |
| H ₂ S | 0.02152 | 0.01451 | 0.02435 | 0.0202 |
| C ₁ | 0.23731 | 0.2269 | 0.19445 | 0.24142 |
| C ₂ | 0.02997 | 0.0341 | 0.02374 | 0.02663 |
| C ₃ | 0.03345 | 0.03944 | 0.02723 | 0.02686 |
| i-C ₄ | 0.0016 | 0.00191 | 0.00132 | 0.00121 |
| n-C ₄ | 0.04276 | 0.05115 | 0.03563 | 0.03163 |
| i-C ₅ | 0.00685 | 0.00823 | 0.00575 | 0.00486 |
| n-C ₅ | 0.01375 | 0.01654 | 0.01162 | 0.0096 |
| n-C ₆ | 0.00558 | 0.00674 | 0.00476 | 0.00374 |
| n-C ₇₊ | 0.22853 | 0.27611 | 0.19651 | 0.13615 |

Tabla 5.1 Comparación de la PMM estimada mediante el simulador y la correlación propuesta

| | PMM | | |
|---------------|-----------|-----------------------|---------|
| | Simulador | Correlación propuesta | Error % |
| Composición 1 | 1037.1564 | 1041.753769 | 0.4% |
| Composición 2 | 1873.4403 | 1931.721531 | -3.1% |
| Composición 3 | 4358.3343 | 4373.617958 | -0.3% |
| Composición 4 | 4184.0513 | 4190.380191 | -0.1% |

Capítulo 6.

Conclusiones

- I. Se desarrolló un algoritmo para representar el comportamiento de fases mediante una ecuación de estado cúbica.
- II. Se desarrollaron los algoritmos para reproducir los siguientes experimentos PVT: expansión a composición constante, separación diferencial, agotamiento a volumen constante, prueba de hinchamiento y miscibilidad por múltiple contacto.
- III. Los resultados del experimento flash fueron comparados mediante un simulador comercial, demostrando que la solución construida representa correctamente estos experimentos.
- IV. Se desarrollaron los algoritmos para determinar la presión mínima de miscibilidad y saber si existirá o no miscibilidad por múltiple contacto.
- V. Mediante el algoritmo también puede conocerse la composición final del fluido aún cuando no es miscible por múltiple contacto.
- VI. Se propone una técnica de agrupamiento que representa correctamente el comportamiento volumétrico de diferentes mezclas hidrocarburos, con este agrupamiento se reduce de 13 a 8 pseudocomponentes.
- VII. El agrupamiento propuesto permite reducir en 1/3 el tiempo de computo necesario para realizar un número cualquiera de contactos.
- VIII. Mediante el algoritmo se permiten representar los dos procesos de miscibilidad por múltiple contacto que ocurren, por vaporización y por condensación
- IX. En el proceso de vaporización, domina la composición original del fluido pues determinará si se alcanzará la miscibilidad por múltiple contacto, mientras que para el proceso de condensación domina principalmente el fluido de inyección.

- X. La presencia de componentes ligeros en la mezcla provocará que la PMM sea más alta, así como el aumento de la temperatura y la reducción de la presión.
- XI. Se presenta una correlación basada en la tendencia de liberación de los componentes de una mezcla de hidrocarburos, la cual se comparó con el simulador construido
- XII. La correlación propuesta requiere conocer la composición del fluido y la temperatura del yacimiento, el error en la estimación de la PMM aumentará a altas composiciones de metano.

Recomendaciones

- I. Se requiere mejorar el método numérico utilizado para mejorar los tiempos de cómputo
- II. La correlación debe de ser extendida, a fin de utilizar un rango mayor de masas moleculares para las fracciones pesadas
- III. El programa construido es un modelo excelente para reproducir experimentos PVT, sin embargo carece de visualización gráfica que puede ser de utilidad para los alumnos.

Bibliografía

Craft, B.C.; Hawkins, M. and Terry, R.E.: "Applied Petroleum Reservoir Engineering," Pentice Hall, 1991.

Danesh, A.: "PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids" Gulf Publishing Co., Houston, Texas, 2007.

D.W. Green and G.P. "Enhanced Oil Recovery", Willhite, SPE Textbook Series Vol. 6, Richardson, TX, USA, 2003

Emera, M.K., and Sarma, H.K: "Use of Genetic Algorithm to Estimate CO₂-Oil Minimum Miscibility Pressure—A Key Parameter in Design of CO₂ Miscible Flood," Journal of Petroleum Science & Engineering (2005) 46, 37–52.

Ezekwe, Naemka.; "Petroleum Reserovir Engineering Practice", Prentice Hall, 2010.

Firoozabadi, A., and K. Aziz. "Analysis and Correlation of Nitrogen and Lean Gas Miscibility Pres- sure." SPE Reservoir Engineering (August 1986): 100–110.

Gallardo, H.E., León, A. y Samaniego, F.: "Método para Elaborar una Envolvente de Fases para Mezclas Multi-Componente Optimizando laSolución en la Cercanía del Punto Crítico", CMP 5–8 junio, 2013.

Glasø, Ø: "Generalized Minimum Miscibility Pressure Correlation," SPEJ (December 1985) 927–934.

Habiballah WA, Startzman RA, Barrufet MA. Use of neural networks for prediction of vapor-liquid equilibrium K-values for light hydrocarbon mixtures. SPE Reservoir Engng 1996.

Heinemann, Z.E., Weinhardt, B.E: "Reservoir Fluids", Petroleum Engineering Department, Austria, 2004

Hutchinson, C.A., and Braun, P.H.: "Phase Relations of Miscible Displacement in Oil Recovery," AICHEJ (March 1961) 7, 64–72.

Jarrel P.M., Fox, C.E. et al: "Practical aspects of CO₂ Flooding", SPE Monograph Series, Volume 22, Henry L. Doherty, SPE

Lake L.W.; "Enhanced Oil Recovery" Prentice Hall, New Jersey, 1989.

Merril, R.C., Hartman, K.J. y Creek J.L. 1994. A Comparison of Equation of State Tuning Methods. SPE 28589, 1-16.

McCain, W.D.: "The Properties of Petroleum". Pennwell Books, 1990.

Michelsen L.M. 1979. Calculation of Phase Envelopes and Critical Points for Multicomponent Mixtures. Fluid Phase Equilibria 4: 1-10.

Muskat, M. 1949. Physical Principles of Oil Production. New York City: McGraw-Hill Book Co. Inc.

Nguyen P., Mohaddes, D., et al "Fast Fluorescence-Based Microfluidic Method for Measuring Minimum Miscibility Pressure of CO₂ in Crude Oils" Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto, Ontario, 2015

Pedersen, K.S. and Christensen, P.L.: *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*, Taylor and Francis Group (2007).

Peng, D.Y. y Robinson, D.B., "A New Two-Constant Equation of State", Ind. Eng. Chem. Fundam. (1974) 15, 59-64.

Riazi M.R.: "Characterization and Properties of Petroleum Fractions", ASTM, Estados Unidos, 2005.

Sangeetha M. P.: "CO₂ displacement mechanisms: phase equilibria effects and carbon dioxide sequestration studies" Department of Chemical Engineering, Utah, 2010.

Sebastian, H. M., R. S. Wenger, and T. A. Renner. "Correlation of Minimum Miscibility Pressure for Impure CO₂ Streams." Journal of Petroleum Technology (November 1985): 2076–2082.

- Sheng, J.J.: Modern Chemical Enhanced Oil Recovery, Elsevier, (2011)
- Tarek, A.: "Hydrocarbon Phase Behavior", Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1989.
- Tarek, A.: "Equations of State and PVT Analysis: Applications for Improved Reservoir Modeling", Gulf Publishing Company Houston, Texas, 2007.
- Tarek, A.: "Reservoir Engineering Handbook", Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, 2000.
- Whitson, C.H. and Brulé, M.R.: *Phase Behavior, Monograph Volume 20*, Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, SPE (2000).
- Yuan, H., Johns, R.T., Egwuenu, A.M., and Dindoruk, B.: "Improved MMP Correlations for CO₂ Floods Using Analytical Gasflooding Theory," SPEREE (October 2005) 418–425.
- Ziervogel, R. G. and Poling, B. E.: *A Simple Method for Constructing Phase Envelopes*, Fluid Phase Equilibria, 11, 127-135 (1983).

Nomenclatura

| | |
|-------------------|---|
| C | Porcentaje mol |
| f_i^v | Fugacidad del componente i en la fase vapor |
| f_i^L | Fugacidad del componente i en la fase líquida |
| G^β | Energía libre de Gibbs de la fase β |
| q_w | Gasto de agua |
| J | Matriz Jacobiana de elementos |
| K_i | Constante de equilibrio |
| k | Permeabilidad |
| k_{rw} | Permeabilidad relativa al agua |
| $M_{CO_2,aceite}$ | Movilidad del CO_2 respecto al aceite |
| PMM | Presión Mínima de miscibilidad |
| N_{Ca} | Número capilar |
| N_B | Número de bond |
| n_t | Número de moles totales |
| n_L | Número de moles en la fase líquida |
| n_V | Número de moles en la fase vapor |
| n_{CO_2} | Número de moles de CO_2 |

| | |
|--------------|--|
| p | Presión |
| p_{c_i} | Presión crítica del componente i |
| p_b | Presión de burbujeo |
| p_d | Presión de rocío |
| R | Constante universal de los gases |
| s | Coefficiente de traslación volumétrica |
| T | Temperatura |
| T_c | Temperatura crítica |
| T_r | Temperatura reducida |
| $M_{C_{7+}}$ | Peso molecular de los heptanos y más pesados |
| v | Volumen molar |
| w_i | Fracción peso del componente i |
| x_i | Fracción mol del componente i en la fase líquida |
| y_i | Fracción mol del componente i en la fase vapor |
| z_i | Fracción mol del componente i |
| Z^β | Factor de compresibilidad para la fase β |

| | |
|----------------|---|
| α | Vector de variables dependientes |
| β | Vector de especificaciones |
| δ | Factor de ajuste para cada ecuación de estado |
| μ_w | Viscosidad del agua |
| σ_{ow} | Tensión interfacial aceite-agua |
| ϕ_i^V | Coefficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor |
| ϕ_i^L | Coefficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida |
| $\Omega_{a,b}$ | Constantes de la ecuación de estado |
| ρ | Densidad |
| ω_i | Factor acéntrico del componente i |

Apéndice A

Euaciones de estado cúbicas

Las ecuaciones de estado (EDE) son expresiones matemáticas que permiten relacionar las condiciones de presión (p), volumen (V), y temperatura (T) de la materia con sus propiedades intensivas; por lo que permiten describir el comportamiento volumétrico y de fases. La EDE más básica es la Ley General de los gases ideales ($pV = nRT$) que considera:

1. El gas se compone de una gran cantidad de moléculas del mismo tamaño.
2. El volumen de las moléculas resulta insignificante al compararlo respecto al volumen que ocupa la masa de gas.
3. Las moléculas del gas están separadas por grandes distancias, por lo que las fuerzas de atracción y repulsión pueden despreciarse.
4. Las colisiones entre las moléculas son perfectamente elásticas, por lo que la energía se conserva.

El uso de la Ley General de los gases ideales está acotado a un intervalo de presión y temperatura reducido, pues en la práctica los enunciados anteriores suelen ser violados con frecuencia. El comportamiento ideal de los gases puede corregirse de las siguientes dos formas:

1. Mediante un factor multiplicativo denominado factor de desviación Z .
2. En forma aditiva para considerar los efectos moleculares.

El uso factores aditivos en las Ecuaciones de Estado Cúbicas (EDEC's) ha recibido una amplia aceptación en la industria por su simplicidad y su habilidad para predecir correctamente el comportamiento de los sistemas de hidrocarburos.

A.1 Ecuaciones de estado cúbicas

El desarrollo de las EDEC's se ha fundamentado en el trabajo presentado por Van der Waals en 1873; quien propuso corregir el comportamiento ideal de los gases en forma aditiva al incluir los efectos de las fuerzas de atracción-repulsión y el volumen de las moléculas:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

Estos efectos fueron corregidos mediante los términos a y b , respectivamente.

A continuación se exponen algunos de los principales trabajos realizados para estimar el comportamiento de los fluidos. Los resultados de cada autor se condensan en una expresión generalizada para optimizar su programación.

A.1.1 Ecuación de Van der Waals (1873)

La formulación de Van der Waals (VDW) se basa en el comportamiento de la presión respecto al volumen a diferentes temperaturas, **Fig. A.1**. De acuerdo a sus observaciones, Van der Waals planteó las siguientes condiciones en el punto crítico (PC):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{PC} = 0 \quad y \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{PC} = 0. \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

Una de las limitantes en el uso de la ecuación de Van der Waals es que las estimaciones obtenidas pierden precisión considerablemente conforme las condiciones de presión y temperatura aumentan.

A.1.2 Ecuación de Soave-Redlich-Kwong (1972)

Redlich y Kwong (RK) modificaron la ecuación de VDW e incluyeron un factor de ajuste (α) en términos de la temperatura, mejorando considerablemente las estimaciones obtenidas.

Posteriormente, la EDE de RK fue mejorada por Soave, quien ajustó el comportamiento de α al incluir al factor acéntrico de Pitzer (ω). A la expresión resultante se le denomina la EDE de Soave-Redlich-Kwong (SRK):

$$\left(p + \frac{\alpha a}{v(v+b)}\right)(v-b) = RT, \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

donde:

$$\alpha = [1 + (0.48508 + 1.5517\omega - 0.15613\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})]^2. \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

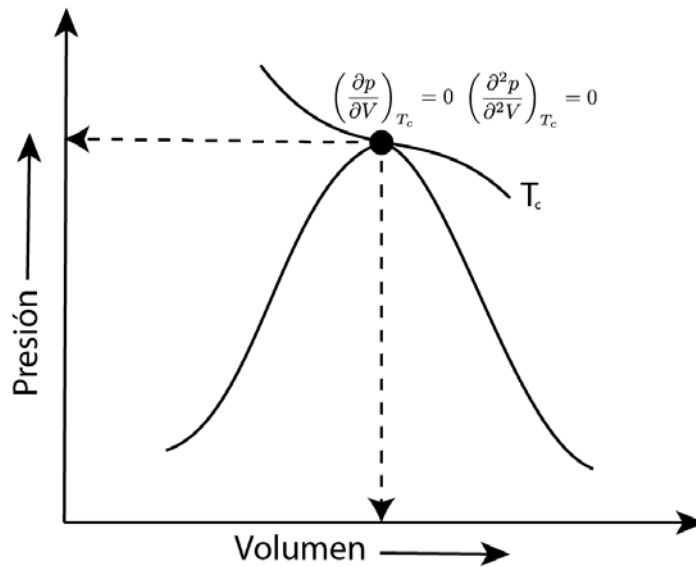


Figura A.1. Isotherma de Van der Waals en el punto crítico de un diagrama P-V de un componente puro (Tarek, 2007).

Durante mucho tiempo el uso de la modificación de la EDE de SRK se popularizó por su simpleza y precisión.

A.1.3 Ecuación de Peng-Robinson (1976)

Peng y Robinson (PR) propusieron una EDE en 1976 que mejoraba las predicciones realizadas en sistemas compuestos de moléculas más complejas, lo que consiguieron al ajustar el factor de ajuste α por intervalo su ecuación de estado es de la forma:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2} \dots\dots\dots (A.5)$$

A.1.4 Ecuación de Estado Cúbica General de Cinco Términos (EDECT)

Los resultados obtenidos en los trabajos discutidos pueden ser generalizados mediante la EDECT como:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha}{(v + \delta_1 b)(v + \delta_2 b)} \dots\dots\dots (A.6)$$

donde δ_1 , δ_2 y α son factores de ajuste de cada autor. Los valores de a , b y α para cualquier componente puro k se determinan mediante las **Ecs. A.7 - A.9**. En ellas p_c , T_c y T_r son los valores de presión crítica, temperatura crítica, y temperatura reducida de un componente, respectivamente; y m es un factor en función de ω .

$$a_k = \Omega_a \frac{R^2 T_{c_k}^2}{p_{c_k}} \dots\dots\dots (A.7)$$

$$b_k = \Omega_b \frac{RT_{c_k}}{p_{c_k}} \dots\dots\dots (A.8)$$

$$\alpha_k = \left[1 + m_k \left(1 - \sqrt{T_{r_k}} \right) \right]^2 \dots\dots\dots (A.9)$$

Ω_a y Ω_b son constantes diferentes para cada una de las ecuaciones, mismas que se determinan al evaluar las EDEC's mediante las condiciones de Van der Waals y un valor de Z_c estimado por cada autor. La **Tabla A.1** muestra los valores de las constantes Ω_a , Ω_b , δ_1 y δ_2 para las EDE's expuestas, y la **Tabla A.2** las funciones del factor de ajuste m .

En general, el comportamiento volumétrico de una sustancia se calcula mediante la resolución de una EDEC en la forma:

$$Z^3 + (\delta_1 \delta_2 B^\beta + 1)Z^2 + \left[A^\beta - (\delta_1 + \delta_2)B^\beta - (1 - 2\delta_1 \delta_2)B^{\beta^2} \right] Z - \left[A^\beta B^\beta + \delta_1 \delta_2 (B^{\beta^3} + B^{\beta^2}) \right] = 0, \dots\dots (A.10)$$

donde el superíndice β representa a la fase, y los términos A y B son:

$$A^\beta = \frac{a^\beta p}{(RT)^2} \alpha, \quad \dots\dots\dots (A.11)$$

y

$$B^\beta = \frac{b^\beta p}{RT}. \quad \dots\dots\dots (A.12)$$

Tabla A.1. Constantes de las EDE's de VDW, SRK, y PR.

| EDE | δ_1 | δ_2 | Ω_a | Ω_b |
|-----|----------------|----------------|------------|------------|
| VDW | 0 | 0 | 0.42188 | 0.12500 |
| SRK | 1 | 0 | 0.42748 | 0.08664 |
| PR | $1 + \sqrt{2}$ | $1 - \sqrt{2}$ | 0.45724 | 0.07780 |

Tabla A.2. Ecuaciones para determinar los coeficientes de corrección por el factor acéntrico de las EDE's de VDW, SRK, y PR.

| EDE | m_k |
|-----|---|
| VDW | $m_k = 0$ |
| SRK | $m_k = 0.480 + 1.574\omega_k - 0.176\omega_k^2$ |
| PR | $m_k = \begin{cases} 0.37464 + 1.54226\omega_k - 0.26992\omega_k^2, & \omega_k \leq 0.49 \\ 0.3796 + 1.485\omega_k - 0.1644\omega_k^2 + 0.01667\omega_k^3, & \omega_k > 0.49 \end{cases}$ |

A.1.5 Reglas de mezclado de los componentes

Cuando se trata con sistemas multi-componentes, los factores a y b de la mezcla pueden calcularse mediante alguna regla de mezclado; éstas permiten obtener un promedio ponderado de las propiedades de los componentes de acuerdo a

diferentes criterios estadísticos. En este trabajo se utilizaron las siguientes expresiones derivadas de la forma virial de las ecuaciones de estado:

$$a^\beta = \sum_i^N \sum_j^N X_i X_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - d_{ij}), \quad \dots\dots\dots (A.13)$$

$$b^\beta = \sum_i^N X_i b_i, \quad \dots\dots\dots (A.14)$$

donde X representa la fracción molar de líquido (x) o vapor (y), N el número de componentes de la mezcla y d_{ij} a los parámetros de interacción binaria entre los componentes i y j ($d_{ii} = 0$ y $d_{ij} = d_{ji}$). Usualmente se asume $d_{ij} = 0$ para la interacción de moléculas de la misma especie (por ejemplo en interacciones hidrocarburo/hidrocarburo), excepto para agrupaciones (como el C_{7+}).

A.1.6 Fugacidades

El equilibrio termodinámico de las fases se calcula con una EDE al satisfacer la condición de equilibrio entre los potenciales químicos de las fases para cada componente ($\mu_i^l = \mu_i^v$); o bien, la restricción de equilibrio de fugacidades ($f_i^l = f_i^v$). La energía libre de Gibbs de una mezcla homogénea de N componentes a una presión p y temperatura T puede definirse (Whitson, 2000) como:

$$G^\beta = RT \sum_i^N X_i \ln f_k^\beta + G_0(p, T), \quad \dots\dots\dots (A.15)$$

donde f_k es la fugacidad de cada componente en la fase β y G_0 la energía libre de Gibbs de referencia. La fugacidad de un componente puede ser calculada mediante la siguiente expresión:

$$\ln \phi_k^\beta = \ln \left| \frac{f_k^\beta}{X_k p} \right| = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left(\frac{\partial p}{\partial n_k} - \frac{RT}{V^\beta} \right) dV^\beta - \ln Z^\beta, \quad \dots\dots\dots (A.16)$$

donde ϕ_k es el coeficiente de fugacidad de cada componente. La Ec. A.16 puede expresarse en términos de la Ec. A.6 como:

$$\ln \phi_k^\beta = \frac{b_k}{b^\beta} (Z^\beta - 1) - \ln |Z^\beta - B^\beta| - \frac{1}{\delta_1 - \delta_2} \frac{A^\beta}{B^\beta} \left(\frac{2\Psi}{a^\beta} - \frac{b_k}{b^\beta} \right) \ln \left| \frac{Z^\beta + \delta_2 B^\beta}{Z^\beta + \delta_1 B^\beta} \right|, \quad \dots \quad (\text{A.17})$$

donde:

$$\Psi = \sum_j^N X_k a_{kj}. \quad \dots \quad (\text{A.18})$$

Por su naturaleza, la solución de la Ec. A.10 permite obtener una o tres raíces reales para el factor de compresibilidad Z . Cuando la ecuación tiene una raíz real (Z_a) y dos imaginarias (Z_{bi} y Z_{ci}), únicamente Z_a posee un significado físico; y si tiene tres raíces reales (Z_a , Z_b y Z_c), Z_b se descarta y la raíz que permite obtener la menor energía de Gibbs de las dos restantes es seleccionada. Para ello, considerando que Z_a y Z_c poseen una energía libre de Gibbs adimensional ($G^* = G/RT$) G_a^* y G_c^* , se resuelve la siguiente expresión:

$$G_a^{\beta*} - G_c^{\beta*} = \ln \left| \frac{Z_c^\beta - B^\beta}{Z_a^\beta - B^\beta} \right| + \frac{1}{\delta_1 - \delta_2} \frac{A^\beta}{B^\beta} \ln \left| \frac{(Z_c^\beta + \delta_2 B^\beta)(Z_c^\beta + \delta_1 B^\beta)}{(Z_a^\beta + \delta_2 B^\beta)(Z_a^\beta + \delta_1 B^\beta)} \right| \quad \dots \quad (\text{A.19})$$

$$+ (Z_a^\beta - Z_c^\beta),$$

si $G_a^* - G_c^* > 0$, Z_c se selecciona para la fase β . En otro caso, Z_a es elegida. Se ha observado que este método de elección de raíces no es infalible. Por esta razón se propone que los cálculos se realicen mediante un criterio de selección consistente (es decir, siempre se utilicen la raíz mayor para el gas y la menor para el líquido).

A.1.6 Traslación volumétrica

Si bien las estimaciones realizadas por una EDEC permiten representar el comportamiento de fases de una mezcla en forma adecuada, las predicciones volumétricas no son del todo precisas, particularmente las de los líquidos. Para corregir esto, Penéloux (1982) introdujo los coeficientes de traslación volumétrica (s).

El volumen molar corregido para una fase β está dado por:

$$v_{\beta}^c = v_{\beta}^{EDE} + \sum_i^N X_i s_i b_i, \quad \dots\dots\dots (A.20)$$

donde v_{β}^{EDE} es el volumen molar de la fase β calculado con una EDE, y v_{β}^c es el volumen molar de la fase β corregido por la traslación de cada componente.

A.2 Uso de las EDEC para resolver cálculos flash

Para realizar un cálculo flash debe realizarse un balance de materia para cada componente, que para una mol de materia resulta en:

$$z_i = n_v y_i + (1 - n_v) x_i, \quad \dots\dots\dots (A.21)$$

donde n_v es el número de moles en la fase gaseosa. La Ec. A.21 puede expresarse en términos de las constantes de equilibrio ($K_i = y_i/x_i$) como se muestra a continuación:

$$z_i = (1 + n_v K_i - n_v) x_i. \quad \dots\dots\dots (A.22)$$

Al resolver la Ec. A.21 para x_i se tiene:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + n_v(K_i - 1)}, \quad \dots\dots\dots (A.23)$$

la solución de esta expresión es un ejemplo de un cálculo flash. La Ec. A.21 no puede ser resuelta directamente, pues n_v no es conocida. Sin embargo, Rachford-Rice encontraron que al combinar $\sum_i (y_i - x_i) = 0$ se obtiene una expresión con buenas propiedades numéricas y de fácil solución (Riazi, 2005). De esta forma se obtiene:

$$\sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + n_v(K_i - 1)} = 0, \quad \dots\dots\dots (A.24)$$

donde una solución física debe satisfacer $0 \leq n_v \leq 1$.

Las constantes de equilibrio dependen de p y T , por lo que los cálculos flash permiten conocer las condiciones de equilibrio termodinámico o el número de moles en una fase del sistema a lo largo de una trayectoria. Los cálculos se realizan mediante métodos de ensaye y error, mismos que requieren una cantidad considerable de cómputos para obtener un resultado. Los cálculos flash más comunes son:

1. Determinación de las condiciones de saturación de una mezcla; y
2. Estimación de propiedades volumétricas durante un método de separación.