

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

DETERMINACIÓN DEL GRADIENTE COMPOSICIONAL EN YACIMIENTOS DE GAS Y CONDENSADO MEDIANTE UNA ECUACIÓN DE ESTADO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERIO PETROLERO

PRESENTA:

ROGELIO MALDONADO ALONSO

DIRECTOR DE TESIS:

ING. ALFREDO LEÓN GARCÍA



Ciudad Universitaria, México D.F., 2014.

Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a su Facultad de Ingeniería por la formación profesional integral que me brindó.

Al Ing. Alfredo León García por compartir sus conocimientos, observaciones y correcciones; así como por el apoyo, paciencia, dirección y orientación en la realización de este trabajo.

A la Ing. Pamela Maldonado Alonso e Ing. Fernando Atlahua López Castro por el interés y apoyo brindados.

Dedicada a familiares y amigos.

Índice.

Resumen

Pág.

Introducción. **1**

1. Clasificación de los yacimientos petroleros de acuerdo al tipo de fluido que contienen. **2**

1.1. Comportamiento de fase. **3**

1.2. Diagramas de fase para sistemas simples. **3**

1.3. Diagramas de fases para un componente puro(sustancia pura). **4**

1.4. Diagrama de fases para sistemas de dos componentes. **8**

1.5. Diagramas de composición para una mezcla de tres componentes, diagramas ternarios. **11**

1.6. Diagramas de fase para sistemas multicomponente de hidrocarburos. **12**

1.7. Clasificación de los yacimientos petroleros de acuerdo al tipo de fluido que contienen. **14**

1.8. Tipos de fluidos en los yacimientos petroleros. **16**

1.9. Clasificación de los yacimientos en México. **18**

Referencias Capítulo 1. . . . . **21**

2. Generalidades de los yacimientos de Gas y Condensado. **22**

2.1. Comportamiento de fase de Yacimientos de Gas y Condensado. **22**

2.2. Región de una fase. **24**

2.3. Región bifásica. **24**

2.4. Condensación retrógrada. **25**

2.5. Gotas de rocío en un yacimiento. **28**

2.6. Bloqueo de condensado. **29**

2.7. Riqueza de los yacimientos de Gas y Condensado. **31**

2.8. Rangos de composición. **32**

2.9. Rangos de presión y temperatura. **33**

2.10. Relaciones de Gas-Líquido y contenido de líquido. **34**

2.11. Muestreo en Pozos de Gas y Condensado. **34**

2.11.1. Muestreo de fondo. **35**

2.11.2. Muestreo de superficie. **35**

2.11.3. Recombinación de muestras de superficie. **36**

2.11.4. Acondicionamiento de pozos de Gas y Condensado. **37**

Referencias Capítulo 2. . . . . **40**

3. Propiedades PVT en Yacimientos de Gas y Condensado. 42
3.1. Análisis PVT para Yacimientos de Gas y Condensado. **43**
3.2. Análisis Composicional de la Muestra de Gas. **44**
3.3. Análisis Composicional de la Muestra de Líquido. **44**
3.4. Recombinado de Fluidos. **45**
3.5. Determinación de la Envolvente de Fases. **45**
3.6. Pruebas PVT para Yacimientos de Gas y Condensado. **46**
3.6.1. Separación Diferencial. **46**
3.6.2. Separación Instantánea. **47**
3.6.3. Expansión a Composición Constante(ECC). **48**
3.6.4. Agotamiento a Volumen Constante(AVC). **50**
3.6.5. Prueba de separador. **55**
3.6.6. Información obtenida de las Pruebas PVT. **55**
3.6.7. Aplicaciones y limitaciones de las Pruebas PVT. **56**
3.7. Importancia de las Propiedades PVT para yacimientos de Gas y Condensado. **56**
3.7.1. Presión de rocío.. . . . . **57**
3.7.2. Factor de compresibilidad, Z. **59**
3.7.3. Variación de la composición del fluido con la profundidad. **62**
3.7.4. Cambios de la composición del efluente producido(C_7^+).. . . . . **63**
3.7.5. Bloqueo por condensado. **66**
3.7.6. Viscosidad del aceite. **68**
3.7.7. Viscosidad del gas. **68**
3.7.7.1. Determinación de viscosidades, gas y aceite. **68**
3.7.8. Volumen de aceite relativo(Curva de líquido condensado). **71**
3.8. Validación de una prueba PVT de Gas y Condensado. **72**
3.8.1. Representatividad. **73**
3.8.2. Consistencia(Método de Bashbush, Método de Hoffmann y Método de Whitson). **74**
Referencias Capítulo 3. . . . . **76**

4. Ecuaciones de Estado. 78
4.1. Ecuaciones de Estado Cúbicas. **79**
4.1.1. Ecuación de Estado de van der Waals. **81**
4.1.2. Ecuación de Estado de Redlich-Kwong. **84**
4.1.3. Ecuación de Estado de Soave-Redlich-Kwong. **88**
4.1.4. Ecuación de Estado de Zudkevith-Joffe-Redlich.Kwong. **89**

4.1.5. Ecuación de Estado de Peng-Robinson. 91
4.2. Ecuación de estado de tres parámetros. 92
4.2.1. Traslación de volumen. 92
4.3. Forma general de las Ecuaciones de Estado Cúbicas. 96
4.4. Equilibrio de fases. 99
4.5. Modelado de la Ecuación de Estado, caracterización de la fracción C_7^+ 100
4.5.1. Splitting. 101
4.5.2. Agrupamiento. 102
4.6. Ajuste de un modelo basado en una Ecuación de Estado. 103
4.7. Procedimiento de regresión. 107
Referencias Capítulo 4. 109

5. Gradiente Composicional. 111
5.1. Revisión a la literatura. 112
5.2. Yacimientos petroleros con gradiente composicional significativo. 121
5.3. Causas de la variación composicional. 125
5.4. Ecuaciones que describen los gradientes composicionales. 126
5.4.1. Modelo de Flujo Másico Cero. 131
5.4.2. Equilibrio químico/gravitacional isotérmico. 133
5.4.2.1. Técnica de solución. 133
5.4.2.2. Procedimiento de cálculo del gradiente composicional en EGQ isotérmico. 135
5.4.2.3. Algoritmo de solución del EGQ isotérmico. 136
5.4.3. Difusión térmica pasiva. 138
5.4.3.1. Técnica de solución. 138
5.4.4. Modelos de Difusión Térmica. 139
5.4.4.1. Técnica de solución. 139
5.4.5. Efecto de Soret. 140
5.5. Comparación de los diferentes modelos. 140
5.5.1. Modelos de EGQ isotérmico. 142
5.5.2. Modelos de Equilibrio Gravitacional/Químico/Térmico. 145
5.6. Variación de las propiedades con la profundidad. 151
5.7. Caracterización del fluido mediante una Ecuación de Estado. 154
5.8. Determinación del Contacto Gas-Aceite. 155
5.9. Cálculos de volúmenes originales in-situ. 158
Referencias Capítulo 5. 159

6. Casos de Aplicación. 162

6.1. Flujo de trabajo para el cálculo del gradiente composicional isotérmico. . . . . **.162**

6.2. Caso de Aplicación A. **164**

6.3. Caso de Aplicación B. **170**

CONCLUSIONES. 178

NOMENCLATURA. 179

ANEXOS. 184

A.A Descripción del comportamiento de fase para los distintos yacimientos petroleros de acuerdo al tipo de fluido que contienen. **184**

A.B Procedimientos de validación de análisis PVT de laboratorio. . . . . **.190**

A.C Conceptos de Termodinámica. **199**

A.D Solución de la Ecuación de Estado Cúbica. **207**

A.E Cálculo del equilibrio de fases, líquido-vapor(Rachfort-Rice). Descripción del análisis de estabilidad de fases de Michelsen. Cálculo de la presión de saturación por medio de una Ecuación de Estado. **213**

A.F Descripción de las técnicas para el splitting de la fracción C_N^+. **239**

Listado de Figuras.

Fig. 1.1 - Diagrama p-T para un solo componente en la región del comportamiento vapor/líquido cerca del punto crítico.

Fig. 1.2 - Continuidad de los estados de vapor y líquido para un componente puro a lo largo de la curva de presión de vapor y a condiciones supercríticas(Katz y Kurata).

Fig. 1.3 – Diagrama de fases p-V para un componente puro.

Fig. 1.4 - Diagramas de fases p-T y p-V para componentes puros y mezclas.

Fig. 1.5 - Diagrama p-T para una mezcla de C_2/n-C_7 con 96.8 mol% de etano.

Fig. 1.6 - Diagrama p-T para un sistema C_2/n-C_7 con distintas concentraciones de C_2.

Fig. 1.7 – Diagrama ternario de composición para una mezcla de tres componentes.

Fig. 1.8 – Diagrama de fase ternario para una mezcla de tres componentes.

Fig. 1.9 – Diagrama de fase, p-T, para un sistema multicomponente.

Fig. 1.10 - Diagramas de fase de las fases aceite y gas en la vecindad del contacto gas-aceite.

Fig. 1.11 Espectro de los yacimiento de acuerdo al tipo de fluido que contienen.

Fig. 1.12 – Nueva clasificación de los fluidos en base a su comportamiento ternario.

Fig. 2.1 – Diagrama de fase para yacimientos de Gas y Condensado.

Fig. 2.2 – Características de producción de un yacimiento de Gas y Condensado.

Fig. 2.3 – Diagrama de fases, p-T, para un yacimiento de Gas y Condensado.

Fig. 2.4 – Diagrama de fases, p-T, para un yacimiento de Gas y Condensado.

Fig. 2.5 – Cambio en la envolvente de fase durante el abatimiento de presión en un yacimiento de Gas y Condensado.

Fig. 2.6 – Comportamiento del líquido condensado en un yacimiento de Gas y Condensado.

Fig. 2.7 – Volúmenes retrógrados para experimentos para abatimiento de presión a volumen constante y composición constante.

Fig. 2.8 – Formación del bloque de condensado.

Fig. 2.9 – Regiones del yacimiento de acuerdo al flujo en yacimientos de Gas y Condensado.

Fig. 2.10 – Comparación del comportamiento de un gas condensado rico con un gas condensado pobre.

Fig. 3.1 – Separación diferencial en una muestra de gas y condensado.

Fig. 3.2 – Separación instantánea en una muestra de gas y condensado.

Fig. 3.3 – Esquema de un experimento ECC para un fluido de yacimiento de gas y condensado.

Fig. 3.4 Curva de líquido condensado y volumen relativo del fluido.

Fig. 3.5 – Esquema de un experimento AVC para un fluido de un yacimiento de gas y condensado.

Fig. 3.6 – Curva de datos de producción acumulada de la corriente de una prueba de AVC.

Fig. 3.7 – Curva de datos de variación de la composición del gas retrógrado de una prueba de AVC.

Fig. 3.8 – Curva de datos factores de compresibilidad del gas de una prueba de AVC.

Fig. 3.9 – Curva de líquido condensado de una prueba de AVC.

Fig. 3.10**.** Comportamiento del factor de compresibilidad *Z* a diferentes presiones

Fig. 3.11 Factores de compresibilidad para gases naturales.

Fig. 3.12 – Cálculos aproximados de balance de materia basados en resultados de la prueba AVC.

Fig. 3.13 – Constantes de equilibrio calculadas para los datos originales PVT, usando el método de Bashbush, para un yacimiento de Gas y Condensado.

Fig. 4.1 – Relación *p*-*v* para un componente puto a temperaturas subcrítica, crítica y supercrítica

Fig. 4.2 – Diagrama de fase, *p*-*v*, para un componente puro, mostrando el comportamiento volumétrico pronosticado por la EDE de van.

der Waals.

FIG. 4.3 – **D**ependencia de los términos $\Omega_a^0\alpha(T_r,\omega)$ y $\Omega_b^0\beta(T_r,\omega)$ respecto a la temperatura y componente para la EDE de ZJRL[64].

Fig. 4.4 – Diagrama *p*-*v* de un componente puro calculado por una EDE cúbica, se ilustra el "loop" de van der Waals, que define la presión de vapor por la regla de las áreas iguales**.**

Fig. 4.5 – Comparación de las densidades del líquido saturado, medida y calculadas con EDE, para un sistema binario C1/C10 a 100 °F.

Fig. 5.1 – Gráfica presión contra profundidad para un yacimiento con contacto gas-aceite saturado.

Fig. 5.2 – Gráfica presión contra profundidad para un acimiento con contacto gas-aceite bajosaturado.

Fig. 5.3 – Variación de la presión de saturación con la profundidad para un Aceite Negro.

Fig. 5.4 – Variación de la presión de saturación con la profundidad para un Aceite Ligeramente Volátil.

Fig. 5.5 – Variación de la presión de saturación con la profundidad para un Aceite cerca del Punto Crítico.

Fig. 5.6 – Datos de RGA medidos para el Campo Yufutsu.

Fig. 5.7 – Variación inusual de las fracciones molares del C_1 y fracción C_7^+.

Fig. 5.8 – Ilustración esquemática de diferentes tipos de yacimientos y el grado del gradiente composicional.

Fig. 5.9 – Cálculos de envolventes de fases para composiciones a diferentes profundidades en un yacimiento cerca de sus condiciones críticas.

Fig. 5.10 – Contacto Gas-Aceite Bajosaturado.

Fig. 5.11 - Gradientes calculados para el metano para los cuatro sistemas con el EGQ isotérmico.

Fig. 5.12 - Gradientes calculados para el C7+ para los cuatro sistemas con el EGQ isotérmico.

Fig. 5.13 – Gradiente de presión de saturación acumulativa contra presión, relativa al CGA.

Fig. 5.14 – Variación del C_1 con la profundidad, EGQ isotérmico.

Fig. 5.15 – Variación del C_{7+}con la profundidad, EGQ isotérmico.

Fig. 5.16 – Variación de la RGA con la profundidad para el fluido de aceite ligeramente volátil. Predicciones basadas en cálculos del EGQ isotérmico e incluyendo los modelos de difusión térmica de Haase y Belery y da Silva.

Fig. 5.17 – Variaciones predichas para el C_{7+} en el fluido de ALV basado en el modelo EGQ isotérmico y en el modelo de Belery y da Silva(dT/dh=-0.037°C/m)

Fig. 5.18 – Variaciones del metano en el ACC predichas por diferentes modelos.

Fig. 5.19 – Cálculos de las relaciones de difusión térmica en el ACC.

Fig. 5.20 – Variación del C_{7+} en el ACC.

Fig. 5.21 – Variación de la presión del yacimiento y de la presión de saturación de la mezcla con la profundidad para el ACC.

Fig. 5.22 – Variación de la densidad del fluido para el ACC con la profundidad.

Fig. 5.23 – Variación del %mol del C7+ para un ALV.

Fig. 5.24 – Variación del %mol del metano para un ALV.

Fig. 5.25 – RGA como función de la profundidad para un ALV.

Fig. 5.26 Variación del peso molecular con la profundidad, EGQ isotérmico.

Fig. 5.27 Variación de la densidad con la profundidad, EGQ isotérmico.

Fig. 5.28 – RGA en función de la profundidad debajo del CGA, EGQ isotérmico.

Fig. 5. 29 – Variación de la densidad °API con la profundidad, EGQ isotérmico.

Fig. 5.30 – Evaluación de F en función de la profundidad para cuatro diferentes tipos de fluidos, EGQ isotérmico.

Fig. 5.31 – Función F contra profundidad para sistemas casi críticas saturados y casi saturados.

Fig. 6.1 – Variación de la presión del yacimiento con la profundidad, Caso A.

Fig. 6.2 – Ubicación del Contacto Gas-Aceite, Caso A.

Fig. 6.3 – Variación en la composición de la mezcla del metano y de la fracción C_7^+ con la profundidad.

Fig. 6.4 – Variación de la densidad de la mezcla a condiciones del yacimiento con la profundidad.

Fig. 6.5 – Variación de la viscosidad de la mezcla a condiciones del yacimiento con al profundidad.

Fig. 6.6 – Variación de la RGA(scf/STB) de la mezcla con la profundidad.

Fig. 6.7 – Configuración estructural del Campo B.

Fig. 6.8 – Variación de la presión de saturación con la profundidad a partir de los análisis PVT del Bloque 1.

Fig. 6.9 – Variación de la presión del yacimiento con la profundidad, Caso B.

Fig. 6.10 – Ubicación del Contacto Gas-Aceite, Caso B.

Fig. 6.11 – Variación en la composición de la mezcla del C_1 y de la fracción C_7^+ con la profundidad, Caso B.

Fig. 6.12 – Variación de la densidad de la mezcla a condiciones del yacimiento con la profundidad, Caso B.

Fig. 6.13 – Variación de la viscosidad de la mezcla a condiciones del yacimiento con al profundidad, Caso B.

Fig. 6.14 – Variación de la RGA(scf/STB) de la mezcla con la profundidad, Caso B.

Listado de Tablas.

Tabla 1.1 - Composiciones típicas de mezclas provenientes de yacimientos de hidrocarburos.

Tabla 1.2 Nuevos rangos de clasificación de fluidos para yacimientos de México.

Tabla 2.1 – Ventajas y desventajas del muestreo de fondo.

Tabla 2.2 – Ventajas y desventajas del muestreo de superficie.

Tabla 3.1 Datos de una prueba de ECC para un Gas y Condensado.

Tabla 3.2 Datos de una prueba de AVC para un fluido de un yacimiento de Gas y Condensado.

Tabla 3.3 – Cálculos aproximados de balance de materia por agotamiento de presión basados en resultados de las prueba AVC.

Tabla 3.4 – Pruebas de validación de un análisis PVT para un Gas y Condensado.

Tabla 4.1 Coeficientes de interacción binaria para las EDE de PR ySRK.

Tabla 4.2 – Propiedades de componentes puros.

Tabla 4.3 Correlación de la traslación de volumen para las fracciones CN+ de Jhaveri-Youngren.

Tabla 4.4 Coeficientes de la traslación de volumen para componente puros.

Tabla 4.5 – Coeficientes m_1 y m_2 para diferentes EdE en la forma general de la EdE cúbicas..

Tabla 4.6 – Valor de las constantes Ω_{A_0} y Ω_{B_0} para diferentes EdE en la forma general de la EdE cúbicas.

Tabla 5.1 – Variaciones en la composición del fluido con la profundidad en un Yacimiento del Mar del Norte.

Tabla 5.2 – Composiciones y condiciones de referencia para cuatro fluidos de yacimientos del Mar del Norte.

Tabla 6.1 **–** Composición, propiedades y condiciones de referencia, Caso A.

Tabla6.2 – Composición molar y propiedades de cada componente, fluido Caso A.

Tabla 6.3 **–** CIB Hidrocarburos-No Hidrocarburos y entre subfracciones de la fracción C_7^+ y el Metano.

Tabla 6.4 **–** Resultados de los cálculos del gradiente composicional para el Caso A.

Tabla 6.5 **–** Composición, propiedades y condiciones de referencia, Caso B.

Tabla 6.6 – Composición molar y propiedades para las sub-fracciones del C_{7+}, fluido Caso b.

Tabla 6.8 **–** Resultados de los cálculos del gradiente composicional para el Caso B.

Resumen.

La variación en la composición del fluido con la profundidad usualmente se refiere como "gradiente composicional", en la literatura especializada se pueden encontrar numerosos ejemplos de yacimientos petroleros que presentan este fenómeno. Es importante poder modelar y cuantificar estos gradientes composicionales para distintas aplicaciones de ingeniería de yacimientos.

El capítulo 1 define y describe los conceptos necesarios para entender la clasificación de los yacimientos petroleros de acuerdo al tipo de fluido que contienen, tomando en cuenta la forma de su diagrama de fase típico y las condiciones iniciales de presión y temperatura del yacimiento. Además se presenta una nueva clasificación para los yacimientos petroleros en México.

El capítulo 2 describe detalladamente las propiedades y características más importantes que rigen el desarrollo y los programas operativos para la recuperación de hidrocarburos en yacimientos de Gas y Condensado.

El capítulo 3 describe las consideraciones del comportamiento de fase de las muestras de los fluidos del yacimiento, a través de los resultados proporcionados por los distintos análisis PVT aplicables en fluidos de un yacimiento de Gas y Condensado. Por otra parte, se revisan los datos PVT claves en la recuperación de los hidrocarburos y en el comportamiento de los pozos en este tipo de yacimientos, al ponerlos en contexto con el papel que tienen en los mecanismos de recuperación y comportamiento de flujo.

El capítulo 4 presenta la revisión de las ecuaciones de estado cúbicas más utilizadas y algunas aplicaciones de éstas en la Industria Petrolera(Equilibrio de fases, Análisis de Estabilidad de Fases, Cálculo de la Presión de Saturación).

El capítulo 5 presenta la caracterización de los fluidos en yacimientos que exhiben gradiente composicional mediante una ecuación de estado, considerando al yacimiento como una estructura isotérmica. Además se hace la revisión de la teoría y modelos propuestos que consideran la gravedad y el gradiente térmico usados para cuantificar el potencial efecto de la difusión térmica en los gradientes composicionales.

El capítulo 6 presenta dos casos de aplicación para el cálculo del gradiente composicional mediante una ecuación de estado, resolviendo el problema de equilibrio gravitacional/químico en condiciones isotérmico.

Introducción.

Durante la estimación inicial y en el desarrollo de un yacimiento petrolero, el objetivo es concebir una estrategia de desarrollo que genere ganancias máximas a cambio de inversiones mínimas. La principal herramienta detrás de este desarrollo es el modelo del yacimiento, el cual consta de información del yacimiento en términos de propiedades de la roca y de los fluidos. En cualquier modelo de yacimiento, el primer paso que debe de realizarse antes de estimar los volúmenes originales de aceite y gas en el yacimiento, los estudios de simulación del yacimiento, y la planeación del desarrollo del yacimiento, es definir de manera precisa la distribución espacial de los componentes y las propiedades del fluido en las direcciones horizontal y vertical. La variación de la composición del fluido con la profundidad es referido como "gradiente composicional". Considerar el gradiente composicional en los estudios de yacimiento lleva a un modelo de simulación más realista y a la vez más complejo, en este trabajo se va a aplicar para yacimientos cercanos a sus condiciones críticas(yacimientos de gas y condensado).

Dentro de la literatura se pueden encontrar numerosos ejemplos de yacimientos petroleros con gradientes composicionales considerables. La mayoría de estos ejemplos reportan que el contenido de metano en la mezcla disminuye cuando la profundidad aumenta, mientras que aumenta la cantidad de heptanos y componentes más pesados. Los efectos del gradiente composicional son particularmente más visibles cuando el espesor del yacimiento es relativamente grande.

Establecer el gradiente composicional es importante en el cálculo de los volúmenes originales totales in-situ, reservas, predicción del contacto gas-aceite, diseño de las instalaciones superficiales de producción, estimación de la comunicación de fluidos verticalmente y arealmente, diseño de procesos de inyección de gas y agua(variación de la relación de movilidad con la profundidad), diseño de procesos de inyección de gas miscible(variación de las condiciones de miscibilidad con la profundidad), la inicialización de simuladores del yacimiento, ubicación de pozos y la consideración de alternativas de producción. Estos factores pueden afectar significativamente las estrategias de desarrollo del campo desde un punto de vista económico.

Capítulo 1. Clasificación de los yacimientos petroleros de acuerdo al tipo de fluido que contienen.

El comportamiento termodinámico de una mezcla natural de hidrocarburos de un yacimiento se puede utilizar para propósitos de clasificación, tomando como base su diagrama de comportamiento de fases. La composición de los fluidos de los yacimientos petroleros típicamente incluye cientos o miles de componentes hidrocarburos y pocos no hidrocarburos(Nitrógeno, N_2, Dióxido de Carbono, CO_2 y Ácido Sulfhídrico, H_2S); los cuales exhiben un comportamiento multifásico dentro de un amplio rango de presiones y temperaturas. Las propiedades físicas de estas mezclas dependen principalmente de su composición y de las condiciones de presión y temperatura predominantes.

Las determinaciones experimentales o matemáticas de las condiciones bajo las cuales las fases y la composición de la mezcla, existen a la temperatura y presión a que se encuentran dentro del yacimiento, se pueden representar de manera conveniente en diferentes tipos de diagramas, llamados comúnmente diagramas de fases. Cada yacimiento tiene su propio diagrama de fases, el cual depende únicamente de la composición de la mezcla de hidrocarburos y ésta difiere de yacimiento a yacimiento. Los yacimientos petroleros de acuerdo al tipo de fluido que contienen pueden ser definidos y clasificados por la localización de la presión y temperatura iniciales del yacimiento, con respecto a la región de dos fases de la mezcla de hidrocarburos, en un diagrama de fases de temperatura-presión.

El propósito de este capítulo es definir y describir los cinco tipos de yacimientos petroleros(tradicionales) de acuerdo con el tipo de fluido que contienen, tomando en cuenta la forma de su diagrama de fase típico y las condiciones iniciales de presión y temperatura. En orden ascendente dada la complejidad composicional de la mezcla de hidrocarburos, tradicionalmente los yacimientos se clasifican en: 1).- Gas seco, 2).- Gas Húmedo, 3).- Gas y Condensado, 4).- Aceite volátil y 5).- Aceite negro. El aceite negro se divide en tres tipos: a).- Aceite Negro, b).- Aceite Pesado y c).- Aceite Extrapesado.

Además se presenta una nueva clasificación para los yacimientos petroleros en México; dado que se ha visto que los yacimientos de aceite de México no son apropiadamente clasificados con los criterios tradicionales, en especial los que se ubican en la zona de transición entre aceite negro y aceite volátil.

1.1 Comportamiento de fase.

Una fase es definida como una parte del sistema que físicamente es distinta de otras partes y que está separada por fronteras definidas. Un yacimiento de aceite(fase líquida) puede formar gas(fase de vapor) durante el abatimiento de presión. El gas formado inicialmente permanece disperso en la fase líquida antes de formar una fase móvil, pero la mezcla es considerada como un sistema bifásico en ambos casos. El objeto del comportamiento de fase, sin embargo, se centra en el estado de equilibrio, donde no ocurren cambios con el tiempo si el sistema prevalece a una presión y temperatura constante. La suposición del equilibrio entre las fases de un fluido en contacto en un yacimiento, en muchos casos, es válida para aplicaciones de ingeniería.

El cambio que existe entre las fases se llama comportamiento de fase, y describe las condiciones de temperatura y presión para las cuales pueden existir las diferentes fases. El estado de una fase es totalmente definido cuando su composición, temperatura y presión son especificados. Todas las propiedades intensivas para dicha fase a las condiciones dadas son fijas e identificables. En estudios de comportamiento de fases se incluyen el manejo de la presión, temperatura y volumen. Las diferentes fases se identifican por su volumen o densidad.

Las mezclas de hidrocarburos encontradas en los yacimientos presentan un comportamiento multifásico sobre amplios rangos de presiones y temperaturas, por lo que es muy importante conocer las condiciones bajo las cuales las fases se comportan, en función de los rangos de presión, temperatura y volumen. Las determinaciones experimentales o matemáticas de estas condiciones son expresadas en distintos diagramas de fase(gráficas o diagramas que presentan las condiciones bajo las cuales se pueden presentar las diferentes fases de una sustancia).

1.2 Diagramas de fase para sistemas simples.

La dependencia del comportamiento volumétrico y de fase con la temperatura, presión, y composición es similar para sistemas simples(dos y tres componentes) y sistemas complejos(multicomponente). El entendimiento cuantitativo de las relaciones entre la temperatura, la presión y el volumen, de sistemas simples proporcionan las bases para el entendimiento del comportamiento de fases de mezclas complejas de hidrocarburos. Parte del razonamiento para este proceso recae en la regla de fase de Gibbs[1,2].

1 Referencias al final de cada Capítulo.

La regla de fase de Gibbs dicta que el número de variables intensivas independientes(grados de libertad), *F*, que deben ser especificadas para determinar el estado termodinámico en equilibrio para una mezcla conteniendo *n* componentes distribuidos en *P* fases, es:

$$F = n - P + 2. \qquad \textbf{(1.1)}$$

Los grados de libertad, *F*, para un sistema incluyen la temperatura, la presión, y la densidad de las fases. Las variables independientes se deben especificar para definir el sistema completamente. La regla de la fase proporciona el máximo número posible de fases en equilibrio que pueden coexistir y el número de componentes presentes.

Para lograr el equilibrio se requiere que no exista transferencia de masa neta en la interfase. Por lo tanto, las temperaturas y presiones de las fases deben ser las mismas y los potenciales químicos de cada componente en dicha fase deben ser iguales.

De acuerdo a la **Ecuación 1.1**, para un sistema de dos fases de un componente simple, $F = 1$, sólo la temperatura o la presión es necesaria ser especificada para determinar el estado termodinámico del sistema. Para un sistema de dos fases con dos componentes, $F = 2$, tanto la temperatura como la presión deben ser especificadas para definir el estado termodinámico de la mezcla. Los sistemas de dos fases binarios permiten centrarse en el efecto de la temperatura y la presión en la composición y en las cantidades relativas de las dos fases, sin tomar en cuenta la composición de la mezcla global.

La regla de Gibbs implica que al aumentar el número de componentes *n* en una mezcla de dos fases, se deben especificar $n - 2$ variables de composición además de la temperatura y la presión. Si existen más de dos fases, entonces $n - P$ variables deben ser especificadas además de la temperatura y presión. Dado que los fluidos de los yacimientos contienen diversos componentes, el número de variables que deben ser especificadas para determinar el estado de un fluido del yacimiento es conceptualmente inmanejable. Por lo tanto, los sistemas simples son usualmente usados para modelar el comportamiento volumétrico y de fase de mezclas de aceite crudo.

1.3 Diagramas de fases para un componente puro(sustancia pura).

La curva presión-Temperatura(*p-T*) mostrada en la **Figura 1.1** es una parte de la curva de la presión de vapor para un componente típico hidrocarburo. Arriba y a la izquierda de la curva, el hidrocarburo se comporta como líquido; abajo y a la derecha, el hidrocarburo se comporta como vapor. El líquido saturado y el vapor

saturado coexisten en cada punto a lo largo de la curva de presión de vapor. La curva termina a la temperatura crítica y presión crítica del hidrocarburo(punto crítico).

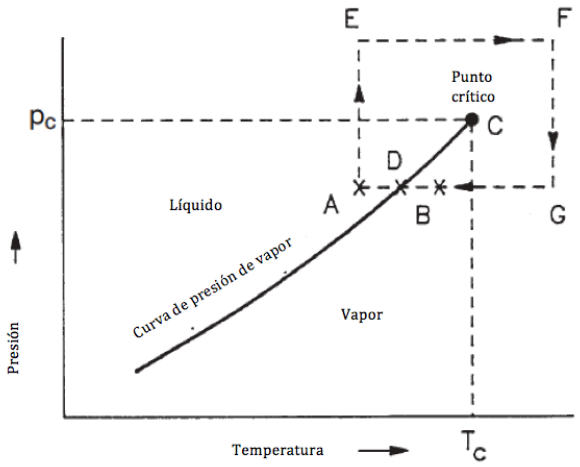


Fig. 1.1 - Diagrama p-T para un solo componente en la región del comportamiento vapor/líquido cerca del punto crítico.

La temperatura crítica, T_c, se define como la temperatura por arriba de la cual el gas no puede ser licuado, independientemente de la presión que se le aplique. La presión crítica, P_c, se define como la presión por arriba de la cual el líquido y el gas no pueden coexistir independientemente de la temperatura que se aplique. Las definiciones anteriores sólo aplican para sistemas de un componente. A lo largo de la curva de presión de vapor, dos fases coexisten en equilibrio. El punto crítico, tanto para un sistema de un componente como para uno multicomponente, es el estado de condición de presión y temperatura para el cual las propiedades intensivas de las fases líquida y gaseosa son idénticas. Para un sistema multicomponente, la definición del punto crítico está también basada en la temperatura y presión a la cual la fase gaseosa y líquida son indistinguibles. Sin embargo, para un sistema de un componente, la región de dos fases termina en el punto crítico. En un sistema multicomponente, la región de dos fases se puede extender más allá del punto crítico de la mezcla.

La **Figura 1.2** ilustra la continuidad de las fases gaseosa y líquida para componentes puros. En ésta, la sombra más oscura corresponde a una densidad mayor. Se puede apreciar un contraste bien definido en las densidades de las fases a lo largo de la curva de presión de vapor. Al incrementar la temperatura a lo largo de la curva de presión de vapor, la discontinuidad se vuelva más difícil de discernir, hasta que finalmente, en el punto crítico, el contraste en el sombreado se pierde notablemente. Cualitativamente, el comportamiento descrito por el sombreado en la Figura 1.2 es el mismo para mezclas multicomponente en la región de bajo saturación, es decir la región donde el componente existe en una sola fase, sea líquido o vapor.

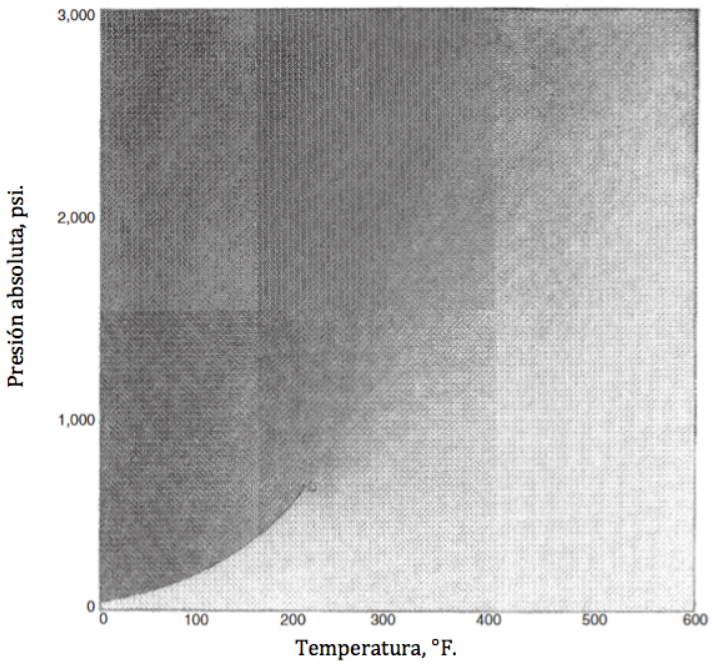


Fig. 1.2 - Continuidad de los estados de vapor y líquido para un componente puro a lo largo de la curva de presión de vapor y a condiciones supercríticas(Katz y Kurata).

Los comportamientos de fases no tienen por qué tener lugar abruptamente si se siguen ciertas trayectorias de temperatura y presión. Un proceso puede empezar como un líquido saturado y terminar como un vapor saturado, sin cambio abrupto en la fase. El camino D-A-E-F-G-B-D de la Figura 1.1 es un ejemplo de este proceso de cambio de fases sin cruzar la curva de presión de vapor. Los componentes puros existen como líquido saturado y vapor saturado sólo a lo largo de la curva de presión de vapor. A otras presiones y temperaturas, el componente sólo se comporta como líquido o vapor, dependiendo de la localización relativa de presión y temperatura del sistema respecto a su punto crítico. Katz[2] sugirió llamar a una sustancia pura como un fluido de una sola fase a presiones mayores a la presión crítica.

El diagrama de fases presión-volumen, *p*-*V*, para un componente puro se muestra en la **Figura 1.3**. Considere el líquido bajosaturado, Punto A, a una temperatura debajo de la temperatura crítica. La reducción en la presión del fluido a temperatura constante incrementa su volumen. Como el líquido es relativamente un fluido incompresible, la expansión del fluido es pequeña hasta que se alcanza la presión de burbuja en el Punto B, donde se desarrolla la primer burbuja de gas. Una expansión posterior del sistema resulta en el cambio de fase progresivo del fluido de líquido a vapor. Para una sustancia pura la presión permanece constante e igual a la presión de burbuja, hasta que la última gota de líquido se vaporiza, punto D. Este punto, donde el vapor está en equilibrio con una cantidad infinitesimal de líquido es llamado punto de rocío.

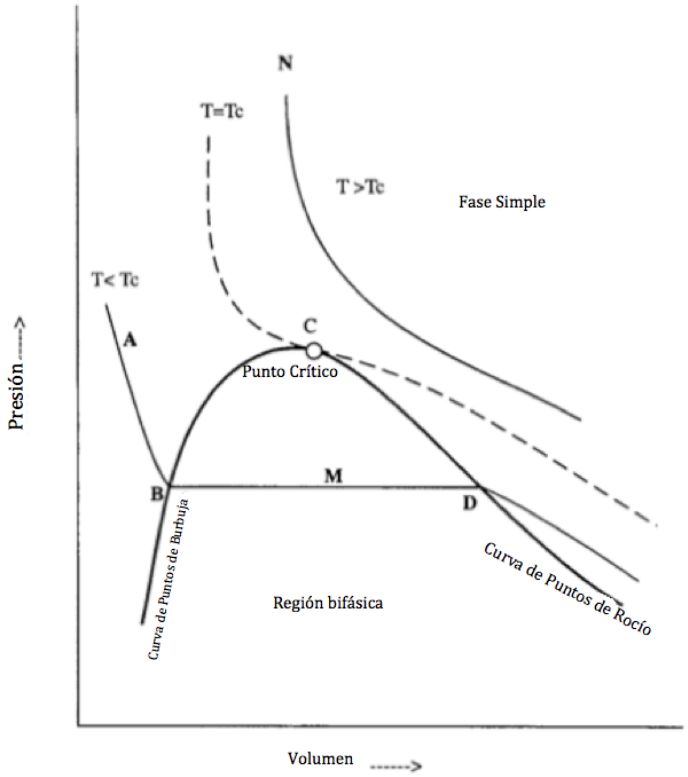


Fig. 1.3 – Diagrama de fases p-V para un componente puro.

Los puntos de burbuja a distintas temperaturas del sistema forman la curva de puntos de burbuja, mientras que los puntos de rocío a distintas temperaturas forman la curva de puntos de rocío. Las dos curvas se unen en el punto crítico y forman la envolvente de fase que encierra a la región de dos fases. Cualquier fluido dentro de la envolvente fase, Punto M, es una mezcla de dos fases, gas y líquido, que coexisten en equilibrio geométricamente, con una relación molar vapor/líquido igual a $\overline{BM} / \overline{MD}$. Las curvas de puntos de burbuja y puntos de rocío aparecen como una única curva de presión de vapor en un diagrama presión-temperatura para un componente puro, como se comente en la Figura 1.1.

El cambio de fase de líquido a vapor está acompañado por un incremento grande en el volumen a bajas temperaturas, Figura 1.3. La expansión se reduce mientras la temperatura del sistema se acerca al punto crítico. El sistema cambia de una fase totalmente líquida a una totalmente vapor, o viceversa, sin cambio en el volumen de la mezcla en el punto crítico. Una expansión isotérmica de un fluido a una temperatura mayor a la temperatura crítica no resulta en ningún cambio de fase, Punto N. Este fluido es llamado un fluido supercrítico.

1.4 Diagrama de fases para sistemas de dos componentes.

Los sistemas de dos componente son ligeramente más complejos que los sistemas de un componente ya que tanto la presión como la temperatura afectan el comportamiento de fase en la región de saturación. Existen dos diferencias importantes entre los sistemas de un componente y los sistemas de dos componentes. La región de saturación p-T está representada por una envolvente de fases en lugar de una curva de presión de vapor, y la presión crítica y la temperatura crítica ya no definen la extensión de la región de dos fases, vapor/líquido. La **Figura 1.4** compara el comportamiento *p-T* y presión-volumen, *p-V*, de componentes puros y mezclas.

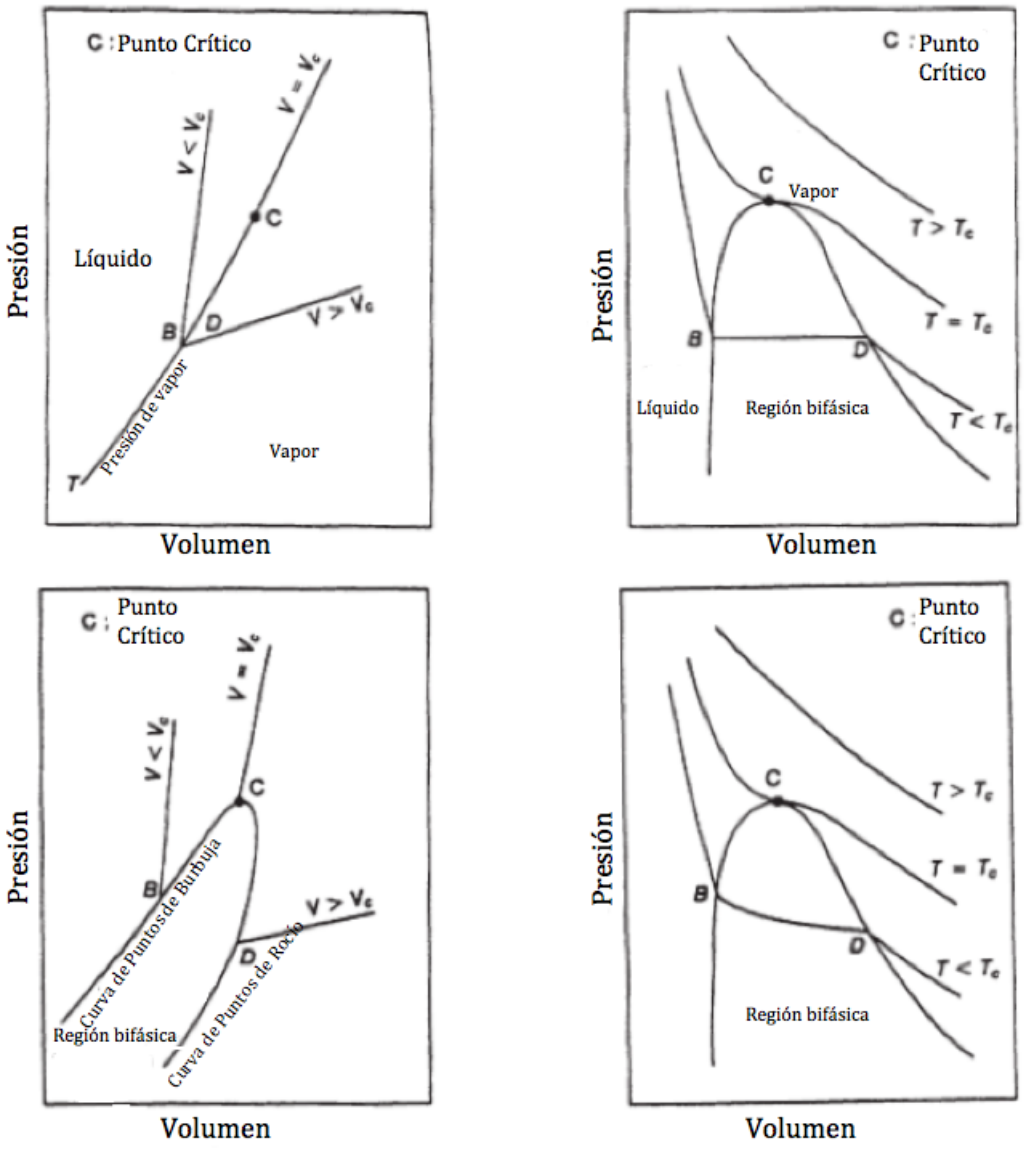


Fig. 1.4 - Diagramas de fases p-T y p-V para componentes puros y mezclas; Vc = Volumen crítico.

La **Figura 1.5** es un diagrama de fase p-T para un sistema de etano/n-heptano para una composición dada. En un sistema binario o multicomponente, las curvas de puntos de burbuja y puntos de rocío, en un diagrama p-T, no coinciden como en un sistema de un componente en una curva de presión de vapor, sino que forman una envolvente de fase. A la izquierda de la envolvente de fase, la mezcla se comporta como líquido bajosaturado, y a la derecha se comporta como vapor bajosaturado. Dentro de la envolvente de fase la mezcla tiene un comportamiento de dos fases en equilibrio.

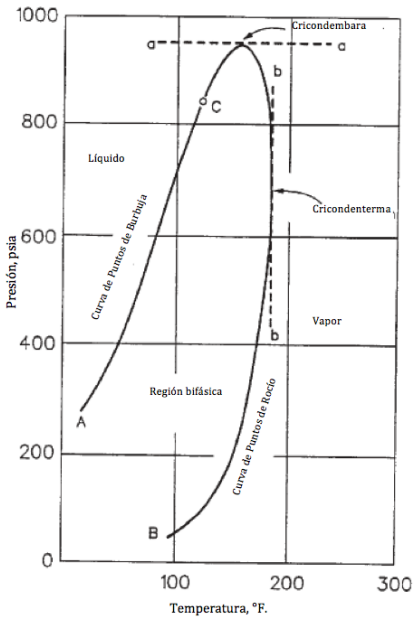


Fig. 1.5 - Diagrama p-T para una mezcla de C_2/n-C_7 con 96.8 mol% de etano.

Para sistemas binarios o multicomponente, la temperatura crítica y la presión crítica están definidos en el punto donde las curvas de puntos de burbuja y puntos de rocío se intersectan. En este punto, las fases en equilibrio son físicamente indistinguibles. Además, en contraste con el sistema de un componente, las dos fases pueden existir a presión y temperaturas mayores a la presión crítica y temperatura crítica del sistema. La mayor temperatura a la cual las dos fases pueden coexistir en equilibrio es definida como cricondenterma(tangente b-b en la Figura 1.5). Similarmente, la presión mayor a la cual pueden coexistir las dos fases en equilibrio es definida como cricondembara(tangente a-a en la Figura 1.5).

En la región de una sola fase, el vapor y líquido sólo pueden ser distinguidos por sus densidades u otras propiedades físicas. La región justo después del punto crítico de una mezcla se ha referido usualmente como la región supercrítica. Aquí, el fluido no es considerado ni como líquido ni como gas dado que las propiedades del fluido no corresponden estrictamente con ninguna fase en particular.

Kay[4] registró el comportamiento de fase para un sistema binario de etano/n-heptano para distintas composiciones, como muestra la **Figura 1.6**. En el lado izquierdo de la figura, la curva que termina en el Punto C, es la presión de vapor para el etano puro; la curva de la derecha, que termina en el punto C_7, es la presión de vapor para el n-heptano puro. Los Puntos C_1 al C_3 son puntos críticos para las mezclas de etano/n-heptano a distintas composiciones. La línea punteada representa la curva de puntos críticos para un número infinito de posibles mezclas de etano/n-heptano. Cada mezcla con una composición definida tiene su propia envolvente de fase p-T.

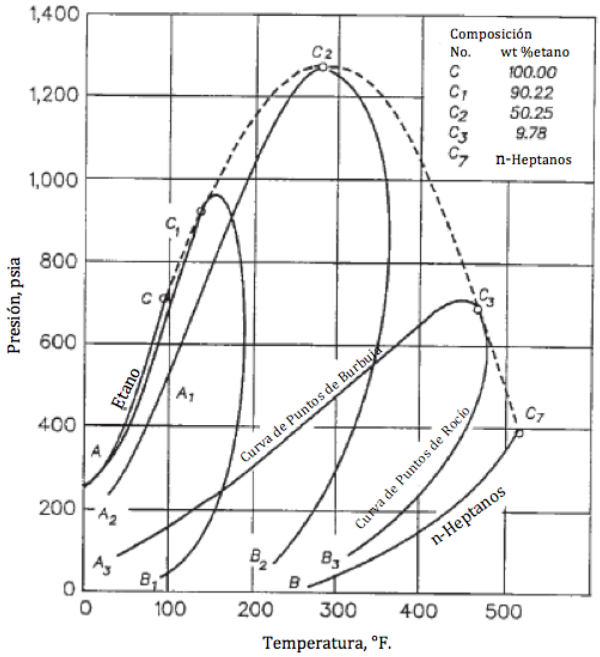


Fig. 1.6 - Diagrama p-T para un sistema C_2/n-C_7 con distintas concentraciones de C_2.

Las tres composiciones mostradas, con 90.22, 50.25, y 9.78% de etano, representan un sistema que es principalmente etano, un sistema que tiene una composición con una mitad de etano y la otra de n-heptano, y un sistema que es principalmente n-heptano, respectivamente. De estas tres mezclas se pueden estudiar varios atributos interesantes de las sistemas binarios y multicomponente. Mientras la composición cambia, la ubicación del punto crítico y la forma del diagrama de fases p-T también cambian. Nótese que las presiones críticas de muchas mezclas(pero no todas) son mayores que la presión crítica de los componentes de la mezcla. Con una mezcla compuesta principalmente por etano, el punto crítico recae a la izquierda de la cricondenterma. Este sistema es análogo a un yacimiento de Gas y Condensado. Al incrementar el porcentaje de etano en la mezcla, el punto crítico del sistema se acerca al punto crítico del etano puro.

El punto crítico de una mezcla compuesta principalmente por n-heptano recae debajo de la cricondembara. Este sistema es análogo a un yacimiento de aceite negro. Al aumentar el porcentaje de n-heptano en la mezcla, el punto crítico del sistema se acerca al punto crítico del n-heptano puro. Con porcentajes iguales de etano y n-heptano, la presión crítica de la mezcla está cerca de la cricondembara del etano y del n-heptano. Mientras la concentración de cada componente se vuelve similar o igual, la región de dos fases se vuelve más grande.

1.5 Diagramas de composición para una mezcla de tres componentes, diagramas ternarios.

La **Figura 1.7** muestra la representación de un diagrama ternario en forma de un triángulo equilátero, en donde cada vértice del triángulo representa 100% mol de un componente puro. Cada lado del triángulo representa una mezcla de dos componentes. Una mezcla localizada en el interior del triángulo representa una mezcla de tres componentes. La composición se traza en función de la fracción mol o por ciento mol. Para un solo diagrama, la presión y temperatura del sistema son constantes, sólo la composición cambia.

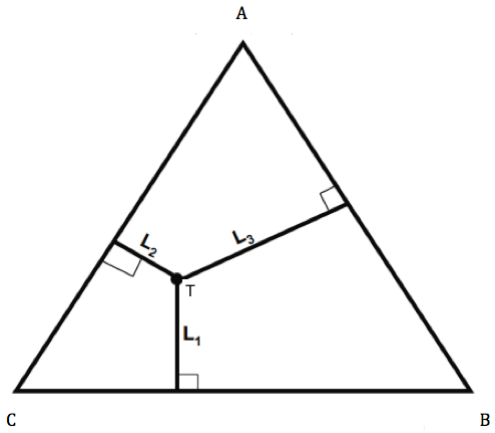


Fig. 1.7 – Diagrama ternario de composición para una mezcla de tres componentes.

Estos diagramas están basados en la propiedad de los triángulos equiláteros de que la suma de las distancias perpendiculares desde cualquier punto a cada lado del diagrama es constante e igual a la longitud de cualquiera de los lados. Por lo tanto, la composición x_i del sistema ternario representado por el punto T en el interior del triángulo es:

Componente 1: $x_1 = L_1/L_T$.

Componente 2: $x_2 = L_2/L_T$.

Componente 3: $x_3 = L_3/L_T$.

Un ejemplo de un diagrama de fase de tres componentes lo representa la **Figura 1.8** a condiciones de presión y temperatura constantes. El componente puro de menor peso molecular, por conveniencia se coloca en el vértice superior del triángulo. Mientras que el componente puro de mayor peso, se coloca en el extremo inferior izquierdo.

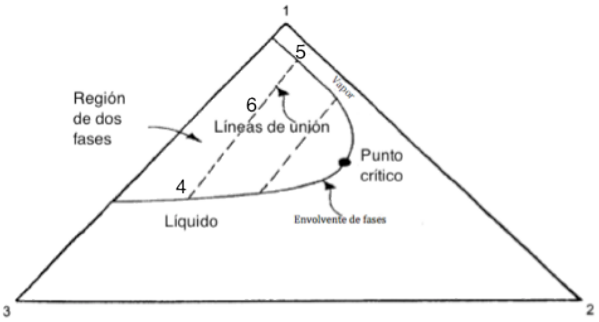


Fig. 1.8 – Diagrama de fase ternario para una mezcla de tres componentes.

La línea de puntos de rocío se localiza a lo largo de la envolvente de saturación superior. La línea de puntos de burbuja se localiza a lo largo de la envolvente de saturación inferior. El diagrama representa la mezcla de tres componentes puros con valores fijos de presión y temperatura.

Las líneas de unión en equilibrio son líneas rectas no horizontales, estas líneas de unión se determinan experimentalmente y se proporcionan sobre los diagramas de fases. El punto 6 en la Figura 1.8 muestra la una mezcla del componente 1, 2 y 3 mostrando las composiciones de gas y líquido en equilibrio a la temperatura y presión del sistema. El punto 5, muestra la composición del gas en equilibrio, y el punto 4 representa la composición del líquido en equilibrio. La cantidad de gas, en fracción mol respecto a los moles totales de la mezcla, se determina con la magnitud de la línea $\overline{64}$ dividida por la magnitud de la línea $\overline{54}$. De igual manera, la cantidad de líquido, en fracción mol respecto a los moles totales de la mezcla, se calcula con la magnitud de la línea $\overline{65}$ dividida por la magnitud de la línea $\overline{54}$.

1.6 Diagramas de fase para sistemas multicomponente de hidrocarburos.

El comportamiento de fase de un sistema multicomponente es más elaborado que para un componente puro. La complejidad generalmente se agrava cuando existen componentes con un amplio rango de estructuras y tamaños moleculares componiendo el sistema. Los fluidos de los yacimientos están principalmente compuestos de hidrocarburos con estructuras similares, por lo que su comportamiento de fase no es tan complicado.

El comportamiento de fase de sistemas hidrocarburos multicomponente en la región de dos fases, es decir, la región líquido-vapor, es muy similar al comportamiento de fase de sistemas binarios. Sin embargo, mientras el sistema se vuelve más complejo, con un mayor número de componentes diferentes, los rangos de presión y temperatura, en los cuales las dos fases existen, incrementan significativamente. Al incrementar el número y complejidad de las moléculas en un mezcla de hidrocarburos, la separación entre las líneas de puntos de burbuja y puntos de rocío sobre el diagrama de fase es mucho mayor, existiendo una amplia variedad de presiones críticas y temperaturas críticas, así como diferentes localizaciones de los puntos críticos sobre la envolvente de fases.

Un diagrama de fase, p-T, para un sistema multicomponente con una composición total específica se muestra en la **Figura 1.9**. Aunque un sistema de hidrocarburos diferente pueda tener un diagrama de fase diferente, la forma de éste es generalmente similar.

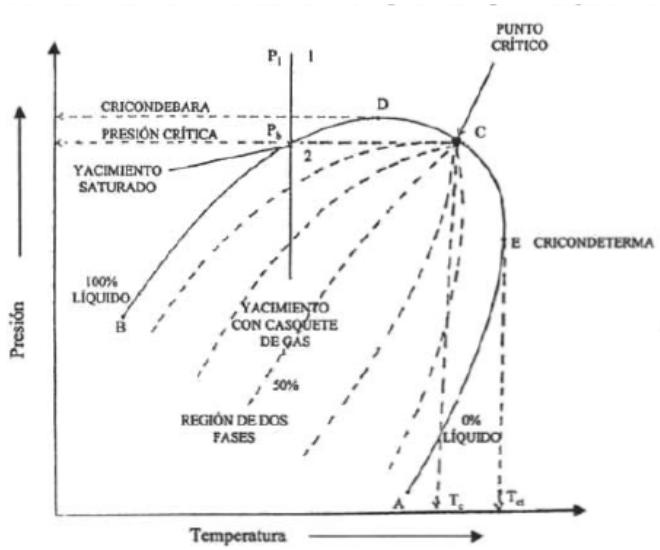


Fig. 1.9 – Diagrama de fase, p-T, para un sistema multicomponente.

Los diagramas de fase, p-T, para sistemas multicomponente se emplean principalmente para clasificar los yacimientos en función del tipo de fluidos que contiene y describir el comportamiento de fase de los fluidos del yacimiento. Además, la comprensión del significado de los diagramas de fase es útil para identificar puntos clave como: curva de puntos de burbuja, curva de puntos de rocío, punto crítico, envolvente de fase, cricondenterma, cricondembara, líneas de calidad, trayectoria por abatimiento de presión a temperatura constante, trayectoria de la mezcla de hidrocarburos de las condiciones iniciales a las condiciones del separador y regiones de condensación retrógrada.

Como ya se mencionó anteriormente, la localización del punto crítico y la forma y tamaño del diagrama de fase son función del tipo de fluidos que contiene el yacimiento. Para mezclas ligeras de hidrocarburos, existe una gran separación entre la presión crítica y cricondembara. Para cualquier mezcla de hidrocarburos, existe una gran separación entre la temperatura crítica y cricondenterma de la envolvente de fases.

1.7 Clasificación de los yacimientos petroleros de acuerdo al tipo de fluido que contienen.

El diagrama de fase típico de un yacimiento petrolero, puede ser usado convenientemente para describir varios yacimientos en función del tipo de fluido que contienen. Un yacimiento contiene gas si su temperatura es mayor que la temperatura crítica de la mezcla de hidrocarburos, en caso contrario contiene aceite. El agotamiento de presión del yacimiento puede resultar en una condensación retrógrada en el yacimiento si su temperatura cae entre la temperatura crítica y la cricondenterma, mientras que no habrá formación de líquido si su temperatura está por arriba de la cricondenterma. El aceite en un yacimiento con una temperatura cerca al punto crítico es más volátil que un yacimiento a una temperatura menor. Una pequeña reducción de presión por debajo de la presión de burbuja, en un yacimiento con una temperatura justo por debajo de la temperatura crítica, puede vaporizar hasta medio volumen de aceite. Es evidente, por lo tanto, que la localización de la temperatura del yacimiento en el diagrama de fase puede ser utilizada para clasificar los fluidos del yacimiento.

El comportamiento de fase de un fluido de yacimiento está determinado por su composición, **Tabla 1.1**. Las temperaturas críticas de los hidrocarburos pesados son mayores que aquellas de los componentes ligeros. Por lo tanto, la temperatura crítica de una mezcla de hidrocarburos predominantemente compuesta por componentes pesados es mayor que el rango normal de temperaturas en los yacimientos, y estos fluidos se comportan como líquido, es decir aceite. Mientras que la temperatura de un yacimiento compuesto principalmente por metano, con una temperatura crítica de 190.6 K, será mayor que la temperatura crítica de la mezcla de hidrocarburos.

Cuando la presión del yacimiento cae por debajo del punto de saturación, el diagrama de fase del fluido original del yacimiento ya no es válido. Las fases de aceite y gas son producidas a un gasto diferente del original, resultando en cambios en la composición global del sistema. La segregación gravitacional de las dos fases con diferentes densidades también inhiben el contacto entre las fases, evitando el alcance de equilibrio en el yacimiento.

Tabla 1.1 - Composiciones típicas de mezclas provenientes de yacimientos de hidrocarburos. (McCain, W. D. 1994. Heavy Components Control Reservoir Fluid Behavior. J. Pet Tech. September)

COMPONENTE (% mol)	ACEITE NEGRO	ACEITE VOLÁTIL	GAS SECO	GAS HÚMEDO	GAS CONDENSADO
Metano, C_1H_4	48.83	60.0	96.0	90.0	75.0
Etano, C_2H_6	2.75	8.0	2.0	3.0	7.0
Propano, C_3H_8	1.93	4.0	1.0	2.0	4.5
n-Butano, n C_4H_{10} – i-Butano, i C_4H_{10}	1.60	4.0	0.5	2.0	3.0
n-Pentano, n C_5H_{12} – i-Pentano, i C_5H_{12}	1.15	3.0	0.5	1.0	2.0
Hexano, C_6H_{14}	1.59	4.0	0	0.5	2.5
Heptano plus, $C_{7+}H_{16}$	42.15	17.0	0	1.5	6.0

En un yacimiento de hidrocarburos constituido por una capa de gas y una columna de aceite, se puede considerar hacer uso de dos diagramas de fases, uno para cada fase. Las fases están saturadas, con las presiones de saturación idealmente iguales a la presión del yacimiento en el contacto gas-aceite, **Figura 1.10**. Así que, cuando un yacimiento saturado de gas es descubierto, se espera una columna de aceite debajo de éste. Similarmente un yacimiento de aceite saturado puede indicar la presencia de un casquete de gas.

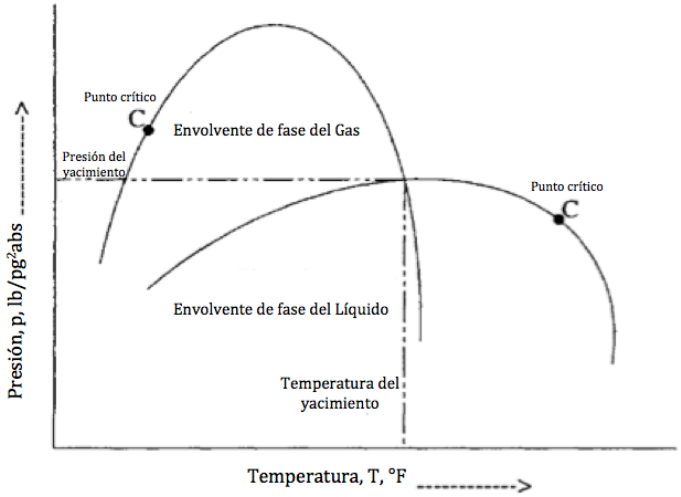


Fig. 1.10 - Diagramas de fase de las fases aceite y gas en la vecindad del contacto gas-aceite.

Aunque identificar un fluido como gas o como aceite es adecuado para la mayoría de los estudios de comportamiento de fase, en más común clasificar a los fluidos de acuerdo a su comportamiento volumétrico a las condiciones de yacimiento y superficie. El fluido del yacimiento es producido y medido en la superficie

a las condiciones estándar del tanque de almacenamiento. Al relacionar los fluidos producidos con aquellos en el yacimiento, mediante ecuaciones de balance de materia, la relación de la producción volumétrica inicial de gas y líquido es considerada como el indicador más importante de la clase del fluido del yacimiento. La relación gas-aceite, RGA, es definida como el número de pies cúbicos del gas asociado producido a condiciones estándar por barril de aceite a condiciones de tanque de almacenamiento en unidades de campo. Para fluidos de Gas y Condensado, donde el fluido producido es predominantemente gas, se utiliza la relación condensado-gas, RCG.

1.8 Tipos de fluidos en los yacimientos petroleros.

La clasificación de los yacimientos petroleros por varios autores(Méndez[5], Pérez[6], McCain[7] y Moses[8]) está basada en su diagrama de fase característico y en los rangos de propiedades de los fluidos típicos como son: a) El factor de volumen de aceite, Bo, b) Factor de volumen del gas, B_g, c) RGA, d) Contenido de la fracción, C_{7+}, e) Densidad del aceite, ρ_o, y f) Contenido de la fracción C_1[7]. En base a estos criterios los yacimientos petroleros son clasificados de manera general como yacimientos de aceite o de gas. Estas clasificaciones posteriormente son subdivididas dependiendo de: (1) La composición de la mezcla de hidrocarburos del yacimiento. (2) La presión y temperatura iniciales. (3)La presión y temperatura de la condiciones superficiales. La clasificación tradicional de los yacimientos de acuerdo a los fluidos que contienen es:

1. Aceite Negro.
2. Aceite Volátil
3. Gas y Condensado.
4. Gas Húmedo.
5. Gas Seco.

En el **ANEXO A** se describe de forma general el comportamiento de fase para los cinco diferentes tipos de yacimientos anteriormente mencionados. Esta clasificación es una tarea importante dentro de la administración de yacimientos, ya que la explotación cuidadosa de un yacimiento requiere conocer qué tipo de fluidos contiene, para cuando los fluidos se encuentran en dos situaciones[9]:

1. En el caso de los yacimientos que contienen fluidos de tipo crítico, los cuales se encuentran en la zona de transición entre gas y líquido y aceite volátil. Para este tipo de fluidos, se requiere de un análisis detallado y definir si existen dos fases, gas y líquido, que estén coexistiendo en el yacimiento a condiciones iniciales para establecer la mejor estrategia de explotación del yacimiento.

2. En el caso de los fluidos que se encuentran en la zona de transición entre aceite volátil y aceite negro, los fluidos deber ser tratados con suma cautela, ya que si los fluidos tienen propiedades parecidas a un aceite volátil, se debe realizar el experimento de Agotamiento a Volumen Constante(AVC) y también el de Separación Diferencial(SD) para que se proporcionen los parámetros volumétricos para realizar estudios de comportamiento de yacimientos.

En resumen, la clasificación de un yacimiento en función del tipo de fluido que contiene en Gas Seco, Gas Húmedo, Gas y Condensado, Aceite Volátil y Aceite Negro es determinado por:

1. La composición de la mezcla de hidrocarburos.
2. Las condiciones iniciales de presión y temperatura del yacimiento en el diagrama de fases de la mezcla de hidrocarburos.
3. La ubicación de la temperatura del yacimiento respecto a la temperatura crítica y la cricondenterma de la mezcla de hidrocarburos.
4. La ubicación de la temperatura y presión de la primera etapa de separación con respecto al diagrama de fase del fluido del yacimiento.

Se debe hacer notar que la lista de clasificaciones de los fluidos hidrocarburos pueden ser también caracterizados por la composición inicial del sistema. McCain[10] sugirió que los componentes pesados en las mezclas de hidrocarburos tienen el efecto más fuerte en las características del fluido. El diagrama ternario representado en la **Figura 1.11** puede ser usado convenientemente para definir de una manera aproximada los límites composicionales para diferentes sistemas de hidrocarburos. Además, sirve para mostrar el espectro de los yacimientos de acuerdo al tipo de fluido que contienen desde yacimientos de Gas Húmedo hasta yacimientos de Aceite Negro, expresados en términos de RGA y de la relación aceite gas, RAG. Una clasificación más cuantitativa es también mostrada en la Figura 1.11 en términos de la composición molar, con el uso del diagrama ternario[11].

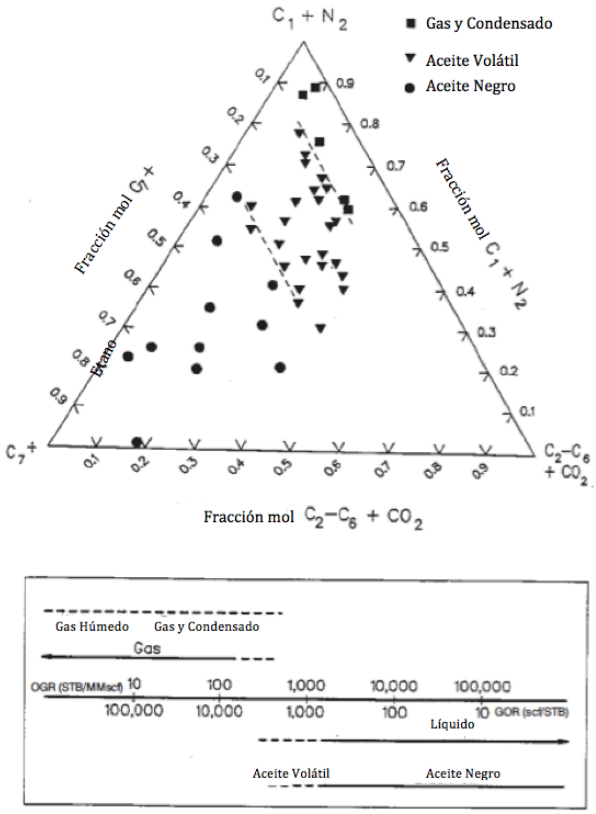


Fig. 1.11 Espectro de los yacimiento de acuerdo al tipo de fluido que contienen, incrementando la complejidad química de gas seco a aceite negro.

1.9 Clasificación de los yacimientos en México.

León et al.[9] revisaron todos los criterios de clasificación de los yacimientos publicados en la literatura técnica internacional y nacional y observaron que estos criterios no cubrían de manera adecuada a los yacimientos de México, por lo cual elaboraron una nueva clasificación más adecuada para los yacimientos nacionales, en la que se modifican los rangos de clasificación publicados hasta la fecha para ampliar los rangos de clasificación para Aceite Volátil, y se incluye un nuevo tipo de aceite que se denomina Aceite Ligero, el cual clasifica adecuadamente los fluidos que se encuentran entre la zona de transición entre Aceite Negro y Aceite Volátil. Con la nueva clasificación propuesta se evitan errores, como clasificar un Aceite Volátil como Aceite Negro, lo que puede ocasionar que se lleven a cabo estudios de yacimientos incorrectos con la consecuente desviación en los pronósticos de explotación y en un inadecuado diseño de las instalaciones superficiales.

Como se comentó, los criterios tradicionales utilizados para clasificar los fluidos no son adecuados para clasificar los yacimientos de nuestro país, por lo cual de acuerdo a una revisión del comportamiento de los fluidos de las Regiones Sur y Marinas, se observó que era necesario ampliar los rangos de clasificación de Aceite Volátil(RGA, B_o, ρ_o, °API, porcentaje de la fracción C_7^+) y además incluir dentro de los criterios de clasificación el porcentaje del componente metano(C_1) y de la fracción C_2-C_6. Además, de incluir al nuevo tipo de aceite denominado Aceite Ligero. En la nueva clasificación propuesta los yacimientos quedan definidos de la siguiente forma:

- Aceite Volátil.
- Aceite Ligero.
- Aceite Negro.
- Gas y Condensado.
- Gas Húmedo.
- Gas Seco.

Los nuevos rangos de clasificación se presentan en la **Tabla 1.2**.

Tabla 1.2 Nuevos rangos de clasificación de fluidos para yacimientos de México. (León et al. Julio 2013, ingeniería Petrolera AIPM)

Propiedad	Aceite Negro	Aceite Ligero	Aceite Volátil	Gas y Condensado
Factor de volumen del aceite(Bo, m^3/m^3)	< 1.51	1.5 - 2.0	> 2.0	
Relación gas aceite(RGA, m^3/m^3)	< 130	130 - 200	200 - 550	550 – 10000
Densidad del aceite(ρ_o, gr/cm^3)	0.865	0.834 – 0.865	< 0.834	0.731 – 0.815 (Condensado)
Densidad del aceite(°API)	< 32	32 - 38	> 38	42 – 62
Contenido de la fracción C_{7+}(% mol)	> 35	25 - 35	12.7 - 25	1 – 12.5
Contenido de la fracción C_1(% mol)	< 44	32 – 44	44 - 64	> 64
Contenido C_2-C_6(% mol)	16 - 28	22 - 32	20 - 28	< 20

Por otra parte los nuevos criterios de clasificación propuestos, incluyen los siguientes aspectos:

1. Rangos de clasificación adecuados para cada tipo de aceite.
2. Comparación de propiedades características de los fluidos, composición, peso molecular, etc.
3. Clasificación de los fluidos con gráficas especializadas(ej. peso molecular contra presión de burbuja o de rocío).
4. Gráficas de parámetros adimensionales(ej. factor de volumen adimensional contra presión adimensional).
5. Clasificación mediante diagramas ternarios, los cuales ubican los fluidos en regiones características.

Los criterios de clasificación propuestos también se pueden visualizar mediante un diagrama ternario de tres pseudocomponentes, para representar el comportamiento de los fluidos se utiliza el C_1 agrupado con el N_2, los intermedios que agrupan el contenido de $C_2 – C_6$ más el CO_2 y el H_2S y finalmente la fracción C_7^+, en la **Figura 1.12**, se presenta un diagrama ternario, en el cual se representan las zonas de Gas y Condensado, Aceite Volátil, Aceite Ligero y Aceite Negro, en los cuales se ubicaron algunos fluidos característicos de nuestro país.

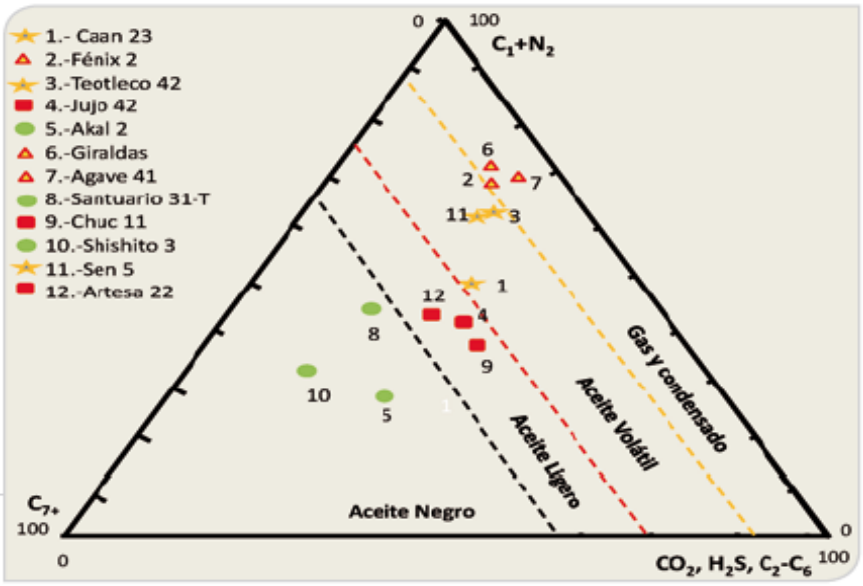


Fig. 1.12 – Nueva clasificación de los fluidos en base a su comportamiento ternario.

Referencias del Capítulo 1.

1. Gibbs, J. W.: "The Collected Works of J. Willards Gibbs", Yale U. Press, New Haven, Connecticut(1948).

2. Standing, M. B.: "Volumetric and Phase Behavior of Oil Field Hydrocarbor Systems", SPE, Richardson, Texas(1977).

3. Katz, D.L. and Singleterry, C.C.: "Significance of the Critical Phenomena in Oil and Gas Production," Trans., AIME (1939) 132, 103.

4. Kay, W.B: "The Ethane-Heptane System" Ind. & Eng. Chem(1938) 30, 459.

5. Méndez, L. T. y Teyssier, S. J. 1979. Caracterización de Fluidos de Yacimientos Petroleros. Revista del Instituto Mexicano del Petróleo 11(4) **: 21-33.**

6. Pérez, H. R y Flamenco, L. F. 2006. Análisis de los estudios PVT Composicionales en Yacimientos de la Región Sur. XLVI Congreso Nacional de la A. I. P. M., Primer Congreso y Exposición Internacional del Petróleo en México, Cancún, Q. R.

7. McCaiin, W. D. 1990. The Properties of Petroleum Fluids, Second Edition, Tulsa Oklahoma: PennWells Books.

8. Moses, P. L. 1986. Engineering Applications of Phase Behavior of Crude Oil and Condensate Systems. J. Pet Tech 38(7): 715-723. SPE-15835-PA.

9. León, G. A., Alamilla, C. N., García, H.F. "Clasificación de los yacimientos en México: Un nuevo enfoque", Julio 2013, Ingeniería Petrolera, AIPM, Vol. 53, No. 7, pág. 388- 407.

10. McCain, W. D. "Heavy Components Control Reservoir Fluid Behavior", 1994, JPT September.

11. Cronquist, C.: "Dimensionless PVT Behavior of Gulf Coast Reservoir Oils," JPT (May 1973) 538.

Capítulo 2. Generalidades de los yacimientos de Gas y Condensado.

Un yacimiento de Gas y Condensado es clasificado como tal, si la temperatura del yacimiento está entre la temperatura crítica y la cricondenterma de la mezcla de hidrocarburos en el diagrama de fase presión-temperatura, *p*-*T*, del sistema. Este tipo de yacimientos presenta como característica distintiva la formación de condensado retrógrado, el cual es muy rico en componentes intermedios y de gran valor comercial[1]; además de ser el factor de control que rige muy de cerca el desarrollo y los programas operativos para la recuperación de hidrocarburos; por lo tanto, es deseable un conocimiento adecuado de las propiedades y características de este tipo de yacimientos, tema central del presente capítulo.

2.1 Comportamiento de fase de Yacimientos de Gas y Condensado.

Las condiciones originales de los yacimientos de Gas y Condensado(presión, temperatura y composición) son tales que los fluidos se encuentran en fase gaseosa al inicio de su vida productiva. Estos yacimientos consisten predominantemente de metano, C_1, y otros hidrocarburos intermedios, C_2-C_6, pero también contienen hidrocarburos pesados, C_{7+}. Bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, mientras ocurre la explotación, la presión del yacimiento declina hasta alcanzar la presión de rocío, ocasionando la formación de una zona dentro del yacimiento conformada por líquido, llamado condensado retrógrado, el cual se acumula en la proximidades del pozo, hasta alcanzar una saturación crítica de condensado para después poder empezar a fluir hacia los pozos de producción.

No todo el condensado que se forma en el yacimientos fluye hacia los pozos y de éstos hacia la superficie, una cantidad de este líquido permanece en el yacimiento, provocando una acumulación paulatina y un empobrecimiento del gas que se produce en la superficie. Dado que ciertas cantidades de componentes intermedios permanecen con el condensado en el subsuelo, este problema de formación del condensado en las cercanías de los pozos, llamado “anillo de condensado”, genera problemas con la producción ya que puede llegar a obturar los canales por los cuales se abría el paso el gas hacia los pozos, además este condensado puede llegar hasta los pozos y llenar cierto nivel pero no ser producido.

Un yacimiento de Gas y Condensado, exhibirá un comportamiento retrógrado isotérmico en el rango de temperatura de interés para los estudios de Ingeniería. La **Figura 2.1** corresponde a un diagrama de fase típico presión-temperatura, *p*-*T*, de un yacimiento de Gas y Condensado; en donde la temperatura del yacimiento, T_y, se encuentra entre la temperatura crítica, T_c, y la cricondenterma de la mezcla de hidrocarburos. Debido a la composición y proporción de los hidrocarburos individuales en la mezcla, el contenido se encontrará en fase gaseosa a la temperatura y presión del yacimiento. El punto crítico

generalmente se encuentra a la izquierda de la cricondembara y las líneas de calidad se inclinan predominantemente hacia la línea de puntos de burbuja. Si la presión del yacimiento es superior a la presión de rocío de la mezcla, los fluidos se encuentran inicialmente en estado gaseoso.

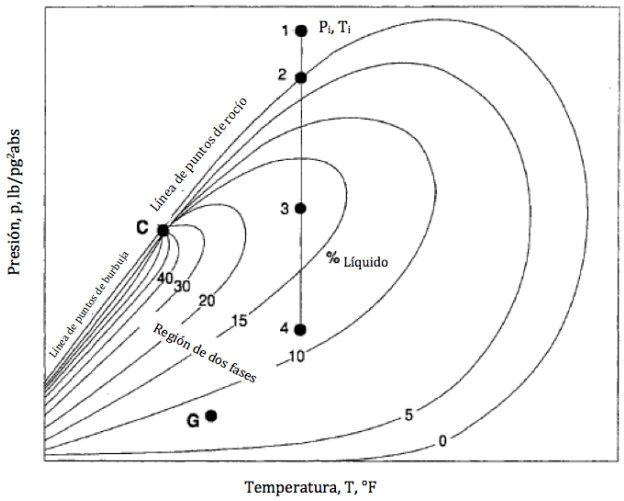


Fig. 2.1 – Diagrama de fase para yacimientos de Gas y Condensado.

Considérese la condición inicial de un yacimiento de Gas y Condensado representada por el Punto 1 en el diagrama de fase de la Figura 2.1. Dado que la presión del yacimiento está por encima de la presión de rocío, el sistema de hidrocarburos está sólo en forma de gas en el yacimiento. Al declinar la presión isotérmicamente, debido a la producción del yacimiento, del Punto 1 al Punto 2, la atracción entre las moléculas de los componentes ligeros y pesados se pierde y se separan entre sí; la composición del fluido será la misma que la del fluido de un yacimiento de Gas Seco, y permanecerá constante hasta alcanzar la presión del punto de rocío, Punto 2. Por debajo de esta presión se condensa líquido del fluido del yacimiento en forma de rocío; debido a que la atracción entre las moléculas de los componentes pesados se vuelve más efectiva, y por lo tanto, la fase líquida empieza a condensarse en el yacimiento, dada esta condensación, la fase gaseosa disminuye su contenido de componentes pesados. El líquido condensado se adhiere a las paredes de los poros de la roca y permanecerá inmóvil si su saturación es menor a la crítica, ocasionando que el gas producido en la superficie tenga un contenido menor de líquido y un aumento en la RGA. Este proceso de condensación retrógrada continua con el decremento de presión hasta que la cantidad de líquido condensado alcanza un máximo en el Punto 3; el Punto 3 representa el punto donde la temperatura del yacimiento es tangente a una línea de calidad(para la Figura 2.1 aproximadamente 17% de líquido).

Si no se considera la variación de la envolvente de fases, dado el cambio en la composición del fluido producido y remanente en el yacimiento a partir de que se alcanza la presión de rocío, la vaporización del

líquido condensado, se presenta a partir del Punto 3 hasta la presión de abandono, Punto 4. Debido a que una reducción posterior de presión a partir Punto 3 permite que las moléculas de los componentes pesados comiencen su proceso de vaporización normal, se reduce el volumen de líquido en el yacimiento y se recupera líquido en superficie, esto se hace evidente por la disminución de la RGA en la superficie.

2.2 Región de una fase.

El comportamiento volumétrico de un fluido de Gas y Condensado, a condiciones de presión y temperatura donde existe sólo una fase, es similar al comportamiento de un yacimiento de Gas Seco. El volumen ocupado bajo estas condiciones puede ser calculado con la ecuación de los gases reales[2]**.** En donde el factor de compresibilidad, Z, usado debe aplicarse solamente en el rango de presión y temperatura para el cual el sistema se mantiene en una sola fase. Mathews, Roland y Kats[3], encontraron que los cálculos volumétricos podrían efectuarse con mayor exactitud si se dispone de la densidad específica y el peso molecular, para evaluar las constantes pseudo-críticas de la fracción pesada C_{7+}.

2.3 Región bifásica.

Cuando la presión del yacimiento es menor a la presión de rocío, se condensan las fracciones pesadas e intermedias de la mezcla de hidrocarburos. El efecto dañino de permitir la condensación retrógrada, tiene el agravante de que lo que se deposita son las fracciones más pesadas de la mezcla, y por lo tanto, no sólo se pierde la parte de mayor valor en el yacimiento, sino que el fluido extraído se empobrece, en cuanto a su contenido de fracciones pesadas. Lo anterior origina que en la superficie, la producción exhiba una RGA constante mientras la presión en el yacimiento sea mayor que la de rocío; la RGA se incrementará paulatinamente y alcanzará su valor máximo, cuando en el yacimiento ocurre la máxima condensación retrógrada. Después de haber alcanzado dicho valor, la RGA en la superficie empieza a disminuir, debido al subsecuente depresionamiento, se cruza la región de condensación retrógrada, **Figura 2.2**.

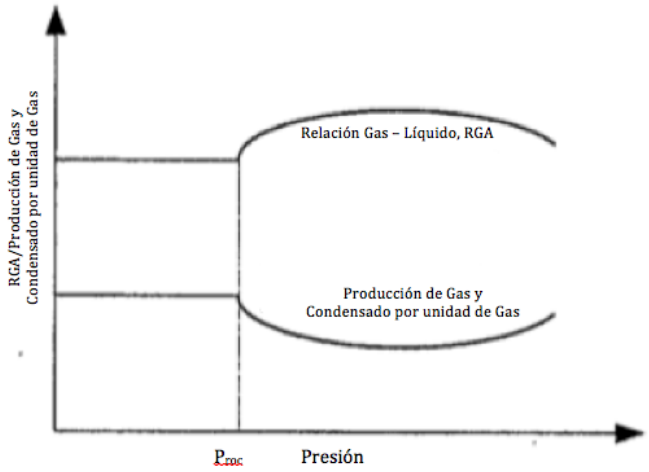


Fig. 2.2 – Características de producción de un yacimiento de Gas y Condensado.

En la región bifásica, el factor de compresibilidad utilizado en las ecuaciones de balance de materia, es el factor de desviación de las dos fases presentes. Este factor se reporta generalmente de datos de laboratorio que sirven para determinar su valor[4]. El factor de compresibilidad de las dos fases, incluye la fase de gas remanente en el yacimiento y el líquido retrógrado. El uso del factor de desviación equivocado, puede llevar a una subestimación de las reservas, especialmente si se trata de un yacimiento rico de Gas y Condensado.

2.4 Condensación retrógrada.

Kurata y Katz[5] dan la más concisa y relevante discusión del fenómeno de condensación retrógrada relacionada en la ingeniería petrolera. Kuenen[6] usó el término "condensación retrógrada" para describir el comportamiento anómalo de una mezcla que forma líquido por un decremento isotérmico de presión o por un incremento isobárico de temperatura. De igual manera, el término "vaporización retrógrada" puede ser usado para describir la formación de vapor por un incremento isotérmico en la presión o por el decremento isobárico de temperatura.

La **Figura 2.3** muestra un diagrama de fases presión-temperatura a composición constante para un yacimiento de Gas y Condensado. Las regiones de comportamiento retrógrado están definidas por las líneas de calidad que exhiben un máximo respecto a la temperatura o presión. La Figura 2.3 muestra la condición para que ocurra el fenómeno retrógrado, la temperatura debe de estar entre la temperatura crítica y la cricondenterma.

La **Figura 2.4** muestra un diagrama de fases p-T de un yacimiento de Gas y Condensado a una temperatura de 200 °F y una presión de 2700 lb/pg^2. Para estas condiciones iniciales, si la presión del yacimiento cae por debajo de las 2560 lb/pg^2, el punto de rocío se habrá pasado y una fase líquida se formará en el yacimiento. La condensación de líquido continuará aumentando hasta que la presión alcance las 2300 lb/pg^2, cuando un porcentaje de volumen máximo de 25% se acumule. De acuerdo a la Figura 2.4 una reducción posterior de presión evaporará la mayor parte del condensado. Estos comentarios asumen que la composición global de la mezcla de hidrocarburos en el yacimiento permanece constante durante el abatimiento de presión. Sin embargo, en la realidad, el comportamiento de la condensación de líquido y la revaporización difiere por aquella sugerida por un análisis de composición constante. La saturación de líquido retrógrado es usualmente menor que la saturación necesaria para movilizar la fase líquida.

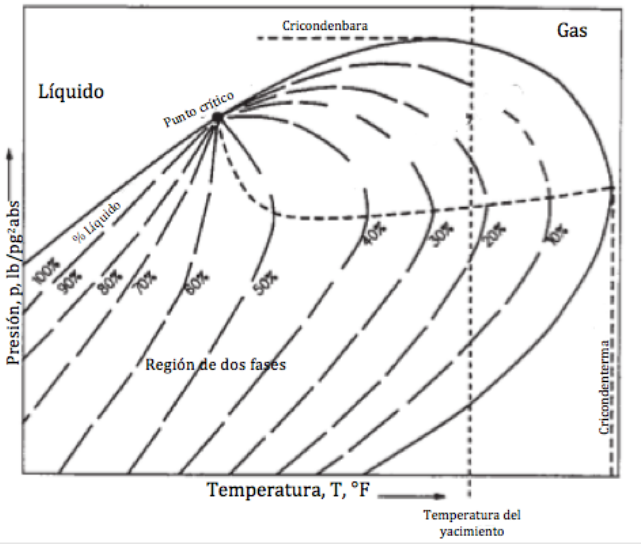


Fig. 2.3 – Diagrama de fases, p-T, para un yacimiento de Gas y Condensado.

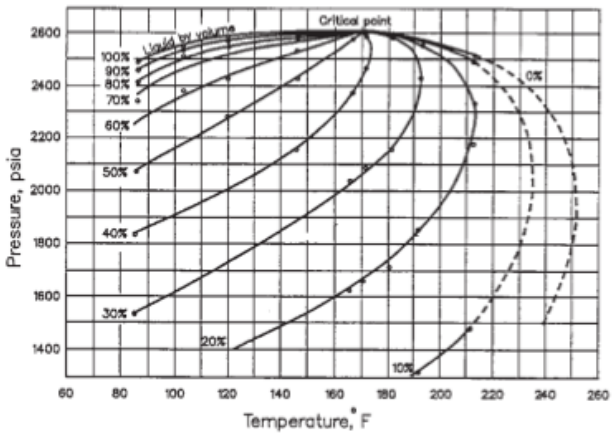


Fig. 2.4 – Diagrama de fases, p-T, para un yacimiento de Gas y Condensado.

Dado que los componentes pesados en la mezcla original constituyen la mayor parte de la saturación de condensado, el peso molecular global del fluido remanente del yacimiento incrementa durante la caída de presión. La envolvente de fases para esta mezcla pesada del yacimiento es llevada hacia abajo y a la derecha del diagrama de fase original, **Figura 2.5**; el punto crítico se mueve a la derecha a una temperatura mayor. No es inusual que el líquido condensado retrógrado bajo el agotamiento de presión alcanzará una condición donde la composición global exhibirá una presión de burbuja si el yacimiento es represurizado(la temperatura crítica de la mezcla global se vuelve mayor que la temperatura del yacimiento). Este cambio en la composición global del yacimiento resulta en menor revaporización a presiones menores.

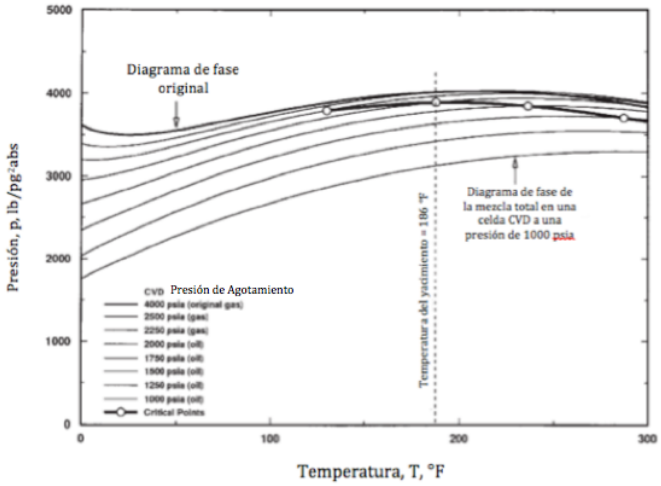


Fig. 2.5 – Cambio en la envolvente de fase durante el abatimiento de presión en un yacimiento de Gas y Condensado.

La **Figura 2.6** muestra una característica común de los fluidos de Gas y Condensado. El líquido condensado alcanza un máximo y luego decrece por la vaporización durante la caída de presión en el yacimiento. Este comportamiento puede implicar que cuando la presión del yacimiento decrece lo suficiente, el condensado se recuperará por revaporización. Por otro lado, si la presión cae por debajo de la presión de rocío, el diagrama de fase de la mezcla original ya no es válido, ya que la composición cambia durante el período de producción. La **Figura 2.7** muestra la diferencia entre las curvas de condensado retrógrado con la presión para el experimento de expansión a composición constantes y de agotamiento a volumen constante.

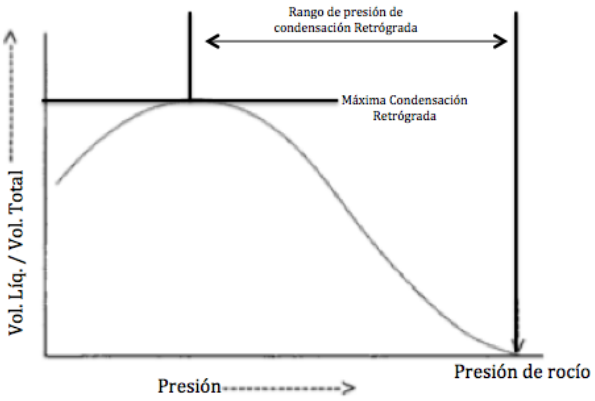


Fig. 2.6 – Comportamiento del líquido condensado en un yacimiento de Gas y Condensado.

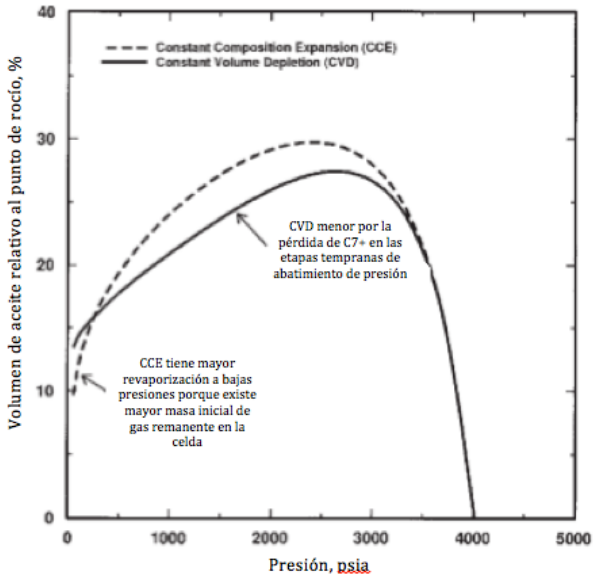


Fig. 2.7 – Volúmenes retrógrados para experimentos para agotamiento de presión a volumen constante y composición constante.

2.5 Gotas de rocío en un yacimiento[7].

Cuando se forma la gota de rocío por primera vez en un yacimiento de Gas y Condensado, el líquido condensado es inmóvil debido a las fuerzas capilares que actúan sobre los fluidos. Una gota de líquido, una vez formada, tenderá a quedarse atrapada en los poros o gargantas de poros pequeñas. La movilidad del condensado, es decir, la relación entre la permeabilidad relativa al condensado y la viscosidad del condensado, es insignificante lejos de los pozos; en consecuencia, el condensado que se forma en la mayor parte del yacimiento se pierde en la producción.

Cerca de un pozo productor, la situación es diferente. Cuando la presión de fondo fluyendo cae por debajo del punto de rocío, se forma un sumidero en la región vecina al pozo. A medida que el gas ingresa en el sumidero, el líquido se condensa. Luego de un breve período transitorio, se acumula suficiente líquido como para que su movilidad se vuelva significativa. El gas y líquido compiten por las trayectorias de flujo, como lo describe la relación entre sus correspondiente permeabilidades relativas. La formación de un bloque de condensado es el resultado de la reducción de la movilidad del gas en la zona vecina del pozo productor por debajo del punto de rocío, **Figura 2.8**.

La caída de la presión del yacimiento por debajo del punto de rocío tiene dos resultados principales, ambos negativos: la producción de Gas y Condensado declina debido a la formación de un bloque de condensado en la región vecina al pozo y el gas producido contiene menos fracciones pesadas valiosas, C_7^+, debido a la condensación a través de todo el yacimiento, donde el condensado tiene una movilidad insuficiente como para fluir en dirección hacia el pozo.

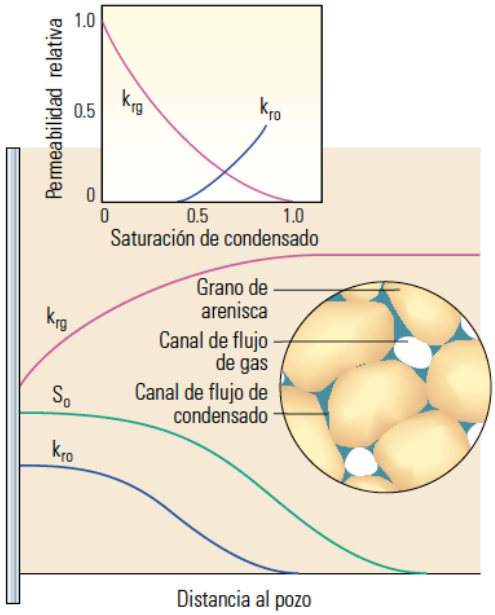


Fig. 2.8 – Formación del bloque de condensado.

2.6 Bloqueo por condensado[7].

El grado en que la segregación de condensado constituye un problema para la producción, depende de la relación entre la caída de presión experimentada dentro del yacimiento y la caída de presión total que se produce desde las áreas lejanas del yacimiento hasta un punto de control en la superficie. Si la caída de

presión del yacimiento es significativa, la caída de presión adicional debida a la segregación del condensado puede ser muy importante para la productividad del pozo(formaciones con un valor bajo de capacidad de flujo). Contrariamente, si en el yacimiento se produce una pequeña fracción de la caída de presión total(formaciones con alta capacidad de flujo), la caída de presión adicional producida en el yacimiento como consecuencia del bloqueo por condensado tendrá poco impacto sobre la productividad del pozo.

El flujo en los yacimientos Gas y Condensado puede dividirse en tres regiones, **Figura 2.9**. Las dos regiones más próximas a un pozo pueden formarse cuando la presión de fondo del pozo está por debajo del punto de rocío de la mezcla de hidrocarburos. La tercera región, lejos de los pozos productores, existe sólo cuando la presión del yacimiento está por encima del punto de rocío. Esta región incluye la mayor parte del área del yacimiento que se encuentra alejada de los pozos productores, donde sólo existe y fluye gas. El límite interior de esta región tiene lugar donde la presión iguala a la presión de rocío del gas del yacimiento original. Este límite no es fijo sino que se desplaza hacia fuera a medida que el pozo produce hidrocarburos y la presión de formación cae, desapareciendo cuando la presión en el límite exterior cae por debajo de la presión de rocío.

En la segunda región, la región de segregación del condensado, el líquido se separa de la fase gaseosa, pero su saturación continúa siendo suficientemente baja como para que se tenga una fase móvil. La cantidad de líquido que se condensa queda determinada por las características de la fase del fluido. La saturación del líquido aumenta y la fase gaseosa se vuelve más pobre a medida que el gas fluye hacia el pozo. Esta saturación en el límite interior de la región usualmente se aproxima a la saturación crítica del líquido, que es la saturación residual de aceite.

En la primer región, la más cercana al pozo productor, fluye tanto la fase gaseosa como la fase de líquido condensado. La saturación del condensado es mayor a la saturación crítica del condensado. La dimensión de esta zona es proporcional al volumen de gas drenado y al porcentaje de condensación de líquido. Dicha región se extiende más lejos del pozo hacia las capas con una permeabilidad más alta que la permeabilidad promedio, ya que a través de esas capas ha fluido un mayor volumen de gas. Esta región correspondiente al bloque de condensado en la zona vecina al pozo controla la productividad del mismo. La relación gas condensado circulante es básicamente constante y la condición PVT se considera una región de expansión a composición constante. Esta condición simplifica la relación existente entre la permeabilidad relativa al gas y la permeabilidad relativa al aceite, lo que hace que la relación entre ambas sea una función de las propiedades PVT.

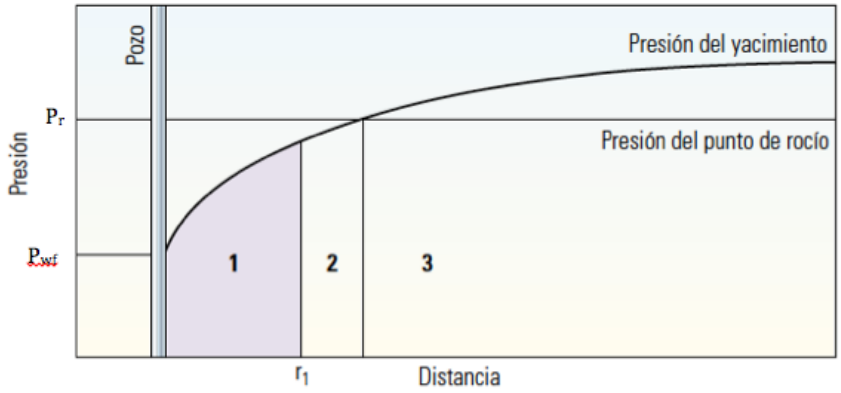


Fig. 2.9 – Regiones del yacimiento de acuerdo al flujo en yacimientos de Gas y Condensado.

Si bien la primera indicación de la presencia de un bloqueo por condensado es habitualmente una declinación en la productividad, su presencia a menudo se determina mediante pruebas de presión transitoria. Se puede interpretar una prueba de incremento de presión para mostrar la distribución del líquido antes de cerrar el pozo. El comportamiento a corto plazo en la prueba de presión transitoria refleja las condiciones existentes en la región vecina al pozo. El bloqueo por condensado se indica por la presencia de un gradiente de presión más pronunciado cerca del pozo. Con tiempos de prueba más prolongados, la permeabilidad efectiva al gas lejos del pozo domina la respuesta. Si la prueba se prolonga suficiente tiempo las propiedades del flujo lejos del pozo serán evidentes.

2.7 Riqueza de los yacimientos de Gas y Condensado.

La cantidad de líquido condensado presente en un yacimiento depende no solamente de la presión y temperatura, sino también de la composición del fluido[7]. La riqueza de un gas condensado se asocia generalmente con la cantidad en la composición global de hidrocarburos pesados, C_7^+. Un Gas Seco, por definición, tiene insuficientes componentes para generar líquidos en el yacimiento. Un fluido de Gas y Condensado Pobre genera una pequeña cantidad de volumen de la fase líquida, menor a 100 bbl por millón de p^3(pies cúbicos) y un Gas y Condensado Rico genera más de 150 bbl por millón de p^3 de gas. No existen, sin embargo, límites establecidos para la definición de un Gas y Condensado Rico o Pobre. (REVISAR ARTÍCULO)

La **Figura 2.10** muestra ejemplos del comportamiento de un Gas y Condensado Rico y Gas y Condensado Pobre. Cuando la presión decrece a temperatura constante del yacimiento, un Gas y Condensado Rico (arriba a la izquierda) forma un porcentaje mayor de líquido que un Gas y Condensado Pobre(arriba

derecha). En el Gas y Condensado Rico hay más formación de condensado que en el Gas y Condensado Pobre(abajo a la izquierda). La curva de condensado asume que las dos fases permanecen en contacto una con otra. Sin embargo, en un yacimiento, la fase gas móvil es producida; mientras que la saturación de líquido en la zona cercana al pozo crece hasta ser móvil. Como resultado, eventualmente puede existir un bloqueo a la producción por condensado que puede afectar a la formación tanto para Gas y Condensado Ricos como Pobres, y el índice de productividad normalizado del pozo(J/Jo) para ambos casos puede ser severamente afectado(abajo a la derecha).

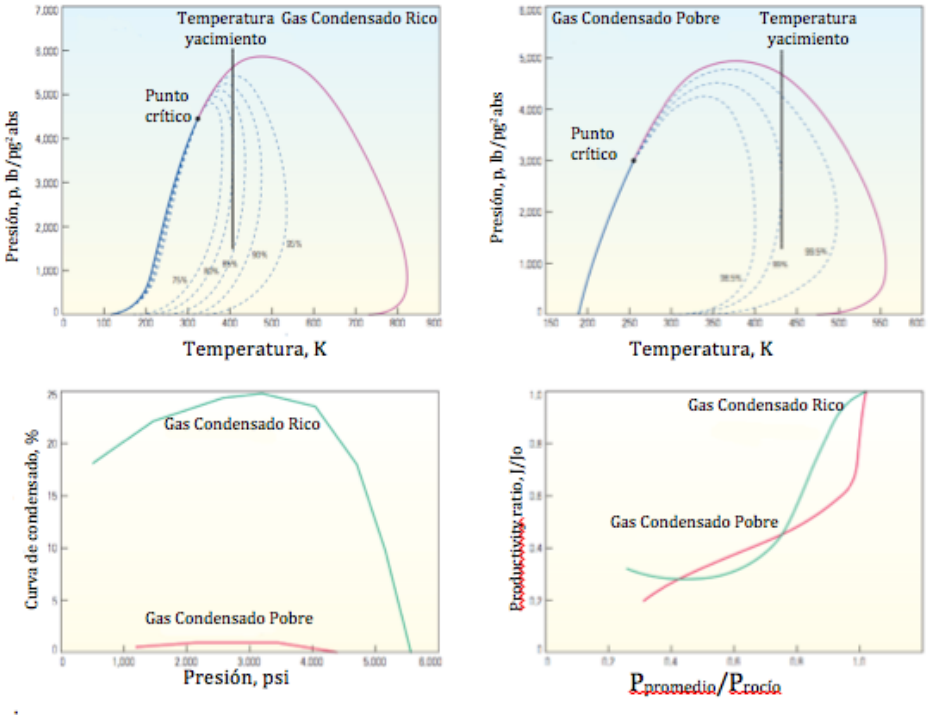


Fig. 2.10 – Comparación del comportamiento de un gas condensado rico con un gas condensado pobre.

2.8 Rangos de composición.

Los índices de composición para sistemas de Gas y Condensado, son la relación gas-aceite, RGA, del fluido producido, o su recíproco, la relación líquido-gas, RLG, y la densidad relativa, °API, del líquido en el tanque, separado bajo ciertas condiciones de superficie. Estos índices pueden variar ampliamente y no necesariamente indican cuando un sistema de hidrocarburos se encuentra en fase gaseosa en el yacimiento.

Los fluidos producidos, sufren una fuerte reducción tanto en presión como en temperatura, desde el yacimiento hasta el tanque de almacenamiento en la superficie, y penetran rápidamente en la región de dos fases. Los yacimientos de Gas y Condensado típicamente exhiben RGA's entre 3,000 y 150,000 p^3/bl(534 –

26,716 m^3/m^3), la relación condensado gas varía entre 350 a 5 bl/MMp^3 y las densidades relativas del líquido entre 40 y 60 °API[8, 9]. El color del líquido en el tanque de almacenamiento se espera que sea claro para sistemas de Gas Condensado y para Aceites Volátiles, aunque algunos Aceites Volátiles puede ser amarillos o claros, parecidos al agua, y algunos líquidos condensados pueden ser café oscuro o incluso negros. El color por tanto no puede ser un medio confiable para diferenciar claramente entre Gas y Condensado y Aceite Volátil, pero en general, colores oscuros indican la presencia de componentes pesados.

Eilerts y cols.[10] mencionan que generalmente un sistema de Gas y Condensado existe, cuando la RGA es mayor a 5000 p^3/bl(890 m^3/m^3) y el líquido es más ligero que 50 °API. Aunque hay evidencias sobre la existencia de yacimientos de Gas y Condensado en fase gas en el yacimiento, cuando la RGA superficial es menor a 4000 p^3/bl(712 m^3/m^3) y la densidad del líquido en el tanque es menor a 40°API. Standing[11] menciona que la producción de un fluido de Gas y Condensado, resulta en RGA mayores a 5000 p^3/bl(890 m^3/m^3), y densidades relativas del líquido entre 45 y 70 °API; además de que un sistema con una RGA mayor a 100,000 p^3/bl(17810 m^3/m^3) debe ser considerado como Gas Seco. Por otro lado, Moses[9] caracteriza a los yacimientos de Gas y Condensado con unas RGA's entre 3000 a 150000 p^3/bl(534 – 26,716 m^3/m^3), y con densidades del líquido entre 40 y 60°API. Sin embargo, Kilgren[12] caracterizó un fluido de un yacimiento de Gas y Condensado con una densidad de 20 °API. En su nueva clasificación propuesta par los yacimientos de México León y cols.[8], proponen que los criterios para yacimientos de Gas y Condensado sean rangos de 550 a 10000 m3/m3 para RGA's y densidades relativas del líquido entre 42 a 62 °API. Todo lo anteriormente expuesto, da una idea de las dificultades que se presentan en la caracterización de fluidos contenidos en yacimientos de Gas y Condensado.

2.9 Rangos de presión y temperatura.

Pueden presentarse[13] a temperaturas inferiores a los 100°F (37.7°C) y presiones por debajo de 2000 lb/pg^2 (140 kg/cm^2). La mayoría de los yacimientos de Gas y Condensado, se encuentran en el rango de 3000 (210 kg/cm^2) a 8000 lb/pg^2 (562 kg/cm^2)y 200 a 400 °F[14](93 a 204 °C); dichos rangos de presión y temperatura, junto con el amplio rango de composiciones, proporcionan una gran variedad de condiciones para el comportamiento de este tipo de yacimientos.

2.10 Relaciones de Gas-Líquido y contenido de líquido.

Como se demostró anteriormente, es difícil definir los límites precisos de las medidas de campo de las relaciones gas-líquido y densidad del aceite en el tanque, cuando un sistema de hidrocarburos está en fase de gas en el yacimiento. Se mencionó también que densidades de líquido en el tanque tan bajos como 20°API y RGA tan bajas como 3000 p^3/bl (534 m^3/m^3), pueden ser sistemas de Gas y Condensado; esta posibilidad debe ser siempre validada mediante procesos experimentales en laboratorio, con comportamiento de fase.

Para estudiar las propiedades de los fluidos de yacimientos de Gas y Condensado a condiciones de yacimiento, es conveniente definir las relaciones gas-líquido contenido con base en la producción de gas y líquido del primer separador, a través del cual pasa el fluido; estas dos corrientes de fluidos producidas, representan la composición total del sistema gas-condensado en el yacimiento, si el muestreo, producción y mediciones se llevaron a cabo bajo condiciones estables y propicias.

2.11 Muestreo en Pozos de Gas y Condensado.

Antes de iniciar el desarrollo de un campo se debe hacer el muestreo de los fluidos del yacimiento. El objetivo principal de un muestreo es la de obtener muestras "representativas" de los fluidos encontrados en el yacimiento a las condiciones de presión, temperatura y composición, al tiempo del muestreo. De la muestras obtenidas del fluido del yacimiento se pueden determinar las propiedades de dicho fluido por pruebas de laboratorio subsecuentes. Obtener muestras representativas del fluido del yacimiento se ha vuelto una tarea de importancia significativa en el desarrollo y explotación de los yacimientos de aceite y Gas y Condensado. Fevang y Whitson[5], discuten de manera concisa y clara la definición que debe considerarse cuando se habla de una muestra "representativa" del fluido del yacimiento.

Los métodos de muestreo de fluidos de un yacimiento se pueden dividir en dos categorías generales: muestreo de fondo y muestre de superficie, como el nombre implica, cada categoría refleja la ubicación en donde ocurre el proceso de muestreo. La selección de un método en particular sobre otro está influenciado por el tipo de fluido del yacimiento, las características de producción y el estado mecánico del pozo, el diseño y estado mecánico del equipo superficial de producción, los gastos relativos para cada método, las consideraciones de seguridad, el volumen de muestra requerida en laboratorio, el grado de depresionamiento del yacimiento y el acondicionamiento del pozo. A pesar del método empleado para colectar la muestra, la recuperación de las muestras de los fluidos hidrocarburos deberán asegurar que las

características de los fluidos recuperados sean iguales a las de los fluidos en el yacimiento y así, certificar la representatividad de las propiedades determinadas en las pruebas de laboratorio subsecuentes.

Las muestras superficiales son recolectadas ya sea en el separador o en la cabeza del pozo, con el gas asociado y el líquido recombinados posteriormente en laboratorio a las proporciones que representen el fluido actual del yacimiento. Las muestras de fondo son recolectadas dentro del pozo a las condiciones actuales del yacimiento usando herramientas de muestreo de fondo de pozo y técnicas especiales. Las herramientas y técnicas utilizadas para obtener los distintos tipos de muestras no entran en el alcance de esta tesis, pero si se desea información existe literatura[16,17] e información disponible de los compañías de servicio especializadas en el muestreo de pozos.

Si el muestreo en yacimientos de Gas y Condensado se hace en el momento donde la presión estática del yacimiento es menor que la presión de rocío de la mezcla original de hidrocarburos del yacimiento, se pierde la oportunidad para obtener una muestra que se aproxime al fluido original. Por lo tanto el muestreo en la etapa temprana de producción del yacimiento, es crítica para los yacimientos de Gas y Condensado, cuando la presión del yacimiento es mayor a la presión de rocío.

2.11.1 Muestreo de fondo.

El método convencional de muestreo de fondo consiste en bajar un instrumento de muestreo, al fondo del pozo a una profundidad preseleccionada. La muestra del fluido a esa profundidad es atrapada en un muestrero a alta presión, a condiciones de temperatura y presión de la profundidad establecida. El muestrero es llevado a la superficie donde la muestra es represionada y llevada a la condición de una sola fase, para después ser transferida a un envase presurizado para su transporte al laboratorio. Este método es usualmente utilizado cuando la presión de fondo fluyendo es mayor que la presión de saturación del yacimiento. Mientras que algunos creen que las muestras de fondo proveen la mejor oportunidad para obtener una muestra representativa del yacimiento, estas muestras tienen la desventaja de que capturan un volumen limitado de fluido. La **Tabla 2.1** muestra las desventajas y desventajas para este tipo de muestreo.

2.11.2 Muestreo de superficie.

También llamado muestreo de separador o recombinado, el muestreo de superficie se realiza en pozos que producen fluidos de yacimientos que se encuentran en etapa de bajosaturación o saturación y fluyen

simultáneamente dos fases, gas y aceite. El método consiste en tomar muestras en el separador de aceite y gas con mediciones exactas y concurrentes de los gastos de flujo(aceite y gas) en el separador. El fluido del yacimiento es reconstituido en el laboratorio al recombinar las muestras de aceite y gas en la proporción exacta determinada por la RGA. Grandes volúmenes de aceite y gas pueden ser obtenidas fácilmente con este método. Antes de que las muestras se tomen, el flujo de fluido en los disparos, en el pozo, en el separador y en los puntos donde se medirán los gastos de aceite y gas, deben ser estabilizados. Por lo tanto, las instalaciones para determinar los gastos de flujo deben estar en excelentes condiciones y calibradas para evitar errores que pudiesen llevar a una recombinación errónea. La **Tabla 3.2** muestra las ventajas y desventajas para el muestreo de superficie.

Tabla 2.1 – Ventajas y desventajas del muestreo de fondo.

Ventajas	Desventajas
Colecta la muestra deseada directamente.	No toma muestras representativas cuando la $P_{wf} > P_r$
Puede mantener la presión original de la muestra.	No se recomienda cuando el pozo tiene una columna de líquido en el fondo del pozo
Se evita el uso de separadores superficiales.	Volumen de muestra pequeño.
Evita la necesidad de instrumentos para medir los gastos de flujo, y su tamaño y calibración.	Pueden ocurrir fugas durante las sacadas del muestrero a la superficie.
Elimina errores potenciales en la recombinación de gas y aceite.	El muestrero corre peligro de quedarse atascado en el pozo.
Excelente para gases condensados bajo saturados siempre y cuando no se contamine la muestra en el fondo.	Peligro de accidentes en el manejo de la muestra de alta presión.

2.11.3 Recombinación de muestras de superficie.

Obtener una muestra representativa del fluido de un yacimiento es considerablemente más difícil para un fluido de un yacimiento de Gas y Condensado que para uno de Aceite Negro. La principal razón para esta dificultad es que el líquido puede condensarse del fluido del yacimiento durante el proceso de muestreo, y si las proporciones exactas representativas tanto del líquido como del gas no son recolectadas, entonces el cálculo de la composición será erróneo.

Las muestras obtenidas de gas y líquido, usualmente de la primera etapa de separación, son recolectadas solamente después de un periodo largo de flujo estabilizado en el pozo. Durante este periodo, los

volúmenes de líquido y gas producidos en el separador de superficie deben ser medidos de manera precisa, para que la recombinación de las muestras se haga bajo las proporciones exactas medidas de la RGA. La recombinación de fluidos de superficie, gas y líquido, usualmente del separador, se realiza con el objetivo de poner el gas y líquido nuevamente juntos para reproducir el hidrocarburo del yacimiento, las fases se pueden recombinar teniendo en cuenta la RGA o la presión de saturación del yacimiento, dependiendo de las características del yacimiento y de la información que se tenga de éste. Es importante el acondicionamiento del pozo y la toma de toda la información que se menciona a continuación, el día del muestreo: a).- Presión del separador, b).- temperatura del separador, c).- gasto de gas y líquido, d).- RGA, e).- presión en la cabeza del pozo, f).- presión de fondo fluyendo y estática, g).- composición del gas y líquido del separador.

Tabla 2.2 – Ventajas y desventajas del muestreo de superficie.

Ventajas	**Desventajas**
Relativamente simple, conveniente y menos costoso que el muestreo de fondo.	Los resultados dependen de la exactitud de la medición de los gastos de flujo.
Evita la pérdida de producción durante el tiempo requerido para el cierre del pozo en el muestreo de fondo.	Pequeños errores en los gastos de flujo y recombinación en el laboratorio producen graves errores en la determinación de la producción.
Se evita el riesgo potencial del entrampamiento de la herramienta del muestreo de fondo.	Resultados erróneos cuando se tiene separación de gas y líquido
Aplicable a casos donde se espera agua en la tubería de producción a la profundidad de la formación productora.	
Las muestras son de fácil manejo en el laboratorio.	
No requiere que exista flujo monofásico.	
Método preferido y recomendado para yacimientos de Gas y Condensado bajosaturados y saturados.	

2.11.4 Acondicionamiento de pozos de Gas y Condensado.

El acondicionamiento del pozo antes del muestreo es siempre necesario y cobra relevancia cuando el fluido del yacimiento está cercano a su presión de saturación. La prueba presión-producción inicial del pozo o las operaciones normales de producción dan lugar a menudo a que el fluido localizado en las vecindades de la zona productora del pozo tenga una composición diferente al fluido original del yacimiento. El objetivo del

acondicionamiento del pozo es disminuir esa alteración del fluido La toma de muestras de fluidos se deben de llevar acabo en los primeros días de producción, antes de que la presión caiga por debajo de la presión de rocío y ocurra condensación retrograda en el yacimiento y exista variación en la composición del fluido; una muestra tomada bajo las circunstancias anteriores ya no será representativa. Si la muestra se toma a una presión de yacimiento, P_y, menor a la presión de rocío, P_{roc}, puede ocurrir que el condensado sea inmóvil, $P_{roc} = P_{yac}$, o que exista flujo de condensado, $P_{roc} > P_y$.

Por otra parte el pozo seleccionado para tomar la muestra debe tener como mínimo las siguientes características de producción: Alto índice de productividad, nuevo y poco líquido en el fondo, no debe producir agua, alejado del contacto gas-condensado o gas-agua, la RGC y la densidad API del condensado debe ser representativa de varios pozos, no debe sufrir procesos de conificación de aceite o agua.

El procedimiento para acondicionar un pozo de Gas y Condensado antes de la toma de la muestra está basado en la interpretación de los cambios en la RGA que resultan de la reducción del gasto de producción a diferentes gastos. Cuando la presión en un yacimiento de Gas y Condensado se reduce debajo de la presión de rocío provoca que se forme una fase líquida(condensado). Como resultado, la fase gaseosa, que es la fase dominante producida, tendrá una menor concentración de hidrocarburos pesados y se dice que es pobre en comparación con el fluido original del yacimiento. Esta pérdida de hidrocarburos pesados, condensables, usualmente resultan inicialmente en un incremento en la RGA. Dado que la menor presión del yacimiento se tiene en la vecindad del pozo, el líquido retrógrado se empezará a condensar inmediatamente alrededor del pozo. Con la producción continua, la saturación del líquido condensado en esa área puede incrementar lo suficiente para permitir que el líquido sea móvil, si no forma un bloqueo al gas producido. El desarrollo de este líquido en el yacimiento puede reducir la productividad del pozo y causar cambios impredecibles pero significantes en la RGA en respuesta a los cambios en los gastos de producción. No se recomiendan los muestreos de fondo en yacimientos de Gas y Condensado debido a la posibilidad de recolectar muestras no representativas de condensado del yacimiento y la dificultad de llevar las muestras a una sola fase antes de realizar la transferencia en el campo; sin embargo, se han obtenido muestras excelentes siguiendo un estricto y apropiado acondicionamiento del pozo. Con el fin de evitar este problema el procedimiento recomendado, según Almeida y Cols[18], para acondicionar el pozo es:

1. Producir a gastos de producción altos(4-5 MMSCF) hasta alcanzar una RGA estable.
2. Reducir el gasto de producción y esperar que la RGA se estabilice.
3. Seguir reduciendo el gasto hasta alcanzar el mínimo gasto estable(1MMSCF).
4. Si es difícil estabilizar el pozo, la muestra se toma a un gasto estable.

Otro procedimiento de acondicionamiento recomendado por la Subdirección de la Coordinación Técnica de Explotación de PEMEX , en su "Guía para la adquisición de muestras de fluidos de yacimientos para análisis PVT" es

1. Observar y medir el gasto de producción del pozo antes de iniciar el muestreo, por lo menos durante 24 horas.
2. Realizar mediciones exactas de los gastos de aceite y gas durante el periodo citado en el párrafo anterior, para establecerlas como condiciones iniciales o de referencia.
3. Medir la presión de fondo fluyendo del pozo.
4. Asegurar que los gastos de aceite y gas sean constantes.
5. Reducir el diámetro del estrangulador del pozo.
6. Medir la relación gas-aceite periódicamente hasta que ésta se haya estabilizado.
7. Repetir el procedimiento de reducción de estrangulador y de mediciones de la relación gas-aceite.
8. Graficar el diámetro del estrangulador contra el gasto de aceite y contra la relación gas aceite.
9. La gráfica debe mostrar que la relación gas-aceite permanece constante con respecto al gasto, al menos con los dos últimos estranguladores, para asegurar que el pozo se encuentra estabilizado.

Durante el periodo de acondicionamiento del pozo se deben medir los siguientes parámetros:

- Presión y temperatura en el cabezal y en el separador.
- Gastos de producción de líquido y gas en el separador.
- Gastos de producción de condensado en el tanque.
- Temperatura y presión de fondo fluyendo de los pozos durante o inmediatamente después del acondicionamiento del pozo.

Los estudios de simulación hechos por McCain y Alexander[19] en yacimientos de Gas y Condensado han sugerido que las muestras para este tipo de yacimientos deben ser obtenidas durante los primeros treinta días de producción para obtener una muestra representativa del yacimiento. Para evitar que la formación gradual del anillo de condensado alrededor del pozo, prevenga la recolección de muestras representativas no importando la cantidad de acondicionamiento de pozo que se realice.

Referencias del Capítulo 2.

1. León, G. A., et al. "Criterios de Preselección para la Aplicación de Procesos de Recuperación Secundaria y Mejorada en Yacimientos de Gas y Condensado", PEMEX 2010.

2. McCain, W.D.: "The Properties of Petroleum Fluids", 2nd Editions, PennnWell Books, Tulsa, Oklahoma, Chapter 3, pag: 104-108.

3. Mathews, T.A, Roly,C.H y Kats, D.L. "High Pressure Gas Measurement", Proceedings NGAA, 41(1942).

4. Rayes, D.G., Piper, L.D., McCain, W.D., Postos, S.W.: "Two Phase Compressibility Factors for Retrograde Gases", SPE 20055-PA, 1992.

5. Katz, D.L., Vink, D.J., and David, R.A.: "Phase Digram of a Mixture of Natural Gas and Natural Gasoline Near the Critical Conditions" Trans., AIME(1939) 38, 995.

6. Kuenen, J.P: "On Retrograde Condensation and the Critical Phenomena of Two Substances" Commun, Phys. Lab. U. Leiden, 1892, 4, 7.

7. Li Fan, Harris, B.W. et al. "Understanding Gas-Condensate Reservoirs", Schlumberger, Oilfield Review, 2005, Volume 17, Issue 4, Pag:14-27.

8. Standing, M.B.: Volumetric and Phase Behavior of Oil Field Hydrocarbon Systems, SPE, Richardson, Texas (1977).

9. Moses, P.L.: "Engineering Applications of Phase Behavior of Crude Oil and Condensate Systems," JPT (July 1986) 715.

10. Eilerts, C.K y col.: "The Phase Behavior of Gas-Condesate Fluids, Test Results, Apparaturs y Techniques", American Gas Assn. New York City, 1957.

11. Standing, M. B: "Volumetric and Phase Behavior of Oil Field Hydrocarbons Systems", 9th Edition, SPE, Richardson, Tx(1981), Chapter 6.

12. Kilgren, K.H:"Phase Behavior of High Pressure Condensate REservoir Fluid", JOT, 1966, 1001-1005.

13. Sloan, J. P., “Phase Behavior of Natural Gas y Condensate Systems”, Petroleum Engineer, February 1950, 22, No.2, B54-B-64.

14. Moses, P.L, Wilson, K.:”Phase Equilibrium Considerations in Using Nitrogen for Improved Recovery from Retrograde Condensate Reservoirs”, SPE 7493, 1978.

15. Fevang, Øivind and Whitson, C. H. : "Accurate Insitu Compositions in Petroleum Reservoirs," paper SPE 28829 presented at the EUROPEC Petroleum Conference held in London, Oct. 25-27, 1994.

16. Reudelhuber,F.O.S, ampling Proceduresf or Oil Reservoirs; Journal of Petroleum Technoloav. Dec. 1957.00. 15-18.

17. McCain, W.D. and Alexander, R.A., Sampling Gas Condensate Wells; Society of Petroleum Engineers Reservoir Engineering. Aug. 1992 . DD, pp. 358-362.

18. Almeida, J., Ochoa, D. Y Yabrudy, E.: “Recomendaciones para la Evaluación de Informes PVT y Muestreo de Fluidos en Yacimientos de Condensado”, Informe Técnico del Intevep, Julio, 1984.

19. McCain, W.D. and Alexander, R.A., Sampling Gas Condensate Wells; Society of Petroleum Engineers Reservoir Engineering. Aug. 1992 . DD, pp. 358-362.

Capítulo 3. Propiedades PVT en Yacimientos de Gas y Condensado.

El principal propósito de muestreo es obtener las características(comportamiento de fase y datos volumétricos) de los fluidos del yacimiento, las cuales se obtienen en el laboratorio por medio de los estudios o análisis PVT. Estos estudios son absolutamente necesarios para llevar a cabo toda la actividad de ingeniería de yacimientos. Para tener la certeza de que el muestreo es representativo, se hace una evaluación exhaustiva en el laboratorio para:

- Verificar la validez de la muestras y comparar los datos de campo con los datos de laboratorio.
- Realizar los estudios completos del fluido por medio de diferentes experimentos, como son: a).- Composición original de los fluidos, b).- Expansión a Composición Constante(ECC), c).- Agotamiento a Volumen Constante(AVC), d).- Separación en etapas(SE) y la determinación de propiedades físicas del fluido.

La precisión y confiabilidad del comportamiento de fase y los datos volumétricos son elementos esenciales para un manejo adecuado de los yacimientos petroleros. La información es requerida para evaluar reservas, para desarrollar planes óptimos de recuperación, y para determinar la cantidad y calidad de los fluidos producidos. La mayoría de los yacimientos son producidos por agotamiento en donde la presión del yacimiento declina mientras se extraen los fluidos. Por lo tanto, la variable principal que determina el comportamiento de los fluidos, bajo condiciones de yacimiento durante la producción, es la presión. Se pueden llevar a cabo pruebas para simular los procesos de recuperación, variando la presión del fluido. El principal énfasis se hace en los datos volumétricos a las temperaturas del yacimiento y de superficie, de ahí el nombre de datos PVT. Determinar las propiedades de los fluidos debe ser importante para cualquier yacimiento, pero juega un papel fundamental en los yacimientos de Gas y Condensado, siendo necesario llevar a cabo estudios composicionales, que dan información detallada de los constituyentes del fluido, la cual es usada para estimar las propiedades del fluido.

En este capítulo se describen las consideraciones de comportamiento de fase de las muestras de los fluidos del yacimiento, a través de los resultados proporcionados por los distintos análisis PVT, que serán detallados y analizados para los Yacimientos de Gas y Condensado. Además este capítulo tiene como objetivo revisar los datos PVT claves que dictan la recuperación y el comportamiento de pozos en este tipo de yacimientos. La importancia de los datos PVT específicos se ponen en contexto con el papel que tienen en los mecanismos de recuperación y comportamiento de flujo. Desde el punto de vista ingeniería, los dos problemas adicionales que conlleva el manejo de un yacimiento de Gas y Condensado son: (1) La variación

de la formación de condensado durante la vida del yacimiento y (2) cómo el flujo bifásico, gas-condensado, afectará la productividad del gas.

En principio, un modelo composicional, es capaz de predecir todos los datos PVT, usando sólo la composición del fluido original del yacimiento. Los modelos, sin embargo, deben ser evaluados y ajustados contra los datos PVT medidos en campo antes de ser usados en estudios de yacimientos. Un modelo basado en análisis PVT debe reproducir correctamente el comportamiento de fase, volumétrico y de viscosidad; que dictan los procesos claves de comportamiento de pozo y recuperaciones finales de condensado y gas. Cada yacimiento de Gas y Condensado provee un nuevo ejemplo de diferentes condiciones que requieren un énfasis diferente en los datos PVT que serán importantes en la predicción de las propiedades PVT del yacimiento.

3.1 Análisis PVT para Yacimientos de Gas y Condensado.

Las pruebas PVT realizadas dentro el análisis PVT están diseñadas para estudiar y cuantificar el comportamiento de fase y las propiedades de un fluido de yacimiento en una simulación experimental de las condiciones de explotación. Tanto el comportamiento de fase como las propiedades del fluido normalmente se determinan en el laboratorio mediante el análisis de muestras de fluidos tomadas en el fondo de los pozos o mediante una recombinación apropiada de muestras tomadas en la superficie. El conjunto de pruebas necesarias para determinar estas propiedades se denomina Análisis PVT, y consisten en determinar las relaciones de presión, volumen y temperatura para una mezcla de hidrocarburos en particular.

El análisis PVT composicional (presión, volumen, temperatura y composición), permite obtener información del comportamiento volumétrico y de los cambios composicionales de una muestra representativa de los fluidos hidrocarburos. Estos fluidos se ven alterados por cambios de presión y temperatura dentro del yacimiento y en su traslado a la superficie. Para conocer las condiciones que estos fluidos mantienen en el yacimiento y su comportamiento durante la explotación, se requiere de un análisis volumétrico y composicional. El análisis PVT se utiliza para apoyar a diferentes actividades de la Industria Petrolera como son:

- El cálculo del volumen original de hidrocarburos.
- La administración del yacimiento.
- La implementación de métodos de recuperación mejorada.
- La administración del yacimiento.

- El cálculo de las reservas remanentes.
- La aplicación y diseño de simuladores numéricos de yacimientos.

El análisis PVT composicional del Gas y Condensado se efectúa sobre una muestra reconstituida en el laboratorio. A través de este análisis se pueden conocer, con precisión, los volúmenes de las fases y su composición, a diferentes condiciones de presión y temperatura. El objetivo del análisis es el de simular, en el laboratorio, el comportamiento termodinámico de los fluidos hidrocarburos de Gas y Condensado. El análisis PVT Composicional de Gas y Condensado está integrado por las siguientes pruebas: Análisis Composicional de la muestra de Gas, Análisis Composicional de la muestra de Líquido, Recombinado de Fluidos, Determinación de la Envolvente de Fases, Expansión a Composición Constante, Agotamiento a Volumen Constante y Separación en Etapas.

3.2 Análisis Composicional de la Muestra de Gas.

La composición de la muestra de gas se determina con la finalidad de conocer los componentes hidrocarburos y no hidrocarburos (N_2, H_2S y CO_2) que integran la mezcla. Cuando se observe una alta concentración de componentes licuables, es recomendable determinar la composición del gas por el método de destilación, y no sólo por el método de cromatografía de gases, con la finalidad de evitar errores en la cuantificación de los componentes. Los resultados de la prueba son los siguientes:

- La composición del gas en %mol y %peso.
- La densidad experimental de la fracción C_{7+}.
- Caracterización del gas(Peso molecular promedio, presión pseudocrítica, temperatura pseudocrítica, densidad relativa(aire = 1).

3.3 Análisis Composicional de la Muestra de Líquido.

La composición de la muestra de líquido se determina con la finalidad de conocer los componentes hidrocarburos y no hidrocarburos (N_2, H_2S y CO_2) que integran la mezcla. Los resultados de la prueba son los siguientes:

- La composición del líquido en %mol y %peso.
- La densidad experimental de la fracción C_{7+}.

- El peso molecular experimental de la fracción C_{7+}.

En el caso de presentarse interés por el contenido de asfaltenos en la muestra, se recomienda que al análisis composicional del líquido se continúe hasta una definición del componente C_{50+}.

3.4 Recombinado de Fluidos.

La muestra de gas y la de aceite son mezcladas de acuerdo a la proporción que se registró en el campo. Cuando se recombinan los fluidos, deben de reproducirse en el laboratorio las condiciones de presión y temperatura del separador y la relación gas-aceite correspondiente a esas condiciones. El resultado de la prueba es la composición integral de los fluidos recombinados:

- La composición del fluido original en %mol y %peso.
- La densidad de la fracción C_7^+.
- El peso molecular de la fracción C_7^+.

En los estudios PVT actuales es común utilizar la fracción extendida de los componentes tanto para el gas como para el aceite hasta C_{30+} para realizar el recombinado de los fluidos.

3.5 Determinación de la Envolvente de Fases.

El diagrama de comportamiento de fase se representa en una gráfica de temperatura contra presión. Para el caso de Gas y Condensados siempre se determinan puntos de rocío a la temperatura del yacimiento. En esta prueba, la muestra es llevada desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de prueba, normalmente, la temperatura a la que se encuentra el fluido en el yacimiento. El rango de temperaturas se divide al menos en cuatro intervalos, en cada uno de los cuales se determina la presión de saturación de la muestra. La información que se obtiene de esta prueba es:

- Presiones de saturación a diferentes temperaturas.

La descripción de las pruebas de Expansión a Composición Constante, Agotamiento a Volumen Constante y Separación en etapas, se explicará a continuación de una manera más amplia, ya que tanto los procedimientos e información obtenibles de éstas son de gran interés, tanto académico como técnico; con la finalidad de conocer las propiedades físicas y químicas de los fluidos del yacimiento

3.6 Pruebas PVT para Yacimientos de Gas y Condensado.

Las pruebas PVT deben simular los tipos de separación gas-líquido que ocurren durante la producción de un yacimiento de Gas y Condensado desde el yacimiento hasta las instalaciones superficiales de separación. Durante su trayectoria el fluido producido puede presentar dos tipos de separación: Diferencial e Instantánea(flash).

El proceso de separación de gas-líquido en el yacimiento depende de la saturación del condensado retrógrado. Al disminuir la presión del yacimiento por debajo de la presión de rocío, el líquido condensado permanece inmóvil hasta alcanzar una saturación mayor que la crítica. El gas remanente se moverá hacia los pozos y la composición del sistema estará cambiando continuamente, bajo estas condiciones el proceso de separación será tipo diferencial con la fase líquida inmóvil y la gaseosa móvil.

En las tuberías de producción, líneas de flujo y separadores, las fases gas y líquido se mantienen en contacto, sin cambio apreciable en la composición total del sistema y en agitación permanente, lo cual permite el equilibrio entre las fases; bajo estas condiciones el proceso de separación es de tipo instantáneo. Por otra parte en zonas alejadas de los pozos donde los fluidos se mueven a muy baja velocidad la separación también será instantánea.

3.6.1 Separación Diferencial.

En una separación diferencial la composición total del sistema varía durante el proceso, **Figura 3.1**. El gas separado es removido parcial o totalmente del contacto con el condensado retrógrado. Inicialmente la celda PVT tiene una cierta cantidad de gas condensado a una presión mayor o igual a la de rocío($P_1 \geq P_{roc}$) a una temperatura, *T*. El gas se expande hasta alcanzar una presión $P_2(P_2 < P_1)$ y luego se retira un volumen de gas hasta lograr el volumen inicial, a una presión y temperatura constantes. Al caer P_2 por debajo de la presión de rocío, ocurre condensación retrógrada, el líquido formado se acumula en la parte inferior. La presión se sigue disminuyendo a volumen constante hasta alcanzar la presión de abandono. En el laboratorio a la prueba que simula la separación diferencial se le conoce como Prueba de Agotamiento a Volumen Constante(AVC), el cual se explicará detalladamente en páginas posteriores.

En laboratorio las pruebas PVT de un fluido de un Yacimiento de Gas y Condensado simulan un proceso de separación diferencial donde la fase líquida(condensado retrógrado) permanece inmóvil en la celda y la fase gaseosa se expande debido al decremento isotérmico de presión manteniendo constante el volumen de la

celda. El agotamiento de presión se alcanza retirando gas de la celda. El proceso simulado en el laboratorio es igual al que ocurre durante el agotamiento isotérmico de presión de un yacimiento volumétrico de Gas y Condensado, del cual se produce sólo la fase gaseosa y el líquido retrógrado queda retenido en el yacimiento, dado que la saturación del líquido nunca es mayor a la saturación crítica del líquido dentro del yacimiento. Generalmente la saturación de líquido en el yacimiento por condensación retrógrada es del orden de 15%[2] y la saturación crítica de condensado para areniscas es del orden de 30%[3].

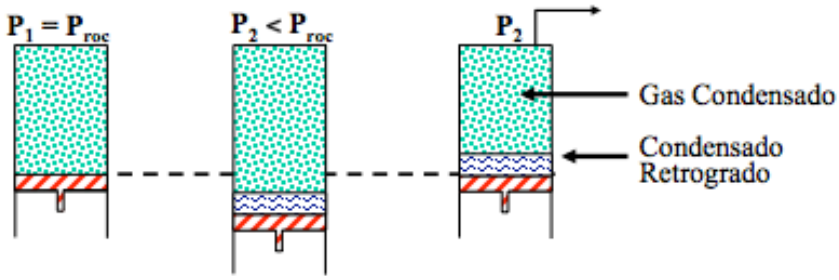


Fig. 3.1 – Separación diferencial en una muestra de Gas y Condensado.

3.6.2 Separación Instantánea.

En la separación instantánea todo el gas permanece en contacto con el líquido, lo que significa que la composición total del sistema permanece constante durante el agotamiento de presión, **Figura 3.2**. La disminución de presión durante el proceso se obtiene retirando el pistón de la celda. Más líquido se condensa en la separación instantánea que en la diferencial debido a que en la primera permanece mayor cantidad de gas en el sistema del cual más y más componentes pesados se pueden condensar al disminuir la presión[1]. En el laboratorio la prueba que simula la separación instantánea se conoce como Prueba de Expansión a Composición Constante(ECC), el cual se explicará detalladamente en el siguiente subtema.

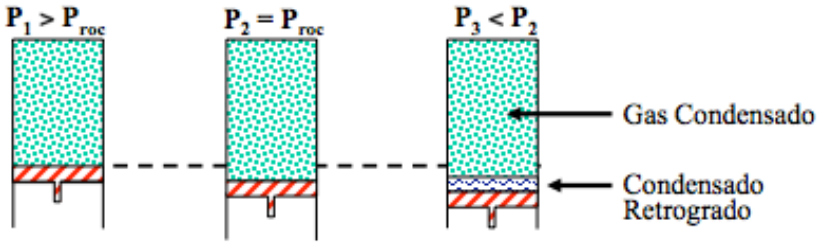


Fig. 3.2 – Separación instantánea en una muestra de Gas y Condensado.

3.6.3 Expansión a Composición Constante(ECC).

También conocida como Prueba de Liberación Flash o Instantánea; se define como el proceso en el cual, todo el líquido condensado de una mezcla de hidrocarburos durante una reducción de presión, se mantiene en contacto íntimo y en equilibrio con la fase gaseosa de donde se condensó. Esta prueba involucra la medición, en una celda visual a la temperatura del yacimiento, de las relaciones presión/volumen del fluido del yacimiento, la presión de rocío, los factores de compresibilidad de la fase gaseosa y el volumen relativo de aceite condensado debajo del punto de rocío(curva de condensado) relativo al volumen en el punto de rocío; en función de la presión. La celda PVT permite visualizar el proceso de condensación, debido a la reducción progresiva de la presión. Los factores de compresibilidad del gas, son reportados para presiones mayores o iguales a la presión de rocío. Los volúmenes relativos de aceite condensado son reportados a presiones menores a la presión de rocío. El volumen relativo de aceite condensado normalmente se define como el volumen de aceite dividido entre el volumen total de aceite y gas, aunque algunos reportes lo definen como el volumen de aceite dividido por el volumen en el punto de rocío. La **Tabla 3.1** muestra los resultados obtenidos de una prueba de ECC para un fluido de un yacimiento de Gas y Condensado.

Tabla 3.1 Datos de una prueba de ECC para un Gas y Condensado.

Presión(psig)	Volumen Relativo	Factor Z
6,000	0.8808	1.144
5,713*	0.8948	1.107**
5,300	0.9158	1.051
5,000	0.9317	1.009
4,800	0.9434	0.981
4,600	0.9559	0.953
4,400	0.9690	0.924
4,300	0.9758	0.909
4,200	0.9832	0.895
4,100	0.9914	0.881
4,000†	1.0000	0.867‡
3,905	1.0089	
3,800	1.0194	
3,710	1.0299	
3,500	1.0559	
3,300	1.0878	
3,000	1.1496	
2,705	1.2430	
2,205	1.5246	
1,605	2.1035	
1,010	3.5665	

Relaciones presión /volumen de un fluido de yacimiento a 186 °F.
* Presión del Yacimiento.
** Bg = 1.591 Mscf/bbl.
† Presión de rocío
‡ Bg = 1.424 Mscf/bbl

La **Figura 3.3** ilustra el procedimiento para un experimento ECC. Una muestra del fluido del yacimiento es introducida dentro de una celda visual PVT y llevada a las condiciones de temperatura del yacimiento y a una presión lo suficientemente alta para asegurar que la muestra se encuentra en una sola fase. El decremento de presión se lleva acabo incrementando el volumen de la celda hasta que una fase líquida es visualmente detectada. El volumen total de celda y el volumen de líquido es monitoreado desde la presión inicial del yacimiento hasta una presión baja(dictada por el tamaño de la celda y de la muestra). Mientras la presión es reducida en la celda, el gas se expande y se registra esta expansión.

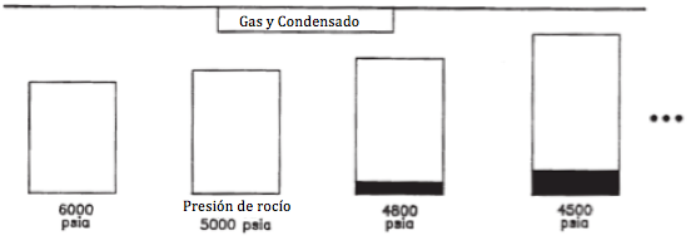


Fig. 3.3 – Esquema de un experimento ECC para un fluido de yacimiento de Gas y Condensado.

La celda es agitada a cada presión para asegurarse que el contenido esté en equilibrio[4-5]. Justo por debajo de la presión de rocío, el volumen medido aumentará más rápidamente debido a que una fase líquida se formará dentro de la celda ocasionando una compresibilidad mayor del sistema. El volumen total, es registrado después de que la mezcla bifásica es llevada al equilibrio. La presión es reducida en pasos de 5 a 200 psi, donde el equilibrio es obtenido a cada paso. Los valores registrados del volumen relativo del fluido y el volumen de líquido condensado(%), son graficados contra la presión, y el resultado son unas curvas que deben resultar similares a las presentadas en la **Figura 3. 4**.

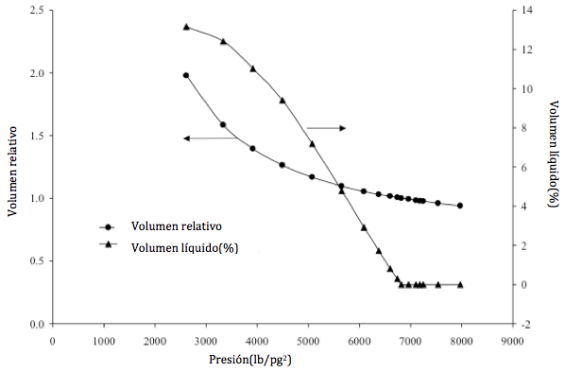


Fig. 3.4 - Curva de líquido condensado y volumen relativo del fluido.

La información que se obtiene de esta prueba es: la presión de saturación, el volumen relativo de aceite condensado al volumen de fluido a la presión de saturación, el factor de compresibilidad de la fase gaseosa arriba de la presión de saturación, el factor de volumen del gas debajo de la presión de saturación, densidad del gas, compresibilidad del gas bajosaturado, coeficiente de expansión térmica de la muestra original.

3.6.4 Agotamiento a Volumen Constante(AVC).

El experimento de agotamiento a volumen constante es una prueba de laboratorio extremadamente importante, la cual monitorea los cambios de fase y volumétricos de una muestra de Gas y Condensado a la temperatura del yacimiento, mientras la presión cae por debajo de la presión de rocío y el gas en equilibrio es removido de la celda. El AVC simula muy de cerca el comportamiento actual o real de un yacimiento de Gas y Condensado durante el abatimiento de presión debido a la producción, y los resultados del laboratorio pueden ser usados directamente para cuantificar recuperaciones superficiales de gas y líquido condensado en función de la presión, debajo del punto de rocío del fluido del yacimiento. Los resultados de la AVC combinados con los factores de compresibilidad de la prueba ECC, permiten realizar una predicción completa, precisa y confiable del comportamiento del agotamiento de la presión inicial del yacimiento hasta la presión de abandono(recuperaciones y la variación del líquido formado). La **Tabla 3.2** muestra los datos obtenidos de una prueba de AVC para un fluido de un yacimiento de Gas y Condensado.

EL AVC involucra una serie de pasos, en donde se reduce la presión gradualmente por debajo de la presión de rocío, con un incremento asociado del volumen de la celda, **Figura 3.5**. Después de alcanzar el equilibrio en cada paso, se extrae de la celda un volumen suficiente de gas en equilibrio para llevar a la celda al volumen original que tenía en el punto de rocío. La cantidad de gas extraído, su composición y su factor de compresibilidad, así como el volumen remanente de aceite condensado en la celda son medidos y registrados. Se requiere precisión en la medición de la composición del gas extraído de la celda para hacer una predicción correcta de la recuperación de condesado y de la variación de la formación de líquido.

El experimento AVC provee información utilizable directamente en ingeniería de yacimientos: 1).- Un balance de materia del yacimiento, que relaciona la presión media del yacimiento con la recuperación total de la corriente del pozo, **Figura 3.6**. 2).- La variación de la composición del gas retrógrado producido respecto a la presión del yacimiento, **Figura 3. 7**. 3).- Variación del factor de compresibilidad del gas respecto a la presión**, Figura 3.8**. 4).- Saturación promedio de aceite en el yacimiento(líquido condensado y revaporización) durante el agotamiento de presión, **Figura 3.9**.

Tabla 3.2 – Datos obtenidos de una prueba de AVC para un fluido de Gas y Condensado.

Tabla 4.2 Datos de una prueba de AVC para un fluido de un yacimiento de gas y condensado.

	Presión del yacimiento, psig							
Componente, %mol	5,713**	4,000†	3,500	2,900	2,100	1,300	605	0‡
CO_2	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.19	0.21	
N_2	0.13	0.13	0.13	0.14	0.15	0.15	0.14	
C_1	61.72	61.72	63.10	65.21	69.79	70.77	66.59	
C_2	14.10	14.10	14.27	14.10	14.12	14.63	16.06	
C_3	8.37	8.37	8.26	8.10	7.57	7.73	9.11	
i-C_4	0.98	0.98	0.91	0.95	0.81	0.79	1.01	
n-C_4	3.45	3.45	3.40	3.16	2.71	2.59	3.31	
i-C_5	0.91	0.91	0.86	0.84	0.67	0.55	0.68	
n-C_5	1.52	1.52	1.40	1.39	0.97	0.81	1.02	
C_7	1.79	1.79	1.60	1.52	1.03	0.73	0.80	
C_{7+}	6.85	6.85	5.90	4.41	2.00	1.06	1.07	
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
C_{7+} Peso molecular	143	143	138	128	116	111	110	
C_{7+} Densidad Específica	0.795	0.795	0.790	0.780	0.767	0.762	0.761	
Factor Z	1.107	0.867	0.799	0.748	0.762	0.819	0.902	
Factor Z, dos fases.	1.107	0.867	0.802	0.744	0.704	0.671	0.576	
Moles producidos acumulados % of initial		0.000	5.374	15.438	35.096	57.695	76.787	93.515
Para composiciones agrupadas								
C_{3+}, gal/Mscf	9.218	9.218	8.476	7.174	5.171	4.490	5.307	
C_{4+}, gal/Mscf	6.922	6.922	6.224	4.980	3.095	2.370	2.808	
C_{5+}, gal/Mscf	5.519	5.519	4.876	3.692	1.978	1.294	1.437	
	Retrograde Condensation During Gas Depletion							
Volumen líquido retrógrado % del volumen de poro		0.0	3.3	19.4	23.9	22.5	18.1	12.6

* A 186 °F
** Presión original del yacimiento
† Presión de rocío
‡ Propiedades del líquido residual: 47.5 °API a 60 °F; gravedad específica: 0.7897 a 60/60 °F y peso molecular: 140.

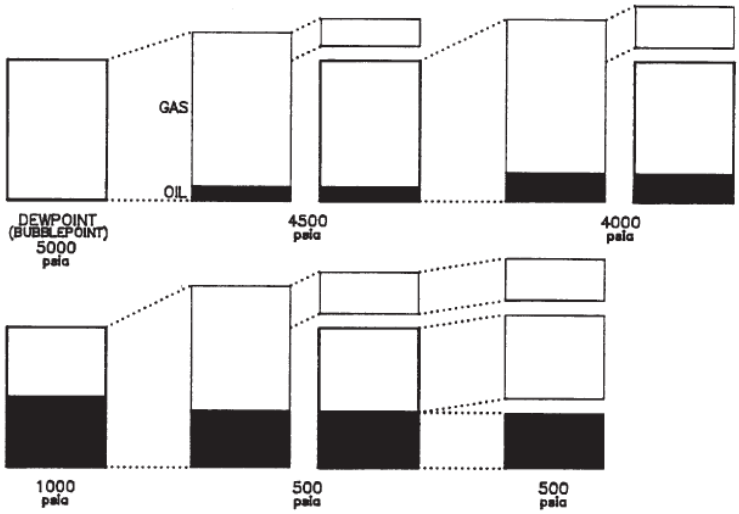


Fig. 3.5 – Esquema de un experimento AVC para un fluido de un yacimiento de Gas y Condensado.

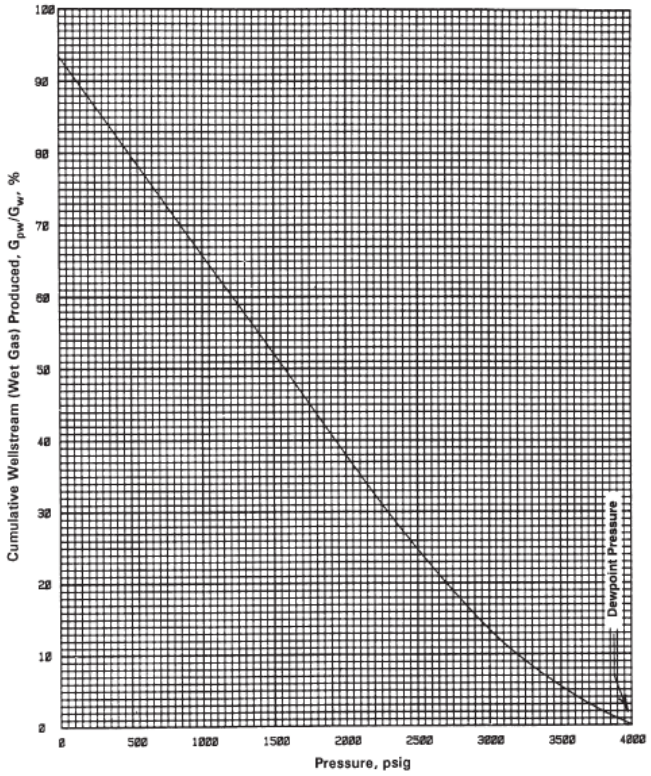


Fig. 3.6 – Curva de datos de producción acumulada de la corriente de una prueba de AVC.

En la literatura podemos encontrar los medios para verificar la consistencia de los datos[6,7] obtenidos y como extraer las valores necesarios para su uso en la ingeniería de yacimientos de los datos proporcionados por la prueba de AVC[6,8].

En general los resultados de la prueba, en cada etapa de abatimiento de presión, a condiciones de yacimiento son: el volumen de condensado retrógrado, la producción acumulada de gas, el factor de desviación *Z*, el factor de volumen del gas, la densidad del gas producido, la densidad relativa del gas producido, la viscosidad del gas producido, la composición del gas extraído y la caracterización del gas extraído. Además de la densidad y viscosidad del condensado residual y el coeficiente de expansión térmica del condensado residual.

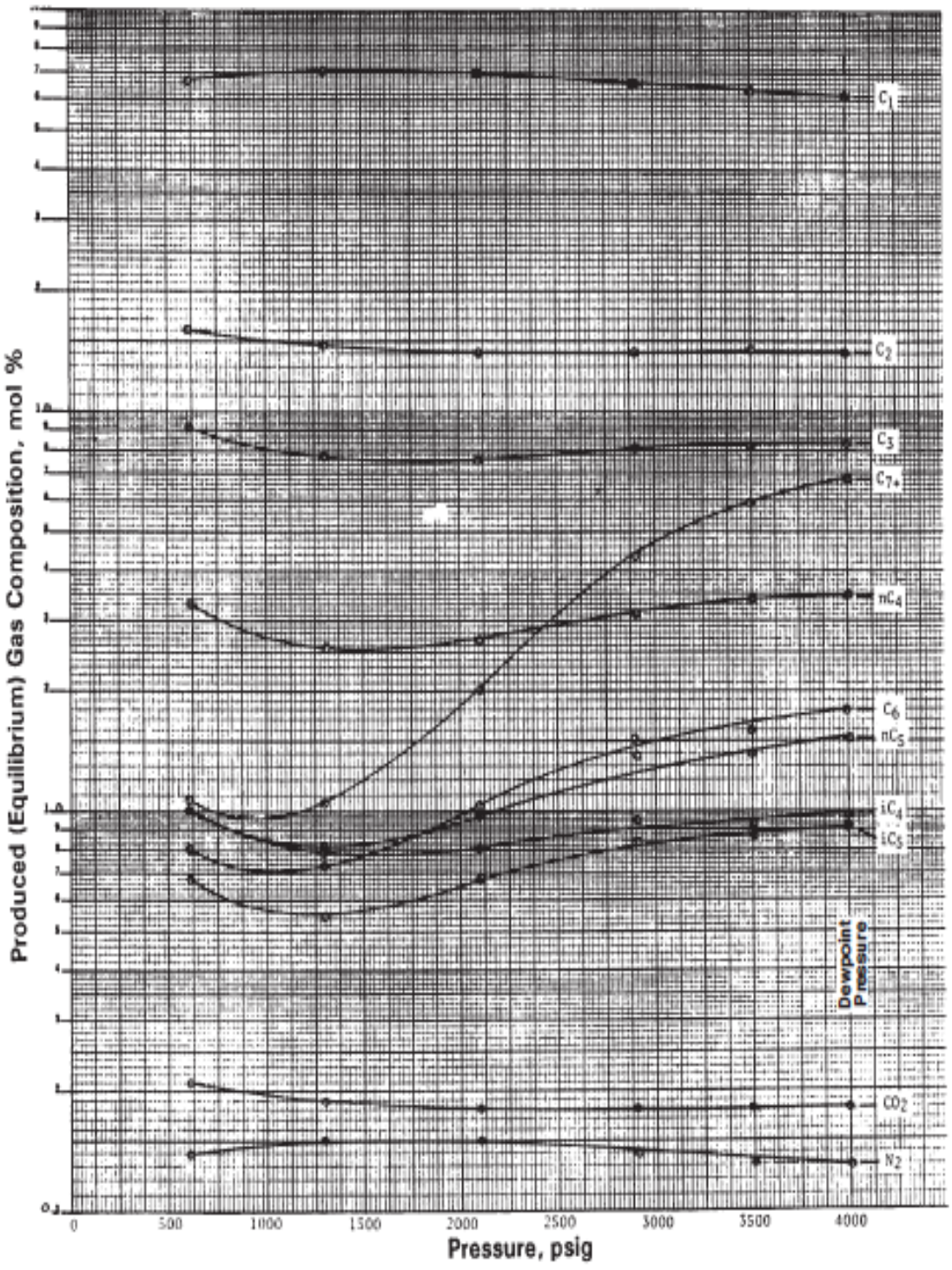


Fig. 3.7 – Curva de datos de variación de la composición del gas retrógrado de una prueba de AVC.

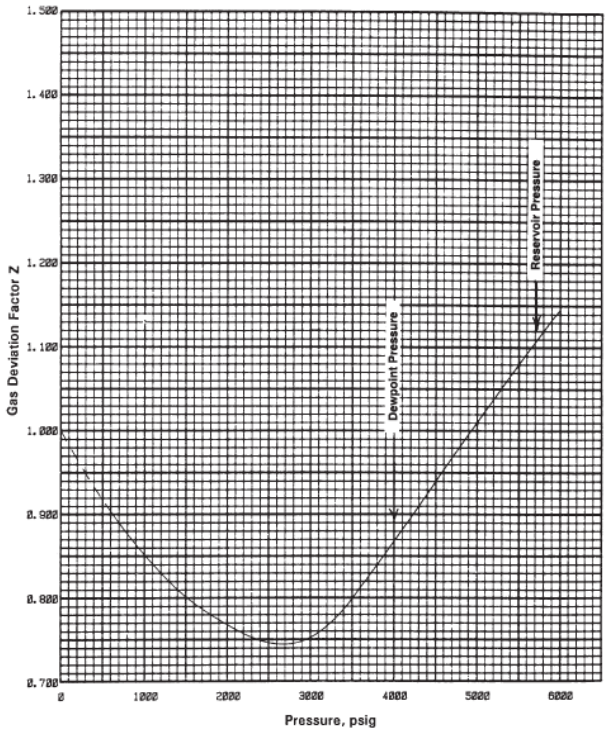


Fig. 3.8 – Curva de datos de factores de compresibilidad del gas de una prueba de AVC.

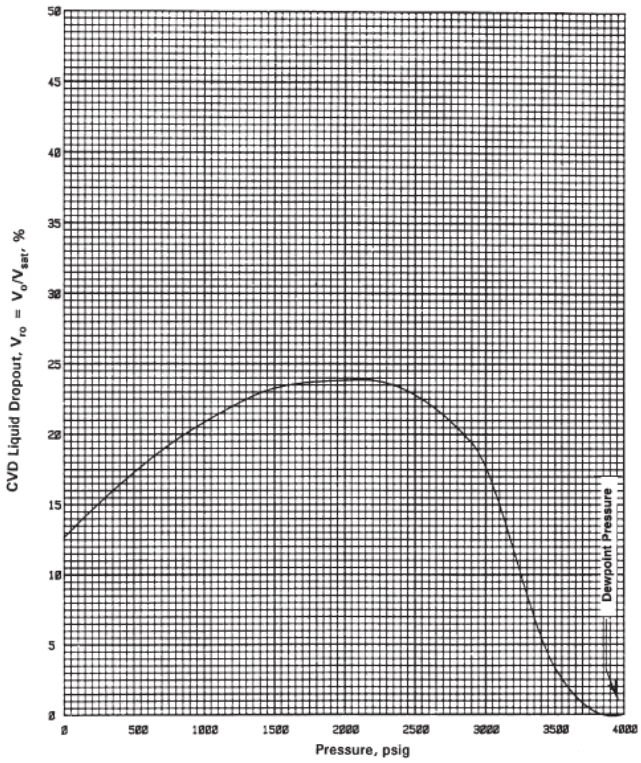


Fig. 3.9 – Curva de líquido condensado de una prueba de AVC.

3.6.5 Prueba de separador.

Son pruebas de liberación instantánea que se realizan en un separador en el laboratorio con el objeto de cuantificar el efecto de las condiciones de separación, presión y temperatura, en superficie sobre el rendimiento de líquido y sus propiedades. En otras palabras, esta prueba determina los cambios en el comportamiento volumétrico del fluido del yacimiento mientras el fluido pasa a través del separador y luego al tanque de almacenamiento. El comportamiento volumétrico resultante está influenciado por las condiciones de operación de las instalaciones superficiales de separación. El objetivo principal de la prueba es proveer la información de laboratorio necesaria para determinar las condiciones óptimas de separación superficiales, bajo las cuales se generará la mayor cantidad de condensado en el tanque.

La muestra del fluido de un yacimiento de Gas y Condensado saturada a la presión de rocío es llevada a través de un separador y luego expandida a presión atmosférica. La presión óptima de separación es aquella que produce la mayor cantidad de líquido en el tanque, la menor RGC y mayor densidad API del condensado; es decir, la que estabiliza la mayor cantidad de gas en fase líquida. La información que se obtiene de este tipo de prueba es: el cambio volumétrico del gas a las condiciones de superficie en función de la líquido condensado, la densidad del aceite residual y la densidad del gas en función de las etapas de separación, la cantidad de líquido recuperado a condiciones de tanque, las relaciones gas-líquido a cada etapa de separación, la relación gas-líquido total.

3.6.6 Información obtenida de las Pruebas PVT.

De manera general de las pruebas PVT realizadas en el laboratorio se puede obtener la siguiente información, necesaria para la ingeniería de yacimientos de Gas y Condensado:

- Análisis composicional de los fluidos separados y del yacimiento incluyendo peso molecular y densidad de los heptanos y componentes más pesados.
- Comportamiento isotérmico presión-volumen a temperatura del yacimiento.
- Determinación del punto de rocío.
- Agotamiento de presión isovolumétrico e isotérmico del fluido del yacimiento incluyendo el análisis composicional del gas producido a varias presiones de agotamiento.
- Variación del porcentaje de condensado retrógrado respecto a la presión.
- Factores de compresibilidad del gas producido y de la mezcla remanente en la celda, factor de compresibilidad de las dos fases.
- Optimización de presiones de separación instantánea gas-líquido de pruebas de separadores.

3.6.7 Aplicaciones y limitaciones de las Pruebas PVT.

Los resultados de los análisis PVT son fundamentales en la realización de diferentes tipos de cálculos, entre los cuales se pueden mencionar:

- Estudios de balance de materia composicional.
- Simulación composicional de yacimientos.
- Optimización de separadores, para obtener el máximo rendimiento de líquido.
- Diseño de proyectos de recirculación de gas.
- Presión óptima de mantenimiento para impedir la condensación retrógrada en el yacimiento.
- Cálculo de constantes de equilibrio cuando se conocen las composiciones de las fases gas y líquido.
- Análisis nodal composicional.

Por el contrario algunas de las principales limitaciones de los análisis PVT son**: .**

- El proceso de separación diferencial isovolumétrico no simula la producción de condensado retrógrado, la cual puede ocurrir en yacimientos ricos de Gas y Condensado.
- Dificultad en tomar muestras representativas del fluido original del yacimiento.
- La extrapolación de resultados de laboratorio al campo debe ser realizada cuidadosamente debido a que pequeños errores experimentales en las pruebas producen graves errores en la predicción del comportamiento de yacimientos de Gas y Condensado.
- No siempre es posible determinar experimentalmente el efecto de la presión y temperatura sobre las propiedades y volúmenes de las fases a presiones bajas a las cuales trabajan los separadores.
- Limitaciones en cuanto al tamaño de las celdas PVT que imposibilitan expandir el sistema gas-condensado a presiones del orden de 250 lb/pg^2(17.6 kg/cm^2), ya que el volumen de líquido es tan pequeño que impide su medición adecuadamente, sobre todo en un Gas y Condensado pobre.

3.7 Importancia de las Propiedades PVT para yacimientos de Gas y Condensado.

La principal diferencia entre un yacimiento de Gas y Condensado con un yacimiento de Gas Seco es la ganancia adicional derivada de la producción de líquido condensado superficial. La producción de gas del yacimiento puede ser, en su mayoría, manejada con las herramientas tradicionales de ingeniería de gas. Sin embargo, existen dos problemas adicionales, desde un punto de vista ingenieril, en el manejo de un yacimiento de Gas y Condensado, y son:

1. La variación de la formación de condensado durante la vida del yacimiento.
2. Cómo el flujo bifásico, gas-condensado, afectará la productividad del gas.

Estos dos problemas están fuertemente relacionados con las propiedades PVT de la mezcla de hidrocarburos(aunque la productividad es más afectada por los efectos de las permeabilidades relativas). Por lo que, las propiedades PVT más importantes para entender estos dos problemas, puntualizando que también son esenciales en el entendimiento de yacimientos producidos por agotamiento de presión, incluyen: Factor de compresibilidad, viscosidad del gas, la variación composicional con la profundidad, la viscosidad y volumen del condensado formado. La presión de rocío es implícitamente definida por la dependencia de la variación composicional con la profundidad.

Es importante determinar cuáles propiedades PVT son las más importantes para los estudios de ingeniería de yacimientos e ingeniería de producción en el desarrollo de cualquier campo. Distintos campos requieren diferentes grados de precisión para diferentes propiedades PVT, dependientes de la estrategia de desarrollo del campo, alta o baja permeabilidad del yacimiento, ubicación, grado de saturación del yacimiento, y el número de pozos disponibles para la limitación y desarrollo del campo. A continuación se realiza la descripción de las propiedades PVT más importantes para la ingeniería de yacimientos de Gas y Condensado[9].

3.7.1 Presión de rocío.

Estrictamente hablando la presión de rocío es la presión a la cual se condensa una fase de líquido infinitesimal de la fase gaseosa al abatir la presión. El punto de rocío marca la presión donde la composición de la fase gaseosa del yacimiento cambia y se vuelve más pobre, y comienza la acumulación de condensado en el yacimiento. Estos cambios pueden tener un impacto profundo en el comportamiento del yacimiento y del pozo. La importancia del punto de rocío varía de yacimiento a yacimiento, pero en la mayoría de las ocasiones una determinación precisa del punto de rocío no es tan importante.

Lo anterior tiene varias explicaciones; primero, en el contexto de la variación composicional con la profundidad(y de la variación asociada de la formación de condensado con la reducción de presión), la determinación precisa de la presión de rocío no es de particular importancia. De hecho, no se necesita conocer el punto específico de rocío para nada, mientras la variación de la composición(contenido de C_{7+}) con la profundidad esté bien definida “cerca” del punto termodinámico de rocío.

En segundo lugar, cuando la presión de fondo fluyendo(P_{wf}) cae por debajo de la presión de rocío y comienza el flujo de dos fases cerca de la vecindad del pozo, la permeabilidad relativa al gas cae y la productividad del pozo también. Sin embargo, mientras la P_{wf} se encuentre aproximadamente cerca del punto de rocío el pozo tendrá sólo a la fase gaseosa fluyendo.

Otra aplicación menos común de la presión de rocío es cuando puede existir una zona de aceite saturado por debajo del gas, por lo que se requiere un modelo PVT para predecir la existencia y ubicación del contacto gas-aceite. En este caso, el modelo PVT para el punto de rocío debe ser ajustado de manera precisa para medir exactamente la presión de rocío. La determinación del punto de rocío por tanto, tiene un impacto fuerte en la predicción del aceite y gas original in-situ, en la ubicación de los pozos, y en la estrategia potencial de desarrollo del campo. Por otra parte, cuando no se requiere que el punto de rocío esté definido de manera exacta, para la estimación del contacto gas-aceite, se recomienda que se le de poco o nada de peso a la medición del punto de rocío cuando se ajusta el modelo PVT. Dándole prioridad a ajustar la variación de C_{7+} con la presión en el gas removido de la prueba de agotamiento a volumen constante.

Cuando no se dispone de pruebas PVT para el yacimiento en estudio, la presión de rocío se puede estimar por correlaciones. Nemeth y Kennedy[10] desarrollaron una correlación que permite determinar la presión de rocío para un fluido de Gas y Condensado en función de la composición de la mezcla y de la temperatura del yacimiento. La composición es expresada en fracciones molares desde el C_1 hasta el C_{7+} incluyendo componentes no hidrocarburos(CO_2, H_2S y N_2). La correlación también requiere las características del C_{7+}: peso molecular(M_{C7+}) y densidad específica(γ_{C7+}).

$$\begin{aligned}\ln p_{roc} &= A_1(Z_{C_2} + Z_{CO_2} + Z_{H_2S} + Z_{C_6} + 2(Z_{C_3} + Z_{C_4}) + Z_{C_5} + 0.4Z_{C_1} + 0.2Z_{N_2}) \\ &+ A_2\gamma_{C_{7^+}} + A_3(Z_{C_1}/(Z_{C_{7^+}} + 0.002)) + A_4T + A_5(Z_{C_{7^+}} + xM_{C_{7^+}}) + A_6(Z_{C_{7^+}} + xM_{C_{7^+}})^2 \\ &+ A_7(Z_{C_{7^+}} + xM_{C_{7^+}})^3 + A_8(M_{C_{7^+}}/(\gamma_{C_{7^+}} + 0.0001)) + A_9(M_{C_{7^+}}/(\gamma_{C_{7^+}} + 0.0001))^2 \\ &+ A_{10}(M_{C_{7^+}}/(\gamma_{C_{7^+}} + 0.0001))^3 + A_{11}.\end{aligned} \quad \ldots(3.1)$$

Dónde: P_{roc} = presión de rocío retrógrada, psia. T = Temperatura, °R. $M_{C_{7^+}}$ = peso molecular del C_7^+, lbm/lbmol. γ_{C7+} = densidad específica del C_7^+(agua = 1). A_1 = -2.0623054; A_2 = 6.6259728; A_3 = -4.4670669x10-^{3}; A_4 = 1.0448346x10^{-4}; A_5=3.2673714x10^{-2}; A_6=-3.6453277x10^{-3}; A_7 = 7.4299951x10^{-5}; A_8 = -1-1381195x10^{-1}; A9 = 6.2476497x10^{-4}; A_{10} = -1.0716866x10^{-6} y A_{11} = 1.0746622x10^1. Por otra parte la presión de rocío, se puede estimar con un modelo basado en una ecuación de estado, ver ANEXO E.

3.7.2 Factor de compresibilidad, Z.

La ley de los gases ideales establece que la presión, temperatura, volumen y la cantidad de un gas ideal se relaciona con:

$$pV = nRT, \quad (3.2)$$

en donde, *p* es la presión en lb/pg^{2}abs, *V* es el volumen en ft^3 , *n* es el número de lbm-mol del gas, *T* es la temperatura en °R y *R* es la constante universal de los gases e igual a 10.732(lb/pg^{2}abs – ft3)/(lbm-mol-°R).

Para gases reales, el factor de compresibilidad, *Z,* se define como:

$$z = \frac{V_{real}}{V_{ideal}}, \quad (3.3)$$

en donde, V_{real} es el volumen real de gas que corresponde a una presión y temperatura dadas específicamente, y V_{ideal} es el volumen de gas calculado con la ecuación para gases ideales, para las mismas condiciones. Para gases reales, el factor de compresibilidad, *Z*, se calcula como:

$$z = \frac{pV}{nRT}. \quad (3.4)$$

El factor de compresibilidad *Z* es adimensional. Comúnmente, *Z* es muy próximo a la unidad, **Figura 3.10**. Para gases cercanos al punto crítico, *Z* se encuentra entre 0.3 y 0.4; si la temperatura y la presión aumentan, *Z* incrementa hasta un valor de 2 o mayor.

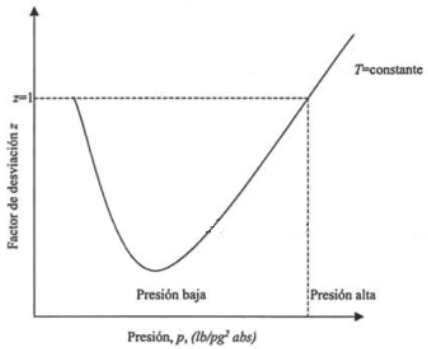


Fig. 3.10**.** Comportamiento del factor de compresibilidad *Z* a diferentes presiones

El valor de *Z* para diferentes gases ha sido determinado con base en el Teorema de los Estados Correspondientes, el cual establece que a las mismas condiciones de presión y temperatura pseudoreducidas, todos los gases tienen el mismo factor de compresibilidad *Z*. La presión y temperatura pseudoreducidas p_{sr} y T_{sr}, están definidas por:

$$p_{sr} = \frac{p}{p_{sc_M}}, \quad \text{(3.5)}$$

$$T_{sr} = \frac{T}{T_{sc_M}}.. \quad \text{(3..6)}$$

Donde *p* y *T* son la presión y temperatura absolutas a la cual se desea determinar *Z* y, p_{scM} y T_{scM} la presión y temperatura pseudocríticas. En la literatura[11-13] se pueden encontrar una serie de métodos o reglas de combinación que han sido propuestos para determinar las propiedades pseudocríticas cuando se conoce la composición de la mezcla gaseosa. Estos métodos o reglas de combinación suponen que cada componente contribuye a la presión y temperatura pseudocríticas en proporción a su porcentaje de volumen en el gas y a la presión y temperaturas críticas de dicho componente.

Basados en el Teorema de los Estados Correspondientes, Standing Y Katz[14] desarrollaron la correlación gráfica mostrada en la **Figura 3.11**, la cual puede utilizarse para determinar el factor de compresibilidad de un gas natural a partir de la presión y temperatura pseudoreducidas. Esta correlación se ha vuelto un estándar en la industria para la predicción del comportamiento volumétrico de gases naturales. Para tener buenos resultados con este método se debe tener en cuenta las siguientes limitaciones del mismo: (1) El gas debe ser rico en metano(C_1 > 90%). (2) El gas no debe tener hidrocarburos aromáticos. (3) El gas no debe tener impurezas. El contenido de 20% de N_2 produce un error del 4%. La presencia de CO_2 produce un error en el cálculo de *Z* igual al valor del porcentaje de CO_2 en la mezcla. (4) No presenta buenos resultados a presiones y temperaturas cercanas a la crítica. (5) No se recomienda su uso en el cálculo de *Z* a presiones mayores a 10,000 lb/pg^2 abs (703 kg/cm^2). Dentro de la literatura especializada se pueden encontrar correcciones hechas por diversos investigadores al método de Standing y Katz, como la corrección de Wichert y Aziz[15] utilizada cuando el gas natural contiene significantes fracciones de componentes no hidrocarburos o ajustes de las curvas por medio de método numéricos[16,17].

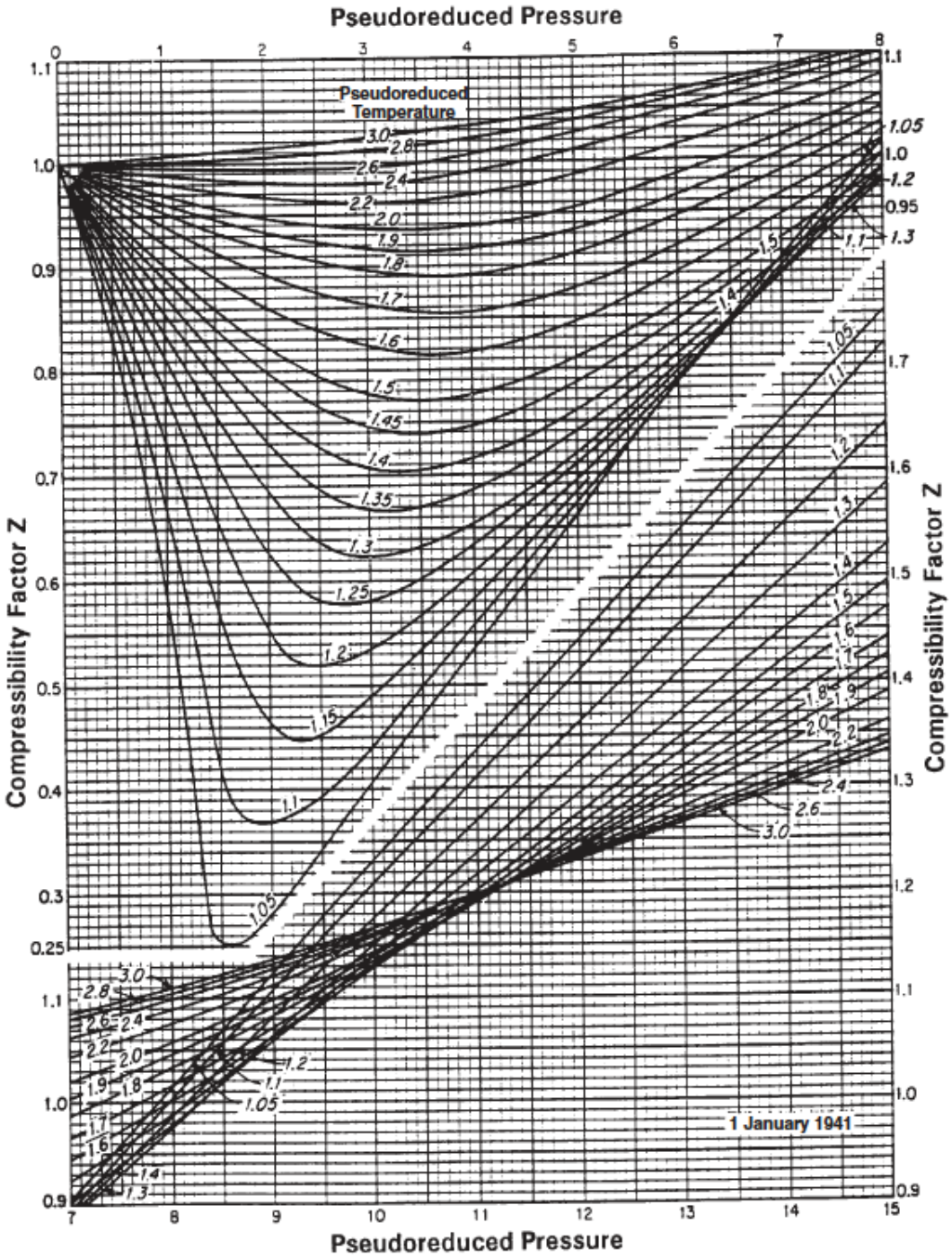


Fig. 3.11 Factores de compresibilidad para gases naturales.

El factor de compresibilidad *Z* es la única propiedad PVT que siempre necesita ser determinada de manera exacta en un yacimiento de Gas y Condensado, con la finalidad de obtener una estimación precisa y consistente del gas inicial y condensado del yacimiento y, para predecir correctamente la recuperación de Gas y Condensado en función de la presión durante el abatimiento de presión en el yacimiento.

Los factores de compresibilidad del gas para una fase son medidos experimentalmente desde las condiciones iniciales de presión y temperatura hasta el punto de rocío. Estos datos son reportados como parte de la prueba de ECC. Los factores de compresibilidad usados en las ecuaciones de balance de materia por debajo del punto de rocío son calculados a partir de datos obtenidos de la prueba de AVC. Estos factores llamados factores Z de las dos fases son "pseudo" propiedades(no físicas) que sólo deben ser utilizadas en la ecuación tradicional de balance de materia para gas.

Los factores de compresibilidad del gas dictan la recuperación de gas y aceite durante el agotamiento de presión(junto con la cantidad de entrada de agua y expansión del sistema roca-agua), dado que las recuperaciones son proporcionales a (Zi/Z). De hecho, a presiones medias del yacimiento por debajo del punto de rocío, la recuperación de condensado es exactamente igual a la recuperación de gas. Consecuentemente, las recuperaciones de condensado son dependientes de la descripción exacta de los factores de compresibilidad del gas(por arriba y por debajo del punto de rocío).

3.7.3 Variación de la composición del fluido con la profundidad.

La segregación de los componentes debido a las fuerzas gravitaciones es usualmente la explicación física de la variación de la composición con la profundidad. Gibbs[18] desarrolló un modelo teórico para dichas variaciones para un sistema isotérmico bajo la influencia de un campo de fuerza constante como la gravedad. El resultado de la segregación gravitacional es que un yacimiento de Gas y Condensado se vuelve más rico a mayores profundidades, con el incremento de la fracción mol del C_{7+} y de la presión de rocío[19].

No todos los campos muestran gradientes composicionales con la profundidad; y por otra parte algunos campos pueden tener gradientes mayores a los predichos por el modelo isotérmico. Høier[20,21] realizó numerosos cálculos usando distintos modelos de difusión térmica que indicaron que los gradientes térmicos, generalmente, reducen los gradientes composicionales en fluidos de Gas y Condensado, mientras que para aceites un gradiente térmico puede causar tanto reducción o incremento en el gradiente composicional.

La importancia de los gradientes composicionales en yacimientos de Gas y Condensado se puede limitar a tres aspectos: 1).- Establecer el efecto del gradiente en los volúmenes en el yacimiento. 2).- Establecer la predicción del contacto gas-aceite. 3).- El impacto del gradiente composicional en la recuperación de los hidrocarburos.

La variación de la composición de la fracción C_{7+} afectará el cálculo del condensado original, comparado con el cálculo basado en una prueba ECC. Dependiendo de la ubicación de la muestra usada en el modelo de ECC, pueden resultar menores o mayores volúmenes de condensado inicial en el yacimiento cuando se compara con un modelo de gradiente, el cual necesita que la composición sea especificada a la profundidad de referencia y a las condiciones de presión y temperatura. El modelo de gradiente, tiende a dar un resultado optimista del volumen de condensado si la muestra de referencia es de la cima del yacimiento; mientras que si la muestra es de la base del yacimiento el modelo de gradiente dará un resultado pesimista.

Otro aspecto interesante en yacimientos de Gas y Condensado por arriba de la presión de rocío con gradientes composicionales, es que los volúmenes de condensado recuperables por agotamiento de presión no consideran si el modelo ha sido inicializado con o sin el gradiente composicional. Esta falta de sensibilidad no será evidente si se realizan comparaciones usando los factores de recuperación, dado que los volúmenes iniciales en el yacimiento pueden ser diferentes para los dos modelos.

Además un modelo de gradiente composicional puede predecir la transición de gas a aceite que puede afectar dramáticamente el volumen inicial de aceite en el yacimiento. Sin embargo, un contacto gas-aceite de una muestra de la cima de la estructura es, a lo mucho, una posibilidad. Los resultados de zonas de aceite predichas por muestras de gas sólo deben ser usadas para análisis de sensibilidad de un nuevo descubrimiento.

3.7.4 Cambios de la composición del efluente producido(C_{7+}).

El condensado producido en la superficie, para propósitos prácticos, es el contenido C_{7+} de la corriente del pozo. Esta simplificación hace de algunos de los cálculos de ingeniería más sencillos sin perder la precisión en éstos. El perfil del gasto de condensado puede ser fácilmente convertido a un perfil económico, y los ingenieros pueden relacionar ambos sin problemas. A partir de la prueba de agotamiento a volumen constante(AVC) se puede predecir el comportamiento del perfil de condensado producido.

Para un perfil de producción del gasto de gas de superficie, $q_g(t)$, el perfil del gasto de aceite en función del tiempo, $q_o(t)$, está dado aproximadamente por:

$$q_o(t) \cong q_g(t) \cdot \frac{(y_{C_{7^+}})_{AVC}}{1-(y_{C_{7^+}})_{AVC}} \cdot \frac{1}{(C_{og})_{AVC}}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.7)$$

$$C_{og} = \frac{RT_{sc}}{P_{sc}} \cdot \frac{\rho_o}{M_o}, \quad \text{.....(3.8)}$$

donde $y_{C_{7^+}}$ es la composición de la fracción C_{7+} en el gas producido, C_{og} es el factor de conversión del gas equivalente a aceite superficial, *R* es la constante universal de los gases, T_{sc} es la temperatura estándar, p_{sc} es la presión estándar, ρ_o es la densidad del aceite superficial a condiciones estándar y M_o es el peso molecular del aceite superficial.

$$\rho_o / M_o = \left(\rho_{C_{7^+}} / M_{C_{7^+}} \right)_{AVC}, \quad \text{.....(3.9)}$$

donde $\rho_{C_{7^+}}$ es la densidad superficial de la fracción C_{7+} a condiciones estándar y $M_{C_{7^+}}$ es el peso molecular de la fracción C_{7+}.

La dependencia de las propiedades de la prueba de AVC con el tiempo debe ser correlacionada con los volúmenes acumulativos del gas húmedo producido, G_{pw}:

$$G_{pw} = \int q_w \, dt, \quad \text{.....(3.10)}$$

donde, $q_w = q_g + q_o C_{og}$; siendo q_w, q_g y q_o, los volúmenes de gas húmedo, gas seco y aceite, respectivamente. Dados los perfiles de $q_w(t)$ y $G_{pw}(t)$, esto puede ser trasladado a un volumen acumulativo producido de la corriente del pozo dado por la prueba AVC, $\left(n_p / n_d \right)_{AVC}$:

$$\left(\frac{n_p}{n_d} \right)_{AVC} = \frac{G_{pw}}{G_w} - \left[1 - \frac{\left(\frac{p}{Z} \right)_d}{\left(\frac{p}{Z} \right)_i} \right]; \; p \le p_d, \quad \text{.....(3.11)}$$

donde n_p es el número de moles del gas a la presión *p*, n_d es el número de moles del gas a la presión de rocío p_d, $(p/Z)_d$ es la relación de la presión, *p*, con el factor de compresibilidad *Z* a las condiciones del punto de rocío; y $(p/Z)_i$ la relación de la presión, *p*, con el factor de compresibilidad Z a las condiciones iniciales. Todas las propiedades AVC son iguales a las propiedades del gas inicial cuando la presión es mayor a la presión de rocío. C_{og} representa el gas equivalente de superficie para un volumen superficial de aceite.

Las ecuaciones para convertir los resultados para aproximar las recuperaciones superficiales, incluyendo la recuperación por agotamiento de presión desde la presión inicial hasta el punto de rocío son:

$$RF_{gD} = \left(1 - \frac{\left(\frac{p}{z}\right)_d}{\left(\frac{p}{z}\right)_i}\right) + \frac{\left(\frac{p}{z}\right)_d}{\left(\frac{p}{z}\right)_i} \cdot \sum_{K=1}^{N} \left(\frac{\Delta n_p}{n_d}\right)_k \cdot \frac{1 + r_{si} \cdot C_{og}}{1 + r_{sk} \cdot C_{og}}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.12)$$

$$RF_{oD} = \left(1 - \frac{\left(\frac{p}{z}\right)_d}{\left(\frac{p}{z}\right)_i}\right) + \frac{\left(\frac{p}{z}\right)_d}{\left(\frac{p}{z}\right)_i} \cdot \sum_{K=1}^{N} \left(\frac{\Delta n_p}{n_d}\right)_k \cdot \frac{1 + r_{si} \cdot C_{og}}{1 + r_{sk} \cdot C_{og}}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.13)$$

$$r_s \cong \frac{z_{C_{7+}}}{1 - z_{C_{7+}}} \cdot \frac{1}{C_{og}}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.14)$$

donde RF_{gD} es el factor de recuperación por agotamiento de presión del gas, RF_{oD} es el factor de recuperación por agotamiento de presión del condensado, Δn_{pk} es el incremento en el número de moles del gas producido en la etapa *k* de la prueba AVC, r_{si} es la relación de solubilidad inicial del yacimiento, r_{sk} es la relación de solubilidad en la etapa k de la prueba AVC y $z_{C_{7+}}$ es la fracción mol del C_{7+} de la corriente del pozo producida. Un cálculo simple usando estas ecuaciones permite una rápida importación de los datos de laboratorio de una prueba de AVC a la cuantificación de volúmenes iniciales en el yacimiento, reservas y perfiles de producción. La **Figura 3.12** y la **TABLA 3.3** muestran un ejemplo de cálculo usando las ecuaciones 3.12 a 3.14 para un Gas y Condensado rico.

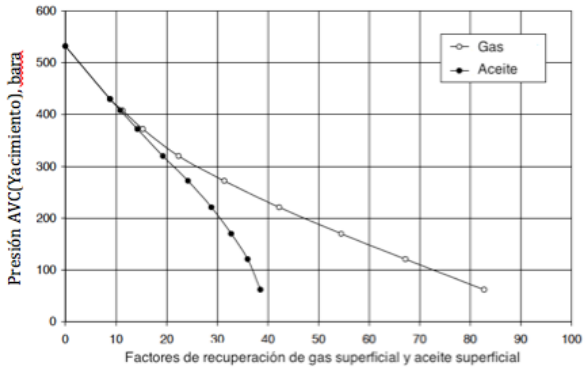


Fig. 3.12 – Cálculos aproximados de balance de materia basados en resultados de la prueba AVC.

TABLA 3.3 – Cálculos aproximados de balance de materia por agotamiento de presión basados en resultados de las prueba AVC.

Conversión de datos AVC a recuperaciones superficiales de aceite y gas.

Gas superficial = C6- y Aceite superficial = C7+

C7+	Peso molecular	161	kg/kmol	
C7+	Densidad	830	kg/m3	
Cog		122	Sm3/Sm3	Se asume constante
(p/z)i/(p/z)d		0.9120		

Datos entrada(rojo)

	P	Z	n_p/n	dnp/nd	y_{7+}	RGA aprox. r_s	RFg	RFo
	bara		%	%	mol-%	Sm3/Sm3	%	%
Pi	532	1.2172	0.000		3.996	3.407E-04	0.00	0.00
Pd	430	1.0788	0.000	0.000	3.996	3.407E-04	8.80	8.80
	408		2.710	2.710	3.339	2.827E-04	11.29	10.87
	372		7.070	4.360	3.366	2.851E-04	15.29	14.22
	320		14.720	7.650	2.875	2.423E-04	22.35	19.24
	272		24.420	9.700	2.245	1.880E-04	31.36	24.21
	221		36.060	11.640	1.742	1.451E-04	42.22	28.83
	170		49.130	13.070	1.302	1.080E-04	54.48	32.72
	121		62.630	13.500	1.055	8.727E-05	67.17	35.97
	62		79.160	16.530	0.675	5.562E-05	82.76	38.52

3.7.5 Bloqueo por condensado.

Cuando la presión de fondo fluyendo, P_{wf}, cae por debajo del punto de rocío y el flujo de gas y aceite se estabiliza en la vecindad del pozo, la permeabilidad al gas (la fase con flujo preferente), k_{rg}, puede disminuir súbitamente y la productividad del pozo se reduce. El flujo en la vecindad del pozo alcanza una condición de flujo estacionario en un período relativo corto de tiempo después de que la P_{wf} cae por debajo del punto de rocío. La mezcla de la corriente del pozo producida, es constante a través de la región de flujo estacionario, lo que significa que si se captura la mezcla fluyendo en cualquier punto dentro de esta región, su composición será la misma que la mezcla producida por la corriente del pozo.

La reducción en la k_{rg} en la vecindad del pozo(región de flujo estacionario) es particularmente importante porque la caída de presión dentro de esta región será la mayor. Una reducción en la k_{rg} de 0.1 en los primeros diez metros a partir del pozo tendrá un impacto significativamente superior que una reducción en la k_{rg} de 0.1 a intervalos radiales de diez metros, a 100 metros de distancia del pozo.

La relación de permeabilidades relativas k_{rg}/k_{ro} en la región de flujo estacionario está dada por:

$$\frac{k_{rg}}{k_{ro}} = \frac{1}{V_{ro} - 1}\left(\frac{\mu_g}{\mu_o}\right), \quad \text{.(3.15)}$$

donde $V_{ro} = V_o/Vt$ es el volumen relativo de aceite de la prueba de ECC producido de la corriente del pozo a cualquier presión dentro de la región de flujo estacionario. La presión en esta región va desde la P_{wf} hasta la presión de rocío de la corriente del pozo producida, y la mayor pérdida de productividad ocurre cerca del pozo donde la presión es cercana a la P_{wf}.

Con respecto a incertidumbres en las propiedades PVT, y la necesidad de medir(o predecir) sus valores para una descripción precisa del bloqueo por condensado, se puede concluir que la viscosidad del aceite debe de tener la mayor prioridad porque tiene la mayor incertidumbre, tanto experimentalmente como en predicciones. La **Figura 3.12** muestra el efecto en la k_{rg} causada por un error de $\pm$ 20% en V_{ro} para valores de V_{ro} dentro de un rango de 0.5 para un fluido de Gas y Condensado casi crítico a 0.005 para un fluido de Gas y Condensado muy pobre.

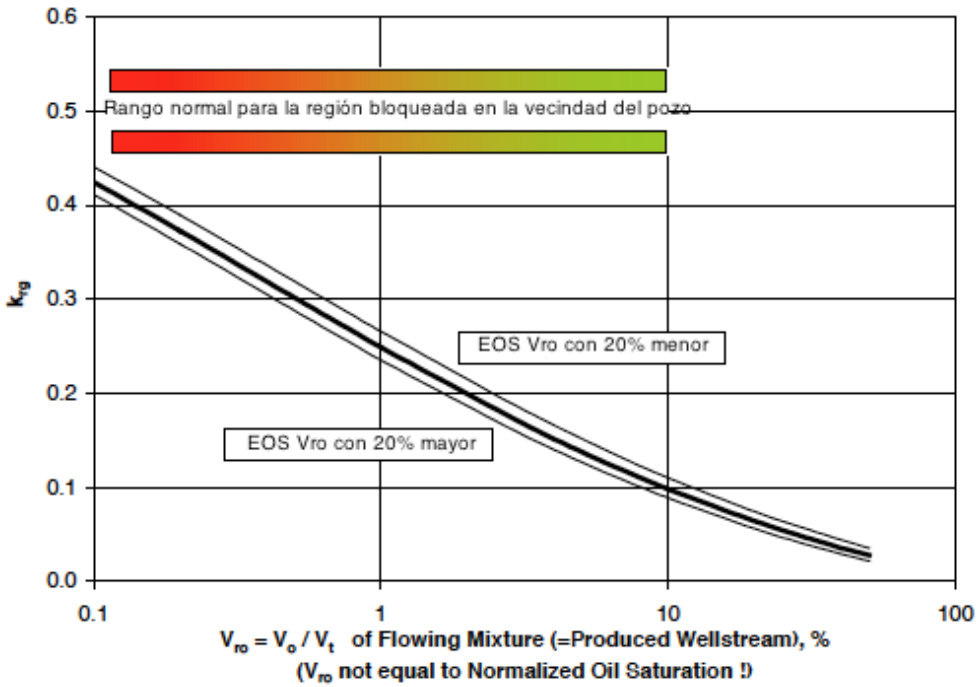


Fig. 3.12 – Efecto del error en V_{ro} en la permeabilidad relativa al gas en la vecindad del pozo con bloqueo por condensado.

3.7.6 Viscosidad del aceite.

Como se discutió en el inciso anterior la viscosidad del aceite es importante para el modelado correcto del bloqueo por condensado. La viscosidad del aceite usualmente es baja para yacimientos de Gas y Condensado, generalmente desde 0.1 hasta 1 cp en la vecindad del pozo. Las correlaciones de viscosidad típicamente no son confiables para predecir viscosidades de aceite bajas, por lo tanto se necesita un enfoque que asegure la precisión y consistencia del modelado de esta importante propiedad. Se recomienda que el modelo de viscosidad del aceite sea ajustado para medir viscosidad de una muestra del condensado del separador a temperatura de yacimiento y dentro de un rango de presión de 100 a 400 *bara*. Una forma más apropiada de medir la viscosidad del condensado sería diseñar, a partir de datos de viscosidad del aceite de una muestra del separador, una correlación de viscosidad ajustada para asegurar predicciones precisas de la viscosidad del condensado fluyendo en la vecindad del pozo cuando la P_{wf} cae por debajo de la presión de rocío.

3.7.7 Viscosidad del gas.

La viscosidad del gas para la mayoría de los sistemas puede variar desde 0.01 a 0.03 cp para todas las condiciones de presión. Por tanto, el valor absoluto de viscosidad no varía enormemente para un gas dado, o de un sistema de gas a otro.

Lo que es importante respecto a las viscosidades del gas es que los valores tienen que ser consistentes en todas las aplicaciones de ingeniería. Es común, una diferencia del 15-25% en los valores de viscosidad obtenidos de diferentes correlaciones, por lo que la correlación o método utilizado en la determinación de la viscosidad tiene que ser empleada para todos los cálculos posteriores.

3.7.7.1 Determinación de viscosidades.

La viscosidad de un fluido es una medida de la resistencia interna que ofrecen sus moléculas a fluir. En general, la viscosidad de un gas es mucho menor que la de un líquido, ya que las distancias intermoleculares de un gas son mayores que las del líquido.

La viscosidad del gas se puede ver afectada por diversas razones, como son: A bajas presiones(< 1000-1500 lb/pg^2 abs, 70-105 kg/cm^2 abs), a medida que aumenta la temperatura aumenta la viscosidad de un gas

debido al incremento de la energía cinética de las moléculas que producen un gran número de choques intermoleculares, **Figura 3.13**. A elevadas presiones(> 1000-1500 lb/pg^2 abs, 70-105 kg/cm^2 abs), a medida que aumenta la temperatura disminuye la viscosidad de un gas debido a la expansión térmica de las moléculas, las distancias intermoleculares de los gases son pequeñas y un gas tiende a comportarse como un líquido, Figura 3.13. A cualquier temperatura, la viscosidad de un gas aumenta con el incremento de presión debido a la disminución de las distancias intermoleculares. A medida que un gas es más pesado, sus moléculas serán más grandes y por tanto su viscosidad será mayor.

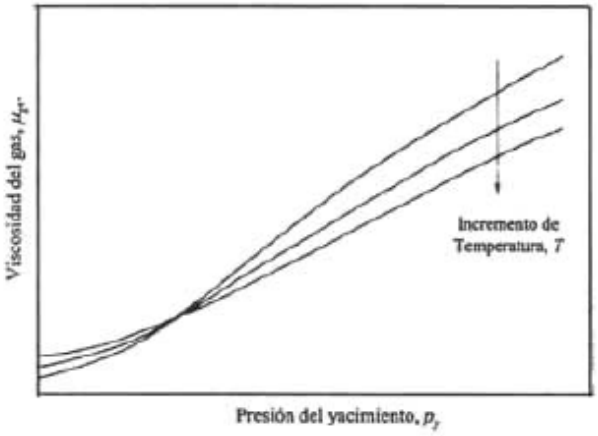


Fig. 3.13 – Comportamiento de la viscosidad del gas en función de la presión a tres temperaturas diferentes.

Los mismos factores que afectan la viscosidad de un gas afectan la de un líquido y en la misma forma, con excepción de la temperatura; a cualquier presión, la viscosidad de un líquido(condensado) disminuye con el aumento de temperatura.

La viscosidad de un gas natural, μ_g, o de un gas condensado, μ_{gc} puede ser determinada experimentalmente o por medio de ecuaciones. La determinación de μ_g en el laboratorio es sumamente difícil debido a que un valor muy pequeño($\cong$ 0.02cp) es difícil de ser medido con exactitud. Por esta razón se usan métodos numéricos en su evaluación. Un ejemplo de un método para determinar las viscosidades de mezclas de hidrocarburos en fase líquida y gaseosa es el presentado por Lohrenz y Cols[22]. Este método está basado en el trabajo de Jossi, Sticl y Thodos[23] sobre viscosidades de hidrocarburos, el cual se basó en el principio de los estados correspondientes que establece que las propiedades físicas de hidrocarburos expresadas en forma adimensional pueden ser correlacionadas en términos de otras propiedades, también expresadas en forma adimensional. Para utilizar la correlación de Lohrenz y Cols. se necesita conocer la composición de la mezcla, las propiedades del pseudocomponente, C_{7+}, y las condiciones de presión y temperatura:

$$\mu = \mu^* + \left[\left(0.1023 + \sum_{i=1}^{4} a_i \rho_r - 0.0001\right)\right] / \xi \quad \text{. . . . . .(3.16)}$$

$$\mu^* = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i \mu_i * \sqrt{M_i}\right)}{\sum_{i=1}^{n} x_i * \sqrt{M_i}} \quad \text{. . . . . .(3.17)}$$

$$\text{y } \xi = \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} x_i T_{c_i}\right)^{1/6}}{\left(\sum_{i=1}^{n} x_i * \sqrt{M_i}\right)^2 \left(\sum_{i=1}^{n} x_i * P_{c_i}\right)^{2/3}} \quad \text{. . . . . .(3.18)}$$

Dónde:

n = número de componentes de la mezcla.

μ = viscosidad de la mezcla a *p* y *T*, cps.

μ^* = viscosidad de la mezcla a *1 atm* y *T*, cps.

ρ_r = densidad molar reducida de la mezcla.

ξ = parámetro de la correlación.

x_i = fracción molar del componente *i* en la mezcla.

μ_i = viscosidad del componente *i*, cps.

M_i = peso molecular del componente *i*.

T_{ci} y p_{ci} son la temperatura y la presión crítica del componente i en la mezcla, °K y atm.

$a_1 = 0.023364$; $a_2 = 0.0585233$; $a_3 = -0.040758$ y $a_4 = 0.0093324$.

La correlación de Lohrentz y cols. fue desarrollada para determinar la viscosidad de mezclas de hidrocarburos en estado líquido pero los autores sugirieron que también pueden aplicarse a mezclas en estado gaseoso.

3.7.8 Volumen de aceite relativo (Curva de líquido condensado).

El volumen de aceite relativo o la "curva de líquido condensado" es quizá la propiedad más familiar de los ingenieros que trabajan con yacimientos de Gas y Condensado. El máximo líquido condensado es usualmente usado como un medida subjetiva para caracterizar la riqueza o pobreza de un yacimiento de Gas y Condensado Se utilizan dos definiciones de volumen relativo de aceite:

$$V_{ro} = V_o / V_d \;, \quad \ldots \quad (3.19)$$

$$V_{ro} = V_o / V_t = V_o / (V_o + V_g). \quad \ldots \quad (3.20)$$

Es importante diferenciar entre las dos definiciones. La primera y más común es el volumen de aceite relativo al volumen en el punto de rocío, una medida directa del volumen actual de aceite condensado. La segunda y más importante(para propósitos de ingeniería) es el volumen de aceite relativo al volumen total de gas + aceite, donde el cambio en este V_{ro} depende de dos efectos: a).- el cambio en el volumen de aceite por sí mismo y b).- el cambio en el volumen total, $V_{ro}(p) = V_o(p)/V_t(p)$. Esta última definición es más importante porque entra directamente en el problema del bloqueo por condensado, y a bajas presiones(<250 bara) donde el bloqueo por condensado es particularmente fundamental, el cambio en el volumen total $V_t(p)$ debido a la expansión del gas se vuelve incluso más importante que el cambio en el volumen del aceite.

Irónicamente, la curva de líquido condensado tiene poco impacto directo en el comportamiento del yacimiento y del pozo. Solamente la condensación de líquido en el ECC, $V_{ro} = V_o / V_t$, de un yacimiento de gas a presiones menores tiene un impacto(de segundo orden) en el modelado del bloqueo por condensado. La saturación promedio de aceite en un yacimiento de Gas y Condensado durante el abatimiento de presión, dado aproximadamente por la prueba de AVC, es importante.

La magnitud del máximo líquido condensado no determina si el bloqueo por condensado será o no un problema para un yacimiento dado. Sólo tiene un efecto de segundo grado en el grado de severidad relativo. Por ejemplo, un yacimiento con un máximo de líquido condensado del 35 % podrá tener un efecto de bloqueo por condensado sin impacto en la productividad del pozo, mientras que otro yacimiento con un 2 % como máximo de líquido de condensado puede tener un efecto dramático en la pérdida de productividad del pozo. La importancia del bloqueo por condensado en la productividad del pozo está dictada por la importancia relativa de la las pérdidas de presión del yacimiento comparadas con las pérdidas de presión en la tuberías. Para un yacimiento de Gas y Condensado Rico con alta capacidad de flujo($kh = 10{,}000\ mD*m$), el

daño por el bloqueo puede ser de +30 resultando en una pérdida de presión adicional de sólo 3 bar, donde la pérdidas de presión en la tubería son de 300 bar debido a los altos gastos de flujo. Por otra parte, un yacimiento de Gas y Condensado pobre con baja capacidad de flujo(*kh=500 mD*m*) puede tener un daño por bloqueo de +15 con una pérdida de presión adicional de 150 bar, donde las pérdidas en la tubería son del mismo orden. Claramente, los yacimientos de Gas y Condensado pobres tiene un problema de bloqueo de condensado más severo que los aquellos ricos con alta capacidad de flujo.

3.8 Validación de una prueba PVT de Gas y Condensado.

La validación de los resultados de un análisis PVT composicional puede ser entendida como un corrección sistemática de los errores inherentes a estos experimentos, en una forma en que las características verdaderas de los fluidos sean preservadas. Cuando se lleva a cabo un estudio de simulación composicional, se deben de seguir cinco pasos[24]:

1. Recolección de muestras representativas.
2. Llevar a cabo los experimentos PVT en el laboratorio.
3. Validación de los resultados PVT del paso 2.
4. Realizar un análisis de regresión en los resultados validados del paso 3, para ajustar los parámetros de un ecuación de estado.
5. Simular el proceso.

La validación de análisis PVT composicionales debe realizarse previamente al ajuste de esta información obtenida en el laboratorio por medio de una ecuación de estado, y con esto evitar pérdidas innecesarias de tiempo al intentar ajustar datos inconsistentes. Dicha validación contempla principalmente la verificación de la composición proveniente de un análisis de agotamiento a volumen constante. La validación de las pruebas PVT para una muestra de Gas y Condensado incluye desde la revisión de la representatividad de la muestra hasta la comprobación de que no hay errores de consistencia en los resultados de laboratorio. Un análisis PVT debe ser representativo y consistente para poder ser utilizado en estudios de ingeniería de yacimientos de Gas y Condensado. Si un análisis PVT es consistente pero no representativo puede ser usado en la elaboración de correlaciones y en ajustes de ecuaciones de estado. La **Tabla 3.4** muestra las pruebas que se deben realizar para validar un PVT de Gas y Condensado.

3.8.1 Representatividad.

La representatividad de un análisis tiene que ver con las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo las pruebas a la muestra del fluido, para verificar que la muestra es representativa del fluido original del yacimiento, se debe de comprobar que:

- La temperatura del laboratorio, Tl_{ab}, es igual a la temperatura del yacimiento, T_{yac}, o a la de la profundidad a la cual se tomó la muestra.
- La relación de gas condensado de la muestra recombinada debe ser similar a la de la prueba de producción realizada durante la etapa de acondicionamiento del pozo.
- La prueba de ACC debe mostrar el punto de rocío, si muestra punto de burbujeo, el yacimiento es de aceite volátil ó la muestra estaba contaminada con líquido y no es representativa.
- El pozo fue estabilizado antes de la toma de la muestra.
- La presión y temperatura del separador debieron permanecer constantes durante las tomas de las muestras de gas y líquido.

- Tabla 3.4 – Pruebas de validación de un análisis PVT para un Gas y Condensado.

Representatividad	$T_{yac} = T_{lab}$ $RGC_{inc} = RGC_{lab}$ La prueba de separación instantánea debe mostrar punto de rocío. Pozo estabilizado. Las condiciones de presión y temperatura de separación deben ser consntantes durante la toma de las muestras. $P_{yac} \geq P_{roc}$.
Consistencia	Recombinación matemática. Balance molar(Método de Bashbush). Criterio de Hoffman(Separador y Prueba AVC).

3.8.2 Consistencia.

La calidad de los datos PVT puede variar de pobre a excelente. Existen diferentes métodos que pueden ser utilizados para determinar la calidad de los datos PVT reportados, basándose en métodos de balance de materia, cuyo objetivo es el de determinar si el análisis composicional de una muestra de fluido es consistente. La revisión de la consistencia, recomendada a continuación debe ser usada para datos PVT que

serán utilizados en estudios de yacimientos, o en el desarrollo de una caracterización por medio de una ecuación de estado.

Para verificar la consistencia de datos experimentales PVT se establecen seis puntos principales necesarios que deben ser revisados[24]:

1. Graficar la composición del gas producido, y_i, en una escala logarítmica contra la presión. Las curvas deben ser suaves. La presencia de inflexiones en la gráfica es un indicador de errores experimentales en las pruebas PVT.

2. Los valores calculados para los factores de desviación de los dos fases no deben de diferir en más de una unidad de milésima en cualquier instancia. Este punto no es definitivo; por lo tanto, satisfacerlo no es una prueba concluyente de la consistencia del dato experimental.

3. Todos los reportes composicionales PVT incluyen el análisis de líquido remanente en la celda al final de la última etapa de reducción de presión. Esta composición debe ser comparada contra las composiciones de líquido calculadas. Para la mayoría de los componentes con una fracción molar inicial mayor a 0.4%, la diferencias entre las composiciones calculadas con las medidas deben ser menores de 1%.

4. Otra gráfica útil puede ser la del logaritmo de la composición de líquido, x_i, contra la presión. Como para el punto 1, inflexiones inesperadas en las curvas son indicativas de errores experimentales.

5. La más importante y sensible punto de revisión para la consistencia de datos experimentales es la gráfica del logaritmo de los valores *K*(constantes de equilibrio) obtenidos a través de procedimiento de balance de materia contra la presión. Las curvas deber estar graficadas con un tendencia paralela, sin jorobas inconsistente o cruzamiento entre curvas. La **Figura 3.14** muestra un ejemplo de un conjunto de datos PVT para un yacimiento de Gas y Condensado. La curva superior(valores *K* mayores) deben corresponder al nitrógeno, seguidos por las curvas del metano y del dióxido de carbono. Después, seguidas ya sea por la curva del etano o por la curva del ácido sulfhídrico(dependiendo de la composición del fluido y de la temperatura del yacimiento). Debajo las curvas de los componentes remanentes deben estar graficadas en orden ascendente dado su peso molecular. En general, el siguiente orden de las curvas de los valores *K* debe ser visualizado en la gráfica del log K_i contra la presión: Nitrógeno, metano, dióxido de carbono, etano, ácido sulfhídrico, propano, iso-butano, butano, iso-pentano, pentano, hexano, heptano y más pesados.

6. Una gráfica del logaritmo de K_i contra la temperatura de ebullición *Ti* de los diferentes componentes de la mezcla de hidrocarburos es también sensible a la revisión de la consistencia de los datos. La gráfica debe de seguir una tendencia de línea recta.

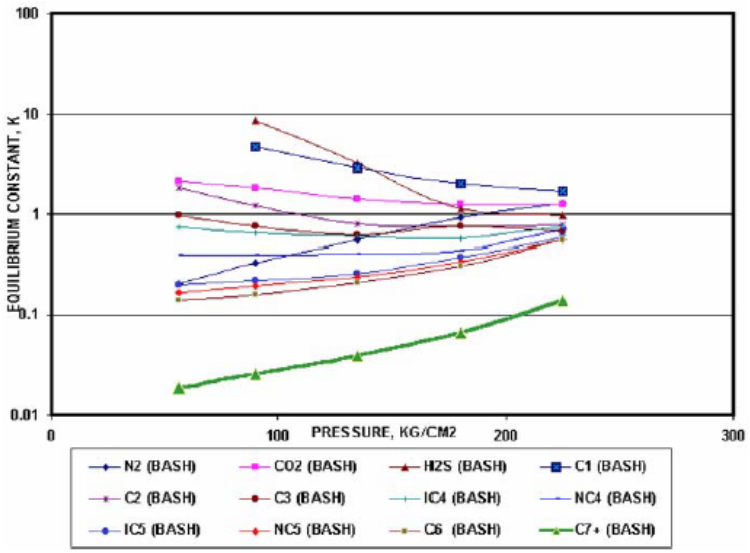


Fig. 3.14 – Constantes de equilibrio calculadas para los datos originales PVT, usando el método de Bashbush, para un yacimiento de Gas y Condensado.

En la literatura existen diversos procedimientos de validación[25-27] de pruebas de Agotamiento a Volumen Constante para validar la consistencia de los análisis PVT de laboratorio. Así como herramientas de cómputo que realizan la validación de forma automática[28]. En el **ANEXO B** se describen detalladamente estos procedimientos.

Referencias Capítulo 3.

1. Clark, N. J.: “Elements of Petroleum Reservoirs”, Gulf Publishing, Co., 1969.
2. Fussell, D.D.: “Single Well Performance Predictions for Gas Condensate Reservoirs”, SPE 4072, 1972.
3. Ham, J. D., Brill, J. P., Eilers, C. K.: “PArameters for Computing Pressure Gradientes and the Equilibrium Saturation of Gas Condensate Fluids Flowing in Sandstones”, SPE 4037, 1972.
4. Kennedy, H.T. and Olson, C.R.: “Bubble Formation in Supersaturated Hydrocarbon Mixtures,” *Oil & Gas J.*
5. Tindy, R. and Raynal, M.: “Are Test-Cell Saturation Pressures Accurate Enough?,” *Oil & Gas J.* (December 1966) 126.
6. Whitson, C.H. and Torp, S.B.: “Evaluating Constant-Volume-Depletion Data,” *JPT* (March 1983) 610; *Trans.*, AIME, 275.
7. Drohm, J.K., Trengove, R., and Goldthorpe, W.H.: “On the Quality of Data From Standard Gas-Condensate PVT Experiments,” paper SPE 17768 presented at the 1988 Gas Technology Symposium, Dallas, 13–15 June.
8. Reudelhuber, F.O. and Hinds, R.F.: “Compositional Material Balance Method for Prediction of Recovery From Volatile-Oil Depletion-Drive Reservoirs,” *JPT* (January 1957) 19; *Trans.*, AIME, 210.f.
9. Whitson, C.H., Fevang, O., Yang, T.:”Gas Condensate PVT – What’s Really Important and Why?”, IBC Conference, London 28-29, 1999.
10. Nemeth, L. K y Kennedy, H. T. “A correlation of Dew Point Pressure With Fluid Composition and Temperatura”, JPT June 1967.
11. Kay, W. B. :”Density of Hydrocarbon Gases and Vapors at High Temperatura and Pressure”, Ind. Eng. Chem. (Sept. 1936) 28, 1014-1019.
12. Steward. W. F. , Burkhardt, S. F. And Voo, D. :”Prediction of Pseudocritical Parameters for Mixtures”, AIChE Meeting, Kansas City, MO, May 18, 1959.
13. Sutton, R. P. : “Compressibility Factors for High Molecular Weight Reservoirs Gases”, SPE 14265.
14. Standing, M. B. And Katz, D. L. : “Density of Natural Gases”, Trans., AIME(1942) 146, 140.
15. Wichert, E. Y Aziz. K. : “Calculate Z’s For Sour Gases”, Hydrocarbon Processing, May 1972.
16. Dranchuk, P. M, Purvis, R. A., Robinson, D. B.: “Computer Calculations of Natural Gas Compressibility Factors Using the Standing and Katz Correlation”, IPTS, No. IP 74-008(1974) 1-13.
17. Yarborough, L. And Hall, K.R. : “How to Solve Equation of State for Z-Factors”, Oil and Gas J. (Feb, 18, 1974) 86-88.
18. Gibbs, J.W., “The Scientific Papers of J.W. Gibbs,” Vol. 1, Dover Publications (1961)
19. Whitson, C. H. and Belery, P. : "Compositional Gradients in Petroleum Reservoirs," paper SPE 28000 presented at the University of Tulsa/SPE Centennial Petroleum Engineering Symposium held in Tulsa,

OK August 29-31, 1994.

20. Høier, Lars: " Miscibility Variation in Compositional Grading Petroleum Reservoirs," Thesis for dr.ing., Norwegian University of Science and Technology, NTNU, Nov.,1997.
21. Høier, Lars and Whitson, C. H. : "Miscibility Variation in Compositional Grading Reservoirs," paper SPE 49269 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in New Orleans, Sep 27-30, 1998.
22. Lohrenz, J., Bray, B.G., Clark, C.R. (1964), "Calculating Viscosities of Reservoir Fluids from their compositions", SPE Paper 915, Journal of Petroleum Technology, p. 1171-1176.
23. Jossi, J. A., Stiel, L.I., Thodos, G. :"The Viscosity of Pure Substances in the Dense Gaseous and Liquid Phases", A. I. Ch. E. Jour., Vol. 8, 1962.
24. Samaniego, V. F., Bashbush, B. J., León, G. A., Corona B. A:, Castillo P. P. F.:"On the Validation of PVT Compositional Laboratory Experiments" , SPE 91505, 2004.
25. Bashbush, J.L. : "A Method to Determine K-Values From Laboratory Data and Its Applications", SPE 10127, AIME 1981.
26. Hoffmann, A.E., Crump, J.S., and Hocott, C.R.: "Equilibrium Constants for a Gas-Condensate System," *Trans.*, AIME (1953) 198, 1.
27. Whitson, C.H., Torp, S. B. : "Evaluating Constant-Volume Depletion Data", SPE 10067.
28. Castillo, P.P.F.: "Validación de análisis PVT composicionales", 2005, UNAM, FI, Tesis de Maestría.

Capítulo 4. Ecuaciones de Estado.

Una ecuación de estado(EDE) es una expresión analítica que relaciona la presión, *p*, respecto a la temperatura, *T*, y al volumen, *V*. Una descripción adecuada de esta relación PVT para fluidos hidrocarburos es esencial para determinar el comportamiento volumétrico y de fase de los fluidos, así como en el pronóstico del comportamiento de los fluidos para el diseño de las instalaciones de separación superficiales. La principal ventaja de usar una EDE es que puede ser utilizada para calcular las propiedades de todas las fases, asegurando la consistencia en los procesos del yacimiento que se aproximan a condiciones críticas(agotamiento de presión en yacimientos de Gas y Condensado).

La EDE más conocida y simple es la ecuación de los gases ideales; para *n moles* de un gas ideal, se expresa matemáticamente como:

$$pV = nRT \quad \text{. . . . . .(4.1)}$$

en donde *V* es el volumen en p^3 para *n moles* de gas, y *R* es la constante universal de los gases.

Esta relación PVT es usada para describir el comportamiento volumétrico de gases reales hidrocarburos a presiones cercanas a la presión atmosférica, para la cual fue desarrollada experimentalmente. Similarmente, la EDE para gases ideales se puede representar como la ecuación de estado de la compresibilidad para gases reales, es decir:

$$pV = ZnRT \quad \text{. . . . . .(4.2)}$$

donde *Z* es el factor de compresibilidad.

Existen demasiadas limitaciones en la aplicabilidad de las ecuaciones 4.1 y 4.2, por lo que se han desarrollado ecuaciones de estado adecuadas para describir el comportamiento de fluidos reales para rangos más amplios de presiones y temperaturas. El capítulo presente realiza una revisión de las ecuaciones de estado cúbicas más utilizadas y sus aplicaciones dentro de la Industria Petrolera.

4.1 Ecuaciones de estado cúbicas.

Las ecuaciones de estado de mayor uso en la Industria Petrolera son las EDE en su forma cúbica, respecto al volumen(de forma explícita o implícitamente), ya que son computacionalmente eficientes y predicen el comportamiento de fase de los fluidos del yacimiento en amplios rangos de presión y temperatura, de manera precisa.

Las fases vapor y líquido coexisten virtualmente en todas las áreas de explotación de yacimientos de Gas y Condensado, y en las instalaciones superficiales de separación. El conocimiento de las propiedades de los fluidos y del comportamiento de fases se requiere para calcular el gas condensado original in-situ, la recuperación de fluidos, las caídas de presión debidas al flujo multifásico en tuberías horizontales y verticales y las condiciones óptimas de separación.

El comportamiento volumétrico es calculado resolviendo una simple ecuación cúbica, usualmente expresada en términos de *Z = pv/RT*,

$$Z^3 + A_2 Z^2 + A_1 Z + A_0 = 0 , \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4.3)$$

donde las constantes A_0, A_1 y A_2 son funciones de la presión, temperatura y composición de fase.

El equilibrio de fase, vapor-líquido, es calculado con una EDE satisfaciendo la condición de equilibrio térmico y un balance de materia por componente. Para un sistema de dos fases, el potencial químico para cada componente en la fase líquida, $\mu_i(x)$, debe ser igual al potencial químico de cada componente en la fase gas, $\mu_i(y)$, $\mu_i(x) = \mu_i(y)$. El potencial químico usualmente es expresado en términos de la fugacidad, f_i, donde $\mu_i = RT \ln f_i + \lambda_i(T)$; $\lambda_i(T)$ son términos constantes dependientes de la temperatura de la contribución de los gases ideales a la energía química, los cuales son ignorados en la mayoría de los problemas[1]. Por lo tanto, la condición $\mu_i(x) = \mu_i(y)$ se satisface al igualar las fugacidades, $f_{Li} = f_{vi}$, donde la fugacidad está dada por:

$$\ln \phi_i = \ln \frac{f_i}{y_i p} = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln Z \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4.4)$$

Por otra parte, también se requiere de un balance de materia por componente para resolver problemas de equilibrio vapor/líquido:

$$z_i = F_v y_i + (1 - F_v) x_i \, , \quad (4.5)$$

donde F_v es la fracción mol de la fase vapor y es igual a $n_v / (n_v + n_L)$. La integración del balance del componente en el cálculos del equilibrio de fases, así como la definición de fugacidad y relaciones de equilibrio es desarrollado en el **ANEXO C.**

Resolver el equilibrio de fases con una EDE es un procedimiento de prueba y error. La precisión de las predicciones de las EDE en el equilibrio de fases se ha mejorado considerablemente con el paso del tiempo, durante el cual se ha hecho énfasis en mejorar las predicciones del comportamiento volumétrico de la fase líquida y el tratamiento de la fracción C_{7+}.

Desde la introducción de la EDE de Van der Waals[2], se han propuesto distintas EDE cúbicas— ej. la EDE de Redlich y Kwong[3](EDE RK), la EDE de Peng y Robinson[4](EDE PR), por nombrar algunas[5-7]. La mayoría de estas ecuaciones mantienen el término repulsivo original de Van der Waals *RT/(v-b)*, modificando sólo el denominador en el término de atracción. La ecuación de Redlich-Kwong ha sido la base más popular para el desarrollo de nuevas EDE.

La mayoría de las aplicaciones en ingeniería petrolera recaen en la EDE PR y en una modificación de la EDE RK. Varias ecuaciones modificadas de la propuesta por Redlich-Kwong han sido encontradas aceptables, siendo la modificación de Soave[8](EDE SRK) la más simple y de mayor uso. Desafortunadamente la EDE SRK arroja pobres densidades de líquido. Zudkevitch and Joffe[9] propusieron una modificación a la EDE RK , la EDE ZJRK, donde ambas constantes de la EDE son corregidas por funciones dependientes de la temperatura, resultando en predicción volumétricas mejoradas. Yarborough[7] propuso una forma generalizada de la EDE ZJRK para mezclas de hidrocarburos.

La EDE PR es comparable con la EDE SRK en simplicidad y forma. Peng y Robinson[4] reportan que su ecuación predice las densidades del líquido mejor que la EDE SRK, aunque las densidades de la EDE PR usualmente son inferiores a la calculadas por la EDE ZJRK. Una ventaja distintiva de la EDE PG y de la EDE SRK, donde una simple corrección dependiente de la temperatura es usada para la constante de la EDE "*a*", es que puede ser reproducida. La EDE ZJRK depende de tablas de funciones complejas para representar la corrección altamente no lineal de los términos de la EDE "*a*" y "*b*".

El método de traslación de volumen de Peneloux et al.[10] modifica una ecuación de estado cúbica de dos parámetros al introducir un tercer parámetro a la EDE, *c*, sin cambiar los cálculos del equilibrio de los parámetros originales de la ecuación. La constante de traslación de volumen *c* elimina la deficiencia volumétrica sufrida por las ecuaciones de dos parámetros, y para propósitos prácticos, la traslación de volumen hace de las EDE de dos parámetros tan precisas como cualquier EDE de tres parámetros.

4.1.1 Ecuación de estado de van der Waals.

Para el desarrollo de la ecuación de estado para gases ideales, se consideraron dos suposiciones, la primer suposición considera que el volumen de las moléculas de gas es insignificante en comparación con el volumen del contenedor y la distancia entre las moléculas, y la segunda suposición considera la inexistencia de fuerzas de atracción o de repulsión entre las moléculas del gas o entre el gas y las paredes del contenedor. van der Waals se enfocó en tratar de eliminar las dos suposiciones mencionadas anteriormente mediante su ecuación de estado, explicando que las moléculas de gas ocupan una fracción insignificante de volumen a presiones altas.

La EDE de Van der Waals provee una relación cualitativa, simple y precisa entre presión, temperatura y volumen molar.

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4.6)$$

donde a es el parámetro de “atracción”, b es el parámetro de “repulsión”, y R es la constante universal de los gases. Comparando esta ecuación con la ley de los gases ideales, *p=RT/v*, se puede observar que la ecuación de van der Waals ofrece dos mejoras importantes. La primera, la predicción del comportamiento del líquido es más exacta, dado que el volumen se aproxima a un valor límite, *b*, a altas presiones,

$$\lim_{p\to\infty} v(p) = b, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4.7)$$

donde *b* algunas veces es referida al volumen molecular efectivo, co-volumen. El término *RT/(v-b)* dicta el comportamiento del líquido y físicamente representa el componente repulsivo de la presión en una escala molecular.

La ecuación de Van der Waals también mejora la descripción del comportamiento de un gas real, donde el término *RT/(v-b)* aproxima el comportamiento de un gas ideal($p \approx RT/v$) y el término a/v^2 toma en cuenta el comportamiento real. El término a/v^2 reduce la presión del sistema y tradicionalmente es interpretado como el componente de atracción de presión.

Van der Waals indicó el criterio crítico que es usado para definir las dos constantes de la EDE *a* y *b*, a saber, que la primera y segunda derivadas de la presión respecto al volumen es igual a cero en el punto crítico para un componente puro.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{p_c,T_c,v_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{p_c,T_c,v_c} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (4.8)$$

Martin y Hou[11] mostraron que esta restricción es equivalente a la condición $(Z-Z_c)^3=0$ en el punto crítico. La **Figura 4.1** muestra la relación *p-v* para un componente puro para $T<T_c$, $T=T_c$ y $T>T_c$, indicando el punto de inflexión en la isoterma crítica que representa el criterio crítico de van der Waals. Sustituyendo la ecuación 4.8 en la ecuación 4.6 y especificando p_c y T_c, las constantes *a* y *b* en la ecuación de van der Waals están dadas por

$$a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{p_c} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (4.9)$$

,

$$b = \frac{1}{8}\frac{RT_c}{p_c} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (4.10)$$

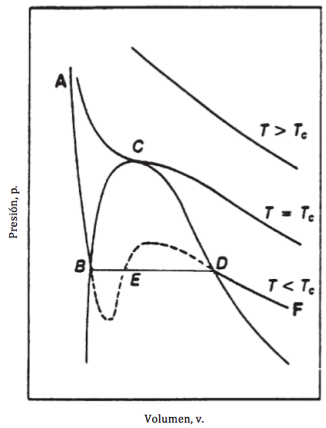


Fig. 4.1- Relación *p-v* para un componente puto a temperaturas sub-crítica, crítica y supercrítica.

El volumen crítico está dado por $v_c = (3/8)(RT_c / p_c)$, resultado en un factor de compresibilidad crítico constante.

$$Z_c = \frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \,. \quad . . . . . \quad .(4.11)$$

La EDE de van der Waals expresada en forma cúbica y en términos de *v* es

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \left(\frac{a}{p}\right)v - \left(\frac{ab}{p}\right) = 0 \,, \quad . . . . . \quad .(4.12)$$

la ecuación 4.12 es la EDE de van der Waals de dos parámetros, *a* y *b*. El término de EDE cúbica implica una ecuación que expandida contiene términos de volumen molar, *v*, elevados a la primera, segunda y tercera potencia. Una de las características de mayor importancia de la ecuación 4.12 es la caracterización del fenómeno condensación-líquido y del cambio de estado de la fase gas a la fase líquida. La **Figura 4.2** exhibe el comportamiento de la EDE de van der Waals.

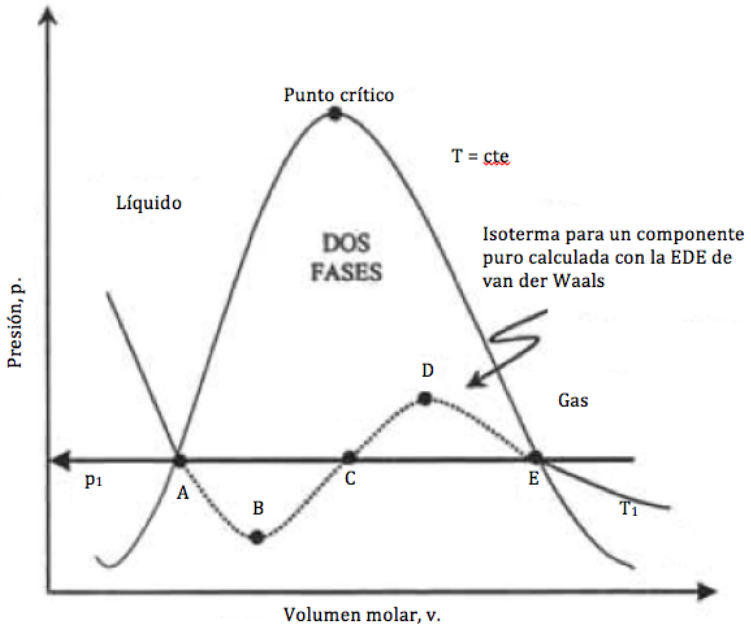


Fig. 4.2 – Diagrama de fase, *p*-*v*, para un componente puro, mostrando el comportamiento volumétrico pronosticado por la EDE de van der Waals.

Se obtienen tres raíces reales o volúmenes para de la ecuación 4.12 para cada valor de presión especificado. La curva isotérmica *ABCDE* representa el comportamiento gráfico de la solución de la ecuación 4.12, para una temperatura constante, T_1, a la presión, p_1. Las tres soluciones de *v* son las intersecciones *A*, *C* y *E* sobre la línea horizontal correspondiendo a p_1. La transición de la fase gaseosa a la líquida es discontinua y abrupta con las fases líquido y gas existiendo a lo largo de la línea horizontal *AE*. La raíz más grande para *v* es el punto *E*, correspondiendo al *v* del gas saturado, mientras que la raíz más pequeña para *v* es el punto *A*, correspondiendo al *v* del líquido saturado. La tercera raíz para *v*, punto C, no tiene significado físico.

La ecuación de van der Waals también puede expresarse en términos del factor *Z(Z=pv/RT)*.

$$Z^3 - (B+1)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad \text{. . . . . (4.13)}$$

donde:

$$A = a\frac{p}{(RT)^2} = \frac{27}{64}\frac{p_r}{T_r^2},$$

$$B = b\frac{p}{RT} = \frac{1}{8}\frac{p_r}{T_r} \quad \text{. . . . . (4.14)}$$

La solución de la ecuación 4.13 proporciona una raíz real para *Z* en la región de una fase(en algunas regiones supercríticas esta ecuación proporciona tres raíces reales para *Z*, siendo la más alta el valor con significado físico para el factor de compresibilidad) o tres raíces reales en la región de dos fases. En este último caso, la raíz real con el mayor valor número corresponde al factor de compresibilidad de la fase vapor, mientras que la raíz con el menor valor numérico corresponde al factor de compresibilidad de la fase líquida. Esta última forma de la EDE de Van del Waals se aplica de forma práctica para determinar las densidades de las fases líquidas y gas.

4.1.2 Ecuación de estado de Redlich-Kwong, EDE RK.

Redlich y Kwong modificaron el término de fuerzas de atracción(*a/v2*) de la EDE de van der Waals, lo cual mejora la predicción de las propiedades físicas y volumétricas de la fase gas. Redlich y Kwong sustituyeron el término de fuerzas de atracción de presión, con un término general dependiente de la temperatura. La EDE RK se expresa como:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}, \quad \text{. . . . . 4.15)}$$

o, en términos del factor *Z*:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad \text{. . . . . .4.16)}$$

con $Z_c=1/3$,

con las constantes de la EDE definidas como,

$$a = \Omega_a^0 \frac{R^2 T^2}{p_c} \alpha(T_r), \quad \text{. . . . . (4.17a)}$$

donde $\Omega_a^0 = 0.42748$;

$$b = \Omega_b^0 \frac{RT_c}{p_c}, \quad \text{. . . . . (4.17b)}$$

donde $\Omega_b^0 = 0.08664$;

$$A = a\frac{p}{(RT)^2} = \Omega_a^0 \frac{p_r}{T_r^2} \alpha(T_r), \quad \text{. . . . . (4.17c)}$$

donde $\alpha(T_r) = T_r^{-0.5}$;

y $B = b\frac{p}{RT} = \Omega_b^0 \frac{p_r}{T_r}$. . . . . .(4.17d)

La expresión de fugacidad para un componente puro está dada por:

$$\ln\frac{f}{p} = \ln\phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B}\ln \leq \left(1 + \frac{B}{Z}\right). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4.18)$$

La ecuación cúbica en términos de *Z* puede ser resuelta analíticamente o por un enfoque de prueba y error. La solución de la ecuación 4.15 puede proporcionar una o tres raíces reales. Se tiene una raíz real en la región de una fase; y tres raíces reales en la región de dos fases, donde la raíz con el menor valor numérico(asumiendo que es mayor a B)es comúnmente asignada al líquido y la raíz con el mayor valor numérico es asignada al vapor. La raíz intermedia no tiene significado físico.

Para mezclas de hidrocarburos, Redlich y Kwong extendieron la aplicación de su EDE empleando reglas de mezclado, donde la selección de la raíz correcta está dada por aquella con el menor valor de energía normalizada de Gibbs[12], g*:

$$g_y^* = \sum_{i=1}^{N} y_i \ln f_i(y);$$

$$\text{y} \quad g_x^* = \sum_{i=1}^{N} x_i \ln f_i(x), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4.19)$$

donde y_i y x_i son las fracciones molares del vapor y líquido, respectivamente, y f_i es la fugacidad multicomponente dada(para la fase vapor) por:

$$\ln\frac{f_i}{y_i p} = \ln\phi_i = \frac{B_i}{B}(Z-1) - \ln(Z-B) + \frac{A}{B}\left(\frac{B_i}{B} - \frac{2}{A}\sum_{j=1}^{N} y_i A_{ij}\right)\ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right). \quad . \quad . \quad . \quad (4.20)$$

La regla de mezclado cuadrática tradicional es usada para *A*, y una regla de mezclado lineal es usada para *B*. Para una fase vapor con composición y_i, éstas están dadas por,

$$A = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} y_i y_j A_{ij} \text{ y } B = \sum_{j=1}^{N} y_i B_i, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4.21)$$

$$\text{donde: } A_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{A_i A_j}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4.22)$$

donde k_{ij} son los parámetros binarios de interacción o coeficientes de interacción binaria, donde $k_{ii} = 0$ y $k_{ij} = k_{ji}$. Usualmente, $k_{ij} = 0$ para la mayoría de los pares hidrocarburo/hidrocarburo, excepto quizás para pares C_1/C_{7+}, **TABLA 4.1 y ANEXO C**. Los coeficientes de interacción binaria se consideran independientes de la presión y temperatura; e implican una corrección determinada empíricamente y caracterizan un sistema de dos componentes formado por el componente *i* y el componente *j* en la mezcla de hidrocarburos. Los valores de los coeficientes se obtienen ajustando la EDE a partir de datos de equilibrio vapor/líquido para cada mezcla binaria.

Tabla 4.1 Coeficientes de interacción binaria para las EDE de PR ySRK.

	PR EOS*			SRK EOS**		
	N_2	CO_2	H_2S	N_2	CO_2	H_2S
N_2	—	—	—	—	—	—
CO_2	0.000	—	—	0.000	—	—
H_2S	0.130	0.135	—	0.120†	0.120	—
C_1	0.025	0.105	0.070	0.020	0.120	0.080
C_2	0.010	0.130	0.085	0.060	0.150	0.070
C_3	0.090	0.125	0.080	0.080	0.150	0.070
i-C_4	0.095	0.120	0.075	0.080	0.150	0.060
C_4	0.095	0.115	0.075	0.080	0.150	0.060
i-C_5	0.100	0.115	0.070	0.080	0.150	0.060
C_5	0.110	0.115	0.070	0.080	0.150	0.060
C_6	0.110	0.115	0.055	0.080	0.150	0.050
C_{7+}	0.110	0.115	0.050‡	0.080	0.150	0.030‡

*Nonhydrocarbon BIP's from Nagy and Shirkovskiy. Use for both the original PR EOS and modified PR EOS
**Nonhydrocarbon BIP's from Reid *et al.*
†Not reported by Reid *et al.*
‡Should decrease gradually with increasing carbon number.

La simplicidad, precisión y facilidad para derivar las propiedades termodinámicas con la EDE RK ha llevado a innumerables intentos para mejorar y extender la EDE RK original[6].

4.1.3 Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, EDE SRK.

Se han desarrollado varios intentos para mejorar las predicciones del equilibrio vapor-líquido de la EDE RK introduciendo un término de corrección, α, dependiente de la temperatura para la constante *A*. Soave[8] usó presiones de vapor para determinar la relación funcional para el factor de corrección utilizado en la ecuación 4.17c, como:

$$\alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5})\right]^2 , \quad . . . . . \quad (4.23)$$

en donde el parámetro *m* se correlaciona con el factor acéntrico de Pitzer[13], ω, como:

$$m = 0.480 + 1.57\omega - 0.176\omega$$
$$\omega = -\log\left(\frac{p_v^*}{p_c}\right) - 1 \quad . . . . . \quad (4.24)$$

donde ω, definido a una T_r de 0.7 es:

$$\omega = -\log\left(\frac{p_v^*}{p_c}\right) - 1 \quad . . . . . \quad (4.25)$$

donde p_v^* es la presión de vapor a la temperatura $T = 0.7T_c (T_r=0.7)$. El factor acéntrico de Pitzer, es un valor constante para cada sustancia pura. En la **Tabla 4.2** se puede observar los valores para componentes puros.

La EDE SRK es la modificación más ampliamente utilizada a la EDE RK a la fecha, a pesar de que sobreestima extremadamente los volúmenes de líquido(y subestima las densidades de los líquidos) de la mezclas de hidrocarburos. El uso de la EDE SRK ofrece una excelente herramienta predictiva para sistemas que requieren predicciones precisas del equilibrio vapor-líquido y de las propiedades del gas.

Tabla 4.2 – Propiedades de componentes puros.

Compound		Molecular Weight M (lbm/lbm mol)	Specific Gravity* γ	Liquid Density ρ_{sc} (lbm/ft^3)	Critical Constants p_c (psia)	T_c (°R)	v_c (ft^3/lbm mol)	Z_c	Acentric Factor ω	Normal Boiling Point T_b (°R)	Ideal Liquid Yield L (gal/Mscf)	Gross Heating Value H (Btu/scf)
Nitrogen	N_2	28.02	0.4700	29.31	493.0	227.3	1.443	0.2916	0.0450	139.3		
Carbon dioxide	CO_2	44.01	0.5000	31.18	1,070.6	547.6	1.505	0.2742	0.2310	350.4		
Hydrogen sulfide	H_2S	34.08	0.5000	31.18	1,306.0	672.4	1.564	0.2831	0.1000	383.1		672
Methane	C_1	16.04	0.3300	20.58	667.8	343.0	1.590	0.2884	0.0115	201.0		1,012
Ethane	C_2	30.07	0.4500	28.06	707.8	549.8	2.370	0.2843	0.0908	332.2		1,783
Propane	C_3	44.09	0.5077	31.66	616.3	665.7	3.250	0.2804	0.1454	416.0	27.4	2,557
iso-butane	*i*-C_4	58.12	0.5613	35.01	529.1	734.7	4.208	0.2824	0.1756	470.6	32.7	3,354
Butane	*n*-C_4	58.12	0.5844	36.45	550.7	765.3	4.080	0.2736	0.1928	490.8	31.4	3,369
iso-pentane	*i*-C_5	72.15	0.6274	39.13	490.4	828.8	4.899	0.2701	0.2273	541.8	36.3	4,001
Pentane	*n*-C_5	72.15	0.6301	39.30	488.6	845.4	4.870	0.2623	0.2510	556.6	36.2	4,009
Hexane	*n*-C_6	86.17	0.6604	41.19	436.9	913.4	5.929	0.2643	0.2957	615.4	41.2	4,756
Heptane	*n*-C_7	100.20	0.6828	42.58	396.8	972.5	6.924	0.2633	0.3506	668.8	46.3	5,503
Octane	*n*-C_8	114.20	0.7086	44.19	360.6	1,023.9	7.882	0.2587	0.3978	717.9	50.9	6,250
Nonane	*n*-C_9	128.30	0.7271	45.35	332.0	1,070.3	8.773	0.2536	0.4437	763.1	55.7	6,996
Decane	*n*-C_{10}	142.30	0.7324	45.68	304.0	1,111.8	9.661	0.2462	0.4902	805.2	61.4	7,743
Air		28.97	0.4700	29.31	547.0	239.0	1.364	0.2910	0.0400	141.9		
Water	H_2O	18.02	1.0000	62.37	3,206.0	1,165.0	0.916	0.2350	0.3440	671.6		
Oxygen	O_2	32.00	0.5000	31.18	732.0	278.0	1.174	0.2880	0.0250	162.2		

*Water = 1.

4.1.4 Ecuación de estado de Zudkevith-Joffe-Redlich.Kwong, EDE ZJRK.

Zudkevith y Joffe[9] propusieron un procedimiento para mejorar las predicciones volumétricas de la EDE RK sin sacrificar las capacidades en el cálculo del equilibrio vapor-líquido de la ecuación original. Ellos sugirieron que las constantes *A* y *B* deben ser funciones de la temperatura para ajustar las densidades de líquido saturado y las fugacidades del líquido. Demostraron que las fugacidades del vapor y las relaciones de equilibrio permanecen esencialmente inalteradas y que su procedimiento no afecta en gran medida las densidades del vapor. Poco después de que apareciera la modificación, Joffe *et al.*[14] sugirieron que las presiones de vapor deben ser usadas en lugar de las fugacidades del líquido. Este es el enfoque que actualmente se conoce como la modificación de Zudkevith y Joffe, o la EDE ZJRK.

Yarborough[7] propuso tablas generalizadas de los términos α y β para las constantes *A* y *B* de la EDE para fluidos de yacimientos petroleros que incluyen las fracciones pesadas.

$$a = \Omega_a^0 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} T_r^{-0.5} \alpha(T_r, \omega)$$

$$\text{y } b = \Omega_b^0 \frac{RT_c}{p_c}\beta(T_r,\omega)\,.$$

Desafortunadamente, las funciones dependientes de la temperatura son complejas porque son representadas como polinomios de grado alto o una curva cúbica tipo *spline*, **Figura 4.3.** El comportamiento de estas funciones es altamente no lineal cerca de la condición $T_r = 1$, y una discontinuidad es introducida al establecer los factores de corrección $\alpha = \beta = 1$ *a* $T_r \geq 1$. Un solo conjunto de valores corregidos de α y β no son usados en la industria, dado que la reproducción de resultados de una versión a otra es difícil. Preferentemente, se debe proporcionar una tabla de valores corregidos de α y β cuando se reporta una caracterización del fluido basado en la EDE ZJRK.

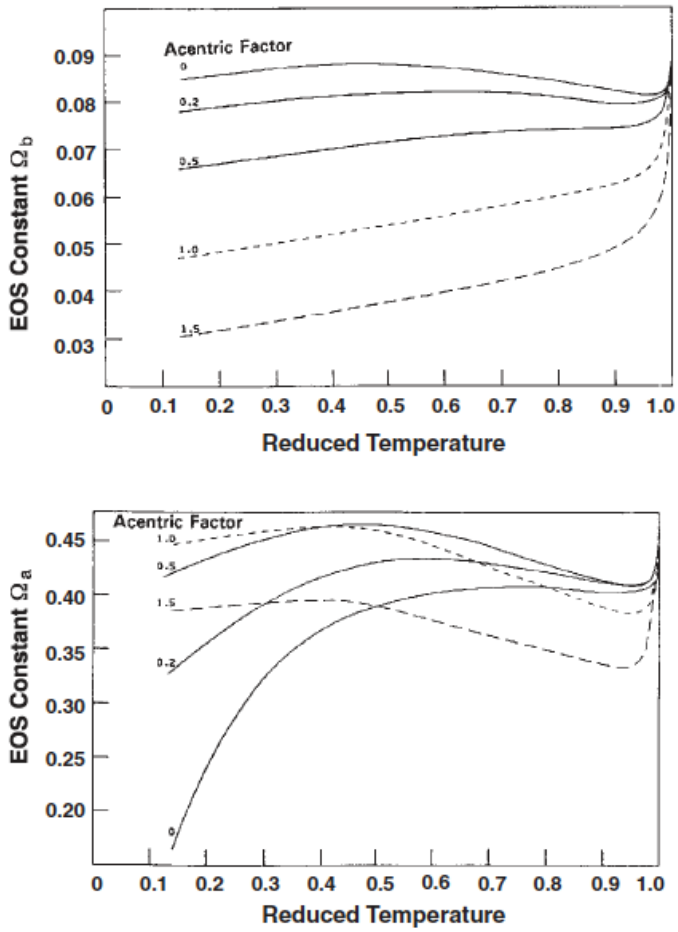


FIG. 4.3 – **D**ependencia de los términos $\Omega_a^0\alpha(T_r,\omega)$ y $\Omega_b^0\beta(T_r,\omega)$ respecto a la temperatura y componente para la EDE de ZJRL[64].

4.1.5 Ecuación de estado de Peng-Robinson

Peng y Robinson propusieron una ecuación de dos constantes que mejoró las predicciones de las EDE SRK, y en particular las predicciones de la densidad del líquido, principalmente en la vecindad de la región crítica. La EDE está dada por:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.26)$$

en términos del factor Z:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0, \quad \ldots\ldots (4.27)$$

y $Z_c = 0.3074$. En el **ANEXO D** se presenta técnicas de solución para la EDE PR cúbica.

Las constantes de la EDE están dadas por:

$$a = \Omega_a^0 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}\alpha, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.28a)$$

donde $\Omega_a^0 = 0.45724$;

$$b = \Omega_b^0 \frac{RT_c}{p_c}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.28b)$$

donde $\Omega_b^0 = 0.07780$;

$$\alpha = \left[1 + m(1-\sqrt{T_r})\right]^2; \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.28c)$$

y

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \ldots\ldots\ldots\ldots (4.28d)$$

Las expresiones de fugacidad están dadas para un componente puro y una mezcla respectivamente, por:

$$\ln\frac{f}{p} = \ln\phi = Z - 1 - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2B}}\ln\left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z-(1-\sqrt{2})B}\right], \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4.29a)$$

y

$$\ln\frac{f_i}{y_i p} = \ln\phi_i = \frac{B_i}{B}(Z-1) - \ln(Z-B) + \frac{A}{2\sqrt{2B}}\left(\frac{B_i}{B} - \frac{2}{A}\sum_{j=1}^{N} y_j A_{ij}\right)\ln\left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z-(1-\sqrt{2})B}\right], \quad . \quad . \quad (4.29b)$$

donde se utilizan las mezclas tradicionales de mezclado(ecuaciones 4.21-4.22) para la derivación de la expresión de fugacidad multicomponente.

La EDE PR no calcula equilibrios vapor/líquido inferiores a los calculados con los de la EDE RK, y el término de corrección dependiente de la temperatura para la constante *A* de la EDE es muy similar a la corrección de Soave. La principal mejora de la EDE PR es el factor de compresibilidad crítico de 0.307, que de alguna manera es menor al valor de Z_c de la EDE Redlich-Kwong y más cercano a los valores experimentales para hidrocarburos pesados. La diferencia entre las predicciones volumétricas de líquido entre la EDE de PR y la EDE de SRK pueden ser sustanciales, aunque, en mucho casos, el error en la densidades del aceite es inaceptable para ambas ecuaciones. En resumen, la EDE de PR y la EDE de SRK son las dos ecuaciones de estado cúbicas más usadas. Ambas proveen la misma exactitud para predicciones del equilibrio vapor/líquido y predicciones satisfactorias volumétricas para las fases líquido y gas.

4.2 Ecuaciones de estado de tres parámetros.

4.2.1 Traslación de volumen.

Este concepto fue introducido por Martin[5] en las ecuación de estado cúbicas de dos parámetros, con el objetivo de mejorar su capacidad de predicción de volúmenes y densidades de las sustancias sin afectar los cálculos de las constantes de equilibrio y comportamiento de fase de las ecuaciones de dos constantes.

Peneloux *et al.*[10] utilizaron la traslación(o desplazamiento) de volumen para mejorar la capacidad de los cálculos volumétricos de la EDE de SRK. La contribución clave de Peneloux *et.al* fue demostrar que el cambio en el volumen no afecta los cálculos del equilibrio para componentes puros o para mezclas, y por lo tanto no afecta las capacidades originales del equilibrio vapor/líquido de la EDE de SRK. El traslado del volumen

trabaja perfectamente igual con cualquier EDE de dos constantes, como Jhaveri y Youngren[15] mostraron para la EDE de PR.

El traslado de volumen resuelve el problema principal en las EDE de dos constantes, las pobres predicciones volumétricas de líquido. Un simple término de corrección es aplicado al volumen molar calculado de la EDE.

$$v = v^{EOS} - c, \quad \ldots \quad (4.30)$$

donde *v* es el volumen molar corregido, v^{EOS} es el volumen molar calculado y *c* es la constante específica del componente. El cambio en el volumen, de hecho, es equivalente a añadir una tercera constante a la EDE, sin alteraciones en las condiciones de equilibrio. Esto es fácilmente observable para un componente puro, donde el *"loop"* de van der Waals, **Figura 4.4**, define la presión de vapor haciendo iguales las áreas por arriba y por debajo de la línea $p=p_v$, en un diagrama *p-v*. Al cambiar el diagrama *p-v* a la derecha o a la izquierda a lo largo del eje del volumen no hay cambio en el área de balance(fugacidad), y puede ser fácilmente visto que las predicciones de la presión de vapor son inalterables al introducir el término del cambio de volumen, *c*.

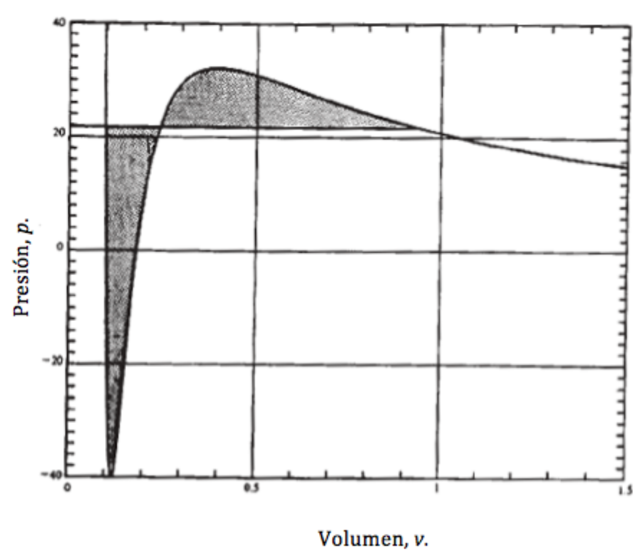


Fig. 4.4 – Diagrama *p-v* de un componente puro calculado por una EDE cúbica, se ilustra el "loop" de van der Waals, que define la presión de vapor por la regla de las áreas iguales.

Peneloux *et.al* también mostraron que los cálculos de equilibrio vapor/líquido multicomponente no se alteran si se introduce el término de corrección como un valor promedio de la fracción mol.

$$v_L = v_L^{EOS} - \sum_{i=1}^{N} x_i c_i \ ,$$

$$\text{y } v_v = v_v^{EOS} - \sum_{i=1}^{N} y_i c_i \ , \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(4.31)}$$

donde v_L^{EOS} y v_v^{EOS} son los volúmenes molares de líquido y vapor calculados, respectivamente; x_i y y_i son las composiciones de líquido y vapor, respectivamente; y c_i es el parámetro de cambio de volumen dependiente del componente. Cuando se introduce el cambio de volumen en la EDE para mezclas, las expresiones resultantes para la fugacidad son:

$$(f_{vi})_{\text{mod}\,ificada} = (f_{vi})_{original} \exp\left(-c_i \frac{p}{RT}\right),$$

$$\text{y } (f_{Li})_{\text{mod}\,ificada} = (f_{Li})_{original} \exp\left(-c_i \frac{p}{RT}\right). \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(4.32)}$$

Lo que implica que la relación de fugacidades se mantiene igual por el cambio de volumen:

$$(f_{Li} / f_{vi})_{\text{mod}\,ificado} = (f_{Li} / f_{vi})_{original} \ . \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(4.33)}$$

Las aplicaciones que requieren el uso directo de la fugacidad(por ejemplo los cálculos del gradiente composicional) deben incluir el coeficiente de traslado de volumen en la expresión de la fugacidad. Además, la constante *c* puede ser dependiente de la temperatura pero no puede incluir dependencia a la presión o composición sin la derivación de nuevas expresiones de fugacidad. Peneloux *at al.* propusieron que c_i debe ser determinada para cada componente separadamente al ajustar la densidad del líquido saturado a una $T_r = 0.7$. En realidad, c_i, puede ser determinada ajustando la EDE a cualquier valor de densidad a presión y temperatura especificadas. Jhaveri y Youngren[15] escriben c_i como una relación, $s_i = c_i / b_i$, sugiriendo la siguiente ecuación para las fracciones C_N^+,

$$s_i = \frac{c_i}{b_i} = 1 - \frac{A_o}{M_i^{A_1}} \ . \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(4.34)}$$

La **Tabla 4.3** muestra los calores de A_0 y A_1, y la **Tabla 4.4** muestra los valores de s_i para componentes puros que han sido determinados al ajustar la densidad del líquido saturado a una $T_r = 0.7$.

Tabla 4.3 Correlación de la traslación de volumen para las fracciones CN+ de Jhaveri-Youngren.

Correlación de la traslación de volumen para las fracciones CN+ para la EdE PR de Jhaveri-Youngren		
	$s_i = 1 - A_0/M_i^{A_1}$	
Hydrocarbon Family	A_0	A_1
Paraffins	2.258	0.1823
Naphthenes	3.004	0.2324
Aromatics	2.516	0.2008

Tabla 4.4 Coeficientes de la traslación de volumen para componente puros.

Coeficientes de la traslación de volumen para componentes puros para la EdE PR y EdE SRK.		
Componente	EdE PR	EdE SRK
N_2	−0.1927	−0.0079
CO_2	−0.0817	0.0833
H_2S	−0.1288	0.0466
C_1	−0.1595	0.0234
C_2	−0.1134	0.0605
C_3	−0.0863	0.0825
i-C_4	−0.0844	0.0830
n-C_4	−0.0675	0.0975
i-C_5	−0.0608	0.1022
n-C_5	−0.0390	0.1209
n-C_6	−0.0080	0.1467
n-C_7	0.0033	0.1554
n-C_8	0.0314	0.1794
n-C_9	0.0408	0.1868
n-C_{10}	0.0655	0.2080

El traslado de volumen puede ser aplicado a cualquier EDE cúbica de dos constantes, eliminando la deficiencia volumétrica inherente a este tipo de ecuaciones. Para propósitos prácticos incluir el traslado de volumen hace de cualquier EDE de dos constantes igual de precisa que cualquier ecuación de tres constantes, **Figura 4.5.**

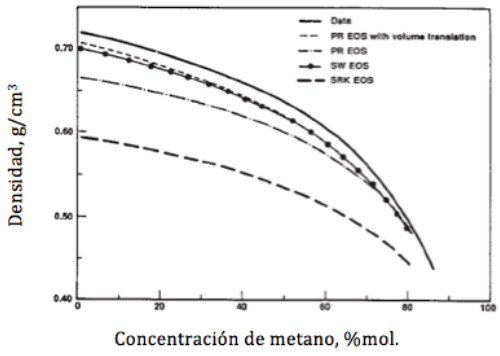


Fig. 4.5 – Comparación de las densidades del líquido saturado, medida y calculadas con EDE, para un sistema binario C_1/C_{10} a 100 °F.

4.3 Forma general de las ecuación de estado cúbica.

Las fugacidades y los factores de compresibilidad "Z" usados en los cálculos flash son obtenidos de una ecuación de estado. Las EDE antes mencionadas pueden representarse como una ecuación de estado cúbica general usando la formulación presentada por Martin[5] y Coats[16].

La ecuación de estado de un fluido real es:

$$pV = nRTZ \quad . . . . . (4.35)$$

donde *p* es la presión, *V* es el volumen, n el número de moles, *R* la constante universal de los gases, *T* la temperatura y *Z* es obtenida de la solución de la ecuación de estado cúbica general:

$$Z^3 + A_2 Z^2 + A_1 Z + A_0 = 0 \quad . . . . . (4.36)$$

donde A_2, A_1 y A_0 son constantes que son función de la presión, temperatura y composición, y se definen como:

$$A_2 = (m_1+m_2-1)B-1,$$

$$A_1 = A - (2(m_1+m_2)-1)B^2-(m_1+m_2)B,$$

$$A_0 = -[AB+m_1m_2B^2(B+1)] \quad . . . . . (4.37)$$

Los coeficientes m_1 y m_2 dependen de la ecuación de estado utilizada, **Tabla 4.5**:

Tabla 4.5- Coeficientes m_1 y m_2 para diferentes EDE en la forma general de la EDE cúbicas

Ecuación de Estado	m_1	m_2
Redlich-Kwong	0	1
Soave-Redlich-Kwong	0	1
Zudkevich-Joffe	0	1
Peng-Robinson	1+√2	1-√2

La ecuación cúbica en términos de *Z* puede ser utilizada para obtener los factores *Z* de la fase líquida y la fase vapor. La distinción entre la fase líquida y fase vapor se hace considerando la menor raíz como el factor *Z* de la fase líquida y la mayor raíz como el factor *Z* de la fase vapor.

Los coeficientes de fugacidad son calculados utilizando la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{f_i}{px_i}\right) = -\ln(Z-B) + \frac{A}{(m_1-m_2)B}\left[\frac{2Si}{A} - \frac{Bi}{B}\right]\ln\left[\frac{(Z+m_2B)}{(Z+m_1B)}\right] + \frac{B_i}{B}(Z-1) \quad . \quad .(4.38)$$

donde se utilizan las siguientes reglas de mezclado:

$$S_i = \sum A_{ij}x_j \,,$$

$$A = \sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}(x_j x_k A_{jk}) \,,$$

$$B = \sum_{j=1}^{n}(x_j B_j) \,,$$

$$\text{y } A_{jk} = (1-k_{jk})(A_j A_k)^{0.5}; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .(4.39)$$

donde k_{jk} son los coeficientes de interacción binarios. Las variables A_j y B_j se definen por las siguientes ecuaciones:

$$A_j = \Omega_A(T,j)\frac{p_{rj}}{T_{rj}^2} \,,$$

$$B_j = \Omega_B(T,j)\frac{p_{rj}}{T_{rj}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .(4.40)$$

donde $\Omega_A(T,j)$ y $\Omega_B(T,j)$ son función del factor acéntrico, ω, y de la temperatura reducida, T_r.

Para la EDE RK:

$$\Omega_A(T,j) = \Omega_{A_0}T_{rj}^{-0.5} \text{ y } \Omega_B(T,j) = \Omega_{B_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .(4.41)$$

Para la EDE SRK:

$$\Omega_A(T,j)=\Omega_{A_0}\left[1+(0.48+1.57\omega_j-0.17\omega_j^2)\left(1-T_{rj}^{0.5}\right)\right]^2 \text{ y } \Omega_B(T,j)=\Omega_{B_0}. \quad (4.42)$$

Para la EDE ZJ:

$$\Omega_A(T,j)=\Omega_{A_0}F_{aj}(T)T_{rj}^{-0.5} \text{ y } \Omega_B(T,j)=\Omega_{B_0}F_{bj}(T). \quad (4.43)$$

Para la EDE PR:

$$\Omega_A(T,j)=\Omega_{A_0}\left[1+(0.37464+1.5422\omega_j-0.2669\omega_j^2)\left(1-T_{rj}^{0.5}\right)\right]^2 \text{ y } \Omega_B(T,j)=\Omega_{B_0}. \quad (4.44)$$

La forma normal de la EDE de PR puede ser modificada por una factor acéntrico mayor, usando el factor $(0.379642+1.48503-0.164423\omega_j+0.016666\omega_j^3)$ en lugar de $(0.37464+1.5422\omega_j-0.2669\omega_j^2)$ para $\omega_j>0.49$. Los parámetros Ω_{A_0} y Ω_{B_0} son constantes dependientes de la EDE, **TABLA 4.6.**

Tabla 4.6 – Valor de las constantes Ω_{A_0} y Ω_{B_0} para diferentes EDE en la forma general de la EDE cúbicas.

Ecuación de Estado	Ω_{A_0}	Ω_{B_0}
RK, SRK, ZJ	0.4274802	0.086640350
PR	0.457235529	0.077796074

La EDE de ZJ contiene dos factores adiciones dependientes de la temperatura, denotados como F_{aj} y F_{bj}, los cuales multiplican los valores usuales de la EDE de RK dependientes de la temperatura. Estos son ajustados para igualar los valores de fugacidad para componentes puros a lo largo de la línea de presión de vapor, y para obtener la correcta densidad del líquido del componente.

4.4 Equilibrio de fases.

El problema consiste en definir las cantidades y composiciones de las fases en equilibrio, usualmente líquido y vapor, dadas la presión, temperatura y la composición global de la mezcla. Un obstáculo intrínseco para resolver este problema es no saber si dos fases se formaran a la presión y temperatura especificadas. La mezcla puede existir como una sola fase o se puede dividir en dos o más fases.

Los algoritmos utilizados para resolver el equilibrio de fases suponen que existe una solución matemática para el problema de dos fases: ya sea una solución dando lugar a composiciones de fase en equilibrio o una solución "trivial". Incluso cuando los resultados parecen tener consistencia física, se requiere realizar una revisión rigurosa de la solución con un análisis de estabilidad de fase**(ANEXO E. Descripción del análisis de estabilidad de fases y algoritmo de solución de Michelsen)**. Alternativamente, definir la estabilidad de fase antes de los cálculos de equilibrio de fases mejora la confiabilidad de los resultados. Matemáticamente, los cálculos de equilibrio para dos fases pueden ser resueltos ya sea satisfaciendo la igualdad de fugacidades de las fases y las restricción del balance de materia con un algoritmo de sustitución sucesiva o Newton-Raphson o minimizando la función de la energía libre de Gibbs de la mezcla. El primer enfoque es el más utilizado exclusivamente porque es fácilmente implementado. El segundo enfoque, tiene la desventaja de que no es claro si tiene alguna ventaja fundamental en lugar del enfoque de igualdad de fugacidades, más simple y directo, al menos para los problemas de dos fases.

Las ecuaciones de restricción para resolver los problemas de equilibrio de dos fases son la igualdad de fugacidades y un balance de materia componente/fase. Asumiendo que todas las demás fuerzas son despreciables(gravedad) el criterio de equilibrio termodinámico es que el potencial químico del componente *i* en la fase 1 es igual al potencial químico del componente *i* en la fase 2; esto se cumple para todos los componentes *i=1, …, N*(y todas las fases). La fugacidad, f_i, es una expresión útil para el potencial químico, μ_i , donde $\mu_i = RT \ln f_i + \lambda_i(T)$, y la restricción del potencial químico puede ser escrita como:

$$f_{Li} = f_{vi},\ i = 1,...,N \quad \text{. . . . . (4.45)}$$

Esta restricción puede ser resuelta numéricamente con el uso de un criterio de convergencia dado, como:

$$\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{f_{Li}}{f_{vi}} - 1 \right)^2 < \varepsilon \quad \text{. . . . . (4.46)}$$

donde ε es una tolerancia de convergencia(e. g. 1 X 10^{-13}). En el **ANEXO E** se puede encontrar el procedimiento de Rachforf-Rice[17] para el cálculo del equilibrio de fases, líquido-vapor y el algoritmo de solución para los problemas de equilibrio de fases, líquido-vapor, con ecuaciones de estado.

4.5 Modelado de la EDE, caracterización de la fracción C_{7+}.

Las propiedades críticas, el factor acéntrico, el peso molecular y los coeficientes de interacción binaria(CIB) de los componentes de la mezcla son requeridos para los cálculos mediante una EDE del comportamiento de fase y volumétrico, que consecuentemente sirven para predecir las propiedades del fluido del yacimiento. Con las técnicas existentes de separación química, usualmente no se puede identificar los cientos o miles de componentes encontrados en el fluido del yacimiento. De manera práctica, este problema se resuelve por medio de una caracterización aproximada de los componentes pesados con métodos experimentales y numéricos. La caracterización de la fracción C_{N+} , C_{7+} generalmente, puede ser agrupada en tres tareas principales:

1. Dividir la fracción C_{N+} en un número de fracciones con composiciones molares conocidas.
2. Definir el peso molecular, la gravedad específica, y el punto de ebullición de cada fracción C_{N+}.
3. Estimar la propiedades críticas y factor acéntrico de cada fracción C_{N+} y los CIB claves dependiendo de la EDE utilizada.

No existe una caracterización única para un fluido dado. Por ejemplo, se requieren distintas propiedades del componente por cada EDE diferente; por lo tanto, el ingeniero debe determinar la calidad de una caracterización dada al evaluar las predicción del comportamiento del fluido del yacimiento contra los datos PVT medidos en el campo.

Dado que la fracción C_{N+} es una mezcla de cientos de componentes parafínicos, nafténicos, aromáticos y otros componentes orgánicos, la fracción C_{N+} no puede ser tratada en sus componentes individuales con una precisión deseada, por lo tanto se debe aproximar la descripción de la fracción C_{N+}.

Existen métodos experimentales disponibles para cuantificar la fracción C_{N+} en fracción discretas. La destilación del punto de ebullición verdadero(TBP, por sus siglas en inglés) provee los datos necesarios para una caracterización de la fracción C_{N+}, incluyendo las cantidades másicas y molares, y los datos de inspección claves para cada fracción(densidad específica, peso molecular y punto de ebullición). La cromatografía de gases es un método experimental menos caro y mas rápido que el TBP. Sin embargo, este análisis solamente

cuantifica la masa de las fracciones de C_N^+; no provee la densidad específica y el punto de ebullición de cada fracción.

Dentro de la industria es típico que el ingeniero se encuentre con la problemática de caracterizar la fracción C_{N+} cuando sólo se conoce el factor de compresibilidad, el peso molecular y la gravedad específica de la fracción C_{N+}. Existen métodos para dividir la fracción C_{N+} en un número arbitrario de subfracciones. La mayoría de estos métodos asumen que la fracción mol decrece exponencialmente como una función del peso molecular y del número de carbonos. Un modelo más general basado en la distribución gamma ha sido usado para sistemas de sistemas de aceite y de Gas y Condensado.

Para realizar los cálculos mediante una EDE, los datos mínimos requeridos son la composición molar por componente *y*, el peso molecular y densidad específica de la fracción más pesada(usualmente C_7^+). Con esta información, una EDE puede prácticamente calcular cualquier propiedad de fase y volumétrica de la fracción C_{N+}:

- Presión de burbuja a una temperatura específica.
- Envolvente de fase presión-temperatura.
- Densidades y compresibilidades del aceite y gas.
- Experimentos de agotamiento de presión PVT.

Se deben proveer todos los datos necesarios para cada componente o subfracciones de la fracción C_N^+ con el fin de definir los parámetros de la ecuación de estado, estos datos son: T_c, p_c, V_c, M_w y ω. Claramente, se requieren correlaciones con la capacidad de generar las propiedades críticas y factores acéntricos con sólo el peso molecular y gravedad específica reportados en los análisis PVT de la fracción C_N^+. En general, cualquier reporte PVT da al menos el peso molecular de la fracción C_{N+}. Dentro de la literatura existen varias correlaciones para estimar las propiedades críticas: Kesler y Lee[18], Cavett[19], Riazi y Duabert[20], Winn[21] o Pedersen[22]. Las correlaciones para el factor acéntrico más utilizadas son: Lee y Kesler[23], Edmister[24], Thomassen[25] y Pedersen[22].

4.5.1 Splitting.

La fracción C_{N+} usualmente parece tener un importancia muy grande dada su relativa fracción mol en la muestra del fluido. En particular, los cálculos de la presión de saturación pueden ser extremadamente sensibles a la fracción mol y a las propiedades de la fracción C_{N+}. Idealmente, se debería realizar una TBP dada la cantidad de información a detalle que provee de la fracción C_{N+}. Sin embargo, este análisis

raramente es llevado a cabo y por lo tanto se requiere de un procedimiento general para describir la distribución de los componentes y propiedades dentro de la fracción C_{N+}.

Tres de las técnicas para el splitting de la fracción C_N^+ en subfracciones o componentes son:

1. Fracción mol constante(FMC).
2. Whitson.
3. Termodinámica Semi-Continua(Modificación a Whitson).

Todas estas técnicas dependen de una función de probabilidad de densidad, FPD(**ANEXO F**. **Descripción de las técnicas para el splitting de la fracción C_{N+}**), para relacionar la fracción mol al peso molecular(Whitson 1983)[26]. Usualmente, de tres a cinco fracciones de C_{N+} deben ser utilizadas. El procedimiento de separación/caracterización de Whitson es recomendado para la EDE de PR. El método de Pedersen, es recomendado para la EDE de SRK, donde cada fracción de C_{N+} tiene la misma fracción mol. Cuando se tiene la información de una prueba de TBP, estos datos deben ser usados directamente, o para definir parámetros en el modelo de separación. Los datos TBP pueden ser usados, por ejemplo, para definir la distribución molar de los parámetros en el modelo de distribución gama, y constantes en la correlación de gravedad específica.

4.5.2 Agrupamiento.

Dado que el número de ecuaciones que se tiene que resolver en los cálculos mediante una EDE, es proporcional al número de componentes en el fluido, es imposible llevar a cabo simulaciones composicionales del yacimiento, en donde esté involucrada la descripción total del fluido, ya que éste contiene cientos de componentes puros. Para resolver esta problemática es práctica común agrupar(*lumping*) o pseudo-agrupar la composición del fluido. En la pseudo-agrupación, los componentes puros del fluidos son agrupados en un número de grupos de componentes, llamados pseudocomponentes. Los pseudocomponentes son tratados como si fueran componentes puros en las simulaciones composicionales subsecuentes.

La pseudo-agrupación llevará a pérdidas en precisión y flexibilidad en los cálculos de la EDE. Todos los procedimientos de pseudo-agrupación existentes pueden ser divididos en dos pasos: la selección de los pseudocomponentes, y el cálculo de las propiedades físicas relevantes necesarias en la EDE(T_c, p_c y factor acéntrico). Joergensen y Stenby[27] llevaron a cabo un estudio donde compararon doce diferentes

procedimientos de *lumping* con el objetivo de formular un grupo de reglas generalizadas para la pseudo-agrupación de los fluidos del yacimiento. Estos doce métodos consisten en tres diferentes grupos de agrupamiento y, cuatro diferentes métodos para el cálculo de las propiedades.

Los tres métodos de agrupamiento son:

1. Igualdad en las fracciones mol.
2. Igualdad en el peso de las fracciones.
3. Reglas de mezclado.

Los métodos 1 y 2 son métodos empíricos, en los cuales los grupos de pseudocomponentes son seleccionados de acuerdo solamente por su tamaño, fracción molar, o peso molecular de la fracción. El tercer método, es teórico, en el cual se trata de agrupar en un grupo a los componentes puros con propiedades físicas similares.

Los métodos para realizar los cálculos de las propiedades son:

1. Promedio molar de las propiedades del componente puro.
2. Promedio ponderado de las propiedades del componente puro.
3. Regla de mezclado de las propiedades de pseudocomponente.
4. Método propuesto por Leibovici.

Los métodos 1 y 2 son métodos basados en promedios, en los cuales las propiedades del pseudocomponente son calculadas como promedios ponderados de las propiedades del componente puro. En el método 3 y 4 se utilizan las reglas de mezclado de la EDE para calcular las propiedades del pseudocomponente. La descripción de los métodos de agrupamiento y de los métodos para el cálculo de las propiedades, así como los resultados del *lumping*, están ampliamente explicadas en el artículo de Joergensen y Stenby[27].

4.6 Ajuste de un modelo basado en una EDE.

La mayoría de las caracterizaciones con una EDE no son totalmente predictivas, dado que hay errores en la presión de saturación comúnmente de $\pm 10\%$, errores en las densidades de $\pm 5\%$, y las composiciones pueden estar muy lejos de su valor real por varios porcientos de moles para componentes claves. Esta falta

de capacidad predictiva por la EDE puede tener origen en la insuficiencia de datos composicionales para las fracciones C_{N+}, propiedades incorrectas de las fracciones C_{N+}, CIB inadecuados, o una composición global incorrecta. Si existen datos PVT disponibles, y estos han sido validados, la caracterización de la EDE puede ser modificada para mejorar las predicciones de los datos medidos. Tanto los ajustes manuales de los parámetros de la EDE como de los CIB o las propiedades críticas del C_{N+} pueden ser usados con este fin, sin embargo este tipo de enfoque es muy tardado(y a menudo frustrante). En cambio, el uso de una regresión no lineal puede ser usada matemáticamente para minimizar la diferencia en las predicciones de la EDE con los datos PVT medidos. Un punto crítico en el procedimiento de ajuste de la EDE es darle el peso apropiado a los datos individuales(y tipos de datos) basados en la importancia de éstos en el comportamiento del yacimiento y del pozo.

La caracterización de la EDE puede ser mejorada en un número dado de maneras. Primero, sin embargo, los datos experimentales y las composiciones de los fluidos deben ser validados en consistencia. Si los datos PVT parecen ser consistentes y las composiciones de los fluidos representativos del fluido que fue analizado en el laboratorio, es necesario modificar los parámetros en la EDE para mejorar la caracterización del fluido. En la literatura existen métodos para modificar la EDE cúbica a datos PVT experimentales[73, 78, 83-87]. La mayoría de estos métodos modifican las propiedades de las fracciones del C_{N+}(*Tc, pc,* ω, o los constantes que directamente multiplican en la EDE Ω_a y Ω_b) y los CIB entre el metano y las fracciones C_N^+.

El enfoque tradicional de ajuste de una EDE recae en determinar cuáles parámetros están en menor grado bien definidos. Los parámetros que no son correctamente conocidos son candidatos para realizar el ajuste: propiedades críticas de la fracción C_{N+}, CIB y los coeficientes Ω_a y Ω_b .

Tanto las propiedades críticas como el factor acéntrico para componentes puros, particularmente los no hidrocarburos y los hidrocarburos ligeros, son bien conocidas. Mientras que las propiedades críticas de la fracción C_{N+} tienen cierta incertidumbre de ser el valor correcto. La fracción C_{N+} es una mezcla de diferentes hidrocarburos y usualmente las propiedades son determinadas por correlaciones basadas en el peso molecular y densidad específica de la fracción C_{N+}. Consecuentemente las propiedades críticas son igual de buenas que el método de caracterización que las generó.

Los CIB son introducidos en la EDE para tomar en cuenta las fuerzas polares en las interacciones entre los componentes. Esto significa que para interacciones no polares, tales como aquellas entre los hidrocarburos, los interacciones binarias son cercanas a cero. Existen muchos CIB, generalmente no hay suficientes datos PVT para justificar el ajuste de todos ellos. El exceso de ajuste, es decir ajustar los datos más cerca que lo justificado para poner en sintonía los resultados de la EdE con los datos medidos en el campo, puede llevar a un modelo del fluido que no es físicamente válido fuera del rango de los datos que han estado siendo

ajustados. En el simulador del yacimiento se modelan composiciones fuera de los datos PVT observados en el yacimiento, es decir, ajustando los CIB de forma excesiva, puede llevar a problemas serios de convergencia. Las EDE usan el factor acéntrico para considerar las desviaciones ligeras en la forma de las moléculas, la suposición es que todas las moléculas son esféricas. Los CIB entre los componentes hidrocarburos ligeros y pesados pueden ser usados para compensar la no esfericidad de las moléculas de los hidrocarburos pesados.

Los valores de los coeficientes Ω_a y Ω_b están basados en las siguientes suposiciones: (1) La isoterma crítica de un componente tiene una pendiente igual a cero y un punto de inflexión en el punto crítico(el componente es puro). (2) La determinación llevada a cabo, para un número limitado de componentes puros disponibles, puede ser extrapolada a todos los componentes pesados y ligeros. (3) Los valores fueron válidos para la densidad del componente puro y para la presión de vapor debajo de la temperatura crítica. En el desarrollo de su EDE, Tarek Ahmed explica por qué estas suposiciones son violadas en varios modelos de fluidos[35]: (1) Los pseudo-componentes y la fracción C_{N+} no son componentes puros, por lo que la suposición 1 es violada. (2) Los hidrocarburos pesados y los componentes ligeros pueden que no tengan los mismos valores de Ω_a y Ω_b , que los componentes puros analizados para su obtención, específicamente, la suposición 2 puede no ser verdadera. Los componentes ligeros, como el metano y el nitrógeno están muy por arriba de sus puntos críticos a temperaturas típicamente encontradas en estudios PVT, la suposición 3 no aplica para estos componentes. Las suposiciones bajo las cuales las constantes Ω_a y Ω_b fueron determinadas no aplican para componentes ligeros, pseudocomponentes y la fracción C_{N+}, por lo que son candidatos para realizar la regresión.

Algunos métodos usan una regresión no lineal para modificar los parámetros automáticamente[28-30]. Otros han intentado simplemente hacer ajustes manuales a los parámetros de la EDE a través de un enfoque de prueba y error[31-33]. El enfoque actual es automatizando el proceso de modificación de la EDE con una regresión no lineal, incluyendo grandes cantidades de datos PVT medidos y composicionales[34].
Coats y Smart[28] recomiendan 5 modificaciones estándar a la EDE:

1. $\Omega_a \; y \; \Omega_b$ del metano.
2. $\Omega_a \; y \; \Omega_b$ de la fracción más pesada del C_{N+}.
3. El CIB entre el metano y la fracción más pesada del C_{N+}.

Otros parámetros adicionales(Ω_a y Ω_b y CIB de los componentes no hidrocarburos) son usados para sistemas con cantidades significantes de componentes no hidrocarburos. El enfoque de Coats y Smart difiere

de otros métodos en que ellos no usan la traslación de volumen. Como resultado de esto, se deben realizar correcciones significativas a las constantes Ω_a y Ω_b del metano. Usando este método en la EDE de PR típicamente resultan en multiplicandos de las constantes Ω_a y Ω_b de la EDE dentro de un rango de 1.2 a 1.5 para el metano y entre 0.6 a 0.8 para la fracción más pesada del C_{7+}; el CIB entre el metano/ C_{7+} varía entre 0 a 0.3. Las correcciones a las constantes Ω_a y Ω_b pueden ser interpretadas como modificaciones a las propiedades críticas.

Con una EDE cúbica de dos constante con la traslación de volumen, las modificaciones a los parámetros de la EDE son típicamente sólo del 5 al 10% comparados con las 30-40% modificaciones requeridas con el enfoque de Coats y Smart sin la traslación de volumen. Esto se explica dado que las predicciones iniciales son mucho mejores con la traslación de volumen, por lo tanto requiriendo menos modificaciones para alcanzar la misma calidad en el ajuste de los datos medidos.

Las mismas modificaciones estándar propuestas por Coats y Smart pueden ser utilizadas en una EDE que usa la traslación de volumen. Sin embargo, el resultado es usualmente que las correcciones del metano de Ω_a y Ω_b permanecen cercadas a 1.0 y las correcciones de Ω_a y Ω_b de la fracción más pesada está dentro de un rango de 0.9 y 1.1. Por lo tanto, es mejor dejar las correcciones de Ω_a y Ω_b del metano y centrarse en las correcciones de Ω_a y Ω_b para la fracción C_{N+}, y en las correcciones de Ω_a y Ω_b de la fracción más cercana a la C_{N+}. Finalmente, un uso alternativo del uso de las correcciones de Ω_a y Ω_b es modificar directamente T_c y p_c(no es recomendable modificar el factor acéntrico). La sensibilidad de minimizar el problema a T_c y p_c es probablemente menor a minimizarlo a Ω_a y Ω_b .

No existen reglas establecidas para realizar la regresión de un modelo de EDE para ajustar a los datos medidos en el laboratorio. De lo expuesto en el subtema anterior el modelo de Coats y Smart esta limitado en la elegibilidad de las variables de regresión a las constantes Ω_a y Ω_b y a los CIB. Otra limitación de su modelo es el uso de las dos constantes estándares de la EDE. Se sabe que una EDE de dos parámetros tiene un error en la predicción de las propiedades del líquido de hasta el 10%. Por lo tanto, para obtener ajustes a la presión de saturación y a las densidades se vuelve necesario cambiar las propiedades de componentes bien definidos como $\Omega_a(C_1)$ y $\Omega_b(C_2)$. Este problema puede ser evitado con el uso de una EDE de tres parámetros, sea PR o SRK, que permite hacer del parámetro de traslación de volumen una posible variable de regresión. Adicionalmente, en lugar de variar solo los valores Ω_a y Ω_b , es posible cambiar las temperatura y presión críticas.

Aunque los datos experimentales estén validados o se haya realizado un ajuste para garantizar la consistencia de dichos datos, comúnmente encontraremos que las predicciones realizadas por la EDE difieren de los datos medidos. La mayor parte de este error puede estar asociado con la descripción incompleta del fluido, propiamente la falla en la caracterización completa de la fracción C_{N+}, aunque alguna parte del error puede asociarse con las deficiencias de la EDE cúbica.

Claramente, la fracción C_{N+}, con los cientos o miles de componentes puros que la forman, no puede ser representada por solo un componente sin algunas modificaciones. Incluso entonces, sólo para representar la fracción C_{N+} de un fluido de un yacimiento de Gas y Condensado, que puede ser del 5-20 %mol del fluido, por un solo componente la regresión de las propiedades puede ser insuficiente para describir el proceso.
En los reporte de la prueba de AVC el peso mol y la gravedad específica de la fracción C_{N+} del gas producido es medida y reportada. En este caso se puede notar que la fracción C_{N+} se vuelve más ligera de lo que uno pudiera esperar. Por lo tanto claramente no es adecuado representar la fracción C_{N+} por un solo componente y uno debería considerar realizar un Split en dos o tres pseudocomponentes. Las propiedades de la fracción C_{N+}, o de sus pseudocomponentes si se realizo un *Split* son obvios candidatos para regresión. Sin embargo, se debe evitar hacer la regresión de las propiedades de un componente con una fracción mol menor a 1%. Esto se puede evitar agrupando dos o más componentes que pueden ser tratados como un solo pseudo-componente. Finalmente se recomienda utilizar el mínimo de variables.

4.7 Procedimiento de regresión.

El procedimiento siguiente tratará de explicar generalmente los pasos o consideraciones que se deben realizar cuando se quiere ajustar una EDE a los datos experimentales:

1. Siempre se debe elegir una EDE de tres parámetros. Los tres grados de libertad extras permiten la posibilidad de ajustar la presión de saturación usando las propiedades críticas, etc., e independientemente ajustar a la densidad del líquido o al factor *Z* del gas usando la traslación de volumen.

2. Considere hacer el *Split* de la fracción C_{N+} para Gas y Condensados. De los algoritmos disponibles actualmente para realizar el *Split*, el mejor parece ser el método modificado de Whitson. El uso de este modelo permite el uso de los parámetros especiales de regresión: muestra por muestra el peso molecular de la fracción C_{N+}, el parámetro de asimetría de la función de densidad de probabilidad y la

distribución en general.

3. Existe evidencia que sugiere que el ajuste de uno o dos CIB puede ser muy poco confiable. En lugar de esto, el uso de los CIB dados por Cheuh-Prausnitz, usando las opciones de cambio apropiadas, y después realizando la regresión al coeficiente multiplicador *A* para ajustar los CIB.

4. Como una alternativa al punto anterior, se puede considerar otras propiedades. Si el método modificado de Whitson ha sido utilizado, se puede considerar el peso molecular y el parámetro de asimetría o la caracterización global de la fracción C_{N+}. Estas técnicas pueden tener la ventaja de preservar la monotonía de todas las variables claves de la EDE, temperaturas y presiones críticas, y factores acéntricos. Si se eligen las propiedades críticas o los factores acéntricos, se debe empezar con sólo aquellos de la fracción C_{N+}, o de los pseudocomponentes de la fracción C_{N+}. Es recomendable no considerar cambiar las propiedades asociadas con los C_1, C_2, … Sin embargo, si se tiene un porcentaje significante molar de inorgánicos en el fluido o éstos han sido inyectados en el fluido, puede ser apropiado ajustar el conjunto de CIB de inorgánicos-hidrocarburos.

5. Los volúmenes críticos o factores *Z* sólo son necesarios para los cálculos de la viscosidad del fluido.

6. Para componentes caracterizados de preferencia se usará el peso molecular de estos componentes.

Referencias Capítulo 4.

1. Reid, R.C., Prausnitz, J.M., and Polling, B.E.: *The Properties of Gases and Liquids*, fourth edition, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York City (1987).
2. Van der Waals, J.D.: *Continuity of the Gaseous and Liquid State of Mat- ter* (1873).
3. Redlich, O. and Kwong, J.N.S.: "On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions," *Chem. Rev.* (1949) 44, 233.
4. Peng, D.Y. and Robinson, D.B.: "A New-Constant Equation of State," *Ind. & Eng. Chem.* (1976) 15, No. 1, 59.
5. Martin, J.J.: "Cubic Equations of State—Which?," *Ind. & Eng. Chem.* (1979) 18, No. 2, 81.
6. Abbott, M.M.: "Cubic Equations of State: An Interpretive Review," *Equations of State in Engineering and Research,* K.C. Chao and R.L. Robinson Jr. (eds.), Advances in Chemistry Series, Amer. Chemical Soc., Washington, DC (1978) 182, 47–97.
7. Yarborough, L.: "Application of a Generalized Equation of State to Pe- troleum Reservoir Fluids," *Equations of State in Engineering and Re- search,* K.C. Chao and R.L. Robinson Jr. (eds.), Advances in Chemistry Series, Amer. Chemical Soc., Washington, DC (1978) 182, 386–439.
8. Soave, G.: "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," *Chem. Eng. Sci.* (1972) 27, No. 6, 1197.
9. Zudkevitch, D. and Joffe, J.: "Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium with the Redlich-Kwong Equation of State," AIChE J.(1970) 16, 112.
10. Peneloux, A., Rauzy, E., and Freze, R.: "A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes," Fluid Phase Equilibria (1982) 8, 7.
11. Martin, J.J. and Hou, Y.C.: AIChE J. (1955) 1, 142.
12. Michelsen, M.L.: "The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-Split Calculation," Fluid Phase Equilibria (1982) 9, 21.
13. Pitzer, K.S. *et al.:* "The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids, II. Compressibility Factor, Vapor Pressure, and Entropy of Vaporization," *J. Amer. Chem. Soc.* (1955) 77, No. 13, 3433.
14. Joffe, J., Schroeder, G.M., and Zudkevitch, D.: "Vapor-Liquid Equilibria with the Redlich-Kwong Equation of State," AIChE J. (May 1970) 496.
15. Jhaveri, B.S. and Youngren, G.K.: "Three-Parameter Modification of the Peng-Robinson Equation of State To Improve Volumetric Predic- tions," *SPERE* (August 1988) 1033.
16. Coats, H. : "Simulation of Gas Condensate Reservoir Performance", SPE 10512, 1982.
17. Rachford, H.H. and Rice, J.D.: "Procedure for Use of Electrical Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium," JPT (October 1952) 19; Trans., AIME, 195.
18. Kesler, M.G. and Lee, B.I.: "Improve Predictions of Enthalpy of Fractions", Hydro. Proc. (March 1976) 55, 153.

19. Cavett, R.H.: “Physical Data for Distillation Calculations-Vapor-Liquid Equilibria,” Proc., 27th API Meeting, San Francisco (1962) 351.
20. Riazi, M.R. and Daubert, T.E.: “Simplify Property Predictions,” Hydro. Proc. (March 1980) 115.
21. Winn F.W. “Physical Properties by Monogram”, Pet. Refiner 36 , Page 157-159, (1957).
22. Pedersen K.S., Thomassen P, and Fredenslund Aa “Characterisation of Gas Condensate Mixtures”, Adv. Thermodynamics 1 , Page 137, (1989b).
23. Lee, B.I., and Kesler, M.G. “Improved Vapor Pressure Predictions”, Hydro. Proc. Page 163-167. July (1980).
24. Edmister, W.C.: “Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Part 4: Compressibility Factors and Equations of State,” Pet. Ref. (April 1958) 37, 173.
25. Pedersen, K.S., Fredenslund, Aa., and Thomassen, P.“Properties of Oils and Natural Gases”, Gulf Publishing Company, Houston , (1989).
26. Whitson, C.H. “Topics on: Phase Behaviour and Flow of Petroleum Reservoir Fluids”,Ph.D. Thesis, The University of Trondheim, Norwegian Institute of Technology, Department of Petroleum and Chemical Engineering, August, (1983).
27. Joergensen, M. And Stenby, E.H “Optimisation of pseudo-component selection for compositional studies of reservoir fluids”,SPE 30789, 70th Annual SPE Technical conference & exhibition. Dallas TX , (1995).
28. Coats, K.H. and Smart, G.T.: “Application of a Regression-Based EOS PVT Program to Laboratory Data,” SPERE (May 1986) 277.
29. Agarwal, R., Li, Y.K., and Nghiem, L.X.: “A Regression Technique With Dynamic-Parameter Selection for Phase Behavior Matching,” SPERE (February 1990) 115.
30. Søreide, I.: “Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids From a Cubic Equation of State,” Dr.Ing. dissertion, Norwegian Inst. of Technology, Trondheim, Norway (1989).
31. Whitson, C.H.: “Effect of C7" Properties on Equation-of-State Predictions,” SPEJ (December 1984) 685; Trans., AIME, 277.
32. Pedersen, K.S., Thomassen, P., and Fredenslund, A.: “On the Dangers of Tuning Equation of State Parameters,” paper SPE 14487 available from SPE, Richardson, Texas (1985).
33. Turek, E.A. et al.: “Phase Equilibria in CO2-Multicomponent Hydrocarbon Systems: Experimental Data and an Improved Prediction Technique,” SPEJ (June 1984) 308.
34. Zick, A.A.: “A Combined Condensing/Vaporizing Mechanism in the Displacement of Oil by Enriched Gases,” paper SPE 15493 presented at the 1986 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, 5–8 October.
35. Ahmed, T.: “A Practical Equation of State”, SPE 18532-PA, 1991.

Capítulo 5. Gradiente Composicional.

Dados los nuevos descubrimientos de yacimientos petroleros con altas temperaturas y presiones, los fluidos en dichos yacimientos están cercanos a sus condiciones críticas y exhiben variaciones composicionales significativas con la profundidad.

La composición del fluido del yacimiento puede variar en función de la profundidad debido a la gravedad y gradientes de temperatura. El modelo más simple supone condiciones isotérmicas a lo largo del yacimiento, con una variación composicional resultante descrita por los siguientes cambios en las propiedades al incrementar la profundidad: Incremento de la fracción mol del C_{7^+} y propiedades del C_{7^+} más pesadas, decremento de la fracción molar del C_1(y RGA), incremento del punto de rocío, y decremento del punto de burbuja. Incluir un gradiente de temperatura además de la gravedad resulta en diferentes variaciones de la composición y de las propiedades del fluido con la profundidad comparados con el modelo isotérmico. La difusión térmica consistentemente contrarresta la gravedad en yacimientos de Gas y Condensado, por lo tanto reduciendo los gradientes composicionales. Para yacimientos de Aceite, la difusión térmica puede tanto contrarrestar o mejorar la segregación gravitacional, dependiendo de la magnitud y signo de la relación de difusión térmica(Efecto de Soret).

El objetivo de este capítulo es desarrollar la caracterización del fluido en yacimientos que exhiben gradiente composicional mediante una ecuación de estado(Peng-Robinson), considerando al yacimiento como una estructura isotérmica. Además se hace la revisión de la teoría y modelos propuestos que consideran la gravedad y el gradiente térmico usados para cuantificar el potencial efecto de la difusión térmica en los gradientes composicionales.

Establecer el gradiente composicional es importante en el cálculo de los volúmenes originales totales in-situ, reservas, predicción del contacto gas-aceite, diseño de las instalaciones superficiales de producción, estimación de la comunicación de fluidos verticalmente y arealmente, diseño de procesos de inyección de gas y agua(variación de la relación de movilidad con la profundidad), diseño de procesos de inyección de gas miscible(variación de las condiciones de miscibilidad con la profundidad), la inicialización de simuladores del yacimiento, ubicación de pozos y la consideración de alternativas de producción. Estos factores pueden afectar significativamente las estrategias de desarrollo del campo desde un punto de vista económico.

5.1 Revisión a la literatura.

La formulación para calcular la variación composicional bajo el efecto de la fuerza de gravedad para un sistema isotérmico en primer lugar fue dado por Gibbs. La condición de equilibrio es satisfecha cumpliendo la igualdad:

$$\mu_i\left(p^0, z^0, T\right) = \mu_i\left(p, z, T\right) + M_i g\left(h - h^0\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5.1)$$

donde μ_i es el potencial químico del componente *i*, z^0 es una mezcla homogénea(una sola fase) a la presión p^0 a una profundidad de referencia h^0, *p* es la presión y *z* es la composición de la mezcla a la profundidad *h*. El sistema está a temperatura constante $\left(dT / dh = 0\right)$.

Muskat[1] dio soluciones exactas a la Ecuación 5.1 utilizando una ecuación de estado simplificada(mezcla ideal) y para casos donde los volúmenes molares de todos los componentes son iguales. Los ejemplos numéricos basados en esta EDE simplificada llevaron a la conclusión errónea de que la gravedad tiene un efecto insignificante en la variación composicional en yacimientos petroleros.

Sage y Lacey[2] evaluaron la ecuación 5.1 usando un modelo de EDE más realista. Los autores dieron ejemplos mostrando variaciones de composición significantes con la profundidad para mezclas de hidrocarburos. Además, hicieron la observación clave de que sistemas en la vecindad de su condición crítica presentan variaciones composicionales significativas.

De 1938 a 1980 la literatura especializada aparentemente evitó la publicación de artículos referentes al cálculo de gradientes composicionales. Sin embargo, se tienen varias referencias durante este periodo de yacimientos que exhiben variación composicional. Dichas referencias son citadas por Shulte[3].

Shulte fue el primero en resolver la Ecuación 1 usando una EDE cúbica. En su artículo ilustra que las variaciones composicionales pueden ser resultado de la segregación gravitacional en los yacimientos petroleros. Por otra parte expone ejemplos donde muestra los efectos del tipo de aceite(contenido aromático) y de los coeficientes de interacción binaria(usados en las reglas de mezclado de la EDE) en el cálculo de los gradientes composicionales. De su artículo se pueden resaltar los siguientes aspectos: Mientras más grande sea la fracción de aromáticos en la mezcla de hidrocarburos, mayor será la variación composicional, la ocurrencia de miscibilidad natural es consecuencia del cambio gradual de la composición dentro de la columna sin contacto gas-aceite, CGA(el yacimiento contiene una columna de aceite y una

columna de gas pero no existe discontinuidad en la composición), la condición de equilibrio termodinámico es equivalente al requerimiento de que para cada componente en el sistema la suma del potencial químico y el potencial gravitacional debe ser constante a lo largo de la columna, lo que lleva a un arreglo de ecuaciones no lineales.

En 1980 se reportaron gradientes composicionales significativos en el campo Brent, en el Mar del Norte[3,4]. En la formación Brent del campo Brent se observó un gradiente composicional, con la transición de gas a aceite ocurriendo a través de un CGA saturado, la presión de rocío del gas y la presión de burbuja del aceite dentro del yacimiento es igual a la presión del yacimiento a una profundidad, **Figura 5.1**. Este artículo además describe la transición inusual de gas a aceite en la ausencia de un CGA saturado. La transición ocurre a una profundidad donde el fluido del yacimiento es una mezcla crítica, con una temperatura crítica igual a la temperatura del yacimiento y una presión crítica menor a la presión del yacimiento, **Figura 5.2**.

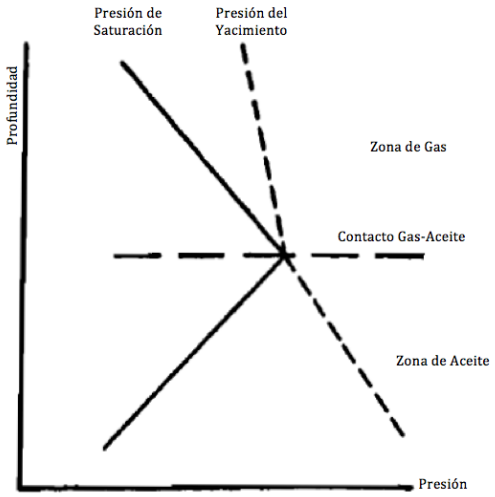


Fig. 5.1 – Yacimiento con contacto gas-aceite saturado.



Fig. 5.2 – Yacimiento con contacto gas-aceite bajosaturado.

Holt, Lindeberg y Ratje[5] presentaron en 1983 una formulación del problema del gradiente composicional incluyendo difusión térmica, para sistemas binarios. En los años de 1984 y 1985 se presentaron varias publicaciones referentes al gradiente composicional, la mayoría de estos eran casos de campos[6-10].

Hirschberg[6] se enfoca en la influencia de los asfáltenos en el gradiente composicional. En su artículo usa un modelo simplificado para dos componentes, con un competente representando a los asfaltenos y el otro representando al aceite restante sin asfáltenos. La observación que hace el autor es que el gradiente composicional en aceites pesados puede estar fuertemente influenciado por la cantidad y las propiedades

de los asfaltenos presentes en la mezcla. Se sobreentiende que la precisa estimación cuantitativa del gradiente composicional debido a los asfaltenos es extremadamente difícil, por la fuerte dependencia de los resultados calculados en las propiedades físicas del aceite y de los asfaltenos.

Riemens, Schulte y de Jong[7] presentan una interesante evaluación del gradiente composicional en el Campo Birba, en Omán. Se demuestra, basados en cálculos de Equilibrio Gravitatorio/Químico(EGQ) para un sistema isotérmico y en datos PVT medidos en el campo, la existencia de un gradiente composicional significativo. La predicción de la variación de la composición del fluido y de las propiedades en el yacimiento se puede hacer suponiendo que los fluidos se encuentran en equilibrio termodinámico en un campo gravitatorio. Esta suposición implica que además del equilibrio composicional y mecánico, la temperatura se toma como constante a lo largo del yacimiento. En general, las diferencias de temperatura en el yacimiento son pequeñas respecto a la temperatura absoluta del yacimiento, por lo que se puede asumir que un modelo de equilibrio podrá describir adecuadamente el gradiente composicional. En su artículo los autores hacen la observación de que las propiedades de los fluidos a distintas profundidades se pueden realizar con la ayuda de un modelo de comportamiento de fase, además de que al evaluar la estabilidad de la solución, se puede determinar si existe y dónde dentro de la columna de hidrocarburos está la transición de fase. Los autores evalúan la posibilidad de la inyección de gas en la zona de aceite bajosaturado donde se puede desarrollar miscibilidad múltiple.

Montel y Gouel[8] sugieren un algoritmo para resolver el problema de EGQ para un sistema isotérmico. El procedimiento es tan sólo una aproximación porque consiste en calcular la presión usando un término incremental hidrostático en lugar de resolver la presión directamente. El método propuesto sólo toma en consideración el efecto gravitacional, el método permite calcular el comportamiento de fase del fluido en cualquier punto de la columna de hidrocarburos, suponiendo que se está en un estado estacionario. El algoritmo propuesto es un cálculo iterativo basado en las fugacidades de cada componente a diferentes profundidades; conociendo la presión, temperatura y composición global a una profundidad de referencia se puede predecir el gradiente composicional, el contacto gas-aceite e incluso el cambio de estado físico respecto a la profundidad. Los autores discuten el efecto de la caracterización del fluido en el cálculo del gradiente composicional, y el efecto de la temperatura y presión del yacimiento. Finalmente, sugieren que incluir la difusión térmica mejorará la confiabilidad de los gradientes composicionales calculados.

Creek y Schrader[9] reportaron datos que indicaron la variación composicional en el Campo East Painter. Presentaron resultados donde comparaban los datos medidos en el campo con los resultados obtenidos mediante un modelo EGQ isotérmico para el cálculo del gradiente composicional. Los autores reportan la dificultad para ajustar la presión de saturación y el gradiente composicional con los datos reales.

Finalmente, indican que la mayoría de los yacimientos a lo largo del campo cuentan con distintos grados de variación composicional.

Metcalfe, Vogel y Morris[10] reportaron la variación de la composición y de las propiedades físicas del fluido del yacimiento medidos en el Campo Anschutz Ranch East, en EUA. Estos autores utilizaron un modelo basado en una EdE para caracterizar el comportamiento PVT del rango total de los fluidos muestreados del yacimiento. Sin embargo, en lugar de calcular la variación composicional tomando en cuenta el EGQ y la caracterización con la EDE desarrollada, correlacionaron la variación composicional gráficamente con los datos medidos en el campo. Los autores concluyen que el método de correlacionar la composición y las propiedades de la fracción C_{7^+} contra la profundidad provee un enfoque ingenieril práctico para estimar las propiedades de los fluidos en una columna de hidrocarburos con espesor considerable.

Belery y Silva[11] presentaron una formulación para describir los efectos combinados de la gravedad y la difusión térmica para un sistema donde no existe flujo neto de masa. Después de revisar varios enfoques para el tratamiento de la difusión térmica, seleccionaron el método de Dougherty y Drickamer[12]. Belery y Silva extendieron esta formulación(originalmente válida sólo para sistemas binarios) para sistemas multicomponente. Los autores presentaron un caso de campo usando una caracterización con una EdE y datos medidos del gradiente composicional del Campo Ekofisk(Mar del Norte) para ilustrar el modelo gravitatorio/térmico. Dado que los gradientes PVT medidos eran dispersos(probablemente debido a problemas de muestreo), la comparación no fue cuantitativamente precisa(con o sin difusión térmica). Sin embargo, las cálculos mostraron cuantitativamente el efecto de la difusión térmica, además de que fueron los primeros en reportan dichos cálculos para sistemas multicomponente.

Whaeton[13] presenta un modelo isotérmico para el cálculo del EGQ incluyendo la presión capilar. La adición de fuerzas capilares aparentemente estaba justificada por el esfuerzo de asistir en la inicialización de los simuladores de yacimientos; dado que éstos utilizan las curvas de presión capilar para inicializar la distribución discreta de la saturación y de la presión verticalmente dentro del yacimiento. Los resultados de los cálculos de los ejemplos presentados por Wheaton sugieren que ignorar las variaciones composicionales en yacimientos de Gas y Condensado pueden resultan un errores potencialmente grandes en la estimación de los volúmenes en el yacimiento. Obviamente estos resultados son primariamente una consecuencia de ignorar la variación composicional debido al EGQ. Cabe señalar que cuantitativamente se obtienen resultados similares con la inclusión o no de las presiones capilares, para el cálculo del gradiente composicional.

Chaback[14] en sus comentarios al artículo de Wheaton, hace la observación de que los efectos no isotérmicos pueden ser del mismo orden de magnitud que los efectos gravitatorios. También, hace la observación de que un sistema no isotérmico nunca alcanzará equilibrio(cero flujo de energía), aunque sí se alcanza, en estado estacionario, un flujo neto cero de masa.

Montel[15] presenta un análisis del gradiente composicional, incluyendo comentarios acerca de la inclusión de la difusión térmica en los modelos para el cálculo. Además provee una ecuación para calcular el número de Rayleigh-Darcy, el cual es utilizado para indicar si un sistema fluido/roca presentará convección(inestabilidad mecánica).

Pavel[16] da un discusión extensa y un tratamiento matemático formal para el gradiente composicional, incluyendo a la gravedad, efectos térmicos y fuerzas capilares. El tratamiento propuesto lleva a expresiones complicadas que, en poco casos, son resueltos para condiciones simples(EDE idealizada y sistemas binarios). El autor no provee ejemplos para mezclas multicomponente usando un modelo termodinámico realista.

Faissat et al.[17] muestran una revisión teórica de las formulaciones del equilibrio incluyendo gravedad y difusión térmica. La mayoría de las formulaciones son mencionadas en el artículo de Belery y Silva, mientras que Faissat et al. formalizan el término de difusión térmica en una forma genérica.

Whitson y Belery[18] describen métodos para calcular la variación vertical de la composición causada por la gravedad y gradientes térmicos, utilizando modelos termodinámicos basados en EdE. Los autores proveen ejemplos de gradientes composicionales calculados para un rango de yacimientos que van desde aceites negros a aceites cerca del punto crítico, como resultado de estas variaciones composicionales, otras propiedades físicas podrán variar en función de la profundidad(presión de saturación, **Figura 5.3** a **Figura 5.5**, densidad del fluido, peso molecular de la mezcla o RGA). Además proveen un algoritmo numérico para resolver el problema del EGQ isotérmico, el cual es una adaptación del método propuesto por Michelsen[19] para el cálculo de la presión de saturación, donde discuten el problema de falsas soluciones (inestables), y la necesidad subsecuente de realizar un análisis de estabilidad de fase para identificar si la solución es falsa. Por otra parte, basados en el modelo propuesto por Belery y da Silva[11], realizan el cálculo del gradiente composicional considerando tanto la gravedad como el gradiente térmico del yacimiento; de los ejemplos mostrados por los autores, se puede concluir que la difusión térmica puede tener un efecto marcado en el gradiente composicional, con la posibilidad de mejorar, reducir, o eliminar completamente el gradiente causado por la gravedad. Finalmente, los autores dan guías para cuándo realizar los cálculos del gradiente composicional, y cómo desarrollar la caracterización del fluido utilizando una EDE para yacimientos que exhiben variación composicional.

Høier y Whitson[20] realizaron el análisis de la variación de las condiciones de presión y enriquecimiento de la mezcla de hidrocarburos para yacimientos que exhiben gradientes composicionales con la profundidad debido al EGQ, utilizando una EDE para procesos de desplazamiento miscible. Los autores concluyen que la variación de la miscibilidad con la profundidad debido a los gradientes composicionales puede ser significativa, la cual depende fuertemente del mecanismo de desarrollo de la miscibilidad(vaporización o condensación/vaporización).

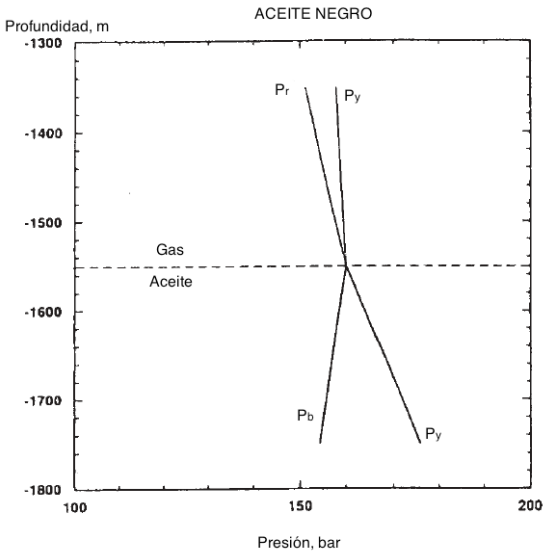


Fig. 5.3 – Variación de la presión de saturación para un Aceite Negro.

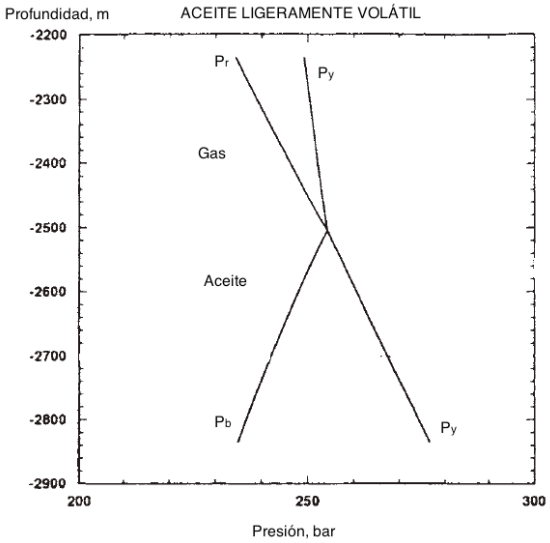


Fig. 5.4 – Variación de la presión de saturación para un Aceite Ligeramente Volátil.

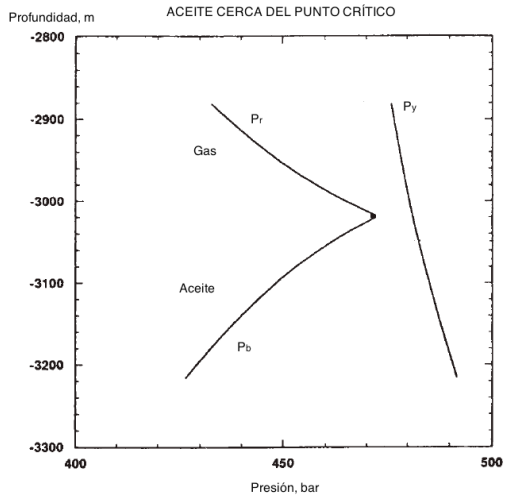


Fig. 5.5 – Variación de la presión de saturación para un Aceite cerca del Punto Crítico.

Ghorayeb, Anraku y Firoozabadi[21] realizaron la interpretación de la inusual distribución del fluido y el comportamiento de la RGA en el Campo Naturalmente Fracturado Yufutsu, **Figura 5.6**. Este yacimiento de Gas y Condensado mostraba una tendencia decreciente de la RGA producida y, de acuerdo a datos medidos en algunos pozos, la riqueza del gas decrece con la profundidad; es decir, los metanos incrementan mientras que la fracción C_{7^+} disminuye con la profundidad, **Figura 5.7**. Los autores parten del estudio realizado por Ghorayeb y Firoozabadi[22], los cuales consideraron el efecto de difusión(molecular, de presión y térmica) y la convección en la variación composicional en mezclas multicomponente en una sola fase; con lo cual demostraron que el efecto de convección en la variación composicional depende de la permeabilidad y de los parámetros termodinámicos de la mezcla. En la Ref. 22 también se presenta un modelo para estudiar la variación composicional en columnas de hidrocarburos de dos fases dónde no existe un CGA definido(el gradiente composicional y de presión contra la profundidad son continuos cuando la mezcla del fluido cambia del punto de burbuja al punto de rocío). En muchos yacimientos, la columna de hidrocarburos consiste en intervalos de gas y líquido separados por un CGA definido; el gradiente de composición y de presión son discontinuos en el CGA, provocando problemas de convergencia en los modelos. Los autores de la Ref.21 encontraron que no existía estudios enfocados a definir la variación composicional para un sistema de dos fases en condiciones no isotérmicas, por lo que formulan un modelo no isotérmico de dos fases para calcular la variación composicional, además de definir el modelo numérico para compensar los problemas de convergencia cuando se cruza el CGA. Los resultados obtenidos con el modelo propuesto están en concordancia con los datos medidos en el campo, el metano se segrega en la base del yacimiento mientras que la fracción pesada C_{7^+} se concentra en la cima; la densidad decrece, consecuentemente con la profundidad. Los autores concluyen que la difusión térmica afecta significativamente la distribución del fluido en el yacimiento con la consecuencia directa de disminuir la RGA producida.

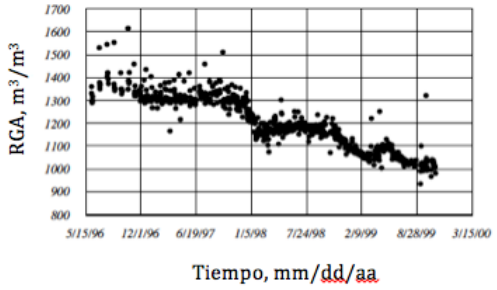


Fig. 5.6 – Datos de RGA medidos para el Campo Yufutsu.

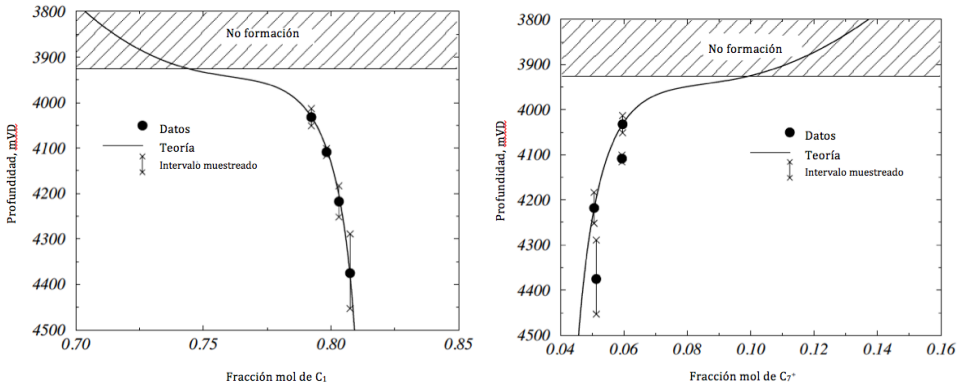


Fig. 5.7 – Variación inusual de las fracciones molares del C_1 y fracción C_{7+}.

Høier y Whitson[23] cuantificaron la variación potencial en la composición en las propiedades PVT con la profundidad debido a fuerzas de gravedad, químicas y térmicas, en un rango amplio de fluidos de yacimientos; utilizando todos los modelos de difusión térmica publicados conocidos, a esa fecha, para problemas no isotérmicos; con la suposición fundamental de flujo cero de masa de componente definiendo la condición estacionaria. Los autores muestran cuantitativamente las diferencias entre los distintos modelos para distintos fluidos de yacimientos. Además, discuten los algoritmos de solución y los problemas de estabilidad numérica para dichos modelos los cuáles requieren discretización numérica, a diferencia de la solución analítica exacta para el modelo de gradiente isotérmico. Los autores concluyen que la difusión térmica contrarresta la gravedad, resultando en gradientes composicionales con la profundidad menores a los predichos por el modelo isotérmico. Finalmente se dan guías para el correcto uso de los datos medidos en el campo para definir la distribución inicial del fluido en el yacimiento, y cómo los modelos de gradiente simples pueden ser usados para ajustar los datos de campo, así como las tendencias de extrapolación de la composición para profundidades dónde no se tienen muestras disponibles.

Jaramillo y Barrufet[24] proveen guías y procedimientos para evaluar el efecto del gradiente composicional isotérmico inducido por la gravedad en aplicaciones prácticas de ingeniería de yacimientos de Gas y Condensado y de Aceite Volátil(determinación de volúmenes originales y estrategias de explotación).

Pedersen y Lindeloff[25] propusieron un modelo basado en termodinámica irreversible para simular la variación composicional con la profundidad en los yacimientos petroleros, considerando las fuerzas de gravedad y la variación de la temperatura con la profundidad.. Al asumir que el sistema se encuentra en estado estacionario, y que no existe flujo de calor en un yacimiento isotérmico, la influencia de un gradiente de temperatura se puede expresar en términos de entalpías molares parciales de los componentes presentes en el fluido. Esto permite que el término de equilibrio térmico presente en las relaciones del gradiente composicional pueden ser expresados en términos de entalpías específicas absolutas de los constituyentes del fluido del yacimiento. Los autores concluyen que los componentes con una entalpía

específica por arriba del promedio bajo la influencia de un gradiente de temperatura tenderá a segregarse en la parte "caliente" del yacimiento(base); por el contrario si la entalpía específica se encuentra por debajo del promedio, los componentes tenderán a acumularse en la parte "fría" del yacimiento(cima). Posteriormente, Pedersen y Lindeloff[26], mostraron que la variación composicional con la profundidad es mayor de la que puede esperarse solamente si se consideran las fuerzas de gravedad, asegurando que la mayor contribución de la variación composicional se origina por la influencia del gradiente de temperatura.

Kabir y Pop[27] resaltan la necesidad de que los resultados de cualquier análisis de una muestra de fluido basado en un modelo con una EDE sean verificados con mediciones independientes. El objetivo de su estudio fue el comparar los gradientes composicionales de tres fuentes diferentes para buscar consistencia, en la estimación del contenido de líquido en yacimientos de Gas y Condensado. Las fuentes utilizadas son: (1) El gradiente composicional obtenido a partir de un modelo con una EDE, (2) mediciones de presión en diferentes puntos con un registro de formación, y (3) el gradiente estático de pozo a partir de datos de un *drillstem test*(DST).

Distintos artículos técnicos[28, 29, 30] evalúan el potencial de distintas herramientas para el análisis del fluido en el fondo de pozo(Downhole Fluid Analysis, DFA) para establecer la caracterización del fluido del yacimiento, la distribución espacial in-situ y los perfiles de la columna de hidrocarburos, entre otras características, como la posible determinación de un gradiente composicional dentro del yacimiento. Estos artículos destacan el valor de integrar las herramientas DFA, los métodos de muestreo con un modelo de una EdE para definir de manera precisa la descripción PVT de los fluidos del yacimiento.

Montel et al.[31] modelaron las consecuencias en la distribución de los hidrocarburos y de la presión en el yacimiento de los flujos originados por migración, convección natural, reacciones químicas y fenómenos de biodegradación, junto con los gradientes térmicos y los efectos de gravedad. Los autores hacen la observación de que los gradientes composicionales calculados con los modelos convencionales difieren con el definido por su modelo, debido a que usualmente existe flujo de los componentes ligeros en las fronteras del yacimiento. El modelo empleado define el estado estacionario de un yacimiento sujeto a todas las posibles fuerzas externas. Posteriormente Galliéro y Montel[32, 33] realizaron la comparación entre simulaciones con una EdE y simulaciones basadas en Dinámica Molecular(DM) para el cálculo de la distribución de los hidrocarburos en el yacimiento. Los resultados de la DM dan un medio para entender la estabilidad de la distribución del fluido en el tiempo y, los perfiles calculados pueden ser utilizados para ajustar los parámetros de un modelo de una EdE para aplicaciones posteriores. Los autores afirman que en sistemas donde existe una solución analítica para problemas termo-gravitacionales, los resultados del

modelo DM son consistentes con los perfiles esperados; además el modelo DM confirma el impacto de ignorar la termodifusión en la definición del gradiente composicional.

Recientemente los estudios enfocados al estudio del gradiente composicional se han enfocado en aceites pesados, donde existe la posibilidad de la segregación del contenido asfalténico, el cual se estima se concentra cerca de la base del yacimiento o cerca del contacto agua-aceite. En crudos pesados se han identificado cuatro problemáticas principales[34] en el entendimiento del gradiente composicional en el comportamiento del yacimiento: Cómo varía la densidad del aceite con la profundidad, cómo cambia la viscosidad verticalmente, cómo varía el punto de burbuja con la profundidad y cómo es el comportamiento del factor de volumen del aceite. Los aceites pesados exhiben gradientes composicionales y de viscosidad muy largos, a pesar de que los modelos tradicionales de distribución del fluido en el yacimiento indicaban que estos aceites de baja RGA eran esencialmente homogéneos; Pastor et al.[35] muestran por primera vez, que los aceites pesados con movilidad pueden ser caracterizados con el modelo simple de nano-ciencia de asfaltenos de Yen-Mullins como asfaltenos en grupos. Además, la incorporación de este modelo en una nueva ecuación de estado para asfaltenos, Flory-Huggins-Zuo(Ede de FHZ), es fácilmente alcanzada. Dado que la RGA es baja para los aceites pesados, sólo se considera el término de gravedad, por lo que la EdE de FHZ se reduce a una forma simple. Estos gradientes de aceite pesado son producidos por gradientes gravitacionales de los grupos asfalténicos coloidales en la columna de aceite, termodinámicamente estable.

Finalmente, Joseph e Imo-Jack hacen uso del modelo de gradiente composicional isotérmico como una alternativa para predecir la presencia del anillo de condensado en yacimientos del Delta del Níger. El modelo es calibrado con datos de varios yacimientos con contactos de fluidos conocidos, y luego aplicados a yacimientos de gas donde no se conocen los contactos, debido a la variación de la complejidad estructural. Los autores concluyen que en los yacimientos donde existe continuidad de la columna de hidrocarburos, el modelo isotérmico da resultados confiables; mientras que en los yacimientos donde el contacto es afectado por la geología, el contacto gas-aceite predicho por el modelo es inconsistente con los datos de campo.

5.2 Yacimientos petroleros con gradiente composicional significativo.

Se puede esperar la variación composicional vertical dentro de un yacimiento durante la vida temprana del yacimiento. Generalmente se tiene la concepción de que los fluidos del yacimiento han alcanzado el equilibrio debido a la difusión molecular mediante la mezcla, durante el tiempo geológico. Sin embargo, el mezclado puede requerir de decenas de millones de años para eliminar las heterogeneidades composicionales. Cuando un yacimiento se considera maduro, se supone frecuentemente que los fluidos

están en equilibrio a una temperatura y presión uniformes, y que se ha establecido equilibrio térmico y gravitacional, lo que lleva a uniformidad de la fugacidad de cada componente a través de todas las fases coexistentes. Para una sola fase, la uniformidad de la fugacidad es equivalente a la uniformidad en la concentración.

La presión y la temperatura, sin embargo, no son uniformes a lo largo del yacimiento. La temperatura incrementa con la profundidad con un gradiente de alrededor de 1°F/100 p(1.8 °C/100 m) para algunos campos y el gradiente varía de acuerdo a la zona y al tipo de roca de los yacimientos y si presentan o no efectos de convección, por ejemplo en yacimientos naturalmente fracturados del sur del país el gradiente de temperatura varía entre 1 a 1.3 °C/100 m. La presión también cambia de acuerdo a la columna hidrostática del fluido en la formación. Por lo tanto, las variaciones composicionales dentro de un yacimiento, particularmente en aquellos donde existe una columna de fluido considerable, deben ser esperadas. La **Tabla 5.1** muestra la variación composicional en un yacimiento del Mar del Norte a diferentes profundidades. Nótese que la concentración de metano decrece de 72.30 %mol a 54.92%mol en un intervalo de profundidad de tan sólo 81 metros.

Tabla 5.1 – Variaciones en la composición del fluido con la profundidad en un Yacimiento del Mar del Norte.

Fluido	**D, Pozo 1**	**C, Pozo 2**	**B, Pozo 2**	**A, Pozo 2**
Profundidad(m)	**3136**	**3156**	**3181**	**3217**
Nitrógeno	0.65	0.59	0.60	0.53
Dióxido de Carbono	2.56	2.48	2.46	2.44
Metano	72.30	64.18	59.12	54.92
Etano	8.79	8.85	8.18	9.02
Propano	4.83	5.60	5.50	6.04
i-Butano	0.61	0.68	0.66	0.74
n-Butano	1.79	2.07	2.09	2.47
n-Pentano	0.75	0.94	1.09	1.33
Hexanos	0.86	1.24	1.49	1.71
Heptanos	1.13	2.14	3.18	3.15
Octanos	0.92	2.18	2.75	2.96
Nonanos	0.54	1.51	1.88	2.03
Decanos	0.28	0.91	1.08	1.22
Undecanos-plus	3.49	6.00	9.25	10.62
Peso Molecular	**33.1**	**43.6**	**55.4**	**61.0**
Caracterización de los C11+				
Peso molecular	260	267	285	290
Gravedad específica	0.8480	0.8625	0.8722	0.8768

Los yacimientos petroleros a presión y temperatura cerca de las condiciones críticas del fluido del yacimiento muestran mayores variaciones composicionales con la profundidad que los fluidos de yacimientos altamente bajosaturados. Por lo tanto, la magnitud de los gradientes iniciales, verticalmente, pueden ser directamente relacionados con qué tanto las condiciones iniciales del yacimiento están cerca de sus condiciones críticas(presión y temperatura). La **Figura 5.8** ilustra esquemáticamente como la proximidad a la condición crítica puede ser dividida en dos partes: (a) la distancia entre la presión del yacimiento con la presión de saturación a la temperatura del yacimiento, y (b) la distancia entre el punto crítico y la presión de saturación a temperatura de yacimiento.



Fig. 5.8 – Ilustración esquemática de diferentes tipos de yacimientos y el grado del gradiente composicional.

La **Figura 5.9** muestra las envolventes de fases calculadas para el fluido de un yacimiento cercano a sus condiciones críticas, a diferentes profundidades, con un contacto gas-aceite saturado(existe una transición de mezclas con punto de burbuja a mezclas con punto de rocío a una profundidad específica). La composición a cada profundidad en el yacimiento tiene diferente envolvente de fases y punto crítico.

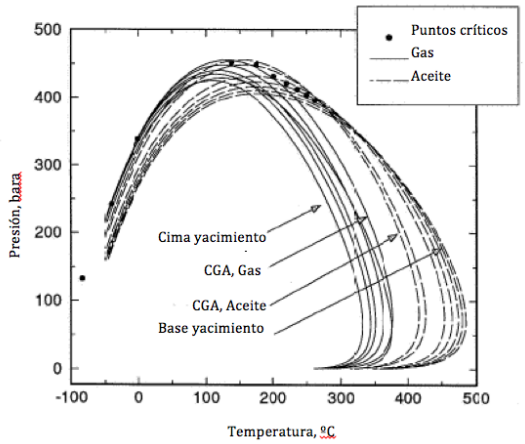


Fig. 5.9 – Cálculos de envolventes de fases para composiciones a diferentes profundidades en un yacimiento cerca de sus condiciones críticas.

En sistemas casi-saturados cerca de sus condiciones críticas los fluidos del yacimiento pueden formar una transición continua del gas al aceite con la profundidad, sin presentar un CGA saturado, ver Figura 5.1. Existe un CGA "bajosaturado", **Figura 5.10**, donde la distancia entre la presión de saturación y la presión del yacimiento es mínima. Esta situación puede ocurrir si se alcanzan los siguientes tres criterios: (1) la presión del yacimiento es mayor que la presión de saturación en todo el espesor del yacimiento, (2) la temperatura del yacimiento en la cima del yacimiento es mayor que la temperatura crítica de la mezcla a esa profundidad y, (3) la temperatura del yacimiento en la base es menor que la temperatura crítica de la mezcla a esa profundidad.

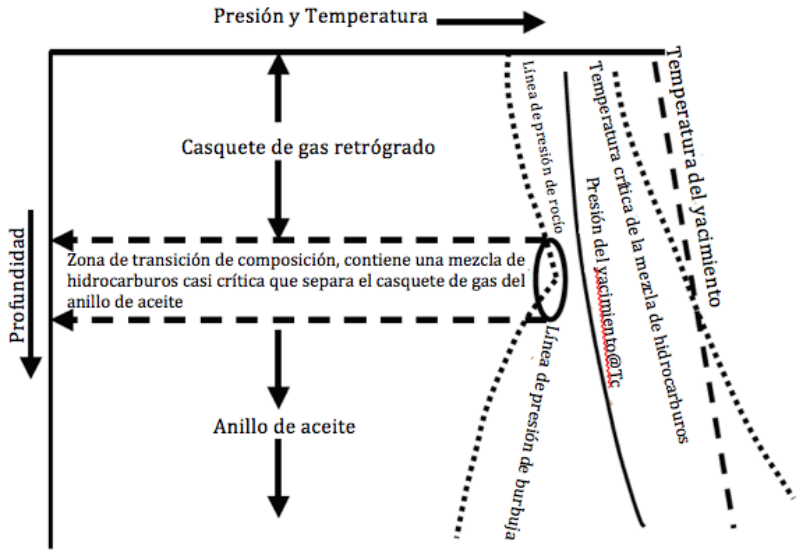


Fig. 5.10 – Contacto Gas-Aceite Bajosaturado.

Los yacimientos que han mostrado importantes cambios composicionales con la profundidad poseen ciertas características especiales que a continuación se resumen:

A. Yacimientos de gran espesor y/o cambios importantes de profundidad.
B. Yacimientos casi críticos de gas y condensado y de aceite volátil.
C. Presencia de pequeñas cantidades de hidrocarburos muy pesados y particularmente de componentes aromáticos en el gas o en el aceite.
D. Presencia de gran cantidad de fracciones intermedias.

5.3 Causas de la variación composicional.

Las fuerzas de gravedad y los cambios de temperatura debido al gradiente geotérmico, son las causas principales de la variación composicional de los fluidos en los yacimientos. La presencia de variaciones composicionales verticales puede ser atribuida a un número de factores[23]:

A. La gravedad segrega los componentes más pesados hacia la base y los componentes ligeros, como el metano, hacia la cima[2, 3, 18].
B. La difusión térmica(generalmente) segrega los componentes más ligeros a la base del yacimiento- i.e. hacia las mayores temperaturas- y los componentes pesados hacia la cima(hacia las menores temperaturas)[14, 18].
C. La convección térmica inducida crea sistemas de fluido "mixto" con más o menos composiciones constantes, frecuentemente asociadas con yacimientos con alta permeabilidad o yacimientos fracturados[22].
D. La migración o la distribución de los hidrocarburos en equilibrio no está completa, ya que los tiempos necesarios para la difusión a través de distancias de kilómetros puede ser de decenas de millones de años.
E. La precipitación de asfaltenos durante la migración de los hidrocarburos puede llevar a una distribución con variaciones en los tipos de aceites en las capas de alta y baja permeabilidad en el yacimiento[36].
F. La precipitación de asfáltenos en las partes bajas del yacimiento causadas por termodinámica no ideal y fuerzas gravitacionales[6,7].
G. Variaciones en la biodegradación lateral y con la profundidad puede causar variación significante, por ejemplo, el contenido de H_2S y en la densidad API.

H. Concentraciones de metano regionales(10-100's km)que pudiesen llevar a campos vecinos a tener varios grados de saturación de gas, e.g. bloques vecinos con fallas que varían de sistemas de aceite saturado a aceites fuertemente bajosaturados.
I. Múltiples fluidos de distintas rocas generadoras que migran en diferentes capas o unidades geológicas.

Estas condiciones y otras, separadas o en combinación, pueden llevar a variaciones en la composición del fluido significantes o en variaciones aparentemente no correlacionables. Para un dado yacimiento es imposible modelar numéricamente la mayoría de estos fenómenos complejos porque (a) no se tiene el entendimiento físico o químico del problema; (b) las condiciones de fronteras están continuamente cambiando y son desconocidas y, (c) no se tienen los datos de propiedades físicas e información geológica necesaria para construir el más simple de los modelos físicos. Para yacimientos de Gas y Condensado, Aceites Volátiles y Ligeros, los gradientes composicionales pueden ser generados por difusión ya que el tiempo de difusión de especies químicas, con pequeños pesos moleculares, es compatible con el tiempo probable durante el cual las fuerzas son ejercidas.

En este trabajo se revisarán los modelos de una dimensión para determinar el gradiente composicional vertical debido a efectos de gravedad, químicos y térmicos, con la suposición fundamental simplificada de que no existe flujo másico, lo que define una condición estacionaria. Usualmente las fuerzas de gravedad resultan en la máxima variación composicional, mientras que la difusión térmica tiende a mitigar la segregación gravitación.

5.4 Ecuaciones que describen los gradientes composicionales.

Los yacimientos petroleros son sistemas heterogéneos tridimensionales con acuíferos dinámicos asociados, cambios geológicos, geología espacial variable a lo largo del yacimiento, variaciones locales de temperatura y con condiciones del fluido mecánicamente inestables que potencialmente influyen en la distribución espacial del fluido en el yacimiento. La complejidad inherente de dicho sistema, bajo la influencia de fuerzas químicas, de gravedad y térmicas, hace de la predicción precisa de la distribución del fluido extremadamente difícil, si no imposible. Por lo tanto, es necesario hacer suposiciones que simplifiquen el problema, en esta sección se derivan las ecuaciones para los cálculos verticales de gradientes composicionales en condiciones estáticas.

En la ausencia de convección, el transporte de masa a una escala molecular puede llevar a una distribución de los componentes en función de la profundidad. Este transporte puede ser descrito por termodinámica irreversible, siempre que las condiciones del yacimiento estén cerca de una situación de equilibrio. Las ecuaciones de flujo que describen el flujo de masa, J_i, el flujo de calor, J_q, en un estado casi de equilibrio pueden ser asumidas como funciones homogéneas lineales de las fuerzas independientes en el sistema.

Suponer y aplicar procesos de transporte lineales es normalmente una buena aproximación en el límite de un estado cerca del equilibrio. Consecuentemente, el procedimiento normal para aplicar termodinámica irreversible en un sistema multicomponente es el siguiente: (1) identificar las fuerzas independientes en el sistema, (2) escoger un marco de referencia, e.g. un componente, donde todos los cambios refieran a este marco de referencia, (3) establecer las ecuaciones para los flujos másico y de calor y, (4) identificar los coeficientes de unión que conecten las fuerzas y los flujos.

Cuando tanto la gravedad como los gradientes térmicos actúan en una mezcla multicomponente, se puede identificar las siguientes fuerzas motoras independientes, X_k y X_n como:

$$X_k = g - \frac{\nabla_T \mu_k}{M_k} \text{ y } X_n = -\frac{\nabla T}{T}, \quad \text{(5.2)}$$

donde $\nabla_T \mu_k$ es el gradiente del potencial químico del componente *k* a temperatura constante, M_k es el peso molecular del componente k, *T* es la temperatura y *g* es la gravedad. El potencial químico está dado por:

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_{k \neq i}}, \quad \text{(5.3)}$$

donde *G* es la energía libre de Gibbs para el sistema y n_k es el número de moles del componente *k*.

El gradiente del potencial químico para el componente *k* está dado por:

$$\nabla \mu_k = \nabla_T \mu_k - S_k \nabla T = V_k \nabla p + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x_i} \right)_{p,T,i \neq k} \nabla x_i - S_k \nabla T, \quad \text{(5.4)}$$

donde S_k es la entropía molar parcial, V_k es el volumen molar parcial, *p* es la presión y *n* es el número total de componentes en la mezcla.

El estado estacionario es definido como el estado en el cual el sistema multicomponente alcanzará después de un período transitorio que los flujos másicos de cada componente *k* sean iguales a cero. En lo subsecuente se considera éste estado estacionario y se derivan las ecuaciones que lo describen, siguiendo la derivación desarrollada por Faissat et. al[17]. En la siguiente derivación se escoge el centro de masa(baricentro) de la mezcla como referencia. El flujo másico del componente *k* es dado relativo al baricentro de modo que:

$$J_k = \rho_k \left(v_k - v \right), \quad \text{(5.5)}$$

donde ρ_k es la densidad del componente *k*, v_k es la velocidad del componente *k* y *v* es la velocidad del baricentro. Faissar et. al demostraron que el flujo másico en un sistema multicomponente con un gradiente de temperatura inducido sobre el sistema está dado por:

$$J_i = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \left(X_k - X_n \right) + L_{iu} X_u , \quad \text{(5.6)}$$

y el flujo de calor está dado por:

$$J_q = \sum_{k=1}^{n-1} L_{uk} \left(X_k - X_n \right) + L_{uu} X_u , \quad \text{(5.7)}$$

donde L_{ik} y L_{iu} son coeficientes fenomenológicos que conectan las fuerzas y los flujos. Onsager demostró que las matrices de estos coeficientes son simétricas, de modo que $L_{ik} = L_{ki}$ y $L_{iu} = L_{ui}$. Por conveniencia, Faissat et. al introducen un nuevo coeficiente de unión, Q_k^*, llamado "energía de transporte" de modo que:

$$L_{iu} = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} Q_k^* \quad \text{con } i = 1,\ldots,n-1, \quad \text{(5.8)}$$

con:

$$Q^* = \sum_{i=1}^{n} \frac{m_k}{m} Q_k^* , \quad \text{(5.9)}$$

donde m_k y *m* es la masa del componente *k* y la masa total, respectivamente y, Q^* es el calor específico de transporte de la mezcla. Introduciendo estos parámetros en la expresión para el flujo másico:

$$J_i = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \left(X_k - X_n + Q_k^* X_u \right) \quad \text{(5.10)}$$

Dado que el estado estacionario está caracterizado por flujo cero de masa, se obtiene:

$$X_k - X_n + Q_k^* X_u = 0 \qquad \text{con } k=1,\ldots, n-1. \quad \text{(5.11)}$$

Lo siguiente es obtener una expresión para X_n ,para simplificar la ecuación anterior. Considerando la expresión para X_k (ecuación 5.2)**,** la ecuación 5.4 puede escribirse como:

$$\sum_k m_k X_k = \sum_k m_k g - \sum_k m_k \frac{\nabla_T \mu_k}{M_k} = mg - \sum_n n_k \nabla \mu_k - S \nabla T , \quad \text{(5.12)}$$

donde se multiplicaron todos los términos con m_k y se sumaron sobre todos los componentes *k*.

La ecuación de Gibbs-Duhems dicta que:

$$\sum_n n_k \nabla \mu_k + S \nabla T - V \nabla p = 0 \quad \text{(5.13)}$$

Si la expresión anterior se introduce en la ecuación 5.12, se obtiene $\sum_i^n x_k m_k = 0$, cuando se asume equilibrio hidrostático, i.e. $V \nabla p = V \rho g = mg$. Aplicando lo anterior en la ecuación 5.11 para obtener una expresión para X_n en términos de Q^* , se obtiene:

$$X_n = \left(\sum_{k=1}^{n} Q_k^* \frac{m_k}{m} \right) X_u = -Q^* \frac{\nabla T}{T} \quad \text{. . . . . (5.14)}$$

Consecuentemente, la ecuación 5.11 puede ser escrita como:

$$X_k = \left(Q_k^* - Q^* \right) \frac{\nabla T}{T} \quad \text{. . . . . (5.15)}$$

Insertando la expresión para X_k dada por la ecuación 5.2 y los términos para $\nabla_T \mu_k$ dados por la ecuación 5.4 se puede obtener la ecuación general del artículo de Faissat et. al:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x_i} \right)_{p,T,i \neq k} \nabla x_i = \left(M_k - \rho V_k \right) g + M_k \left(Q^* - Q_k^* \right) \frac{\nabla T}{T} \text{. } k=1,\ldots,n. \quad \text{. . . . . (5.16)}$$

Montel y Gouel[8] derivan una expresión correspondiente a la ecuación anterior, en la forma:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x_i} \right)_{p,T,i \neq k} \nabla x_k = \left(M_k - \rho V_k \right) g - F_k^T \frac{\nabla T}{T} = F_k^G - F_k^T \frac{\nabla T}{T} \qquad k=1,\ldots,n. \quad \text{. . . (5.17)}$$

donde μ_k es el potencial químico del componente *k*, x_i es la fracción molar, V_k es el volumen molar parcial del componente *k*, M_k es el peso molecular del componente *k*, ρ es la densidad, *g* es la aceleración debida a la gravedad, F_k^G es el término utilizado para definir el efecto de la gravedad y F_k^T es una expresión dependiente del modelo que involucra la difusión térmica para cada componente *k*.

Estas derivaciones muestran que el problema involucra un término de gravedad y un término dependiente de la temperatura. Si se puede encontrar un modelo para la difusión térmica tal que el término F_k^T pueda ser calculado, todos los demás términos en las ecuaciones 5.16 y 5.17 pueden ser encontrados analíticamente a partir de una ecuación de estado. Consecuentemente, si las ecuaciones 5.16 y 5.17 pueden ser resueltas numéricamente, la variación composicional vertical en un yacimiento puede ser calculada, a partir de (1)una caracterización válida mediante una EDE, (2) un modelo válido para la difusión térmica y, (3)el conocimiento preciso de la composición del fluido del yacimiento a una profundidad específica.

5.4.1 Modelo de Flujo Másico Cero.

El cálculo de la variación composicional con la profundidad está usualmente basado en la suposición de que todos los componentes tienen flujo de masa cero[8,15,17], en estado estacionario, en la ausencia de convección. Para satisfacer la condición de flujo neto por componente igual a cero, se requiere hacer el balance de las fuerzas motrices y de flujo(energía química, gravedad y gradiente térmico) anteriormente descrito. La ecuación general que requiere ser satisfecha para los propósitos del cálculo del gradiente composicional para todos menos un componente está dada por la ecuación 5.17. Dentro de la literatura se han desarrollado varios modelos para estimar F_k^T , a continuación se cuantifican las diferencias de estos modelos cuando se aplican al problema del cálculo del gradiente composicional. Lo que se debe de saber de F_k^T es que (1) es conocida con muy poco certidumbre y (b) su predicción generalmente contrarresta la gravedad, resultando en gradientes composicionales más pequeños. Los modelos más referidos para la difusión térmica son[37-39,11]:

$$F_k^T = \frac{1}{M_m}\left(M_k H_m - M_m H_k\right), \quad \text{(Haase)} \ldots\ldots\ldots (5.18)$$

$$F_k^T = \frac{1}{V_m}\left(V_k H_m - V_m H_k\right), \quad \text{(Kempers)} \ldots\ldots\ldots (5.19)$$

$$F_k^T = -\frac{1}{2\overline{V}}\left(V_k \Delta U_m^* - V_m \Delta U_m^*\right). \quad \text{(Belery-da Silva)} \ldots\ldots (5.20)$$

Las reglas de mezclado para las propiedades están dadas por:

$$H_m = \sum_k x_k H_k \,, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.21)$$

$$V_m = \sum_k x_k V_k \,, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.22)$$

$$\overline{V} = \frac{M_m}{\sum_k \left(\frac{M_k}{V_k}\right)}, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.23)$$

$$M_m = \sum_k x_k M_k \,, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.24)$$

donde H_k es la entalpía molar parcial. Tanto H_k como V_k son obtenidas mediante una ecuación de estado, y H_k requiere un estimado de las capacidades caloríficas, dependientes de la temperatura, por componente, $C_{pk,kd}$.

La "energía de activación molar parcial" para el componente i está dada por:

$$\Delta U_k = \left(\frac{\partial \Delta U_m^*}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_i} \quad (5.25)$$

donde n es el número de moles. El término ΔU_m^* es una función de la relación viscosidad-densidad, definida por:

$$\Delta U_m^* \equiv R \left[\left(\frac{\partial \ln(\mu/\rho)}{\partial(1/T)} \right)_{p,x_k} - pT \left(\frac{\partial \ln(\mu/\rho)}{\partial p} \right)_{T,x_k} \right] \quad (5.26)$$

Dado que el potencial químico es función de la presión, la fracción molar y la temperatura, aplicando la regla de la cadena:

$$\nabla \mu_k = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p} \right)_{T,x} \nabla p + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x_i} \right)_{p,T,x_{i \neq j}} \nabla x_i + \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{p,x} \nabla T$$

$$= V_k \rho g + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x_i} \right)_{p,T,x_{i \neq j}} \nabla x_i - S_k \nabla T, \quad (5.27)$$

donde S_k es la entropía molar parcial, $S_k = -\partial \mu_k / \partial T$. La Ecuación 5.27 también asume equilibrio hidrostático, $\nabla p = \rho g$. Combinando las ecuaciones 5.17 y 5.27 se obtiene:

$$\nabla \mu_k = M_k g - S_k \nabla T - F_k^T \frac{\nabla T}{T} \quad (5.28)$$

De la ecuación anterior se pueden hacer dos suposición que simplifican los problemas:

1. En los cálculos de equilibrio químico/gravitacional isotérmico, $\nabla T = 0$.
2. En los problemas de difusión térmica "pasiva", $F_k^T = 0, \nabla T \neq 0$.

5.4.2 Equilibrio químico/gravitacional isotérmico.

En la ausencia de gradientes térmicos, Gibbs dio una solución formal para el cálculo del gradiente composicional, definiendo las condiciones para un sistema en equilibrio termodinámico bajo la influencia de fuerzas exteriores. Gibbs demostró que al incluir la gravedad, el balance de fuerzas en unas situación de equilibrio isotérmico se llega a la siguiente expresión:

$$\nabla_T \mu_k - M_k g = 0 \text{ ,. . . . . (5.29)}$$

para cada componente *k* en la mezcla multicomponente. El efecto neto de la fuerza gravitacional es que los componentes ligeros se mueven hacia arriba mientras que los componentes pesados se moverán hacia abajo. El efecto del gradiente en el potencial químico es la eliminación de cualquier diferencia en la composición espacial; las fuerzas se balancean entre cada una de ellas para cada componente en el estado de equilibrio. En este equilibrio la energía libre de Gibbs es minimizada. La ecuación 5.29 puede ser reescrita escribiendo el gradiente en el potencial químico a temperatura constante para obtener:

$$\nabla_T \mu_k - M_k g = V_k \nabla p + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x_i} \right)_{p,T,x_{i \neq k}} \nabla x_i - M_k g = 0 \text{ ; k=1,...,n, ... (5.30)}$$

reacomodando términos:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x_i} \right)_{p,T,x_{i \neq k}} \nabla x_i = \left(M_k - V_k \rho \right) g \text{ ; k=1,...,n. . . . . (5.31)}$$

La ecuación anterior es la ecuación principal para los cálculos del gradiente composicional en condiciones de equilibrio químico/gravitacional isotérmico.

5.4.2.1 Técnica de solución.

Al introducir la fugacidad, f_k , donde $\mu_k = RT \ln f_k + \lambda(T)$, con $\lambda(T) = cte$, de tal forma que:

$$\nabla_T \mu_k = RT \nabla_T \left(\ln f_k \right) = M_k g \text{ ; k=1,...,n. . . . . (5.32)}$$

En la variación vertical isotérmica se considera a $\nabla_T \rightarrow \frac{d}{dh}$. Siendo h^0 la profundidad de referencia, $f_k\left(h^0\right)$ la fugacidad a esa temperatura y, $f_k\left(h\right)$ la fugacidad a cualquier profundidad *h*. En términos de estas variables la ecuación 5.32 se escribe como:

$$f_k\left(h\right) = f_k\left(h^0\right)\exp\left(\frac{-M_k g\left(h-h^0\right)}{RT}\right). \quad \text{(5.33)}$$

La ecuación 5.33 puede ser resuelta análiticamente[18]. Lo que permite el cálculo directo de la solución a cualquier profundidad diferente de la profundidad de referencia, incluso si la profundidad especificada está del otro lado del CGA de la profundidad de referencia. La fugacidad puede ser calculada mediante una ecuación de estado. La ecuación 5.33 más la condición de que la suma de las fracciones molares a cada profundidad *h* debe ser igual a 1, $\sum_{k=1}^{n} z_k\left(h\right) = 1$, forman el conjunto de ecuaciones para resolver la composición *z(h)* y la presión *p(h)* a una profundidad especificada en un sistema isotérmico.

Michelsen[19] ha propuesto métodos muy eficientes para el cálculo de las presiones de saturación. Whitson y Belery[18] notaron la similitud entre el conjunto de las ecuaciones aplicadas en los cálculos de EGQ isotérmicos y las utilizadas en el cálculo de las presión de saturación, por lo que derivaron un método a partir del método de Michelsen para obtener la solución de la ecuación 5.33, introduciendo la función:

$$Q\left(p,z\right) = 1 - \sum_{k=1}^{n} z_k\left[f_k\left(h^0\right)/f_k\left(h\right)\right] = 1 - \sum_{k=1}^{n} Y_k, \quad \text{(5.34)}$$

$$Y_k = z_k\left[f_i\left(h^0\right)/f_k\left(h\right)\right], \quad \text{(5.35)}$$

$$f_i\left(h^0\right) = f_i\left(h^0\right)\exp\left[-\frac{M_k g\left(h-h^0\right)}{RT}\right]. \quad \text{(5.36)}$$

donde $f_k\left(h^0\right)$ es la fugacidad del componente *k* a las condiciones de referencia, $f_k\left(h\right)$ es la fugacidad del componente *k* a la profundidad *h*.

Para cada profundidad especificada la función *Q(p,z)* es forzada a cero a través de (a)una actualización de la presión por medio de Newton-Raphson y (b)una actualización mediante sustituciones sucesivas para la composición, acelerada con el método del GDEM. Whitson y Belery[18] justifican la utilización del método de traslación de volumen de Peneloux et.al[41] en el cálculo de las fugacidades:

$$f_k = f_k^* \exp\left[c_k\left(\frac{p}{RT}\right)\right] , \quad (5.37)$$

donde f_k^* es la fugacidad del componente *k* sin la traslación de volumen, c_k es el parámetro de traslación de volumen del componente *k* y R es la constante universal de los gases. Whitson y Belery[18] mostraron que el efecto de no incluir la traslación de volumen en la ecuación 5.34 es significante en muestras de fluidos cerca de sus condiciones críticas. Dado que las fugacidades en la ecuación 5.34 son determinadas a diferentes presiones no pueden ser canceladas, como sucede en cálculos de equilibrio de fase.

Tomando en cuenta la ecuación de Gibbs-Duhem, se garantiza que al combinar la condición de equilibrio mecánico, $dp/dh = \rho g$, con la condición de equilibrio gravitacional/químico, Ecuación 5.29, se satisface automáticamente la condición de que:

$$p(h) = p(h^0) + \int_{h^0}^{h} \rho(h) g dh \quad (5.38)$$

Interesantemente, las ecuaciones para el cálculo del EGQ isotérmico son válidas y satisfacen esta condición cuando el contacto gas-aceite saturado está localizado entre h^0 y h (i.e, incluso cuando $\rho(h)$ no es una función continua).

5.4.2.2 Procedimiento de cálculo del gradiente composicional en EGQ isotérmico.

El procedimiento de cálculo del EGQ isotérmico es el siguiente:

(1) Los datos de entrada son: la composición del fluido, presión y temperatura a una profundidad de referencia, una caracterización válida mediante una EdE, y la cima y base del yacimiento.
(2) La presión del yacimiento y la composición en el yacimiento son encontradas a cada profundidad resolviendo la ecuación 5.34. La traslación de volumen se incluye en los cálculos de las fugacidades y de sus derivadas.

(3) A cada profundidad la solución encontrada es analizada para determinar si es termodinámicamente estable. Si es inestable, se procede a realizar el cálculo de la presión de saturación y la fase incipiente es utilizada para reiniciar el cálculo del gradiente composicional. La búsqueda del CGA se puede empezar a buscar a partir de este punto, conociendo que el tipo de fase ha cambiado en el intervalo h a $\left(h+\Delta h\right)$.

(4) La solución estable para presión y composición a una profundidad es utilizada para inicializar la búsqueda de la solución a una nueva profundidad(para acelerar los cálculos.)

(5) Cuando se han realizado todos los cálculos del EGQ isotérmico, la presión de saturación a cada profundidad es calculada. La solución para la presión de saturación y los valores *k* son utilizados para inicializar los cálculos a una nueva profundidad, para optimizar la rapidez del cálculo.

(6) Se puede efectuar la búsqueda del CGA. Si se detecta un CGA saturado entonces la variación de la composición con la profundidad es discontinua a través del CGA. La composición de la fase incipiente del cálculo de la presión de saturación en el CGA puede ser utilizada para inicializar los cálculos del paso 5 después de pasar el CGA.

(7) El cálculo de otras variables PVT como densidad, viscosidad, RGA y el peso molecular de la mezcla pueden ser calculados en función de la profundidad.

5.4.2.3 Algoritmo de solución EGQ isotérmico.

(1) Calcular las fugacidad de cada componente de la composición a la profundidad de referencia, $f_k(h^0)$, y los valores corregidos por gravedad dados por la ecuación 5.37. Este cálculo sólo se requiere hacer una vez. Los valores iniciales estimados de la composición y de la presión a la profundidad *h* son los valores a la profundidad de referencia, $z^{(1)}\left(h\right)=z^0$ y $p^{(1)}\left(h\right)=p^0$.

(2) Calcular las fugacidades de la composición estimada *z* a la presión estimada *p*. Calcular el número de moles a partir de la ecuación 5.35. Calcular las correcciones de las relaciones de fugacidad:

$$r_k=\frac{f_k\left(h^0\right)}{f_k\left(h\right)}\left(\sum_{j=1}^{N}Y_j\right)^{-1} \quad \text{. . . . . (5.39)}$$

(3) Actualizar el número de moles con las siguientes ecuaciones:

$$Y_k^{(n+1)}=Y^{(n)}\left[r_k^{(n)}\right]^{\lambda}, \quad \text{. . . . . (5.40)}$$

donde se utilizan cuatro iteraciones usando sucesiones sucesivas($\lambda = 1$) y después por una promoción del GDEM con λ dada por:

$$\lambda = \left| \frac{b_{11}}{b_{11} - b_{01}} \right|,\ b_{01} = \sum_{k=1}^{N} r_k^{(n)} r_k^{(n-1)} \text{ y } b_{11} = \sum_{k=1}^{N} r_k^{(n-1)} r_k^{(n-1)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5.41)$$

(4) Calcular $z_k^{(n+1)}$ a partir de $Y_k^{(n+1)}$ utilizando:

$$z_k = \frac{Y_j}{\left(\sum_{j=1}^{N} Y_j \right)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5.42)$$

(5) Actualizar la presión estimada utilizando Newton-Raphson:

$$p^{(n+1)} = p^{(n)} - \frac{Q^{(n)}}{\left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)^{(n)}},\ \text{con } \frac{\partial Q}{\partial p} = \sum_{k=1}^{N} Y_k r_k \frac{\left(\frac{\partial f_k}{\partial p} \right)}{f_k(h)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5.43)$$

(6) Revisar si la solución converge usando las siguientes tolerancias:

$$\left| 1 - \sum_{k=1}^{N} Y_k \right| < 10^{-13} \text{ y } \left(\sum_{k=1}^{N} \frac{\ln(r_k)}{\ln\left(\frac{Y_k}{z_k} \right)} \right) < 10^{-8} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5.44)$$

(7) Iterar hasta alcanzar la convergencia.

Después de encontrar la composición *z(h)* y la presión *p(h)* que satisfagan las ecuaciones 5.33 y $\sum_{k=1}^{n} z_k(h) = 1$, se requiere hacer una prueba de estabilidad de fases(Michelsen) para establecer si la solución es valida. Una solución válida es una sola fase(termodinámicamente estable). Una solución

inestable indica que la composición *z* y la presión *p* se dividirá en dos o más fases, haciendo la solución inválida. Si la solución del gradiente es inestable, entonces la composición del análisis de estabilidad debe ser utilizada para reinicializar el cálculo del gradiente. La presión inicial para el nuevo cálculo puede ser p^0, o preferentemente la presión de convergencia obtenida con el cálculo del gradiente que llevo a la solución inestable.

5.4.3 Difusión térmica pasiva.

La difusión térmica pasiva puede ser utilizada para describir una situación hipotética donde el gradiente térmico existe pero se ignora la difusión térmica. Aunque esta es una situación teórica, puede ser aplicada para obtener información a cerca de la influencia de la temperatura en parámetros como densidad y presión de saturación para una variación composicional con la profundidad.

5.4.3.1 Técnica de solución.

Dado ∇T y una temperatura de referencia, se puede conocer *T(h)*. Bajo estas condiciones se resuelve la ecuación 5.17 numéricamente, considerando $F_k^T = 0, \nabla T \neq 0$; pero incluyendo la dependencia de la temperatura en todos los demás términos. La ecuación resultante es resuelta numéricamente a través de sustituciones sucesivas para la presión y la composición a cada profundidad.

Belery y da Silva[11] demostraron que todos los términos de la ecuación 5.31 pueden ser encontrados analíticamente a través de una ecuación de estado(densidad, volumen molar parcial y la deriva del potencial químico respecto a la fracción molar). En el términos del coeficiente de fugacidad, ,la derivada del potencial químico respecto a la fracción moral es:

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x_i}\right)_{p,T,x_{i\neq k}} = RT\left(\frac{\partial}{\partial x_i}\left[\ln\phi_k - \ln x_k - \ln p\right]\right)_{p,T,x_{i\neq k}} = RT\left(\frac{\partial \ln\phi_k}{\partial x_i} - \frac{\delta_{ik}}{x_k}\right)_{p,T,x_{i\neq k}} \quad k=1,\ldots,n. \quad (5.45)$$

La derivada del coeficiente de fugacidad puede ser calculada analíticamente con una ecuación de estado cúbica respecto a los moles o fracción molar del componente *k*.

La temperatura a una profundidad dada es encontrada con $T(h) = T^0 + \nabla T\left(h^0 - h\right)$, donde T^0 es la temperatura a las condiciones de referencia. Si se detectan soluciones inestables, se realiza el cálculo de la presión de saturación para ver si ha ocurrido un cambio de fase yendo de la profundidad *h* a una nueva profundidad $(h + \Delta h)$. Si ha ocurrido un cambio de fase dentro de este intervalo, éste puede ser utilizado para detectar el CGA de forma más precisa, antes de continuar con el procedimiento de cálculo. Con la excepción de los puntos discutidos anteriormente y las técnicas de solución numérica, el procedimiento para calcular el gradiente composicional es el mismo que en caso de EGQ isotérmico. De las observaciones de Whitson y Belery[18], la inclusión del gradiente térmico sin difusión térmica tiene efectos muy pequeños en los cálculos del gradiente composicional.

Padua[40] hace algunas simplificaciones adicionales para el caso donde $F_k^T = 0$, resultando en la relación:

$$f_i(h) = f_i\left(h^0\right)\exp\left[-\frac{M_k g\left(h - h^0\right) + S_i\left(dT/dh\right)}{RT}\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5.46)$$

Padua utiliza el procedimiento propuesto por Whitson y Belery[18] para el EGQ isotérmico, basado en la solución analítica de la integral de la profundidad. Este enfoque solo es válido si (a) $S_i\left(dT/dh\right) = cte$ y (b) $d\lambda_k / dh = 0$.

5.4.4 Modelos de Difusión Térmica.

La variación composicional vertical para una mezcla multicomponente puede ser encontrada mediante la ecuación 5.17, cuando actúan en el sistema la gravedad y gradientes de temperatura. Para determinar los estimados precisos de la variación composicional con la profundidad se requiere de un modelo válido que incluya la difusión térmica. Dentro de la literatura se pueden encontrar modelos[11,21,25,38,39] que cuantifican el efecto de la difusión térmica en los gradientes composicionales para sistemas multicomponente.

5.4.4.1 Técnica de solución.

La técnica de solución que incluye la difusión térmica principalmente sigue la estrategia descrita en la sección de difusión térmica pasiva. El término de difusión térmica en la ecuación 5.17 puede ser encontrado

a través de correlaciones y de una ecuación de estado. Por lo tanto, es posible calcular todos los términos de las ecuaciones a cada profundidad. La ecuación 5.17 es resuelta numéricamente con sustituciones sucesivas, aceleradas con GDEM para la composición, y con sustituciones sucesivas para la presión. La eliminación Gaussiana es aplicada en el proceso de inversión para calcular ∇x_k , y por lo tanto la variación composicional con la profundidad. Estos cálculos demuestran que la difusión térmica puede tener un efecto significativo en el gradiente composicional con la profundidad.

5.4.5 Efecto de Soret(F_k^G = 0).

En la ausencia de gravedad, un gradiente de temperatura puede inducir un gradiente composicional por difusión térmica. Este efecto, frecuentemente es conocido como el Efecto de Soret. La ecuación 5.17 se simplifica a:

$$\sum_{i=1}^{n-1}\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x_i}\right)_{p,T,i\neq k} \nabla x_k = -F_k^T \frac{\nabla T}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5.47)$$

La difusión térmica puede ser expresada en términos de la relación adimensional de la difusión térmica definida por:

$$\nabla x_k = -k_i^T \frac{\nabla T}{T}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5.48)$$

la cual representa un balance de flujos resultantes de un gradiente composicional gobernado por la Ley de Flick y la difusión térmica.

5.5 Comparación de los diferentes modelos

Whitson y Belery[18] y Høier y Whitson[23] cuantificaron en distintos modelos el cálculo del gradiente composicional, con y sin difusión térmica, dentro de un amplio rango de sistemas de fluidos de yacimientos de campos del Mar del Norte. En particular, se compararon el contenido de metano y C_{7^+}, la relación gas-aceite, la densidad del fluido y la presión de saturación contra la profundidad. Los cuatro fluidos que se usaron se presentan en la **TABLA 5.2** y son los siguientes: (1) Aceite Negro(AN) saturado con baja RGA con

un casquete de gas, (2) Aceite Ligeramente Volátil(ALV) saturado con un casquete de gas, (3) Aceite volátil(AV) bajosaturado con una zona de transición continua del aceite con alta RGA a un Gas y Condensado a través de las condiciones críticas de la mezcla, y (4) Aceite Casi Crítico(ACC) con transición por medio de un contacto gas aceite saturado a un gas y condensado.

Dado que estos fluidos van desde un aceite negro/gas seco a aceites casi críticos y gas y condensado, representan sistemas típicos de los fluidos de los yacimientos.

Tabla 5.2 – Composiciones y condiciones de referencia para cuatro fluidos de yacimientos del Mar del Norte.

Componente	**AN**	**ALV**	**AV**	**ACC**
Dióxido de Carbono	0.262	0.265	0.930	0.550
Nitrógeno	0.367	0.785	0.210	1.250
Metano	35.193	45.622	58.770	66.450
Etano	3.751	6.092	7.570	7.850
Propano	0.755	4.429	4.090	4.250
i-Butano	0.978	0.865	0.910	0.900
n-Butano	0.313	2.260	2.09	2.150
i-Pentano	0.657	0.957	0.770	0.9
n-Pentano	0.152	1.406	1.150	1.150
F1	1.346	2.097	1.750	1.450
F2	4.779	4.902	5.381	4.885
F3	4.374	9.274	5.866	3.200
F4	4.003	9.880	5.003	2.300
F5	10.084	7.362	3.519	1.633
F6	7.728	3.804	1.992	1.052
F7	5.922			
F8	4.538			
F9	4.445			
F10	3.117			
F11	3.020			
F12	2.527			
TOTAL	1.689			
C7+	100	100	100	100
M7+	56.226	35.222	21.760	13.100
h^0	1550	2695	3160	3049
T^0	68	95	130	132
p^0	160	267	492	469

5.5.1 Modelo de equilibrio gravitacional/químico(EGQ) isotérmico.

Los cálculos para el gradiente composicional con un modelo de EGQ isotérmico están caracterizados por el incremento de la fracción molar del C_{7^+} y de la presión de rocío con la profundidad, mientras que la fracción molar del C_1, RGA y la presión de burbuja decrecen con la profundidad. Los gradientes composicionales decrecen con el incremento en el grado de bajosaturación. La composición y la mayoría de las propiedades de fase son más o menos lineales con la profundidad a menos que los fluidos se encuentren cerca de sus condiciones críticas(presión y temperatura).

Los gradientes composicionales predichos por el modelo de EGQ isotérmico pueden ser particularmente largos si (1) las derivadas parciales del potencial químico respecto a la composición, $\left(\partial\mu_k / \partial x_i\right)_{p,T,i\neq k}$, son pequeñas(cerca de las condiciones críticas[2]), o (2) el término de gravedad, $F_i^G = \left(M_k - V_k\rho\right)g$, es grande(e.g. si los asfaltenos están en cantidades considerables[6]).

La **Figura 5.11 y Figura 5.12** muestran la derivada de la composición respecto a la profundidad para C_1 y C_{7^+}, respectivamente, graficadas relativas referidas al contacto gas-aceite. La máxima variación composicional es encontrada en el contacto gas-aceite(CGA) para un fluido casi crítico; para todos los demás fluidos, la máxima variación composicional ocurren en la vecindad del CGA.

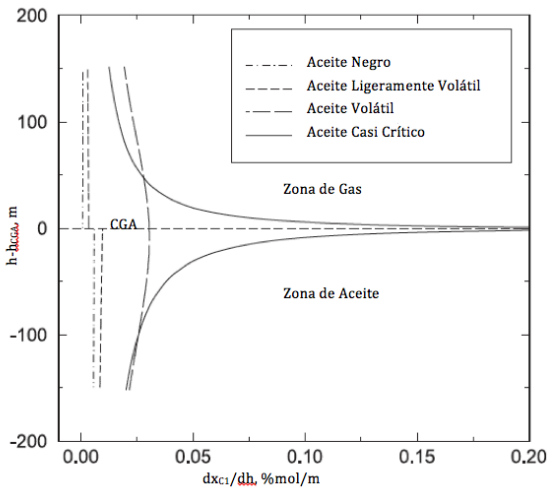


Fig. 5.11 - Gradientes calculados para el metano para los cuatro sistemas con el EGQ isotérmico.

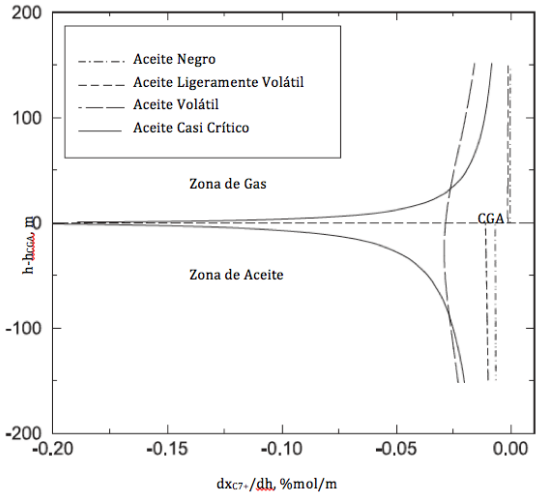


Fig. 5.12 - Gradientes calculados para el C7+ para los cuatro sistemas con el EGQ isotérmico.

El Aceite Volátil de alguna manera es bajosaturado y, como se muestra en las Fig. 5.11 y Fig. 5.12, tiene menor variación composicional cerca de su CGA. DE todas formas, los gradientes composicionales son significativos dado que el aceite es algo volátil. El Aceite Ligeramente Volátil y el Aceite Negro ambos muestran gradientes composicionales pequeños y lineales, tanto en la zona de gas como en la zona de aceite, y con una discontinuidad definida en el CGA saturado.

Los puntos de rocío son muy sensibles a la cantidad y a las propiedades del C_{7^+} , mientras que los puntos de burbuja son muy sensibles a la cantidad y valor *K* del metano. Dadas las variaciones composicionales del C_1 y C_{7^+} mostradas en las Fig. 5.11 y Fig. 5.12, se pueden encontrar gradientes similares para las presiones de saturación. La variación en las presiones de saturación para los cuatro fluidos, expresadas como un cambio acumulativo en la presión de saturación con el valor en el CGA, se presentan en la **Figura 5.13.** Esta figura puede ser utilizada para dar "reglas de dedo" para gradientes de presión de saturación esperados basados en los cálculos del EGQ isotérmico- usualmente dentro de un rango con un gradiente mínimo de 0.025 bar/m a un máximo de 1 bar/m en la vecindad del CGA para sistemas casi críticos.

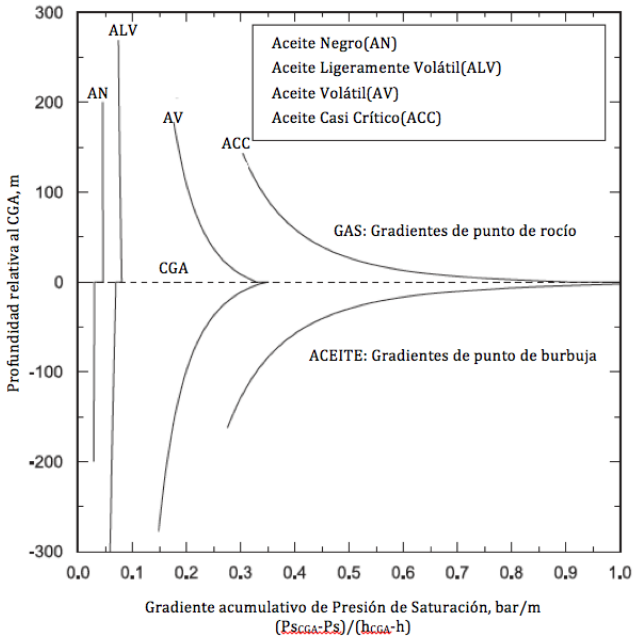


Fig. 5.13 – Gradiente de presión de saturación acumulativa contra presión, relativa al CGA.

Las **Figura 5.14 y Figura 5.15** muestran la variación del C_1 y C_{7^+} con la profundidad determinados con el modelo de EGQ isotérmico para un amplio rango de fluidos. La profundidad es graficada relativa al CGA. Todos los sistemas, excepto el Aceite Volátil, tienen un CGA saturado, mientras que AV está alrededor de 60

bar bajosaturado en el CGA. Para sistemas saturados, la observación general es que los aceites con baja RGA tienen un casquete de gas pobre; para aceites más volátiles, el casquete de gas es una mezcla más rica.

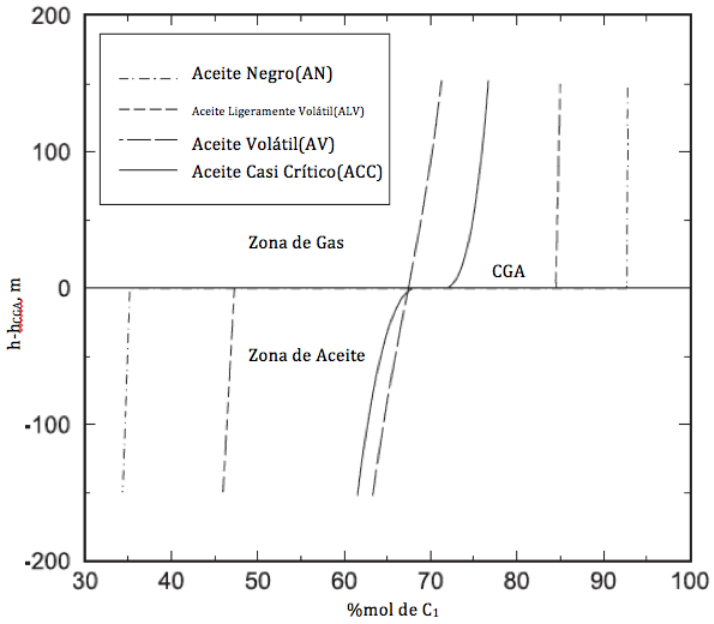


Fig. 5.14 – Variación del C_1 con la profundidad, EGQ isotérmico.

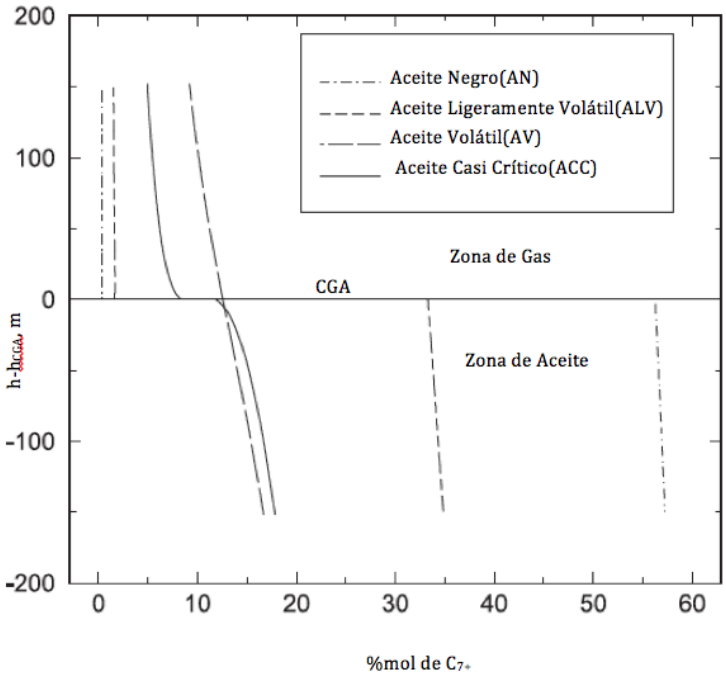


Fig. 5.15 – Variación del C_{7+}con la profundidad, EGQ isotérmico.

5.5.2 Modelos gravitacional/químico/térmico.

Básicamente existen dos tipos de modelos para el cálculo de gradientes composicionales no isotérmicos, aquellos que estiman la difusión térmica con un modelo basado en termodinámica o con un modelo de viscosidad. Los modelos de Haase[38] y Kempers[39] son los modelos más conocidos basados en termodinámica. El modelo de Doughtery-Drickamer[12](modificación de Belery y da Silva[11]) están basados en la "energía de activación" la cual es estimada a partir de una correlación de viscosidad. Los modelos de Shukla-Firoozabadi[22] y Ghorayed-Firoozabadi[21] requieren de coeficientes de difusión molecular y un término relacionado a las energías relativas de vaporización y de flujo viscoso. El modelo de Pedersen[25] está basado en termodinámica irreversible, donde la influencia del gradiente de temperatura puede ser expresado en términos de las entalpías molares parciales de los componentes de la mezcla.

Basados en la ecuación 5.17, Høier y Whitson[23] encontraron que los gradientes composicionales son consistentemente reducidos cuando se comparan con los predichos por el modelo isotérmico, esto es válido para cualquiera de los dos tipos de modelos no isotérmicos. Este comportamiento es ilustrado en la **Figura 5.16** usando la variación de la RGA con la profundidad. Un gradiente térmico de 0.035°C/m ha sido utilizado para el Aceite Ligeramente Volátil. La larga variación del punto de burbuja predicha por el modelo de Belery y da Silva resulta en un CGA más profundo. En contraste, el modelo de Haase reduce la variación composicional, RGA y punto de burbuja, resultando en un CGA 200 m por encima del CGA isotérmico.

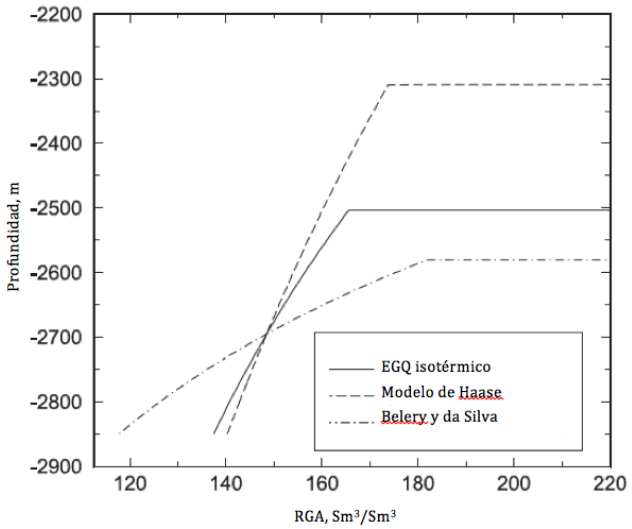


Fig. 5.16 – Variación de la RGA con la profundidad para el fluido de aceite ligeramente volátil. Predicciones basados en cálculos del EGQ isotérmico e incluyendo los modelos de difusión térmica de Haase y Belery y da Silva.

En los fluidos cerca de la condición critica, el modelo de Belery y da Silva generalmente contrarresta el efecto de la gravedad en el gradiente composicional, como se muestra en la **Figura 5.17** para el Aceite Volátil. Para este sistema, las mezclas predichas a profundidades menores a 3000 m muestran una composición más o menos constante con la profundidad. Mientras el sistema se aleja más de la condición crítica(a mayores temperatura), el modelo tiende a exagerar el gradiente más de lo predicho por el modelo isotérmico. Whitson y Belery[18] muestran que para este tipo de sistemas existe un cambio en el signo de la relación de difusión térmica de los componentes más pesados y metano a aproximadamente 3000m.

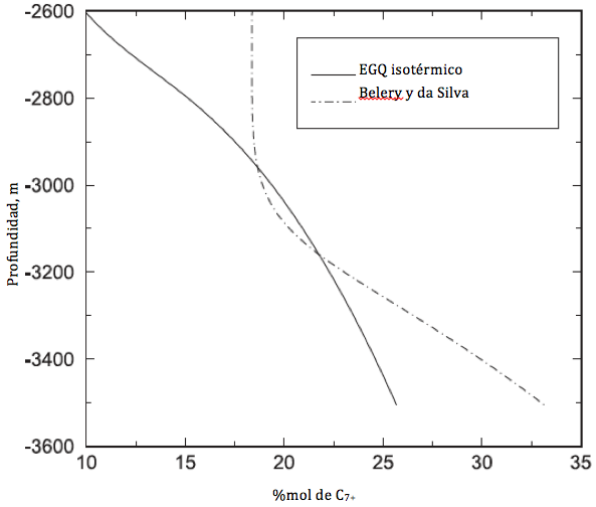


Fig. 5.17 – Variaciones predichas para el C_{7+} en el fluido de ALV basado en el modelo EGQ isotérmico y en el modelo de Belery y da Silva(dT/dh=-0.037°C/m)

Cuando la difusión térmica contrarresta la gravedad, se han encontrado ejemplos donde el efecto térmico totalmente revierte la segregación gravitacional y el resultado es una condición de inestabilidad mecánica, lo cual inducirá convección natural. En este caso, los modelos que consideran flujo cero de masa no pueden ser utilizados.

La **Figura 5.18** muestra las fracciones molares del C_1 contra la profundidad para el ACC, aplicando un gradiente de temperatura de -0.037°C/m. En este ejemplo todos los modelos térmicos predicen una contribución térmica que se opone al efecto de la gravedad a lo largo de todo el intervalo investigado. En la **Figura 5.19** se puede ver que el signo de las relaciones de la difusión térmica predichas del metano son negativas en todo el intervalo de profundidad, alcanzando su mínimo o máximo en el CGA. Las variaciones de la fracción molar del C_{7^+} resultantes con la profundidad, **Figura 5.20**, son mayores en el caso de los cálculos con el EGQ isotérmico.

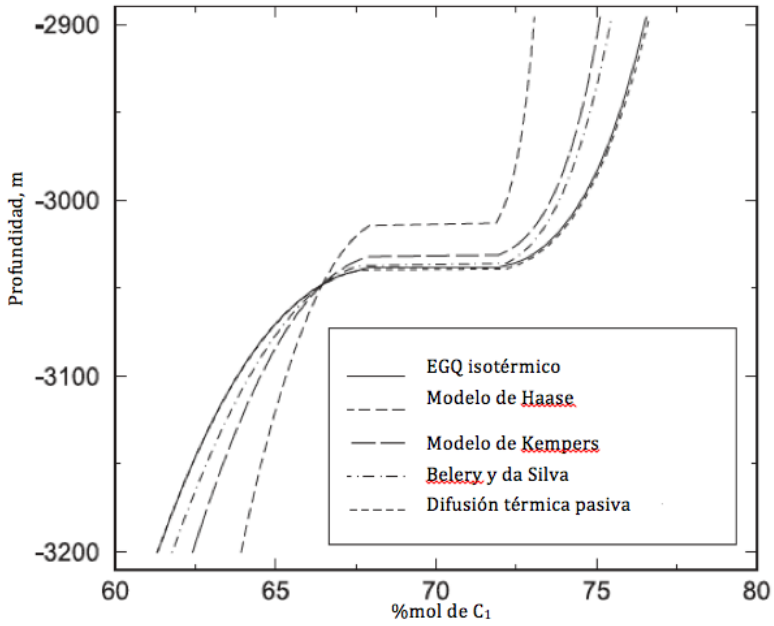


Fig. 5.18 – Variaciones del metano en el ACC predichas por diferentes modelos.

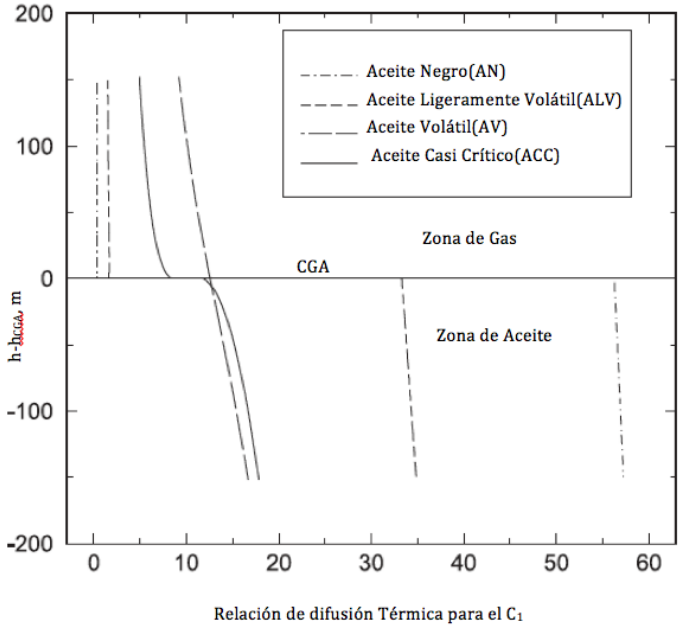


Fig. 5.19 – Cálculos de las relaciones de difusión térmica en el ACC.

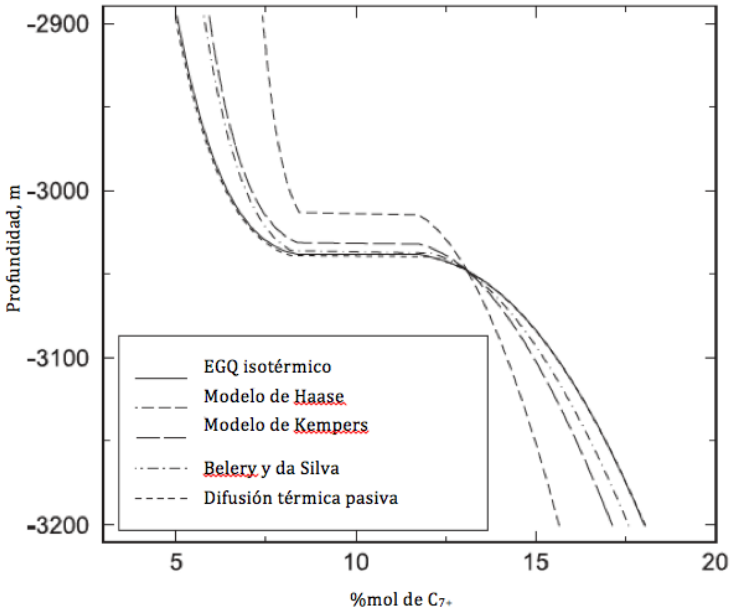


Fig. 5.20 – Variación del C_{7+} en el ACC.

Para este tipo de fluido, ACC, el modelo de Haase predice mayores efectos térmicos que el modelo de Kempers en todo el intervalo de profundidad de estudio. Dado que las condiciones de referencia son tomadas en la zona de aceite, el modelo de Haase predice el mayor CGA, mientras que el modelo isotérmico predice el menor CGA, **Figura 5.21**.

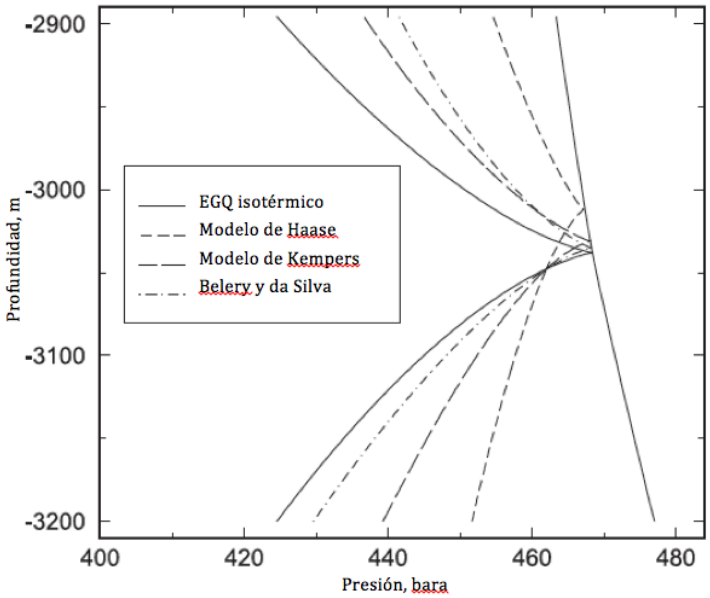


Fig. 5.21 – Variación de la presión del yacimiento y de la presión de saturación de la mezcla con la profundidad para el ACC.

El factor de difusión térmica calculado con el método de Belery y da Silva ha sido reducido consistentemente a 2% de su valor predicho en el ACC, llevando a resultados similares a los predichos por el modelo de Kempers, **Figura 5.22**. Sin esta reducción tan severa el modelo de Belery y da Silva domina totalmente al término de gravedad y resulta en soluciones mecánicamente inestables para la densidad; lo cual es una constante cuando se utiliza el modelo de Belery y da Silva en ACC.

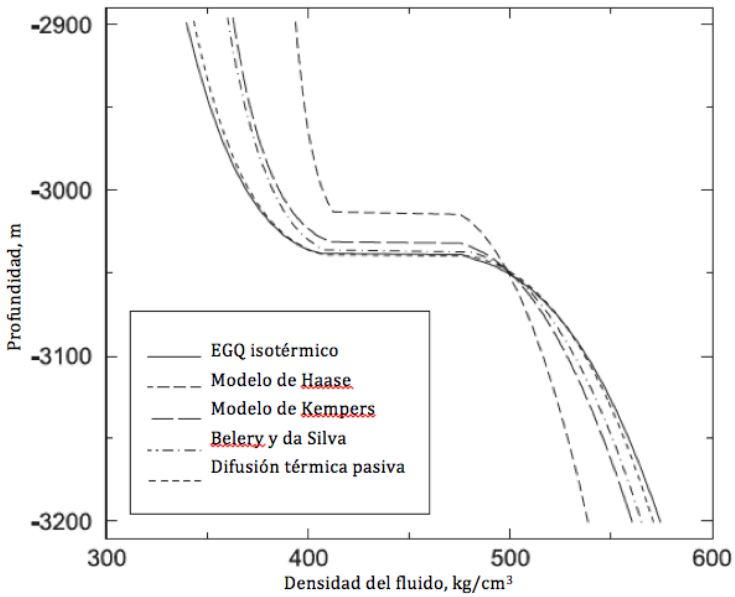


Fig. 5.22 – Variación de la densidad del fluido para el ACC con la profundidad.

Al aplicar el método de Firoozabadi y Ghoyareb[21] a un ALV, se encuentra que la difusión térmica siempre contrarresta a la gravedad. Høier y Whitson[20] realizan la comparación del método de Firoozabadi y Ghoyareb con los modelos de Haase, Kempers, Belery y da Silva, EGQ isotérmico y con el modelo de gradiente térmico pasivo. Las **Figura 5.23** a la **Figura 5.25** muestra los resultados del estudio comparativo.

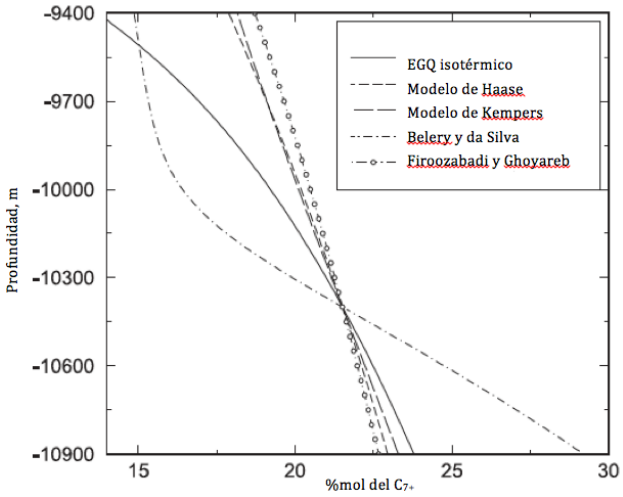


Fig. 5.23 – Variación del %mol del C_{7+} para un ALV.

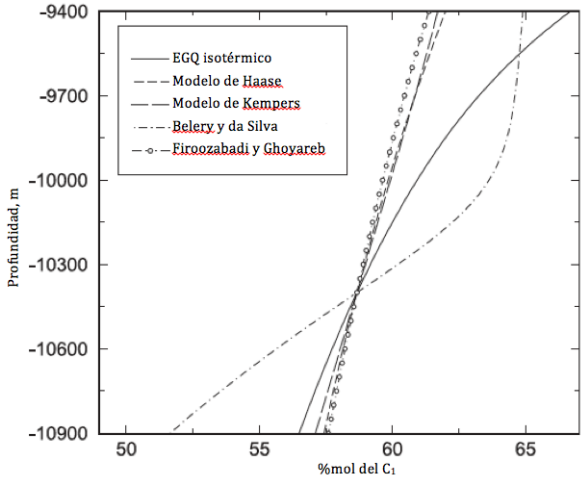


Fig. 5.24 – Variación del %mol del metano para un ALV.

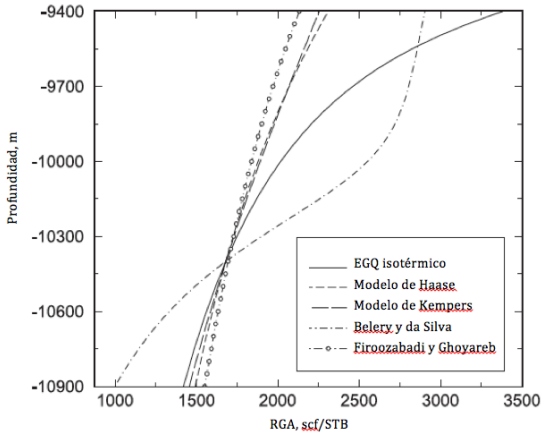


Fig. 5.25 – RGA como función de la profundidad para un ALV.

Las Fig. 5.23 y 5.24 muestran las variaciones predichas para la fracción molar del C_{7^+} y C_1, respectivamente. Aquí los modelos de Haase, Kempers y Firoozabadi y Ghoyareb son similares; todos los modelos consistentemente contrarrestan la gravedad en todo el intervalo de profundidad de estudio. El modelo de Firoozabadi y Ghoyareb predice ligeramente mayores efectos térmicos que los otros dos modelos. Esto también se puede apreciar en la Fig. 5.25, la cual muestra las variaciones de la RGA. El modelo de Belery y da Silva predice el mejoramiento de las variaciones composicionales en la parte baja del yacimiento, y reduce las variaciones composicionales en la parte alta del yacimiento.

Høier y Whitson[20] resumen, basados en los resultados anteriormente expuestos, las siguientes observaciones:

(1) Para gradientes térmicos normales, la implementación del modelo de gradiente térmico pasivo no cambia la variación composicional con la profundidad significativamente cuando se compara con los resultados del modelo isotérmico.
(2) Los modelos de Haase y Kemperes predicen un efecto térmico que se opone al efecto de la gravedad en cualquier tipo de sistema.
(3) El modelo de Belery y da Silva típicamente (a) reduce las variaciones composiciones en sistemas de gas, (b) mejora los gradientes composiciones en sistemas de aceite alejados de las condiciones críticas, y (c) contrarresta el efecto de la gravedad para sistemas cerca de las condiciones críticas, típicamente resultando en soluciones inestables.

5.6 Variación de las propiedades con la profundidad.

Una vez que la variación de la presión y de la composición se conocen, se pueden calcular otras propiedades físicas aplicando una ecuación de estado, si es necesario, a través de correlaciones. Las variaciones en las propiedades de los fluidos son importantes para: (1) Predicciones de procesos de desplazamiento inmiscible, éstos son fuertemente dependientes de la relación de viscosidad y en la diferencia de densidad que existe entre el fluido del yacimiento y del fluido inyectado. (2) Predicciones de las propiedades del gas y del aceite en la superficie, dados los requerimiento de procesamiento en la superficie de la composición de la corriente del pozo, RGA y densidad en el tanque de almacenamiento del fluido a distintas profundidades en el yacimiento. (3) Estimados de los volúmenes originales in-situ.

La **Figura 5.26** muestra las variaciones calculadas en el fluido del yacimiento del peso molecular para los cuatro diferentes fluidos utilizados anteriormente. La **Figura 5.27** muestra las variaciones de la densidad con

la profundidad, calculadas a presión y temperatura del yacimiento. Ambas figuras demuestran una dependencia pequeña y aproximadamente lineal con la profundidad dentro de cada fase para los sistemas de AN y ALV. El AV muestra variaciones más grandes y continuas con la profundidad, y las variaciones no son dependientemente lineales con la profundidad. Como resultado directo de los gradientes composicionales, los gradientes mayores en peso molecular y densidad son encontrados en la muestra de ACC en la vecindad del CGA.

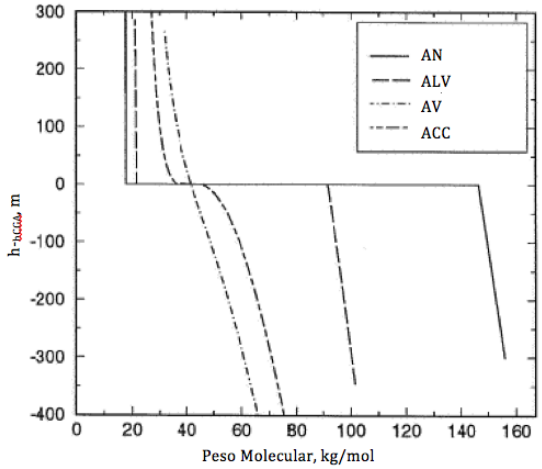


Fig. 5.26 Variación del peso molecular con la profundidad, EGQ isotérmico.

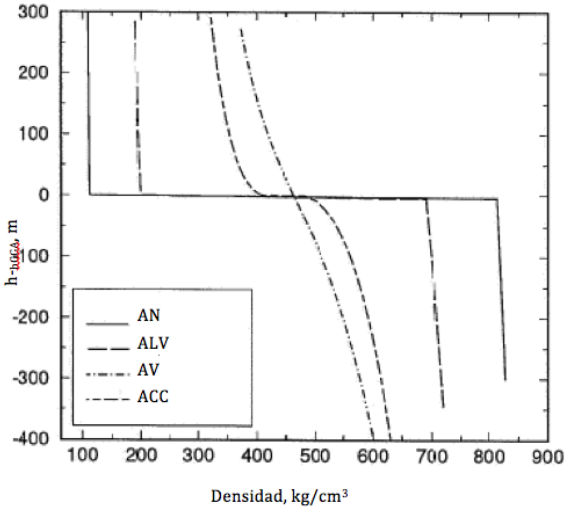


Fig. 5.27 Variación de la densidad con la profundidad, EGQ isotérmico.

La **Figura 5.28** muestra la variación de la RGA con la profundidad para los cuatro sistemas considerados, dichas variaciones serán importante para los procesos de diseño de instalaciones superficiales. Tanto el AV como el ACC muestras variaciones significativas con la profundidad. La **Figura 5.29** muestra la variación de la

densidad en °API del aceite en el tanque de almacenamiento en función de la profundidad(una sola etapa de separación a condiciones estándar).

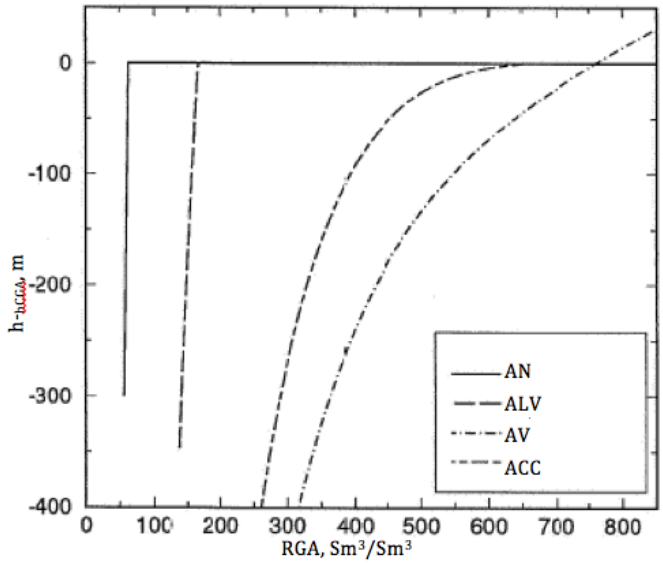


Fig. 5.28 – RGA en función de la profundidad debajo del CGA, EGQ isotérmico.

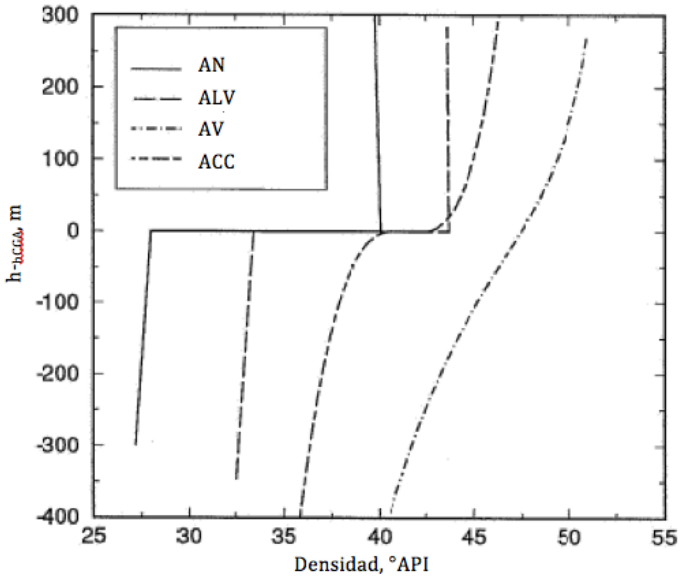


Fig. 5. 29 – Variación de la densidad °API con la profundidad, EGQ isotérmico.

En resumen, de las gráficas anteriores se puede demostrar: (1)Cómo la estimación de una propiedad con la profundidad puede ser significativa en sistemas cercanos a su condición crítica y menos significativa en sistemas altamente bajosaturados, y (2) cómo la variación en una serie de distintas propiedades físicas puede ser directamente relacionada con la variación composicional con la profundidad.

5.7 Caracterización del fluido mediante una EDE.

Al aplicar una ecuación de estado(EDE) a los cálculos del EGQ isotérmico para predecir las variaciones de las propiedades con la profundidad, es importante tener una caracterización mediante una EDE válida(las predicciones de todas las fugacidades de los componentes y densidades de las fases deben ser precisas). De la ecuación 5.34, los términos gobernantes en los cálculos del EGQ isotérmico incluyen el peso molecular, la traslación del volumen y la fugacidad. La fugacidad puede ser directamente relacionada con los datos del equilibrio de fases. Esto sugiere que los datos del equilibrio de fases deben ser los datos de laboratorio claves requeridos para ajustar la EDE. Esto incluye mediciones de las propiedades volumétricas, presiones de saturación contra la composición y los valores *K* a distintas presiones.

Para obtener una caracterización consistente del fluido mediante una EDE basada en las muestras disponibles del fluido del yacimiento a diferentes profundidades, y eventualmente con las propiedades PVT de estas muestras, se requiriere un procedimiento especial, ya que solamente con una caracterización consistente es posible reproducir el gradiente composicional y las propiedades del fluido del sistema original. Este procedimiento de caracterización del fluido está basado en obtener resultados predichos por el método de cálculo del gradiente composicional que se ajusten a datos PVT medidos para distintas muestras del fluido del yacimiento. Si el procedimiento es seguido entonces la EDE dará soluciones más precisas de la ecuación 5.34 para la presión y composición como funciones de la profundidad, y mejores predicciones de las propiedades volumétricas.

La caracterización con una EDE debe consistir de un conjunto simple de los parámetros de la EDE que apliquen a todas las muestras de fluido. El procedimiento de "splitting" de la fracción C_{7^+} debe ser lo suficientemente flexible para permitir que cada muestra tenga diferentes propiedades de la fracción C_{7^+}, sin embargo resultando en un conjunto de propiedades comunes de las fracciones separadas que apliquen a todas las muestras.

El siguiente paso es ajustar la EDE a los datos PVT y datos composicionales. Las propiedades críticas de las fracciones C_{7^+} y los parámetros de interacción binaria son típicamente modificados para mejorar el ajuste.

Teniendo una EDE que ajuste satisfactoriamente con los datos PVT medidos para todas las muestras, los cálculos del gradiente composicional pueden ser realizados para cada muestra separadamente. Las condiciones de referencia(profundidad, presión y temperatura) deben ser definidas para cada muestra.

Los cálculos del gradiente de cada muestra deben ser comparados. Si los gradientes son similares, entonces la caracterización mediante una EDE es probablemente adecuada. Si los gradientes de cada muestra son muy diferentes, se puede deber a varias razones:

(1) La caracterización mediante una EDE no es lo suficientemente única, i.e. puede ajustar todos los datos PVT medidos, pero se requiere de datos adiciones que cubran un mayor espacio p-z para ajustar la EDE.
(2) Las condiciones de referencia no son los suficientemente precisas. Las profundidades de referencia son usualmente difíciles de definir.
(3) No existe continuidad en la columna de hidrocarburos, debido a factores geológicos.
(4) El modelo para la determinación del gradiente composicional no es apropiado.

Puede ser difícil el modificar la caracterización mediante una ecuación de estado para ajustar a los datos PVT medidos de distintas muestras en el yacimiento, y para ajustar la variación medida de la propiedades con la profundidad. Sin embargo, la tarea es más posible de alcanzar cuando tanto los datos PVT como los datos composicionales están disponibles para las muestras incluidas en el ajuste de la EDE, y cuando estas muestras cubren el rango completo de las composiciones existentes en el yacimiento.

5.8 Determinación del Contacto Gas-Aceite(CGA).

La posición del CGA es uno los factores clave tanto en la evaluación económica de un campo como en el desarrollo de estrategias de explotación del yacimiento. Existen varias técnicas para la determinación del posible CGA, donde las presiones de formación obtenidas de un RFT es la más común. Con este método a presión del yacimiento(es decir la presión de la fase móvil a cualquier profundidad) es registrada como función de la profundidad. El cambio abrupto de la pendiente de la presión con la profundidad da conocimiento de la posible profundidad donde pueden existir los contactos dentro del yacimiento.

Un algoritmo válido para la determinación del CGA, basado en cálculos del EQG isotérmico, debe ser capaz de definir el contacto de manera precisa, independientemente de si las condiciones en el CGA son saturadas o no. El principal comportamiento de los valores *K* en el punto crítico sugiere que es posible combinar las características del CGA saturado y el CGA bajosaturado, en una sola función. Considerando las funciones:

$$\Delta p = \frac{\left(p_{yac} - p_{sat}\right)}{p_{yac}} \text{ y } \Delta C = \sum_{k=1}^{n} \left(\ln K_k\right)^2 \quad , \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.49)$$

donde p_{yac} y p_{sat} representan la presión del yacimiento y la presión de saturación, respectivamente. K_k son los valores *K* del componente *k* a la profundidad considerada, evaluada a la presión de saturación.

En el caso de un fluido con un CGA saturado el término Δp se aproxima a cero acercándose al CGA, y siendo igual a cero en el CGA. Para la situación con un CGA bajosaturado, los valores *K* para cada componente se acercan a 1 cerca del CGA. Por lo tanto, el término ΔC se hace cero en el CGA en esta situación. Introduciendo una función *F*, donde para cada profundidad está dada como:

$$F\left(K, p_{yac}, p_{sat}, T\right) = F\left(z, p_{yac}, T\right) = \Delta p * \Delta C \geq 0 \quad . . . . . \quad (5.50)$$

Esta función asegura un comportamiento continuo pasando por cero en el CGA tanto en el caso de un CGA saturado como en un CGA bajosaturado. *F* es función de la composición, temperatura y presión. Todos los parámetros necesarios para evaluar esta función pueden ser encontrados directamente de los cálculos del EGQ isotérmico en combinación con el cálculo de la presión de saturación.

Las **Figura 5.30 y Figura 5.31** muestran el comportamiento típico de *F* en función de la profundidad. De las figuras se puede observar que F es continua, alcanzado su valor mínimo de cero en el CGA e incrementando cuando la profundidad considerada se aleja del CGA. Para un AN y un ALV, *F* es aproximadamente lineal con la profundidad dentro de cada fase. Para un AV y un ACC el comportamiento de *F* no es lineal.

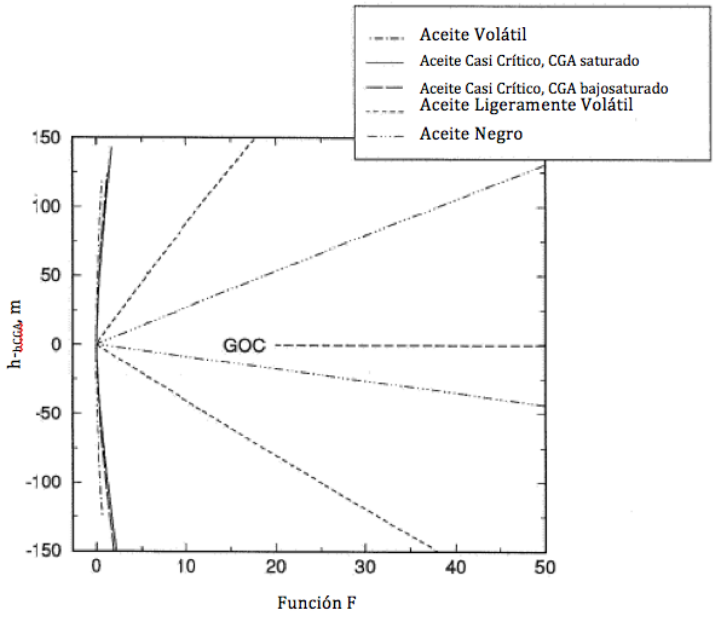


Fig. 5.30 – Evaluación de F en función de la profundidad para cuatro diferentes tipos de fluidos, EGQ isotérmico.

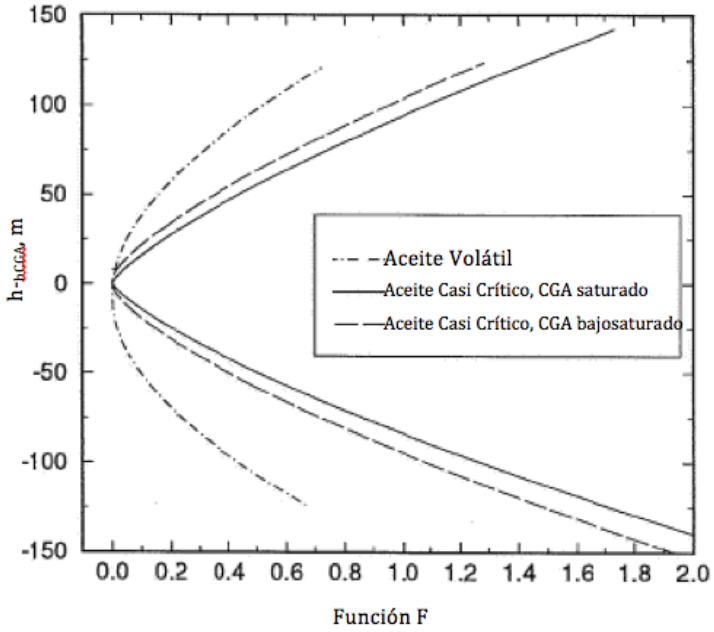


Fig. 5.31 – Función F contra profundidad para sistemas casi críticas saturados y casi saturados.

Dado que la función *F(h)* puede ser evaluada a cualquier profundidad, es posible forzar la función a cero con el Método de Newton-Raphson. La técnica de cálculo es el siguiente:

A. Calcular p_{sat} y p_{yac} y la composición. Identificar la fase en la parte alta y baja del yacimiento. Si las fases son idénticas el yacimiento consiste de una sola fase, y no existe CGA. Si no, evaluar la función *F* en la cima y base, elegir el punto con el menor valor de *F*, i.e más cercano al CGA, como punto inicial.
B. Se perturba la profundidad del punto inicial, evaluar F a esa profundidad, y usando el método de Newton-Raphson forzar *F(h)* a cero.
C. Si *F* es menor que $5x10^{-4}$, revisar si ΔC es menor a Δp. Si este es el caso, esto indica que el CGA es bajosaturado y es extremadamente difícil hacer que el problema converja más. Si Δp es menor, entonces el CGA es saturado. Continuar hasta que *F* sea menor a $5x10^{-4}$.

5.9 Cálculos de volúmenes originales en el yacimiento.

Cuando un nuevo yacimiento petrolero es descubierto se realiza la estimación de los volúmenes originales en el yacimiento de hidrocarburos, expresados usualmente, como volúmenes de gas y de aceite a venta, ya que éstos representan la principal justificación para el desarrollo del campo. Los cálculos de los volúmenes son dependientes de la geología del yacimiento y de la naturaleza del fluido del yacimiento. Wheaton[19] realizó cálculos de volúmenes originales en el yacimiento de hidrocarburos para dos yacimientos de Gas y Condensado incluyendo el gradiente composicional; el autor encontró que cuando se ignora el gradiente composicional el cálculo de los volúmenes originales in-situ de hidrocarburos pueden resultar en un error de hasta un 20%.

Considerando todos los parámetros geológicos constantes, y por lo tanto ignorando esta incertidumbre, es posible investigar de manera separada la incertidumbre en los cálculos de los volúmenes originales in-situ de hidrocarburos de la parte del fluido del yacimiento. Si sólo existe una muestra para un sistema casi-crítico se generará un error potencialmente grande en los estimados si se asume una composición uniforme a lo largo del yacimiento. Existen varios métodos para incluir los gradientes composicionales en los cálculos de volúmenes originales:

1. Realizar los cálculos de EGQ isotérmico basado en la muestra de referencia. La variación del fluido del yacimiento con la profundidad es tomada en consideración para la estimación de los volúmenes originales.
2. Dividir el yacimiento en dos partes, una zona de aceite y una zona de gas. El CGA bajosaturado es encontrado con los cálculos de EGQ isotérmico y una profundidad promedio para la zona de aceite y para la zona de gas son calculadas. A la profundidad promedio de la zona de gas se realiza el cálculo del EGQ isotérmico para definir la composición del gas y esta composición es asumida como constante a lo largo de la zona de gas. De igual manera, la composición del aceite es calculada a la profundidad promedio de la zona de aceite y se asume constante a lo largo de ésta.
3. Se utilizan los cálculos del EGQ isotérmico para calcular la composición a la profundidad promedio del yacimiento, y se asume esta composición como constante a lo largo del yacimiento.

Referencias del Capítulo 5.

1. Muskay, M:"Distribution of Non-Reacting Fluids in the GRavitational Field", Physical Review(June 1930).
2. Sage, B.H. and Lacey, W.N.: "Gravitational Concentration Gradients in Static Columns of Hydrocarbon Fluids", Trans., AIME(1938).
3. Schulte, A.M.: "Compositional Variations within a Hydrocarbon Column due to Gravity", SPE 9235(September, 1980).
4. Bath, P.G.H, Fowler, W.N. and Russell, M.P.M.:"The Brent Field, A Reservoir Engineering Review", EUT 164(September, 1980).
5. Holt, T., Lindeberg, E., and Ratkje, S.K.:"The Effect of Gravity and Temperatura Gradients on Methane Distribution in Oil Reservoirs", SPE 11761, 1983.
6. Hirschberg, A.:"Role of Asphaltenes in Compositional Grading of a Reservoir's Fluid Column", JPT, Jan. 1988.
7. Riemens, W.G., Schulte, A.M., and de Jong, L.N.J.:"Birba Field PVT Variations Along the Hydrocarbon Column and Confirmatory Field Tests", JPT, Jan. 1988.
8. MOntel, F. And Gouel, P.L.:"Prediction of Compositional Grading in a Reservoir Fluid Column", SPE 14410.
9. Creek, J.L and Schrader, M.L.:"East Painter Reservoir: An Example of a Compositional Gradiente From a Gravitational Field", SPE 14411.
10. Melcalfe, R.S., Vogel, J.L., and Morris, R.W.: "Compositional Gradiente in the Anschutz Ranch East Field", SPE 14412.
11. Belery, P. And da Silva, F.V.: "Gravity and Thermal Diffusion in ydrocarbon Reservoirs", Third Chalk Research Program, June 1990.
12. Dougherty, E.L., Jr. And Drickamer, H.G.: "Thermal Diffusion and Molecular Motion in Liquids", J. Phys. Chem, 1955.
13. Wheaton, R.J.:"Treatment of Variation of COmposition with Depth in Gas-Condensate Reservoirs", SPERE, May 1991.
14. Chaback, J.J:"Discussion of Treatment of Variation of Composition With Depth in Gas-Condensate Reservoirs", SPERE, Feb. 1992.
15. Montel, F.: "Phase Equilibria Needs for Petroleum Exploration and Producion Industry", Fluid Phase Equilibria, 1993.
16. Pavel, B.: "Mathematical Theory of Oil and Gas REcovery ", Petroleum Engineering and Development Studies, Cluwer Academic, Horthreht, 1993.

17. Faissat, B., Knudsem K., Stenby, E.H., and Montel, F.: “Fundamental Statements about Thermal Diffusion for a Multicomponente Mixture in a Porous Medium”, Fluid Phase Equilibria, 1994.
18. Whitson, C.H. and Belery, P.: ”Compositional Gradients in Petroleum Reservoirs”, SPE 28000, 1994.
19. Michelsen, M.N.: “Saturation Point Calculations”, Fluid Phase Equilibira, 1985.
20. Høier, L. And Whitson, C.: ”Miscibility Variation in COmpositionally Grading Reservoirs”, SPE 49269, 1998.
21. Ghorayeb, K., Anraku, T. and Firoozabadi, A.: “Interpretation of the Fluid Distribution and GOR Behavior in the Yufutsu Fractured Gas-Condensate Field”, SPE 59437, 2000.
22. Ghorayeb, K. and Firoozabadi, A.: “Modeling a multicomponent convection and diffusion in porous media”, SPE 51932, 1999.
23. Høier, L. And Whitson, C.: “Compositional GRading –Theory and Practice”, SPE 63085, 2000.
24. Jaramillo, J.M. and Barrufet, M.A.: “Effects in the Determination of Oil Reserves Due to Gravitational COmpositional Gradientes in Near-Critical Reservoirs”, SPE 71726, 2001.
25. Pedersen, K.S. and Lindeloff, N.: “Simulations of Compositional Gradients in Hydrocarbon Reservoirs Under the Influence of a Temperature Gradient”, SPE 84364, 2003.
26. Pedersen, K.S. and Lindeloff, N.:”Modeling a Large Hydrocarbon Compositional Gradient”, SPE 101275, 2006.
27. Kabir, C.S. and Pop, J.J.: “How reliable is Fluid Gradient in Gas/Condensate Reservoirs?”, SPE 99386, 2006.
28. Seth, G., Zope, D., Deka, B.: “Downhole Fluid Analysis and Sampling Establishes Compositional Gradient in a Deep Water Gas Condensate Reservoir”, SPE 109204, 2007.
29. O.C. Mullins: “The Physics of Reservoir Fluids; Discovery through Downhole Fluid Analysis”, Schlumberger Press, 2008.
30. A. Gisolf, F.X. Dubost, J. Zuo, S. Williams, J. Kristoffersen, V. Achourov, A. Bisarah, O.C. Mullins, “Real Time Integration of Reservoir Modeling and Formation Testing”, SPE 121275, 2009.
31. Montel, F., Bickert, J., Lagisquet, A., Galliéro, G.: “Initial state of petroleum reservoirs: A comprehensive approach”, Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007.
32. Galliéro, G. And Monte, F.: “Nonisothermal gravitational segregation by molecular dynamics simulations”, Physical Review, 2008.
33. Galliéro, G. And Monte, F.: “Understanding Compositional Gradien in Petroleum Reservoirs Thanks to Molecular Simulations”, SPE 121902, 2009.
34. Kalehbasti, M.A., Paroodbari, J.R., Ravari, R.R., Amani, M.: “Fluid Characterization, A Case Study of a Field with Compositional Gradient”, SPE 141522, 2011.
35. Pastor, W., García, G., Zuo, J.Y., Hulme, R., Goddyn, X., Mullins, O.C.: “Measurement and EOS Modeling of Large Compostional Gradientes in Heavy Oils”, SPWLA 2012-105, 2012.

36. Sognesand, S.: “Reservoir Management on the Oseberg field duting Eight Year’s Production”, SPE 38555, 1997.
37. Haase R.: “Thermodynamics of Irreversible Processes”, Addison-Wesley, Chapter 4, 1969.
38. Hasse, R., Borgmann H.W., Ducker, K.H. and Lee, W.P.: “Thermodiffusion im Kritischen Verdampfungggsgebiet Binarer Systeme”, Z. Naturforsch, 1971.
39. Kempers, L.J.T.M.: “A thermodynamic theory of the Soret Effect in a Multicomponent Liquid”, J. Chem. Phys., 1989.
40. Padua, K.G.O.: “Oil Composition VAriation in a Large Deep Water Field”, SPE 38948, 1997.
41. Peneloux, A., Rauzy, E., and Freze, R.: “A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes,” Fluid Phase Equilibria (1982) 8, 7.

Capítulo 6. Casos de Aplicación.

En este capítulo se resuelven las principales ecuaciones para los cálculos del gradiente composicional isotérmico de un yacimiento para dos fluidos petroleros cercanos a sus condiciones críticas. Se analizará el comportamiento de distintas propiedades físicas de la mezcla de hidrocarburos calculada a diferentes profundidades con la finalidad de establecer el cambio en la composición del fluido del yacimiento de aceite volátil a gas y condensado.

El primer caso es ilustrativo, no se realiza el ajuste de la Ecuación de Estado con los datos PVT medidos en el campo. Sin embargo, permite analizar la variación composicional y de las propiedades de la mezcla a diferentes profundidades. En el segundo caso de aplicación, se realiza la caracterización de un yacimiento con variación composicional, ajustando la Ecuación de Estado a datos PVT medidos.

6.1 Flujo de trabajo para el cálculo del gradiente composicional isotérmico.

El procedimiento utilizado en los cálculos se resume en los siguientes pasos:

1. Validación de la composición de referencia mediante el procedimiento de Bashbush, si se dispone de un análisis composicional de Agotamiento a Volumen Constante, ANEXO B.1.

2. Caracterización de la fracción pesada C_7^+:
    a. La fracción C_7^+ se divide en tres subfracciones mediante el modelo de densidad de probabilidad Gamma(α = 1 y η = 90. ANEXO F). Las subfracciones se seleccionan de acuerdo a la similitud en las fracciones másicas de los componentes.
    b. Cálculo de la densidad específica y de la temperatura de ebullición para las subfracciones con la correlación de Søreide[1]; eligiendo el valor de Cf que ajuste a la densidad específica de la fracción C_7^+ reportada. Los puntos de ebullición se estiman con la correlación de Søreide[1].
    c. Cálculo de las propiedades críticas de la fracción C_7^+, T_c y p_c, con la correlación de Lee-Kesler2.
    d. Cálculo del factor acéntrico con las correlación de Lee-Kesler[2]/Kesler-Lee[3].
    e. Cálculo de los coeficientes de traslación de volumen, s_i, que se ajusten con la densidad específica calculada para cada subfracción de la fracción C_7^+, utilizando la correlación de Jhaveri y Youngren[4].
    f. Cálculo de los Coeficientes de Interacción Binaria(CIB) de las subfracciones de la , con el metano y los componentes no hidrocarburos, con la correlación de Chueh-Prausnitz[5].

3. Cálculo del Gradiente Composicional isotérmico:

    a. Se determina la composición global de la mezcla y la presión del yacimiento a la profundidad deseada, utilizando el algoritmo de la sección 5.4.2.3.

4. Con la presión y la variación composicional conocidas, se pueden calcular otras propiedades físicas aplicando una Ecuación de Estado y, si es necesario, a través de correlaciones adicionales. Las propiedades que se calculan a cada profundidad son: Presión de saturación, densidad, viscosidad, densidad del aceite en el tanque de almacenamiento, densidad en °API del aceite en el tanque de almacenamiento, RGA.

    a. La presión de saturación se realiza utilizando el algoritmo presentado en el ANEXO E.3
    b. La densidad de la mezcla a condiciones de yacimiento se realiza mediante una ecuación de estado.
    c. La viscosidad de la mezcla a condiciones de yacimiento se realiza con la correlación de Lorenz, Bray y Clark[6].
    d. El cálculo de la RGA(SCF/STB) de la mezcla, la densidad(lbm/ft^3) y densidad(°API) del aceite en el tanque de almacenamiento se realiza mediante una prueba de separación de dos etapas. Asumiendo para la primera etapa de separación una presión arbitraria, o si se desea, se puede calcular la presión óptima de separación(menor valor de RGA , menor valor de Bo y mayor valor en °API del aceite en el tanque de almacenamiento). La segunda etapa de separación se realiza a condiciones estándar(60 °F y 14.7 psia).

5. Los resultados obtenidos en los Puntos 2 y 3 se grafican contra la profundidad para visualizar la variación de las propiedades y poder definir las zonas de aceite y gas y el contacto gas-aceite.

6. Desarrollar la caracterización del fluido mediante una ecuación de estado para que el modelo del yacimiento con variación composicional ajuste con los datos PVT medidos para distintas muestras del fluido del yacimiento. La caracterización de la Ecuación de Estado(EdE) se realiza siguiendo las recomendaciones de las secciones 4.6 y 5.6.

6.2 Caso de aplicación A.

El fluido del yacimiento es un aceite volátil cercano a sus condiciones críticas(presión y temperatura). La Tabla 6.1 muestra la composición del fluido a las condiciones de referencia(presión y temperatura); el peso molecular y densidad específica de la fracción C_7^+; cima y base del yacimiento.

Tabla 6.1 **–** Composición, propiedades y condiciones de referencia, Caso A.

Componente	**Composición (%mol)**
N2	0.550
CO2	1.250
C1	66.450
C2	7.850
C3	4.250
IC4	0.900
C4	2.150
IC5	0.900
C5	1.150
C6	1.450
C7+	13.100
TOTAL	**100.00**
M_{C7+}(lbm/lbmol)	220.0
γ_{C7+}(agua=1)	0.8400
Condiciones de Referencia	
Presión(psia)	7008
Temperatura(°F)	269.6
Presión de saturación(psia)	6703
Profundidad(ft)	10000
Cima yacimiento(ft)	9500
Base yacimiento(ft)	10500

Las **Tabla 6.2** y **6.3** muestran la composición de la mezcla y propiedades de cada componentes, y los CIB, después de la caracterización de la fracción C_7^+.

Tabla6.2 – Composición molar y propiedades de cada componente, fluido Caso A.

Componente	Fracción molar	M(lbm(lbmol)	Pc(psia)	Tc(ºR)	Factor acéntrico	si = ci/bi
H2S	0.0000	34.0800	1300.0000	662.3700	0.1005	-0.1927
N2	0.0125	44.0100	1070.0000	548.0000	0.2250	-0.0817
CO2	0.0055	28.0100	493.1000	227.6700	0.0400	-0.1288
C1	0.6645	16.0400	667.7500	343.0800	0.0080	-0.1595
C2	0.0785	30.0700	707.7800	549.7200	0.0980	-0.1134
C3	0.0425	44.1000	616.2700	665.6400	0.1520	-0.0863
iC4	0.0090	58.1200	529.1000	734.5800	0.1760	-0.0844
C4	0.0215	58.1200	550.7100	765.3600	0.1930	-0.0675
iC5	0.0090	72.1500	490.3700	828.7200	0.2270	-0.0608
C5	0.0115	72.1500	488.6300	845.4600	0.2510	-0.0390
C6	0.0145	86.1800	436.8500	913.3200	0.2960	-0.0080
F1	0.0757	138.0567	369.3368	1127.4836	0.4629	-0.0022
F2	0.0365	259.6722	221.6157	1381.3717	0.8299	0.1160
F2	0.0189	472.0000	132.0602	1617.3916	1.1898	0.2187
Total	**1.0000**					

Tabla 6.3 **–** CIB Hidrocarburos-No Hidrocarburos y entre subfracciones de la fracción C_7^+ y el Metano.

Componente	H2S	N2	CO2	C1
H2S	0.0000	0.1350	0.1300	0.0700
N2	0.1350	0.0000	0.0000	0.1050
CO2	0.1300	0.0000	0.0000	0.0250
C1	0.0700	0.1050	0.0250	0.0000
C2	0.0850	0.1300	0.0100	0.0000
C3	0.0800	0.1250	0.0900	0.0000
iC4	0.0750	0.1200	0.0950	0.0000
C4	0.0750	0.1150	0.0950	0.0000
iC5	0.0700	0.1150	0.1000	0.0000
C5	0.0700	0.1150	0.1100	0.0000
C6	0.0550	0.1150	0.1100	0.0000
F1	0.5000	0.1150	0.1100	0.0430
F2	0.5000	0.1150	0.1100	0.0695
F2	0.5000	0.1150	0.1100	0.0952

Con la información anterior se realiza el cálculo del gradiente composicional desde la cima del yacimiento hasta la base del yacimiento, con incrementos en la profundidad de 100 pies; los resultados se presentan en la **Tabla 6.4.**

Tabla 6.4 – Resultados de los cálculos del gradiente composicional para el Caso A.

COMPONENTE	Fracción mol	Fracción mol	Fracción mol	Fracción mol	Fracción mol	Fracción mol	Fracción mol	Fracción mol	Fracción mol	Fracción mol	Fracción mol
H2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	0.0057	0.0057	0.0057	0.0057	0.0057	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055
N2	0.0155	0.0154	0.0152	0.0151	0.0149	0.0125	0.0123	0.0122	0.012	0.0118	0.0117
C1	0.7558	0.7525	0.7491	0.7455	0.7418	0.6645	0.6587	0.6529	0.6473	0.6418	0.6365
C2	0.0763	0.0765	0.0768	0.077	0.0772	0.0785	0.0786	0.0787	0.0788	0.0789	0.079
C3	0.0384	0.0386	0.0389	0.0391	0.0394	0.0425	0.0427	0.0429	0.043	0.0432	0.0433
IC4	0.0077	0.0078	0.0079	0.0079	0.008	0.009	0.0091	0.0091	0.0091	0.0092	0.0092
C4	0.018	0.0182	0.0184	0.0186	0.0188	0.0215	0.0217	0.0218	0.022	0.0221	0.0222
IC5	0.0072	0.0073	0.0074	0.0075	0.0076	0.009	0.0091	0.0092	0.0092	0.0093	0.0094
C5	0.0091	0.0092	0.0093	0.0094	0.0096	0.0115	0.0116	0.0117	0.0118	0.0119	0.012
C6	0.0108	0.011	0.0112	0.0113	0.0115	0.0145	0.0147	0.0148	0.015	0.0151	0.0152
F1	0.0447	0.0463	0.0479	0.0496	0.0514	0.0864	0.0891	0.0918	0.0944	0.097	0.0995
F2	0.01	0.0106	0.0113	0.0121	0.0129	0.0382	0.0403	0.0424	0.0444	0.0465	0.0485
F3	0.0008	0.0009	0.001	0.0011	0.0012	0.0064	0.0068	0.0071	0.0075	0.0078	0.008
C7+	0.0555	0.0578	0.0602	0.0628	0.0655	0.131	0.1362	0.1413	0.1463	0.1512	0.156
TOTAL	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Py(psia)	6895.4241	6916.5336	6937.8893	6959.4978	6981.3661	7007	7033.3873	7060.0048	7086.8373	7113.8705	7141.09
Profundidad(ft)	9500	9600	9700	9800	9900	10000	10100	10200	10300	10400	10500
Py(psia)	6895.4241	6916.5336	6937.8893	6959.4978	6981.3661		7033.3873	7060.0048	7086.8373	7113.8705	7141.09
Densidad(lbm/ft3)	26.9718	27.2541	27.5467	27.8493	28.1618		34.4711	34.8145	35.1398	35.447	35.7363
Viscosidad(cp)	0.0858	0.0876	0.0896	0.0916	0.0938		0.146	0.1498	0.1534	0.157	0.1605
DensidadSTO(lbm/ft3)	45.9759	45.9668	45.9581	45.9496	45.9415		45.7892	45.7898	45.7911	45.7931	45.7957
D. EspecíficaSTO(agua=!)	0.7371	0.737	0.7369	0.7367	0.7366		0.7342	0.7342	0.7342	0.7342	0.7343
ºAPI	60.4561	60.494	60.5307	60.566	60.5999		61.2389	61.2364	61.2309	61.2224	61.2113
RGA(scf/STB)	8113.9007	7732.1411	7362.0884	7004.1921	6658.895		2568.731	2450.2147	2342.9504	2245.9167	2158.1511

La **Figura 6.1** muestra la variación de la presión en el yacimiento desde la cima hasta la base del yacimiento. Se puede apreciar que existen dos tendencias en la variación de la presión del yacimiento, el gradiente superior corresponde a la zona de gas y el gradiente de inferior corresponde a la zona de aceite. Si se traza una línea que siga la trayectoria de cada gradiente de presión, la intersección de las líneas se puede interpretar como el Contacto Gas-Aceite(CGA). **La Figura 6.2** muestra la intersección de las dos trayectorias y da la profundidad del CGA.

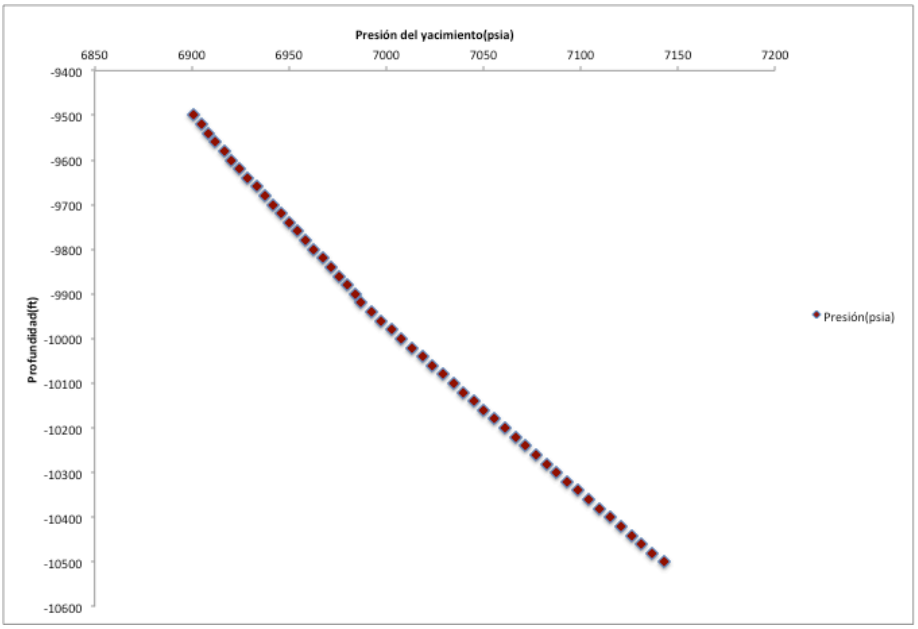


Fig. 6.1 – Variación de la presión del yacimiento con la profundidad, Caso A.

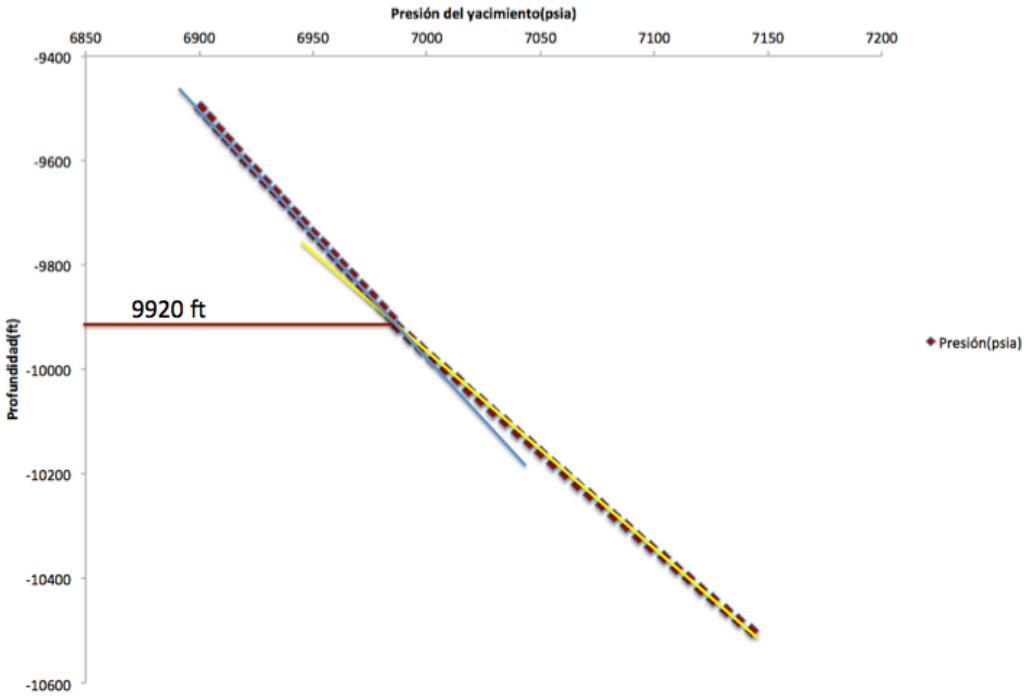


Fig. 6.2 – Ubicación del Contacto Gas-Aceite, Caso A.

Las figuras **6.3**, **6.4**, **6.5** y **6.6** ilustran la variación en la composición del metano y de la fracción C_7^+, la densidad de la mezcla a condiciones del yacimiento, la variación de la viscosidad de la mezcla a condiciones de yacimiento y la variación de la RGA con la profundidad respectivamente.

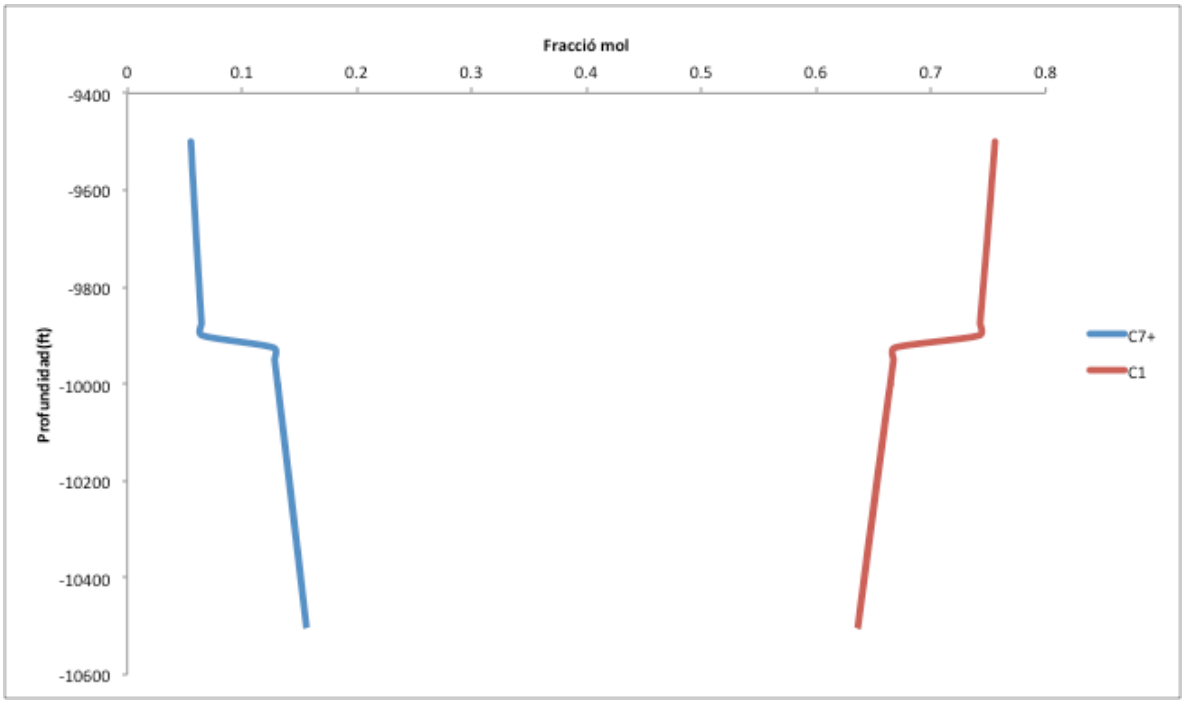


Fig. 6.3 – Variación en la composición de la mezcla del metano y de la fracción C_7^+ con la profundidad.

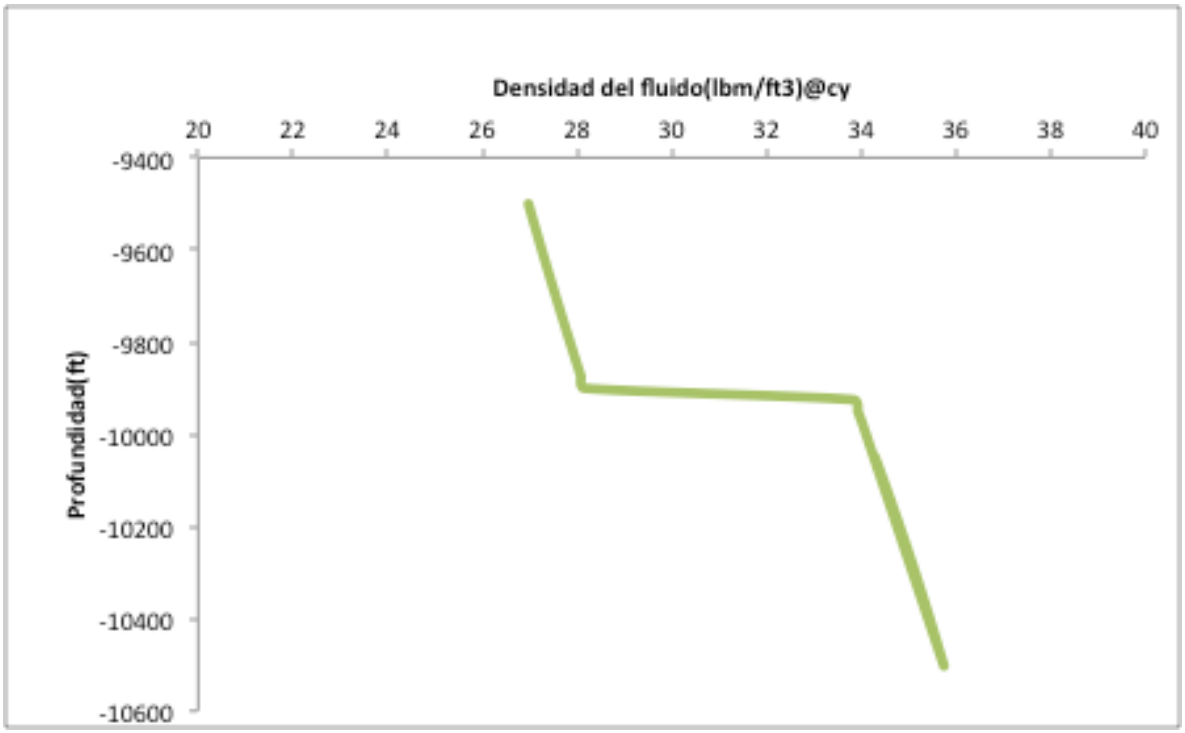


Fig. 6.4 – Variación de la densidad de la mezcla a condiciones del yacimiento con la profundidad.

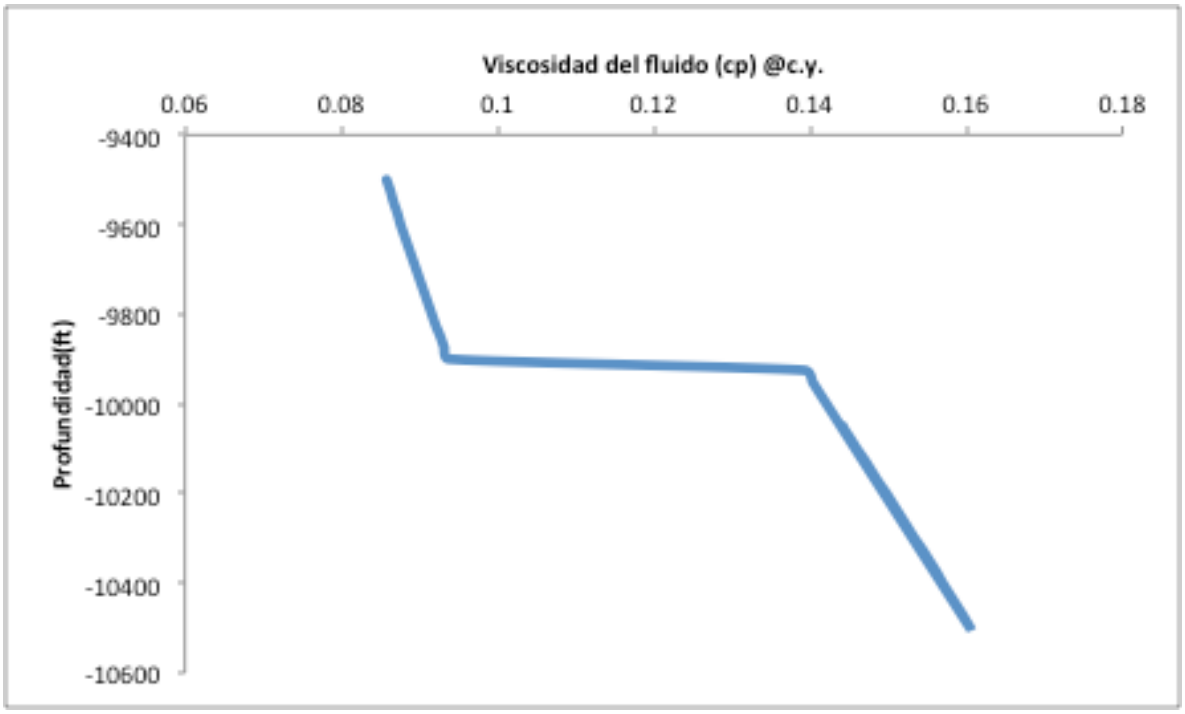


Fig. 6.5 – Variación de la viscosidad de la mezcla a condiciones del yacimiento con al profundidad.

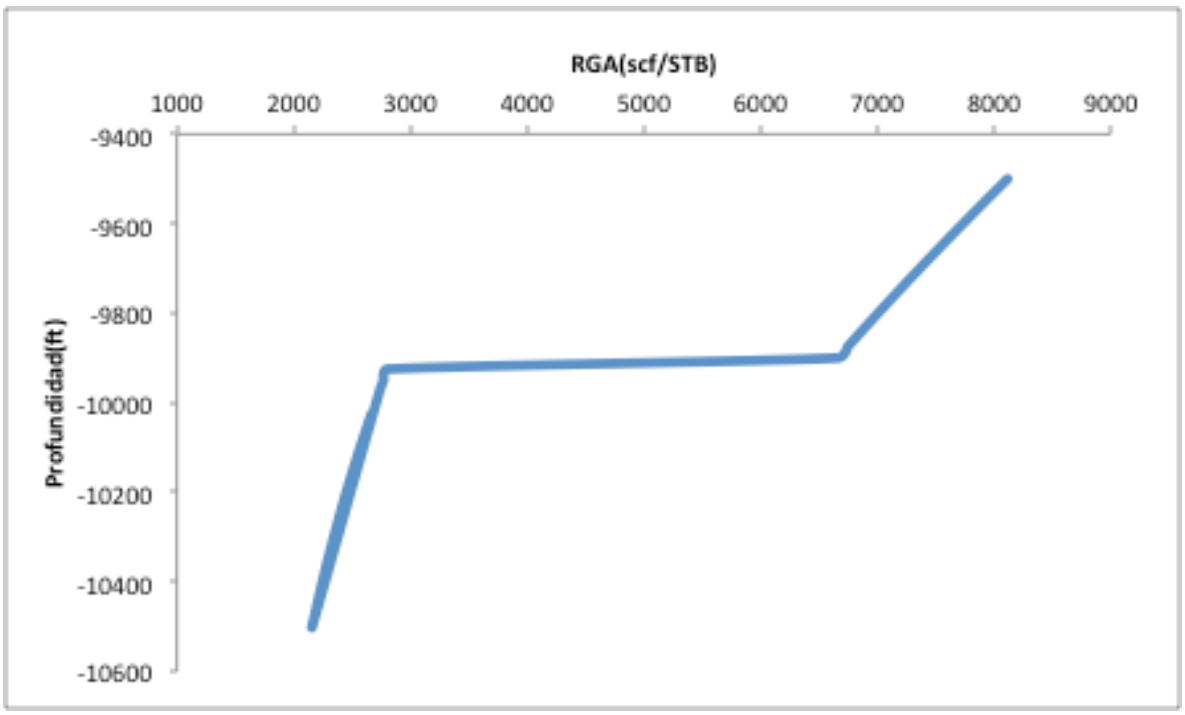


Fig. 6.6 – Variación de la RGA(scf/STB) de la mezcla con la profundidad.

Del análisis de las figuras anteriores, a la profundidad del CGA(Fig. 6.2), se aprecia el cambio drástico en todas las propiedades calculadas, lo cual verifica la existencia de un gradiente composicional considerable en la profundidad de interés del yacimiento. La fracción de Metano en la mezcla tiende a segregarse a la cima del yacimiento, mientras que la fracción C_{7+} se segrega a la base del yacimiento. En el CGA, existe un cambio de 0.8 y 0.7 en la fracción mol de metano y la fracción C_{7+} en la composición, respectivamente. Por lo tanto para el Caso A se concluye que existe un cambio en la composición del fluido del yacimiento a la profundidad de 9920 mts.

6.3 Caso de aplicación B.

La estructura del Campo B está dividida en dos bloques(**Figura. 6.7)**, denominados 1 y 2, los cuales constituyen dos yacimientos independientes ya que están separados por una falla sello. Se tienen cinco análisis PVT en los pozos del Bloque 1 del Campo B, dos en el Pozo 1, dos en el Pozo 2 y uno en el Pozo 3, sólo el Pozo 2 cuenta con un análisis PVT composicional. Los análisis PVT realizados en el Pozo 1 resultaron con presión de burbuja(p_b), el Pozo 2 registró presión de rocío(p_r) y el Pozo 3 registró presión de rocío. La presencia de p_b y de p_r en el yacimiento indican que se trata de un yacimiento de gas y condensado por debajo del punto de rocío, y que a las condiciones originales del yacimiento se tenía la presencia de una zona de aceite y una zona de condensado. La **Figura 6.8** muestra la variación de la presión de saturación con la profundidad, se visualiza la tendencia de la p_r entre los Pozos 2 y 3, se observa que la p_r aumenta con la profundidad y posiblemente hacia la profundidad donde se ubica el Pozo 2 existe el contacto gas-aceite, en este caso la p_b y la p_r son las mismas. En la zona de líquido la p_b disminuye con la profundidad. El bloque 2 sólo cuenta con un análisis PVT y de éste se concluye que es un yacimiento de gas y condensado por arriba de la presión de rocío; el contenido de líquido retrógrado máximo en el yacimiento es menor comparado con los valores obtenidos para los fluidos del bloque 1, estos resultados sugieren que los fluidos son diferentes.

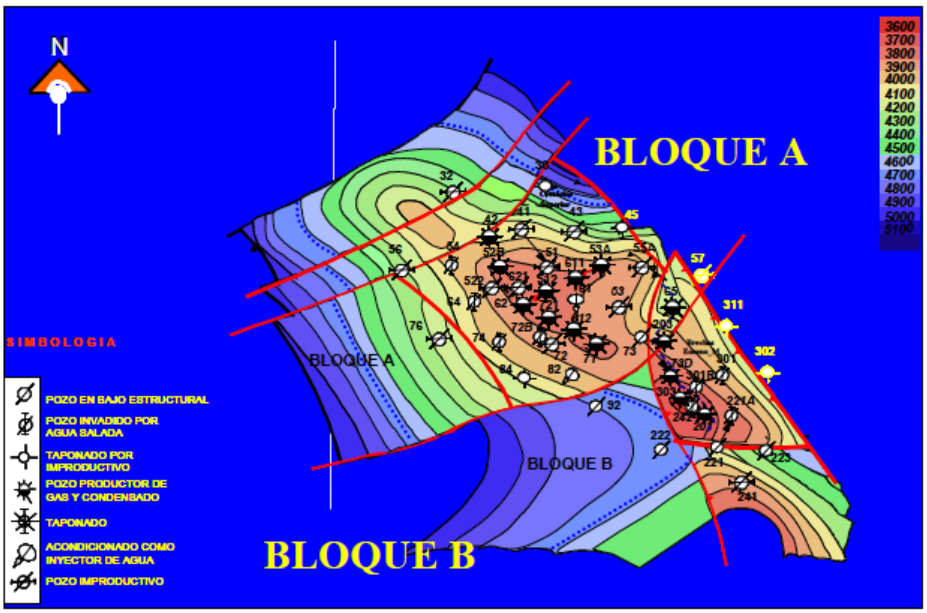


Fig. 6.7 – Configuración estructural del Campo B.

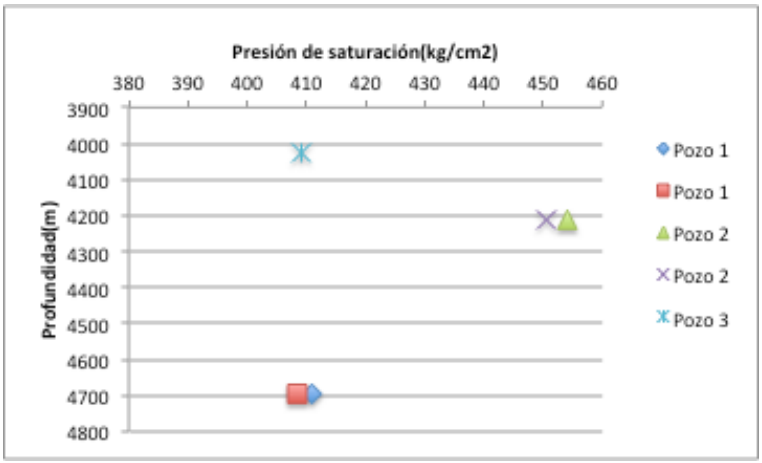


Fig. 6.8 – Variación de la presión de saturación con la profundidad a partir de los análisis PVT del Bloque 1.

El comportamiento termodinámico entre los fluidos de gran relieve estructural como es el caso del Campo B pueden incidir en cambios composicionales con la profundidad, en el caso presente sólo se tiene información para el Bloque A, y como se comentó anteriormente esta información presenta una variación de la composición con la profundidad, ya que existe una zona de gas y una zona de aceite. Para definir la presencia de esta interfase y definir la ubicación del contacto gas-aceite se utilizará la flujo de trabajo de la sección 6.1. En la caracterización de los fluidos se utilizaron como variables de ajuste entre la presión de saturación calculada con la medida las constantes Ω_a y Ω_b de las fracciones pesadas del C_7^+ y las constantes Ω_a y Ω_b del metano. La **Tabla 6.5** muestra datos relevantes de la muestra utilizada del Pozo 2 del Bloque 1.

Tabla 6.5 – Composición, propiedades y condiciones de referencia, Caso B.

Composición	% mol
H_2S	1.79
CO_2	6.37
N_2	0.35
C_1	69.5
C_2	7.36
C_3	3.11
iC_4	0.68
C_4	1.27
iC_5	0.54
C_5	0.71
C_6	1
C_7^+	7.32
Total	100.00
M_{C7+}(lbm/lbmmol)	186
γ_{C7+}(agua=1)	0.8273
Profundidad(ft)	13884
Presión(psia)	6427
Temperatura(°F)	266
Presión Saturación(psia)	6404.7

Las **Tabla 6.6** y **6.7** muestran la composición y propiedades de cada sub-fracción de la C_{7+}; y los CIB de las sub-fracciones con el C_1, H_2S, CO_2 y N_2, después de la caracterización.

Tabla6.6 – Composición molar y propiedades para las sub-fracciones del C_{7+}, fluido Caso b.

Componente	z(Fracción mol)	Tc(oR)	Pc(psia)	Factor acéntrico	M(lbm/lbmol)	SP(ci/bi)
F1	0.05617195	1147.489014	365.680634	0.4758901	143.560181	-0.0031338
F2	0.01623164	1459.541748	194.680115	0.94468629	311.574768	0.13676588
F3	0.00079641	1723.37439	110.587723	1.31987309	620	0.21748967
Total	**0.0732**					

Tabla 6.7 – CIB entre sub-fracciones del C_{7+} con los componentes no hidrocarburos y el metano, Caso B.

CIB	H2S	CO2	N2	C1
F1	0.5	0.115	0.11	0.04462444
F2	0.5	0.115	0.11	0.07742897
F3	0.5	0.115	0.11	0.10667293

Con la información anterior se realiza el cálculo del gradiente composicional desde la cima del yacimiento(12300 ft) hasta la base del yacimiento(13580), los resultados se presentan en la **Tabla 6.8.**

Tabla 6.8 – Resultados de los cálculos del gradiente composicional para el Caso B.

COMPONENTE	Fracción mol											
H2S	0.0192	0.0188	0.0179	0.0164	0.0141	0.0107	0.0107	0.0117	0.0118	0.0119	0.012	0.0092
CO2	0.0619	0.0623	0.0631	0.0641	0.0655	0.0675	0.059	0.0584	0.0584	0.0586	0.0586	0.0586
N2	0.0038	0.0037	0.0037	0.0036	0.0034	0.0034	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026	0.0024
C1	0.752	0.7473	0.7404	0.731	0.7166	0.7075	0.5657	0.5629	0.5579	0.5539	0.5496	0.5366
C2	0.0717	0.0725	0.0739	0.0761	0.0794	0.0834	0.0736	0.0711	0.0703	0.0697	0.0689	0.0737
C3	0.0279	0.0285	0.0295	0.031	0.0333	0.0357	0.0339	0.0327	0.0324	0.0322	0.0319	0.0341
IC4	0.0057	0.0058	0.0061	0.0065	0.0071	0.0077	0.0078	0.0075	0.0075	0.0075	0.0074	0.0078
C4	0.0105	0.0109	0.0114	0.0122	0.0136	0.0149	0.015	0.0145	0.0144	0.0143	0.0143	0.0153
IC5	0.0042	0.0043	0.0046	0.005	0.0057	0.0064	0.0067	0.0065	0.0065	0.0065	0.0064	0.0068
C5	0.0055	0.0057	0.006	0.0066	0.0075	0.0085	0.009	0.0087	0.0087	0.0086	0.0086	0.0092
C6	0.0071	0.0075	0.0081	0.009	0.0106	0.0122	0.0135	0.013	0.013	0.013	0.0129	0.0138
F1	0.0274	0.0292	0.0313	0.034	0.0377	0.0366	0.1161	0.1178	0.1195	0.1204	0.1221	0.1302
F2	0.003	0.0034	0.0039	0.0046	0.0056	0.0054	0.078	0.0826	0.0861	0.0889	0.0919	0.0934
F3	0	0	0	0.0001	0.0001	0.0001	0.0084	0.0099	0.0109	0.012	0.0128	0.0088
C7+	0.0304	0.0326	0.0353	0.0386	0.0434	0.0421	0.2025	0.2104	0.2166	0.2213	0.2268	0.2324
TOTAL	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Variación de la presión del yacimiento con la profundidad											
Py(psia)	6412.673	6468.9279	6526.494	6585.6845	6647.1058	6711.8299	6820.904	6909.668	6998.9821	7088.7381	7178.9868	7263.4889
Profundidad(ft)	-12300	-12600	-12900	-13200	-13500	-13800	-14100	-14400	-14700	-15000	-15300	-15580
	Propiedades del Sistema											
Py(psia)	6412.673	6468.9279	6526.494	6585.6845	6647.1058	6711.8299	6820.904	6909.668	6998.9821	7088.7381	7178.9868	7263.4889
Pb(psia)	5273.72829	5429.57191	5601.41099	5795.64924	6025.66269	6335.73704	6523.6601	6264.05072	6065.65889	5897.87103	5749.79426	5622.56293
Densidad(lbm/ft3)	18.148	24.9842	25.4583	26.0529	26.8993	27.1156	39.1524	39.5332	39.8407	40.0888	40.3402	40.4736
Viscosidad(cp)	0.0374	0.0569	0.0588	0.0613	0.0652	0.0664	0.1732	0.177	0.1809	0.1838	0.1872	0.1983
DensidadSTO(lbm/ft3)	47.1166	47.0801	47.005	46.893	46.7146	46.4548	47.0521	47.0811	47.0835	47.0801	47.0855	47.0903
D. EspecíficaSTO(agua=l)	0.7554	0.7549	0.7536	0.7519	0.749	0.7448	0.7544	0.7549	0.7549	0.7549	0.7549	0.755
ºAPI	55.8087	55.954	56.2534	56.7018	57.4205	58.4771	56.0657	55.9502	55.9404	55.954	55.9324	55.9135
RGA(scf/STB)	18396.1701	16964.0586	15431.6368	13793.6598	11856.7948	11914.0726	1636.7139	1539.3069	1469.6976	1415.2828	1362.4059	1364.5784

La **Figura 6.9** muestra la variación de la presión en el yacimiento y de la presión de saturación desde la cima hasta la base del yacimiento; además de las presiones de saturación de los análisis PVT del Bloque 1. La **Figura 6.10** muestra la intersección de las dos trayectorias que se aprecian por la variación de la presión del yacimiento con la profundidad y la profundidad del CGA.

Las figuras **6.11**, **6.12**, **6.13** y **6.14** ilustran la variación en la composición del metano y de la fracción C_7^+, la densidad de la mezcla a condiciones del yacimiento, la variación de la viscosidad de la mezcla a condiciones de yacimiento y la variación de la RGA con la profundidad respectivamente.

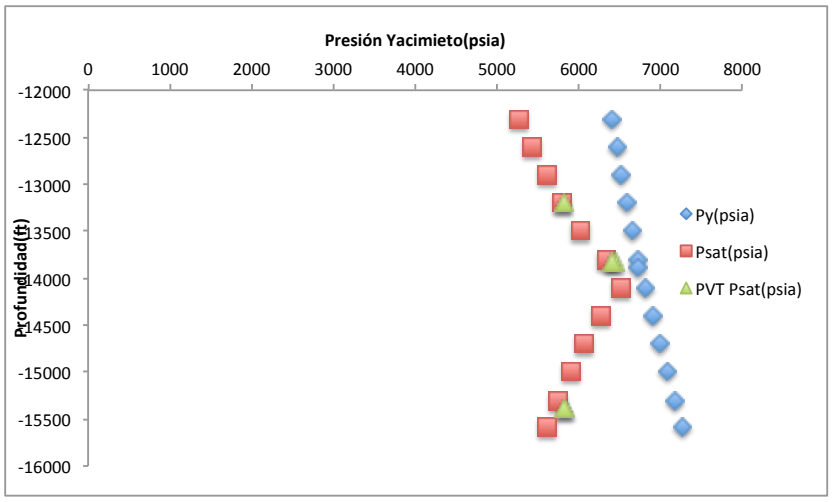


Fig. 6.9 – Variación de la presión del yacimiento con la profundidad, Caso B.

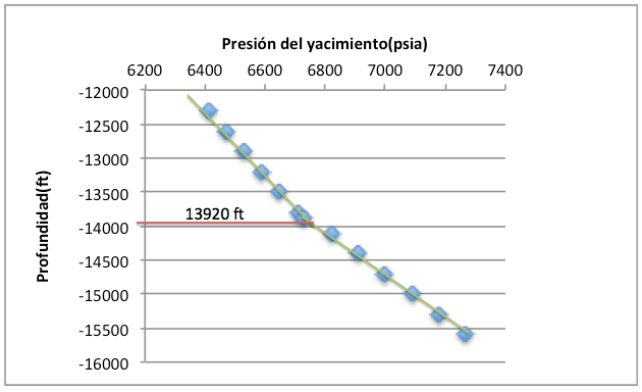


Fig. 6.10 – Ubicación del Contacto Gas-Aceite, Caso B.

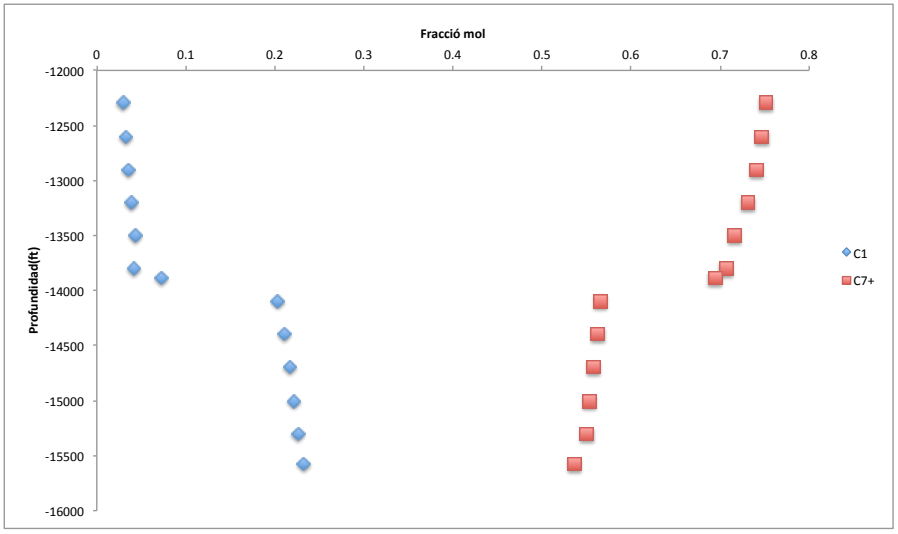


Fig. 6.11 – Variación en la composición de la mezcla del metano y de la fracción C_7^+ con la profundidad, Caso B.

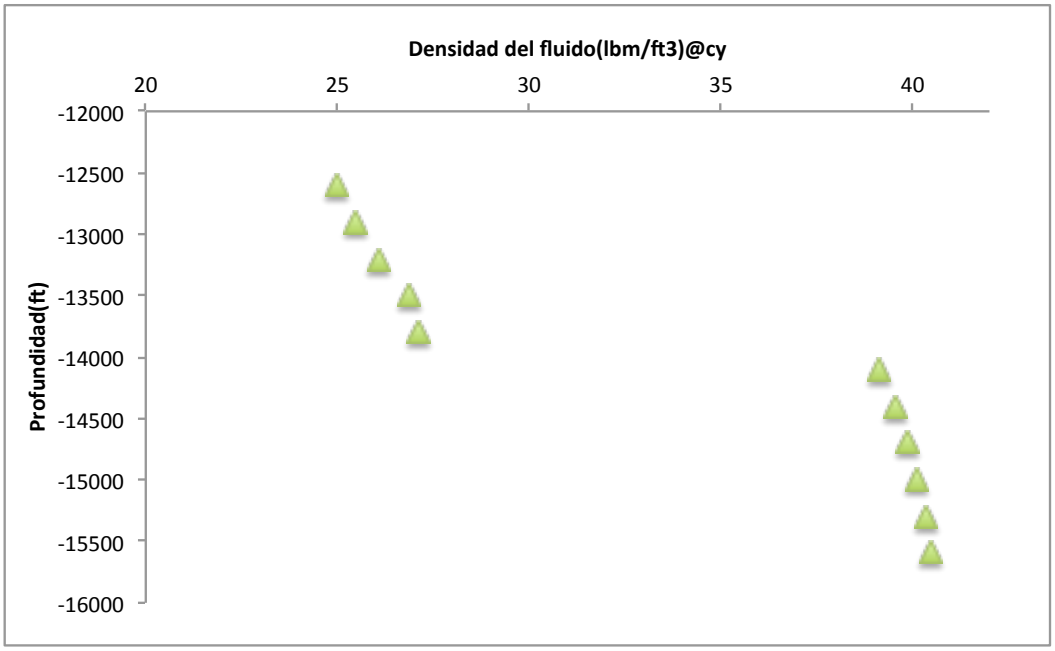


Fig. 6.12 – Variación de la densidad de la mezcla a condiciones del yacimiento con la profundidad, Caso B.

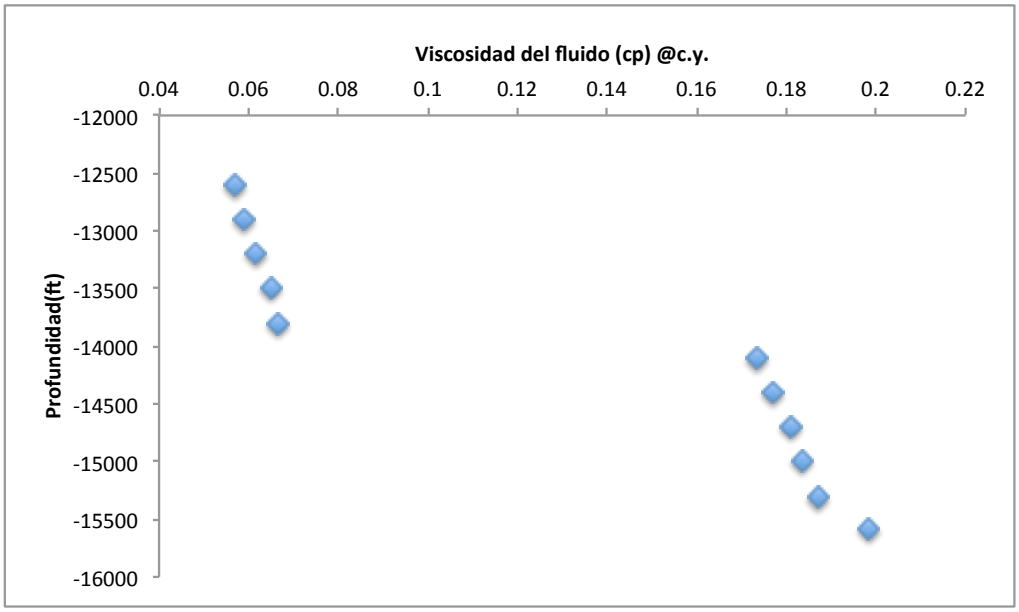


Fig. 6.13 – Variación de la viscosidad de la mezcla a condiciones del yacimiento con al profundidad, Caso B.

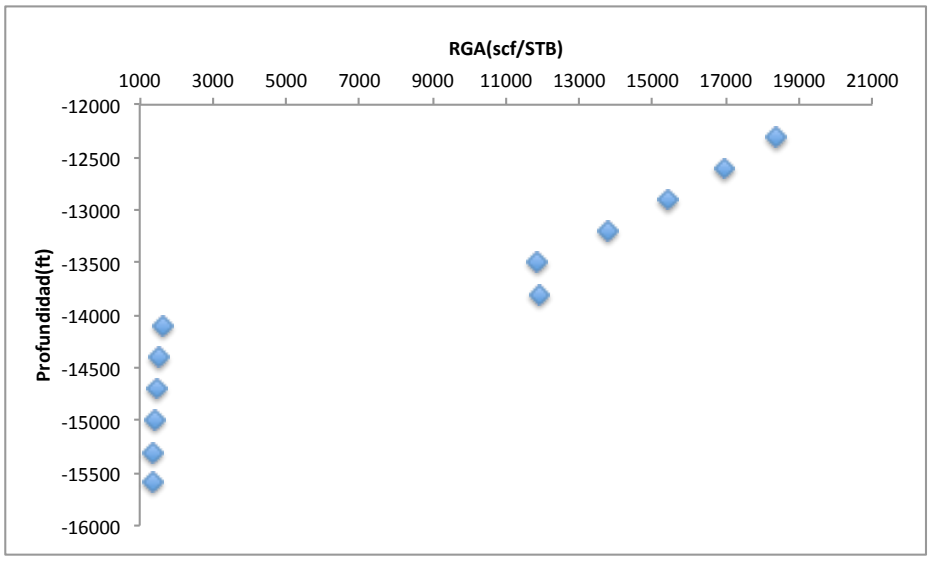


Fig. 6.14 – Variación de la RGA(scf/STB) de la mezcla con la profundidad, Caso B.

La Figura 6.9 muestra la variación de la presión de rocío y de la presión de burbuja con la profundidad, en el CGA la presión de burbuja y la presión de rocío coinciden. La presión de roció aumenta de 5273.72 lb/pg^2 (370.86 kg/cm^2) en la cima del yacimiento hasta alcanzar 6335.74 lb/pg^2 (445.55kg/cm^2) cerca del CGA, mientras que la presión de burbuja disminuye con la profundidad desde 6523.66 lb/pg^2 (458.77 kg/cm^2) hasta 5622.56 lb/pg^2 (395.40 kg/cm^2).

La Figura 6.11 muestra la variación en la composición del C_1 y C_{7+} con la profundidad. En la zona de gas el C_1 varía desde 75.2 (% mol) hasta 70.75 (% mol) cerca del CGA, mientras que el C_{7+} 3.04 (% mol) varía de hasta 4.21 (% mol). En la zona de aceite el C_1 varía desde 56.57 (% mol) hasta 53.66 (% mol) y el C_{7+} de 20.25 (% mol) hasta 23.24 (% mol).

La Figura 6.12 muestra la variación de la densidad del gas y del aceite con la profundidad, la densidad del gas se incrementa con la profundidad desde un valor de 18.148 lbm/p^3 (0.29 gr/cm^3) hasta 27.12 lbm/p^3 (0.43 gr/cm^3) cerca del CGA, posteriormente se incrementa súbitamente la densidad hasta un valor de 39. 15 lbm/p^3 (0.63 gr/cm^3) típico de un aceite, hasta alcanzar un valor de 40.47 lbm/p^3 (0.65 gr/cm^3) en la base del yacimiento.

Del análisis anterior se concluye que el Bloque 1 del Campo B, presenta un gradiente composicional significativo, el cual no debe ser ignorada en los cálculos de ingeniería subsecuentes para el desarrollo del campo.

Referencias del Capítulo 6.

1. Søreide, I.: "Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids From a Cubic Equation of State," Dr.Ing. dissertation, Norwegian Inst. of Technology, Trondheim, Norway (1989).
2. Kesler, M.G. and Lee, B.I.: "Improve Predictions of Enthalpy of Fractions,", Hydro. Proc. (March 1976) 55, 153.
3. Lee, B.I. and Kesler, M.G.: "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States," AIChE J. (1975) 21, 510.
4. Jhaveri, B.S. and Youngren, G.K.: "Three-Parameter Modification of the Peng-Robinson Equation of State To Improve Volumetric Predictions," SPERE (August 1988) 1033; Trans., AIME, 285.
5. Chueh, P.L. and Prausnitz, J.M.: "Calculation of High-Pressure Vapor–Liquid Equilibria," Ind. Eng. Chem. (1968) 60, No. 13.
6. Lohrenz, J., Bray, B.G., and Clark, C.R.: "Calculating Viscosities of Reservoir Fluids From Their Compositions," JPT (October 1964) 1171; Trans., AIME, 231.

Conclusiones.

1. La validación de los análisis composicionales PVT, tanto en representatividad como en consistencia, es una parte fundamental en la caracterización de la distribución espacial de los componentes y en la determinación de las propiedades del fluido en el yacimiento; pueden ocurrir errores graves en la simulación de procesos composicionales si no se lleva a cabo un estudio de validación adecuado de los análisis PVT, especialmente para yacimientos de Gas y Condensado. Se presentaron tres técnicas para realizar la validez de los análisis PVT, siendo el método propuesto por Bashbush el utilizado en este trabajo.

2. Las variaciones composicionales más grandes se presentan en fluidos cercanos a sus condiciones críticas, yacimientos de Gas y Condensado. Esto se entiende directamente de las ecuaciones que gobiernan los cálculos del equilibrio gravitacional/químico isotérmico con la profundidad.

3. La variación en las propiedades con la profundidad tales como: a).- Presión de saturación, b).- Densidad del fluido a condiciones del yacimiento, c).- Densidad en $^{\circ}$API del aceite en el tanque de almacenamiento, d).- RGA y e).- Viscosidad; pueden ser directamente relacionadas con las variaciones composicionales en el intervalo de interés del yacimiento.

4. Considerar el gradiente composicional en los estudios del yacimiento lleva a un modelo de simulación más preciso. El modelo de simulación en yacimientos petroleros con altas presiones y temperaturas o con espesores considerables, que considere la variación de la composición del fluido con la profundidad llevará a una estrategia de desarrollo del yacimiento dónde la estimación de los volúmenes originales de aceite y gas en el yacimiento serán más realistas.

5. Se propuso un flujo de trabajo en la determinación de la variación de la composición con la profundidad, con la finalidad de obtener un modelo de la distribución espacial de los componentes en el yacimiento válido.

6. El ajuste del modelo manualmente puede ser tardado e incluso frustrante, por lo que se recomienda implementar un ajuste basado en la regresión no lineal a datos PVT medidos en el campo o en laboratorio.

NOMENCLATURA.

a – Constante dimensional de la EdE describiendo las fuerzas de atracción molecular, psia/ (ft^3 – lbm mol)^2.

a_i – Constante de la EdE, componente i.

A – Constante adimensional de la EdE describiendo las fuerzas de atracción molecular.

b – Constante dimesional de la EdE describiendo las fuerzas de repulsión molecular, L^3/n, ft^3/lbm mol.

B – Constante adimensional de la EdE describiendo las fuerzas de repulsión molecular.

B_o – Factor de volumen del aceite, L^3/L^3, RB / STB.

c – Constante adimensional de traslación de volumen de la EdE, L^3/n , ft^3/lbm mol.

C_{og} – Factor de conversión para el gas equivalente a aceite en superficie.

C_N^+ - Fracción pesada de la mezcla de hidrocarburos, C_7^+ generalmente.

C_1 – Metano.

C_2 – Etano.

C_3 – Propano.

C_4 – Butano.

C_5 – Heptano.

C_6 – Hexano.

C_7^+ - Fracción de heptanos e hidrocarburos más pesados.

d_k – Diferencia en fugacidades, componente k.

f – Fugacidad del componente puro, m/Lt^2, psia.

f_{Li} – Fugacidad del componente i en la fase líquida, m/Lt^2, psia.

f_{vi} – Fugacidad del componente i en la fase vapor, m/Lt^2, psia.

f_{zi} – Fugacidad del componente i en la mezcla global, m/Lt^2, psia.

f_k – Fugacidad, componente k, m/Lt^2, psia.

f_k^* - Fugacidad sin traslación de volumen, componente k.

F_v – Fracción mol de la fase vapor.

F_k^G – Término de gravedad, compoentne k.

F_k^T – Término de difusión térmica, compoentne k.

F –Función iguala a cero, algoritmo de solución del CGA.

g* - Energía normalizada de Gibbs.

g_{mez}^* - Energía normalizada de Gibbs de la mezcla global.

g_x^* - Energía normalizada de Gibbs de la fase líquida.

g_y^* - Energía normalizada de Gibbs de la fase vapor.

g_z^* - Energía normalizada de Gibbs de la composición global, considerada como una sola fase.

G – Energía de Gibbs de la mezcla.

g_1 – Función igualada a cero, algoritmo de solución del CGA.

g_2 – Función igualada a cero, algoritmo de solución del CGA.

h_{CGA} – Profunidad del CGA, L, ft.

h^B –Profundidad, base del yacimiento, L, ft.

h^T – Profundidad, cima del yacimiento, L, ft.

h^0 – Profunidad de referencia, L, ft.

h – Profundidad, L, ft.

J_i – Flujo de masa, componente i.

J_q – Flujo de calor.

k – Permeabilidad, L^2, mD.

k_{ij} – Coeficiente de interacción binaria entre el par de componentes i-j.

K_k – Relación de equilibrio, componente k.

k_{rg} – Permeabilidad relativa al gas.

k_{ro} – Permeabilidad relativa al aceite.

L_{ik} – Coeficientes fenomenológicos que conectan fuerzas con flujos.

L_{iu} – Coeficientes fenomenológicos que conectan fuerzas con flujos.

m – Masa total, lbm ó gr; función de correlación en la corrección del término α para la constante A de la EdE.

m_k – Masa, componente k.

M_k – Peso molecular, componente k, lbm/lbm mol.

n – Número total de moles, número de componentes.

n_k – Moles del componente k.

p – Presión, psia.

qo – Gasto de producción de aceite en la superficie.

Q^* - Calor específico de transporte de la mezcla.

Q_k^* - Energía de transporte, componente k.

r_{si} – Relación de solubilidad a la presión inicial.

R – Constante universal de los gases = 10.73146 (lb/pg^2abs – ft3)/(lbm-mol-°R).

RGA – Relación Gas-Aceite scf/STB.

RF_{gD} – Factor de recuperación por agotamiento de presión del gas.

RF_{oG} - Factor de recuperación por agotamiento de presión del condensado.

s_i – $s_i = c_i/b_i$- Constante adimensional de la traslación de volumen usada en la EdE.

S_k – Entropía molar parcial, componente k.

S – Entropía.

T – Temperatura, °F o °R.

ΔU_k^* - Energía parcial molar de activcación, componente k.

ΔU_m^* - Función de la relación viscosidad-densidad.

v – velocidad del baricentro, volumen molar.

v_k – Velocidad del componente k; volumen molar del componente k, ft^3/lbm mol

V – Volumen, ft^3.

x_k – Composición de la fase líquida, fracción mol del componente k en la fase líquida.

X_k – Fuerza motriz actuando en el componente k.

X_u – Fuerza motriz, en función de la temperatura y del gradiente de temperatura.

y_k –Composición de la fase gas, fracción mol del componente k en la fase gas.

z_k^0 – Composición de la mezcla de referencia, fracción mol del componente k.

z_k – Composición total de la mezcla, fracción mol del componente k.

Z – Factor de compresibilidad.

α - Término de corrección en la constante A de la EdE.

γ - Densidad específica, aire= 1 o agua =1.

ρ - *Densidad, lbm/ft^3 o g/cm^3.*

μ - *Viscosidad.*

Δ Cambio de valor.

ε - Valor para el criterio de convergencia.

μ_i- *Potencial químico del componente i; viscosidad del componente i, cps.*

$\mu 1$, $\mu 2$ – *Parámetros de promoción en el GDEM.*

ω - Factor acéntrico de Pitzer.

ϕ_i – Coeficiente de fugacidad del componente i.

Ω_a, Ω_b - Constantes en las EdE cúbicas.

Ω_a^0, Ω_b^0 - Constantes numéricas en las EdE cúbicas.

Subíndice

b – Burbuja.

B – Base.

c – crítica.

C_7^+ - Fracción de heptanos e hidrocarburos más pesados.

CGA – Contacto Gas-Aceite.

g – Gas.

ini – Inicial.

i,j,k – Número del componente.

L – líquido.

o – Aceite.

r – Reducida.

ro – Relativo al aceite aceite.

roc – Rocío.

sc – Estándar.

scM – Pseudocrítica.

sr – Psuedoreducida.

sat –Saturación.

v – vapor-

wf – Fondo fluyendo.

yac – Yacimiento.

Superíndice.

T – Térmica.

G – Gravedad.

0 – Condiciones de referencia.

Abreviaciones.

CIB – Coeficientes de interacción binaria.

ACC. Aceite Casi Crítico.

AL – Aceite Ligero.

ALV Aceite Ligeramente Volátil.

AN – Aceite Negro.

AV – Aceite Volátil

AVC – Agotamiento a Volumen Constante.

CGA – Contacto Gas-Aceite.

EDE –Ecuación de estado.

ECC – Expansión a Composición Constante.

EGQ – Equilibrio gravitatorio/químico.

GH – Gas Húmedo.

GS – Gas Seco.

GyC – Gas y Condensado.

PVT – Presión, Volumen y Temperatura.

RK – Redlich-Kwong.

PR – Peng-Robinson.

SRK - Soave-Redlich-Kwong

SE – Separación en etapas.

ZJRK - Zudkevith-Joffe-Redlich.Kwong.

ANEXOS

ANEXO A. Descripción del comportamiento de fase para los distintos yacimientos petroleros de acuerdo al tipo de fluido que contienen.

A.1 Yacimientos de aceite negro.

Los yacimientos de aceite negro, aceite ordinario o aceite de bajo encogimiento, son las reservas más comunes de aceite. El nombre no refleja el color, sino sólo sirve para distinguirlo del aceite volátil. El aceite está generalmente compuesto por un poco mas de 20 %mol de heptanos y componentes pesados. Su envolvente de fase, por lo tanto, es la más amplia de todos los tipos de fluidos de yacimiento, con su temperatura crítica muy por encima de la temperatura del yacimiento. Un diagrama de fase típico, p-T, para un aceite negro se muestra en la **Figura A.1**.

La Figura A.1 muestra una línea isotérmica para una reducción en la presión del yacimiento a las condiciones superficiales de separación. Este diagrama de fase cubre un rango amplio de temperaturas. El punto crítico se localiza cercano a la cima de la envolvente de fases. Las líneas dentro de la envolvente de fases se denominan líneas de calidad o de iso-volúmenes. Estas líneas representan volúmenes constantes de líquido que se miden como un porcentaje, regularmente, del volumen total. Las líneas de calidad están regularmente espaciadas.

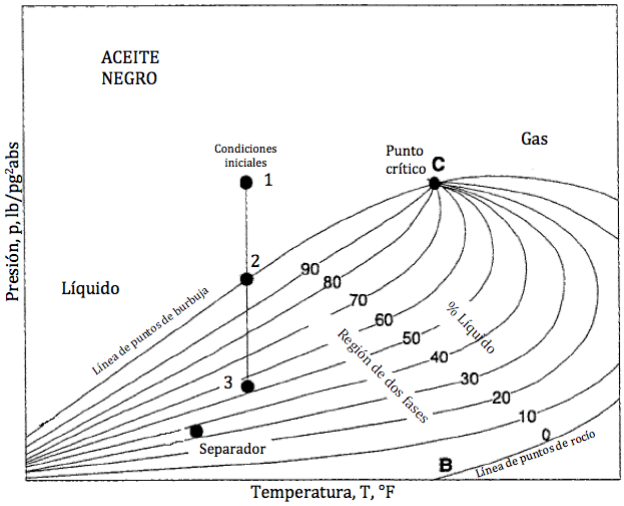


Fig. A.1 – Diagrama de fase, p-T, para un yacimiento de aceite negro.

Dentro del diagrama de fase, como ejemplo, se presenta la línea vertical representada por 1-2-3 e indica la trayectoria del abatimiento de presión a temperatura constante que ocurren dentro del yacimiento durante la explotación de los fluidos. En forma similar, se indica la trayectoria de presión y temperatura de las condiciones iniciales a las condiciones de separación en la superficie.

Cuando la presión del yacimiento se encuentra dentro del rango de la línea 1-2, el aceite se denomina aceite bajosaturado. Cuando la presión en el yacimiento se localiza en el Punto 2 de la línea vertical 1-2-3, el aceite se encuentra en el punto de burbuja y se denomina aceite saturado. Una caída adicional en la presión del yacimiento liberará gas del aceite formando una fase de gas libre en el yacimiento. Conforme se explota el yacimiento a condiciones normales, la presión declina a lo largo de la línea 2-3 liberando gas adicional en el yacimiento.

Similarmente, conforme la presión declina durante la trayectoria del Punto 2 hacia el separador se libera gas del aceite obteniendo gas y aceite en la superficie. Sin embargo, las condiciones de presión y temperatura del separador indican que una cantidad relativamente grande de líquido se obtiene en la superficie.

A.2 Yacimientos de aceite volátil.

También conocidos como aceites crudos de alto encogimiento y aceites cercanos al punto crítico. Los aceites volátiles están formados por pocas moléculas pesadas y mayor cantidad de moléculas intermedias(C_2-C_6) en relación con las que contienen los aceites negros. El gas que se obtiene de los fluidos de aceite volátil es muy rico en componentes intermedios. Este tipo de crudo es comúnmente caracterizado como un líquido de alto encogimiento inmediatamente debajo del punto de burbuja. La **Figura A.2** presenta un diagrama de fase típico para aceites volátiles.

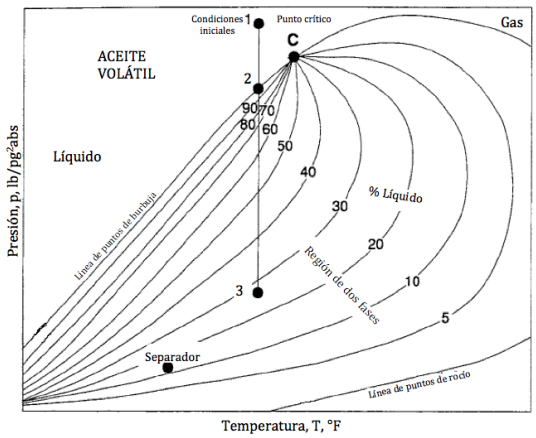


Fig. A.2 – Diagrama de fase, p-T, para un aceite volátil.

La Figura A.2 contiene una línea isotérmica que representa la trayectoria de reducir la presión del yacimiento a las condiciones del separador. El rango de temperaturas que cubre el diagrama de fase es más pequeño, comparado con el del aceite negro.

La temperatura crítica, T_c, está muy cercana a la temperatura del yacimiento, T_y, además de ser mucho más baja que la temperatura crítica para un aceite negro. El punto crítico se encuentra relativamente cerca de la cricondenbara y las líneas de calidad están relativamente separadas de la línea de punto de rocío, lo que indica un alto contenido de componentes ligeros. Además las líneas de calidad, cercanas a la línea de puntos de burbuja, son estrechas y cercanas.

La denominación de volátiles se deriva de la característica particular de que la temperatura del yacimiento es cercana a la temperatura crítica de la mezcla de hidrocarburos, lo que hace que el equilibrio de fases sea precario. La línea vertical $\overline{1-2-3}$ muestra la trayectoria isotérmica que se obtendría en el yacimiento, debido a la caída de presión del yacimiento por la explotación de los fluidos, donde cambios de pequeña magnitud en la presión, por debajo de la presión de burbuja, producen modificaciones importantes en los volúmenes de líquido y gas coexistentes. Las curvas de calidad, que presentan un menor porcentaje de líquido, son las posiciones donde se encuentran las condiciones de *p* y *T* del separador.

A.3 Yacimientos de Gas y Condensado.

Inicialmente a condiciones de yacimiento el fluido se encuentra en estado gaseoso y presenta un comportamiento retrógrado, una vez que la presión cae por debajo de la presión de rocío. Al líquido producido a condiciones de tanque de almacenamiento a partir de este tipo de yacimientos y al líquido producido a condiciones de yacimiento, se le denomina condensado. El gas libre en las instalaciones superficiales es muy rico en componentes intermedios y se procesa para eliminar los líquidos de propanos, butanos, pentanos e hidrocarburos más pesados. A estos líquidos se les denomina líquidos de planta.

Un diagrama de fase, *p*-*T*, típico para un yacimiento de Gas y Condensado se muestra en la **Figura A.3**. La presencia de hidrocarburos pesados expande la envolvente de fase relativamente a una correspondiente para un gas húmedo, pero, la temperatura del yacimiento cae dentro de la temperatura crítica y la cricondenterma del sistema. El diagrama de fase es más pequeño que el diagrama de fase para un aceite negro. El punto crítico se localiza más hacia la izquierda baja del diagrama, generalmente a la izquierda de la cricondenbara. Estos cambios del diagrama de fase y punto crítico son el resultado de que los gases

retrógrados contienen una menor cantidad de hidrocarburos pesados respecto a los aceite negros. El gas formará líquido por condensación retrógrada en el yacimiento, cuando la presión caiga por debajo del punto de rocío. También existe condensación del gas producido a las condiciones del separador debido al enfriamiento del fluido.

La cantidad de hidrocarburos condensados potenciales en el yacimiento incrementa con la riqueza, asociada a la cantidad de componentes pesados del gas; a medida que estos componentes cambian de la temperatura crítica a la temperatura del yacimiento.

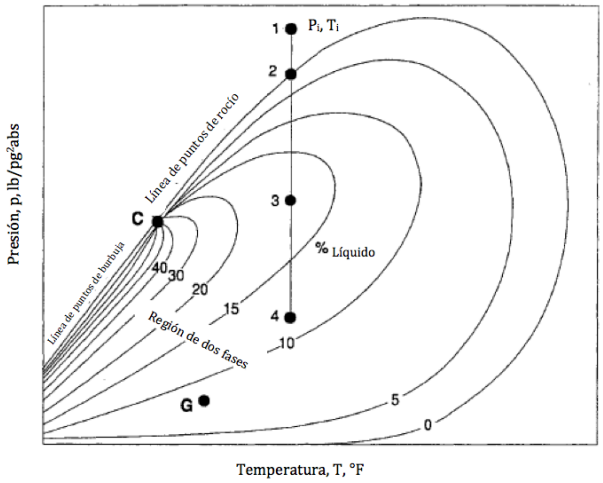


Fig. A.3 – Diagrama de fase para yacimientos de Gas y Condensado.

La Figura A.3 presenta una línea vertical isotérmica $\overline{1-2-3-4}$ al reducir la presión del yacimiento a las condiciones del separador en la superficie. El gas retrógrado se encuentra totalmente en forma de gas a condiciones iniciales del yacimiento, Punto 1. Conforme la presión del yacimiento decrece, el gas retrógrado alcanza el punto de rocío, Punto 2. Reducciones subsecuentes de presión, inician la condensación de líquido a partir del gas formando una cantidad de líquido libre en el yacimiento, pero con una saturación menor a la saturación crítica al aceite. Por lo que, no fluirá hacia los pozos productores e iniciará a formar un anillo de condensado dentro del yacimiento. Este proceso continuará con el decremento de presión hasta que el líquido condensado llega a un límite máximo, Punto 3. Reducciones posteriores de presión permiten que las componentes pesados comiencen el proceso norma de vaporización, el proceso continúa hasta que la presión del yacimiento alcanza el mínimo punto de rocío.

A.4 Gas Húmedo.

La palabra húmedo no significa que el gas esté húmedo con agua, sino al líquido hidrocarburo que se condensa a condiciones de superficie.

Un yacimiento de gas húmedo está compuesto principalmente por metano y otros componentes ligeros; con su envolvente de fase, **Figura A.4**, localizada enteramente en un rango de temperatura menor a la del yacimiento. Por lo tanto, un gas húmedo, no formará condensado en el yacimiento y permanecerá en la fase de gas, durante el decremento isotérmico de presión en el yacimiento(Línea $\overline{AB}$). Las condiciones del separador, sin embargo, caen dentro de la envolvente de fase, por lo que se produce un volumen bajo de condensado en la superficie. Este fenómeno es causado por un decremento suficiente en la energía cinética de las moléculas pesadas con la caída de temperatura y su subsecuente cambio a líquido a través de las fuerzas de atracción moleculares.

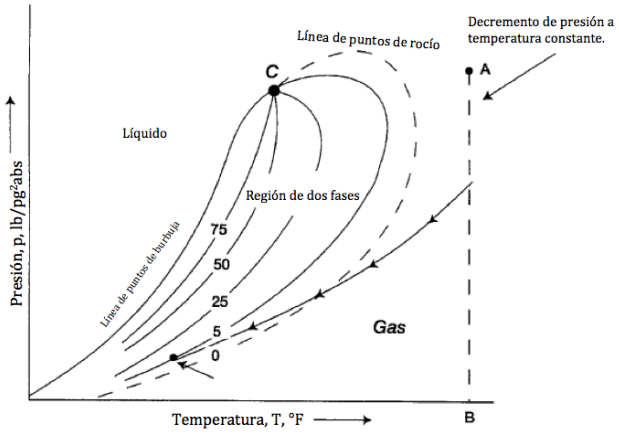


Fig. 2.14 – Diagrama de fase para yacimientos de gas húmedo.

A.5 Gas Seco.

La palabra seco, indica que el gas no contiene suficientes moléculas de hidrocarburos pesados para formar líquidos a condiciones de presión y temperatura de superficie.

Las mezclas de hidrocarburos existen como gas tanto en el yacimiento como en las instalaciones superficiales. El único líquido asociado a un gas en un yacimiento de gas seco es el agua. La **Figura A.5** es un diagrama de fase para un yacimiento de gas. Estos yacimientos están compuestos principalmente por

metano y componentes no hidrocarburos como nitrógeno y dióxido de carbono. La envolvente de fase es relativamente cerrada y está localizada debajo de la temperatura ambiental. El gas permanece en una sola fase desde el yacimiento hasta las condiciones del separador. Esto implica que las trayectorias de producción tanto a condiciones de yacimiento, Línea $\overline{AB}$, como de superficie no cruzan la envolvente de fase. Por lo tanto, no se forma líquido condensado tanto a condiciones de yacimiento como a condiciones de superficie.

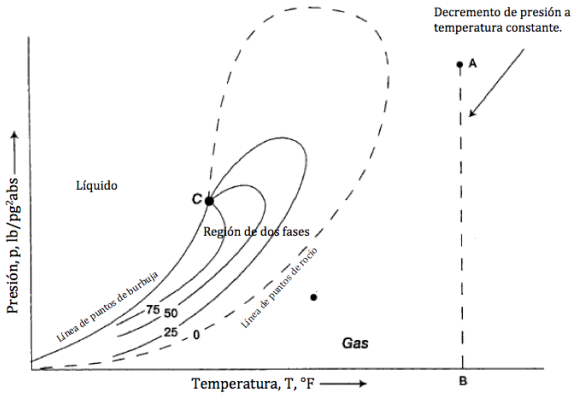


Fig. A.5– Diagrama de fase para yacimientos de gas seco.

ANEXO B. Procedimientos de validación de análisis PVT de laboratorio.

Los procedimientos de validación que a continuación se describen se basan en la consistencia de un conjunto de constantes de equilibrio por componente a distintas presiones**.**

La relación de equilibrio, constante de equilibrio o *valor K*, se emplea para conocer cuantitativamente el equilibrio y comportamiento líquido-vapor de una mezcla de hidrocarburos en dos fases, para un dado componente es definido como la relación de la fracción mol del componente en la fase gas, y_i , a la fracción mol del componente en la fase líquida, x_i :

$$K_i = y_i / x_i \text{ , } \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(B.1)}$$

K_i es función de la presión, temperatura y de la composición global de la mezcla de hidrocarburos. El cálculo de la relación de equilibrio K sirve en cálculos utilizados en definir las instalaciones superficiales de separación, balances composicionales de materia, además de verificar la consistencia de las composiciones del gas y líquido en el separador.

B.1 Procedimiento de validación propuesto por Bashbush[B.1].

A partir de la necesidad de estudiar yacimientos con variación composición, como son los yacimientos de Aceite Volátil y yacimientos de Gas y Condensado, Bashbush propuso un método para validar los datos PVT de muestras de estos tipos de yacimiento; mediante el cual es necesario obtener una conjunto de constantes de equilibrio, *K*, consistentes y confiables, las cuales serán capaces de reproducir el comportamiento de fase de los fluidos dentro del yacimiento. El cálculo de esta validación consiste básicamente en efectuar un balance molar para cuantificar las moles de gas extraído, de gas en la celda, y de un líquido en cada etapa de la prueba de Agotamiento a Volumen Constante(AVC), al tomar como base la presión de saturación. Al conocer las moles de gas en la celda, del gas extraído y de líquido en la celda, se definen las composiciones del líquido, los *valores K* y los pesos moleculares de la fracción pesada en el líquido a diferentes presiones, basados en los datos disponibles en una prueba de AVC.

El método presentado por Bashbush para el cálculo exacto de los *valores K* de una mezcla de hidrocarburos con presencia de componentes no hidrocarburos(N_2, CO_2 y H_2S) requiere de la siguiente información disponible en un análisis composicional de AVC:

- Composición inicial del fluido a la presión de saturación.
- Composición de gas desplazado durante cada decremento de presión.
- Factor de desviación del gas.
- Cantidad de gas desplazada en cada decremento de presión.
- Volumen del líquido en la celda PVT.

El análisis del conjunto de *valores K* obtenidos mediante este método provee las siguientes ventajas:

- Al graficar el logaritmo de los *valores K* de cada uno de los componentes contra la presión es posible analizar la calidad de los datos experimentales. Medidas incorrectas se mostrarán como jorobas o inflexiones en las curvas de los *valores K*, además no debe haber cruces entre curvas, **Figura B.1**.
- El método permite corregir los errores experimentales al alterar visualmente los *valores K* o, en una manera más adecuada, al alterar selectivamente las composiciones reportadas por el laboratorio.
- Incluso si se utiliza una ecuación de estado, el método permite primero revisar si los resultados PVT son internamente consistentes. Si no lo son, la aplicación del procedimiento permitirá obtener un conjunto de *valores K* consistentes; lo que evitara el problema de tiempo y dificultad que conlleva el ajuste de datos incorrectos. Este conjunto puede usarse directamente en un simulador composicional, o como preámbulo indispensable al ajuste de los parámetros de una ecuación de estado.

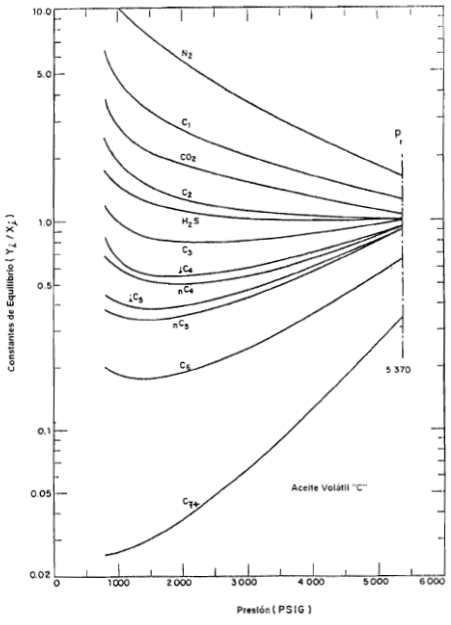


Fig. B.1 - Gráfica de log *K* contra presión, método de Bashbush.

El procedimiento está dividido en ocho pasos:

1. En el primer paso el número total de moles, N_T, en el sistema es obtenido. Este número es función de volumen inicial de la celda, V_1. Sin embargo, durante el procedimiento de cálculo el volumen se cancela y no entra dentro de las ecuaciones.

$$N_T = \frac{p_{roc}}{10.732 z_{roc} T_y} \quad \text{(B.2)}$$

Los pasos 2 a 6 son aplicados reiterativamente para cada decremento de presión de la prueba de AVC.

2. El número de moles remanente en la celda N_j es obtenido como función de la cantidad de la masa producida hasta cierto nivel de decremento, WSP_j.

$$N_j = N_T (1 - WSP_j / 100) \quad \text{(B.3)}$$

3. El número de moles de la fase vapor Ng_j es calculada aplicando la ley de los gases reales. El volumen de la fase gaseosa es la diferencia entre el volumen inicial de la celda y el volumen ocupado por el líquido RLV_j a la presión correspondiente.

$$(N_g)_j = \frac{P_j (1 - RLV / 100)}{10.732 z_j T_y} \quad \text{(B.4)}$$

El número de moles de la fase líquida, Nl_i, es la diferencia entre N_j y Ng_j.

$$(N_l)_j = N_j - (N_g)_j \quad \text{(B.5)}$$

Una manera de revisar la exactitud de los datos experimentales, es calcular el factor de desviación de los fases, z_{2pc}, reportada comúnmente en los análisis PVT para condensados.

$$(z_{2pc})_j = \frac{P_j}{10.732 N_j T_r} \quad \text{(B.6)}$$

4. El número de moles retirados en cada etapa de decremento de presión, S_j, es obtenida como una función de la cantidad de la masa producida en dos etapas subsecuentes.

$$S_j = \frac{WSP_j - WSP_{j-1}}{100} N_T, \quad \text{(B.7)}$$

Los siguientes dos pasos son aplicados para cada componente o pseudocomponente incluido en el análisis PVT.

5. Un balance de materia para cada uno de los componentes se realiza utilizando la siguiente ecuación:

Moles iniciales de componente *i* = Moles del componente *i* en la fase vapor + Moles del componente i en la fase líquida + Moles producidos del componente *i*.

La ecuación anterior es resuelta en términos de la fracción mol del componente *i* en la fase líquida, x_i, que es la única incógnita remanente.

$$(y_i)_1 N_T = (y_i)_j (N_g)_j + (x_i)_j (N_l)_j + (y_i)_j S_j \quad \text{(B.8)}$$

resolviendo para x_i:

$$(x_i)_j = \frac{(y_i)_1 N_T - (y_i)_j \left[(N_g)_j + S_j \right]}{(N_l)_j} \quad \text{(B.9)}$$

6. La relación de equilibrio del componente *i*, K_i, a la presión correspondiente es obtenida dividiendo la fracción mol del componente *i* en la fase vapor(reportada en el análisis PVT) entre la fracción mol del componente *i* en la fase líquida calculada en el paso (5).

$$K_i = \left[\frac{y_i}{x_i}\right]_j \quad \text{. . . . . .(B.10)}$$

7. Una vez que todas las relaciones de equilibrio han sido calculadas es conveniente extrapolar las curvas para obtener los *valores K* correspondientes a la presión de saturación. Los valores extrapolados pueden ser entonces corregidos para satisfacer la correspondiente limitación a esta presión: La suma de las concentraciones molares para la primera gota de rocío debe ser exactamente uno.

8. El último paso consiste en el cálculo del peso molecular de la fracción C_7^+ en el líquido. El peso molecular y el número de moles del fluido a la presión de saturación(paso (1)) son conocidas. Por lo tanto, es posible calcular la masa original en la celda. Esta masa es dividida en la fase vapor y en la fase líquida, con el peso molecular de la fase vapor siendo medida en la prueba de AVC. Entonces es posible calcular el peso molecular y la masa de la fase gaseosa.

Restando la masa de la fase vapor de la masa total en la celda al inicio de cada etapa correspondiente de decremento de presión, la masa de la fase líquida es obtenida. Finalmente, con la composición, paso (5), el número de moles, paso (3), y la masa de la fase líquida en la celda conocidas, es posible calcular tanto el peso molecular del líquido como el peso molecular de la fracción C_7^+ en el líquido.

B.2 Procedimiento de Hoffmann y Crump[B.2].

Hoffman et al. propuso un método para correlacionar los *valores K*, donde relacionaron el logaritmo del producto de las constantes de equilibrio por la presión correspondiente a la etapa de agotamiento(Kp), con respecto a un factor de caracterización, *F*, el cual es característico de un hidrocarburo en particular y es función de su temperatura de ebullición. En el criterio de Hoffman, el *valor K* se correlaciona como:

$$K_i = \frac{10^{(A_0 + A_1 F_i)}}{p}, \quad \text{. . . . . .(B.11)}$$

ó

$$\log K_i p = A_0 + A_1 F_i, \quad \text{. . . . . .(B.12)}$$

y F_i :

$$F_i = \frac{1/T_{bi} - 1/T}{1/T_{bi} - 1/T_{ci}} \log(p_{ci}/p_{sc}) \text{ , ...(B.13)}$$

donde: F_i = Factor de caracterización del componente *i;* T_{ci} = Temperatura crítica del componente *i*, °R ; p_{ci} = presión crítica del componente *i*; T_{bi} = Temperatura normal de ebullición del componente *i*, °R; p = Presión absoluta, psi; T = Temperatura y p_{sc} = Presión a condiciones estándar, en °R y psi respectivamente; A_1 y A_0 = pendiente y ordenada al origen, respectivamente, de la gráfica $\log K_i p$ vs F_i.

Hoffman *et al* mostraron que los valores medidos de K para un yacimiento de Gas y Condensado se correlacionaban de manera muy aproximada para la ecuación propuesta. Encontraron que la trayectoria de la gráfica $\log K_i p$ vs F_i es linear para componentes del C_1 al C_6 para todas las presiones, mientras que la función tiende hacia abajo para componentes pesados a presiones bajas. La trayectoria se vuelve más lineal para todos componentes a altas presiones.

A una presión dada los puntos ($\log K_i p$, F_i) correspondientes a varios componentes deben alinearse a través de una recta. Al aplicar el criterio a la prueba de AVC se debe obtener un número de rectas igual al número reducciones de presión y al aplicarlo al separador se obtiene una sola, **Figura B.2**. La dispersión de los puntos se debe a malas mediciones y/o deficiencias en el equilibrio termodinámico entra las fases. Cuando hay alta dispersión de los puntos no existe consistencia de los resultados.

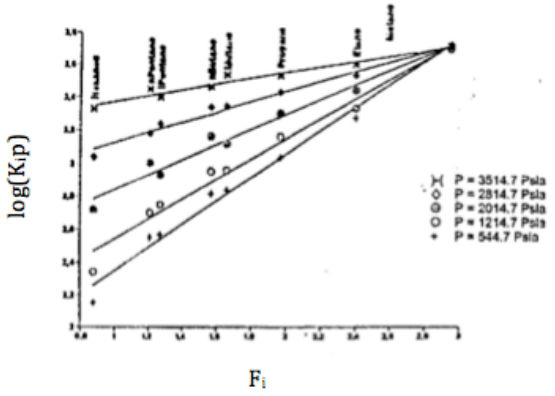


Fig. B.2 – Consistencia del criterio de Hoffman.

B.3 Métodos de Whitson y Torp[B.3].

Whitson y Torp presentan métodos basados en cálculos de balance de materia para evaluar la información obtenida de experimento de AVC, calculando el volumen de hidrocarburos que ocuparía una mol a la presión de saturación. Para Gas y Condensado utilizan la ley general de los gases. Con la aplicación de este método se calculan los parámetros siguientes:

- Composición del líquido en cada etapa del experimento de AVC.
- Constantes de equilibrio, K_i.
- Densidad de líquido y vapor.
- Peso molecular de la fracción C_7^+para la fase líquida.
- Peso molecular promedio para el sistema de dos fases.

Los autores aseguran que la aplicación más útil de los datos de una prueba de AVC es el cálculo de las composiciones del líquido, que junto con las composiciones medidas del vapor, llevan a la obtención de los *valores K* para altas presiones, lo que a su vez tiene innumerables aplicaciones a la ingeniería de yacimientos. El balance de materia para llegar a la expresión del cálculo de los *valores K* en términos de datos de la prueba de AVC es el siguiente:

Los balances molares y componente, son respectivamente:

$$n_{tk} = n_{Lk} + n_{vk}\,, \quad \text{.(B.14)}$$

y $$n_{tk} \cdot z_{jk} = n_{Lk} \cdot x_{jk} + n_{vk} \cdot y_{jk} \quad \text{.(B.15)}$$

Donde n_L son los moles de líquido con composición x_j, n_v son los moles de vapor con composición y_j, y n_t son los moles totales en el sistema con composición z_j, cada uno asociados con la etapa de presión *k*. El subíndice *j* designa a los componentes metano, etano- La ecuación B.14 dicta que los moles totales de sistema de dos fases es igual a la suma de los moles de líquido y vapor, mientras que la ecuación B.15 dicta que los moles totales del componente *j* en el sistema de dos fases es igual a los moles de *j* en el líquido más los moles de *j* en el vapor. Los únicos datos medidos directamente y que aparece en las dos ecuaciones es la composición del vapor. Los términos restantes pueden ser determinados a partir de datos de la prueba AVC. Los moles totales de la etapa *k* son iguales a los moles iniciales menos los moles acumulativos de vapor producido. Se asume un fluido con un mol inicial, $n_{t1} = 1$, entonces:

$$n_{tk} = 1 - \sum_{i=2}^{k} \Delta n_{pi} \quad \text{.(B.16)}$$

El mismo balance de materia puede ser aplicado en cada componente, resultando en:

$$n_{tk} \cdot z_{jk} = z_{j1} - \sum_{i=2}^{k} \Delta n_{pi} \cdot y_{ji} \quad \text{.(B.17)}$$

donde Δn_{pi} son los moles incrementales del vapor producido de la celda durante la etapa *i*, y z_{j1} es la composición inicial del fluido en la etapa 1(condiciones de saturación).

Los moles de vapor remanente en la celda puede ser calculados usando un balance volumétrico y la ecuación de los gases reales. El volumen de la ceda puede ser calculado por las propiedades iniciales del fluido, para un Gas y Condensado es:

$$V_{celda} = \frac{z_{roc} RT}{p_{roc}} \quad \text{.(B.18)}$$

donde *R = 10.732 psia-ft3/mol-°R* para unidades de campo, z_{roc} y p_{roc} son el factor de compresibilidad y presión del fluido en el punto de rocío, respectivamente. A cada decremento de presión, el volumen de líquido es medido visualmente y reportado como una fracción, S_{Lk}, del volumen de la celda. El volumen de líquido, V_{Lk}, entonces puede ser calculado a partir de:

$$V_{Lk} = S_{Lk} V_{celda} \quad \text{.(B.19)}$$

Y, de un balance de volumen, el volumen de vapor, V_{vk}, es:

$$V_{vk} = (1 - S_{Lk}) V_{celda} \quad \text{.(B.20)}$$

Usando la ley de los gases reales, los moles correspondientes del vapor, n_{vk}, se calculan como:

$$n_{vk} = \frac{p_k V_{vk}}{z_k RT} \quad \text{.(B.21)}$$

donde el factor de compresibilidad del vapor, z_k, que es medido a cada etapa k, corresponde a la presión p_k. Todas las incógnitas de la ecuación B.14 han sido definidas en términos de datos medidos en la prueba AVC, excepto por la composición del líquido, la cual escrita en términos de otras variables se vuelve:

$$x_{jk} = \frac{n_{tk} \cdot z_{jk} - n_{vk} \cdot y_{jk}}{n_{tk} \cdot n_{vk}} \quad \text{.(B.22)}$$

Las constantes de equilibrio o *valores K*, entonces pueden ser calculadas:

$$K_{jk} = y_{jk} / x_{jk} \quad \text{.(B.23)}$$

Aunado a lo anterior, los autores recomiendan verificar la consistencia de las constantes de equilibrio empleando el método de Hoffman et al., en que se usa la gráfica de log $K_i p$ contra el factor de caracterización para verificar la consistencia de los valores K_i calculados.

Existen paquetes de cómputo desarrollados que comprueban la calidad y consistencia de los datos del análisis composicional a volumen constante. A partir de estos es posible obtener resultados de los *valores K* a partir de los datos de la prueba de AVC, validados y extrapolados a la presión de saturación, antes de su aplicación en el ajuste de una ecuación de estado y en simulación de procesos composicionales. En general estos programas corrigen las inconsistencias de los datos PVT(constantes de equilibrio negativas, jorobas o inflexiones de las curvas de los *valores K*)[B.4, B.5].

Referencias ANEXO B

B.1 Bashbush, J.L. : "A Method to Determine K-Values From Laboratory Data and Its Applications", SPE 10127, AIME 1981.

B.2 Hoffmann, A.E., Crump, J.S., and Hocott, C.R.: "Equilibrium Constants for a Gas-Condensate System," *Trans.*, AIME (1953) 198, 1.

B.3 Whitson, C.H., Torp, S. B. : "Evaluating Constant-Volume Depletion Data", SPE 10067.

B.4 Castillo, P.P.F.: "Validación de análisis PVT composicionales", 2005, UNAM, FI, Tesis de Maestría.

B.5 Samaniego, V. F., Bashbush, B. J., León, G. A., Corona B. A:, Castillo P. P. F.:"On the Validation of PVT Compositional Laboratory Experiments" , SPE 91505, 2004.

ANEXO C. Termodinámica.

C. 1 Grupos SCN

Todos los hidrocarburos nafténicos, aromáticos, e hidrocarburos más complicados(moléculas polinucleares), componentes hidrocarburos conteniendo otras especies de moléculas(Nitrógeno, Sulfuro, Oxígeno y ciertas trazas de metales) son capaces de existir como isómeros. La identificación de inclusive un número relativamente pequeño de los posibles isómeros dentro de la mezcla del fluido es complicado y por tanto una tarea demasiado cara. Dentro de la industria petrolera es práctica común agrupar todos los isómeros tomando como base el punto de ebullición de la molécula.

Los grupos SCN(Single Carbon Number) son definidos para componentes, por ejemplo hexanos, heptanos, etc. Los componentes son componentes hidrocarburos puros con temperaturas de punto de ebullición normales, esto es a una atmósfera de presión, entre puntos de ebullición de parafinas normales consecutivos. Por ejemplo, el grupo SCN de hexanos consiste de aquellos hidrocarburos que ebullen entre los puntos de ebullición normales del n-pentano y del n-hexano. Cada uno de los componentes puros, incluyendo los grupos SCN para hexanos y superiores, en una mezcla de hidrocarburos es caracterizada por sus propiedades físicas específicas como: Temperatura crítica(T_c), presión crítica(p_c), volumen crítico(V_c), factor de compresibilidad Z(Z_c), peso molecular(M_w), factor acéntrico, punto normal de ebullición(T_b)…

C.2 Ecuación virial y Coeficientes de Interacción Binaria(CIB).

La ecuación del virial se basa en las teorías de la mecánica estadística, y se puede expresar como una serie infinita de cualquier volumen molar (densidad molar), o presión,

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3}$$

o,

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3$$

Donde Z es el factor de compresibilidad, v y ρ son el volumen molar y la densidad molar, respectivamente, y P es la presión. B, C, D, etc, son llamados, el segundo, tercero, cuarto, y así sucesivamente, coeficientes del virial, y dependen sólo de la temperatura para cada compuesto.

El coeficiente B representa la interacción entre dos moléculas, mientras que C es que para tres moléculas y así sucesivamente. Por ejemplo, si el efecto de una tercera molécula en las fuerzas predominantes entre dos moléculas pueden ser ignoradas, el tercer y el término superior se pueden despreciar.

A medida que el líquido se vuelve más denso, los términos superiores se vuelven más importantes y no pueden ser ignorados. La ecuación se reduce a $Z = 1$, que es la ecuación del gas ideal, cuando la presión se aproxima a cero.

Numerosos estudios teóricos y experimentales sobre la determinación de los coeficientes del virial, en su mayoría el segundo coeficiente del virial, han sido reportados. Como los coeficientes de orden alto son difíciles de determinar, la ecuación se puede aplicar únicamente a la fase de vapor. Es, por lo tanto, de poco valor para los estudios de fluido del yacimiento, donde una sola ecuación de estado describe el comportamiento de ambas fases vapor y líquido. Son, sin embargo, muy útiles para mostrar directrices para la aplicación de EOS tipo semi-empíricas para mezclas, ya que los coeficientes del virial se pueden describir rigurosamente para mezclas utilizando la mecánica estadística.

C.3 Coeficientes de Interacción Binaria.

Estrictamente hablando los coeficientes de interacción binaria son interpretados como contabilizadores de las fuerzas polares entre pares de moléculas. Otra interpretación es que ellos contabilizan las interacciones de tercer orden o mayores en la segunda ecuación virial cúbica(en volumen) truncada.

En cualquiera de las dos formas, los coeficientes de interacción binaria pueden ser interpretados como los factores de ajuste para una ecuación de estado. Estrictamente, deben ser determinados para todas las posibles mezclas binarias de hidrocarburos y no hidrocarburos al modificar su valor para ajustar los valores del comportamiento experimental con los teóricos(ecuación de estado). Por lo tanto, cada nueva EDE requiere que se desarrolle un nuevo juego de CBI. Ésta es la principal razón por la cual la EDE de SRK y la EDE de PR dominan las aplicaciones en la industria petrolera. Distintos autores han sugerido que los CIB son los parámetros obvios para realizar el ajuste entre la EDE y los datos de laboratorio; sin embargo, Pedersen[81] ha mostrado que esto puede ser problemático.

LA EDE de PR de tres parámetros es la ecuación de estado que mejores predicciones ofrece en los cálculos de fase y volumétricos, se pueden derivar los CIB de dos maneras. La primera es asumiendo que son cero para todas las interacciones hidrocarburo-hidrocarburo excepto para el metano con hidrocarburos pesados que varían como:

$$k_{C_1,j} = 0.14\gamma_j - 0.06$$

donde γ_j es la gravedad específica(líquido) del componente más pesado. Además, las interacciones hidrocarburo-no hidrocarburo tomar ciertos valores establecidos:

	PR EOS*			SRK EOS**		
	N_2	CO_2	H_2S	N_2	CO_2	H_2S
N_2	—	—	—	—	—	—
CO_2	0.000	—	—	0.000	—	—
H_2S	0.130	0.135	—	0.120†	0.120	—
C_1	0.025	0.105	0.070	0.020	0.120	0.080
C_2	0.010	0.130	0.085	0.060	0.150	0.070
C_3	0.090	0.125	0.080	0.080	0.150	0.070
i-C_4	0.095	0.120	0.075	0.080	0.150	0.060
C_4	0.095	0.115	0.075	0.080	0.150	0.060
i-C_5	0.100	0.115	0.070	0.080	0.150	0.060
C_5	0.110	0.115	0.070	0.080	0.150	0.060
C_6	0.110	0.115	0.055	0.080	0.150	0.050
C_{7+}	0.110	0.115	0.050‡	0.080	0.150	0.030‡

*Nonhydrocarbon BIP's from Nagy and Shirkovskiy. Use for both the original PR EOS and modified PR EOS
**Nonhydrocarbon BIP's from Reid *et al.*
†Not reported by Reid *et al.*
‡Should decrease gradually with increasing carbon number.

La otra alternativa, es dada por Cheuh y Prausnitz. Las interacciones hidrocarburo-no hidrocarburo están dadas por la relación antes descrita, pero las CIB entre pares hidrocarburos están dados por:

$$K_{i,j} = A\left[1 - \left(\frac{2(V_{c,i}V_{c,j})^{1/6}}{V_{c,i}^{1/3} + V_{c,j}^{1/3}}\right)^6\right],$$

donde $V_{c,i}$ es el volumen molar del componente i^{th} y A es una variable especial de regresión que generalmente está en un rango de $0.15 \leq A \leq 0.25$. En la práctica existe cierto atractivo en pre-multiplicar el coeficiente para realizar la regresión de todos los CIB juntos. Esto preserva la simetría, que puede ser

perdida usando el enfoque del CIB del metano con la fracción C_N^+ dado por la ecuación anterior, lo que puede llevar a resultados erróneos. Estos CIB son dependientes de la temperatura al utilizar un factor adicional multiplicador de la forma:

$$1.0 + TC(T - Tstd),$$

con TC = 0.0025.

C.4 Fugacidad y relaciones de equilibrio.

Una ecuación de estado (EOS) es una expresión analítica que relaciona la presión respecto a la temperatura y el volumen. Una descripción adecuada de una relación PVT para fluidos hidrocarburos reales es básica para determinar los volúmenes de los fluidos y el comportamiento de fase de los fluidos petroleros, así como en el pronóstico del comportamiento de los fluidos para el diseño de las instalaciones de separación en la superficie.

Fugacidad

El potencial químico se expresa de la siguiente manera:

$$dG = -SdT + VdP \qquad \text{C. 1}$$

Para una sustancia pura, las propiedades molares parciales son las mismas que las propiedades molares. Por lo tanto, el cambio de potencial químico de la sustancia pura i, está dada por,

$$d\mu_i = dg_i = -S_i dT + v_i dP \qquad \textbf{C. 2}$$

donde, $g, S\ y\ v$ son la energía molar de Gibbs, la entropía molar y el volumen molar respectivamente. A temperatura constante, la ecuación anterior se reduce a,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = v_i \qquad \text{C. 3}$$

lo que conduce a una expresión sencilla para el potencial químico de un gas ideal, con la relación presión-volumen como,

$$Pv_i = RT \qquad \text{C. 4}$$

es decir,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} \qquad \text{C. 5}$$

donde R es la constante universal de los gases.

Integrando la ecuación (5) a temperatura constante, se obtiene,

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT\, In\left(\frac{P}{P^0}\right) \qquad \text{C. 6}$$

La ecuación anterior proporciona una relación sencilla para el cambio de potencial químico de un gas ideal puro cuando sus cambios de presión son isotérmicos de P^0 a P.

Lewis generalizó la ecuación (6) para su aplicación en sistemas reales, mediante la definición de una "presión corregida", una función "f" llamada *fugacidad* (tendencia de escape) de la siguiente manera:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT\, In\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right) \qquad \text{C. 7}$$

Donde μ_i^0 y f_i^0 son el potencial químico y la fugacidad del componente i, respectivamente, en un estado de referencia.

Para un gas ideal, por lo tanto, la fugacidad es igual a su presión, y la fugacidad de cada componente es igual a su presión parcial.

La relación de fugacidad de presión se define como el coeficiente de fugacidad Φ. Para un sistema multicomponente,

$$\Phi_i = \frac{f_i}{(Pz_i)} \qquad \text{C. 8}$$

Donde z_i es la fracción molar del componente i. Puesto que todos los sistemas se comportan como gases ideales a presiones muy bajas,

$$\Phi \to 1 \quad \text{cuando} \quad P \to 0 \qquad \text{C. 9}$$

Cuando los coeficientes de fugacidad son diferentes de la unidad se comprueba la no linealidad del sistema.

Escribiendo la ecuación (7) para el componente i, en cada fase de un sistema heterogéneo, con todos los estados de referencia a la misma temperatura, la igualdad del potencial químico en equilibrio, conduce a,

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = f_i^{(3)} = \cdots = f_i^{(\theta)} \quad i = 1,2,\ldots N \qquad \text{C. 10}$$

Esto es, la fugacidad de cada componente debe ser igual en todas las fases en un sistema heterogéneo en el equilibrio.

La Ecuación (10) relaciona las propiedades de las fases en equilibrio. Esto, sin embargo, tiene la ventaja de emplear una función que puede ser más fácilmente de entender y evaluar como una "presión corregida". La fugacidad puede ser imaginada como una medida de la tendencia de escape de las moléculas de una fase a una fase adyacente. Por lo tanto, en un sistema de múltiples componentes, si la fugacidad de un componente en las dos fases adyacentes es el mismo, las dos fases estarán en equilibrio con ninguna transferencia neta de moléculas de una fase a otra.

La fugacidad puede estar relacionada rigurosamente a propiedades medibles utilizando relaciones termodinámicas,

$$In\ \phi_i = \frac{1}{RT}\int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} - \frac{RT}{V}\right] dV - In\ Z \qquad \text{C. 11}$$

donde V es el volumen total, n_i es el número de moles del componente i, y Z, es el factor de compresibilidad de la mezcla, dado por,

$$Z = \frac{PV}{nRT} \qquad \text{C. 12}$$

donde, n, es el número total de moles en la mezcla con N componentes,

$$n = \sum_i^N n_i \qquad \text{C. 13}$$

El orden de integración y diferenciación en la ecuación (11) pueden ser intercambiados, lo que resulta en,

$$In\ \phi_i = \frac{\partial}{\partial n_i}\left[\int_V^\infty \left(\frac{P}{RT} - \frac{n}{V}\right) dV\right]_{T,V,n_{j\neq 1}} - In\ Z \qquad \text{C.14}$$

La integral es el residual, definido como la propiedad real menor que se calcula suponiendo el comportamiento de un gas ideal, Helmholtz dividió la energía en (RT). La ventaja de la forma anterior es que la integración tiene que realizarse sólo una vez, y todas las propiedades pueden ser calculadas como derivadas de la función residual de Helmholtz.

El coeficiente de fugacidad de un compuesto puro se puede determinar mediante la incorporación de la ecuación (12) en la expresión general para el coeficiente de fugacidad, la ecuación (11),

$$In\ \phi = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P}\right) dP = (Z-1) - In\ Z + \frac{1}{RT}\int_\infty^v \left(\frac{RT}{v} - P\right) dv \qquad \text{C. 15}$$

Donde V es el volumen molar. Dependiendo de la forma de la ecuación de estado, una de las dos expresiones anteriores para la fugacidad puede ser más fácil de usar.

Relaciones de Equilibrio.

Vamos a considerar dos fases, una de líquido, L, y de vapor, V, en equilibrio. La ecuación (10) para tal sistema es,

$$f_i^L = f_i^V \qquad \text{C. 16}$$

Aplicando la ecuación (8) para ambas fases, se obtiene:

$$f_i^L = X_i P \phi_i^L \qquad i = 1,2,\dots,N$$

$$f_i^V = Y_i P \phi_i^V \qquad i = 1,2,\dots,N \qquad \text{C. 17}$$

Por lo tanto

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \qquad i = 1,2,\dots N \qquad \text{C. 18}$$

Donde K_i es llamada la relación de equilibrio y se define como la relación de la fracción molar del componente i en la fase vapor Y_i, para la fase líquida X_i.

La falta de éxito de algunas ecuaciones de estado en la descripción del comportamiento volumétrico de mezclas complejas de líquidos ha llevado a la utilización del concepto de actividad para determinar fugacidades en la fase líquida. Usando otro enfoque en lugar de la ecuación (8), para obtener la fugacidad de cada componente en la fase líquida, se obtiene,

$$K_i = \frac{\Theta_i f_i^0}{P \phi_i^V} \qquad \text{C. 19}$$

El enfoque anterior, conocido como el método "split", puede dar resultados fiables para los sistemas con vapor y las propiedades de la fase líquida por separado. El método de desdoblamiento “Split” propuesto por Chao-Seader se ha utilizado ampliamente en la industria del petróleo para predecir el comportamiento de fase de los sistemas de gas-aceite, particularmente en condiciones de la línea de transferencia. A altas

presiones, especialmente cerca de las condiciones críticas, en las fases líquida y vapor se comportan de manera similar, el enfoque anterior no es recomendable.

Los modelos de comportamiento de fases que utiliza una ecuación de estado del gas y un modelo de actividad para la fase líquida también pueden pasar por alto el comportamiento retrógrado de los sistemas de gas condensado. En general, el uso de una sola ecuación de estado para describir todas las fases de fluidos debe ser adecuado en casi todos los problemas de ingeniería de petróleo.

La fugacidad también puede ser evaluada por métodos simples, empleando supuestas limitantes, pero sigue siendo útil para propósitos de ingeniería en una variedad de condiciones. Una hipótesis atractiva es que la fugacidad de cada componente en la mezcla es linealmente proporcional a su concentración. Esta suposición, conocida como la solución ideal, es generalmente válida para las mezclas compuestas de componentes similares, o para soluciones diluidas,

$$f_I = \lambda_i C_i \qquad \text{C. 20}$$

donde λ_i y C_i son la constante de proporcionalidad y la concentración del componente i en la mezcla, respectivamente. Dependiendo de la definición de la constante de proporcionalidad, dos métodos son usados ampliamente, la ley de Raoult y la ley de Henry.

La igualdad de fugacidad de cada componente a lo largo de todas las fases se comprobó en la sección anterior siendo el requisito para el equilibrio químico en sistemas multicomponentes. El coeficiente de fugacidad, Φ_i, definida como la relación de la fugacidad con la presión, de cada componente en cualquier fase está relacionada con la presión, la temperatura y el volumen por la ecuación (11),

$$In\ \Phi_i = \frac{1}{RT}\int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} - \frac{RT}{V}\right] dV - In\ Z \qquad \text{C. 21}$$

El coeficiente de fugacidad puede, por lo tanto, ser determinado a partir de lo anterior con la ayuda de una ecuación que relaciona la presión, temperatura, volumen y composiciones, es decir, una ecuación de estado (EdE).

ANEXO D. Solución de la ecuación de estado cúbica.

D.1 Solución analítica.

La solución general de una ecuación cúbica fue publicada en el siglo XVI por Girolamo Cardano(1545). Sin embargo, diversos autores han presentado algoritmos numéricos con cierto grado de eficiencia. Estos normalmente recurren al método de Newton-Raphson; este método presenta los siguiente inconvenientes:

1. El método es altamente dependiente de los estimados iniciales; en ciertas regiones, sobre todo en la región crítica, puede conducir a la condición trivial(*Ki = 1*).
2. Necesita el conocimiento de la derivada de la función.

El siguiente algoritmo resuelve analíticamente la ecuación cúbica de estado por el método de Cardano-Tartaglia(Perry-Chilton, 1973). La ecuación de estado de Peng-Robinson tiene la siguiente forma:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}, \quad \text{(D.1)}$$

expresando esta ecuación en términos cúbicos del volumen molar la ecuación pude ser reescrita de la siguiente forma:

$$v^3 - bv^2 - 3b^2v + b^3 = \frac{RT}{P}(v^2 + 2bv - b^2) - \frac{a}{P}(v-b), \quad \text{(D.2)}$$

desarrollando términos e igualando a cero:

$$v^3 + bv^2 - 3b^2v + b^3 - \frac{RT}{P}v^2 - \frac{RT}{P}2bv + \frac{RT}{P}b^2 + \frac{a}{P}(v-b) = 0, \quad \text{(D.3)}$$

multiplicando ambos términos de la ecuación D.3 por $\frac{P^3}{R^3T^3}$:

$$\frac{P^3v^3}{R^3T^3} + \frac{P}{RT}\frac{P^2v^2}{R^2T^2}\left(b - \frac{RT}{P}\right) + \frac{Pv}{RT}\frac{P^2}{R^2T^2}\left(\frac{a}{P} - 3b^2 - \frac{2RTb}{P}\right) + \frac{P^3}{R^3T^3}\left[b^3 + \frac{RTb^2}{P} - \frac{ab}{P}\right] = 0 \quad \text{(D.4)}$$

Considerando $Z = \frac{Pv}{RT}$, $A = \frac{aP}{R^2T^2}$ y $B = \frac{bP}{RT}$, la ecuación D.4 puede reescribirse en términos del factor *Z*, de la siguiente manera:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \text{(D.5)}$$

La ecuación D.5 es una ecuación cúbica de una sola variable, *Z*. Toda ecuación cúbica que tenga coeficientes complejos tendrá tres raíces complejas. Si los coeficientes son número reales, entonces al menos una de las raíces será real. La ecuación cúbica:

$$x^3 + bx^2 + cx + d = 0, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(D.6)}$$

puede ser reducida al sustituir *x* por $y - \frac{b}{3}$, reescribiendo:

$$\left(y - \frac{b}{3}\right)^3 + b\left(y - \frac{b}{3}\right)^2 + c\left(y - \frac{b}{3}\right) + d = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(D.7)}$$

Al desarrollar el binomio y el trinomio se obtiene la siguiente ecuación:

$$y^3 - \frac{1}{3}yb^2 + \frac{2}{27}b^3 + c\left(y - \frac{b}{3}\right) + d = 0, \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(D.8)}$$

reacomodando términos:

$$y^3 + \frac{1}{3}\left(3c - b^2\right)y + \frac{1}{27}\left(27d - 9bc + 2b^3\right) = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(D.9)}$$

Considerando $p = \frac{1}{3}\left(3c - b^2\right)$ y $q = \frac{1}{27}\left(27d - 9bc + 2b^3\right)$, se obtiene la forma reducida de la ecuación D.6:

$$y^3 + py + q = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(D.10)}$$

La ecuación D.10 tiene las siguientes soluciones:

$$y_1 = A + B,$$

$$y_2 = -\frac{1}{2}(A+B) + \left(i\frac{\sqrt{3}}{2}\right)(A-B),$$

$$y_3 = -\frac{1}{2}(A+B) - \left(i\frac{\sqrt{3}}{2}\right)(A-B),$$

donde $i^2 = -1$, $A = \sqrt[3]{-q/2 + \sqrt{R}}$, $B = \sqrt[3]{-q/2 - \sqrt{R}}$ y $R = \left(\frac{p^3}{3}\right) + \left(\frac{q^2}{2}\right)$. Si *b*, *c* y *d* son reales, y *R > 0*, hay una raíz real y dos raíces complejas conjugadas. Si *R = 0*, hay tres raíces reales, de las cuales, al menos dos son iguales. Si *R < 0*, hay tres raíces diferentes, y las fórmulas vistas anteriormente son imprácticas. Para estos casos, las raíces vienen dadas por:

$$x_k = \pm 2\sqrt{\frac{-p}{3}}\cos\left[\left(\frac{\phi}{3}\right) + 120k\right] \quad \text{. . . . . (D.11)}$$

donde $k = 0,1,2$ y ϕ se define como:

$$\phi = \cos^{-1}\sqrt{\frac{q^2/4}{-p^3/27}} \quad \text{. . . . . (D.12)}$$

el signo de arriba aplica si *q > 0*, el de abajo aplica si *q < 0*.

D.2 Método de Ali Danesh.

Dentro del libro *PVT and Phase Behavior of Reservoir Fluids*(1998) se presenta una forma simplificada de resolver la ecuación D.5 por medio del método de Cardano-Tartaglia. Reescribiendo la ecuación D.5 de la siguiente forma:

$$Z^3 + a_1 Z^2 + a_2 Z + a_3 = 0 \quad \text{. . . . . (D.13)}$$

donde $a_1 = B + 1$, $a_2 = A - 3B^2 - 2B$ y $a_3 = B^3 + B^2 - AB$.

Considerando: $Q = \frac{\left(3a_2 - a_1^2\right)}{9}$, $J = \frac{\left(9a_1a_2 - 27a_3 - 2a_1^3\right)}{54}$ y $D = Q^3 + J^2$.

Si *D > 0* , hay una raíz real y dos raíces complejas:

$$Z_1 = \left(J + \sqrt{D}\right)^{1/3} + \left(J - \sqrt{D}\right)^{1/3} - \frac{a_1}{3} \quad \text{. . . . . (D.14)}$$

Si *D < 0*, la ecuación tiene tres raíces reales:

$$Z_k = 2\sqrt{-Q}\cos\left(\frac{\theta}{3} + 120^\circ k\right) - \frac{a_1}{3}, \quad \text{. . . . . (D.15)}$$

donde *k=0,1,2* y $\theta = \cos^{-1}\left(J / \sqrt{-Q^3}\right)$.

Si *D = 0*, hay tres raíces reales, de las cuales, al menos dos son iguales:

$$Z_1 = 2J^{1/3} - \frac{a_1}{3} \text{ y } Z_2 = Z_3 = -J^{1/3} - \frac{a_1}{3} \quad \text{. . . . . (D.16)}$$

D.3 Esquemas iterativos.

La ecuación D.5 puede reescribirse de la siguiente forma:

$$F(Z) = \Theta_1 Z^3 - \Theta_2 Z^2 + \Theta_3 Z - \Theta_4 = 0, \quad \text{. . . . . (D.17)}$$

donde $\Theta_1 = 1$, $\Theta_2 = 1 - B$, $\Theta_3 = A - 3B^2 - 2B$ y $\Theta_4 = AB - B^2 - B^3$.

Sea Z^* una solución de la ecuación D.17 para valores dados de P y T, y considerando $Z^{(n)}$ como un valor estimado de Z^*. La naturaleza de la EdE permite representarla como un expansión de series, de manera exacta:

$$F(Z^*) = F(Z^{(n)}) + F'(Z^{(n)})\Delta + \frac{1}{2}F''(Z^{(n)})\Delta^2 + \frac{1}{6}F'''(Z^{(n)})\Delta^3 = 0 \quad . \; . \; . \; . \; \text{(D.18)}$$

donde $\Delta = Z^* - Z^{(n)}$.

Los procedimientos iterativos para la solución de la ecuación D.17 se derivan en general a partir de la ecuación D.18, *e.g.* la truncación después del término lineal lleva al estimado estándar de Δ del método de Newton-Raphson.

$$F + F'\Delta \approx 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; \text{(D.19a)}$$

$$\Delta_{NR} = -\frac{F}{F'} . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; \text{(D.19b)}$$

De aquí en adelante, el argumento $Z^{(n)}$ será omitido de los valores actuales de *Z* y sus derivadas. Es razonable tomar ventaja de la viabilidad y facilidad del cálculo de derivadas de orden mayor de *Z* para aumentar el orden de la aproximación, acelerando la convergencia. El método propuesto por Mollerup(1986),

$$F + F'\Delta + \frac{1}{2}F''\Delta^2 \approx 0\,,\; \Delta^2 = \Delta_{NR}^2\,, \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; \text{(D.20a)}$$

$$\Delta = \Delta_{NR}\left[1 - \frac{1}{2}\frac{F''}{F'}\Delta_{NR}\right]; \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; \text{(D.20b)}$$

el método original de Richmond reportado por Edmister y Lee(1984),

$$F + F'\Delta + \frac{1}{2}F''\Delta^2 \approx 0\,,\; \Delta^2 = \Delta\Delta_{NR}\,, \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; \text{(D.21a)}$$

$$\Delta = \frac{\Delta_{NR}}{1 + \frac{1}{2}\frac{F''}{F'}}; \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; \text{(D.21b)}$$

y el método modificado de Richmond desarrollado por los mismos autores,

$$\Delta^k = \Delta\Delta_{NR}^{k-1} \text{ , } k=2, 3 \quad \text{. . . . . (D.22a)}$$

$$\Delta = \frac{\Delta_{NR}}{1+\frac{1}{2}\frac{F''}{F'}\Delta_{NR}+\frac{1}{6}\frac{F'''}{F'}\Delta_{NR}^2} \quad \text{, ... (D.22b)}$$

todos requieren la evaluación de la segunda y tercera derivada, pero se necesitan menos iteraciones para obtener una solución que por el método de Newton-Raphson. Edmister y Lee(1984) establecieron que el procedimiento modificado de Richmond es el método más eficiente para la solución de la EdE. Olivera-Fuentes(1993) plantea los valores iniciales que deberían considerarse como punto de partida para el cálculo de la raíz, tanto para la fase líquida como para la fase vapor, en los procedimientos iterativos antes mencionados.

Referencias del ANEXO D.

1. R. H. Perry y C. H. Chilton, 1973, "Chemical Engineer's Handbook", McGraw-Hill, New York.
2. Mollerup, J., 1986, "Thermodynamic properties from a cubic equation of state", SEP 8601, Instituttet for Kemiteknik, Lyngby, Denmarck.
3. Edmister W. C., B I. Lee, 1984, "Applied Hydrocarbon Thermodynamics", Vol. I, 2nd Ed., Gulf publishing Co., Houston.
4. Olivera, F. C., 1993, "The Optimal Solution of Cubic Equations of State", Universidad Simón Bolívar, Venezuela.

ANEXO E. Cálculo del equilibrio de fases, líquido-vapor(Rachfort-Rice). Descripción del análisis de estabilidad de fases de Michelsen. Cálculo de la presión de saturación por medio de una Ecuación de Estado.

E.1 Procedimiento de Rachforf-Rice para el cálculo del equilibrio de fases, líquido-vapor.

Las restricciones de los balances de materia de los componentes y de las fases dictan que existen *n* moles totales de la mezcla con composición z_i distribuidas en n_v moles de vapor con composición y_i y n_L moles de líquido con composición x_i sin pérdida de materia o alteración química en los componentes de la mezcla. Las restricciones del balance de materia pueden ser escritas como:

$$n = n_v + n_L \quad \text{y} \quad nz_i = n_v y_i + n_L x_i \quad \text{(E.1)}$$

Introduciendo la fracción mol en el vapor, $F_v = n_v / \left(n_L + n_v\right)$, la ecuación E.1 puede ser reescrita como:

$$z_i = F_v y_i + (1 - F_v) x_i \quad \text{(E.2)}$$

Adicionalmente, las fracciones molares de las fases en equilibrio y de la mezcla global deben sumar uno.

$$\sum_{i=1}^{N} y_i = \sum_{i=1}^{N} x_i = \sum_{i=1}^{N} z_i = 1 \quad \text{(E.3)}$$

Esta restricción puede ser expresada como:

$$\sum_{i=1}^{N} \left(y_i - x_i\right) = 0 \quad \text{(E.4)}$$

Introduciendo la relación de equilibrio de fases, $K_i = y_i / x_i$, el número de incógnitas puede ser reducido de *2N+1(y_i, x_i y F_v)* a *N+1(K_i y F_v)*. Con el uso de un balance de materia por componente(ecuación E.4) y reemplazando y_i con $K_i x_i$, la ecuación E.4 puede ser resuelta en términos de una sola variable, F_v.

$$h(F_v) = \sum_{i=1}^{N}\left(y_i - x_i\right) = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{z_i\left(K_i - 1\right)}{1 + F_v\left(K_i - 1\right)}\right) = 0 \quad \text{. . . . . (E.5)}$$

La ecuación E.5 usualmente es conocida como la ecuación de Rachford-Rice. La **Figura E.1** muestra la función $h(F_v)$ para una mezcla de cinco componentes. Con la composición y las relaciones de equilibrio conocidas, la única incógnita remanente es F_v. La función $h(F_v)$ tiene asíntotas en $F_v = 1/\left(1 - K_i\right)$, donde cada valor de *K* da una asíntota. Matemáticamente, se puede demostrar que la única solución con significado físico de $h(F_v)$, donde todas las composiciones de x_i y y_i son positivas cae en la región definida por el intervalo $F_{v\min} < F_v < F_{v\max}$, donde:

$$F_{v\min} = \frac{1}{1 - K_{\max}} \text{ y } F_{v\max} = \frac{1}{1 - K_{\min}} \quad \text{. . . . . (E.6)}$$

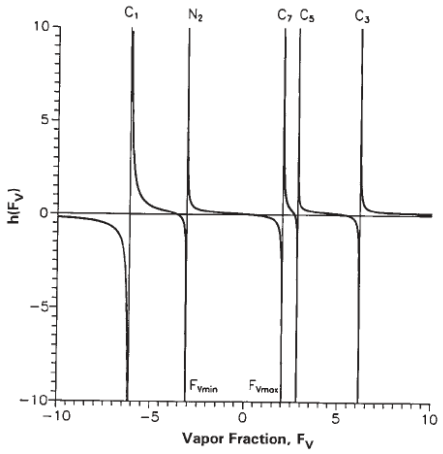


Fig. E.1 – Función de Rachford-Rice, $h(F_v)$, para una mezcla de cinco componentes.

Se puede demostrar que $F_{v\min} < 0$ y $F_{v\max} > 1$ si al menos un valor de *K* es < *1* y un valor de *K* es > 1. Esto implica que la solución para $h(F_v) = 0$ siempre debe estar limitada en la región $F_{v\min} < F_v < F_{v\max}$. Dado que $h(F_v)$ es monótona y la derivada $h'(F_v) = dh/dF_v$ puede ser expresada analíticamente, el algoritmo de Newton-Raphson es comúnmente utilizado para resolver F_v.

$$F_v^{n+1} = F_v^n - \frac{h(F_v^n)}{h'(F_v^n)} \text{ y } h'(F_v) = \frac{dh}{dF_v} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{z_i\left(K_i - 1\right)^2}{\left[F_v\left(K_i - 1\right) + 1\right]^2}, \quad \text{. . . . . (E.7)}$$

donde *n* es el contador de iteraciones. La primer aproximación para F_v puede ser establecida arbitrariamente como 0.5. Si el estimado de F_v a partir de la ecuación E.7 con el método de Newton-Raphson está fuera del rango $F_{v\min} < F_v < F_{v\max}$, el método de Newton-Raphson debe ser reemplazado por el método de bisección o el método de falsa posición hasta que se alcance la convergencia. Las composiciones de las fases son calculadas con las siguientes ecuaciones:

$$x_i = \frac{z_i}{F_v\left(K_i - 1\right) + 1} \text{ y } y_i = \frac{z_i K_i}{F_v\left(K_i - 1\right) + 1} = K_i x_i \quad \text{(E.8)}$$

Algoritmo de solución para problemas de equilibrio de fases, líquido-vapor, con ecuaciones de estado.

Los cálculos de equilibrio de fases son inicializados con la estimación de un grupo de valores para las relaciones de equilibrio, K_i; la ecuación de Wilson es comúnmente utilizada.

$$K_i = \left(\frac{p_{ci}}{p}\right)\exp\left[5.37\left(1+\omega_i\right)\left(1-\frac{T_{ci}}{T}\right)\right] \quad \text{(E.9)}$$

Los valores de *K* de esta ecuación no son precisos a altas presiones, lo que potencialmente causa que los cálculos de equilibrio de fases convengan incorrectamente a la solución trivial($K_i=1$). Los resultados de una análisis de estabilidad de fase proveen los valores de *K* más confiables para inicializar los cálculos de equilibrio de fases. Con los valores estimados de *K*, la ecuación de Rachford-Rice es resuelta para encontrar F_v, dentro del rango $F_{v\min} < F_v < F_{v\max}$.

$$h(F_v) = \sum_{i=1}^{N}\left(y_i - x_i\right) = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{z_i\left(K_i - 1\right)}{1 + F_v\left(K_i - 1\right)}\right) = 0 \quad \text{(E.10)}$$

$$F_{v\min} = \frac{1}{1 - K_{\max}} < 0 \text{ y } F_{v\max} = \frac{1}{1 - K_{\min}} > 1 \quad \text{(E.11)}$$

Las composiciones de las fases son calculadas con las ecuaciones de balance de materia.

$$x_i = \frac{z_i}{F_v\left(K_i - 1\right) + 1} \text{ y } y_i = \frac{z_i K_i}{F_v\left(K_i - 1\right) + 1} = K_i x_i \quad \ldots\ldots\ldots \text{(E.12)}$$

Teniendo calculadas las composiciones x_i y y_i, se calculan los factores *Z* de las fases, Z_L y Z_v y las fugacidades de los componentes f_{Li} y f_{vi} por medio de una ecuación de estado, donde:

$$Z_L = F_{EdE}\left(x, p, T\right) \text{ y } Z_v = F_{EdE}\left(y, p, T\right); \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(E.13)}$$

$$\text{y } f_{Li} = F_{EdE}\left(x, Z_L, p, T\right) \text{ y } f_{vi} = F_{EdE}\left(y, Z_v, p, T\right). \quad \ldots\ldots\ldots \text{(E.14)}$$

La función normalizada de la energía de Gibbs es calculada para cada fase:

$$g_L^* = \sum_{i=1}^{N} x_i \ln f_{Li} \text{ y } g_v^* = \sum_{i=1}^{N} y_i \ln f_{vi}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(E.15)}$$

y la energía normalizada de Gibbs para la mezcla está dada por:

$$g_{mezcla}^* = F_v g_v^* + \left(1 - F_v\right) g_L^*. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(E.16)}$$

Si se encuentran múltiples *factores Z* para cada fase, la raíz con la menor energía de Gibbs debe ser escogida. Por ejemplo, si se tienen tres raíces para el factor *Z* del líquido(Z_{L1}, Z_{L2}, Z_{L3}); la raíz de en medio, Z_{L2}, es descartada automáticamente, por no tener significado físico, se calculan las restantes funciones de energía de Gibbs, g_{L1}^* y g_{L3}^*; f_{L1i} es calculado con Z_{L1}, y f_{L3i} es calculado con Z_{L3}. Si $g_{L3}^* < g_{L1}^*$, Z_{L3} debe ser escogida; de otra forma, elegir Z_{L1} para $g_{L1}^* < g_{L3}^*$. Zick sugiere que el método anterior de elección de la raíz para el *factor Z* de la fase no es totalmente confiable, dado que se puede presentar el caso de que en las primeras iteraciones, la raíz incorrecta tenga un valor de energía de Gibbs menor a la raíz correcta. Él propone que todos los cálculos de equilibrio de fases se hagan con una elección consistente de raíces(la raíz menor siempre para la fase líquida y la raíz mayor siempre para la fase vapor).
Con las fugacidades calculadas para cada fase, se revisa que se cumpla el criterio de convergencia.

$$\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{f_{Li}}{f_{vi}}-1\right)^2 < \varepsilon \quad \text{. . . . . (E.17)}$$

La tolerancia recomendada de convergencia es *1 X 10*$^{-13}$. Si la convergencia no se alcanza, los valores de las relaciones de equilibrio, *K*, puede ser modificadas mediante sustituciones sucesivas:

$$K_i^{(n+1)} = K^{(n)}\frac{f_{Li}^{(n)}}{f_{vi}^{(n)}}, \quad \text{. . . . . (E.18)}$$

donde los superíndices *(n)* y *(n+1)* indican los niveles de iteración. Con los nuevos valores de *K*, se resuelve nuevamente la ecuación de Rachford-Rice(con nuevos valores de $F_{v\min}$ y $F_{v\max}$), se calculan las composiciones de las fases con el valor obtenido de F_v, se calculan los *factores Z* de las fases y las fugacidades de los componentes con una ecuación de estado, y se revisa el cumplimiento del criterio de convergencia. Este proceso iterativo se repite hasta alcanzar la convergencia. Se pueden obtener tres tipos de soluciones de convergencia con este método:

1. Una solución física aceptable es encontrada con $0 \le F_v \le 1$, donde $F_v = 0$ corresponde a la condición de punto de burbuja, $F_v = 1$ corresponde a la condición de punto de rocío, y $0 < F_v < 1$ indica una condición de dos fases.
2. Una solución física inaceptable es encontrada con $F_v < 1$ o $F_v > 1$, donde las composiciones en equilibrio calculadas satisfacen la igualdad de fugacidades y las ecuaciones de balance de materia. Esta solución indica que la mezcla es termodinámicamente estable como una sola fase, la cual no se separará en dos fases. Para esta solución, las composiciones en equilibrio calculadas coexistirán en equilibrio termodinámico a unos valores dados de presión y temperatura si estás estuviesen mezcladas en una proporción física aceptable(creando una composición de mezcla totalmente diferente).
3. Es la llamada solución trivial, donde las composiciones de fases calculadas son idénticas a la composición de la mezcla y los valores de *K* son iguales a 1($x_i = y_i = z_i$ y $K_i = 1$).

La primera solución es usualmente la solución “correcta”. Sin embargo, si existe una solución potencial de tres fases, la solución para dos fases puede representar sólo un mínimo local en la superficie de energía de Gibbs de la mezcla y la energía de Gibbs de la mezcla puede posteriormente reducida al localizar una

solución de tres fases u otra solución de dos fases. Michelsen(1982) sugirió que este problema es tratado de mejor forma mediante el uso del análisis de estabilidad de fase.

Whitson y Michelsen(1989) refieren a la segunda solución como "flash negativo" dado que una de las fracciones molares de las fases es negativa(y la fracción de la otra fase es *> 1*). Aunque esta solución es físicamente inaceptable, la solución tiene aplicaciones prácticas. Por ejemplo, las propiedades de las fases y las composiciones están continuamente a través de los límites de fase. También, una solución no trivial de flash negativo indica la estabilidad de la fase con la misma certeza que mediante un análisis de estabilidad de fase.

La solución trivial siempre debe ser revisada con una análisis de estabilidad para verificar que de hecho la mezcla está en una sola fase. Las soluciones triviales surgen por varias razones, la más común se debe a valores pobres iniciales de *K*. Una solución trivial "válida" ocurre cuando no existen soluciones para dos fases. Esto ocurre fuera de la envolvente de p-T que Whitson y Michelsen definen como la envolvente de la presión de convergencia, donde $F_v \rightarrow \pm\infty$ en el flash negativo. Michelsen(1982) muestra, que el equilibrio de fases, líquido-vapor, nunca converge a la solución trivial utilizando un enfoque de sustitución sucesiva bajo las siguientes condiciones:

1. El análisis de estabilidad de fase indica que la mezcla es inestable.
2. Los valores *K* resultantes del análisis de estabilidad de fase son usados para inicializar los cálculos de equilibrio de fases.
3. La energía de Gibbs de la mezcla, g^{*1}_{mezcla}, en la primer iteración es menor a la energía de Gibbs de la mezcla, g^{*}_{z}.

El enfoque de sustituciones sucesivas es la técnica de solución más segura para problemas de equilibrio de fases, pero se vuelve lenta cuando los coeficientes de fugacidad son fuertemente dependientes de la composición. El método es particularmente lento cerca de los límites de las fases y de puntos críticos. La técnica de sustituciones sucesivas puede ser acelerado por medio de varios métodos, Michelsen recomienda el método del *General Dominant Eigenvalue(GDEM)*, él demuestra que este método es particularmente apropiado para problemas de equilibrio de fases, líquido-vapor, por se encuentran dos raíces características cerca de los límites de las fases y puntos críticos. Él recomienda preceder cada iteración del GDEM con cinco iteraciones hechas mediante sustituciones sucesivas, donde la corrección de *K* para el GDEM está dado por:

$$\ln K_i^{(n+1)} = \ln K_i^n + \frac{\Delta u_i^n - \mu_2 \Delta u^{(n+1)}}{1 + \mu_1 + \mu_2} \quad \text{. . . . . (E.19)}$$

donde $\Delta u_i = \ln\left(\frac{f_{Li}}{f_{vi}}\right)$, con:

$$\mu_1 = \frac{\left(b_{02}b_{12} - b_{01}b_{22}\right)}{\left(b_{11}b_{22} - b_{12}b_{12}\right)}\ ,\ \mu_2 = \frac{\left(b_{01}b_{12} - b_{02}b_{11}\right)}{\left(b_{11}b_{22} - b_{12}b_{12}\right)} \text{ y } b_{jk} = \sum_{i=1}^{N} \Delta u^{(n-j)} \Delta u_i^{(n-k)} \quad \text{. . . . . (E.20)}$$

Tanto μ_1 como μ_2 son coeficientes que reflejan las magnitudes relativas de las raíces características dominantes λ_1 y λ_2. Zick muestra que los coeficientes μ_1 y μ_2 calculados con las ecuaciones E.20 pueden ser seriamente afectadas por error de redondeo. Por lo que sugiere que la sustitución $\varepsilon_{jk} = \left(b_{jk} - b_{12}\right) / b_{12}$ elimina el problema de redondeo y que esta transformación de variables resulta en que los coeficientes μ_1 y μ_2 pueden ser utilizados incluso en regiones cerca del punto crítico.

En resumen, los cálculos de equilibrio de fases, líquido-vapor, se presentan en el siguiente procedimiento:

1. Estimar los valores de las relaciones de equilibrio, K_i.
2. Calcular $K_{\min}$ y $K_{\max}$.
3. Resolver la ecuación de Rachford-Rice para F_v (ecuación E.10), dentro del rango dado por $F_{v\min}$ y $F_{v\max}$ (ecuaciones E.11).
4. Calcular las composiciones de las fases(ecuación E.12).
5. Calcular los factores Z, Z_L y Z_v, mediante una ecuación de estado.
6. Calcular las fugacidad de los componentes f_{Li} y f_{vi}, mediante una ecuación de estado.
7. Calcular las funciones de energía de Gibbs, g_L^* y g_v^* (ecuaciones E.15), determinar los factores de compresibilidad correctos para cada fase(si existen múltiples raíces), y calcular la energía de Gibbs de la mezcla(ecuación E.16).
8. Revisar el cumplimiento del cumplimiento de criterio de convergencia(ecuación E.17).
9. (a) Si la convergencia se alcanza, detener el procedimiento. (b) Si no se logra la convergencia, actualizar los valores de *K* mediante la relación de fugacidades(ecuación E.18) o mediante GDEM(ecuación E.19).

10. Revisar la convergencia a la solución trivial($K_i \to 1$) con la condición:

$$\sum_{i=1}^{N} \left(\ln K_i\right)^2 < 10^{-4}$$

11. Si no se detecta convergencia a la solución trivial, regresar al paso (2). De otra manera, confirma la solución trivial con un análisis de estabilidad de fase.

E.2 Estabilidad de fases.

El aspecto más difícil en los cálculos de equilibrio de fases con una ecuación de estado es saber si la mezcla se separará en dos o más fases a la presión y temperatura especificadas. En 1982, se presentaron dos artículos técnicos que mostraron que el criterio del plano tangente de Gibbs puede ser utilizado para establecer la estabilidad termodinámica de una fase. Baker(1982) muestra gráficamente como el criterio del plano tangente de Gibbs es usado para establecer la estabilidad de sistemas binarios simples, y Michelsen(1982) da un algoritmo para establecer la estabilidad de fase numéricamente.

La estabilidad de fase trata la cuestión de si una mezcla puede alcanzar una energía menor al dividirse en dos o más fases. La energía de Gibbs para *n* moles de la composición de la mezcla z_i considerada como una fase homogénea está dada por:

$$G_z = \sum_{i=1}^{N} \left(n_i \mu_i\right)_z = n \sum_{i=1}^{N} z_i \mu_{zi} \quad \text{. . . . . (E.21)}$$

La mezcla se dividirá en dos fases *y* y *x* si la energía de Gibbs de la mezca, G_{mezcla}, es menor a G_z, donde G_{mezcla} está dada por:

$$G_{mezcla} = \sum_{i=1}^{N} \left(n_i \mu_i\right)_v + \left(n_i \mu_i\right)_L = \sum_{i=1}^{N} \left(n_{vi} + n_{Li}\right) \mu_i = \sum_{i=1}^{N} n \left[F_v y_i + \left(1 - F_v\right) x_i\right] \mu_i \; ; \; \mu_{Li} = \mu_{zi} = \mu_i \; . \quad \text{(E.22)}$$

El criterio del plano tangente de Gibbs considera la superficie de energía de una fase homogénea. En términos de fracciones molares globales $z_i = n_i / n$ con las fugacidades evaluadas para *z*, la función normalizada de energía de Gibbs, $g^* = G / RT$, está dada por:

$$g_z^* = \sum_{i=1}^{N} z_i \ln f_i(z) \,, \quad \text{(E.23)}$$

donde g_z^* es la energía normalizada de Gibbs para la composición de la mezcla. Para un sistema binario, la superficie de energía, g^*, representa una curva que puede ser graficada contra una de las fracciones molares, **Figura. E.2.** Para un sistema ternario, la superficie de energía puede ser graficada en tres dimensiones(g^* contra dos de las fracciones molares), pero una representación gráfica para sistemas de más de tres componentes no es posible.

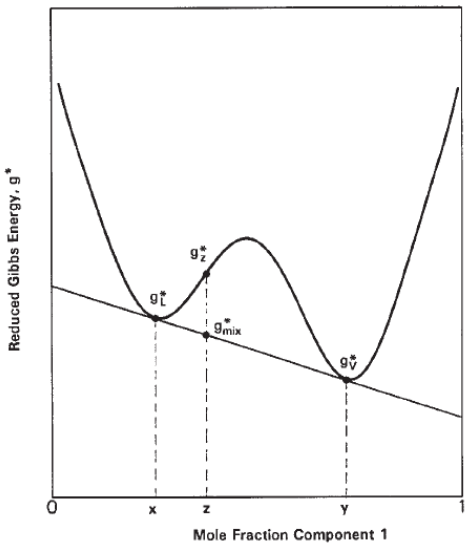


Fig. E.2 – Superficie de energía de Gibbs para un sistema binario.

Gráficamente, la condición de equilibrio para un sistema binario es establecida en una gráfica de g^* al dibujar una línea recta que sea tangente a dos(o más) composiciones. Un plano tangente válido no puede interceptar la superficie de energía de Gibbs en ningún punto que no sean en los puntos de tangencia. Por ejemplo, la tangente vapor/líquido pasa a través de dos puntos $\left(x, g_L^*\right)$ y $\left(x, g_v^*\right)$ en la Figura E.2. Las composiciones por las cuales pasa el plano tangente son fases en equilibrio que satisfacen la condición de igualdad de fugacidades. Una solución física aceptable de dos fases requiere que la composición de la mezcla caiga entre las dos composiciones en equilibrio, $x < z < y$. Si z cae fuera de las composiciones limitadas por x y y($z < x$ *o* $z > y$), la condición del balance de materia no se cumple y la mezcla es estable. Igualmente, $z = y$ y $z = x$ indican las condiciones de estabilidad para una mezcla en su punto de rocío y punto de burbuja, respectivamente.

Cuando la composición global de la mezcla *z* cae dentro de las composiciones en equilibrio (*x* < *z* < *y*), la mezcla es inestable y se separará en las dos fases en equilibrio con composiciones *y* y *x*, donde la energía de Gibbs de la mezcla está dada por $g^*_{mezcla} = F_v g^*_v + \left(1 - F_v\right) g^*_L$, con $g^*_{mezcla} < g^*_z$. El valor de g^*_{mezcla} es directamente leído por la línea tangente a la composición de la mezcla, y la fracción mol del vapor F_v está dada por la distancia de *z* a *y*, relativa a la distancia total entre *x* y *y*, $F_v = \left(z - y\right) / \left(x - y\right)$.

La **Figura E.3** representa un diagrama *p-x* dividido en cinco intervalos de presión(Baker, 1982). Dependiendo de la composición de la mezcla, varias combinaciones de tres fases potenciales[vapor(V), liquido 1(L1) y líquido 2(L2)] se pueden formar en cada intervalo de presión. La **Tabla E.1** muestra las fases para cada intervalo.

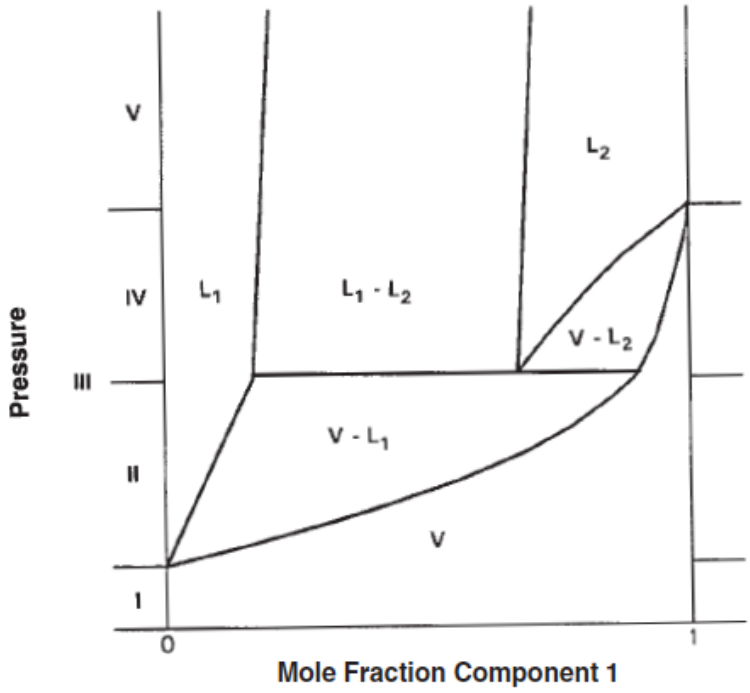


Fig. E.3 – Gráfica de una mezcla de dos componentes exhibiendo varias condiciones de dos y tres fases en equilibrio.

Tabla E.1 - Fases presentes en cada intervalo de presión.

Fases presentes en cada intervalo de presión	
Región	Fases presentes
I	Fase vapor, V
II	Fase líquido, L1
	Dos fases vapor/líquido, V/L1
	Fase vapor, V
III	Fase líquido, L1
	Tres fases vapor/líquido/líquido, V/L1/L2
	Fase vapor, V
IV	Fase líquido, L1
	Líquido/líquido, L1/L2
	Fase líquido, L2
	Vapor, líquido, V/L2
	Fase vapor, V
V	Fase líquido, L1
	Líquido/líquido, L1/L2
	Fase líquido, L2

Las **Figuras E.4A** a **E.4G** y **E.5A** a **E.5F** presentan las gráficas de la energía de Gibbs para las regiones II, III y IV junto con el diagrama *p*-*x*(Fig. E.3). La Figura E.4A muestra la curva de g^* para bajas presiones en la Región II donde solo dos "valles" existen, y por lo tanto sólo un plano tangente puede ser dibujado. Las composiciones en equilibrio están localizada en los dos puntos donde el plano tangente toca la curva de g^*, *y* y x_{L1}, cada una de las cuales está cerca del fondo del valle. Las Fig. E.4B a 4.4D muestran la curva de g^* para una presión mayor que en la Región II, donde se desarrolla un valle en medio de los dos valles exhibidos en la Fig. E.4A. Solamente un plano tangente puede ser dibujado, entre los vales de L_1 y *V*. Este plano tangente es válido porque no pasa a través de la curva de g^* por otras composiciones que no sean los puntos de tangencia, x_{L1} y *y*. Otros dos planos tangentes pueden ser dibujados, uno que genera una solución líquido/líquido(L_1 / L_2) entre el valle de la izquierda y el de en medio, **Figura E.4C**, y otro plano que genera una solución líquido/vapor(L_2 / V) entre los valles de en medio y de la derecha, **Figura E.4D**. Estos dos planos tangentes son, sin embargo, inválidos ya que ambos caen por arriba de la curva de g^*, invalidando la criterio del plano tangente. Ambos planos tangentes representan soluciones falsas de dos fases que satisface la restricción de fugacidades pero generan sólo un mínimo local en la energía de Gibbs. Estas falsas soluciones son difíciles de detectar a menos que se tenga cierto conocimiento previo de la

condición actual de equilibrio. Altas temperaturas y altas concentraciones de CO_2 son condiciones asociadas con el comportamiento de tres fases que pueden ser susceptibles de generar soluciones falsas de dos fases.

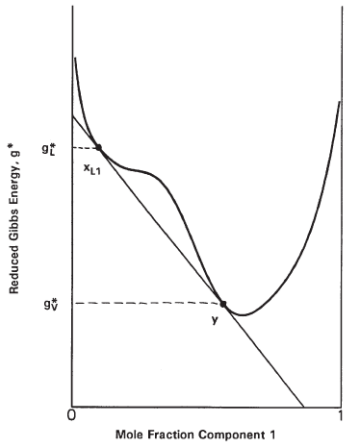


Fig. E.4A – Gráfica de la energía de Gibbs para un sistema binario en la Región II**.**

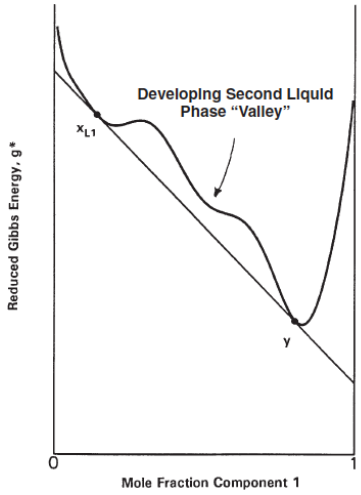


Fig. E.4B – Gráfica de la energía de Gibbs para un sistema binario en la Región II, solución correcta de dos fases V/L1.

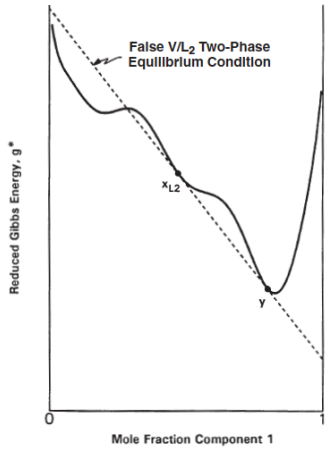


Fig. E.4C – Gráfica de energía de Gibbs para un sistema binario en la Región II, solución falsa de dos fases V/L2.

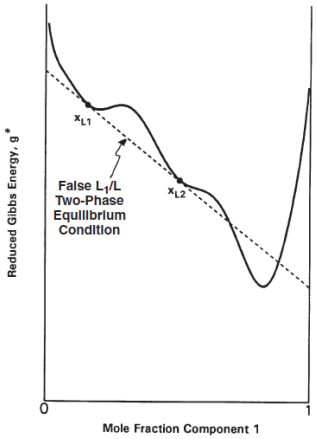


Fig. E.4D – Gráfica de energía de Gibbs para un sistema binario en la Región II, solución falsa de dos fases L1/L2.

La **Figura E.4E** muestra la curva de g^* para una presión en la Región III. Una sola línea puede ser dibujada que sea tangente a las tres composición(*y,* x_{L1} y x_{L2}). La solución de tres fases es físicamente válida para cualquier composición que caiga entre las composiciones del líquido 1(x_{L1}) y del vapor(*y*), con las cantidades relativas de cada fase en una mezcla de dos fases determinadas por la composición global. Para $z < x_{L1}$ y $z > y$, la mezcla es estable y permanece como una sola fase.

La **Figura E.4F** muestra la curva de g^* para una presión en la Región IV donde el valle de en medio decrece relativamente a los valles de la izquierda y de la derecha. Esto crea una curva que tiene dos planos tangentes

válidos, uno representando una solución L_1 / L_2 y otra representando una solución L_2 / V . Se encuentran soluciones válidas para dos fases para las composiciones de la mezcla ya sea en el intervalo L_1 / L_2, $x_{L1} < z < x_{L2}$, o en el intervalo L_2 / V, $x_{L2} < z < y$. Las composiciones de la mezcla que estén fuera de estos dos intervalos permanecerán como una sola fase estable. La tangente que puede ser dibujada entre el líquido 1 y la fase vapor(línea punteada) no es solución válida de dos fases ya que la línea tangente cae por arriba de la curva de g^* en la región de en medio de las composiciones, **Figura E.4G.** Sin embargo, ésta es una solución potencial de dos fases que puede ser fácilmente calculada y tomada como una solución válida.

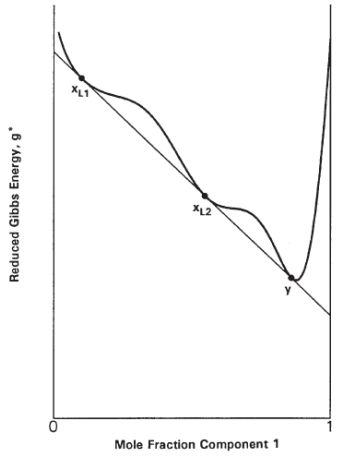


Fig. E.4E – Gráfica de energía de Gibbs para un sistema binario en la Región III, solución correcta para tres fases.

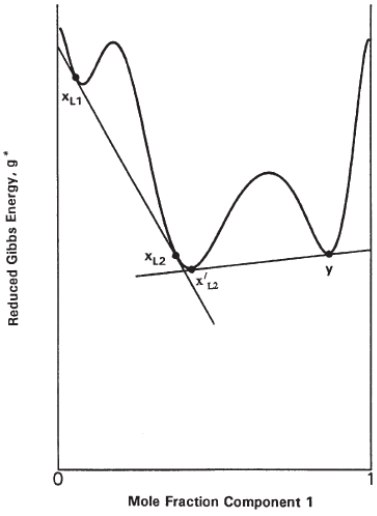


Fig. E.4F – Gráfica de energía de Gibbs para un sistema binario en la Región IV, dos posibles soluciones correctas para dos fases(L_1 / L_2 y L_2 / V).

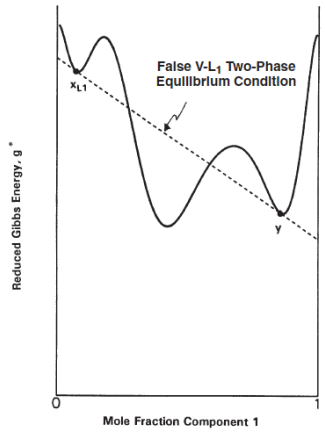


Fig. E.4G – Gráfica de energía de Gibbs para un sistema binario en la Región IV, solución falsa de dos fases V / L_1.

De la Figura E.5A a E.5G las soluciones del plano tangente que pasan a través de las composiciones donde g^* es convexa han sido ignoradas. Dado que cualquier composición de la mezcla con la condición $\left(\partial^2 g / \partial z^2\right) < 0$ es intrínsecamente inestable, y cualquier búsqueda por una solución del criterio del plano tangente se apartará de esas soluciones convexas. Además, estos planos tangentes violan el criterio del plano tangente ya que caen por arriba de la superficie de energía, **Figura E.5A.**

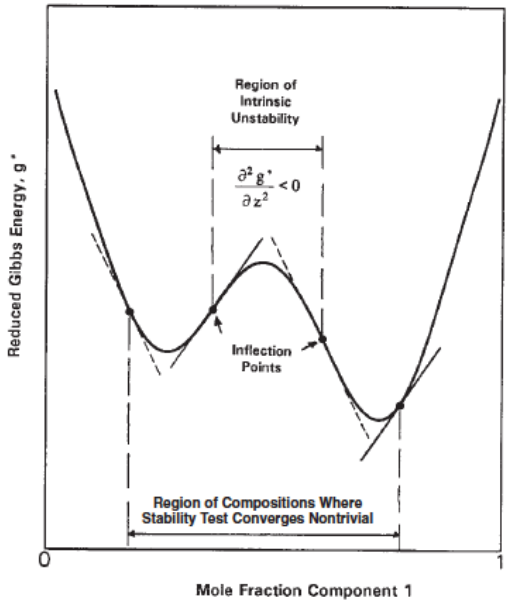


Fig. E.5A - Gráfica de energía de Gibbs para un sistema binario hipotético, mostrando la interpretación gráfica del análisis de estabilidad de fase de Michelsen, para la región en donde el análisis de las composiciones no convergen a la solución trivial.

La interpretación gráfica del análisis de estabilidad de Baker(1982) es particularmente útil para describir el criterio del plano tangente de Gibbs pero no puede ser fácilmente implementado a un algoritmo numérico que puede ser utilizado para calcular la estabilidad de fase. Michelsen(1982) propuso un algoritmo que determina si una mezcla permanecerá como una sola fase o si se dividirá en múltiples fases. El algoritmo de Michelsen es similar a los cálculos de equilibrio de fases, aunque es más rápido y seguro.

El análisis de estabilidad de fase de Michelsen está basado en encontrar las composiciones de una "segunda fase" que tengan planos tangentes paralelos al plano tangente de la composición de la mezcla. Si cualquiera de los planos tangentes paralelos cae por debajo del plano tangente de la composición de la mezcla, la mezcla es inestable y se separará en al menos dos fases. Si todos los planos tangentes paralelos de las composiciones caen por arriba del plano tangente de la mezcla o si no hay planos tangentes paralelos, la mezcla es estable y se encuentra en una fase. Adicionalmente, si una composición(no igual a la composición de la mezcla) cae en el mismo plano tangente que el de la mezcla, la mezcla se encuentra en el punto de burbuja o punto de rocío y la segunda fase es una fase incipiente en equilibrio. Las **Figuras E.5B** a **E.5F** gráficamente ilustran el criterio de estabilidad de fase para composiciones de mezcla estables e inestables.

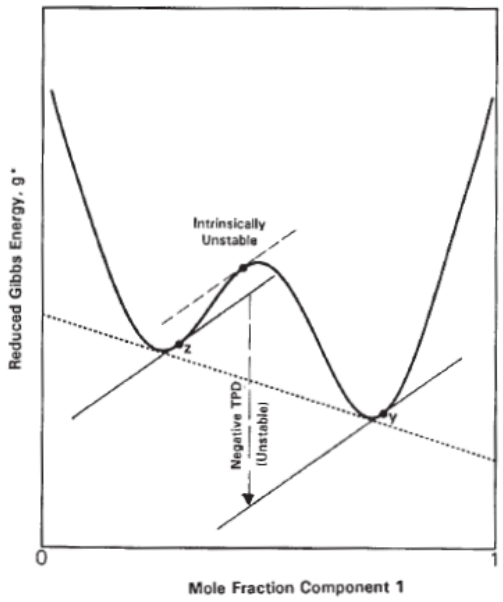


Fig. E.5B - Gráfica de energía de Gibbs para un sistema binario hipotético, mostrando la interpretación gráfica del análisis de estabilidad de fase de Michelsen para una composición líquida, *z*, con una condición inestable, *y*, localizada.

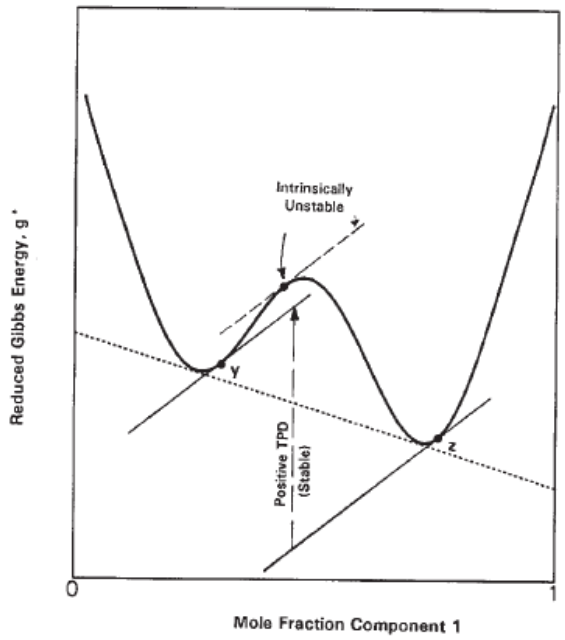


Fig. E.5C - Gráfica de energía de Gibbs para un sistema binario hipotético, mostrando la interpretación gráfica del análisis de estabilidad de fase de Michelsen para una composición vapor, *z*, con una condición estable, *y*, localizada.

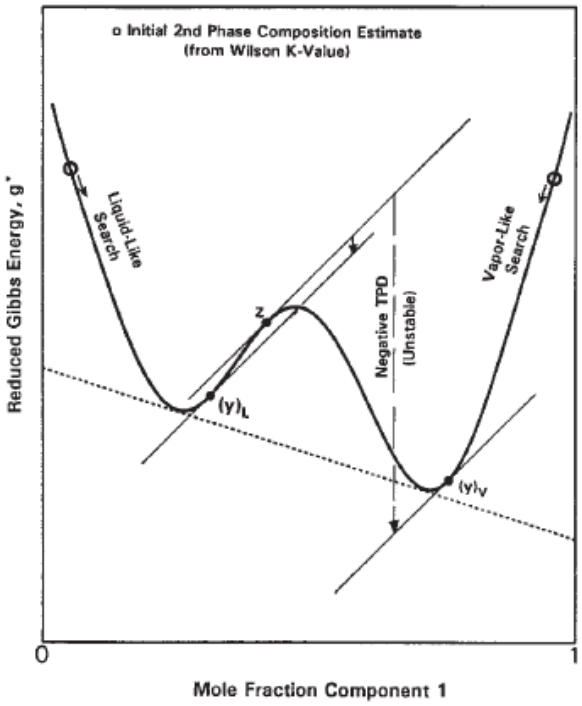


Fig. E.5D - Gráfica de energía de Gibbs para un sistema binario hipotético, mostrando la interpretación gráfica del análisis de estabilidad de fase de Michelsen para una composición líquida, *z*, con dos condiciones inestables, y_L y y_v, localizada.

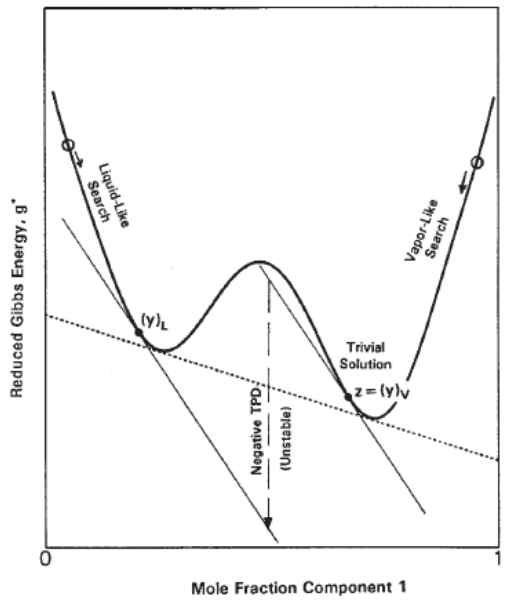


Fig. E.5E - Gráfica de energía de Gibbs para un sistema binario hipotético, mostrando la interpretación gráfica del análisis de estabilidad de fase de Michelsen para una composición vapor, *z*, con una condición inestable, y_L, localizada.

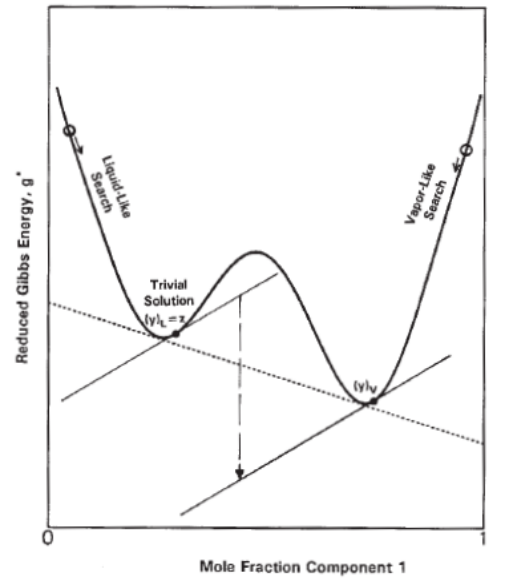


Fig. E.5F - Gráfica de energía de Gibbs para un sistema binario hipotético, mostrando la interpretación gráfica del análisis de estabilidad de fase de Michelsen para una composición líquida, *z*, con una condición inestable, y_v, localizada.

El análisis de estabilidad de fase de Michelsen requiere de dos partes: una parte asume que existe una segunda fase vapor, y la otra asume que existe una fase líquida. Esto se hace para inicializar la búsqueda de una segunda fase con dos composiciones donde cada búsqueda es llevada de manera separada. Las composiciones utilizadas para iniciar cada búsqueda deben de representar una estimación pobre para expandir el espacio buscado de la composición.

Algoritmo de solución para la estabilidad de fases de Michelsen.

Michelsen muestra que localizar la composición de una segunda fase con un plano tangente paralelo al plano tangente de la composición de la mezcla es equivalente a localizar una composición, *y,* con las fugacidades de los componentes, f_{yi}, iguales a las fugacidades de los componentes de la mezcla, f_{zi}, multiplicadas por una constante:

$$\frac{f_{zi}}{f_{yi}} = S = I, \quad \text{(E.24)}$$

donde I es una constante. Un algoritmo de sustitución sucesiva, resumido en el siguiente procedimiento, puede ser fácilmente utilizado para resolver el análisis de estabilidad de fase de Michelsen:

1. Calcular las fugacidades de la mezcla, f_{zi}. Se elige el factor Z con el mínimo valor de g^*, si existen múltiples raíces.
2. Utilizar la Ecuación de Wilson para estimar los valores iniciales de *K*.
3. Calcular el número de moles de la segunda fase, Y_i, usando la composición de la mezcla, z_i, y los valores estimados de *K*.

$$\left(Y_i\right)_v = z_i\left(K_i\right)_v \text{ o } \left(Y_i\right)_L = z_i\left(K_i\right)_L .$$

4. Sumar el número de moles:

$$S_v = \sum_{j=1}^{N}\left(Y_j\right)_v \text{ o } S_L = \sum_{j=1}^{N}\left(Y_j\right)_L .$$

5. Normalizar el número de moles de la segunda fase para obtener las fracciones molares, y_i:

$$\left(y_i\right)_v = \frac{\left(Y_i\right)_v}{\sum_{j=1}^{N}\left(Y_j\right)_v} = \frac{\left(Y_i\right)_v}{S_v} \text{ o } \left(y_i\right)_L = \frac{\left(Y_i\right)_L}{\sum_{j=1}^{N}\left(Y_j\right)_L} = \frac{\left(Y_i\right)_L}{S_L} .$$

6. Calcular las fugacidades de la segunda fase, $\left(f_{yi}\right)_v$ o $\left(f_{yi}\right)_L$ a partir de una ecuación de estado. Se elige el factor Z con el mínimo valor de g^*, si existen múltiples raíces.
7. Calcular las correcciones de la relación de fugacidades para la actualización de la sustitución sucesiva para los valores *K*.

$$\left(R_i\right)_v = \frac{f_{zi}}{\left(f_{yi}\right)_v}\frac{1}{S_v} \text{ o } \left(R_i\right)_L = \frac{\left(f_{yi}\right)_L}{f_{zi}}S_L .$$

8. Revisar si se cumple el criterio de convergencia($\varepsilon < 1X10^{-12}$):

$$\sum_{i=1}^{N}\left(R_i - 1\right)^2 < \varepsilon .$$

9. Si no se alcanza la convergencia, actualizar los valores de *K*:

$$K_i^{(n+1)} = K_i^{(n)}R_i^{(n)}$$

10. Revisar si el procedimiento está convergiendo a la solución trivial, utilizando el siguiente criterio:

$$\sum_{i=1}^{N}\left(\ln K_i\right)^2 < 1X10^{-4}$$

11. Si no se está convergiendo a la solución trivial, regresar al paso (3).

Michelsen sugiere que el paso (9) de la sustitución sucesiva puede ser acelerado con el enfoque del GDEM con un raíz característica. El recomienda que cuatro iteraciones de sustituciones sucesivas precedan cada promoción del GDEM. La actualización del GDEM está dada por:

$$K_i^{(n+1)} = K_i^{(n)}\left[R_i^{(n)}\right]^{\lambda};$$

$$\lambda = \left|\frac{b_{11}}{b_{11} - b_{01}}\right|,$$

$$b_{01} = \sum_{i=1}^{N}\ln R_i^{(n)}\ln R_i^{(n-1)} \text{ y } b_{11} = \sum_{i=1}^{N}\ln R_i^{(n-1)}\ln R_i^{(n-1)},$$

donde el superíndice *(n)* es el contador de las iteración.

La **Tabla E.2** resume la interpretación de las dos partes del análisis de estabilidad. La mezcla(muy probablemente) es estable si ambos partes del análisis llevan a $S \le 1$, si ambas partes convergen a la solución trivial, o si una parte lleva a $S \le 1$ y la otra converge a la solución trivial. Teóricamente, es

imposible establecer sin ninguna duda que una mezcla es estable hasta que todas las composiciones han sido analizadas. Sin embargo, ambas soluciones indicando estabilidad de las dos partes del análisis de Michelsen aseguran que la mezcla está de hecho como una sola fase.

Tabla E.2 – Resumen de posibles resultados del análisis de estabilidad de fase.

	Segunda fase		
	Vapor $(K_i)_v = \frac{(y_i)_v}{z_i}$	Líquido $(K_i)_l = \frac{z_i}{(y_i)_l}$	Número probable de "valles" en g*
Estable	TS	TS	1
	$S_L \leqq 1$	TS	2
	TS	$S_L \leqq 1$	2
	$S_V \leqq 1$	$S_L \leqq 1$	3
Inestable	$S_V > 1$	TS	2
	TS	$S_L > 1$	2
	$S_V > 1$	$S_L > 1$	2
	$S_V > 1$	$S_L \leqq 1$	3
	$S_V \leqq 1$	$S_L > 1$	3

TS = Solución Trivial

Por otra parte, sólo una parte del análisis indicando $S > 1$ es suficiente para determinar que la mezcla es definitivamente inestable. Para una solución inestable, los valores resultantes de *K* del análisis de estabilidad de fases pueden ser usados para inicializar los cálculos de equilibrio de fases. Potencialmente, tanto S_L y S_v son *> 1*, en dado caso los mejores valores iniciales de *K* para los cálculos de equilibrio de fases están dados por:

$$K_i = \frac{(y_i)_v}{(y_i)_L} = (K_i)_v (K_i)_L \quad \text{. . . . . (E.25)}$$

El análisis de estabilidad de fase de Michelsen tiene diversas aplicaciones, las siguientes son un resumen de las más importantes:

1. Determinar si la composición de una mezcla es termodinámicamente estable como una sola fase. Si la prueba indica estabilidad es muy probable que una solución de dos fases no exista.
2. Con al menos una solución inestable, se puede realizar la inicialización de los cálculos de equilibrio de fase con los valores *K* determinados a partir de las dos partes del análisis de estabilidad de fase.
3. Inicializar y limitar el rango de presión en los cálculos de presión de saturación.

4. Revisar la estabilidad de los cálculos de equilibrio de dos fase cuando se espera una tercera fase presente. Esto requiere, sin embargo, modificaciones al análisis de estabilidad: (a) escoger los apropiados valores iniciales de *K* estimados para la búsqueda de la tercera fase y (b) usar las fugacidades obtenidas del equilibrio de fases, $f_{eqi} = f_{vi} = f_{Li}$, en lugar de f_{zi} en la nueva búsqueda.

E.3 Cálculo de la presión de saturación mediante una Ecuación de Estado.

Para la composición de una mezcla, *z*, a una temperatura, *T*, el cálculo de la presión de saturación involucra encontrar la presión(o presiones) donde la mezcla esté en equilibrio con una cantidad infinitesimal de la fase incipiente. En términos de los cálculos de equilibrio de dos fases, la presión de saturación define una presión donde la fracción mol del vapor, F_v, es igual a cero o uno($F_v = 0$ en el punto de burbuja o $F_v = 1$ en el punto de rocío).

Las dos condiciones que definen la presión de saturación es la igualdad de las fugacidades de todos los componentes en ambas fases, $f_{zi} = f_{yi}$, y que las fracciones molares de la fase incipiente, *y* ,es igual a 1,

$$\sum_{i=1}^{N} y_i = 1 .$$

Expresando las fracciones molares de la fase incipiente en términos de los valores *K*($y_i = z_i K_i$ para el punto de burbuja y $y_i = z_i / K_i$ para el punto de rocío), las ecuaciones tradicionales usadas en resolver los cálculos para el punto de burbuja y de rocío son, respectivamente:

$$1 - \sum_{i=1}^{N} z_i K_i = 0 \text{ y } 1 - \sum_{i=1}^{N} z_i / K_i = 0 \text{ .. . . . . (E.26)}$$

En términos del análisis de estabilidad de fase, la condición de presión de saturación corresponde a encontrar la segunda fase con un plano tangente que sea paralelo al plano tangente de la composición de la mezcla, con una distancia igual a cero entre ambos planos tangentes. Esto es equivalente a la suma de los números moles de la fase incipiente igualando a la unidad:

$$\sum_{i=1}^{N} Y_i = 1 \text{ . . . . . (E.27)}$$

Nghiem et al.(1984) usan las condición de cero distancia entre planos tangentes, $d_{TP} = 0$, para obtener la presión de saturación, p_{sat} , y la composición de la fase incipiente, *y*:

$$d_{TP}(p_{sat}, y) = \ln\left(\sum_{i=1}^{N} Y_i\right) = 0 \quad \text{(E.28)}$$

El procedimiento recomendado para determinar la presión de saturación de una mezcla, presentado a continuación, está basado en un enfoque ligeramente diferente- El enfoque propuesto por Michelsen(1985) usa la siguiente condición:

$$Q(p_{sat}, y) = 1 - \sum_{i=1}^{N} z_i \left[\frac{\phi_i(z)}{\phi_i(y)}\right] = 1 - \sum_{i=1}^{N} y_i \left(\frac{f_{zi}}{f_{yi}}\right) = 1 - \sum_{i=1}^{N} Y_i = 0 \quad \text{(E.29)}$$

donde la fase incipiente definida en fracción mol es:

$$y_i = \frac{Y_i}{\sum_{j=1}^{N} Y_j} \quad \text{(E.30)}$$

Michelsen en 1980 y en 1994 publicó procedimientos eficientes para el cálculo de la envolvente fases de una mezcla, incluyendo cálculos a través del punto crítico. Además Michelsen(1984) propuso un algoritmo para el cálculo del punto crítico.

Algoritmo para el cálculo de la Presión de saturación.

El siguiente procedimiento recomendado para el cálculo de la presión de saturación utiliza una actualización por medio de Newton-Raphson para la presión y actualización por medio de sustituciones sucesivas aceleradas(GDEM) para la composición.

1. Asumir un tipo de saturación: punto de burbuja o punto de rocío. Una suposición incorrecta no afectará la convergencia, pero los valores *K* finales pueden estar invertidos.
2. Asumir una presión, p^* .
3. Realizar el análisis de estabilidad de fase de Michelsen a p^* .

4. (a) Si la mezcla es estable para el valor actual de p^*, esta presión representa el límite superior de la búsqueda de la presión de saturación en la curva superior de la envolvente de fase. Regresar al Paso 1 e intentar una presión menor para encontrar una condición inestable. (b) Con una condición inestable a p^*, esta presión representa el límite inferior en la búsqueda de la presión de saturación en la curva superior de la envolvente de fase.
5. Habiendo encontrado una condición inestable, usar los valores *K* del análisis de estabilidad de fase para calcular el número de moles de la fase incipiente en el punto de burbuja y en el punto de rocío, con el uso de las siguientes ecuaciones respectivamente:

$$Y_i = z_i K_i \text{ y } Y_i = z_i / K_i .$$

Si se encuentran dos soluciones inestables en el análisis de estabilidad de fase, usar los valores *K* con la suma de número de moles mayor, *S*.

6. Calcular las composiciones normalizadas de la fase incipiente:

$$y_i = \frac{Y_i}{\sum_{j=1}^{N} Y_j} .$$

7. Calcular los factores Z de cada fase, Z_z y Z_y, y las fugacidades de los componentes, f_{zi} y f_{yi}, con una ecuación de estado a la actual presión de saturación estimada.
8. Calcular las correcciones de las relaciones de fugacidades:

$$R_i = \frac{f_{zi}}{f_{yi}} \left(\sum_{j=1}^{N} Y_j \right)^{-1} .$$

9. Actualizar el número de moles de la fase incipiente con las correcciones de las relaciones de fugacidades:

$$Y_i^{(n+1)} = Y_i^{(n)} \left[R_i^{(n)} \right]^{\lambda} .$$

Se utilizan cuatro iteraciones de sustituciones sucesivas($\lambda = 1$) seguidas de una promoción GDEM con λ dada por:

$$\lambda = \left| \frac{b_{11}}{b_{11} - b_{01}} \right|,$$

$$b_{01} = \sum_{i=1}^{N} \ln R_i^{(n)} \ln R_i^{(n-1)} \text{ y } b_{11} = \sum_{i=1}^{N} \ln R_i^{(n-1)} \ln R_i^{(n-1)}.$$

10. Calcular una nueva estimación para la presión de saturación usando una actualización por medio de Newton-Raphson:

$$p_{sat} = p_{sat}^{(n)} - \frac{Q^{(n)}}{\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)^{(n)}},$$

donde: $\frac{\partial Q}{\partial p} = \sum_{i=1}^{N} Y_i R_i \left(\frac{\partial f_{yi}}{\partial p} \frac{1}{f_{yi}} - \frac{\partial f_{zi}}{\partial p} \frac{1}{f_{zi}} \right)$, es evaluada a cada iteración(n).

Si se está buscando una presión de saturación superior, la nueva presión estimada debe ser mayor a p^*. Si el nuevo estimado es menor a p^*, regresar al Paso 1 y usar un estimado inicial nuevo mayor al valor presente de p^*.

11. Revisar la convergencia del método, con los siguientes dos criterios:

$$\left| 1 - \sum_{i=1}^{N} Y_i \right| < 10^{-13} \text{ y } \left[\sum_{i=1}^{N} \frac{\ln(R_i)}{\ln(Y_i / z_i)} \right]^2 < 10^{-8}.$$

12. (a)Si no se alcanza la convergencia, regresar al Paso 6. (b) Si se alcanza la convergencia, determinar el tipo de saturación comparando la fracción mol del componente más pesado en la mezcla con el de la

fase incipiente, donde $y_N < z_N$ indica punto de burbuja con $K_i = y_i / z_i$ y $y_N > z_N$ indica punto de rocío con $K_i = z_i / y_i$; o comparando la densidad de la fase incipiente con el de la mezcla.

El algoritmo anterior puede ser modificado para buscar tanto la presión de saturación superior como la inferior, así como la temperatura de saturación a una presión especificada.

Referencias ANEXO E.

1. Baker, L.E., Pierce, A.C., and Luks, K.D.: "Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria," SPEJ (October 1982) 731; Trans., AIME, 273.
2. Michelsen, M.L.: "The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-Split Calculation," Fluid Phase Equilibria (1982) 9, 21.
3. Michelsen, M.L.: "The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability,"Fluid Phase Equilibria (1982) 9, 1.
4. Whitson, C.H. and Michelsen, M.L.: "The Negative Flash," Fluid Phase Equilibria (1989) 53, 51.
5. Michelsen, M.L.: "Calculation of Phase Envelopes and Critical Points for Multicomponent Mixtures," Fluid Phase Equilibria (1980) 4, 1.
6. Michelsen, M.L.: "A Simple Method for Calculation of Approximate Phase Boundaries," Fluid Phase Equilibria (1994) 98, 1.
7. Michelsen, M.L.: "Calculation of Critical Points and Phase Boundaries in the Critical Region," Fluid Phase Equilibria (1984) 16, 57.
8. Crowe, A.M. and Nishio, M.: "Convergence Promotion in the Simulation of Chemical Processes-the General Dominant Eigenvalue Method," AIChE J. (1975) 21, 528.

ANEXO F. Descripción de las técnicas para el splitting de la fracción C_N^+.

F.1 Modelo de probabilidad de densidad.

El FPD utilizado por Whitson para describir la relación entre la fracción mol y el peso molecular es una función de tres parámetros de gamma:

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

donde: α, β y η son parámetros que definen la distribución, Γ es la función gamma, α da una medida de la forma de la distribución, η es el menor peso molecular de la fracción C_7^+ y β es una condición de normalización que puede ser determinada por la condición: $M_{C_{7^+}} - \eta = \alpha\,\beta$, donde $M_{C_{7^+}}$ es el peso mol promedio de la fracción C_7^+.

La función de probabilidad acumulada, $P(X \le x)$ es la integral de *p(x)* desde η hasta x:

$$P(X \le x) = \int_{\eta}^{x} p(x)\,dx, \quad \text{(F.2)}$$

esto es numéricamente evaluada desde:

$$P(X \le x) = e^{-y} \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{y^{\alpha+j}}{\Gamma(+j+1)}\right], \quad \text{(F.3)}$$

donde $y = (x-\eta)/\beta$.

La frecuencia, f_i de un componente *i* teniendo límites de peso mol M_{i-1}, M_i está dada por la integral:

$$f_i = \int_{M_{i-1}}^{M_i} p(M)\,dM = P(M \le M_i) - P(M \le M_{i-1}), \quad \text{(F.4)}$$

y la fracción mol z_i está relacionada con su frecuencia por:

$$z_i = z_N + f_i \ldots \quad \text{(F.5)}$$

El peso molecular promedio en el mismo intervalo está dado por:

$$\overline{M_i} = \eta + \alpha\beta \frac{P(M \le M_i, \alpha+1) - P(M \le M_{i-1}, \alpha+1)}{P(M \le M_i, \alpha) - P(M \le M_{i-1}, \alpha)}, \quad \text{(F.6)}$$

donde todas las funciones $P(X \le x)$ usan el mismo valor de β no importando el valor de α, y donde $z_{C_7^+}$ es la fracción mol total de la fracción C_7^+. En la ausencia de cualquier otro dato, se debe asumir que α es la unidad. El parámetro η es el mínimo peso mol que ocurre en la fracción C_7^+. Generalmente Whitson recomienda que $\eta = 14n - 6$, donde *n* es el primer grupo SCN en la fracción C_7^+.

F.2 Fracción mol constante(FMC).

En esta técnica, se selecciona el número de pseudocomponentes requeridos para el *Split*. A partir de este *Split* se calcula la fracción mol que se asignará a cada uno de los pseudocomponentes, escalados a la unidad, usualmente se asignan fracciones mol iguales. Generalmente, se puede considerar alterar la distribución para que de esta manera se asigne la fracción mol más grande para el pseudocomponente más ligero y la fracción mol más pequeña para el pseudocomponente más pesado. Si existe evidencia de la forma de la distribución de la fracción C_N^+, es prudente cambiar manualmente el parámetro α, para que sea menor a la unidad para un Gas y Condensado y mayor a la unidad para un aceite crudo.

El valor del mínimo peso molecular en la fracción C_N^+ η raramente necesita ser modificada de su valor (calculado) por *default*. Conociendo el *Split* requerido de la fracción mol, se integra la FPD desde η hasta un peso mol M_1 para que la integral de correctamente la primer fracción mol, y después similarmente para los pseudocomponentes remanentes. Conociendo los límites del peso mol, se puede calcular el promedio del peso mol de los pseudocomponentes, estimar las gravedades específicas de las distribuciones SCN y calcular las propiedades críticas.

F.3 Whitson.

La técnica de Whitson consiste en dividir la fracción C_N^+ en grupos SCN, *N*(el primero en la fracción C_N^+) hasta un número más grande, por ejemplo 45. Los límites del peso molecular son estimados a partir del peso molecular de la fracción y de la gravedad especifica especificada en el reporte PVT, desde la cual se puede estimar un factor de Watson para la fracción C_N^+:

$$K_{w,N^+} = 4.5579 M_{w,N^+}^{0.15178} + \gamma_{N^+}^{-0.84573} \quad \text{(F.7)}$$

Asumiendo que un promedio del factor de Watson K_{w,N^+} puede ser aplicado cada grupo SCN individual, las denisdades especificas de los grupos SCN pueden ser estimadas por la ecuación:

$$\gamma_i = \frac{T_{b,i}^{1/3}}{K_{w,N^+}}, \quad \text{(F.8)}$$

donde $T_{b,i}$ son las temperaturas normales en el punto de ebullición del grupo SCN, lo cual define al grupo SCN. Esto es, el SCN C_6 comprende todos los hidrocarburos que tienen temperaturas normales en el punto de ebullición entre los $-C_5$ y $-C_6$, etc. Entonces, con los puntos de ebullición y las densidades específicas conocidas, los pesos moleculares pueden ser estimados usando la correlación de Riazi-Daubert, que en su forma general es:

$$\theta = a T_b^b \gamma^c, \quad \text{(F.10)}$$

donde θ es la propiedad ha ser evaluada, digamos M_w y *(a, b, c)* son coeficientes tabulados**.** Con los pesos moleculares promedio para los grupos SCN, los límites de los pesos moleculares son estimados con:

$$\overline{M_i} = \frac{1}{2}(M_{i-1} + M_i) \quad \text{(F.11)}$$

Estos pueden ser usados para integrar la FPD para obtener las fracciones mol para cada grupo SCN.

F.4 Splitting modificado de Whitson.

Los métodos de fracción mol constante y el de Whitson descritos anteriormente ambos consisten en un modelo basado en una distribución molar continua, que es subsecuentemente discretizada en una serie de pseudocomponentes. Otro método para llevar a cabo la discretización es usar métodos de cuadratura; en particular, integrales de la forma:

$$\int_0^\infty f(x)e^{-x}\,dx = \sum_{i=1}^{N} w_i f(x_i) \quad , \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(F.12)}$$

donde los factores de peso w_i, y los puntos de cuadratura x_i son determinados con un polinomio del tipo de Laguerre para un orden dado *N.*

Para el modelo de peso molecular/composición molecular, se puede asociar los puntos de cuadratura x_i con los pesos moleculares de los pseudocomponentes $M_i = \eta + \beta x_i$ y con las fracciones molares $z_i = w_i f(x_i)$.

Al tomar en cuenta la variación composicional con la profundidad, Whitson extendió el modelo estándar para incluir estas variaciones, o el peso molecular de la fracción N^+ y el parámetro de asimetría α. Dado que distintos pesos moleculares de la fracción N^+ y parámetros de asimetría llevan a diferentes parámetros β, la siguiente modificación fue introducida:

$$\beta = \frac{\beta_0}{\left[1 + \ln(\delta)\right]}, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(F.13)}$$

donde β_0 y δ son parámetros en la función de distribución modificada $p_0(M)$, dada por:

$$p_0(M) = \frac{(M-\eta)^{(\alpha-1)}}{\beta_0^{\alpha}\Gamma(\alpha)} \exp\left[\frac{-(M-\eta)}{\beta_0}\right]_{\delta} \frac{(1+\ln(\delta))^{\alpha}}{\left[(M-\eta)/\beta_0\right]} = p(M) \ldots\ldots \text{(F.14)}$$

Lo anterior es numéricamente idéntica a la función original $p(M)$.

Para determinar la fracción mol, se integra la FPD mediante una cuadratura Gaussiana haciendo la siguiente transformación:

$$x_0 = \frac{M - \eta}{\beta_0}, \quad \text{(F.15)}$$

con $M = \beta_0 dx$ para dar:

$$\int_0^{\infty} \frac{x_0^{(\alpha-1)} e^{-x_0}}{\Gamma(\alpha)\delta_0^x (1+\ln(\delta))^{-\alpha}} dx_0 = 1 \quad \text{(F.16)}$$

Comparando con la ecuación, se tiene:

$$f(x_0) = \frac{x_0^{(\alpha-1)} (1+\ln(\delta))^{\alpha}}{\Gamma(\alpha)\delta_0^x} \quad \text{(F.17)}$$

Y por tanto la fracción mol y el peso molecular están dados por:

$$z_i = w_i f(x_{0i}), \quad \text{(F.18)}$$

$$M_i = \eta + \beta_0 x_{0i} \quad \text{(F.19)}$$