



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

Termodinámica y generación de hidrocarburos

MATERIAL DIDÁCTICO

Que para obtener el título de

Ingeniero Geólogo

P R E S E N T A

Marco Antonio Navarro Aquilar

ASESOR DE MATERIAL DIDÁCTICO

Ing. Javier Arellano Gil



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2021



Este trabajo de titulación fue realizado dentro del marco del Programa de Apoyo a Proyectos Para Innovar y Mejorar la Educación, de la UNAM (PROYECTO PAPIME PE101920), consistente en la elaboración del libro digital “Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y aplicaciones”.

<<We have many faults, but they are all normal>>

Mike Harris

CARPE DIEM

Aprovecha el día.

No dejes que termine sin haber crecido un poco, sin haber sido feliz, sin haber alimentado tus sueños.

No te dejes vencer por el desaliento. No permitas que nadie te quite el derecho de expresarte, que es casi un deber.

No abandones tus ansias de hacer de tu vida algo extraordinario...

No dejes de creer que las palabras y la poesía, sí pueden cambiar al mundo; porque, pase lo que pase, nuestra esencia está intacta.

Somos seres humanos llenos de pasión, la vida es desierto y es oasis. Nos derriba, nos lastima, nos convierte en protagonistas de nuestra propia historia.

Aunque el viento sople en contra, la poderosa obra continúa.

Y tú puedes aportar una estrofa...

No dejes nunca de soñar, porque sólo en sueños puede ser libre el hombre.

No caigas en el peor de los errores: el silencio. La mayoría vive en un silencio espantoso. No te resignes, huye...

“Yo emito mi alarido por los tejados de este mundo”, dice el poeta; valora la belleza de las cosas simples, se puede hacer poesía sobre las pequeñas cosas.

No traiciones tus creencias, todos merecemos ser aceptados.

No podemos remar en contra de nosotros mismos, eso transforma la vida en un infierno.

Disfruta del pánico que provoca tener la vida por delante.

Vívela intensamente, sin mediocridades.

Piensa que en ti está el futuro, y asume la tarea con orgullo y sin miedo.

Aprende de quienes pueden enseñarte. Las experiencias de quienes se alimentaron de nuestros “Poetas Muertos”, te ayudarán a caminar por la vida.

La sociedad de hoy somos nosotros, los “Poetas Vivos”.

No permitas que la vida te pase a ti, sin que tú la vivas...

Poema atribuido a Walt Whitman

Agradecimientos

A mis padres por su incondicionalidad y sacrificio, cualquier palabra se empequeñece al agradecerles, por tanto. Gracias por impulsarme a ser mejor hombre, mejor persona. Ustedes son mi motor de fuerza. A mi padre Marco Antonio, por sus intemporales consejos y su siempre amistosa y cálida plática, por su confianza en mí, y por darme en un padre un amigo. A mi madre Patricia, por su absoluto amor, por tanto, cariño y mimo. Por regalarme en su expansiva personalidad tanta alegría. Mi madre: pan que yo cortaba con su propio cuchillo cada día¹.

A mi hermana Karla, por tu bondad y cariño hacia mí. Gracias por ser mi compañera de incontables aventuras, por hacer de mis logros los tuyos, por estar ahí y escucharme cuando más lo he necesitado.

A mis abuelitos Humberto y Gloria, por tantas muestras de afecto, por tener en ustedes un segundo hogar, nunca duden que son un pilar en mi vida, agradezco la dicha de tener por abuelos a dos personas tan extraordinarias, que la vida los mantenga a mi lado mucho tiempo más.

A mi tía Mari, persona a quien quiero mucho y admiro profundamente por su nobleza, bondad, y calidad de persona.

A mis amigos de la universidad Alejandro, Elisa, Federico, Sergio y Edgar, por hacerme los días más ligeros y estar siempre ahí, por tanta alegría y tantos recuerdos invaluable, los atesoraré por siempre. Gracias por demostrarme que siempre existirán personas buenas en la vida.

A mis amigos de San Cristóbal, Erick, Williams y Daniel, por permitirme ser, al ser ustedes, por que cada oportunidad que nos reunimos nunca hace falta las risas, y la nostalgia que surge de ello por no vernos más seguido.

A mi asesor y profesor, el ingeniero Javier Arellano, por darme un ejemplo intachable de cómo debe ser un catedrático, por su amabilidad y paciencia, por su dedicación a la ciencia y a la docencia, tesoro en usted una gran muestra de ingeniero y persona. Gracias por confiar en mí, y por su increíble disposición para compartir sus conocimientos y pasión por la geología.

Al Dr. Demetrio Santamaría y al Dr. Iván Guerrero, por regalarme su tiempo y experiencia en la retroalimentación del presente trabajo.

A mi alma mater la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería, por darme cobijo en sus aulas, por otorgarme las mejores herramientas y oportunidades para perseverar y luchar por mis sueños, por permitirme gozar de una educación maravillosa, gracias por acercarme a tantas personas tan admirables. Espero regresarte al menos un poco de tanto que me has concedido.

A todo aquel que me haya regalado una palabra o sonrisa sincera, ayudándome a forjar parte de mi ser.

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPIRITU”
Marco Antonio Navarro Aguilar
Ciudad Universitaria, diciembre del 2021

¹ Extracto de Pasado en Claro, Octavio Paz, 1975.

Resumen

Abstract

Capítulo I.

1.1	Introducción	14
1.2	Objetivos	15
1.3	Metas	15
1.4	Metodología	15
1.5	Aspectos históricos de la Termodinámica y sobre la generación de hidrocarburos.	16

Capítulo II. Consideraciones generales sobre la generación de hidrocarburos

2.1	Introducción	20
2.2	Procesos de sedimentación y acumulación de la materia orgánica	20
2.3	Materia orgánica	23
2.3.1	Naturaleza de la materia orgánica	25
2.4	El kerógeno y sus transformaciones	26
2.4.1	Los tipos de kerógeno	28
2.5	Los procesos de generación de hidrocarburos	30
2.5.1	La diagénesis	31
2.5.2	La catagénesis	32
2.5.3	La metagénesis	32
2.5.4	Alteración del petróleo	33
2.5.4.1	Degradación bioquímica	33

Capítulo III. Termodinámica y generación de hidrocarburos

3.1	Cinética del kerógeno	36
3.1.1	Particularidades de los parámetros cinéticos de los tipos de kerógeno, y uso del método gráfico para determinación del inicio de ocurrencia. ..	41
3.2	Pirolisis	47
3.2.1	Técnicas de pirolisis	47
3.2.2	Rock – Eval	48
3.2.3	Pirolisis hidratada	50
3.2.4	Diferencias entre las técnicas de pirolisis	52
3.2.5	Breve recapitulación sobre la evolución de los modelos cinéticos - termodinámicos	53
3.3	Representación de condiciones PVT en diagramas de fase de los hidrocarburos.	55

3.3.1	Definición de conceptos clave	56
3.3.2	Comportamiento en fases de los hidrocarburos	58
3.3.2.1	Equilibrio termodinámico	58
3.3.2.1.1	Estados de equilibrio	60
3.3.2.2	Energía libre de Gibbs	61
3.3.2.2.1	Regla de las fases de Gibbs	62
3.3.2.3	Sistemas monocomponentes (sustancias puras)	62
3.3.2.3.1	Equilibrio termodinámico en sistemas monocomponentes	66
3.3.2.4	Sistemas binarios	70
3.3.2.4.1	Diagramas de fase de mezclas binarias	70
3.3.2.4.2	Diagramas presión-composición de mezclas binarias	71
3.3.2.5	Sistemas de tres componentes	72
3.3.2.5.1	Diagramas ternarios	72
3.3.2.5.2	Diagramas de fase ternarios	73
3.3.2.6	Sistemas multicomponentes	74
3.4	Gases ideales	76
3.4.1	Ecuaciones de estado	76
3.4.1.1	El gas ideal y su ecuación de estado	76
3.4.2	Mezcla de gases ideales	79
3.5	Gases reales	82
3.5.1	Otras ecuaciones de estado	82
3.5.1.1	Factor de compresibilidad (Z)	82
3.5.1.2	Ecuación de van der Waals	85
3.6	Equilibrio líquido-vapor	90
3.7	Fluidos de los yacimientos petroleros	95
3.7.1	Gas seco	97
3.7.2	Gas húmedo	98
3.7.3	Gas y condensado (retrógrado)	99
3.7.4	Aceite ligero	100
3.7.5	Aceite negro	101

Capítulo IV. Casos de estudio

4.1	Consideraciones generales	104
4.2	Caso de estudio "A"	105
4.3	Caso de estudio "B"	107
4.4	Caso de estudio "C"	109
4.5	Caso de estudio "D"	110

Capítulo V. Conclusiones

112

Cuestionarios de autoevaluación

Cuestionario de autoevaluación 1	116
Cuestionario de autoevaluación 2	123

Bibliografía	125
Respuestas a los cuestionarios de autoevaluación	132
Anexo I. Material digital: Termodinámica y generación de hidrocarburos	134

Índice de figuras

Figura 2.1 - Principales asociaciones naturales de materia orgánica durante la historia geológica (Figura modificada de Tissot y Welte, 1984).

Gráfica 2.1 Composición elemental de los principales biopolímeros y del petróleo (Información tomada de Landes, 1951)

Figura 2.2 Composición de la materia orgánica diseminada en rocas sedimentarias antiguas (Figura modificada de Tissot y Welte, 1984).

Figura 2.3 Evolución y clasificación de cada uno de los diferentes tipos de kerógeno mediante el diagrama de Van Krevelen, de igual manera se presentan las relaciones atómicas H/C y O/C conforme se transforma el kerógeno (Figura modificada de Tissot y Welte, 1984).

Figura 2.4 Diagrama ilustrativo de los principales productos generados en las diferentes etapas de formación de hidrocarburos (Figura modificada de Tissot y Welte, 1984).

Figura 3.1 Materia orgánica generadora de hidrocarburos y sus productos finales (Figura modificada de Tissot y Welte, 1984).

Figura 3.2 ΣTT_{ARR} vs % Rendimiento de hidrocarburos (Gráfica modificada de Hunt, 1995).

Figura 3.3 – Diagrama para la obtención de ΣTT_{ARR} para el kerógeno clase IIA (Figura modificada de Hunt et al., 1991).

Figura 3.4 – Diagrama para la obtención de ΣTT_{ARR} para el kerógeno clase IID (Figura modificada de Hunt et al., 1991).

Figura 3.5 Diagrama del rendimiento de los principales compuestos en un análisis Rock-Eval (Figura modificada de Welte et al., 1997).

Figura 3.6 Esquema general del proceso y de la configuración técnica de pirolisis hidratada (Figura modificada de Lewan, 2017).

Figura 3.7 Diagrama de presión-temperatura de una sustancia pura (etano) (Figura modificada de McCain, 1990).

Figura 3.8 Diagrama presión-volumen de una sustancia pura (Figura modificada de Tarek, 2016).

Figura 3.9 Diagrama presión - volumen específico, mostrando el proceso anteriormente mencionado (Figura modificada de McCain, 1990).

Figura 3.10 Diagrama de cuatro mezclas de proporciones diferentes de los componentes “A” y “B” (Figura modificada de Tarek, 2016).

Figura 3.11 Diagrama presión – fracción molar de una mezcla binaria (Figura modificada de Tarek, 2016).

Figura 3.12 Diagrama ternario de composición para una mezcla.

Figura 3.13 Diagrama de fase para una mezcla de metano, propano y n-pentano, a una presión de 1500 psi y 160°F de temperatura (Figura modificada de Dourson et al., 1942).

Figura 3.14 Diagrama presión- temperatura de los fluidos en un yacimiento, mostrando el proceso de condensación retrógrada (Figura modificada de Tarek, 2016).

Figura 3.15 Diagrama generalizado para la obtención del parámetro de compresión Z (Figura modificada de Çengel y Boles, 2013).

Figura 3.16 Isotermas de vdW (Figura modificada de García-Colín, 1976).

Figura 3.17 Diagrama presión- temperatura de un yacimiento de gas seco (Figura modificada de Tarek, 2016).

Figura 3.18 Diagrama presión- temperatura de un yacimiento de gas húmedo (Figura modificada de Tarek, 2016).

Figura 3.19 Diagrama presión - temperatura de un yacimiento de gas y condensado (Figura modificada de Tarek, 2016).

Figura 3.20 Diagrama presión- temperatura de un yacimiento de aceite volátil (Figura modificada de Tarek, 2016).

Figura 3.21 Diagrama presión- temperatura de un yacimiento de aceite negro (pesado) (Figura modificada de Tarek, 2016).

Figura 4.1 Diagrama de fase del aceite negro perteneciente al Campo “A”.

Figura 4.2 Diagrama de fase del aceite volátil perteneciente al Campo “B”.

Figura 4.3 Diagrama de fase del aceite ligero perteneciente al Campo “C”.

Figura 4.4 – Diagrama de fase del aceite ligero perteneciente al Campo “D”.

Índice de tablas

Tabla 3.1 Valores comparativos de Z_c de algunos compuestos polares y no polares (Información tomada de Rodríguez, 1990).

Tabla 3.2 Composición generalizada de los fluidos petroleros por tipo de componente (Información tomada de Danesh, 1998).

Tabla 3.3 Propiedades físicas de los compuestos constituyentes más comunes en los fluidos de los yacimientos de petróleo (Información tomada de Poling et al., 1977).

Tabla 4.1 Volúmenes originales de hidrocarburos - Campo “A”.

Tabla 4.2 Propiedades PVT representativas del Campo “A”.

Tabla 4.3 Volúmenes originales de hidrocarburos - Campo "B".

Tabla 4.4 Propiedades PVT representativas del Campo "B".

Tabla 4.5 Volúmenes originales de hidrocarburos - Campo "C".

Tabla 4.6 Propiedades PVT representativas del Campo "C".

Tabla 4.7 Volúmenes originales de hidrocarburos - Campo "D".

Tabla 4.8 Propiedades PVT representativas del Campo "D".

Resumen

Los hidrocarburos fósiles son sustancias complejas pero fascinantes que han acompañado al hombre desde su pasado remoto, y cuyo uso ha estipulado las directrices del sector energético mundial. Aun con un pasado en común, fue hasta siglos recientes que se lograron comprender los mecanismos y procesos que dan origen a tan valioso recurso. El estudio de la generación de energéticos fósiles se presenta como una ardua tarea que merece y exige un análisis que sea realizado desde diferentes perspectivas científicas, por lo que, geológicamente hablando, la formación de hidrocarburos solo se puede explicar satisfactoriamente mediante la integración del trabajo de múltiples disciplinas. El insumo orgánico proveniente de épocas geológicas pasadas que se encuentra constituido por los organismos vivientes, plantas y animales que vivieron en ellas, es el precursor de su formación; esta materia orgánica necesita ser depositada junto con los sedimentos y posteriormente dentro de cuencas sedimentarias para lograr ser retrabajada, y degradada como consecuencia de la exposición a las distintas condiciones de presión y temperatura imperantes en el subsuelo, de esta manera se han definido tres etapas principales de evolución durante la formación de los recursos energéticos fósiles: **diagénesis, catagénesis y metagénesis**. Estas fases evolutivas se encuentran íntimamente relacionadas con los procesos propios de la tectónica de placas, de esta manera, los diversos productos generados a partir de la degradación termocatalítica de la materia orgánica están supeditados a su calidad y nivel de madurez. La etapa de diagénesis está relacionada con el soterramiento somero de la secuencia sedimentaria, por lo tanto, los sedimentos jóvenes y la materia contenida en ellos son sometidos a condiciones de presión y temperatura de poca magnitud, logrando así alcanzar niveles de temperatura entre la temperatura atmosférica y 50-70 °C, y un rango de presión litostática cuyos valores se encuentran entre los 0 y 300 bar. La materia orgánica aún inmadura en esta etapa sufre procesos de degradación cuyo principal agente de transformación es la masa microbiana contenida en la secuencia sedimentaria. Al término de esta fase se alcanza la consolidación de los sedimentos en una roca sedimentaria en cuyo interior se ha formado el geopolímero precursor de los hidrocarburos, el **kerógeno**. La catagénesis corresponde con la principal ventana de generación de hidrocarburos líquidos, así como también de cantidades relevantes de gas, en esta etapa la degradación microbiana es nula, pues el continuo sepultamiento de la secuencia sedimentaria (espesores mayores a 1.5 km) establecen que el principal agente de transformación es la degradación termocatalítica del kerógeno. Durante esta fase se alcanzan valores de temperatura en un rango de 50-70 °C hasta 225 °C, y valores de presión que varían entre los 300 bar hasta 1500 bar. La metagénesis corresponde con la última etapa de evolución de la materia orgánica, esta fase se encuentra asociada a grandes profundidades, por lo que el insumo orgánico es sometido a niveles altos de presión litostática y a elevados valores de temperatura en un rango definido entre los 225 °C y 315 °C, debido a estas condiciones de presión y especialmente de temperatura, durante esta etapa solo se tiene formación de gas seco. Al final de la metagénesis comienza el metamorfismo. Se ha observado que los fluidos petroleros que han sido generados en estas etapas,

gracias a que presentan un comportamiento de fase pueden ser caracterizados acertadamente como sistemas termodinámicos, por lo tanto, es importante tener presente que la formación de hidrocarburos es un proceso continuo de la búsqueda de equilibrio de la materia orgánica que es sometida a diversas condiciones de presión y temperatura, en consecuencia, cada uno de los productos finales generados corresponde con la configuración más probable del equilibrio termodinámico alcanzado. Dada lo complejo que puede ser estudiar la generación de hidrocarburos desde la perspectiva de la termodinámica, es útil y sobre todo necesario estudiarla a partir del estado de equilibrio, en el cuál, mediante una serie de consideraciones y/o simplificaciones solventan esta problemática a costa de un aumento en la incertidumbre en los resultados, evidentemente, el estado de equilibrio corresponde con el estado de máxima incertidumbre y entropía. De acuerdo con esta perspectiva, es ideal abordar a estos sistemas mediante herramientas que nos faciliten estudiar la relación entre sus propiedades termodinámicas, y que permitan comprender el equilibrio termodinámico como una relación entre el equilibrio térmico, mecánico y químico. Así, herramientas tales como los espacios de estados Presión-Volumen-Temperatura (PVT) y expresiones analíticas como las ecuaciones de estado ponen en evidencia las relaciones que guardan los parámetros constitutivos del estado termodinámico, sirviendo de esta manera como técnicas útiles en la caracterización de los sistemas petroleros alrededor del mundo y en el aprovechamiento de los recursos energéticos fósiles.

Abstract

Fossil hydrocarbons are complex but fascinating substances that have accompanied man since his remote past, and whose use has governed the guidelines of the global energy sector. Even with a common past, it was until recent centuries that they managed to understand the mechanisms and processes that give rise to such a valuable resource. The study of the generation of fossil fuels is presented as an arduous task that deserves and requires an analysis that is carried out from different scientific perspectives, so that, geologically speaking, the formation of hydrocarbons can only be satisfactorily explained by integrating the work of multiple disciplines. The organic input from past geological times that is constituted by living organisms, plants and animals that lived in them, is the precursor of their formation; This organic matter needs to be deposited together with the sediments and later within sedimentary basins to be reworked, and degraded as a consequence of exposure to the different pressure and temperature conditions prevailing in the subsoil, in this way three main stages have been defined of evolution during the formation of fossil energy resources: diagenesis, catagenesis and metagenesis. These evolutionary phases are closely related to the processes of plate tectonics, in this way, the various products generated from the thermocatalytic degradation of organic matter are subject to their quality and level of maturity. The diagenesis stage is related to the shallow burial of the sedimentary sequence, therefore, the recent sediments and the matter contained in them are subjected to conditions of pressure and temperature of low magnitude, thus achieving levels between the atmospheric temperature and 50-70 °C and a lithostatic pressure range whose values are between 0 and 300 bar. Organic matter still immature in this stage undergoes degradation processes whose main agent of transformation is the microbial mass contained in the sedimentary sequence. At the end of this phase, the consolidation of the sediments into a sedimentary rock is reached within which the precursor hydrocarbon geopolymer, kerogen, has formed. Catagenesis corresponds to the main stage for the generation of liquid hydrocarbons, as well as relevant quantities of gas, at this stage microbial degradation is null, since the continuous burial of the sedimentary sequence (thicknesses greater than 1.5 km) establish that the main transformation agent is the thermocatalytic degradation of kerogen. During this phase, temperature values are reached in a range of 50-70 °C to 225 °C, and pressure values that vary between 300 bar and 1500 bar. Metagenesis corresponds to the last stage of evolution of organic matter, this phase is associated with great depths, so that the organic input is subjected to high levels of lithostatic pressure and high temperature values in a defined range between 225 °C and 315 °C, due to these pressure conditions and especially temperature, during this stage there is only formation of dry gas. At the end of metagenesis, metamorphism begins. It has been observed that the petroleum fluids that have been generated in these stages, thanks to their phase behavior, can be correctly characterized as thermodynamic systems, therefore, it is important to bear in mind that the formation of hydrocarbons is a continuous process of the search of equilibrium of the organic matter that is subjected to various conditions of pressure and temperature, consequently, each of the final products generated corresponds to the most probable configuration of the thermodynamic equilibrium

reached. Given how complex the generation of hydrocarbons can be from the perspective of thermodynamics, it is useful and especially necessary to study it from the equilibrium state, in which, through a series of considerations and/or simplifications, they solve this problem at the expense of an increase in the uncertainty in the results, obviously, the state of equilibrium corresponds to the state of maximum uncertainty and entropy. In accordance with this perspective, it is ideal to approach these systems using tools that facilitate us to study the relationship between their thermodynamic properties, and that will understand thermodynamic equilibrium as a relationship between thermal, mechanical, and chemical equilibrium. Thus, tools such as Pressure-Volume-Temperature (PVT) state spaces and analytical expressions such as equations of state show the relationships that keep the constitutive parameters of the thermodynamic state, thus serving as useful techniques in the characterization of oil systems around the world and in the use of fossil energy resources.

Capítulo I.

1.1 Introducción

Basta con prolongar una mirada o un pensamiento de lo que nos rodea para notar la gran conexión que existe entre las cosas. Como especie hemos avanzado mucho sobre nuestra trayectoria y conocemos nuestro planeta a niveles insospechados e inimaginables para nuestros antepasados. Cuando recordamos que no siempre fue así, comprendemos el gran regalo que nos ha dado la naturaleza, el idioma de la verdad: **la ciencia**. En innumerables ocasiones el hombre ha hecho ciencia sin saber siquiera como se llama, es decir, somos filósofos y científicos de la intuición, y eso es algo que se mantiene mientras envejecemos, empero, esto es algo que deja en evidencia todo el trasfondo ignorado. Diariamente utilizamos dispositivos sin conocer los mecanismos de su funcionamiento, ni los procesos o leyes bajo los que se rige, y sin duda a muchas personas la palabra termodinámica les ha de parecer hasta ajena, sin darse cuenta de que la simple acción de refrigerar sus alimentos o encender una fogata son muestras de las innumerables relaciones con ella. La termodinámica es una ciencia de enormes alcances, es difícil pensar en algo que quede fuera de ella, siendo incluso que el mismo tiempo tiene una concepción termodinámica definida mediante la entropía, queda claro que nuestro planeta no forma parte de la excepción, ya que la Tierra es un sistema natural basado en los intercambios de materia, energía y en las transformaciones surgentes de los distintos procesos contenidos en ella; por lo que hablar de cualquier proceso geológico es hablar inherentemente de termodinámica. En un primer acercamiento a las Ciencias de la Tierra, salen a luz ciertos procesos principales, un claro ejemplo es el ciclo de las rocas, que incluye en su duración, la ocurrencia de intercambios energéticos y de materia que han de definir los escenarios para la formación de cada tipo de roca. La relevancia del ciclo de las rocas es tal, que guarda una íntima relación con otros ciclos terrestres como por ejemplo el del carbono, del nitrógeno y del agua. Como veremos más adelante, los procesos de generación de energéticos fósiles se encuentran entre los mejores ejemplos para demostrar esto, pues los productos como el gas, el petróleo y el carbón son resultado del reordenamiento progresivo en las moléculas de las sustancias orgánicas que buscan el equilibrio bajo nuevas condiciones de presión y temperatura. Se debe considerar que un mayor nivel de conocimiento científico en los procesos involucrados puede conducirnos a una nueva perspectiva de trabajo con miras a la obtención de mejores resultados.

1.2 Objetivos

Desarrollar el contenido relacionado del capítulo denominado “**Procesos de generación de hidrocarburos**” concerniente al libro “**Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y aplicaciones**” mediante la profunda recopilación y análisis de información concreta de diversas fuentes confiables, esto con el fin de poder abarcar y explicar de una manera clara, concisa y asequible a los alumnos de Ciencias de la Tierra de diferentes niveles, los conocimientos necesarios de la termodinámica que son aplicables a los procesos de generación de hidrocarburos, dotando al estudiante/educando de material didáctico correspondiente a un valioso recurso en el ámbito académico, buscando mejorar el proceso de enseñanza-aprendizaje.

1.3 Metas

Desarrollar un texto didáctico digital que sirva como recurso valioso y disponible durante la formación académica de los educandos en Ciencias de la Tierra, que les pueda proveer de la teoría involucrada y necesaria de la Termodinámica en los diferentes procesos de generación de hidrocarburos. Además, siendo la Termodinámica una ciencia con gran alcance, permitirá que el material sea de utilidad a todos aquellos profesores y estudiantes involucrados con esta disciplina, combatiendo de esta manera los niveles de deserción escolar e incrementando el nivel de eficiencia terminal entre la comunidad estudiantil, sin embargo, no solo se busca la adquisición de conocimientos, sino que este material intenta lograr la manipulación de la información por parte del lector para su correcta aplicación en situaciones prácticas.

1.4 Metodología.

Para la elaboración de este material didáctico se realizó lo siguiente:

- Se realizaron las correspondientes consultas, y la recopilación exhaustiva de información concerniente a la bibliografía existente en diversos medios (libros, revistas, páginas de internet, etc.), así como la búsqueda externa de otros temas relacionados que son el apoyo para la elaboración del contenido de los respectivos capítulos.
- Se realizó el pertinente análisis de la información obtenida, con la finalidad de poder discriminar y seleccionar toda la información bibliográfica acorde con los objetivos y metas del proyecto.
- El contenido seleccionado recibió el tratamiento adecuado para su futura incorporación al trabajo presentado, esto incluye cuestiones de estructura y redacción de la información.

- Se emplearon y desarrollaron técnicas y recursos para facilitar el aprendizaje, tarea que incluye la elaboración de imágenes ilustrativas, ejemplos tipo, diagramas y la resolución de cuestionarios de autoaprendizaje con la solución al final de este trabajo, con el propósito de afianzar y reforzar el conocimiento adquirido durante la lectura del material.
- Se elaboró un documento integrado, con lo más relevante de la termodinámica aplicada a la generación de hidrocarburos.
- Se presenta como parte del proyecto, la elaboración de material digital didáctico correspondiente a presentaciones que pretenden apoyar a la conclusión y cumplimiento de las metas académicas de la población estudiantil, de Ciencias de la Tierra.

1.5 Aspectos históricos de la Termodinámica y sobre la generación de hidrocarburos.

En la actualidad hemos llegado a un punto en el que el desarrollo de la ciencia es la punta de lanza que guía a nuestra especie y la bandera que pregona el progreso, sin embargo, para llegar hasta este instante, los pasos y los actores principales han sido innumerables. La construcción de la ciencia es una tarea para la que se ha empleado una cantidad inmensa de energía y tiempo, y que es un asunto de vida o muerte, adaptarse o desistir, estas opciones siempre han estado sobre la mesa. El teatro eterno de conflicto y resolución han sido las musas que sedujeron a las grandes mentes de nuestra historia, aquellos individuos que comprendieron esto fungieron como los fundadores de corrientes de pensamiento y de academias. Las civilizaciones antiguas han sido sin duda alguna, nicho de grandes pensadores y genios, cuando nos referimos a esto, Grecia; por ejemplo, no puede pasar desapercibida. Con mucha atención y curiosidad sobre los procesos naturales terrestres, algunos de los pobladores del mundo antiguo colocaron las bases de las distintas ramas de la ciencia moderna, tal es el caso de la termodinámica. Las observaciones de los procesos naturales condujeron a que, Empedocles (Circa 495-435 a.C.), estableciera su famosa teoría de los cuatro elementos poniendo en una posición de gran importancia al fuego, pues se establecía como uno de los agentes responsables de las reacciones en la naturaleza, este tipo de consideraciones lograron que el fuego fuera visto como el principal agente de transformación. Pasaron casi cerca de 200 años para la creación por parte de Hero de Alejandría, de la primera máquina térmica de la que se tiene evidencia escrita, la cual llamó “*aeolipila*” (García-Colín, 2012, pág. 9). Bien podríamos decir que los primeros filósofos naturalistas estudiaban a la termodinámica en términos meramente atributivos y transcurrió mucho tiempo antes de que la matemática implementara su rigor en trabajos de calor y energía. En 1663 Edward Somerses en su trabajo “*Un siglo de invenciones*” propuso un método para mover grandes volúmenes de agua mediante la aplicación de vapor, sin embargo, esta no fue llevada a la práctica sino hasta 1698 cuando Thomas Savery obtuvo la patente de su máquina basada en el

mismo principio y que llegado el momento se utilizó en las minas de carbón para la extracción de volúmenes considerables de agua. De esta máquina surgieron una serie de innovaciones que repercutieron directamente en la eficiencia del dispositivo, y en 1769 después de años de trabajo, James Watt mejoró sustancialmente el rendimiento del mecanismo. El estudio del calor llevó a la necesidad de la medición cada vez más precisa de la temperatura y en 1717 Gabriel Fahrenheit desarrolló los termómetros que lo permitían. “La invención de este instrumento posibilitó a Joseph Black a realizar una serie de experimentos que le concedieron distinguir con precisión entre calor y temperatura, así como introducir los conceptos de calor latente y calor específico” (García-Colín, 2012, pág. 18). En la obra **“Ensayos sobre efluvios”** Robert Boyle (1673) caracteriza al calor como una sustancia que incrementa su densidad y paralelamente aumenta la temperatura, a esta sustancia se le denominaba “calórico”. Posteriormente la idea del “calórico” fue desechada, y uno de los encargados de que esto sucediera fue el Conde Rumford (1798), que mediante sus experimentos incluyó a la fricción como uno de los responsables del aumento de temperatura; además, posteriormente en 1840 James Joule publica su obra “El equivalente mecánico del calor” el cual fue soporte a los experimentos de Rumford. En 1824 el ingeniero francés Sadi Carnot publicó su magnus opus **“Reflexiones sobre la potencia motriz del calor y sobre las máquinas apropiadas para desarrollar esa potencia”** la cual sienta las bases del razonamiento en la teoría moderna de la conversión de calor en trabajo mecánico. Y aunque Carnot fue el que expuso que la realización de trabajo es resultado de la relación entre las distintas temperaturas de los cuerpos involucrados, fue Rudolph Clausius quien lo expreso matemáticamente.

Análogo a la historia de termodinámica es la de los hidrocarburos y aunque nuestra relación con ellos no es reciente, la comprensión de los procesos y elementos en la generación de hidrocarburos y su relación con la termodinámica no comenzaron de manera concreta sino hasta finales del siglo XIX, ya que en 1873 Hilt publica la ley que lleva su nombre y en la cual relaciona el aumento en los niveles de temperatura y profundidad con el incremento de carbón no volátil en el carbón mineral. Después de más de 40 años, en 1915 White durante su estudio de los yacimientos del oeste de Estados Unidos reafirma las observaciones de Hilt, y establece relaciones porcentuales entre la ocurrencia de gas y aceite con los niveles de carbón no volátil. Sin embargo, el primer intento en la creación de un modelo que explicara la generación de hidrocarburos fue lograda por J.K.A Habitch, quien en 1964 construyó el modelo de la historia de sepultamiento de una roca generadora jurásica de Alemania mediante el uso de la ecuación cinética de Arrhenius. Posteriormente Phillipi (1965) realizó estudios similares de las rocas generadoras de California, así como Poulet y Roucache en 1969 lo hicieron para describir el origen de los hidrocarburos provenientes del norte del Sahara. Es importante mencionar que el rigor matemático fue obra de B.P. Tissot quien en 1969 desarrolla el primer modelo matemático para la generación de petróleo, utilizando la teoría cinética de Arrhenius a lo largo de una curva de historia de sepultamiento de una roca generadora. Años antes ya se habían identificado indicadores de madurez termal, pues en 1958 Teichmuller había documentado y relacionado el nivel de reflectancia de la vitrinita en el carbón y la ocurrencia del aceite; el trabajo de Teichmuller fue eficazmente

utilizado por N.V Lopatain quien en 1971 desarrolló un método más simple que el de Tissot para calcular la madurez termal de la materia orgánica contenida en los sedimentos.

Sin embargo, el desarrollo en diversas áreas de la geociencia del petróleo se daba de manera simultánea, uno de los métodos que ha alcanzado gran refinamiento en la actualidad, corresponde con la modelación de cuencas sedimentarias, el cual ya es parte fundamental en los trabajos actuales de exploración y producción, y que se ha desarrollado desde la década de 1970 (Philp, 2003); entendemos por modelado de cuencas, al modelado dinámico de los procesos geológicos en cuencas sedimentarias, durante unidades geológicas de tiempo. En este método, se simula el modelo de una cuenca sedimentaria hacia adelante, a través del tiempo geológico, comenzando con los procesos de sedimentación de la capa más antigua y el posterior relleno de todos los horizontes de las secuencias sedimentarias que se superponen, hasta alcanzar la actualidad. Se calculan y actualizan los procesos geológicos que ocurrieron con el paso del tiempo. Los procesos más importantes abarcan la deposición, compactación, análisis de flujo de calor, generación de petróleo, expulsión, disolución de fase, y migración (Hantschel y Kauerauf, 2009), todo esto con el objetivo de comprender la manera en la que influyen en el volumen, calidad y distribución de los hidrocarburos en una cuenca sedimentaria. Toda esta titánica labor fue fuertemente impulsada por la incorporación de la informática a partir de 1980, cuando se desarrollaron e implementaron los primeros paquetes informáticos para realizar el modelado de cuencas sedimentarias. Esto suponía un aumento en el nivel de precisión en el método, no obstante, al compararlo con los programas actuales, se puede decir que eran bastante rudimentarios, pues dadas las limitaciones en la capacidad de las computadoras solo se podían realizar estudios correspondientes a simulaciones de flujo de calor multi - 1D a lo largo de distintos pozos, además, la dirección de flujo de los fluidos de manera multifásica para la migración y acumulación de petróleo no se habían llegado a aplicar de manera adecuada. Posteriormente, entre 1990 y 1998, se desarrolló una nueva generación de programas sobre modelado de cuencas sedimentarias, que rápidamente y gracias a la implementación de nuevas características, entre las que se incluían la posibilidad de trabajar modelos en 2D, y con flujos de fluidos con tres fases presentes, marcaron un estándar de gran utilidad en los proyectos de exploración petrolera. Además de las mejoras mencionadas anteriormente, la incorporación de otra gama de procesos geológicos relacionados tales como la tectónica salina, el comportamiento de las fallas, cementación, fracturamiento e intrusiones ígneas, fue una innovación de gran relevancia que mejoraron los resultados referentes a la modelación de cuencas sedimentarias. En el año de 1998 y gracias a los continuos avances de la informática, fue posible una vez más la mejora a los programas y herramientas, los cuales comenzaron a trabajar con funciones en 3D, que permitieron la construcción de modelos con mayor rendimiento de simulación, aunque en un principio esto significaba sacrificar resolución al modelo, llegando a generar geometrías poco realistas o bastante simplificadas (Hantschel y Kauerauf, 2009), pero que con el correr del tiempo se mejoraron sustancialmente, siendo de gran utilidad para realizar el análisis de cuencas. Considerando las necesidades de cada empresa y los recursos asignados, se ha desarrollado una gama de software que otorgan diferentes niveles de detalle, tal es

el caso de la compañía Schlumberger, la cual mediante el software PetroMod ofrece los paquetes de software **PetroMod 1D**, **PetroMod 2D (+tiempo)** y **PetroMod 3D (+tiempo)**, que pueden trabajar de manera conjunta o como herramientas independientes entre sí, por lo que se alimentan de distintos niveles de información y en consecuencia, en función de esa información se tienen resultados generales o de mayor precisión y certeza. PetroMod permite la generación de modelos del sistema petrolero totalmente controlado por las condiciones de Presión-Volumen-Temperatura (PVT) de las fases multicomponentes presentes, esto se logra gracias a la incorporación de información sísmica, geológica y de pozos, que mediante la representación de la historia geológica de la cuenca sedimentaria, y con la incorporación de los datos de la cinética del kerógeno permite predecir la fuente, tipo y momento de ocurrencia de generación de hidrocarburos; también posibilita reconocer como ocurre la circulación de los distintos fluidos presentes, definir rutas de migración y realizar la estimación del volumen de hidrocarburos en sitio. Otro caso importante sobre modelación de cuencas sedimentarias y generación de hidrocarburos es el desarrollado por la compañía Halliburton, que, en 2010 adquiere a la empresa Permedia Research Group (fundada en 1998) y la integra a su línea comercial Landmark Software and Services, y en 2011 lo pone disponible al público como **Permedia Software**, con el que se realizan estudios similares a los de PetroMod de Schlumberger.

Capítulo II – Consideraciones generales sobre la generación de hidrocarburos.

2.1 Introducción.

En el ámbito energético y como materia prima, los hidrocarburos han sido los grandes protagonistas, su descubrimiento y múltiples usos han determinado e impulsado el crecimiento del mundo, principalmente desde finales del siglo XIX y marcando una estrecha relación con el desarrollo industrial y la geopolítica del siglo XX, y que se ha extendido hasta nuestros días. Organismos internacionales como la Organización de los Países Exportadores de Petróleo (OPEP) han llegado a modificar desde su fundación (1960) el panorama mundial y llegado a ocasionar países con alto nivel de desarrollo industrial.

El consumo energético está basado principalmente en el uso de combustibles fósiles, basta con solo observar el gran y creciente número de automóviles en las calles y de los innumerables viajes en avión realizados a todas horas del día, nos percataremos de la fuerte dependencia que tenemos con la producción y usos del petróleo. Es necesario aclarar el hecho de que la relación con el petróleo va más allá de la sola cuestión energética, ya que hay múltiples productos elaborados por la petroquímica que han puesto a nuestro servicio de diversas maneras a los energéticos fósiles; considerando lo anterior queda claro que difícilmente la dependencia a los hidrocarburos pueda terminar de manera rápida o al menos no de manera abrupta con las consideraciones actuales.

2.2 Procesos de sedimentación y de acumulación de la materia orgánica.

Las provincias productoras de petróleo a nivel mundial no tienen una distribución espacio-temporal aleatoria, ya que se encuentran únicamente donde hay cuencas sedimentarias con columnas estratigráficas con espesores preservados en general mayores a 1.5 km (Klemme y Ulmishek, 1991). La presencia de hidrocarburos está supeditada a regiones específicas alrededor del mundo y es resultado de la evolución tectónica de la región, del clima, de la estratigrafía, de la paleontología, de la geomorfología, etc. Inclusive si pusiéramos atención a otros rasgos geológicos mayores tales como cadenas montañosas, llegaríamos a observar que muchas de las grandes cuencas sedimentarias con potencial petrolero se encuentran en posición y altitud muy diferente a donde se formaron debido a la dinámica ocasionada por la Tectónica de Placas. En otras palabras, cada cuenca tiene un contexto geológico-geográfico único que le otorga características particulares, lo más importante en este trabajo, es el de documentar y describir cuales son las condiciones necesarias que hacen posible la generación de hidrocarburos en su seno. Una cuenca sedimentaria es un espacio geográfico en que la relación del aporte de sedimentos con respecto al espacio de acomodo es tal que permite la acumulación de sedimentos por largos periodos en depresiones topográficas de la corteza terrestre.

En la figura 2.1 se puede observar las principales asociaciones biológicas que podemos tener presentes en las rocas sedimentarias generadoras, y por ende la química de la biomasa presente. El depósito resulta principalmente en medios transicionales o marinos tales como lagunas costeras, pantanos, plataformas, taludes continentales o aguas profundas, o bien, del aporte intracontinental que mediante los diversos agentes de transporte (p.ej., fluvial) llevan los sedimentos hacia la cuenca sedimentaria, y en los que se encuentra inmersa la materia orgánica proveniente de las plantas terrestres superiores, que se mezclan con la materia orgánica marina.

Empero, es preciso tener en cuenta que la constitución original de la naturaleza orgánica está supeditada a la historia geológica en su momento de depósito, es decir, conforme avanzamos en las unidades geológicas de tiempo, tenemos condiciones climáticas que por lo general son particulares en ellas, y esta condición, restringe la formación y existencia de ciertos organismos a través del tiempo, por lo que existen también asociaciones de materia orgánica particulares de unidades específicas de tiempo. En la figura 2.1, las diversas secciones “a”, “b” y “c” esquematizan las principales asociaciones generalizadas de materia orgánica de acuerdo con su momento de depósito, es decir, la sección “a” representa las asociaciones del Cámbrico hasta el Silúrico, y como se puede observar en ella existe una ausencia de plantas continentales superiores; las asociaciones del inciso “b”, muestran del Devónico hasta el Jurásico; y las del inciso “c” del Cretácico hasta el Reciente, que ya contienen aporte continental de este tipo de flora, aunque cabe mencionar que existen diferencias bioquímicas entre este tipo de flora en estos dos últimos incisos.

En general se tienen 3 tipos de asociaciones de la biomasa relacionada a la generación de hidrocarburos (Tissot y Welte, 1984, pág. 51):

- Remanentes de algas zooplancton junto con microorganismos (principalmente bacterias).
- Remanentes de plantas superiores, fuertemente degradadas y parcialmente oxidadas, y profundamente alteradas por los microorganismos.
- Remanentes de plantas superiores con poca o moderada alteración.

“Evidentemente, existe la posibilidad de combinaciones entre estas asociaciones naturales, especialmente por la adición de plantas superiores terrestres a los sedimentos marinos cercanos a las playas” (Tissot y Welte, 1984, pág. 51).

Es necesario aclarar que “el depósito de sedimentos ricos en materia orgánica es un hecho inusitado en la naturaleza, es decir, no es un fenómeno extensivo, ya que tiene baja probabilidad” (Ortuño-Arzate, 2009, pág. 26)(Klemme y Ulmishek, 1991). Para que esto suceda, primeramente, los agentes de erosión y meteorización tienen campo de acción sobre factores como la topografía y el relieve. La naturaleza de la fuente de sedimentos determinará la competencia mecánica de los detritos, las características granulométricas del sedimento; adicionalmente la distancia desde la fuente y el transporte definirán parte de la tasa de aporte sedimentario hacia la

cuenca. También se debe considerar que la flora y asociaciones bioquímicas juegan también un papel importante en la disgregación y estado del material rocoso y orgánico, que experimentan cambios desde su fuente original hasta donde ocurre la sedimentación. Aspectos como la subsidencia y la tasa de sedimentación tectónicas son factores de gran relevancia en la generación de hidrocarburos, ya que controlan gran parte de la historia de sepultamiento de las rocas generadoras en la cuenca, que junto con el gradiente geotérmico regional habrán de definir los posibles escenarios sobre las condiciones de presión y temperatura, que modifican la materia orgánica y a los sedimentos.

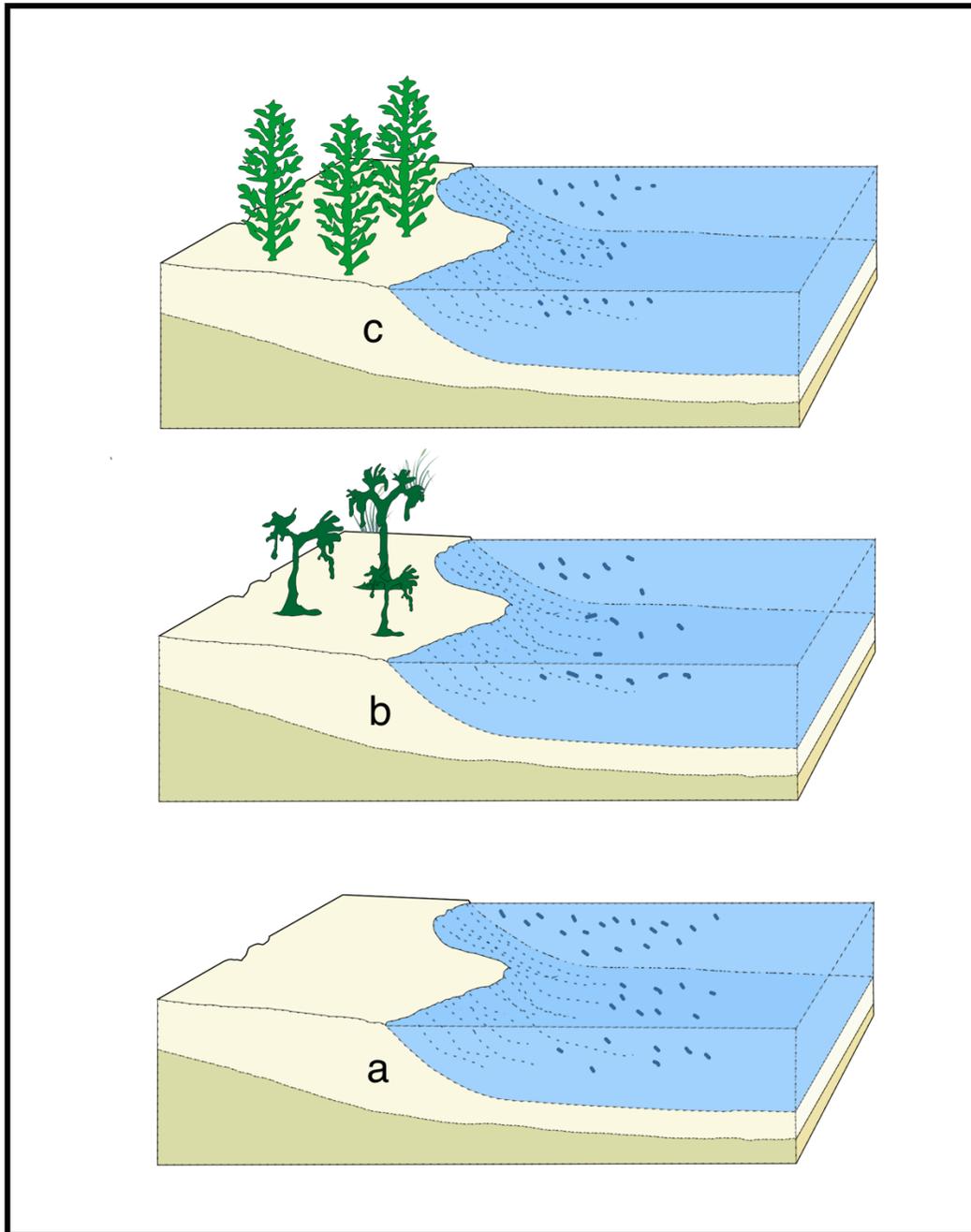


Figura 2.1 - Principales asociaciones naturales de materia orgánica durante la historia geológica (Figura modificada de Tissot y Welte, 1984).

La materia orgánica contenida en los sedimentos de grano fino constituye la primera fase en la línea evolutiva de los hidrocarburos desde que ocurre la sedimentación, pues este material orgánico heredará la calidad y características genéticas a los posteriores compuestos orgánicos. Es importante mencionar que el aporte orgánico se verá beneficiado por aquellos ambientes sedimentarios y climáticos que propicien la proliferación de vida y que por lo regular corresponden a zonas cálidas o tropicales, y de aguas tranquilas.

En las primeras etapas de acumulación del material orgánico se requieren ambientes acuáticos de baja energía hidrodinámica, esto para que la materia orgánica no se altere (oxide) y se deposite en lugar de erosionarse; además de los niveles de baja energía en los fluidos, también hay que considerar las condiciones granulométricas de los sedimentos, que en general son arcillas, lodos de carbonato de calcio, limos o una combinación de las anteriores, pero todas de grano muy fino. Los estados de baja energía propician la precipitación de los granos y de los organismos que viajan de forma suspendida en el fluido que los transporta, y que corresponden a tamaños muy finos en los sedimentos. La granulometría es algo de gran importancia durante la preservación inicial del material orgánico, ya que los sedimentos muy gruesos permiten la circulación de oxígeno y el consumo de la materia orgánica por parte de las bacterias, con lo que difícilmente la materia orgánica se conservará en óptimo estado; por lo anterior, los sedimentos de grano fino son los que sí favorecen la preservación de la materia orgánica.

2.3 Materia orgánica

La materia orgánica es la parte total de los procesos de generación de petróleo, sin embargo, su sola presencia puede llegar a no ser significativa, por lo que el grado de concentración, además de su calidad y volúmenes son situaciones primordiales, por lo que “para que ocurra la concentración y acumulación de materia orgánica en los sedimentos, se requieren condiciones óptimas, balanceadas entre el nivel de energía en un cuerpo de agua y la tasa de sedimentación. Se considera que un sedimento rico en materia orgánica es aquel que contiene más de 1.0% de su peso en seco” (Peters y Casa, 1994).

La materia orgánica junto con las variaciones en las condiciones de presión y temperatura a través del tiempo constituyen los principales controles del tipo y proporción de los productos obtenidos durante los procesos de generación y almacenamiento. La materia orgánica que contienen los sedimentos recientes será la encargada de heredar la genética, y definirá (de estar en óptimas condiciones y de seguir el sepultamiento) el tipo de kerógeno. La materia orgánica está constituida por elementos tales como el carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, algunas cantidades subordinadas de S y trazas de vanadio y níquel, estos elementos son parte de los distintos organismos tanto marinos como continentales.

En la naturaleza se logran sintetizar una variedad de compuestos orgánicos con distintas características, que guardan en distintas proporciones los elementos antes

mencionados. Los compuestos orgánicos que constituyen la materia orgánica y de los que se forma el petróleo son principalmente: carbohidratos, lípidos, lignina y proteínas.

Carbohidratos: Los carbohidratos son biopolímeros formados por C, O, H, que constituyen los principales compuestos que forman las estructuras de soporte en las plantas, así como de ciertos tejidos animales; fungen también como almacén de energía que es aprovechado durante el metabolismo de muchos organismos, liberando durante el proceso moléculas de dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O). Este grupo está formado por cadenas de carbono de 3 a 7 átomos, e incluye a los monosacáridos que son azúcares simples (p.ej., glucosa), a los disacáridos (p.ej., sacarosa) y polisacáridos (celulosa) (Tissot y Welte, 1984, pág. 32).

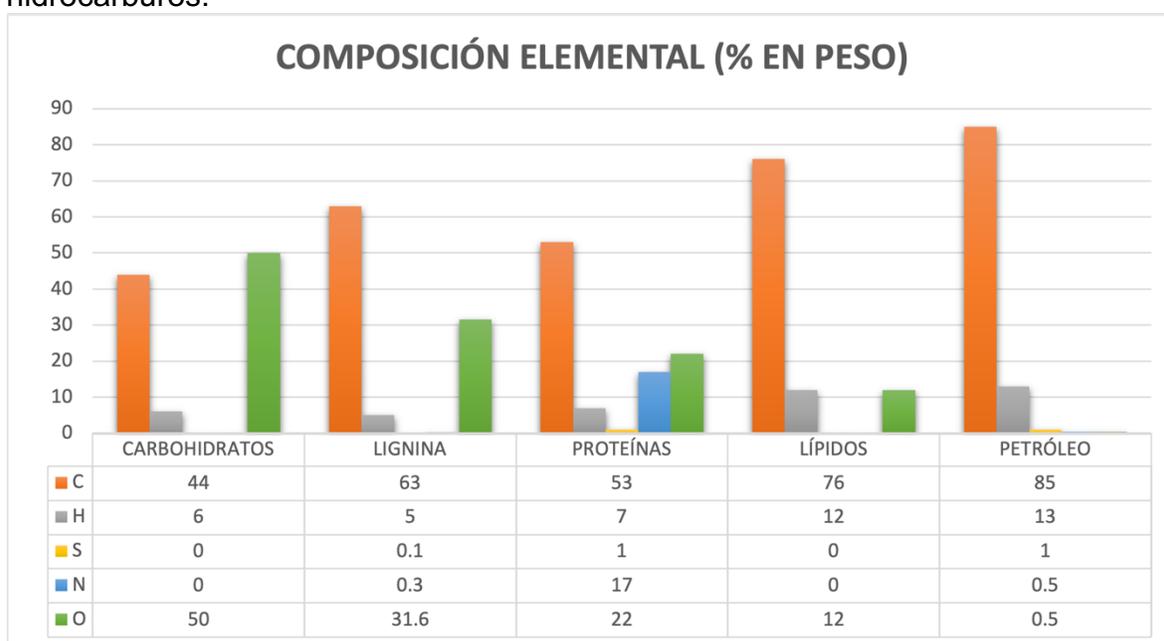
Proteínas: Son polímeros formados a partir del arreglo ordenado de largas cadenas de aminoácidos llamadas polipéptidos con arreglos que son variados, en consecuencia, existen también diversas estructuras proteínicas que cumplen con diferentes funciones biológicas en la naturaleza. Estas pueden actuar como enzimas, como transportadoras, como reguladoras (p.ej., insulina), como sustancias de almacenamiento o bien como proteínas estructurales o de defensa. Están constituidas elementalmente por C, O, H, N y con frecuencia S. Las proteínas representan una cantidad considerable de biomasa en la Tierra y en los organismos llegan a constituir hasta un 50% de su peso en seco (Leeuw y Largeau, 1993, pág. 32).

Lípidos: Comprenden aquellas sustancias sintetizadas bioquímicamente que son insolubles en agua, estas abarcan las sustancias grasas, tal como la grasa animal, aceites vegetales y ceras, como las que se presentan en los recubrimientos superficiales de las hojas. Desde el punto de vista fisiológico tiene una gran capacidad calorífica, por lo que en animales y plantas sirven como almacén de energía, así mismo gracias a su naturaleza anfifílica y anfipática se da la generación de bicapas en presencia del agua, por lo que estructuralmente constituyen una parte fundamental de las membranas celulares, ya que conforme aumenta en tamaño la cadena se da una predominancia de moléculas impares de carbonos con lo que aumenta la fracción apolar de la molécula (Tissot y Welte, 1984, pág. 34).

Lignina: Son polímeros orgánicos no sintetizados por los animales y que se encuentra solamente en las plantas vasculares terrestres, su principal función es estructural en la formación de las paredes celulares, otorgando resistencia e impermeabilidad a la planta.” Las ligninas se distribuyen universalmente en los tejidos leñosos de las gimnospermas y angiospermas. De hecho, las ligninas se encuentran en casi todas las plantas vasculares, incluidas las especies herbáceas y los grupos primitivos como los helechos.” (Isherwood, 1965) (Goodwin y Mercer, 1972) (Ragan, 1984) (Stafford, 1988). “Las ligninas son relativamente resistentes a las degradaciones microbianas, y se ven afectadas por un conjunto más reducido de microorganismos que los otros biopolímeros principales, como los polisacáridos” (Kirk, et al. 1980) (Odier y Rouau, 1985) (William, et al. 1986) (Kirk y Farrel, 1987) (Stafford, 1988). “Debido a su relativamente alta estabilidad química y resistencia a

las degradaciones microbianas, las ligninas pueden sobrevivir a la diagénesis temprana y tienen buenas posibilidades de ser preservadas” (Hatcher, et al. 1982) (Saiz-Jimenez y Leeuw, 1986) (Orem y Hatcher, 1987) (Hatcher y Spiker, 1988). “Está bien documentado que las partes integrales de las macromoléculas de lignina se pueden incorporar a la materia orgánica fósil. Según los estudios de degradación química, se produce una cantidad sustancial de ligninas intactas en algunos kerógenos y carbones que comprenden una gran contribución de plantas superiores” (Mycke y Michaelis, 1986).

En la gráfica 2.1 se muestra la estrecha relación entre la composición generalizada del petróleo con respecto a los compuestos orgánicos sintetizados por los organismos durante su vida, esto deja claro que la procedencia y naturaleza de la materia orgánica son decisivos para la preservación y posterior formación de los hidrocarburos.



Gráfica 2.1 Composición elemental generalizada de los principales biopolímeros y del petróleo (Información tomada de Landes, 1951).

2.3.1 Naturaleza de la materia orgánica

En el depósito de sedimentos y materia orgánica en la cuenca sedimentaria se debe considerar la procedencia de los materiales, ya que no solo llegan lo correspondiente a plantas superiores continentales, sino también, los organismos presentes en los medios oceánicos como el plancton y el bento, que constituyen un aporte importante. De acuerdo con las características bioquímicas del ambiente, los organismos utilizan diferentes elementos y mecanismos para adaptarse al medio, por lo que en la flora se presentan diferencias bioquímicas en su estructura dependiendo de los diferentes medios de los que provengan. Según Tissot y Welte (1984, pág. 219) “En general la materia orgánica depositada en un medio marino o lacustre se deriva de las asociaciones naturales de flora y fauna, y se ha mezclado y homogeneizado por los procesos naturales de sedimentación (en los ríos y

corrientes marinas) y por la actividad microbial. Por otra parte, las cuencas o zonas bajas intracontinentales, que limitan con los continentes, pueden recibir ocasionalmente materia orgánica abundante procedente de plantas terrestres superiores.

2.4 El kérogeno y sus transformaciones

Conforme la sedimentación ocurre en la cuenca sedimentaria, los sedimentos y la materia orgánica contenida en ellos se reacomodan dentro de la secuencia estratigráfica en la cuenca sedimentaria, y alcanzan en una primera etapa profundidades someras, por lo que se producen cambios de presión, temperatura y de circulación del oxígeno disuelto. Las estructuras moleculares de la materia orgánica comienzan cierto proceso de inestabilidad; a profundidades someras, la biomasa microbial de los sedimentos inicia el proceso de degradación temprana de los biopolímeros, liberando sustancias como CO₂ y H₂O, de hecho, en esta fase se puede presentar generación de hidrocarburos gaseosos que corresponden con la creación de gas biogénico (metano). Este proceso corresponde con la diagénesis, y al final de ella, conforme los sedimentos y materia orgánica llegan a mayores profundidades, la fracción suelta de los sedimentos comienzan a reacomodarse y consolidarse, dando origen a una roca sedimentaria de grano fino que en su seno alberga a la sustancia precursora de los hidrocarburos, denominada “**kerógeno**”.

El kerógeno corresponde con la fracción de la materia orgánica insoluble en ácidos bases y solventes orgánicos (el bitumen corresponde con la parte soluble), es el primer resultado obtenido de la degradación de la materia orgánica preexistente, y es la macromolécula que precede a los hidrocarburos como el gas y el aceite, así mismo corresponde con una estructura policondensada que se forma en condiciones moderadas de temperatura y presión de los sedimentos jóvenes y metaestables bajo estas condiciones (Tissot y Welte, 1984, pág. 160).

En la figura 2.2 se ejemplifica de manera esquematizada las proporciones relativas de la materia orgánica diseminada en las rocas generadoras y de sus posteriores transformaciones “el kerógeno es la forma más importante del carbono orgánico en la Tierra. Es 1000 veces más bundante en los yacimientos que el carbón y el petróleo en conjunto, y 50 veces más abundante que el betumen y otros petróleos dispersos en las rocas que no forman yacimientos” (Hunt, 1972).

El kerógeno se ha dividido en sapropélico y húmico, el primero produce aceite bajo la acción del aumento en la temperatura, mientras que el segundo bajo las mismas condiciones produce principalmente gas. El desarrollo de técnicas microscópicas, geoquímicas y paleontológicas han permitido la identificación de los componentes esenciales en la estructura de este policondensado, ejemplo de esto es el reconocimiento de estructuras orgánicas agrupadas, llamados **macerales**. Los macerales corresponden con fragmentos orgánicos diseminados que nos proporcionan información de la naturaleza del material a partir del cual se formó y del grado de evolución/degradación del kerógeno; los principales macerales son:

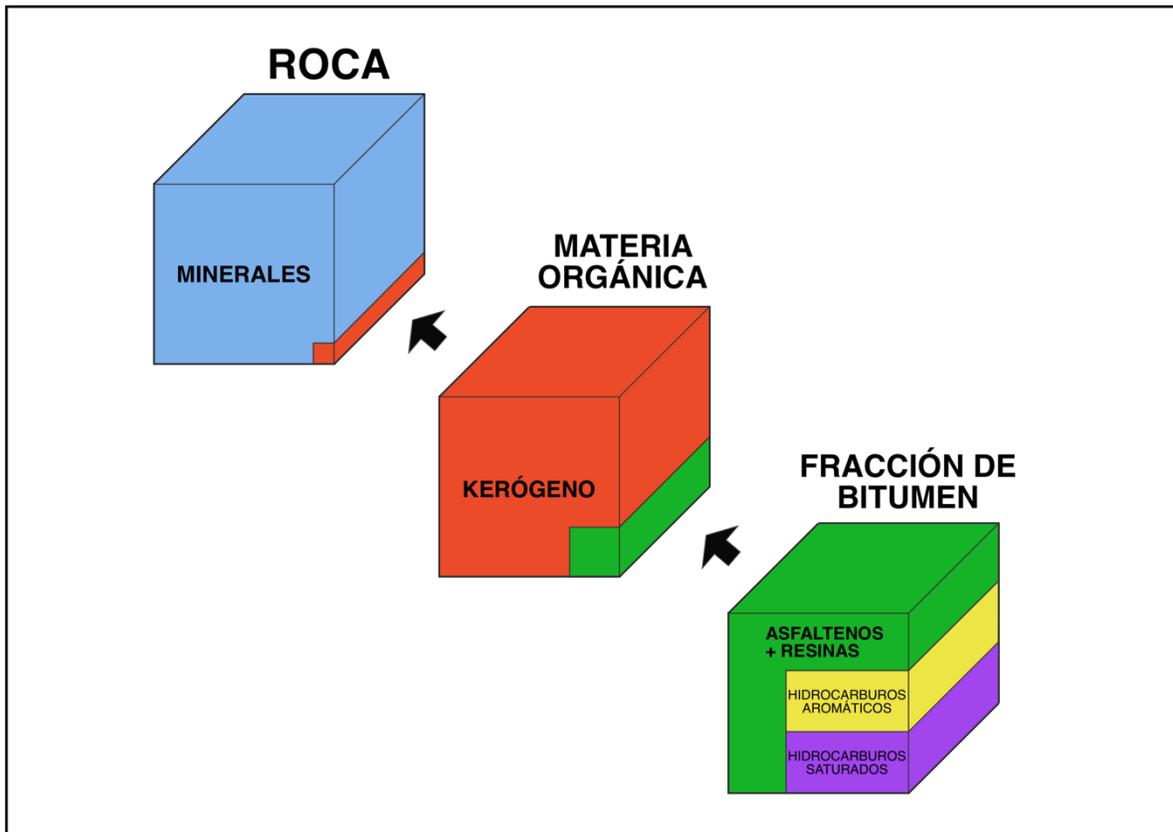


Figura 2.2 Composición de la materia orgánica diseminada en rocas sedimentarias antiguas (Figura modificada de Tissot y Welte, 1984).

Maceral vitrinita: Este maceral tiene una amplia distribución, ya que procede de organismos de diferentes ambientes sedimentarios, por lo que es el maceral con mayor presencia y que forma parte de muchos kerógenos; su origen se asocia a las plantas continentales superiores. “Es el componente principal del carbón y posee buenas características como buena generadora de gas, aunque con limitado potencial para generar petróleo y gas condensado” (Ortuño-Arzate, 2009, pág. 32).

Maceral leptinita: Este maceral se deriva principalmente de los componentes lipídicos del material de algas, después de que ocurre la degradación bacteriana (parcial), alterada por descomposición, condensación y polimerización. Los depósitos ricos en leptinita son típicamente de color oscuro, finamente laminados o sin estructura, y ricos en carbono orgánico total. Comúnmente se forman en lagos y lagunas, la leptinita también es un componente importante en la materia orgánica de los ambientes marinos; es relativamente rica en hidrógeno y, por lo tanto, presenta una alta relación H/C; tiene un bajo contenido de oxígeno y una baja relación O/C. Las rocas fuente ricas en leptinita tienen un potencial muy bueno para la generación de hidrocarburos líquidos (Einsele, 1992, pág. 558).

Maceral exinita: Se deriva principalmente de restos de plantas membranosas relativamente resistentes como esporas, polen, cutícula de la hoja; las resinas y ceras también pertenecen a este grupo. Estas partículas provenientes de plantas

no solo se producen en zonas continentales y se acarrearán a lagos y pantanos para luego formar ciertas variedades de carbón, sino que también se producen en lagos y en el océano (por ejemplo, dinoflagelados y fitoplancton). La exinita tiene un alto contenido de H y por lo tanto también en la relación H/C (pero inferior a la leptinita) y un contenido medio de O y de la relación O/C. Las rocas generadoras de fuentes ricas en exinita tienen un buen potencial para la generación de petróleo, condensado y gas húmedo (Einsele, 1992, pág. 559).

Maceral amorfinita: Este maceral está constituido por toda la materia orgánica de componentes amorfos conservados en la secuencia sedimentaria. Estos materiales incluyen una amplia gama de componentes que pueden tener orígenes primarios y secundarios. La formación y preservación de kerógeno amorfo se considera un proceso complejo que implica la degradación de la materia orgánica bajo una combinación de condiciones aeróbicas y anaeróbicas. Debido a los orígenes complejos de estos materiales, la composición química del material orgánico amorfo varía considerablemente, desde materiales ricos en hidrógeno hasta materiales pobres en ese elemento (Senftle, et al. 1993, pág. 361).

Maceral inertita: Comprende toda la materia orgánica de plantas marinas o terrestres tales como restos de escombros estructurados, predominantemente tejidos leñosos y cuerpos fúngicos, pero también cantidades subordinadas de esporas carbonizadas, algas, cutículas y resinas que han sido sumamente alteradas y en algunos casos, resedimentadas (Senftle, et al. 1993, pág. 361); presenta una alta oxidación y/o niveles altos de carbonización. Exhibe también, un bajo contenido de hidrógeno, y tiene un potencial prácticamente nulo para la generación de petróleo o gas (Einsele, 1992, pág. 359).

Es importante señalar que, en el caso de la vitrinita, dada su gran distribución y propiedades, ha sido utilizado ampliamente como un indicador de madurez térmica, esto se expresa en porcentajes que van de 0 a 0.5% durante la diagénesis, de 0.5 a 2% en la catagénesis y del 2 al 4% en la metagénesis (Teichmüller, 1982).

2.4.1 Los tipos de kerógeno

Mediante el uso de métodos ópticos y estudios físico-químicos se han podido reconocer y clasificar cuatro tipos de kerógeno, cada uno tiene un origen e historia genética particular. Los trabajos en laboratorio han permitido la cuantificación de las relaciones atómicas H/C y C/O que establecieron otra forma de poder identificar cada tipo de kerógeno y su posible potencial en la generación de hidrocarburos; estas relaciones atómicas fueron la pauta de Van Krevelen (1961) para establecer sus diagramas y poder observar mediante ellas el grado y el trayecto en la evolución de este geopolímero.

En la figura 2.3 Se ejemplifica el trabajo de Tissot y Welte (1978) que “mediante el uso de los diagramas desarrollados por Dirk Willen Van Krevelen reconocen tres

tipos de kerógeno sobre la base de su composición elemental y atribuyen un significado genético a su clasificación” (Chilingar, et al. 2005, pág. 118).

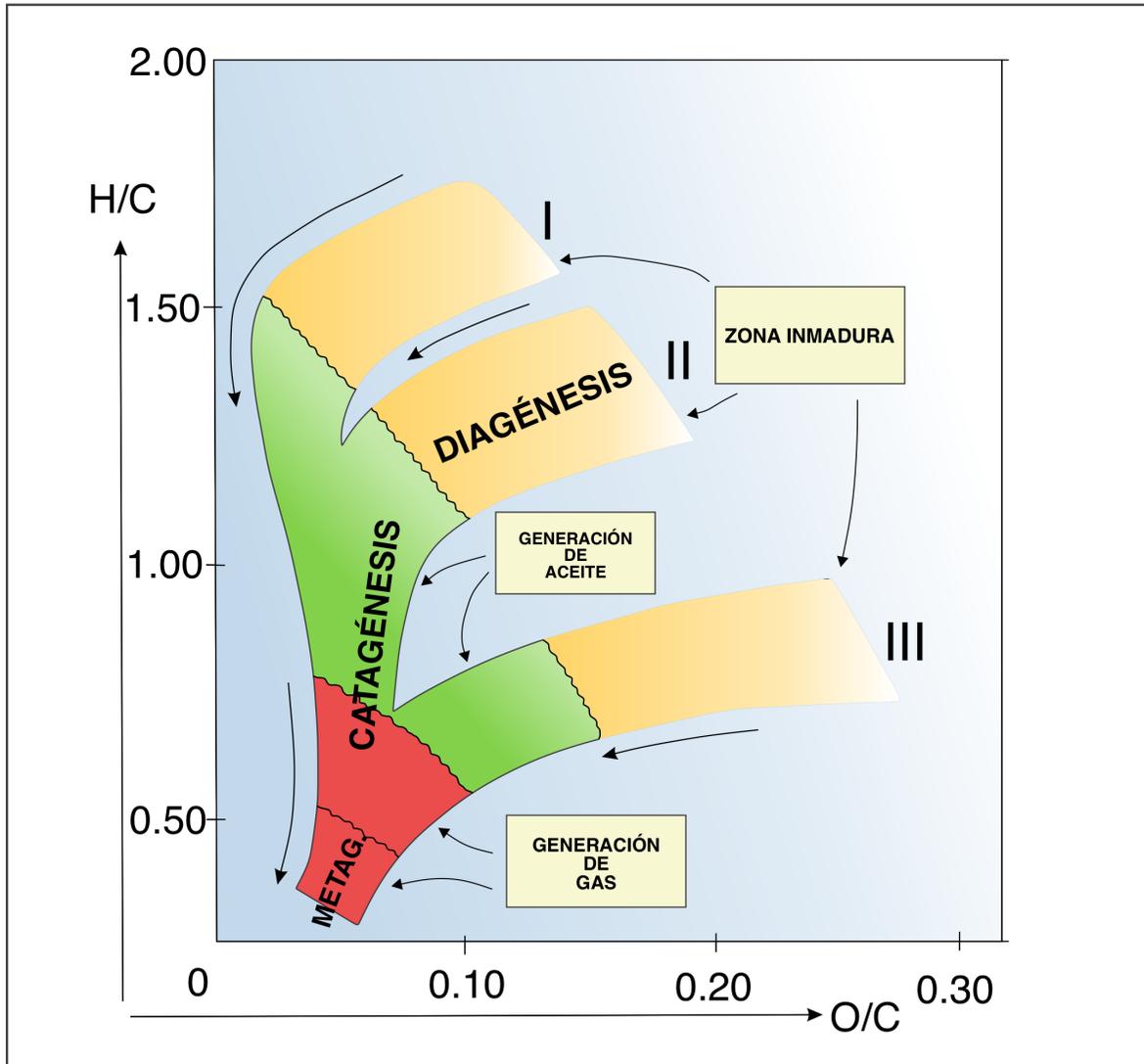


Figura 2.3 Evolución y clasificación de cada uno de los diferentes tipos de kerógeno mediante el diagrama de Van Krevelen, de igual manera se presentan las relaciones atómicas H/C y O/C conforme se transforma el kerógeno (Figura modificada de: Tissot y Welte, 1984).

“Se tiene que tener en cuenta que la composición del kerógeno puede cambiar lateralmente o verticalmente en una roca generadora, así como las facies composicionales cambian, por lo que se deben estudiar diversas muestras representativas” (Hunt, 1995, pág. 179).

Kerógeno tipo I: Este tipo de kerógeno guarda una alta relación atómica H/C, de igual manera posee altas concentración de lípidos como “resultado de la acumulación selectiva de materia algal o bien por la degradación severa de la materia orgánica diferente de los lípidos y las ceras microbiales” (Tissot y Welte,

1984, pág. 151). En las rocas generadoras inmaduras presenta los valores más altos de H; es un tipo de kerógeno de baja ocurrencia, de gran calidad, y bastante prolífico en la generación de aceite. Este tipo de kerógeno es resultado del depósito de materia orgánica en medios lacustres y esporádicamente ambientes marinos.

Kerógeno tipo II: Su ocurrencia está relacionada principalmente con el depósito en cuencas marinas donde se han acumulado mezclas de fitoplancton, zooplancton y microorganismos en condiciones reductoras, a veces, junto con material vegetal derivado de plantas superiores terrestres (Bjorlykke, 2010, pág. 340). Posee relaciones atómicas H/C menores a las presentadas por el tipo I, pero siguen siendo altas. El potencial de generación del tipo II es menor al del tipo I, y es el de mayor presencia en los yacimientos petroleros; su potencial genético está relacionado con la generación de aceite y gas, posee contenido de medio a alto de azufre orgánico. (Tissot y Welte, 1984, pág. 159).

Kerógeno tipo III: El kerógeno tipo III es de carácter húmico, y se deriva de la materia orgánica de las plantas terrestre superiores, como la lignina, los taninos y la celulosa. Este tipo de kerógeno posee relaciones atómicas H/C baja y O/C alta, lo que refleja la composición de la materia vegetal precursora. Al madurar (a través del efecto de la temperatura) este kerógeno produce abundante agua, CO₂ y metano (CH₄). La mayoría de los carbones tienen una composición y estructura similar al kerógeno tipo III. Genera principalmente gas, pero también puede generar reducidos volúmenes de hidrocarburos líquidos (Bjorlykke, 2010, pág. 341).

Kerógeno tipo IV: El kerógeno tipo IV comprende principalmente restos opacos negros en gran parte compuestos del maceral inertinita, con pequeñas cantidades de vitrinita. Con esto se entiende que no tiene potencial de generación de hidrocarburos, tanto para la generación de gas como de aceite, en ocasiones no se considera como un verdadero kerógeno. Se forma a partir de materia orgánica vegetal que ha sido severamente oxidada y/o retrabajada (Killops y Killops, 2005, pág. 139).

2.5 Los procesos de generación de hidrocarburos

El kerógeno presenta a una serie de cambios durante su estado evolutivo conforme aumenta la profundidad y el sepultamiento, particularmente, cuando ocurre un aumento de temperatura que origina un reordenamiento progresivo de sus moléculas. Estos procesos corresponden con la **diagénesis, catagénesis y metagénesis** (Horsfield y Rulkötter, 1994). En la figura 2.4 se muestra un “esquema general de la formación de hidrocarburos como función del sepultamiento de la roca generadora. Las profundidades solamente son indicativas, y corresponden a un promedio en las rocas generadoras del Mesozoico y Paleozoico. Las profundidades reales varían en cada cuenca de acuerdo con las condiciones geológicas particulares: tipo de kerógeno, historia de sepultamiento, gradiente geotérmico.” (Tissot y Welte, 1984, pág. 215).

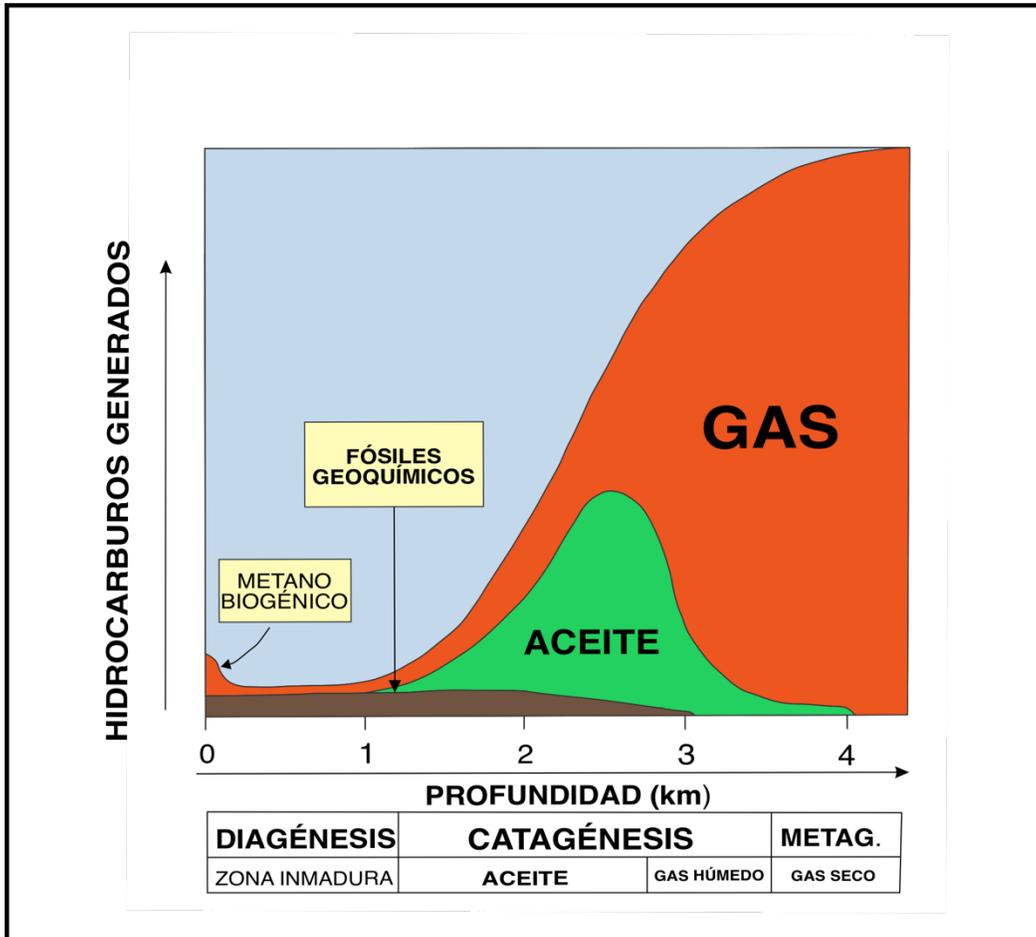


Figura 2.4 Diagrama ilustrativo de los principales productos generados en las diferentes etapas de formación de hidrocarburos (Figura modificada de Tissot y Welte ,1984).

2.5.1 La Diagénesis

Esta etapa comprende lo que ocurre a los sedimentos jóvenes y a la materia orgánica inmadura contenida en ellos, donde la masa microbial contenida en los sedimentos comienza la degradación de los biopolímeros constituyentes de los seres vivos; ocurren en primer lugar reacciones de polimerización y después de insolubilización. En esta fase evolutiva, los sedimentos jóvenes y la materia orgánica se encuentran sometidos a condiciones de presión y temperatura de baja magnitud, de esta manera se alcanzan valores de temperatura que varían en un rango que va desde la temperatura ambiente hasta los 50-70 °C, y niveles de presión litostática entre 0 y 300 bar. Durante esta etapa puede existir la generación de gas biogénico (resultado de la descomposición de la materia en ambientes reductores) y la expulsión de CO₂ y H₂O; al término de esta etapa se logra la consolidación de los sedimentos en una roca sedimentaria de grano fino que contiene al geopolímero precursor de los hidrocarburos: **el kerógeno**. Corresponde con un índice de reflectancia de la vitrinita entre 0.0 y 0.5%.

2.5.2 La catagénesis

Esta segunda etapa de transformación del kerógeno es la más importante, pues en ella se realiza la principal generación de hidrocarburos líquidos, así como importantes cantidades de gas; donde la degradación microbiana es prácticamente nula y el continuo sepultamiento (con espesores mayores a 1.5 km) origina grandes transformaciones, por lo que los cambios de presión y especialmente de temperatura llegan a ser muy importantes, sobre todo porque ocurre la degradación de las moléculas de kerógeno. “La generación de petróleo es, por lo tanto, una consecuencia de la estructura del kerógeno que intenta alcanzar el equilibrio termodinámico a medida que la temperatura y la presión aumentan durante el sepultamiento. Como era de esperar, la cantidad y composición del petróleo generado depende de la cantidad y composición de la materia orgánica incorporada en el kerógeno” (Killops y Killops, 2005, pág. 145). “La principal modificación inorgánica se refiere a la compactación de la roca: el agua continúa siendo expulsada, la porosidad y permeabilidad disminuyen de manera notable; la salinidad normal del agua intersticial aumenta y puede llegar cerca de la saturación” (Tissot y Welte, 1984, pág. 72). En esta fase se alcanzan temperaturas variantes en un rango que va de los 50-70 °C hasta los 150-225 °C (con un pico de generación en los aceites a 100 °C), y niveles de presión que van de los 300 bar a los 1500 bar. Mediante el arreglo progresivo de las moléculas de kerógeno a nuevas condiciones de equilibrio, “el kerógeno llega a producir primeramente petróleo líquido, luego en un momento subsecuente, se obtiene gas húmedo y condensado; tanto el aceite líquido como el gas condensado van acompañados de cantidades considerables de metano” (Tissot y Welte, 1984, pág. 72). Los aceites contienen cantidades variables de gases disueltos y, de manera similar, los gases pueden contener cantidades variables de hidrocarburos disueltos que normalmente serían líquidos. El término condensado (o condensado de gas) se aplica a los hidrocarburos líquidos que se condensan de la fase gaseosa en la superficie durante la recuperación comercial. Se considera que los hidrocarburos gaseosos comprenden compuestos C₁ a C₄ e hidrocarburos líquidos ≥C₅ (Killops y Killops, 2005, pág. 148). Cabe destacar que la generación de hidrocarburos corresponde con un índice en la reflectancia de la vitrinita entre 0.5% y 2%.

2.5.3 La Metagénesis

Es la última etapa en la generación de hidrocarburos, y se lleva a cabo a grandes profundidades, aquí la materia orgánica es sometida a altos niveles de temperatura y presión. En esta fase la materia orgánica remanente de las etapas anteriores se transforma a gas seco (metano) principalmente por el “crackeo” continuo del aceite. Se desarrolla a temperaturas superiores a las de la catagénesis (225 °C) hasta los 315 °C acompañada con una constante generación de gas metano la cual puede continuar ocurriendo a mayores temperaturas. Corresponde con un valor en el índice de la reflectancia de la vitrinita entre 2 y 4%. Después de esta etapa comienza el metamorfismo.

2.5.4 Alteración del petróleo

El petróleo es el resultado de la paulatina degradación termocatalítica del insumo orgánico que previamente ha sido transportado y depositado junto con los sedimentos suaves. Este insumo orgánico, se encuentra constituido por los remanentes de los organismos vivientes de épocas geológicas pasadas (Ortuño-Arzate, 2009), y cuyos restos han sido inequívocamente alterados al experimentar cada una de las fases evolutivas involucradas en la generación de hidrocarburos fósiles: diagénesis, catagénesis y metagénesis. Cada una de estas etapas, se encuentra supeditada por condiciones de presión y especialmente de temperatura, por lo que, termodinámicamente hablando, el petróleo es un producto estable en condiciones geológicas (Tissot y Welte, 1984). De esta manera, resulta obvio el hecho de que, dadas las acentuadas condiciones de presión y temperatura necesarias para su formación, el petróleo se encuentra en un lento proceso de inestabilidad desde que es generado y expulsado de la roca generadora (migración secundaria), por lo que el gas y aceite pueden cambiar fuertemente su composición química. El petróleo puede ser alterado por una serie de factores que pueden tener un efecto importante, inclusive, desde el momento de depósito de los sedimentos suaves junto con la materia orgánica. Existen distintos tipos de alteraciones, y cada uno varía de otro, ya sea por el mecanismo de acción o bien por el dominio en el que tienen efecto. La alteración del petróleo puede ocurrir debido a la biodegradación, alteración térmica, desasfaltado, lavado con agua, o bien, por segregación gravitacional (Hunt, 1995). En el presente texto, nos remitiremos a comentar sobre las alteraciones ocasionadas por la presencia de masas de microorganismos existentes en nuestro sistema de estudio.

2.5.4.1 Degradación bioquímica

Durante las etapas tempranas de la formación de hidrocarburos, el proceso de depósito de los sedimentos recientes conlleva el transporte no solamente de la materia orgánica precursora de los energéticos fósiles, sino, que también se encuentra acompañado por la incorporación de otros componentes tales como minerales, agua intersticial y microorganismos. Estos componentes, durante su paso por las distintas fases evolutivas de la formación de hidrocarburos, tendrán distintos efectos sobre las propiedades fisicoquímicas de la materia orgánica, y también sobre las de la matriz mineral que la alberga. Los microorganismos son abundantes en los suelos, subáereos, agua y sedimentos depositados bajo aguas moderadamente profundas (Tissot y Welte, 1984). Como cualquier otro tipo de organismo vivo, buscan satisfacer sus necesidades metabólicas, sin embargo, dado que el nivel de oxígeno disuelto se vuelve limitado conforme nos alejamos de la zona fótica, los microorganismos logran a través de la degradación de la materia orgánica disponible (principalmente compuestos de carbón), obtener la energía necesaria para la síntesis de sus constituyentes celulares, no hay que olvidar, que el petróleo es un compuesto orgánico con un alto nivel energético. Conforme se incrementa la profundidad de soterramiento, existen cada vez menos microorganismos presentes, esto, debido a las acentuadas condiciones imperantes

en el subsuelo; Connan (1984), en un estudio acerca de la degradación de aceites en yacimientos, determina 88 °C como la temperatura máxima conocida para un aceite degradado, y establece una relación inversa entre el aumento de temperatura en el yacimiento y el decremento en el nivel de degradación bioquímica del aceite (Hunt, 1995). Los yacimientos que se sitúan a grandes profundidades poseen niveles altos de temperatura, por lo que podemos decir que de alguna forma han sido “esterilizados” térmicamente, y por lo regular, permanecerán de esa manera, aunque sean expuestos a valores más pequeños de temperatura, ya que es difícil reintroducir nuevas bacterias (Bjorlykke, 2010).

La degradación microbiana ocurre en todo el rango del petróleo, desde el gas hasta el residuo. Este proceso, de ser muy intenso o prevalecer un largo tiempo de acción puede formar gas seco constituido principalmente por metano (gas biogénico) (Hunt, 1995). La naturaleza de la degradación bioquímica de la materia orgánica suele tener dos vertientes principales, aquella, en que los procesos son llevados a cabo en las zonas más cercanas a la superficie en la interfase agua-sedimento, y por lo tanto las condiciones aeróbicas rigen los procesos bioquímicos celulares; consecuentemente la respiración constituye la principal reacción bioquímica de degradación de la materia orgánica. Y aquellos llevados a mayores profundidades, en que las condiciones anaeróbicas están establecidas, y por lo tanto los microorganismos con un metabolismo fermentativo, condicionan los procesos oxidativos de degradación de la materia orgánica.

En el primer caso, a través de la respiración, los microorganismos aeróbicos oxidan la materia orgánica presente al hacer uso del oxígeno molecular disponible, logrando sintetizar bióxido de carbono y agua. La intensidad y duración de este proceso puede continuar hasta que la materia orgánica sea destruida, y posea un potencial de generación prácticamente nulo, además, el proceso se ve potenciado cuanto mayor sea la granulometría de los sedimentos que la contienen. De manera inversa, conforme las granulometrías finas se hacen más presentes, comienzan a condicionar el medio, es decir, gracias a la circulación restringida lograda a través de los tamaños finos de sedimento, comienzan a establecerse las condiciones anaeróbicas. De esta manera la fermentación sustituye a la respiración como la principal ruta metabólica para los microorganismos presentes, degradando aún más, la materia orgánica ya parcialmente oxidada. Los bajos niveles de oxígeno disuelto en el agua, propician la presencia de bacterias reductoras, las cuales hacen uso de formas oxidadas de hierro y azufre para obtener el oxígeno que necesitan. Minerales con formas de hierro trivalente (férrico) como la hematita, también pueden contribuir con el proceso de biodegradación y oxidación, cuando el hierro férrico es reducido a ferroso (Bjorlykke, 2010). Por lo regular, los procesos de degradación bioquímica disminuyen el pH del medio.

En los microorganismos, existe una tendencia natural a degradar en primera instancia a los compuestos de menor peso molecular; se ha observado que la degradación bioquímica de los hidrocarburos ocurre de manera más rápida en los compuestos con un número de átomos de carbono menor a 20 (Bjorlykke, 2010). Lo cual, naturalmente favorece la existencia de un aumento relativo respecto a los

compuestos de mayor peso, y se traduce en un incremento en la densidad del residuo sin consumir, por concentración más que por adición (Hunt, 1995). Cuando las moléculas poseen el mismo número de carbonos, existe la siguiente tendencia de consumo por parte de los microorganismos: las n-parafinas se descomponen primero, luego las isoparafinas, naftenos, y aromáticos. Los isoprenoides, esteranos, y triterpanos muestran la mayor resistencia a la degradación bioquímica (Bjorlykke, 2010). Una de las principales dificultades que presupone el proceso de degradación bioquímica de la materia, se encuentra relacionado con la depreciación en la calidad del petróleo y el aumento relativo en la densidad de los compuestos degradados, ya que, durante la fase de producción, la baja viscosidad obtenida, dificulta su extracción. Por lo que, para poder extraerlos, es necesario el uso de métodos de recuperación mejorada, tales como la recuperación térmica (inyección de vapor), para disminuir la viscosidad del petróleo, y aumentar su tasa de flujo (Bjorlykke, 2010).

Capítulo III – Termodinámica y generación de hidrocarburos

3.1 Cinética del kerógeno.

El insumo orgánico contenido en los sedimentos de grano fino es el responsable de la generación de hidrocarburos, lo que está relacionado con el ciclo de vida de los organismos que han existido durante la historia geológica pasada. Este material orgánico, de acuerdo con su procedencia, guarda distintas relaciones de concentración de los distintos tipos de macromoléculas que constituyen a los **biopolímeros**. Un ejemplo de cómo funciona esto en la naturaleza, se reflejó en la necesidad de incorporación de lignina y celulosa en las estructuras de las plantas terrestres superiores, que corresponde a macromoléculas que otorgan soporte y resistencia a la estructura molecular de la planta, y que a su vez están ausentes en otros tipos de flora. La degradación subsecuente produce, principalmente, hidrocarburos ligeros (particularmente metano, por desintegración de las cadenas cortas) y una cantidad subordinada de aceite, dependiendo de la mezcla de otros tipos de materia orgánica, planctónica o microbial (Tissot y Welte, 1984). Al mismo tiempo, los biopolímeros conservan distintas relaciones isotópicas de los elementos constituyentes de la materia orgánica (C, H, O, N y S) (ver gráfica 2.1). Esto significa una variación en la cantidad/presencia de cada elemento, por tipo de kerógeno. La presencia y concentración de estos elementos es determinante en el comportamiento y productos resultantes de las distintas reacciones que surgen de los procesos de evolución de la materia orgánica, la cual, durante su trayecto por el subsuelo, llega a ser sometida a nuevas condiciones de presión y temperatura, lo que ocasiona que dentro de la roca generadora se experimenten condiciones de inestabilidad; esto es reflejado en los procesos de degradación de la materia orgánica contenida en ella.

Pertinentemente, el análisis de las reacciones implicadas en la transformación del kerógeno, permite determinar el inicio de la ocurrencia de generación de los hidrocarburos. Definir este evento, es elemental para la caracterización del concepto de momento crítico, propio para cada sistema petrolero. El concepto de momento crítico es particularmente importante, ya que es una expresión que refleja la relación sincrónica existente, entre la formación de estructuras, trampas estratigráficas y fallas, que puedan actuar como vías de migración y afectar el estado de preservación del recurso en el yacimiento (Magoon y Dow, 1994 pág. 11) (Hunt, 1995, pág. 593). El estudio de la velocidad de estas reacciones es objeto de la cinética química, y está basado en la rapidez con la que se produce una reacción química, desde el sustrato hasta el producto. Esto se logra siguiendo el cambio en la concentración del sustrato y/o producto (Lewis, 1993).

Sin embargo, esto no ha sido una tarea sencilla, y fue necesaria la titánica labor de varios científicos para llegar a este punto de entendimiento, principalmente durante la segunda mitad del siglo XIX. La comprensión de las relaciones isotópicas entre el oxígeno, hidrógeno y carbono sirvieron de pauta para la construcción por parte de Dirk Willen Van Krevelen (1961) del diagrama que lleva su nombre, y a partir del

cual posteriormente Tissot y Welte (1978) identifican tres tipos de kerógeno (actualmente se reconocen cuatro), que gozan distintos niveles de potencial genético.

El **potencial genético** de una formación dada representa la cantidad de petróleo (aceite y gas) que el kerógeno es capaz de generar si se somete a una temperatura adecuada durante un suficiente intervalo de tiempo. Este potencial depende de la naturaleza y abundancia del kerógeno (Tissot y Welte, 1984, pág. 218). Como se explicará posteriormente, el contenido de azufre orgánico presente en los geopolímeros, también juega un papel muy importante, pues la sola presencia del azufre en otros compuestos, logra modificar los requerimientos energéticos de los enlaces, y afecta la velocidad con la que reaccionan los compuestos heteroatómicos (Horsfield y Rulkötter, 1994 pág. 193). Además, el azufre es el responsable de la formación de varios compuestos que se encuentran inmersos en el sistema petrolero, y que son de menor o nula importancia para la industria petrolera, muchos de ellos suponen un verdadero reto para el aprovechamiento de los recursos energéticos fósiles.

En la figura 3.1 se esquematiza las variaciones en el producto final, resultado de la genética heredada en el suministro orgánico contenido en las rocas generadoras. El nivel de potencial genético de cada tipo de kerógeno, se encuentra inherentemente relacionado con su naturaleza (tipo I, II, III, y IV) y grado de abundancia. Como se sabe, el insumo de kerógeno como precursor del petróleo, puede resultar de la combinación de varios tipos de kerógeno, por lo que, p.ej. el kerógeno tipo III (dominantemente de productos gaseosos), de contener concentraciones significativas de materia orgánica planctónica, bentónica o microbial, también podrá generar cantidades subordinadas de aceite y/o gas húmedo. Es preciso tener en cuenta que cualquier materia orgánica, de alcanzar ciertos niveles de profundidad durante lapsos extensos podrá generar gas (Tissot y Welte, 1984).

Los logros obtenidos anteriormente por Van Krevelen fueron significativos para reconocer y definir la procedencia de los distintos tipos de kerógeno, no obstante, fueron los estudios realizados por M. Teichmüller en su trabajo titulado **-Estudios de coalización y su utilidad (1958²)-** los que relacionaron los niveles de reflectancia en la vitrinita con el momento de ocurrencia de aceite. Este trabajo es uno de los métodos pioneros en la determinación de la ventana de generación de hidrocarburos líquidos, y que comprende un método óptico utilizado hasta la fecha. Sin embargo, el método de Teichmüller no permitía la cuantificación en la generación de estos. Tissot en 1969 mediante el análisis de la cinética en las reacciones de degradación del kerógeno busca aplicar el rigor matemático para desarrollar un método que permitiera conocer el nivel de rendimiento del kerógeno en una roca generadora (Tissot y Welte, 1984) (Tissot et al., 1987). No obstante, el método no encontró una recepción tan amplia y tendía a ser complicado. Posteriormente con base en los trabajos de Teichmüller y Tissot, N.V., Lopatin

² Título original: **Inkohlung Untersuchungen und ihre Nutzenwendung (1958)**

desarrolla un método más asequible que el de Tissot, con el que calcula la madurez térmica del kerógeno en los sedimentos, como función del tiempo y la temperatura. N.V., Lopatin haciendo uso de diagramas de historia de sepultamiento de rocas generadoras e isotermas en intervalos de 10 °C, determinó la exposición térmica de la roca generadora en cada intervalo definido de tiempo-temperatura, y los sumó para obtener la exposición total a las diferentes temperaturas desde el momento en que la roca generadora se depositó originalmente. Esta suma la nombró índice de tiempo-temperatura (**TTI_{LOP}**) de madurez. Trabajos posteriores descubrieron que las velocidades de reacción no se duplican para cada aumento de temperatura de 10 °C como se aceptaba en el modelo de Lopatin / Waples (Waples, 1980), sino más bien, esto se cumple para un aumento entre 3-5 °C (Sweeney, et al., 1987) (Tissot et al., 1987). Por lo tanto, el uso de **TTI_{LOP}** suponía un nivel de error, ya que el método de Lopatin en relación con la **ecuación de Arrhenius** (ver recuadro 3.1), tendía a subestimar la madurez térmica en cuencas con tasas de calentamiento significativamente superiores a 1 °C / M.a. y sobreestimar la madurez con tasas de calentamiento significativamente inferiores a 1 °C / M.a. (Wood, 1988). Este método subestimaba la madurez térmica de los kerógenos de reacción rápida (Hunt, 1995, pág. 144).

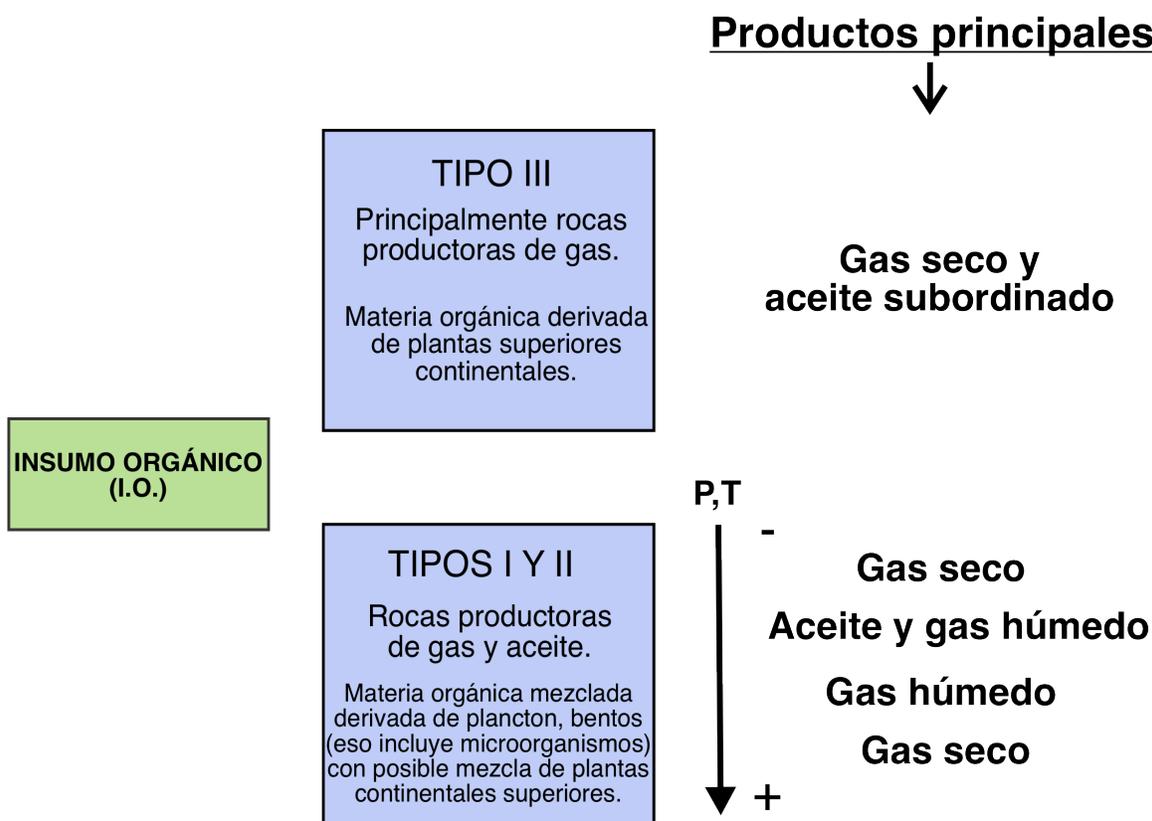


Figura 3.1 Materia orgánica generadora de hidrocarburos y sus productos finales (Figura modificada de Tissot y Welte, 1984).

Tomando en consideración las observaciones anteriores y llegada la posteridad, se publicaron una serie de trabajos que ofrecieron mayores niveles de precisión y de certidumbre en los resultados de su aplicación. Entre los estudios más importantes, se encuentran los trabajos de David A. Wood (1988), y John M. Hunt et al. (1991). En el trabajo de Wood; ***Relationships Between Thermal Maturity Indices Calculated Using Equation and Lopatin Method: Implications for Petroleum Exploration***, tal como su nombre lo sugiere, se obtuvo la derivación del TTI a partir de la ecuación de Arrhenius (TTI_{ARR}). Wood afirmaba que su derivación corresponde con una solución analítica aproximada de la integral de la ecuación de Arrhenius, y tiene un error de menos del 1% a temperaturas inferiores a 300 °C, y valores de E superiores a 50 kJ/mol. La expresión de Wood considera una velocidad de calentamiento lineal dentro de cada intervalo de 10 °C (Hunt, 1995, pág. 150). Actualmente se ha podido demostrar empíricamente, que los modelos cinéticos basados en reacciones de primer orden y con constantes de velocidad que siguen la ecuación de Arrhenius, pueden describir satisfactoriamente la formación de petróleo y gas a partir del kerógeno presente en los sedimentos (Rullkötter, 1993, pág. 386).

En todos los tipos de kerógeno el periodo que mejor describe la generación de hidrocarburos líquidos está caracterizado como catagénesis, sin embargo, el inicio en la generación, así como el pico de producción pueden variar de un kerógeno a otro, como resultado de la variación en su composición original, el potencial genético, y el grado de madurez que haya alcanzado el kerógeno en función de las condiciones de presión y temperatura a las que es sometida la roca generadora, por lo que una secuencia sedimentaria generadora en una cuenca puede estar produciendo principalmente aceite, mientras que otra tiene una producción principal de gas, aún si tuvieran el mismo tipo de kerógeno. Es importante mencionar que la generación de gas se da en todo el intervalo de producción, aunque en las etapas de diagénesis y catagénesis ocurra de forma subordinada.

Como se ha dejado entrever anteriormente, el potencial genético del kerógeno se encuentra íntimamente relacionado con la velocidad de las reacciones de degradación propias de su naturaleza y abundancia. Es decir, conforme existan diversos ambientes sedimentarios, existirán variaciones composicionales, que son herencia de los diversos orígenes y de las cantidades aportadas en el insumo orgánico; las variaciones composicionales son a su vez, variaciones elementales, por lo tanto, conforme tengamos esas variaciones elementales, tendremos variaciones en los requerimientos energéticos para la ruptura de los enlaces; así, cuando tengamos variaciones en los valores de energía de activación de los enlaces, tendremos variaciones en las magnitudes de la velocidad de reacción de los procesos de degradación de la materia orgánica, ergo, el ambiente sedimentario, que a su vez es representado en la matriz mineral de la roca generadora y el insumo orgánico precursor del petróleo contenida en ella, es en gran medida responsable del comportamiento de la cinética de reacción del conjunto de valores "E" que generalmente se encuentran en un rango entre 50 y 60 kcal/mol (de acuerdo a la temperatura que se haya alcanzado) y que representan a una secuencia generadora de hidrocarburos. Esto es importante, ya que ha sido útil para comprender y

caracterizar el comportamiento de los distintos casos de estudio alrededor del mundo. Por lo tanto, es importante tener en cuenta que el kerógeno es una macromolécula formada por núcleos policondensados, la cual, conforme la profundidad de sepultamiento y la temperatura aumentan, sus enlaces llegan a romperse de manera sucesiva, y, casi siempre, en el orden de energía de ruptura creciente. Los productos generados primeramente son los compuestos heteroatómicos pesados, bióxido de carbono y agua; luego, las moléculas progresivamente más pequeñas, y, finalmente, los hidrocarburos (Tissot y Welte, 1984). Claramente, con todas las heterogeneidades presentes en las distintas facies de una formación, no es posible suponer que un solo conjunto de parámetros cinéticos pueda describir todo el proceso de formación de los hidrocarburos (Hunt, 1995).

Recuadro 3.1 - ECUACIÓN DE ARRHENIUS

$$k = A \cdot \exp(-E / RT)$$

k: Constante cinética (**1/M.a.**): Como una función de la temperatura.

A: Factor de frecuencia (preexponencial); Indica la frecuencia de las colisiones entre las moléculas del reactivo (**1/M.a.**).

E: Energía de activación: Nivel de energía mínimo necesario para que los reactivos se transformen en productos (**kcal/mol**).

R: Constante de los gases ideales (**8.3143 J·K⁻¹·mol⁻¹**).

T: Temperatura absoluta en grados Kelvin (**°C + 273**).

No obstante, es requerido tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- En condiciones geológicas, la temperatura es una función de la historia de sepultamiento que sufre la materia orgánica dentro de la roca generadora.
- Los parámetros cinéticos E y A, se obtienen experimentalmente, grosso modo, al exponer a diferentes temperaturas la roca generadora junto con el insumo orgánico en su interior, y de esa manera medir su rendimiento en la generación de hidrocarburos.
- Con respecto a E, es necesario considerar todas las energías de activación, desde algunas kcal/mol, correspondientes a las rupturas de los enlaces débiles, tal como la absorción, hasta cerca de 80 kcal/mol, correspondientes a la ruptura de los enlaces carbono-carbono (Tissot y Welte, 1984). Las técnicas más utilizadas para esto son el sistema abierto, **Rock-Eval**, y el sistema cerrado como p.ej., la **Pirolisis hidratada** (Hunt, 1995, pág. 144).

Como se ha mencionado previamente, otro de los trabajos más remarcables, corresponde con el de John M. Hunt et al., quien, en 1991, mediante la publicación del artículo: ***Modeling Oil Generation with Time-Temperature Index Graphs Based on the Arrhenius Equation*** y posteriormente en su libro ***Petroleum, Geology and Geochemistry (1995)***, plasma la exposición y aplicación de un método junto con una serie de gráficas, para la obtención del TTI_{ARR} de una manera más amable al lector. El método basa su desarrollo en el análisis de los parámetros cinéticos de diversas muestras de rocas generadoras, cada cual, relacionada a los diferentes tipos de kerógeno por estudiar. Los valores de los parámetros cinéticos (los cuales son obtenidos en laboratorio), serán vitales en el uso de las ecuaciones y la aplicación de las gráficas ofrecidas. Uno de los puntos desarrollados más importantes de este método, es la determinación de clases dentro de un mismo tipo de kerógeno; estas clases son definidas por su velocidad de reacción, y al mismo tiempo, se encuentran relacionadas con la cantidad de azufre presente en la muestra. Asociadas a dichas clases, se ofrecen una serie de gráficas para la obtención del ΣTTI_{ARR} . La exposición del método gráfico por parte de Hunt, implicó la creación de un método práctico y asequible, para poder definir el pico de generación de los hidrocarburos teniendo en consideración los distintos conjuntos de parámetros cinéticos del kerógeno. A continuación, se definirá con mayor detalle las singularidades en las que se basa el método.

3.1.1 Particularidades de los parámetros cinéticos de los tipos de kerógeno, y uso del método gráfico.

El uso del método gráfico en la determinación del momento de generación de hidrocarburos, involucra conocer la historia de sepultamiento de la roca generadora estudiada, ya que su uso es indispensable para definir el tiempo de exposición del kerógeno a las distintas temperaturas. Una roca generadora sometida a un sepultamiento rápido, en una cuenca con un alto gradiente geotérmico, tendrá un nivel diferente de maduración, de aquella sepultada lentamente en una cuenca con bajo gradiente geotérmico, por lo que las características geológicas regionales son consustanciales con el producto final. Al igual que en el método de Lopatin, los valores de TTI_{ARR} son definidos para cada isoterma de 10 °C a las que posiblemente la roca generadora ha sido expuesta durante su historia de sepultamiento. Al final de la historia geológica de la roca generadora, se obtiene un conjunto de valores de TTI_{ARR} , que al sumarlos dan el valor absoluto de TTI_{ARR} equivalente a la exposición total de la roca, o bien ΣTTI_{ARR} . Tal y como se muestra en la figura 3.2 este efecto acumulativo que es obtenido a partir de las distintas gráficas propuestas por Hunt, está relacionado con un rango de valores por lo más definidos, que van desde un valor $\Sigma TTI_{ARR}=1$ (equiparable con el inicio de la generación de hidrocarburos), hasta, $\Sigma TTI_{ARR}=460$ (equiparable con una generación de hidrocarburos del 100%); estos valores se relacionan con porcentajes ($x\%$) de la generación de hidrocarburos mediante la expresión abajo escrita (independientemente de los valores de E y A obtenidos) (ver recuadro 3.2). Este mismo rango ($\Sigma TTI_{ARR}= 1 - 460$) también puede representar el porcentaje de aceite crackeado a gas, si los valores son obtenidos a partir de dicha gráfica (Hunt, 1995).

Recuadro 3.2

$$x\% = [1 - \exp(-\Sigma TTI_{ARR}/100)] * 100$$

La expresión anterior nos sirve para relacionar los diferentes valores del ΣTTI_{ARR} obtenidos mediante las gráficas con porcentajes de generación de aceite y gas.

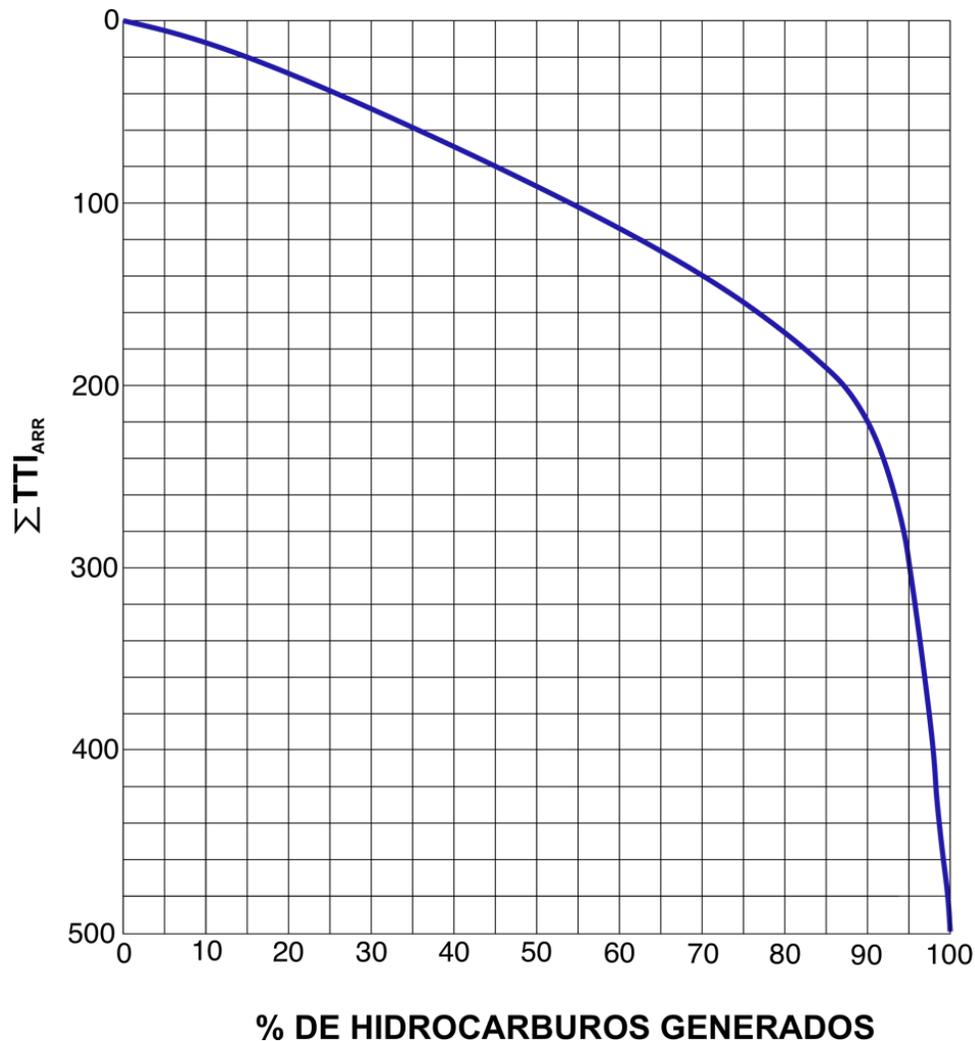


Figura 3.2 ΣTTI_{ARR} vs % Rendimiento de hidrocarburos (Figura modificada de Hunt, 1995).

La generación de hidrocarburos es un proceso que implica de manera muy importante la destrucción térmica de moléculas más grandes en otras más pequeñas. Conforme evoluciona el proceso de generación, las distribuciones moleculares heredadas del insumo orgánico se irán eliminando por la formación de las distribuciones moleculares de los hidrocarburos generados, esto es resultado de la escisión termocatalítica aleatoria de los enlaces carbono-carbono (Rullkötter, 1993, pág. 381).

La presencia de azufre llega a ser tan relevante, que se ha podido establecer una relación inversa, entre el aumento de la cantidad de azufre y la disminución en los valores requeridos por las energías de activación de las distintas clases de kerógeno; esta última observación se ha podido apreciar con mayor obviedad, en los kerógenos clase II's, y ha fungido como pauta para la clasificación de los kerógenos de reacción rápida (Santamaría et al., 1998). Desde el inicio del proceso de diagénesis, se promueve la ruptura de enlaces entre los átomos, lo que resulta en la disminución de la relación isotópica O/C, causada por la liberación de oxígeno, y que es llevada a cabo mediante la expulsión de CO₂ y H₂O. En esta etapa, prevalece fuertemente la actividad microbiana, y los biopolímeros presentes en el sedimento joven tienden a agotarse, debido a que han sido paulatinamente degradados por los microorganismos para su nutrición. Sin embargo, el azufre presente no es asimilado por los microorganismos, pues no es un constituyente importante en los organismos vivientes y no llega a ser incluido en las células de las bacterias. Al aumentar la profundidad en los sedimentos, las condiciones anaeróbicas se acentúan, y para poder obtener energía, las bacterias existentes presentan otros mecanismos, tal como lo es la obtención de oxígeno mediante la reducción de SO₄ a S²⁻, a este tipo de microorganismos se les conoce como **bacterias sulfato reductoras**. Dado el nuevo estado de oxidación del azufre, tiene la posibilidad de combinarse con hidrógeno para formar ácido sulfhídrico, de existir una suficiente cantidad de hierro, podrá formar algún tipo de sulfuro tal como la pirita, o bien, permanecer en su estado como azufre libre. Así mismo, cuando existen altos niveles de azufre libre, o de ácido sulfhídrico en el agua intersticial de los sedimentos, el azufre contenido con probabilidad será recombinado con la materia orgánica residual; de continuar el soterramiento de la secuencia, dará como resultado, kerógenos de reacción rápida, y posteriormente, producirá petróleo enriquecido en azufre y gas amargo durante la catagénesis (Tissot y Welte, 1984). Sin duda son muchas las consideraciones a tomar en cuenta, y dado que existen diferencias sustanciales entre los rangos de energía de activación de cada tipo de kerógeno, es necesario definir un conjunto separado de cinética de Arrhenius para cada uno de estos tres tipos principales de kerógeno (Tissot y Espitalie, 1975).

En el uso de las gráficas que se obtienen a partir del TTI_{ARR} , los distintos tipos de kerógeno se trabajan como grupos, es decir para el kerógeno tipo I y II, Hunt, establece clases de acuerdo con sus tasas de activación, en este caso se trabaja ambos tipos (I y II), con subclases que van de la A (el más rápido) hasta la C o D (el más lento) (Hunt, 1995). En los kerógeno tipo I, las subclases (IA, IB, IC) representan grandes diferencias cinéticas entre ellas. En general el kerógeno tipo I sea IA, IB, IC, reacciona de manera más lenta comparado con todos los tipos II, y el tipo III es más lento que la clase media del tipo I (Hunt, 1995).

En las figuras 3.3 y 3.4, se ofrecen las gráficas para la obtención de ΣTTI_{ARR} , correspondientes a las clases de kerógeno IIA y ID. Como se permite observar en las gráficas, se sitúa una diferencia de aproximadamente 60 °C de temperatura, entre el inicio de las ventanas generación de ambas clases. Esta clase de diferencias son muy relevantes para el método, pues, ejemplifican de forma evidente, las grandes diferencias existentes, inclusive, en las distintas clases de un

mismo tipo de kerógeno, por lo que la construcción de una gráfica por clase de kerógeno queda justificada. En las diversas graficas mostradas, en el eje de las abscisas están representados los valores de ΣTTI_{ARR} determinados para la roca generadora. En el eje de las ordenadas, se representan los intervalos de tiempo de exposición de la roca madre a las distintas temperaturas, y mediante el uso de líneas diagonales en isotermas de 10 °C de diferencia entre cada una de ellas, quedan representadas las temperaturas de exposición a las que son sometidas las rocas generadoras. Los valores de ΣTTI_{ARR} obtenidos, son resultado de la proyección sobre el eje de las abscisas de la intersección entre los valores de tiempo y de temperatura de exposición (ambas expresiones de la historia geológica de la roca generadora). La conservación de la materia orgánica precursora de hidrocarburos se verá beneficiada por los ambientes de depósito que posean circulación restringida, con lo que el oxígeno libre después de un intervalo de tiempo se llega a agotar. En condiciones anóxicas, las bacterias reductoras de sulfato que se han hecho presentes hacen uso del azufre disponible. Como se ha sugerido antes, el azufre en la mayoría de los casos tiene su origen en el momento de depósito, al encontrarse inmerso en las condiciones ambientales (Tissot y Welte, 1984). Un aspecto importante, recae en el hecho de que generalmente, los ambientes sedimentarios de naturaleza clástica encierran cantidades significativas de hierro, que puede ser recombinado junto con la forma reducida del azufre (S^2), y formar sulfuros de hierro, tales como hidrotroilita y troilita, y finalmente permanecer en una forma más estable como pirita sedimentaria. (Lewis, 1993). En ambientes sedimentarios marinos, los lodos carbonatados que conforman las rocas generadoras presentan un comportamiento opuesto, es decir, al continuar el proceso de diagénesis, y en ausencia de hierro con el cual formar sulfuros, el azufre mantiene su condición libre, y logra ser recombinado junto con el remanente orgánico en la roca generadora. La fuerte presencia de azufre en las distintas clases del kerógeno tipo II, conforma la principal explicación de las singularidades existentes en los parámetros cinéticos de las reacciones de degradación de dicho grupo. En general, existe una relación intrínseca, entre la naturaleza de la matriz sedimentaria de la roca generadora, la cantidad de azufre presente en los distintos tipos de kerógeno, y a su vez, con el comportamiento cinemático de las reacciones de degradación del kerógeno albergado en la roca madre. La variación en las altas concentraciones de azufre en el grupo del kerógeno tipo II, hace posible que existan variaciones muy grandes en los intervalos de tiempo y temperatura del momento de generación de hidrocarburos (Lewan, 1985). Los kerógenos de tipo III reaccionan más lentamente que los de tipo II y algunos de los tipos I's. Esto significa que a medida que el kerógeno tipo III cambia de petróleo a condensado y la generación de gas, el petróleo previamente formado ya está comenzando a crackearse (Hunt, 1995).

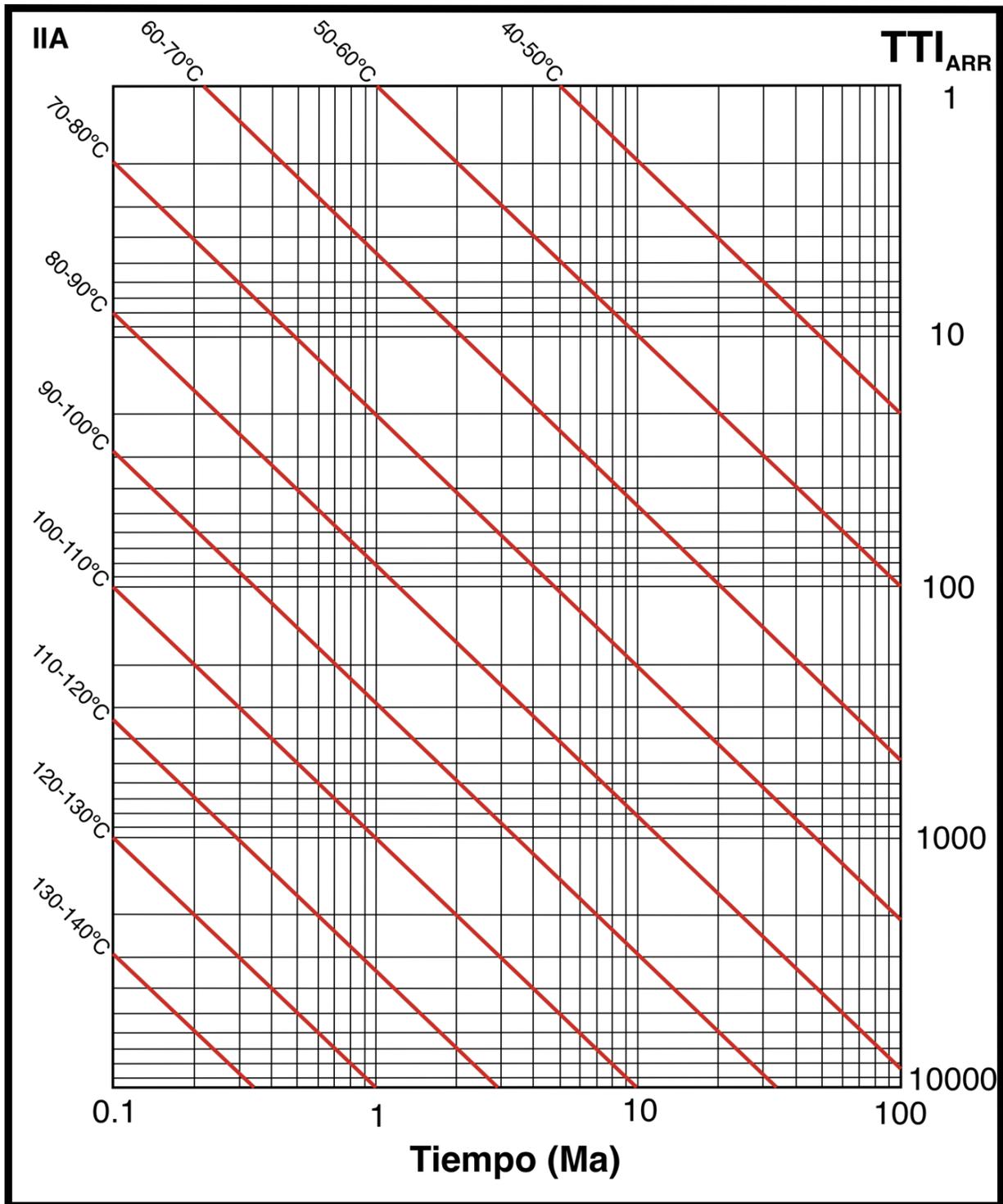


Figura 3.3 - Gráfica para la obtención de $\Sigma T T_{ARR}$ para el kerógeno clase IIA (Figura modificada de Hunt et al., 1991).

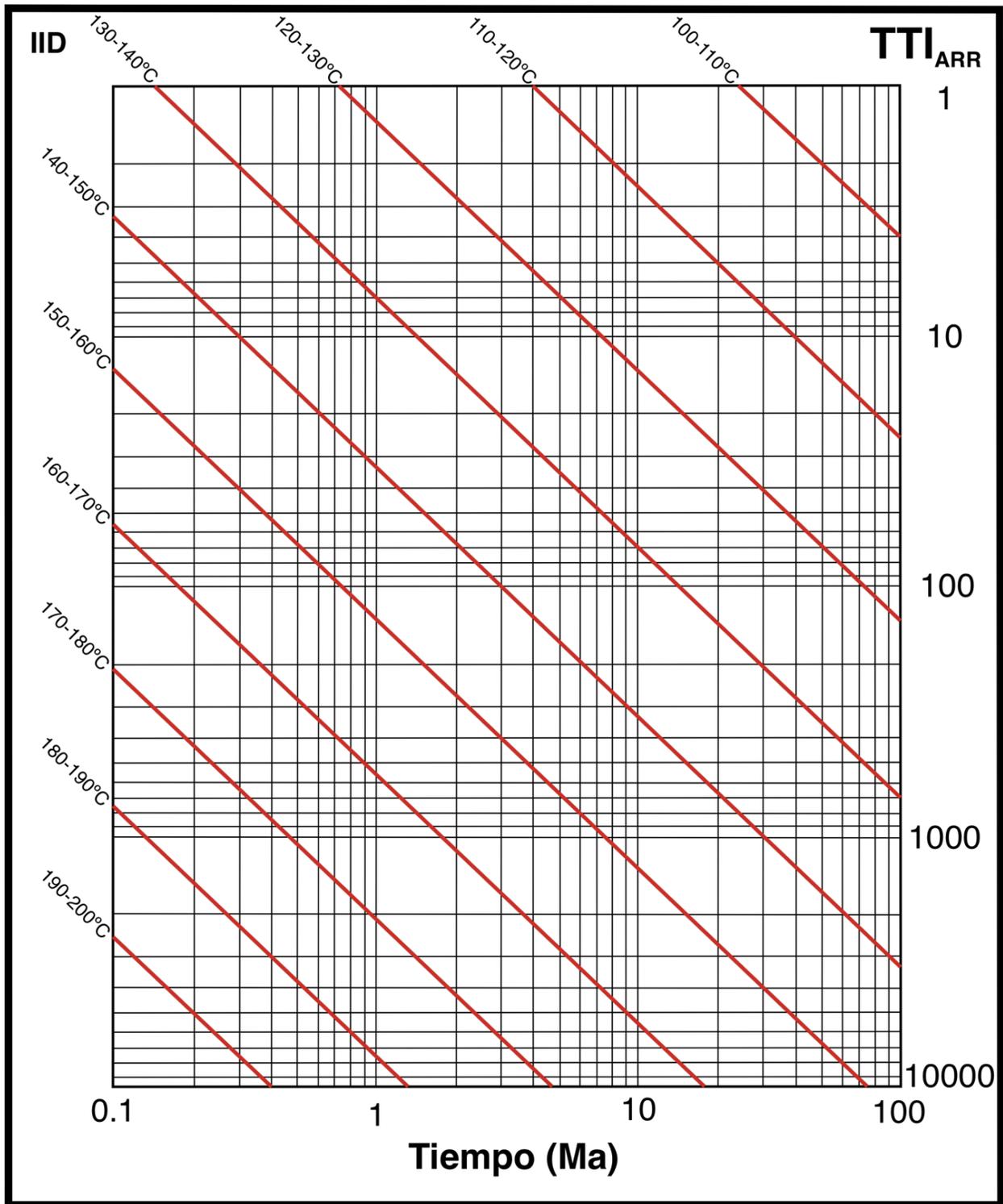


Figura 3.4 - Gráfica para la obtención de ΣTTI_{ARR} para el kerógeno clase IID (Figura modificada de Hunt et al., 1991).

3.2 Pirolisis

Los estudios relacionados con la evaluación del potencial petrolero en una cuenca sedimentaria involucran la caracterización de la roca madre y de los parámetros de la materia orgánica contenida en ella. Conforme ha evolucionado la industria petrolera, ha sido necesario el desarrollo de técnicas analíticas sensibles que nos permitan conocer aquellos datos relacionados con la roca generadora, tales como son: el contenido orgánico total (COT) de las secuencias generadoras, el potencial de generación, así como también, permiten identificar la naturaleza y grado de madurez del kerógeno involucrado en la secuencia (Peters, 1986). De esta manera, las técnicas concernientes a los distintos métodos de pirolisis han tenido un fuerte auge y una amplia distribución, al grado que su uso se ha vuelto generalizado en los trabajos de caracterización de los yacimientos reconocidos como potenciales prospectos.

Sin embargo, tal y como sucede en gran parte del desarrollo de la ciencia, la evolución de estas herramientas se ha visto diversificada y enriquecida, por las marcadas diferencias que encontramos en su funcionamiento, y que parten de las características propias del método (Santamaría et al., 2009). Esta diversidad, ha permitido el paulatino desarrollo de una amplia gama de técnicas, que pueden otorgar diferente tipo de información y nivel de detalle del mismo, por lo que, naturalmente, la elección de una técnica sobre otra, implica una serie de ventajas y desventajas en el resultado final, y que inherentemente parten de los inconvenientes relacionados al intentar replicar las condiciones geológicas (presión, tiempo y temperatura) relacionadas a la generación de hidrocarburos, y de la complejidad intrínseca de las múltiples reacciones involucradas en la transformación de la materia orgánica precursora de los hidrocarburos.

3.2.1 Técnicas de pirolisis

Durante el estudio de los energéticos fósiles, el uso de las distintas técnicas de pirolisis involucra un intento por simular aquellas condiciones de presión y especialmente de temperatura que permitan observar cómo actúan sobre la materia orgánica estudiada, los procesos de degradación termocatalítica responsables de la generación de hidrocarburos. Las preguntas centrales son: ¿Cuáles son las funciones reales de la presión hidrostática y litostática? y ¿Se puede cambiar la temperatura por tiempo en el proceso de maduración? (Burham, 2017, pág. 206). La aplicación de la técnica busca establecer qué cantidad de kerógeno se ha transformado en petróleo, y cuánto se puede seguir transformando mediante la exposición de la muestra a diferentes temperaturas (Bjorlykke, 2010, pág. 345). Existen variaciones en cada uno de los métodos que se pueden utilizar, sin embargo, los más usados corresponde con los sistemas **abiertos y confinados** (Santamaría et al., 2009).

Históricamente, los sistemas **abiertos** corresponden con los primeros métodos utilizados en la determinación de parámetros cinéticos. Regularmente, durante su

aplicación, este tipo de sistema hace uso de una atmósfera de gas inerte que circunda en el interior del reactor del sistema. Los niveles de presión observados por la atmósfera de gas pueden llegar a ser niveles atmosféricos, de vacío, o bien, ser elevados, todo depende del objetivo que busque el experimento (Burham, 2017, pág. 107).

Cuando nos referimos a una técnica de pirolisis de un sistema **abierto**, el material y el funcionamiento del reactor pueden variar enormemente, por lo que, por ejemplo, se pueden encontrar reactores de **lechos fijos** con o sin gas de purga (el gas de purga es el gas utilizado para desplazar aquellos productos de la pirolisis de alta temperatura) (Meredith et al., 2015, pág. 211), de rejillas calentadas, de tubos de choque, de flujo de arrastre y de caída libre, etc. Dentro de los sistemas abiertos, **Rock-Eval** (Vinci Technologies) representa la técnica de mayor reconocimiento e historia; esta técnica de sistema abierto, no isotérmico y en condiciones anhidras, se identifica como el mejor ejemplo del funcionamiento de las técnicas de sistema abierto.

En contraposición a los sistemas abiertos, los sistemas **cerrados** o confinados, hacen uso de recipientes que pueden ir de sellados a microescalas hasta autoclaves de varios litros de capacidad volumétrica, y hacer uso de tubos de oro, o bien, de vidrio. Al mismo tiempo, los sistemas confinados se subdividen según, basen su operación de manera isocórica o isobárica, y esto es de acuerdo con el tipo de reactor utilizado. Los recipientes a volumen constante pueden ser bombas Parr o autoclaves, mientras que los recipientes a presión constante comúnmente coinciden con tubos de oro flexibles presurizados hidrostáticamente por algún fluido externo (Burham, 2017, pág. 206). No todas las técnicas de sistemas confinada utilizan condiciones hidratadas, sin embargo, varias de las técnicas más representativas si lo hacen, dentro de ellas, la **pirolisis hidratada** se perfila como la técnica más característica de los sistemas confinados.

Dado lo numerosas que son las distintas técnicas de pirolisis, inclusive, dentro un mismo tipo de sistema, hablar de cada una de ellas superaría el alcance buscado por el presente trabajo, por lo que se procederá a exponer solamente las técnicas más características de cada tipo de sistema.

3.2.2 Rock-Eval

Rock-Eval, corresponde con uno de los métodos de pirolisis más utilizados y reconocidos a nivel mundial por la industria del petróleo, debido al costo y el nivel de información que ofrece. Desarrollada desde el inicio de la década de los 70's en Bélgica y perfeccionada posteriormente por el Instituto Francés del Petróleo (IFP), la primera versión, Rock-Eval- I, logró su puesta en marcha en 1972 y su primera publicación en 1977. Sin embargo, gracias al fuerte impacto que obtuvo esta primera versión, se continuó el perfeccionamiento de la técnica mediante la publicación de nuevas versiones. La última versión, Rock-Eval-7, fue comercializada a partir de 2020. Rock-Eval, es una técnica que argumenta su funcionamiento en un sistema abierto, no isotérmico y de condiciones anhidras, en el que busca determinar de manera rápida, información sobre la materia orgánica contenida en las rocas

generadoras, el potencial petrolero de las secuencias estudiadas, la naturaleza del kerógeno, así como su estado de maduración. El uso de esta técnica de pirolisis en su séptima versión implica la trituración de la muestra a estudiar (100 g), y su posterior exposición a temperaturas que van de los 100 a 850 °C, en incrementos de 25 °C/min, y en una atmosfera inerte, con gas transportador de helio. La justificación del uso de temperaturas elevadas está relacionada con la compensación de los intervalos geológicos de tiempo, en condiciones de laboratorio. En un comienzo, la primera versión del método Rock-Eval- I, solamente alcanzaba rangos de temperatura entre 300 y 600 °C, y ofrecía la obtención de los parámetros **S₁**, **S₂** y **S₃**, ejemplificados en la figura 3.5. En el área bajo la curva del parámetro **S₁**, quedan representados los hidrocarburos generados con números de carbono que van de C₁ a C₂₅, que se han detectado a una temperatura de aproximadamente 300 °C (Bjorlykke, 2010). Conforme se aumenta la temperatura, con la finalidad de simular un mayor soterramiento de la secuencia generadora y obtener una mayor producción de hidrocarburos, se busca alcanzar temperaturas entre aproximadamente 550-600 °C. En este rango se obtiene otro pico de generación, que corresponde con la generación remanente de hidrocarburos, y que queda representada en el área bajo la curva del pico **S₂**. La temperatura asociada a **S₂** se conoce como temperatura máxima de pirolisis T_{max} de generación. El pico **S₃** representa las cantidades de CO₂ orgánico que se han detectado durante el proceso, y ocurre a temperaturas superiores a 500 °C, los tres picos se obtienen a través de un detector de ionización de flama (DIF). En la versión Rock-Eval-7, se pueden obtener un mayor número de parámetros, llegando hasta **S₅** (cantidad total de CO₂ mineral detectado) con un rango de temperatura de 800 °C. Rock-Eval-7 permite conocer los datos de **Índice de Producción, Carbono Orgánico Total (COT), Carbón Mineral, Índice de Hidrógeno, e Índice de Oxígeno**. El uso del método Rock-Eval, conlleva a estimar algunas características geológicas de la cuenca sedimentaria implicada, tales como, la tasa de subsidencia, y el gradiente geotérmico regional. Su aplicación también compromete la obtención de los valores de energía de activación (E) propias de cada tipo de kerógeno. En el caso de los valores de las energías de activación, estas se determinan mediante un proceso de ajuste de la curva computarizada, que utiliza una serie de valores “E”, y lo relaciona con el rendimiento en la producción de los hidrocarburos (Hunt, 1995) (Santamaría, 2000).

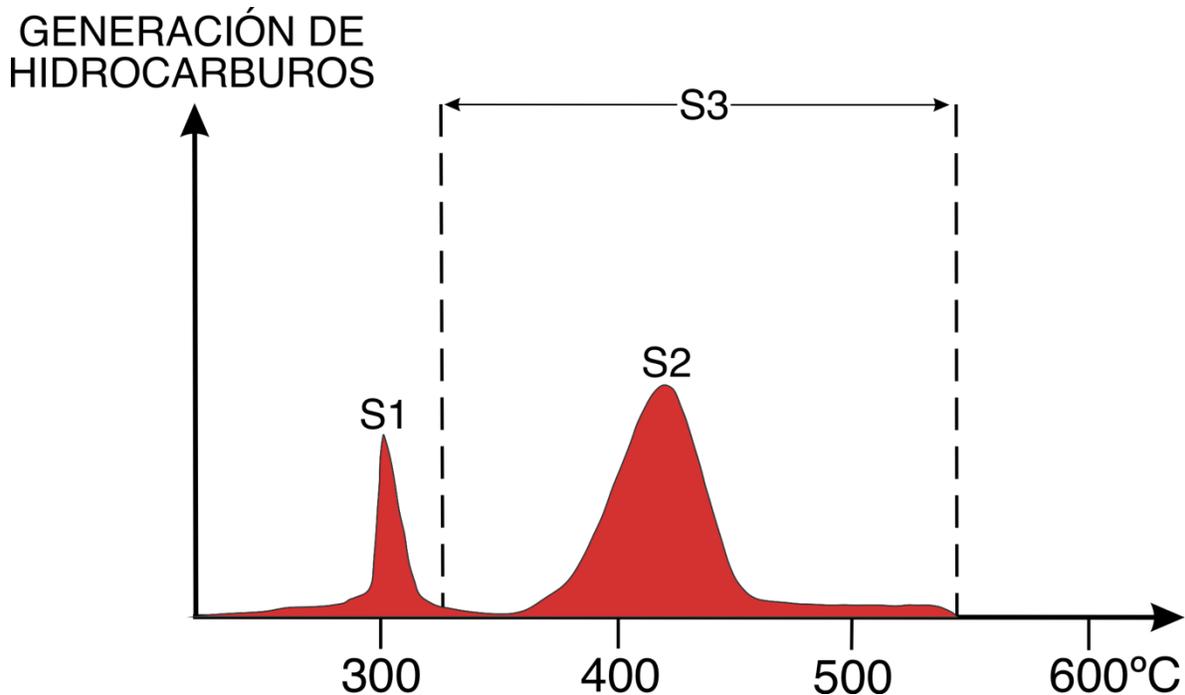


Figura 3.5 Gráfica del rendimiento de los principales compuestos en un análisis Rock-Eval-I (Figura modificada de Welte, et al., 1997).

3.2.3 Pirolisis hidratada

La pirolisis hidratada es uno de los métodos de pirolisis confinada y a volumen constante con más tradición dentro de la industria petrolera, la evolución de esta técnica se encuentra documentada desde mediados del siglo XX, y parte como un intento por obtener gas metano a partir de la conversión directa del carbón. Al igual que las otras técnicas de pirolisis, tiene por objetivo simular en el laboratorio la formación natural de hidrocarburos fósiles, mediante la reproducción de las condiciones necesarias de presión y especialmente de temperatura que están relacionadas con la ventana de generación de hidrocarburos líquidos conocida como catagénesis. Sin embargo, tal y como su nombre lo sugiere, tiene la particularidad de que su aplicación implica la presencia de una fase líquida de agua disuelta, en la cual, es sumergida la muestra por analizar, y la que habitualmente se encuentra triturada a granulometrías tamaño grava (0.5 - 2.0 cm) (Lewan, 2017, pág. 2). El uso de la pirolisis hidratada permite calcular el rendimiento y reconocer el tipo de aceite durante la producción en la secuencia generadora, además, permite identificar los indicadores orgánicos y las vías de alteración que estos siguen, las cuales son útiles como indicadores termales de madurez y como parámetros necesarios en la correlación aceite-aceite, aceite-roca generadora en los sistemas petroleros.

La configuración de equipo necesaria para su aplicación implica el uso de un reactor de acero inoxidable que sirve como contenedor para todo el sistema, y cuya elección de volumen estará supeditada a la cantidad y densidad de la muestra, del volumen

de agua y de las consideraciones implicadas en el cambio de estado de agregación del agua de fase líquida a fase gaseosa, y de la formación de gas mediante las reacciones de crackeo de los hidrocarburos líquidos. La proporción de agua en el reactor no es algo importante, siempre y cuando, permita alcanzar de manera segura la temperatura experimental deseada, y se cumpla el hecho de que toda la muestra se encuentre sumergida en agua durante todo el proceso de pirolisis; esta última consideración es relevante, ya que en el subsuelo, los poros siempre se encuentran rellenos de algún tipo de fluido, ya sea gas, aceite o agua de formación, y gracias a esto, se produce el fenómeno de presión por fluido de poro, que corresponde con uno de los agentes responsables del funcionamiento de la migración primaria (England, et al 1987). Debido al cambio de volumen por el fenómeno de expansión térmica por parte del agua, y, a la creación de gas por parte del aceite, se debe considerar y calcular previamente la presión total ejercida sobre el reactor de acero inoxidable. La presión total ejercida sobre el contenedor es el resultado de la suma de la presión de vapor de agua y la presión ejercida por el gas; debido a este hecho y las consideraciones hechas anteriormente, los reactores varían volumétricamente desde un litro hasta varias decenas de litros.

En la figura 3.6 se esquematiza la configuración de equipo requerida para su aplicación, así como, las diferentes etapas presentes en el proceso de pirolisis hidratada. En la parte superior de cada reactor se encuentran señaladas las temperaturas y presiones promedio, alcanzadas por cada etapa, para un reactor de acero inoxidable de 1 dm³ de capacidad.

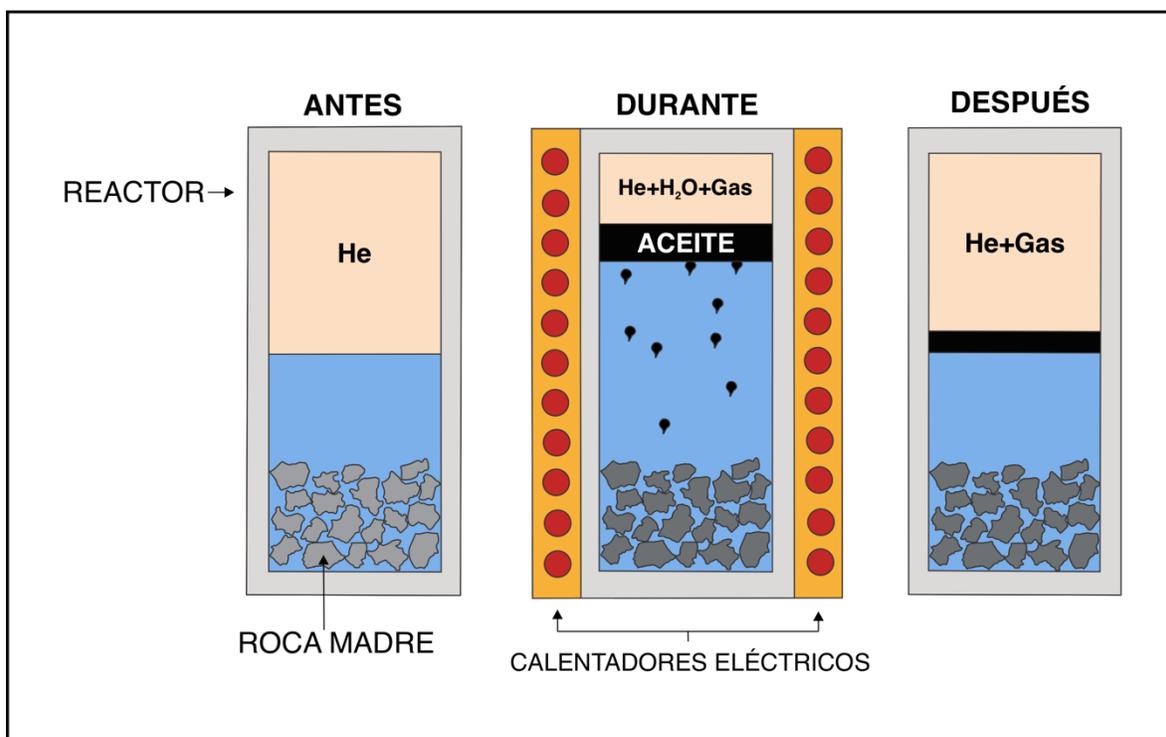


Figura 3.6 Esquema general del proceso y de la configuración técnica de pirolisis hidratada (Figura modificada de Lewan, 2017).

El desarrollo de la técnica implica someter el material a estudiar a temperaturas que varían en un rango entre los 280 °C a 365 °C, durante periodos que van de 24 h a 72 h con tasas de calentamiento de 0.05 a 0.02 °C/min. La justificación de la duración radica en la finalidad de poder simular e involucrar toda la secuencia de reacciones clave en la generación de petróleo; procesos de menor duración a 72 h son útiles en la determinación de parámetros cinéticos isotérmicos; el uso de elevadas temperaturas está justificado de la misma manera que en la técnica Rock-Eval, y se encuentra principalmente relacionada con las compensaciones temporales intrínsecas al intentar replicar un proceso geológico en condiciones de laboratorio (Lewan, 2017). Sin embargo, es importante aclarar, que el límite superior de las temperaturas utilizadas en la técnica se encuentra restringida respecto al punto crítico del agua destilada a una temperatura de 374 °C; el punto crítico corresponde con aquel punto (condición) en un fluido en el cual un gas es incapaz de condensarse independientemente de la presión ejercida sobre el sistema; diversos estudios han demostrado que es posible aumentar el valor del punto crítico del agua destilada (374 °C) mediante la adición de sales al sistema.

Al término del proceso, y después del enfriamiento, se obtiene como resultado, una fase libre de aceite suspendida sobre el agua de un compuesto rico en componentes aromáticos y saturados, y de apariencia similar al petróleo. Estos aceites expulsados, tienen usualmente valores de gravedad API que oscilan entre los 20° y 38° API, los cuales son valores muy similares a aquellos que poseen los aceites crudos naturales. Es importante señalar, que aunque comúnmente se denomina pirólisis hidratada a las técnicas hidrotermales en las cuales la muestra es sumergida en condiciones subcríticas del agua, existe un fuerte confusión de términos respecto a la diversas técnicas de pirólisis que emplean condiciones hidratadas o hidrógeno en su funcionamiento, ya que por ejemplo, la pirólisis hidratada en ocasiones ha sido denominada hidropirólisis, la cual corresponde con una técnica de pirólisis de sistema semiabierto en la cual se utiliza una fase líquida de H₂ a altas presiones (Burham, 2017), y que al mismo tiempo es diferente de las técnicas de pirólisis donde se utiliza vapor, agua supercrítica o mezclas de H₂O, y que se denominan pirólisis de vapor, supercrítica o hidrotermal respectivamente (Lewan, 2017, pág. 6).

3.2.4 Diferencias entre las técnicas de pirolisis

Existe una serie de diferencias significativas entre ambos métodos, tanto en el modo de operación, como en los resultados finales, sin embargo, es necesario tener en cuenta que ni los sistemas confinados ni abiertos pueden replicar exactamente las condiciones geológicas de generación de hidrocarburos. Los métodos de pirolisis abiertos, anhidros y no isotérmicos tales como Rock-Eval, se consideran métodos de aplicación rápida, que permiten ejecutar con mayor facilidad las pruebas a distintas temperaturas, en contraposición, los sistemas cerrados no permiten registrar los rendimientos acumulativos de forma continua, lo que implica una mayor inversión de tiempo. Una diferencia de gran importancia recae en el hecho, de que los sistemas abiertos durante su aplicación permiten el uso de una serie de valores “E”, en lugar de uno solo. Esta consideración puede ser importante a la hora de

decidirse por el uso de uno de los dos métodos, ya que se considera que la formación de hidrocarburos en la degradación del kerógeno representa una serie de complejas reacciones, basadas en las heterogeneidades del insumo orgánico original. Respecto a esta última observación, los detractores del método argumentan, que durante el curso de la degradación del kerógeno, algunos de los productos iniciales formados no constituyen a el petróleo, y los de generación tardía son de menor interés (Hunt, 1995). En los métodos de sistema cerrado, se ha identificado que existe una superposición de eventos, resultado del paralelismo existente entre las reacciones encargadas de la generación de hidrocarburos a partir del kerógeno, y de las reacciones concernientes al crakeo del aceite en gas (Welte et al., 1997, pág. 289). Este último punto, puede no ser atribuido solamente a la naturaleza de la técnica per se. En las técnicas de sistema abierto, en aquellos casos, en que la muestra ha sido sometida a condiciones de temperatura decreciente, se han encontrado problemas relacionados con el rendimiento en la producción de hidrocarburos, y en algunos de los residuos finales, se puede observar un enriquecimiento de compuestos polares e insaturados. Por lo regular, el producto final obtenido en un sistema cerrado guarda mayores similitudes con el petróleo crudo, que aquel obtenido en un sistema abierto, lo que puede ser atribuido a la presencia de agua en los métodos cerrados, ya que su presencia ejerce ciertos niveles de presión y promueve el intercambio de hidrógeno entre las fases presentes (Hunt, 1995).

3.2.5 Breve recapitulación sobre la evolución de los modelos cinético-termodinámicos

Las marcadas condiciones de presión, temperatura, y sobre todo temporales, involucradas en la formación de petróleo, limitan el análisis y seguimiento de las rutas evolutivas naturales en la degradación de la materia orgánica. Esta problemática, acentuada por las heterogeneidades composicionales del insumo orgánico original, ha dificultado establecer un dictamen globalmente aceptado sobre los mecanismos encargados en la generación de aceite y gas, y, por lo tanto, también ha repercutido en el avance del desarrollo de modelos cinéticos y técnicas analíticas que expliquen satisfactoriamente en su seno todas las reacciones, procesos y parámetros envueltos en las distintas fases evolutivas. Dada la titánica tarea que implica el análisis de esta compleja mezcla, los enfoques con los que ha sido abordado su estudio han cambiado a lo largo del tiempo, y se han visto actualizados mediante la incorporación de distintos métodos y técnicas. Gracias a la interdisciplinariedad necesaria en el progreso de la geociencia del petróleo, se ha impulsado el desarrollo de vertientes particulares para resolver problemáticas de manera más eficiente y específica.

De esta manera, la geoquímica orgánica surge durante el siglo XIX como el enfoque óptimo para explicar los fenómenos y las problemáticas relacionadas con la evolución de las moléculas kerógeno en el subsuelo, y cómo estas se desarrollan hasta alcanzar una configuración con importancia económica para el mundo globalizado. Para poder alcanzar este objetivo, la geoquímica orgánica hace uso de

métodos y herramientas analíticas que le permiten imitar los procesos naturales relacionados con la transformación de la estructura del kerógeno y su posterior expulsión de la roca madre. Históricamente, la idea de describir la maduración de la materia orgánica en términos de la cinética química se desarrolló para explicar la estrecha similitud entre la pirolisis del carbón y la coalificación natural, aunque, estos modelos restringieron la consideración a la generación de gas (Welte et al., 1997) (Ungerer, 1990). Para el año de 1931 los avances en el estudio de la estructura del kerógeno, permitieron a Rice determinar la presencia de radicales libres como uno de los mecanismos responsables de la destrucción térmica de las moléculas orgánicas. En 1958 M. Teichmüller, ya había relacionado los niveles de reflectancia en la vitrinita con el grado de madurez en carbón, estableciendo su trabajo como uno de los pioneros en la determinación del inicio/fin de la generación de aceite. Sin embargo, no fue hasta casi cuarenta años después, que se llega a emplear la incorporación de modelos cinéticos para explicar la formación del petróleo (Tissot, 1969; Tissot y Pellet, 1971 como se citó en Ungerer, 1990). Posteriormente en 1975, Tissot y Espetailié, desarrollaron un modelo matemático para la determinación de la generación primaria de hidrocarburos que toma en consideración el incremento térmico de la materia orgánica contenida en las rocas generadoras, teniendo en como referencia la evolución de la vitrinita y el T_{max} de la pirolisis Rock-Eval (Santamaría, 2009). No obstante, en 1976 N. V Lopatin incorpora la historia de sepultamiento de la roca generadora para obtener mediante incrementos isotérmicos la exposición térmica total de la roca generadora, y desarrolla de esta manera el concepto de índice de tiempo-temperatura de madurez (TTI_{LOP}). Waples en 1980, obtiene la formulación del TTI_{LOP} , a partir de la ecuación de Arrhenius, justificándola como una solución analítica aproximada de la ecuación de Arrhenius (Hunt, 1995). Se ha observado que las reacciones cinéticas que se describen satisfactoriamente con reacciones de primer orden y que obedecen a la ecuación de Arrhenius, explican adecuadamente la formación de hidrocarburos fósiles a partir de la degradación del kerógeno. La forma de obtener los parámetros de los modelos cinéticos es a través de la calibración empírica contra datos experimentales (Ungerer, 1990).

Una de las limitantes inherentes corresponde con la cuantificación de las pérdidas naturales de peso relacionadas con los procesos de migración. Por lo que se han desarrollados modelos que buscan incorporar parámetros compensatorios. Pelet, en 1985 formula una expresión matemática que incorpora una relación de transformación (TR), para minimizar las pérdidas de peso. Casi a la par, Cooles (1986) incluye un método algebraico para el cálculo del balance de masas en la cuantificación de la masa del petróleo maduro en las rocas generadoras. En 1990 Braun y Burham incluyen en un modelo genético del petróleo realizando consideraciones sobre el comportamiento de fases de los hidrocarburos, y, por lo tanto, incorpora expresiones matemáticas sobre el equilibrio líquido-vapor (Santamaría, 2009). En 1995, Pepper y Corvi, realizan una revisión exhaustiva de los modelos cinéticos de generación primaria, y exponen un conjunto de cinéticas globales, agrupando y clasificando la materia orgánica en cinco distintos tipos de organofacies, las cuales se definen como una colección de kerógenos derivados de precursores orgánicos comunes, depositados en condiciones ambientales similares

y expuestos a historias diagenéticas tempranas similares (Pepper y Corvi, 1995). Schenck y Horsfield (1998) realizan la unión satisfactoria entre los resultados de experimentos de sistema cerrado, y modelado cinético no isotérmico, logrando hacer coincidir las fases de reacción del laboratorio con las de la naturaleza (Santamaría, 2009). Uno de los trabajos sobresalientes más “recientes” corresponde con el realizado en 2006 por Horsfield y Di Primio en el cual exponen un modelo cinético capaz de predecir el comportamiento de fases del petróleo natural para distintas organofacies.

3.3 Representación de condiciones PVT en diagramas de fase de los hidrocarburos.

El aprovechamiento de los recursos energéticos fósiles comprende una compleja labor, cuyo acierto se encuentra vinculado al nivel de éxito del conjunto conformado por aquellas funciones constitutivas de las etapas de exploración y producción. Con esta perspectiva en mente, es fácil inferir que si cada uno de los partícipes posee la capacidad y los conocimientos necesarios para desempeñarse adecuadamente en los cometidos de las cuales es responsable, la probabilidad de éxito será mayor. Resulta evidente que una buena formación de profesionales es el mejor camino para seguir si queremos ser capaces de explotar adecuadamente nuestros recursos energéticos fósiles, minimizar los daños a las formaciones almacenadoras y al medio ambiente, y maximizar nuestras distintas categorías de reservas. En la naturaleza la formación del aceite y/o gas en los yacimientos es un proceso que requiere tasas geológicas de tiempo, además de una fuerte sincronía entre varios procesos terrestres. Dadas estas características, la formación de hidrocarburos fósiles es un proceso con baja probabilidad de ocurrencia, de modo que es imperante cuidar y asegurar este tipo de recursos a las siguientes generaciones. Así mismo, y de forma paralela a la correcta ejecución de labores, el carácter innovador proveniente de constantes actualizaciones a los distintos métodos, técnicas, y equipo es el matiz que debe prevalecer en cada una de las fases involucradas. De esta forma se ha convertido en algo elemental la continua evolución de las diversas técnicas de simulación Presión-Volumen-Temperatura (PVT), cuyos aportes conllevan una serie de mejoras, entre las que se encuentran la identificación minuciosa de la composición de los fluidos de interés, mayor exactitud en el cálculo de las propiedades representativas, así como también la creación de diagramas de fase más precisos mediante el uso de expresiones analíticas de múltiples variables tales como las ecuaciones de estado. La identificación de la composición de los fluidos petroleros es una tarea primordial, pues de esta depende que determinemos exitosamente el comportamiento termodinámico de los fluidos del yacimiento bajo las diversas condiciones de presión y temperatura a las que son sometidos en el subsuelo, por lo tanto, de esto depende gran parte del éxito de muchos de los aspectos en los trabajos de exploración y producción. Las diversas mezclas de hidrocarburos contenidas en los yacimientos presentan un comportamiento en fase que puede ser monofásico o multifásico, este comportamiento se muestra característico sobre un amplio margen de valores de

presión y primordialmente de temperatura. Estas consideraciones han posibilitado el desarrollo de herramientas que faciliten su comprensión y estudio en diversos niveles de aprendizaje. Este capítulo tiene como finalidad poner en evidencia este último punto, ofreciendo al lector los principales puntos y principios que rigen el comportamiento de fase de los fluidos petroleros.

3.3.1 Definiciones de conceptos clave

A continuación, se ofrece una serie de definiciones con el fin de optimizar el nivel de comprensión de los conceptos y procesos involucrados.

- **Fase:** Cualquier parte de un sistema que es homogénea en sus propiedades intensivas y composición, y es distinta en su estructura física de otras partes del sistema por límites bien definidos.
- **Propiedades intensivas de la materia:** Son aquellas propiedades independientes de la masa contenida dentro de las fronteras del sistema.
- **Diagrama de fase:** Representación gráfica de las fronteras que definen la existencia de las fases en un sistema, en función de un conjunto de variables establecidas (presión, temperatura, composición, volumen específico, etc.)
- **Comportamiento de fase:** Está representado por las condiciones de presión y temperatura para las que existen las diferentes fases en un sistema.
- **Temperatura:** Es la medida promedio en la noción física representada por la energía cinética de las moléculas presentes en un cuerpo, se mide en Kelvin (K), aunque también son comúnmente utilizados los grados Celsius ($^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273.15$), y los grados Fahrenheit ($32^{\circ}\text{F} = (0^{\circ}\text{C} * (9/5)) + 32$).
- **Presión:** Es el reflejo del número de moléculas presentes en un medio y de su movimiento (McCain, 1990). En general, se define como el resultado de la relación entre una fuerza perpendicular y su distribución en un área determinada, o bien, el esfuerzo que actúa sobre un punto en un fluido confinado. En el S.I. suele representarse en pascles ($\text{kg/m}^2\text{s}^2$), y en el sistema anglosajón en psi (lb_f/in^2).
- **Sustancia pura:** Son aquellos sistemas constituidos por solamente una sustancia homogénea composicionalmente.
- **Temperatura crítica:** Temperatura por encima de la cual una sustancia no será capaz de condensar a la fase líquida, independientemente de la presión ejercida sobre ella.

- **Presión crítica:** Presión por encima de la cual, la fase líquida y la fase gaseosa no pueden coexistir, independientemente de la temperatura presente, o bien, el valor mínimo de presión respecto a la temperatura crítica en la que un gas puede pasar a la fase líquida.
- **Punto crítico:** Punto definido por las condiciones críticas de presión y temperatura, en las cuales las propiedades intensivas de las fases líquida y gaseosa son idénticas. Algunos autores lo definen, como el punto en que las distintas fases son indistinguibles entre sí.
- **Punto de burbuja:** Punto dentro de la fase líquida, en el cual, las condiciones de presión y temperatura propician la generación de una cantidad infinitesimal de vapor en equilibrio.
- **Línea de puntos de burbuja (curva de líquido saturado):** Lugar geométrico de los puntos burbuja de una sustancia.
- **Punto de rocío:** Punto dentro de la fase gaseosa, en el cual, las condiciones de presión y temperatura propician la generación de una cantidad infinitesimal de líquido en equilibrio.
- **Línea de puntos de rocío (curva de vapor saturado):** Lugar geométrico de los puntos de rocío de una sustancia.
- **Punto triple:** Punto que representa las condiciones de presión y temperatura, en que la fase líquida, sólida y gaseosa se encuentran en equilibrio.
- **Envolvente de saturación:** Curva formada por la intersección en el punto crítico de la curva de líquido saturado, y la curva de vapor saturado. Dentro de la envolvente de saturación, se encuentran las condiciones para las cuales las fases pueden existir en equilibrio.
- **Cricodenterma:** Temperatura más alta en la envolvente saturación.
- **Cricodenbara:** Presión más grande en la envolvente de saturación.
- **Volumen específico:** Volumen ocupado por una unidad de masa, es el inverso de la densidad ($1/\rho$).
- **Línea de sublimación:** Lugar geométrico que separa a las fases sólida y gaseosa.

3.3.2 Comportamiento en fases de los hidrocarburos

En el lenguaje de la termodinámica, los yacimientos petroleros son traducidos como intrincados sistemas multicomponente cuyo complejo comportamiento es un reflejo de los diversos estados de inestabilidad y estabilidad que alcanzan, y del control que mantienen las heterogeneidades composicionales de las sustancias que los conforman. De ellos, buscamos analizar y modelar la respuesta de sus propiedades físicas características cuando son sometidos a las diversas condiciones de presión y temperatura establecidas por el subsuelo. Sin embargo, para estudiar a sistemas de mayor complejidad, se requiere haber asimilado los conceptos y comportamientos mostrados por sistemas más simples, por lo que es necesario observar, aunque sea a modo de instrucción, las conductas presentadas por este tipo de sistemas termodinámicos. En termodinámica, los sistemas de sustancias puras o monocomponentes representan por lo regular, los mejores ejemplos y los más fáciles de estudiar. Por ello, el análisis de los sistemas puros fungió como parteaguas en el entendimiento del comportamiento de fases de las sustancias, y ahí, el agua relució como arquetipo para su estudio. Es difícil imaginar una relación más estrecha del hombre con una sustancia pura, como lo es con el agua. De ella, hemos adquirido nociones de termodinámica que nos han sido otorgados (seamos adultos o niños) al maravillarnos con la utilidad diaria de sus presentaciones. A sabiendas de la existencia de los tres estados de la materia (actualmente se sugiere la existencia de cuatro), hemos de analizar solamente dos de ellos, es decir, la región de las fases líquida y gaseosa, se realizará de esta forma ya que son las regiones de mayor interés para la industria del petróleo.

3.3.2.1 Equilibrio termodinámico

En el transcurso del estudio de los sistemas termodinámicos, los distintos comportamientos presentes pueden resultar demasiado complejos, por lo que el observador con el objetivo de zanjar esta complejidad, renuncia a considerar detalles de escala mucho menor a las de su interés, al hacer esto, busca que el estado del sistema pueda ser determinado por la menor cantidad de sus variables constitutivas, sin embargo, esta acción también supone que paralelamente a ello se obtendrán mayores niveles de incertidumbre en el sistema. De esta forma, el sistema termodinámico queda definido en un estado fundamental que nos facilita su manipulación: **el estado de equilibrio** (Martínez, 1992).

En termodinámica, el estado de equilibrio comprende uno de los principales objetos de estudio y también un punto de partida en el análisis de los sistemas definidos por la termodinámica. Bajo esta condición de estado, el sistema logra una configuración tal, que los múltiples comportamientos mostrados por los sistemas puedan ser descritos por el menor número de propiedades de estado, pues muchos de estas presentan un comportamiento constante, o bien, dependiente entre ellas, de esta manera, las propiedades intensivas se muestran uniformes y conocerlas permitirán que al hacer uso de expresiones matemáticas (p.ej., ecuaciones de estado) logremos modelar las fases presentes e interpretarlas como una manifestación de

aquellos estados de equilibrio existentes, y como una consecuencia de la estabilidad alcanzada mediante las condiciones de presión y temperatura a las que son sometidas las concentraciones de los componentes participantes en el sistema. Por lo que, naturalmente, podemos decir que un sistema en equilibrio se encuentra en un estado de balance (Çengel y Boles, 2013, pág 14). En un sistema termodinámico de (C) - componentes se considera que se ha llegado al **equilibrio termodinámico** entre las (x) - fases, cuando existe la posibilidad de que el sistema sea aislado de sus alrededores sin que este presente un cambio en las propiedades macroscópicas propias de las fases homogéneas constituyentes del sistema, esto, como consecuencia de la uniformidad de valores en las propiedades constitutivas, y de la independencia de estas respecto al tiempo y posición en la fase homogénea (Medeiros, 2009). Sin embargo, es importante precisar que alcanzar el estado de equilibrio termodinámico comprende lograr una serie de implicaciones y simplificaciones importantes relacionadas con la maximización de la entropía y el menor grado energético en el sistema, e involucradas con satisfacer otras categorías específicas de equilibrio, las cuales comprenden a los equilibrios: térmico, químico y mecánico (Rodríguez, 1990, pág 292). Dichas condiciones para el equilibrio termodinámico son resumidas en el recuadro 3.3:

Recuadro 3.3	
$T_x = T_y$ Equilibrio térmico
$P_x = P_y$ Equilibrio mecánico
$\mu_1^x = \mu_n^y$ Equilibrio químico

En el estado de equilibrio termodinámico, la materia contenida en él tiene temperatura y presión uniformes, y el potencial químico de cada uno de los componentes se mantiene constante (en ausencia de campos externos) en cada una de las fases presentes, de modo que el potencial químico está supeditado a los valores de equilibrio de presión y temperatura, y estos a su vez con el equilibrio del potencial químico

Desde la perspectiva de la termodinámica, si el sistema es composicionalmente uniforme y las propiedades intensivas macroscópicas no cambian en ninguno de sus puntos, el sistema termodinámico es clasificado como homogéneo (constituido por una sola fase). Caso contrario, cuando el sistema está conformado por múltiples subsistemas homogéneos se considera heterogéneo. Sin embargo, los sistemas también pueden ser clasificados de acuerdo con el número de especies químicas que conforman a dicho sistema, ya sea por una sola sustancia (también conocidos como monocomponentes), o por varias sustancias (sistemas multicomponentes). Por lo regular trabajar con sistemas de múltiples componentes tiende a ser más complicado que trabajar con aquellos conformado por uno solo, ya que la composición de la mezcla o solución agrega una variable extra a tener en cuenta (Rodríguez, 1990).

3.3.2.1.1 Estados de equilibrio

En termodinámica, en la mayoría de los casos cuando se habla del estado de equilibrio, se asume que este es un estado de equilibrio estable. Al hablar de estabilidad se hace referencia a la tendencia adquirida sobre el comportamiento de un sistema al sufrir una perturbación. Por lo tanto, un sistema que posea un estado de equilibrio **estable** retornará a su estado original al término del efecto de la perturbación sobre el sistema; de manera contraria, en un estado de equilibrio inestable, ese retorno al estado original no sucederá, o bien, de poder hacerlo, el sistema se dirigirá rápidamente a un estado de mayor estabilidad. Es importante señalar que existe un tercer estado de equilibrio de relativa estabilidad, denominado **metaestable**, el cual está relacionado principalmente con los cambios de estado que son llevados a cabo de manera muy lenta; en dicho estado de equilibrio, el sistema puede encontrarse por periodos prolongados de tiempo sin un cambio de estado aparente (o luce aparentemente estable), y que se encuentra caracterizado por el efecto continuo de perturbaciones finitas que provocan pequeñas desviaciones del estado de inestabilidad original sin lograr provocar un cambio de estado espontáneo al cese de sus efectos sobre el sistema (Rodríguez, 1990), no obstante, de tener efecto el tiempo suficiente sobre el sistema, le permitirá evolucionar a un estado de gran estabilidad. En la naturaleza los estados metaestables son en su mayoría observados en la fase sólida, ya que la gran movilidad de las fases fluidas hace difícil mantener por mucho tiempo las condiciones de equilibrio metaestables presentes en el sistema, y permiten disipar con mayor facilidad las restricciones internas del mismo (Martínez, 1992). El agua corresponde con uno de los ejemplos más accesibles para entender este estado de equilibrio; a modo de ejemplo, al observar como ocurre el proceso de fusión en una fase sólida de agua destilada, al alcanzar la temperatura de fusión del agua destilada a 0 °C, el mismo proceso de fusión mantendría la temperatura a niveles constantes, y si se asume que tenemos niveles atmosféricos de presión en todo el sistema, se puede definir que se tiene un sistema monocomponente que es isobárico e isotérmico, y que a su vez, está definido por dos fases presentes.

Al remitirse a las distintas condiciones de equilibrio expresadas en el recuadro 3.3 se puede deducir de manera rápida que el proceso arriba descrito cumple netamente dos de las tres condiciones necesarias para el equilibrio termodinámico: **el equilibrio térmico y el equilibrio mecánico**. Sin embargo, de acuerdo con la definición antes ofrecida de potencial químico, recae en la obviedad que no se cumple totalmente el equilibrio químico. Al final del proceso, la presencia de una fase líquida única de agua sirve como comprobación en primera instancia, de que existía una diferencia en los potenciales químicos entre cada una de las fases y que por lo tanto no se tenía un equilibrio químico absoluto, y, además, como justificación de que el cambio de fase ha ocurrido como efecto de la compensación necesaria que llevo a originar la evolución de un estado de equilibrio metaestable hacia uno estable. Es relevante mencionar que se debe especificar agua pura o agua destilada ya que la presencia de sales e impurezas fungen como solutos, los que son responsables del fenómeno de descenso crioscópico descrito en el siglo XIX por el químico francés François-Marie Raoult.

3.3.2.2 Energía libre de Gibbs

El potencial químico de cada una de las componentes es una magnitud intensiva que está íntimamente relacionada con la fugacidad o desplazamiento de la fracción molar de un componente en una fase, por lo que está, a su vez, relacionada con la energía libre de Gibbs a una temperatura, presión y composición determinadas (Gonzalez-Arias, 2017). Con lo que el estado de equilibrio de equilibrio para un sistema queda definido por la función mínima de Gibbs:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \right]_{P,T} = 0, \dots\dots\dots (3.1)$$

En la que ε representa el grado de avance de la reacción.

La variación de la energía libre de Gibbs en la mezcla puede escribirse como:

$$dG_{P,T} = \sum \mu_i dn_i, \dots\dots\dots (3.2)$$

Debido a esta relación, el potencial químico se puede definir mediante estos términos, como;

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}, \dots\dots\dots (3.3)$$

Es decir, el potencial químico de un componente i , puede definirse como el cambio en la energía libre de Gibbs molar parcial, a temperatura y presión constantes, respecto al número de moles de todos los otros componentes constantes (n_j) en el sistema. Si se logra caracterizar a nuestro sistema de estudio como un sistema termodinámico simple, es posible utilizar las **Relaciones de Maxwell** para obtener los valores de otros potenciales termodinámicos.

Dadas las condiciones de equilibrio implicadas en el recuadro 3.3 se puede establecer que para definir los estados de equilibrio de un sistema multifásico y multicomponente es necesario tener definidas a la temperatura, presión y las fracciones molares (x_i) de los componentes (C) del sistema presentes en las diversas fases.

Consecuentemente, la energía libre de Gibbs queda definida como una función de la presión, temperatura y las fracciones molares de los componentes involucrados, y se expresa como:

$$G = G(T, P, x_i), \dots\dots\dots (3.4)$$

3.3.2.2.1 Regla de las fases de Gibbs

Para conocer el estado de equilibrio de un sistema multifásico, monocomponente ó multicomponente y de composición global conocida es necesario identificar las variables de presión, temperatura y de las fracciones molares presentes en cada una de las fases para cada uno de los componentes del sistema.

De esta manera definimos un sistema con “PH” fases, “C” componentes, y “PH (C-1)” fracciones molares, cuyo estado de equilibrio está dado por las variables:

Presión + Temperatura y PH (C-1)

Por lo que es necesario determinar $2 + PH(C-1)$ variables intensivas para conocer el estado de equilibrio termodinámico del sistema. Sin embargo, existen a su vez en el sistema, “C” ecuaciones (PH-1).

Quedando de la siguiente manera:

$$2 + PH (C - 1) - (C(PH-1))$$

$$2 + PHC - PH - CPH + C$$

Simplificando términos:

$$2 - PH + C$$

La cual es generalmente conocida como la Regla de las Fases de Gibbs:

$$F = C - PH + 2, \dots\dots\dots (3.5)$$

Esta ecuación determina el número de variables intensivas (grados de libertad) que se pueden asignar arbitrariamente para conocer el estado de equilibrio termodinámico de un sistema.

3.3.2.3 Sistemas monocomponentes (sustancias puras)

El análisis del comportamiento de fase de un sistema monocomponente, se lleva a cabo, mediante el uso de gráficas en las que se logran plasmar valores de presión, temperatura y volumen, no obstante, una de estas propiedades conserva un valor constante durante el proceso, es decir, los diagramas pueden representar procesos isotérmicos (temperatura constante), isobáricos (presión constante), o, isocóricos (volumen constante). En el presente caso, para que el análisis resulte más *ad hoc* al tema, se tendrá por estudio de la sustancia pura, al etano (C₂H₆) en lugar del agua. En el diagrama presión contra temperatura de la figura 3.7, se puede observar

claramente cuáles son las regiones definidas para el etano en los estados líquido y gaseoso, o bien, la región en la que coexisten, definida por el equilibrio alcanzado entre las propiedades intensivas de ambas regiones. En el diagrama, las condiciones de equilibrio entre fases se encuentran representadas por aquellos puntos que forman la curva de presión de vapor de la sustancia pura, la cual termina en punto crítico definido por la misma sustancia (Standing, 1981). El comportamiento mostrado por arriba del punto crítico es usual en todas las sustancias conocidas, y deja en evidencia que por encima del punto crítico existe una imposibilidad de conocer completamente la distinción entre las fases líquida y gaseosa de las sustancias (Wark y Richards, 1988).

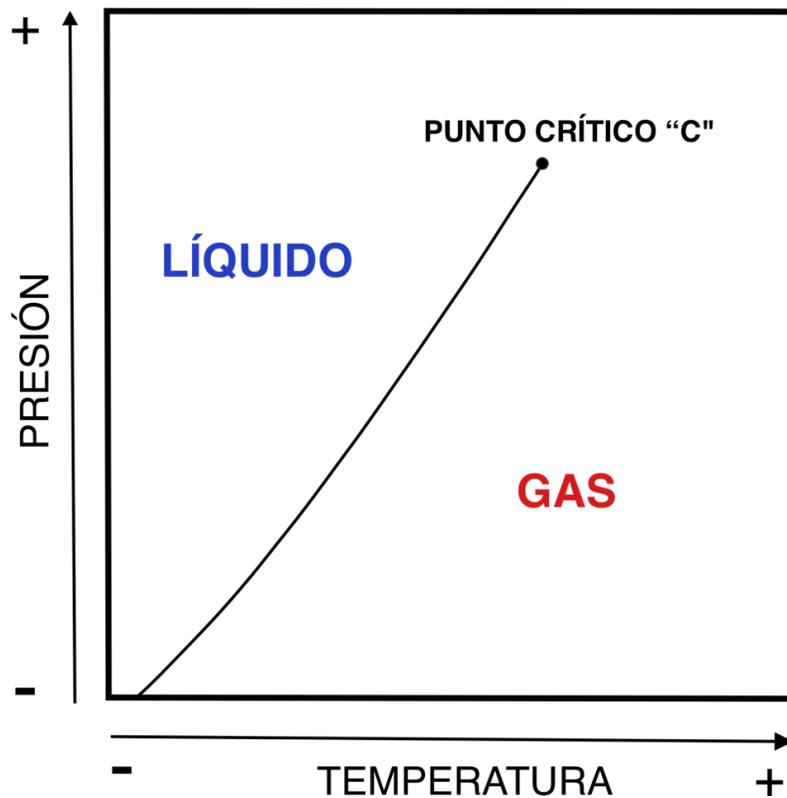


Figura 3.7 Diagrama de presión-temperatura de una sustancia pura (etano) (Figura modificada de McCain, 1990).

En la figura 3.8, mediante un diagrama de presión-volumen, y el uso de algunas isotermas, se ejemplifica de otra manera el comportamiento anteriormente presentado en la figura 3.7.

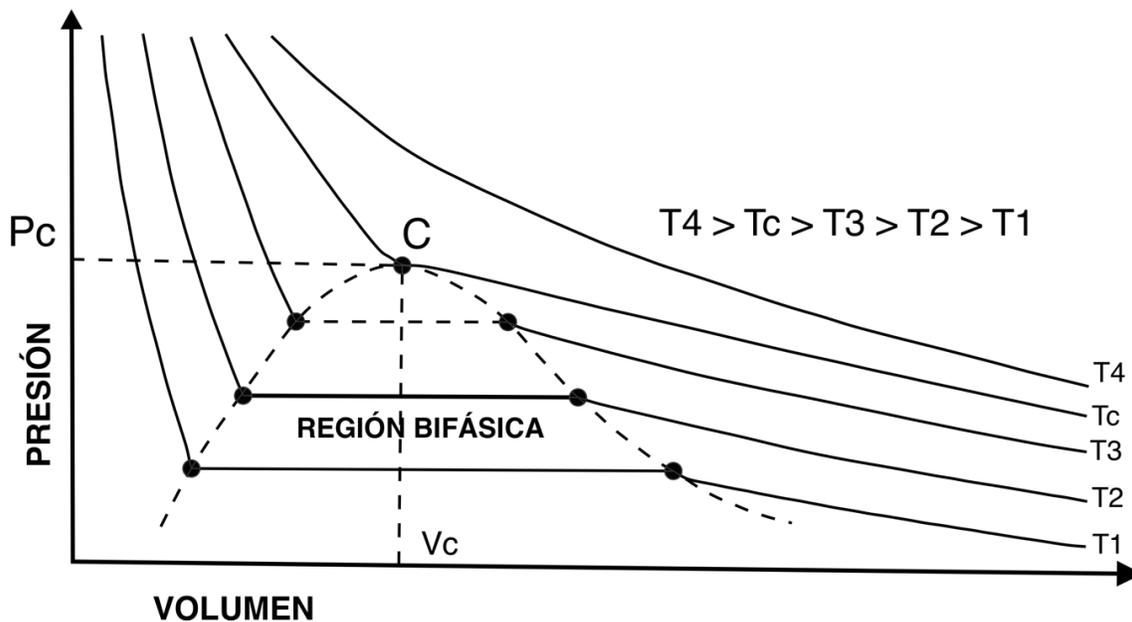


Figura 3.8 Diagrama presión-volumen de una sustancia pura (Figura modificada de Tarek, 2016).

En un análisis a la figura 3.8, se pueden obtener las siguientes observaciones:

1. En el diagrama, la región definida por la envolvente de saturación (zona de equilibrio de las dos fases) se encuentra preferentemente en los valores de presión más bajos, y basculada hacia los valores de volumen específico más grandes.
2. La región de la fase líquida y la línea de líquido saturado, corresponden con los valores de volumen específicos más bajos, esto resulta un tanto obvio, si se considera que la fase líquida es una fase más condensada que la fase gaseosa, es decir, sus moléculas se encuentran más cercanas entre sí. De manera inversa, la región de gas tiene una tendencia a ubicarse en los valores de volumen específico más grandes.
3. Paralelamente al incremento en el valor de las isothermas, existe el crecimiento de la región gaseosa, ya que naturalmente, conforme aumenta la temperatura se incrementa la energía cinética de las moléculas, por lo que estas adquieren una mayor tendencia de movimiento y, por lo tanto, a separarse entre sí.
4. Al alcanzar el valor de temperatura crítica, aunque se incremente la presión aún es posible licuar un gas miscible. Sin embargo, de sobrepasarse el valor de la temperatura crítica del sistema (como se puede observar en las figuras 3.7 y 3.8), sin importar la presión impuesta sobre el mismo solo existirá la fase gaseosa (fenómeno relacionado con el concepto de temperatura crítica).

5. Un fenómeno que también se puede identificar, corresponde con el agotamiento isotérmico de la presión, el cual es ejemplificado en la figura 3.9; si se analizan las pendientes correspondientes a las isotermas formadas por los puntos 1 y 3 (por debajo de la temperatura crítica), y la isoterma formada por los puntos 4 y 5 (por encima de la temperatura crítica), se puede observar que la línea formada por los puntos 4 y 5 tiene una pendiente más suave y se encuentra regularmente relacionada con los valores más grandes de volumen específico, claramente esta isoterma se encuentra íntimamente relacionada al concepto de temperatura crítica, sin embargo, la isoterma formada por los puntos 1 y 3, posee un comportamiento que se explica de acuerdo con McCain, (1990) de la siguiente forma:

- En un sistema cerrado (monocomponente) y a temperatura constante (por debajo de la temperatura crítica), y en el cual solo existe la fase líquida conforme disminuye la presión y alcanza la presión de vapor de la sustancia las moléculas comienzan a elevar su energía cinética.
- Estas moléculas comienzan a enriquecerse de los elementos más volátiles que estén presentes en la fase líquida, por lo que empiezan a formarse burbujas de gas, hasta ser lo suficientes como para definir una fase gaseosa.
- En este punto y conforme aumenta el volumen específico, la presión se mantiene constante, mientras aun exista la presencia de la fase líquida a partir de la cual se forma el gas, en pocas palabras disminuye la fase líquida y aumenta la gaseosa.
- Cuando la presión del sistema sea menor que la presión de vapor de la sustancia solo existirá la fase gaseosa.

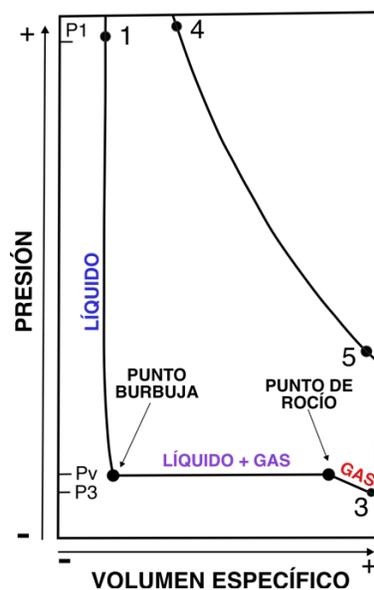


Figura 3.9 Diagrama presión- volumen específico, mostrando el proceso anteriormente mencionado (Figura modificada de McCain, 1990).

3.3.2.3.1 Equilibrio termodinámico en sistemas monocomponentes

Cuando se estudia la naturaleza de un sistema termodinámico, se busca predecir el estado que alcanzará al variar las condiciones impuestas sobre el mismo, y el efecto que tendrán estas variaciones sobre las restricciones internas del sistema. Esta tarea, también es una que concierne al estudio probabilístico, pues el sistema termodinámico evolucionará a su configuración más probable, e inclusive, otorgará las bases para definir aquellos estados que son imposibles de existir en la naturaleza, una tarea que está fuertemente relacionada con las nociones involucradas en la Segunda Ley de la Termodinámica y con un concepto muy importante: **la entropía**.

El término entropía (S) fue originalmente introducido por Rudolf Clausius como una manera más de exponer las consideraciones implicadas en la Segunda Ley de la Termodinámica, pues es un concepto que relaciona la energía térmica no disponible para realizar un trabajo y las configuraciones moleculares que puede alcanzar un sistema termodinámico en el tiempo (Martínez, 1992). Por lo tanto, es un concepto íntimamente relacionado con la incertidumbre media de ocurrencia de diversos eventos o estados (Rodríguez, 1990), así, el nivel de entropía (S) es el máximo, cuando la incertidumbre también lo es, por lo que el estado de equilibrio termodinámico en un sistema corresponde con el estado de máxima entropía (S_{max}) para el mismo. En un sistema monocomponente bifásico, correspondería con el nivel máximo de entropía alcanzado en conjunto por ambas fases que lo constituyen:

$$S_{max} = [S_1 + S_2], \dots\dots\dots (3.6)$$

Sin embargo, es vital mencionar, que la entropía es a su vez una función que relaciona otros parámetros importantes de la termodinámica como lo son la energía interna (U) y el volumen (V) (en cuya definición se encuentra intrínsecamente inscrita también la densidad), y las fracciones molares de los compuestos (n_i).

De acuerdo con Martínez, (1992) una aproximación adecuada en el desarrollo del problema corresponde con la siguiente: si se busca determinar la distribución diferencial de la entropía, debe elegirse correctamente el marco de referencia para analizar el desarrollo hasta el equilibrio, ya sea en subsistemas en particiones con masa constante (masa control) o bien a volumen constante (volumen control). Además, es necesario tener presente que al graficar el estado de equilibrio termodinámico corresponde con un máximo cuyo valor de la derivada es igual con 0.

Si el modelo a utilizar corresponde con **masa control**, la entropía se maneja como una función de la energía interna (U) y del volumen (V):

$$S_{max} = [S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2)], \dots\dots\dots (3.7)$$

Por lo tanto, si:

$$dS_{max} = [dS_1(U_1, V_1) + dS_2(U_2, V_2)] = 0, \dots\dots\dots (3.8)$$

Entonces para que la expresión de arriba sea válida:

$$U_{1+2} = cte., \dots\dots\dots (3.9)$$

$$V_{1+2} = cte., \dots\dots\dots (3.10)$$

Ahora, si el modelo de análisis corresponde con uno de **volumen control**, la entropía se convierte en una función de la energía interna (U) y de las fracciones molares (n_i) presentes en el sistema, de la siguiente manera:

$$S_{max} = [S_1(U_1, n_1) + S_2(U_2, n_2)], \dots\dots\dots (3.11)$$

Por lo tanto, si:

$$dS_{max} = [dS_1(U_1, n_1) + dS_2(U_2, n_2)] = 0, \dots\dots\dots (3.12)$$

Entonces para que la expresión de arriba sea válida:

$$U_{1+2} = cte.$$

$$n_{1+2} = cte.$$

Y gracias a las definiciones otorgadas por Willard Gibbs:

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{U, n_j} \qquad \frac{\mu_i}{T} = \frac{-\partial S}{\partial n_i} \Big|_{U, V, n_j} \qquad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V, n_j}$$

Podemos reescribir a la ecuación 3.12 de la siguiente forma:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum \frac{\mu_i}{T} dn_i, \dots\dots\dots (3.13)$$

Para aquellos procesos en los que se considere un volumen **constante**.

La ecuación anterior puede ser reescrita de la siguiente forma para los procesos donde el volumen también se considere **variable**:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum \frac{\mu_i}{T} dn_i, \quad \dots\dots\dots (3.14)$$

Sin embargo, es necesario precisar que la entropía es un **potencial termodinámico** que guarda una íntima relación con otros potenciales termodinámicos como p.ej., la función de Gibbs:

$$G = H - TS, \quad \dots\dots\dots (3.15)$$

Donde:

G: Función de Gibbs

H: Entalpía

T: Temperatura absoluta (El proceso deberá llevarse a cabo a temperatura cte.)

S: Entropía

Empero, muchas veces el principal objetivo del análisis son los cambios de energía en el sistema, por lo tanto:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad \dots\dots\dots (3.16)$$

Donde:

ΔG : Cambio en la energía libre de Gibbs

ΔH : Cambio en la entalpía

T: Temperatura absoluta

ΔS : Cambio en el nivel de entropía

Los potenciales termodinámicos son funciones que contienen toda la información termodinámica del sistema, por lo tanto, permiten predecir aquellos cambios termodinámicos que ocurren de manera espontánea (Martínez, 1992). En el recuadro 3.4, se ofrecen algunas de sus expresiones.

Recuadro 3.4 – Potenciales termodinámicos (Martínez, 1992).		
Potencial energía interna	$U(S, V, n_i)$	$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i n_i$
Potencial entalpía	$H(S, p, n_i) = U + pV$	$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i n_i$
Potencial de Helmholtz	$F(T, V, n_i) = U - TS$	$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i n_i$
Potencial de Gibbs	$G(T, p, n_i) = U + pV - TS$	$dG = SdT + Vdp + \sum \mu_i n_i$

Cabe mencionar que cualesquiera de los potenciales termodinámicos que se derive parcialmente se le denomina ecuación de estado, y deberán cumplir las condiciones necesarias implicadas en las **Relaciones de Maxwell**.

Nota: En ocasiones en vez de utilizar a la energía interna (U) se utiliza el término **energía (E)**, sin embargo, es necesario especificar que este término es utilizado en la generalización de un sistema en el que se toman en cuenta la energía potencial y cinética de los subsistemas que conforman al sistema estudiado.

Como se indicó anteriormente, si en un sistema termodinámico aislado de un solo componente se cumplen las igualdades señaladas en el recuadro **3.3** las condiciones de equilibrio pueden expresarse también en función de la energía libre de Gibbs. De acuerdo con Çengel y Boles, (2013) si se considera el estado de equilibrio entre una fase líquida y una de vapor, la función de Gibbs total de la mezcla se define como:

$$G = m_f g_f + m_g g_g, \dots\dots\dots (3.17)$$

Es decir, la función de Gibbs total de la mezcla es el resultado de la suma de los productos de las funciones parciales de Gibbs en cada fase, multiplicados por la masa presente en dicha fase respectivamente. Si se considera un sistema aislado isobárico e isotérmico a la vez, y en dicho sistema una porción infinitesimal de la fase líquida que se encuentra enriquecida en elementos volátiles logra cambiar de fase, naturalmente siguiendo el estado conservativo de la materia, se tiene que asumir que también existió un cambio infinitesimal igual entre la masa de la materia presente de ambas fases, es decir; $dm_f = -dm_g$, por lo que el cambio en la función de Gibbs del sistema queda de la siguiente forma:

$$[dG]_{P,T} = g_f dm_f + g_g dm_g, \dots\dots\dots (3.18)$$

Ya que el estado de equilibrio está definido en la expresión **3.1** como:

$$[dG]_{P,T} = 0$$

Y por la ley de conservación de la materia:

$$dm_f = -dm_g, \dots\dots\dots (3.19)$$

Por lo tanto, se deduce que el estado de equilibrio termodinámico se encuentra determinado por la igualdad en los valores de la función específica de Gibbs para cada fase:

$$g_f = g_g, \dots\dots\dots (3.20)$$

De existir una desigualdad entre los valores de la función específica de Gibbs se verá reflejado como un cambio de fase con tendencia de cambio hacia la región del estado con menor valor de la función específica de Gibbs.

3.3.2.4 Sistemas binarios.

Los sistemas binarios llegan a presentar un comportamiento un tanto más complejo que aquellos de sustancia puras o monocombinados. Esto es resultado, de las diferencias composicionales de las sustancias involucradas, que derivan a su vez, en diferencias de comportamiento en las mismas. Una comparación que resulta pertinente realizar, es que, respecto a los sistemas monocombinados, en la mayoría de las mezclas de sustancias, los valores de temperatura y presión críticas asociadas a la envolvente de saturación son mayores que los presentados por los componentes puros que las constituyen (McCain, 1990).

3.3.2.4.1 Diagrama de fase de mezclas binarias.

En la figura 3.10, se muestran los diagramas de fase correspondientes a cuatro diferentes mezclas de los componentes "A" y "B". En ellas se puede observar, que, a diferencia de lo observado en los diagramas presión-temperatura de la figura 3.7, la representación del comportamiento de fase de las mezclas binarias en un diagrama presión y temperatura es mediante la formación de una envolvente de fases, en lugar de una sola línea. La curva trazada en la parte superior a todas las envolventes de saturación de las diferentes mezclas, y que toca a cada una de ellas, es el lugar geométrico que une a los puntos críticos de cada mezcla de "A"- "B". Además, se puede observar, que, en las mezclas multicomponente, múltiples fases pueden coexistir en aquellos valores de presión y temperatura que son mayores a los valores del punto crítico (Standing, 1981), por lo que la definición ofrecida en la sección 3.3.1, es válida.

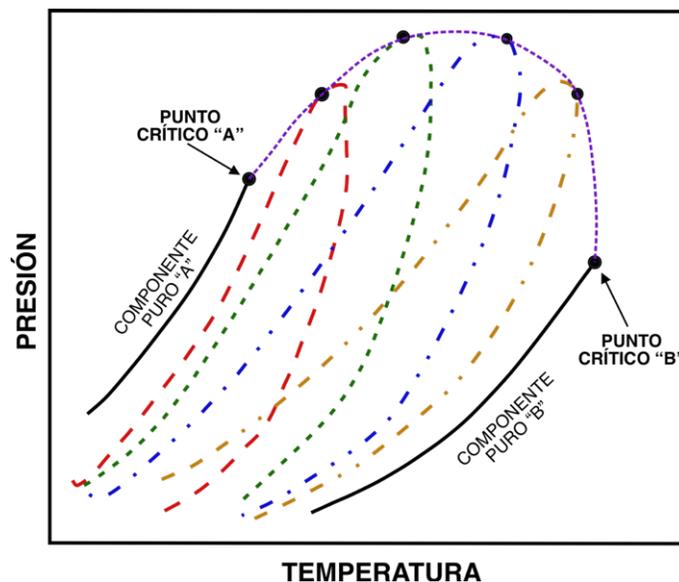


Figura 3.10 Diagrama de cuatro mezclas de proporciones diferentes de los componentes "A" y "B" (Figura modificada de Tarek, 2016).

3.3.2.4.2 Diagramas presión-composición de mezclas binarias

El estudio de mezclas binarias exige manipular nuevos tipos de parámetros, por lo que también se trabaja con nuevos tipos de diagramas, entre estos, los diagramas de presión-composición se exhiben como herramientas útiles para conocer de forma generalizada los cambios en la composición de la mezcla por medio de los porcentajes molares de los componentes y de las fases en que lo hacen. En la figura 3.11, se muestra el diagrama correspondiente con una mezcla de dos componentes, que ha sido sometida a **cierta** temperatura constante. Al igual que cuando se estudia la envolvente de saturación, cualquier punto graficado, que permanezca fuera de la envolvente, pero en sentido de la curva de puntos burbuja, estará representando aquellas composiciones en que la totalidad de la mezcla está en fase líquida, así mismo, sobre la curva de puntos burbuja, es posible leer la composición de la fracción líquida existente en la región bifásica de la mezcla; si el punto queda fuera del área de la envolvente, pero en el sentido de la curva de puntos de rocío, representará las composiciones en que toda la mezcla se encuentra en fase gaseosa, de manera análoga a la anterior, sobre la curva de puntos de rocío se podrá leer la composición de la fracción de gas presente en la región bifásica en equilibrio de toda la mezcla (McCain, 1990). En la figura 3.11, la línea formada por los puntos 1 y 3, se le denomina línea de **enlace de equilibrio**, y cualquier composición de una mezcla binaria que sea graficada sobre esta línea se puede conocer a través de ella la fracción molar de los componentes en cada una de las fases (gas y líquido) en dicha mezcla (Tarek, 2016). Por ejemplo, para conocer la composición del gas y líquido representada por el punto 2, se procede a obtener la longitud de las líneas formadas por los puntos 1-3 y 1-2, seguido, se divide la longitud del segmento 1-2 entre el segmento 1-3, obteniendo así, la relación existente entre la cantidad de moles de gas presente del total de moles de la mezcla. De la misma forma, la longitud del segmento 2-3, dividida entre la longitud del segmento formado por los puntos 1 y 3, representará la cantidad de moles en fase líquida del total de moles de la mezcla. Esto es congruente si notamos que en el eje de las abscisas tenemos como parámetro la fracción del componente que presenta mayor volatilidad en la mezcla.

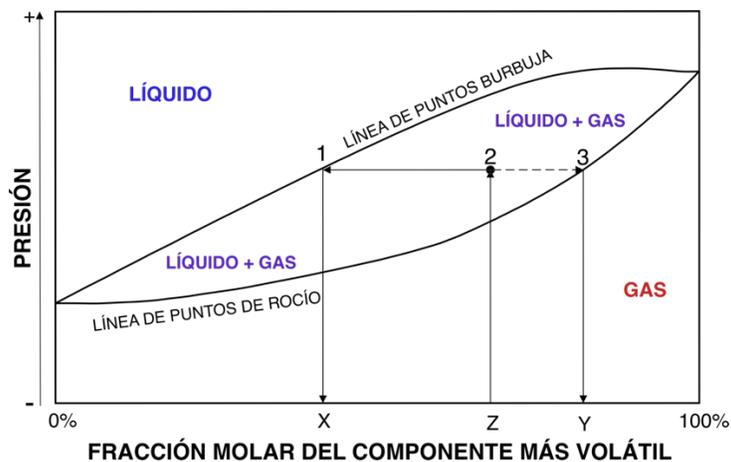


Figura 3.11 Diagrama presión – fracción molar de una mezcla binaria (Figura modificada de Tarek, 2016).

3.3.2.4 Sistemas de tres componentes

3.3.2.4.1 Diagramas ternarios

En diversas áreas de Ciencias de la Tierra, los diagramas ternarios se tienen por instrumentos de uso frecuente que son principalmente valiosos en los trabajos de clasificación. Este tipo de diagrama, basa su operación en las características geométricas del triángulo equilátero; en cada uno de los vértices del triángulo se representa el 100% de la fracción molar de un solo compuesto, naturalmente, cualquier punto que al ser graficado se halle en el perímetro del triángulo (sobre los lados), representará a una mezcla de 2 componentes, mientras que de graficarse dentro del área del triángulo representará a una mezcla de 3 componentes. El uso convencional del diagrama exige situar al componente más pesado en el vértice inferior izquierdo y al más ligero en el vértice superior (McCain, 1990). Así mismo, en los vértices se pueden situar grupos de componentes afines en lugar de un solo componente, esto en la medida que el sistema sea más complejo, y se requiera de la consideración de un mayor número de elementos. Esta última situación es palpable cuando se hace referencia a la clasificación de “petróleos crudos”, ya que, para representarlos, es necesario hacerlo mediante las fracciones presentes de hidrocarburos saturados (alcanos normales, parafinas y naftenos), hidrocarburos aromáticos (puros, naftenoaromáticos y compuestos cíclicos del azufre), y resinas + asfaltenos (Tissot y Welte, 1984, pág. 380)

En la figura 3.12, se esquematiza el uso de estos diagramas para una mezcla: 30% molar del componente “A”; 40% molar del componente “B”; 30% molar del componente “C”.

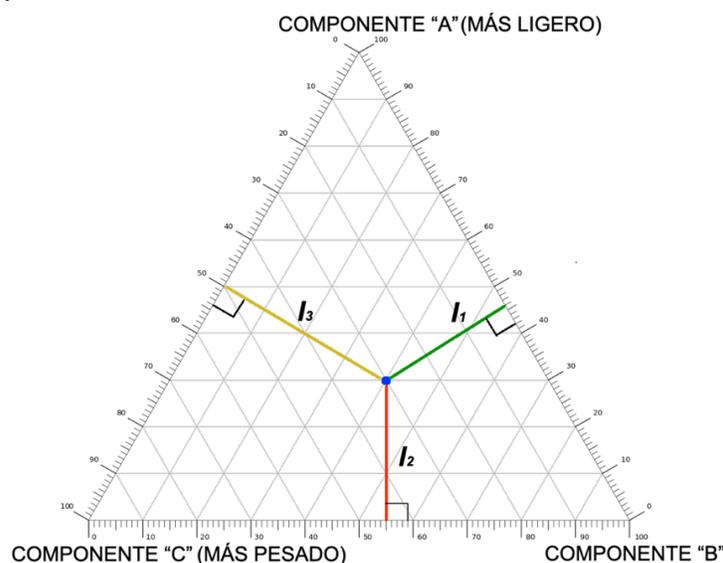


Figura 3.12 Diagrama ternario de composición para una mezcla.

En el diagrama, la lectura de la composición de cualquier mezcla se logra a través, de la medición de la longitud de las líneas que son trazadas a que partir de la mezcla, y que se extienden ortogonalmente hasta los lados del triángulo.

El hecho de que trate de un triángulo equilátero nos permite utilizar el Teorema de Viviani, el cual nos dice lo siguiente:

<< Independientemente de la ubicación de un punto dentro de un triángulo equilátero, la suma de las distancias ortogonales del punto a cada uno de los lados es constante e igual a la altura del triángulo. >>

Por lo tanto, la composición fraccionaria de cualquier componente en la mezcla se obtiene mediante las expresiones:

Componente "A": l_2/h

Componente "B": l_3/h

Componente "C": l_1/h

Siendo h (altura): $l_1+l_2+l_3 = 100\%$ de la mezcla.

3.3.2.5.2 Diagramas de fase ternarios

Los diagramas de fase de 3 componentes funcionan con base en condiciones constantes de presión y temperatura, es decir, representan un proceso que es isobárico e isotérmico a la vez. En la figura 3.13 podemos observar el diagrama de fase de una mezcla de metano (C_4H), propano (C_3H_8) y n-pentano (C_5H_{12}), con condiciones constantes de temperatura a 160 °F, y de presión a 1500 psi (Dourson et al., 1942).

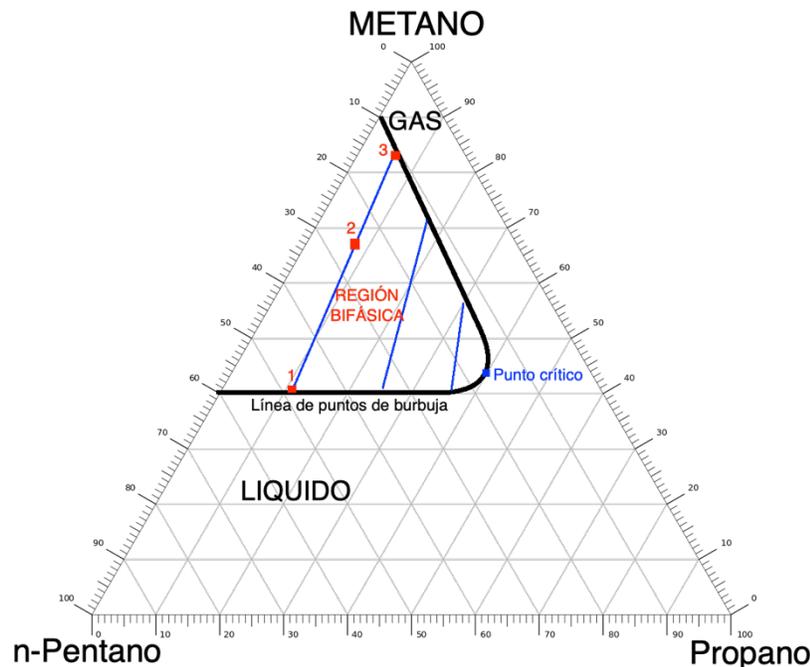


Figura 3.13 Diagrama de fase para una mezcla de metano, propano y n-pentano, a una presión de 1500 psi y 160°F de temperatura (Figura modificada de Dourson, et al., 1942).

Al analizar la gráfica, resulta pertinente señalar la coherencia mostrada por la disposición de la curva bimodal, ya que, resulta lógico el hecho que la curva de rocío presente una tendencia a permanecer en sentido del vértice superior, donde se representan a los elementos más ligeros, y en este caso, tratándose de metano, también más volátil. De manera contraria, se observa la tendencia de la línea de puntos burbuja a sesgarse en sentido del componente más pesado.

Análogamente a las mezclas binarias, la envolvente de saturación representa condiciones de equilibrio para la coexistencia de fases. En la figura 3.13, las líneas de color azul son las líneas de enlace, y se puede observar que estas dejan de ser horizontales como los en casos anteriores de diagramas p-v (McCain, 1990). En un diagrama de fase ternario, las líneas de enlace son obtenidas experimentalmente, y sobre ellas, se puede conocer la composición del gas y líquido en equilibrio en la mezcla. Por ejemplo, el punto 1 indicado en la figura 3.13, forma parte de la línea de enlace, pero también pertenece a la curva de puntos burbuja, por lo que a partir de ella es posible conocer la composición del líquido en equilibrio. De manera semejante, el punto 3 pertenece a la línea de enlace y a la vez a la curva de puntos de rocío, así que también es posible determinar la composición del gas en equilibrio. En caso de que la composición de la mezcla se ubique donde lo hace el punto 2, se puede conocer la fracción de gas en equilibrio, al dividir la longitud del segmento formado por los puntos 1 y 2 entre la longitud del segmento de recta formado por los puntos 1 y 3. Para determinar la fracción de líquido en equilibrio, se realiza un proceso análogo, dividiendo la longitud del segmento formado por los puntos 2 y 3, entre la longitud del segmento formado por los puntos 1 y 3.

3.3.2.6 Sistemas multicomponentes

Como se ha mencionado antes, conforme se incrementa el número de componentes en un sistema, definir su comportamiento tiende a ser más enrevesado y representarlo en los diversos diagramas se vuelve más complicado también. Así mismo, distinguir algunas singularidades en los diagramas puede asistir en la interpretación de las características de las sustancias involucradas. Por ejemplo, las condiciones de heterogeneidad presentadas por las sustancias en una mezcla se logran expresar directamente en el comportamiento de los puntos críticos de temperatura y presión del sistema, en tanto, entre más grande sea la diferencia de tamaño entre las partículas de las sustancias se presentarán valores de presión crítica mayores a los que tienen las sustancias puras en sí, y entre mayor sea su número y complejidad mostrarán una mayor separación entre la línea de puntos burbuja, y la línea de puntos de rocío (McCain, 1990).

En la figura 3.14, se expone el diagrama de fase de los fluidos pertenecientes a un yacimiento, en este diagrama, la línea de color rojo indica una isoterma a 650 °F, mientras que los números y puntos azules indican las diversas etapas en un proceso de disminución de presión (agotamiento isotérmico del yacimiento). En un inicio, las condiciones de presión son tales, que solamente existen condiciones de gas en el yacimiento, sin embargo, al disminuir la presión hasta el punto 1 (2490 psi) comienza la formación de la fase líquida por medio de la condensación de la fase

gaseosa, el punto 1 señala la frontera entre ambas fases. De continuar la disminución de presión, se seguirá incrementando la producción de la fase líquida, por ejemplo, el punto 2 corresponde con una línea de calidad del 10% fracción molar, el punto 3 con 17% de fracción molar, el 4 con 15% de la fracción molar. La producción máxima 17% de la fracción molar se alcanza en el punto 3, y está asociado a un valor de presión de aproximadamente 1800 psi, que es un equivalente a las tres cuartas partes del valor de presión alcanzado en el punto 1.

A este fenómeno de condensación por disminución de la presión, se le denomina, **condensación retrógrada**. De persistir la disminución de presión más allá del punto 3 y a la misma temperatura, la fracción líquida que se ha formado comenzará a re-vaporizarse (McCain, 1990).

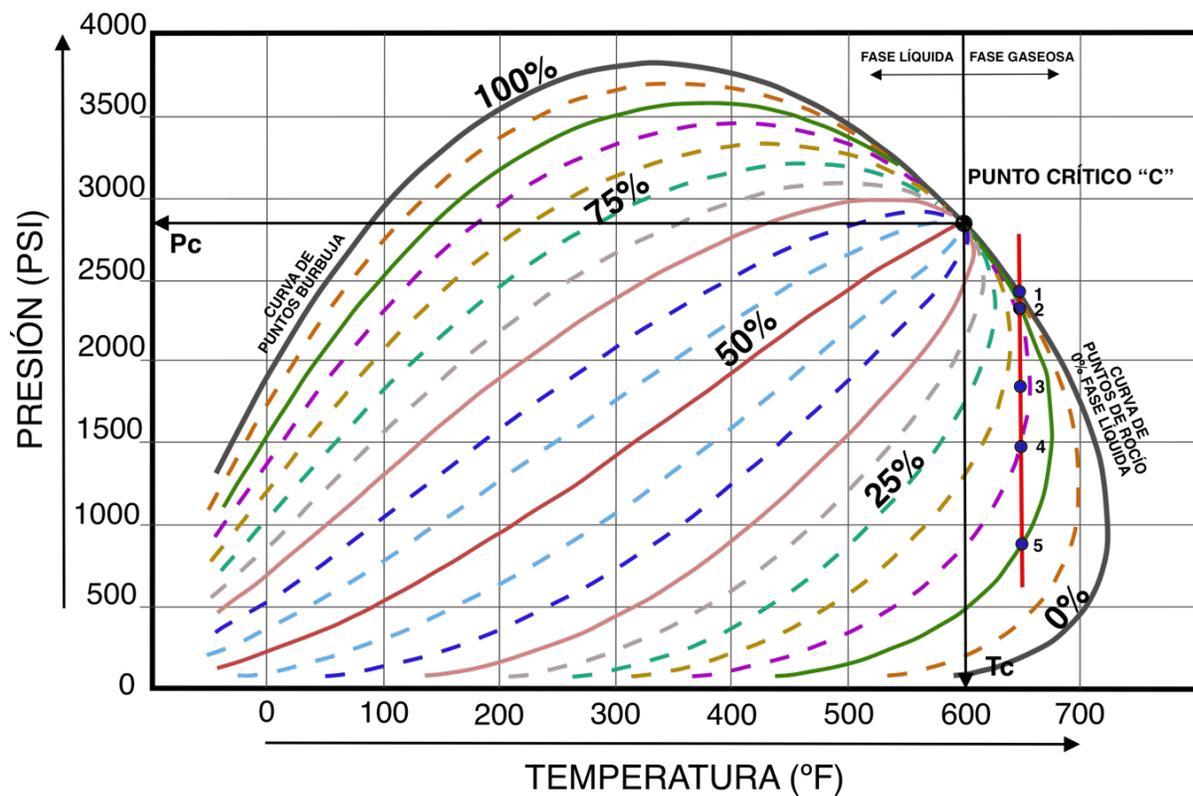


Figura 3.14 Diagrama presión- temperatura de los fluidos en un yacimiento, mostrando el proceso de condensación retrógrada (Figura modificada de Tarek, 2016).

3.4 Gases ideales

3.4.1 Ecuaciones de estado

Las ecuaciones de estado son aquellas expresiones analíticas de un sistema termodinámico que permiten estudiar de manera formal como son las relaciones existentes entre los parámetros involucrados en la descripción de los estados de agregación de la materia (presión, temperatura, volumen) y, por lo tanto, predecir cuál será el comportamiento en fase adquirido por los fluidos petroleros al ser sometidos a las distintas condiciones de presión y temperatura durante su trayecto por el subsuelo. Naturalmente y de manera inversa, si se conoce una ecuación de estado, se podrán conocer aquellas variables involucradas en el sistema termodinámico, por lo que se consideran métodos útiles en el trabajo con fluidos caracterizados por un comportamiento multifásico, tal como se presenta en los hidrocarburos. Las primeras ecuaciones de estado fueron y son útiles para sistemas termodinámicos demasiado idealizados y que se encuentran principalmente en estado gaseoso, esto, ya que muchos de los comportamientos observados experimentalmente en los fluidos se acentúan y resultan con mayor obviedad en la fase gaseosa debido al menor nivel de restricciones internas que posee este estado de agregación de la materia. Sin embargo, estas ecuaciones de estado idealizadas, aunque con un nivel de aplicación limitada, fungen como base para la definición de ecuaciones de estado más actuales, con más parámetros y mayor complejidad. Con el paso de tiempo se observó, que las ecuaciones de estado servían como métodos útiles y aplicables en situaciones cada vez más cercanas a la realidad, por lo que su desarrollo se ha diversificado e intensificado con el paso del tiempo.

3.4.1.1 El gas ideal y su ecuación de estado

En Termodinámica cuando se hace mención del carácter ideal de una sustancia, intrínsecamente se incluyen una serie de consideraciones con la finalidad de simplificar el comportamiento presentado por la misma, la cuales, permitan aproximarse al comportamiento presentado por un gas real; cuando se habla de “gas ideal” se hace referencia a una **sustancia hipotética** en la que no existe pérdida de energía por colisión entre sus partículas (las colisiones son elásticas), no existe la influencia de fuerzas de atracción y repulsión entre las mismas o con el contenedor en el que se encuentran, y de una sustancia en el que el tamaño de las partículas que lo conforman es **volumétricamente puntual o insignificantes respecto al ocupado por todo el gas ideal en un recipiente**. Por lo tanto, su comportamiento se puede describir bajo la siguiente relación:

$$PV_m = RT, \dots\dots\dots (3.21)$$

Donde:

P: Presión (**Pa**)

V: Volumen molar (**m³**)

R: Constante de los gases ideales (**8.3143 J·K⁻¹·mol⁻¹**)

T: Temperatura absoluta (**K**)

Esta expresión, mejor conocida como **la ecuación de estado del gas ideal** implica una serie de consideraciones entre las que se encuentran:

Ley de Boyle-Mariotte: Establece que, a temperatura constante, la presión de un gas varía inversamente a su volumen (**PV=cte.**)

Ley de Charles: Establece que, a presión constante, el volumen ocupado por una cantidad específica de gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta (**(V/T) = cte.**)

Ley de Avogadro: Establece que, diferentes gases con igualdad volumétrica que se encuentren sometidos a las mismas condiciones de presión y temperatura contienen el mismo número de partículas.

Además, es necesario precisar que la ecuación **3.21** corresponde con la expresión molar del gas ideal para un fluido de (1) mol de cualquier gas ideal. Empero, para un gas ideal de “n” moles, la expresión queda de la siguiente manera:

$$PV = nRT, \dots\dots\dots (3.22)$$

Donde:

P: Presión (**Pa**)

V: Volumen (**m³**)

n: Número de moles (**mol**)

R: Constante de los gases ideales (**8.3143 J·K⁻¹·mol⁻¹**)

T: Temperatura absoluta (**K**)

Es importante señalar que, aunque la constante universal de los gases ideales “**R**” en esta ocasión es utilizada en el contexto de los gases, es una constante útil en el marco de otros temas, como, por ejemplo, en la cinética de las reacciones químicas, que inclusive, hemos mencionado anteriormente en el recuadro **3.1** y que se encuentra incluida como un parámetro importante de la ecuación de Arrhenius. Esto es posible, ya que en la definición de esta constante tan conocida se logra definir como la relación entre otras dos constantes involucradas, que también son muy importantes: el número de Avogadro (**N_A**) y la constante de Boltzmann (**k_B**).

$$R = N_A k_B, \dots\dots\dots (3.23)$$

Donde:

R: Constante de los gases ideales (**8.3143 J·K⁻¹·mol⁻¹**)

N_A: Número de Avogadro (**6.022x10²³ mol⁻¹**)

k_B: Constante de Boltzmann (**1.38x10⁻²³ J·K⁻¹**)

El número de Avogadro representa el número de unidades contenidas en una (1) mol de cualquier sustancia, y tiene un valor igual a $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, y está íntimamente relacionada con la **Ley de Avogadro**.

La constante de Boltzmann es una constante física muy importante en diversas funciones de la termodinámica, la cual en su significado físico explica cómo se relaciona la cantidad de energía correspondiente a los movimientos térmicos aleatorios de las partículas que componen a una sustancia (Britannica, 2020).

Así mismo, gracias a la relación mostrada en la ecuación **3.23** es posible decir, que la constante universal de los gases ideales es en sí, la constante de Boltzmann referida al número de moléculas de una sustancia, esto permite reescribir la ecuación de estado de los gases ideales en su forma molecular, como:

$$PV = (nN_A)k_B T, \dots\dots\dots (3.24)$$

Donde:

P: Presión (**Pa**)

V: Volumen (**m³**)

n: Número de moles (**mol**)

N_A: Número de Avogadro (**6.022x10²³ mol⁻¹**)

k_B: Constante de Boltzmann (**1.38x10⁻²³ J·K⁻¹**)

T: Temperatura absoluta (**K**)

Ahora bien, la constante de Boltzmann es un parámetro de gran relevancia en la mecánica estadística, y por lo tanto una que ha contribuido fuertemente en el desarrollo de la física teórica. No se puede dejar a un lado, el hecho, de que muchos de los procesos termodinámicos presentan grandes niveles de incertidumbre, por lo que los trabajos estadísticos y probabilísticos resaltan como una manera de eliminar esta problemática. Siendo de esta manera, que la entropía misma puede ser definida de otra forma:

$$S = k_B \ln W, \dots\dots\dots (3.25)$$

Donde:

S: Entropía

k_B: Constante de Boltzmann (**1.38x10⁻²³ J·K⁻¹**)

W: Número de microestados reales compatibles con el macroestado de un sistema termodinámico.

La ecuación **3.25** representa la perspectiva estadística de la entropía, una expresión lograda gracias a los trabajos de Ludwig Boltzmann (1870) relacionados con la formulación teoría cinética de los gases, y que representa una de las primeras bases en el nacimiento de la termodinámica estadística (Pippard, 1998).

3.4.2 Mezclas de gases ideales

Con la finalidad de poder obtener a posteriori un mayor grado de comprensión del comportamiento de las mezclas de gases reales, se presenta a continuación, los principales postulados que describen el comportamiento de las mezclas gaseosas ideales.

En una mezcla gaseosa ideal de “c” componentes se cumple que el número “n” (totales) de moles de la mezcla queda definido por:

$$n_m = n_1 + n_2 + n_3 \dots + n_c = \sum_{i=1}^c n_i, \dots\dots\dots (3.26)$$

Por lo tanto, si se define la presión del componente “i” en función de la ecuación de estado de los gases ideales:

$$P_i = n_i \frac{RT_m}{V_m} = x_i P_m, \dots\dots\dots (3.27)$$

La expresión 3.27 representa la presión ejercida sobre el contenedor del sistema cuando se encuentra lleno por el gas “i”. Sin embargo, haciendo una analogía entre las expresiones 3.26 y 3.27 se tiene que:

$$P_m = \sum_{i=1}^c P_i = \frac{RT_m}{V_m} \sum_{i=1}^c n_i = \frac{nRT_m}{V_m}, \dots\dots\dots (3.28)$$

La expresión anterior es mejor conocida en la literatura como la **Ley de las presiones parciales de Dalton**, la cual en su significado físico explica que, la presión total ejercida por una mezcla de gases ideales es igual, a la suma de todo el conjunto de presiones parciales que son otorgados por cada gas en particular. La presión que ejerce un gas en particular se le conoce como presión parcial (P_i), y es también la presión que ejercería cada gas, si ocupara el mismo volumen de toda la mezcla a la misma temperatura.

Otro principio que es comúnmente utilizado está basado en el modelo de **Amagat** o también conocido como **Ley de los volúmenes parciales**, la cual, es análoga a la Ley de las presiones parciales de Dalton. Entonces, al tomar en consideración la ecuación 3.26 y a partir de la ecuación de estado del gas ideal:

$$V_i = n_i \frac{RT_m}{P_m} = x_i V_m, \dots\dots\dots (3.29)$$

$$V_m = \sum_{i=1}^c V_i = \frac{RT_m}{P_m} \sum_{i=1}^c n_i = \frac{nRT_m}{P_m}, \dots\dots\dots (3.30)$$

La cual físicamente explica que el volumen total ocupado por una mezcla de gases ideales es igual a la suma de todo el conjunto de volúmenes parciales. El volumen

parcial de un gas ideal se define como el volumen que ocuparía dicho gas a las mismas condiciones de presión y temperatura imperantes en la mezcla de gases.

A continuación, se describirán un conjunto de parámetros útiles en el trabajo con gases ideales.

Peso molecular aparente (M_a)

Representa el peso molecular promedio de la mezcla, y es ponderado a partir del peso molecular de las sustancias que componen la mezcla (Tarek, 2016).

$$M_a = \sum_{i=1}^C x_i M_i, \dots\dots\dots (3.31)$$

Donde:

M_a : Peso molecular aparente de una mezcla de gases.

x_i : Fracción molar del componente “i” en la mezcla.

M_i : Peso molecular del i-ésimo componente en la mezcla.

La fracción molar del componente “i” en la mezcla se define como:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^C n_i = n}, \dots\dots\dots (3.32)$$

Donde:

n_i : Número de moles del componente “ n_i ” en la mezcla

n : Número de moles totales en la mezcla

Sin embargo, las composiciones de gas natural se pueden representar de tres maneras diferentes, por: fracción molar (x_i), fracción de volumen (V_i), y fracción de peso (w_i), ahora bien, se han revisado las dos primeras, por lo que a continuación se presenta la definición de fracción de peso (w_i):

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^C m_i = m}, \dots\dots\dots (3.33)$$

Donde:

w_i : Fracción de peso del componente “i” en la mezcla.

m_i : Peso del componente “i”

m : Peso total de la mezcla

Las expresiones 3.31 y 3.32 se pueden combinar para obtener las siguientes expresiones:

$$w_i = \frac{x_i M_i}{M_a}, \dots\dots\dots (3.34)$$

$$y_i = \frac{w_i / M_i}{\sum_{i=1}^C w_i / M_i}, \dots\dots\dots (3.35)$$

Volumen estándar (V_{sc})

El volumen estándar corresponde con un volumen de referencia, y se define que es ocupado por **1 lb-mol** de gas en condiciones estándar (**14.7 psi** y **60 °F**) (Tarek, 2016).

$$V_{sc} = \frac{(1)RT_{sc}}{P_{sc}}, \dots\dots\dots (3.36)$$

Donde:

V_{sc} : Volumen estándar (**scf/lb-mol**), scf: pie cúbico estándar

T_{sc} : Temperatura estándar (**°R**)

P_{sc} : Presión estándar (**psi**)

Densidad del gas (ρ_g)

$$\rho_g = \frac{PM_a}{RT}, \dots\dots\dots (3.37)$$

Donde:

ρ_g : Densidad de la mezcla

M_a : Peso molecular aparente

Volumen específico (v) (Tarek, 2016)

Es el volumen ocupado por una (1) unidad de gas, se puede definir como:

$$v = \frac{1}{\rho_g}, \dots\dots\dots (3.38)$$

Por lo tanto:

$$v = \frac{RT}{PM_a}, \dots\dots\dots (3.39)$$

Densidad relativa del gas (γ_g) (McCain, 1990).

La densidad relativa de un gas se define como la razón entre la densidad de la mezcla entre la densidad del aire, sin embargo, también puede ser escrita a través de los pesos moleculares aparentes:

$$\gamma_g = \frac{M_a}{M_{aire}} = \frac{M_a}{29}, \dots\dots\dots (3.40)$$

3.5 Gases reales

3.5.1 Otras ecuaciones de estado

A continuación, se ofrece la descripción de diversas ecuaciones de estado, sin pretender de ello un estudio exhaustivo del tema.

3.5.1.1 Factor de compresibilidad (Z)

Como se ha expuesto, la ecuación de estado del gas ideal implica una serie de limitantes que restringen su aplicación para los gases reales, por lo que claramente su modificación y actualización constituía una parte total del estudio de las propiedades termodinámicas de los fluidos, es así, como surge y se introduce el parámetro de factor de compresibilidad **Z** (también conocido en la literatura como factor de desviación **Z**), como una herramienta útil y simplificada en el trabajo con aquellos gases reales que se encuentran en condiciones de baja presión respecto al punto crítico del mismo sistema.

La naturaleza del factor **Z** parte de una corrección que surge al comparar y relacionar que tan distante es el comportamiento de un gas real respecto al de uno ideal, no obstante, parte de la justificación se relaciona con las condiciones de compresión en las que se encuentran los fluidos petroleros en condiciones de yacimiento, la forma de definir este parámetro resulta de la razón entre el volumen molar del gas estudiado respecto al volumen molar de un gas ideal:

$$Z = \frac{V_{\text{real}}}{V_{\text{ideal}}}, \dots\dots\dots (3.41)$$

Donde:

Z: Factor de compresión (**adimensional**)

V_{real} : Volumen molar del gas real (**m³**)

V_{ideal} : Volumen molar de un gas ideal (**m³**)

Simplemente, si el valor de Z es igual con **1**, el gas estudiado se comporta como un gas ideal, y por tanto la ecuación de estado corresponde a la de los gases ideales. Conforme el valor de Z difiera de **1**, el comportamiento del gas real también lo hará de uno ideal, con lo que la ecuación de los gases ideales puede ser reescrita de la siguiente forma:

$$PV = ZnRT, \dots\dots\dots (3.42)$$

Por lo tanto:

$$Z = \frac{V_{\text{real}}}{nRT/p}, \dots\dots\dots (3.43)$$

El estudio concerniente al factor de compresibilidad de varios gases reales con diferente composición permitió identificar que el factor de compresibilidad puede generalizarse en varios procesos ingenieriles, esto, mediante un proceso de “normalización” en el cual los valores de presión y temperatura imperantes en el sistema son divididos respectivamente entre la presión y temperaturas críticas de la sustancia estudiada; de este proceso surgen dos propiedades adimensionales: la presión pseudorreducida (p_{pr}) y la temperatura pseudorreducida (T_{pr}), las cuales quedan definidas de la siguiente forma:

$$P_{pr} = \frac{P}{P_{pc}}, \dots\dots\dots (3.44)$$

$$T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}}, \dots\dots\dots (3.45)$$

Donde:

P: Presión del sistema (**Pa**)

P_{pc} : Presión pseudocrítica (**Pa**)

p_{pr} : Presión pseudorreducida (**adimensional**)

T: Temperatura absoluta del sistema (**K**)

T_{pc} : Temperatura pseudocrítica (**Pa**)

T_{pr} : Temperatura pseudorreducida (**adimensional**)

Análogamente a T_{pr} y p_{pr} , también es posible obtener el volumen específico pseudorreducido, mediante la expresión:

$$V_{pr} = \frac{V_{actual}}{RT_C/P_C}, \dots\dots\dots (3.46)$$

La presión y temperatura pseudocrítica son respectivas a las fracciones molares (y_i) presentes del componente “i” que contribuyen a la presión y temperatura críticas de la sustancia, y se definen para una mezcla, como:

$$P_{pc} = \sum_{i=1} X_i P_{ci}, \dots\dots\dots (3.47)$$

$$T_{pc} = \sum_{i=1} X_i T_{ci}, \dots\dots\dots (3.48)$$

Mediante las cuales se puede representar al factor de compresibilidad “Z” como una función de las expresiones mencionadas arriba (3.47 y 3.48), como:

$$Z \left(\frac{T_{pc}}{\sum_{i=1} X_i T_{ci}}, \frac{P_{pc}}{\sum_{i=1} X_i P_{ci}} \right), \dots\dots\dots (3.49)$$

La cual es conocida en la literatura, como la **regla de mezclado de Kay o método del punto pseudocrítico**, y lo que se busca mediante su aplicación, es tratar a la mezcla de sustancias reales como una sustancia **pseudopura**, es bastante utilizada cuando se refiere a hidrocarburos (Rodríguez, 1990).

La evidencia experimental obtenida en la obtención del factor de compresibilidad **Z** para distintas sustancias, permitió en el siglo XIX a Johannes Diderik van der Waals definir el **Principio de los Estados Correspondientes**, el cual establece que en sistemas con valores similares de presión y temperaturas pseudorreducidas, el valor del factor de desviación **Z** es aproximadamente el mismo. La definición de este teorema permitió la creación de modelos gráficos útiles y prácticos para la obtención y análisis del factor **Z** de diversas sustancias. En la figura 3.15 se ejemplifica en un diagrama generalizado la estimación del factor **Z**, este diagrama es utilizado preferentemente cuando existe una ausencia de valores experimentales precisos, además, esta carta es generalmente confiable para gases naturales con cantidades mínimas de no hidrocarburos. Trabajos posteriores, presentaron diagramas “Z” para sustancias de composiciones mucho más específicas, como, por ejemplo, los gases naturales, entre los cuales destacan los estudios y diagramas plasmados en los estudios de Standing y Katz (1942), Brown et al. (1947), y Katz (1959).

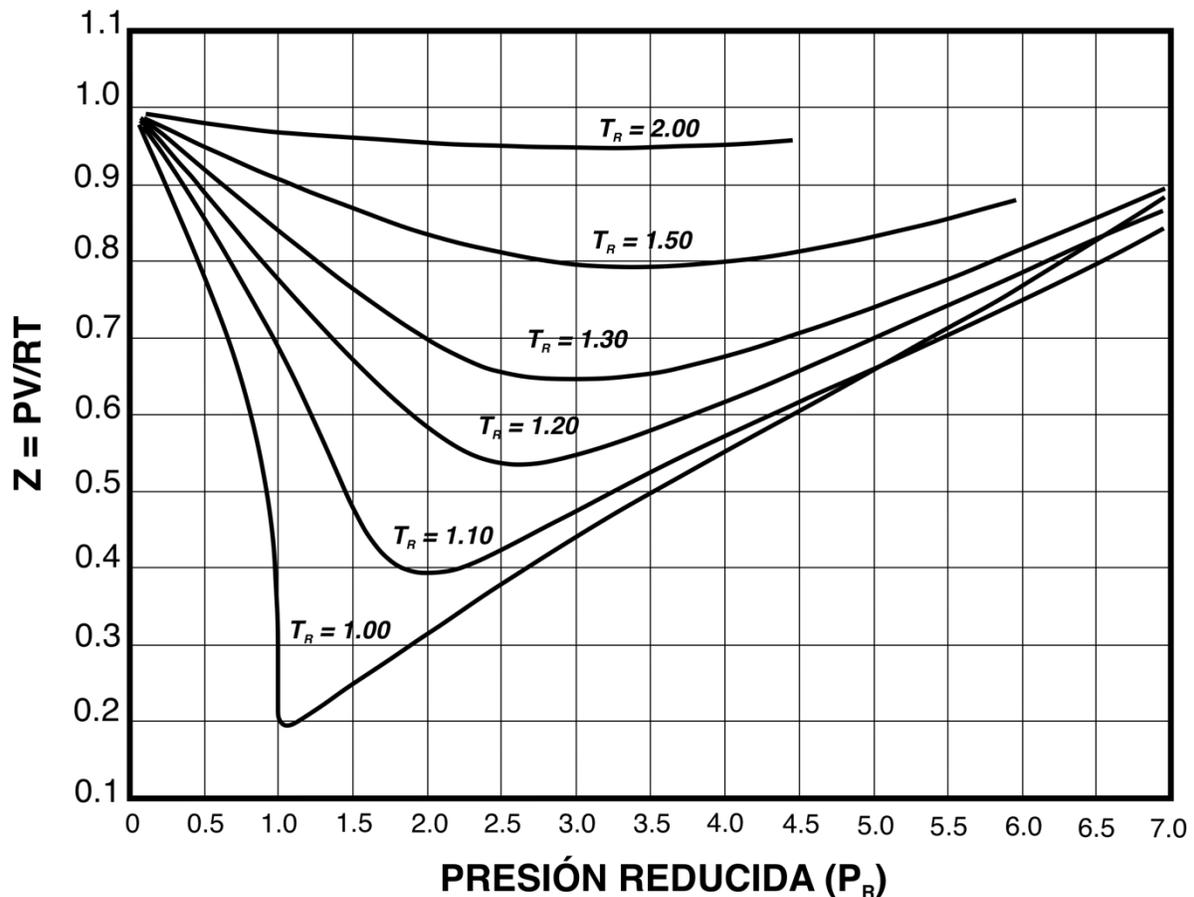


Figura 3.15 Diagrama generalizado para la obtención del parámetro de compresión **Z** (Figura modificada de Çengel y Boles, 2013).

3.5.1.2 Ecuación de van der Waals

Las limitantes intrínsecas de la ecuación de estado de los gases ideales fueron una gran oportunidad de estudio, y en 1873 el premio nobel de física Johannes Diderik van der Waals, como parte de su tesis doctoral, define un conjunto de parámetros que tienen como objetivo mejorar la precisión en los cálculos de las propiedades termodinámicas a partir de la ecuación de estado del gas ideal; van der Waals como parte de su razonamiento incluye en la E.D.E de los gases ideales los parámetros **a** y **b**, los cuales sirven como factores de corrección para la presión y el volumen respectivamente. La naturaleza de las variables **a** y **b** parten de las siguientes consideraciones hechas a los mismos supuestos antes mencionados y que son inherentes al concepto de gas ideal, es decir:

Parámetro “**b**”: La incorporación de este parámetro busca eliminar el supuesto idealizado según el cual, las partículas son volumétricamente **puntuales o insignificantes** respecto al volumen ocupado por todo el gas; el parámetro “**b**” surge al contemplar que dentro de un sistema termodinámico las partículas poseen un volumen molar efectivo que es propio (**b**), y que no puede ser ocupado por otra partícula. Por lo tanto, si se tiene presente esta consideración, el volumen permisible para el movimiento de cada **partícula** se verá limitado dentro del recipiente de acuerdo con el número de **partículas** presentes en el mismo, esto queda representado como (**V-b**), para un (1) mol de la sustancia estudiada, y para una cantidad “n” de moles está definida como: **V – n*b**.

Parámetro “**a**”: Este parámetro intenta descartar los supuestos de que, en un gas ideal, las partículas interactúan únicamente mediante colisiones elásticas (no existe pérdida de energía cinética), de tal forma que tampoco existen fuerzas de repulsión y atracción entre ellas. Por lo tanto, si consideramos que poseen masa y volumen propio, también debemos asumir que las partículas logran interactuar de manera electrostática entre ellas, proceso que se verá beneficiado por aquellos componentes que presenten mayor polaridad, consecuentemente por estas interacciones, existe una pérdida de energía durante el trayecto que siguen hacia las paredes del recipiente que las contiene, de tal forma que disminuirá el valor de la presión efectiva sobre el mismo. Así, la presión efectiva sobre las paredes del recipiente pasa a ser resultado de la presión ponderada en el comportamiento como gas ideal y por las pérdidas de presión debido a las interacciones intermoleculares del sistema, por lo que:

$$P_{\text{efectiva}} = P_{\text{ideal}} - P_{\text{intermolecular}}$$

Al realizar estas consideraciones, incluimos implícitamente en el parámetro **P_{intermolecular}** el concepto de densidad. Naturalmente, conforme una sustancia presente una mayor densidad, sus partículas colisionarán con mayor frecuencia, y los efectos de las interacciones intermoleculares se verán más acentuadas.

Ahora, si ponderamos la proporción de atracción entre dos partículas desde esta perspectiva, tendríamos que la atracción entre la partícula 1 y 2 puede

comprenderse grosso modo por medio de sus densidades, es decir: partícula 1:(n/V), partícula 2:(n/V), por lo tanto: (partícula 1) * (partícula 2) = (n^2/V^2) , y siendo “a” el número de interacciones entre cada 2 partículas, por lo que las fuerzas de atracción intermolecular logran a ser descritas a partir de la presión que estas reducen a la presión ejercida por todo el sistema sobre las paredes del recipiente (P_{efectiva}), es decir: $P_{\text{intermolecular}} = (a)*(n^2/V^2) = (an^2/V^2)$

Mediante la incorporación de los parámetros **a** y **b**, en la ecuación 3.22 queda reescrita de la siguiente forma:

$$\left(P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - bn) = nRT, \quad \dots\dots\dots (3.50)$$

Que también puede ser escrita en términos de la constante de Boltzmann:

$$\left(P + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right) (V - bN) = (nN_A)k_B T, \quad \dots\dots\dots (3.51)$$

Las expresiones anteriores corresponden con diferentes formas de la ecuación de estado de van der Waals (**vdW**), en esta ecuación, las constantes **a** y **b** tienen un valor característico para cada sustancia que ha sido obtenido a partir de los datos correspondientes al **punto crítico** de la misma; aunque estas constantes pueden obtenerse directamente de la ecuación de **vdW**, en la actualidad se utilizan tablas con valores descritos para las diversas composiciones. Cabe mencionar, que si bien, la ecuación de **vdW** representa una mejora respecto a la ecuación de estado del gas ideal, reproduce ciertos inconvenientes heredados de esta ecuación, ya que p.ej., su aplicación no es válida para sustancias polares, y resulta inexacta para aquellas en estado de agregación líquido, además, tiene una mayor proporción de error cuando **no** es utilizada en sustancias puras, y también cuando es aplicada en condiciones cercanas al punto crítico del sistema. La ecuación de **vdW**, no es en sí, una ecuación cúbica de estado, sin embargo, adquiere esta forma cuando se reescribe en término de alguno de sus parámetros, p.ej., el volumen molar, quedando reescrita de la siguiente manera:

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{P} \right) V_m^2 + \left(\frac{a}{P} \right) V_m - \frac{ab}{P}, \quad \dots\dots\dots (3.52)$$

La expresión anterior corresponde con la representación cúbica de la ecuación de estado de van der Waals de dos parámetros (**a y b**) definida en términos del volumen molar.

No obstante, para poder comprender cuales son las características de la ecuación 3.52 se presentará un pequeño análisis a la figura 3.16 la cual representa una serie de isothermas construidas a partir de la ecuación de vdW. De esta forma, de un primer análisis a la expresión cúbica de vdW, se puede decir que la ecuación 3.52 admitirá tres raíces ya sean reales o imaginarias. Ahora bien, de acuerdo con la figura 3.16 para un determinado valor de presión (proceso isobárico) y a temperaturas suficientemente bajas (por debajo del valor de temperatura crítica), las tres raíces descritas son reales y diferentes entre sí; conforme se incrementan los niveles de temperatura hasta llegar al valor crítico de la temperatura, el valor de las tres raíces se acercará hasta convertirse en el mismo. Si aumentan los niveles de temperatura hasta valores supercríticos, la isoterma adquiere distintivamente un comportamiento hiperbólico en la cual solo tendrá una raíz real en todo el intervalo de presiones, este ejemplo deja en claro cuáles son las condiciones ideales para la aplicación de esta ecuación de estado.

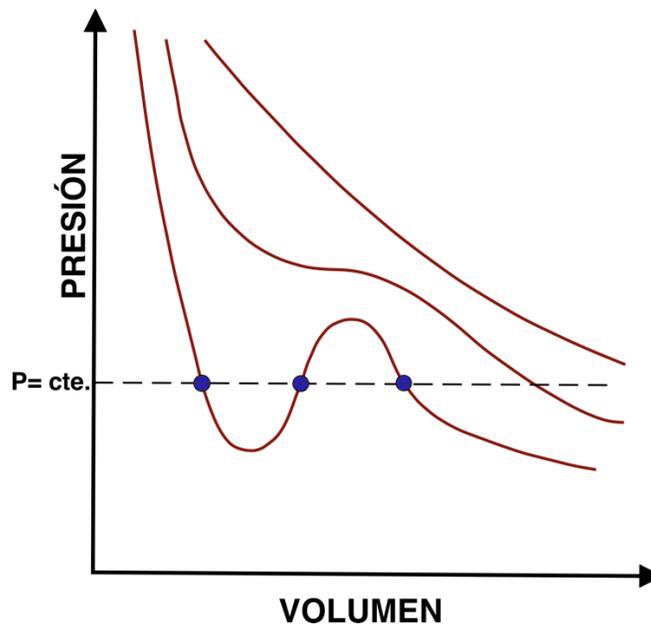


Figura 3.16 Isothermas de vdW (Figura modificada de García-Colín,1976).

Ahora bien, en un espacio de estados **PVT**, la isoterma crítica posee un solo punto de inflexión que corresponde con el estado crítico de la sustancia, dicho punto se encuentra definido geoméricamente por su primera y segunda derivada, siendo:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c=cte.} = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c=cte.} = 0$$

Si la ecuación 3.50 es reescrita para 1 mol de sustancia, y, además, se despeja a la presión:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \dots\dots\dots (3.53)$$

García-Colín (1983) propone el siguiente desarrollo: si se considera que P , T y V son los valores en el punto crítico (P_c , T_c y V_c), y posteriormente se aplica la primera y segunda derivada respecto a V_c , y se resuelven las ecuaciones resultantes para V_c y T_c , se obtiene:

$$V_c = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$

Con lo que:

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

Al realizar las derivadas de la ecuación de vdW para 1 mol de cualquier sustancia, y se elimina a V_c , se obtiene:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}, \dots (3.54)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}, \dots (3.55)$$

Al definir a V_c respecto a R , T_c y P_c , se tiene que:

$$V_c = \frac{3RT_c}{8P_c}, \dots (3.56)$$

Ahora bien, gracias a la expresión 3.43 es posible definir fácilmente al factor de compresibilidad Z_c (crítico) como:

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}, \dots (3.57)$$

Siendo Z_c en este caso, un valor **constante** igual a 0.375

El coeficiente de compresibilidad crítico Z_c ha servido como punto comparativo para concluir hasta qué punto un gas real se comporta de acuerdo con una ecuación de estado como mínimo hasta la zona crítica, sin embargo, en este caso 0.375 resulta ser un valor muy elevado en la realidad, ya que como se puede observar en la tabla 3.1, la mayoría de los valores Z_c obtenidos experimentalmente se encuentran en un rango que va entre 0.21 y 0.30, en la tabla XX se presentan algunos valores comparativos de Z_c para compuestos polares y no polares (García-Colín, 1976) (Rodríguez, 1990).

Polar	Z_c	No polar	Z_c
CH ₃ OH	0.224	C ₆ H ₁₄	0.264
H ₂ O	0.235	C ₂ H ₆	0.285
NH ₃	0.244	He	0.302
CH ₃ Cl	0.269	H ₂	0.306

Tabla 3.1 Valores comparativos de Z_c de algunos compuestos polares y no polares (Información tomada de Rodríguez, 1990).

En la actualidad, la ecuación de estado de van der Waals se encuentra fuertemente en desuso, sin embargo, su estudio no solo es importante por el interés histórico que representa, si no también, por que ha servido como fundamento para las ecuaciones cúbicas de estado que posteriormente se desarrollaron, además, sigue siendo relativamente precisa y de fácil aplicación en ciertos casos en el estudio de las sustancias puras, situaciones simples o en condiciones no muy lejanas de la idealidad. Como se ha mencionado, el uso de la ecuación de estado de vdW se encuentra relacionado al estudio de los sistemas puros, sin embargo, para poder hacer uso de ella en sistemas conformados por mezclas, es necesario definir aquellas reglas o expresiones que tomen en consideración como es el comportamiento de cada especie presente en la mezcla, a estas expresiones se les conoce como **reglas de mezclado** (Rodríguez, 1990). Actualmente en la literatura las reglas de mezclado que se utilizan para ecuaciones de estado de dos parámetros son las siguientes:

$$a_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j \sqrt{a_i \times a_j} (1 - \bar{k}_{ij}), \quad \dots \quad (3.58)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^C y_i b_i, \quad \dots \quad (3.59)$$

El término k_{ij} se conoce como **parámetro de interacción binaria**, y se emplea como factor de corrección para aquellas mezclas en las cuales las sustancias que las componen divergen en su comportamiento como resultado de la diferencia en el tamaño de sus moléculas y/o estructura química.

$${}^3k_{ij} = 1 - \frac{\sqrt[8]{V_{ci} \times V_{cj}}}{\left(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}\right)^3}, \quad \dots \quad (3.60)$$

³ El subíndice "i" se refiere a una especie química en concreto, mientras que "j" al resto

En aquellos casos en que las moléculas difieren poco en su comportamiento por las razones antes mencionadas, el valor del parámetro de interacción binaria se puede considerar nulo, sin embargo, en el caso de los hidrocarburos la expresión anterior es de suma utilidad (Rodríguez, 1990, pág. 103)

3.6 Equilibrio líquido-vapor

Como se ha explicado en el punto 3.3.1, en un espacio de estados PVT, la envolvente de saturación es construida a partir de las líneas de puntos burbuja y puntos de rocío, por lo tanto, involucra las condiciones a partir de las cuales existe el estado de equilibrio para la región bifásica líquido-vapor. Esta vez, al igual que con los gases, se tendrá que trabajar mediante consideraciones hechas a fluidos hipotéticos de naturaleza ideal, en los cuales se estudiará el desplazamiento de la especie química de una sustancia de una fase hacia otra. En aquellos sistemas en los cuales los vapores de la fase gaseosa se comporten como gases ideales, a los componentes en fase líquida se les denominará **soluciones ideales**, algunas consideraciones de las soluciones ideales es que no son reactivos, y que la atracción entre las moléculas se considera de igual magnitud. Como punto de partida, se deben tener presentes las condiciones para el equilibrio termodinámico, el cual es definido por las igualdades mencionadas en el recuadro 3.3:

Recuadro 3.3

$$T_x = T_y \quad \dots \quad \text{Equilibrio térmico}$$

$$P_x = P_y \quad \dots \quad \text{Equilibrio mecánico}$$

$$\mu_1^x = \mu_1^y \quad \dots \quad \text{Equilibrio químico}$$

Para el desarrollo de este punto de trabajo Martínez (1992) recomienda seguir el siguiente acercamiento: al tener presente que cualquier cambio de estado es un cambio en la energía libre de Gibbs y, por lo tanto, si se alude a la definición del potencial de Gibbs especificada en el recuadro 3.4:

$$G(T, P, n_i) \quad dG = SdT + Vdp + \sum \mu_i n_i$$

Y posteriormente se deriva parcialmente respecto a n_i , se tiene que:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j} = \mu_i(T, P, n_i)$$

Ahora bien, al definir al estado de equilibrio líquido-vapor como una igualdad entre la distribución del potencial químico entre ambas fases, de modo que el potencial

químico de cada especie “i” quedará reescrito como una función de P, T, y las fracciones molares en cada fase (x_i, x_j), es decir:

$$\mu_i^l(T, P, x_i, x_j) = \mu_i^v(T, P, x_i, x_j), \dots\dots\dots (3.61)$$

Que corresponde con una **ecuación de estado química**. Si se tiene presente la definición del potencial de Gibbs y de potencial químico para una sustancia de composición **invariable**, se puede decir que:

$$d\mu = dG, \dots\dots\dots (3.62)$$

Entonces, utilizando nuevamente la expresión del potencial de Gibbs, y derivándola respecto a la presión (T= cte.) se tiene que:

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_i} = \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j} \equiv V_i$$

Donde:

V_i : Volumen molar parcial

Al inicio de este tema, se ha mencionado que en las soluciones ideales los vapores de la fase gaseosa se comportan como gases ideales, por lo que a la expresión anterior es posible relacionarla con la ecuación de estado de los gases ideales, como:

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_T = V_i = \frac{RT}{P}, \dots\dots\dots (3.63)$$

Por lo que al integrar la expresión 3.63 se obtiene a la siguiente expresión:

$${}^4\mu_i - \mu^\oplus = RT \ln \left(\frac{P}{P^\oplus} \right), \dots\dots\dots (3.64)$$

Acomodando términos:

$$\mu_i = \mu^\oplus + RT \ln \left(\frac{P}{P^\oplus} \right), \dots\dots\dots (3.65)$$

A la expresión anterior se le conoce como **modelo de mezcla ideal (para una especie en fase condensada (liquido))**.

⁴ El símbolo \oplus se refiere a un estado normalizado de referencia.

Para cualquier especie “i” en estado gaseoso el modelo de mezcla es:

$$\mu_i = \mu^\oplus + RT \ln \left(\frac{P}{P^\oplus} \right) + RT \ln(x_i), \quad \dots \quad (3.66)$$

Sin embargo, las ecuaciones anteriores son válidas para sistemas idealizados, por lo que posteriormente Gilbert Lewis en 1901, agregó una función auxiliar llamada **fugacidad (f)** para poder extender el estudio a gases y líquidos reales. La fugacidad es una función que se encuentra relacionada con la presión efectiva necesaria para que exista un cambio de fase, por lo que pondera la tendencia de escape de una especie química de un estado de agregación hacia otro. Gracias a esto, la ecuación 3.65 se puede reescribir como:

$$\mu_i = \mu^\oplus + RT \ln \left(\frac{f}{P^\oplus} \right), \quad \dots \quad (3.67)$$

Donde f^\oplus es la fugacidad respectiva a un estado normalizado de referencia. De la definición anterior se deduce que:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1, \quad \dots \quad (3.68)$$

Así mismo, la fugacidad puede ser reescrita como:

$$f = \Phi P, \quad \dots \quad (3.69)$$

Donde:

f: Fugacidad

Φ : Coeficiente de fugacidad

P: Presión del sistema

El coeficiente de fugacidad mide el grado de desviación de una sustancia pura real, respecto a una sustancia ideal (Rodríguez, 1990, pág. 302)

De acuerdo con la expresión 3.69 recae en la obviedad que:

$$\Phi = \frac{f}{P}$$

Por lo que análogamente a la expresión 3.68:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \Phi = 1$$

El coeficiente de fugacidad (Φ) también se puede obtener mediante la siguiente expresión:

$$\ln \Phi = \ln \left(\frac{f^\alpha}{P} \right) = \int_0^P \left(\frac{V_{\text{real}}}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

Sin embargo, se puede reescribir como:

$$\ln \Phi = \ln \left(\frac{f^\alpha}{P} \right) = \int_0^P \left(\frac{V_{\text{real}}}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP = \int_0^P \left(\frac{PV_{\text{real}}}{RT} - 1 \right) d(\ln P), \dots\dots (3.70)$$

No obstante, en la ecuación 3.43 se ha obtenido la relación para el factor de compresibilidad “Z”:

$$Z = \frac{V_{\text{real}}}{nRT/P} = \frac{PV_{\text{real}}}{nRT}$$

Al adecuar la expresión 3.43 para un (1) mol de sustancia:

$$Z = \frac{PV_{\text{real}}}{(1)RT}$$

Reemplazando 3.43 (para 1 mol) en la ecuación 3.70, se tiene que:

$$\ln \Phi = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) d(P), \dots\dots\dots (3.71)$$

Sin embargo, resulta en que el límite inferior $P \rightarrow 0$ se vuelve indeterminado, por lo que diversos autores recomiendan utilizar la regla de L'Hôpital para solventar esta dificultad, o bien, de manera mucho más simplificada hacer uso de las cartas para la obtención de coeficientes generalizados de fugacidad como las presentadas por Hougen et al., (1947). En términos generales, las fases presentes en un sistema multicomponente se encuentran en equilibrio cuando se cumple la condición de igualdad en el valor de la fugacidad del componente “i” en cada una de las fases presentes en el sistema, es decir:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta, \dots\dots\dots (3.72)$$

A continuación, se presentan algunos principios útiles en el trabajo con problemas de equilibrio vapor:

Ley de Raoult

Establece que la presión parcial (P_i) de un componente "i" en un sistema multicomponente es igual con el producto de su fracción molar en la fase líquida (en este caso se expresará como x_i) y la presión de vapor (P_{vi}) de la misma especie, es decir:

$$P_i = x_i P_{vi}, \dots\dots\dots (3.73)$$

Y si se incluye a la ley de las presiones parciales de Dalton (expresión 3.27) (en este caso la fracción molar del gas será representada por: y_i):

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} = y_i P$$

Analizando el estado de equilibrio deducimos que la presión parcial (P_i) deberá ser igual en ambas fases, por lo que, al igualar ambas expresiones:

$$y_i P = x_i P_{vi}$$

Y ahora si se relacionan los parámetros similares, se obtiene que:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{P_{vi}}{P}, \dots\dots\dots (3.74)$$

Sin embargo, la razón y_i/x_i corresponde con un parámetro conocido como razón de equilibrio K del componente "i":

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}, \dots\dots\dots (3.75)$$

El parámetro K_i en su significado físico puede dar una idea de lo "ligero" o "pesado" que es un hidrocarburo. Por ejemplo, si $K > 1$ el compuesto es altamente volátil, por lo que tiende a concentrarse en la fase gaseosa, de lo contrario con $K < 1$ será rico en elementos pesados, y, por consiguiente, tenderá a concentrarse en la fase líquida (Rodríguez, 1990).

3.7 Fluidos de los yacimientos petroleros

Como se ha podido observar a lo largo de este trabajo, los sistemas termodinámicos multicomponentes presentan un comportamiento más intrincado y complicado de comprender y representar, sobre todo si se comparan con los sistemas puros e idealizados. Esta divergencia de comportamiento entre sistemas, parte de las variedades composicionales de las sustancias que los conforman, es normal asumir que conforme diverjan sus composiciones y se encuentren constituidos por más elementos, será mayor la cantidad de parámetros y consideraciones para tener en cuenta. Además, la historia geológica de la roca generadora, así como también de la roca almacenadora juegan un papel muy importante, ya que el tiempo de exposición a las distintas temperaturas imperantes en concordancia al gradiente geotérmico regional han de controlar la formación y/o transformación del producto final, como por ejemplo, el enriquecimiento relativo de elementos volátiles y pesados; de igual manera entre mayores sean los niveles de presión y temperatura del yacimiento, serán más contrastantes con las condiciones atmosféricas en las que se obtienen. Los fluidos presentes en los yacimientos son sistemas multicomponentes formados primariamente por diversos hidrocarburos, entre ellos, el metano (CH_4) con un (1) solo átomo de carbono (C_1) es el más simple y el más común en los fluidos de los yacimientos (Perdersen, Christensen, & Shaikh, 2006), de manera análoga, los demás hidrocarburos aumentan y difieren en proporción entre la cantidad de átomos de carbono e hidrógeno, por lo que una manera de identificarlos es por el número de átomos de carbono presentes en su estructura química, así pues, C_2 hace referencia al etano (C_2H_6), C_3 al propano (C_3H_8) etc., de esta manera se agrupa y define un conjunto de especies químicas de gran relevancia, el grupo C_{7+} el cual aglomera en su definición a las parafinas (**P**), naftenos (**N**) y compuestos aromáticos (**A**), o también conocidos como fracción **PNA**. Estudios experimentales indican que las densidades de aquellas especies químicas con el mismo número de átomos de carbono incrementan en el orden **P**→**N**→**A**, esto es útil si ponderamos la distribución de los componentes de la fracción C_{7+} , los componentes C_{7+} son importantes ya que corresponden con la fracción con mayor peso molecular de las especies químicas que conforman los distintos fluidos de interés y que tiene mayor efecto en las características del fluido. En la tabla (3.3) se muestran algunas de las propiedades físicas de los principales constituyentes de los fluidos petroleros. El uso de los distintos diagramas de fase constituye una herramienta gráfica, bastante útil cuando se trata de comprender el comportamiento de los fluidos en un yacimiento de hidrocarburos, como ya se ha descrito, las distintas sustancias adquieren un comportamiento de fase distintivo a diferentes condiciones de presión y temperatura. Por lo que, el pertinente análisis a los diversos diagramas de fase ha servido de criterio para la clasificación de los fluidos petroleros presentes en un yacimiento. De esta manera se han definido 5 tipos de fluidos:

- 1) **Gas seco**
- 2) **Gas húmedo**
- 3) **Gas y condensado (retrógrado)**

- 4) Aceite ligero
- 5) Aceite negro

TIPO DE COMPONENTE (% EN MOL)	GAS SECO	GAS Y CONDENSADO	ACEITE LIGERO	ACEITE NEGRO
N ₂	6.25	0.29	0.12	0.16
CO ₂	2.34	1.72	1.5	0.91
C ₁	81.13	79.14	69.59	36.47
C ₂	7.24	7.48	5.31	9.67
C ₃	2.35	3.29	4.22	6.95
iC ₄	0.22	0.51	0.85	1.44
nC ₄	0.35	1.25	1.76	3.93
iC ₅	0.09	0.36	0.67	1.44
nC ₅	0.03	0.55	1.12	1.41
C ₆		0.61	1.22	4.33
C ₇₊		4.8	16.64	33.39

Tabla 3.2 Composición generalizada de los fluidos petroleros por tipo de componente (Información tomada de Danesh, 1998).

Invariablemente del tipo de fluido presente en el yacimiento hay características termodinámicas del comportamiento de fase que hablan de las condiciones a las que es sometido un fluido en un yacimiento, por ejemplo, al inicio del tema 3 se ha mencionado que en aquellos niveles de temperaturas por arriba de la temperatura crítica de una sustancia, esta existirá solamente en fase gaseosa independientemente de la presión ejercida sobre el sistema (concepto de temperatura crítica), por lo tanto, si este es el caso de un fluido cualesquiera en el yacimiento, este, solo contendrá gas, de otra forma, podrá existir una porción de aceite subordinado si el tipo y grado de maduración del kerógeno así lo permiten. De igual modo, si se analiza la figura 3.14, se puede relacionar el proceso de condensación retrógrada con el agotamiento de presión en un yacimiento, el cual solo es posible si la disminución de presión ocurre en un rango definido por la cricondenterma y la temperatura crítica del mismo. La naturaleza intrínseca de los compuestos ya sean pesados o ligeros controlan los valores de temperatura y presión críticas de todo sistema, y naturalmente, supeditan el tipo de fenómenos que pueden existir en un yacimiento de hidrocarburos, por ejemplo, si la presión del yacimiento llega a ser menor a la presión de saturación del fluido que contiene, se hará presente un fenómeno de gran importancia: **la diferenciación de fluidos por densidad**, es decir, los elementos más ligeros (en este caso gas) se colocan por arriba de los más densos (aceite), y de esta manera si en el yacimiento coexisten ambas fases (líquida y gaseosa) este tendrá la capacidad de poseer un casquete de gas que podrá mantener con relativa “estabilidad” la presión de producción del mismo. Si este fenómeno se hace presente, se pueden considerar dos diagramas de fases separados, uno para cada fase. Las dos fases están saturadas, con presiones de saturación “idealmente” iguales a la presión del yacimiento en el

contacto gas-petróleo. Por cuestiones prácticas, es útil catalogar termodinámicamente un yacimiento de hidrocarburos como de gas o aceite, sin embargo, como el depósito del recurso es en la superficie, resulta común clasificar al fluido de acuerdo con el comportamiento volumétrico en el yacimiento y en condiciones de superficie. Como las ecuaciones de balance de materiales relacionan los fluidos producidos con los del yacimiento, la relación volumétrica de gas a líquido en producción inicial se considera el indicador más importante de la clase de fluido del yacimiento.

3.7.1 Gas seco

En los yacimientos de gas seco, el gas que se encuentra inmerso es principalmente constituido por moléculas de gas metano, con una proporción subordinada de etano, propano, butano, además de algunos componentes no-hidrocarburos tales como nitrógeno y dióxido de carbono. El único líquido asociado al sistema es constituido por agua en forma de vapor, que puede condensarse en la superficie debido a la pérdida de temperatura del gas. La fuerte energía cinética de la mezcla es la responsable de que el gas se mantenga en fase gaseosa tanto en condiciones de yacimiento como durante todo el proceso de producción, esta última característica, aunada a la débil atracción de una mínima cantidad de componentes pesados en la mezcla evitan la formación de una fase líquida de hidrocarburos. En la figura 3.17 se muestra el diagrama de fase del gas seco, y se ejemplifican los procesos antes mencionados.

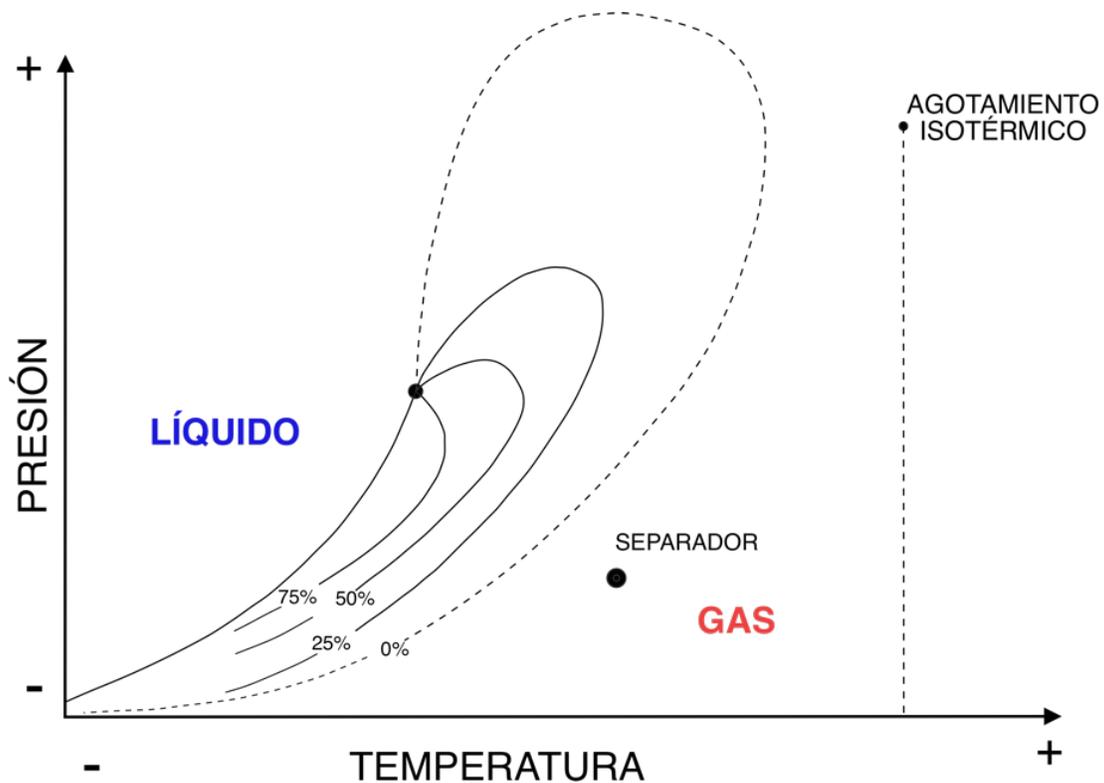


Figura 3.17 Diagrama presión- temperatura de un yacimiento de gas seco (Figura modificada de Tarek, 2016).

3.7.2 Gas húmedo

El fluido contenido en un yacimiento de gas húmedo al igual que en uno de gas seco está constituido principalmente de metano, sin embargo, también posee hidrocarburos intermedios y algunas trazas de hidrocarburos muy pesados, lo que ocasiona que la ubicación de su punto crítico se encuentre a niveles mayores de presión y temperatura que los mostrados por el gas seco. Un análisis simple al diagrama de fase mostrado en la figura 3.18, demuestra que la crincondenterma de la mezcla se encuentra por debajo de las condiciones naturales imperantes de temperatura en el yacimiento, por la misma razón, si observamos el agotamiento isotérmico ejemplificado en la figura 3.18 se puede deducir que el proceso de condensación retrógrada no iniciará en el yacimiento al disminuir la presión en el mismo, ya que la temperatura es lo suficientemente elevada como para mantener a la mayoría de los componentes en la región de la fase de vapor. Sin embargo, resulta obvio, que, de acuerdo con la ubicación del separador dentro de la envolvente de saturación, existirá una fase condensada al alcanzar las condiciones de éste durante su trayecto hacia la superficie. La fase líquida conformada es relativamente pequeña respecto a la fase de gas y mantiene las relaciones de producción gas/condensado de forma constante durante toda la vida del proyecto, el líquido formado presenta valores de gravedad específica muy baja que también se mantienen constantes, y posee densidades API superiores a los 60 ° API.

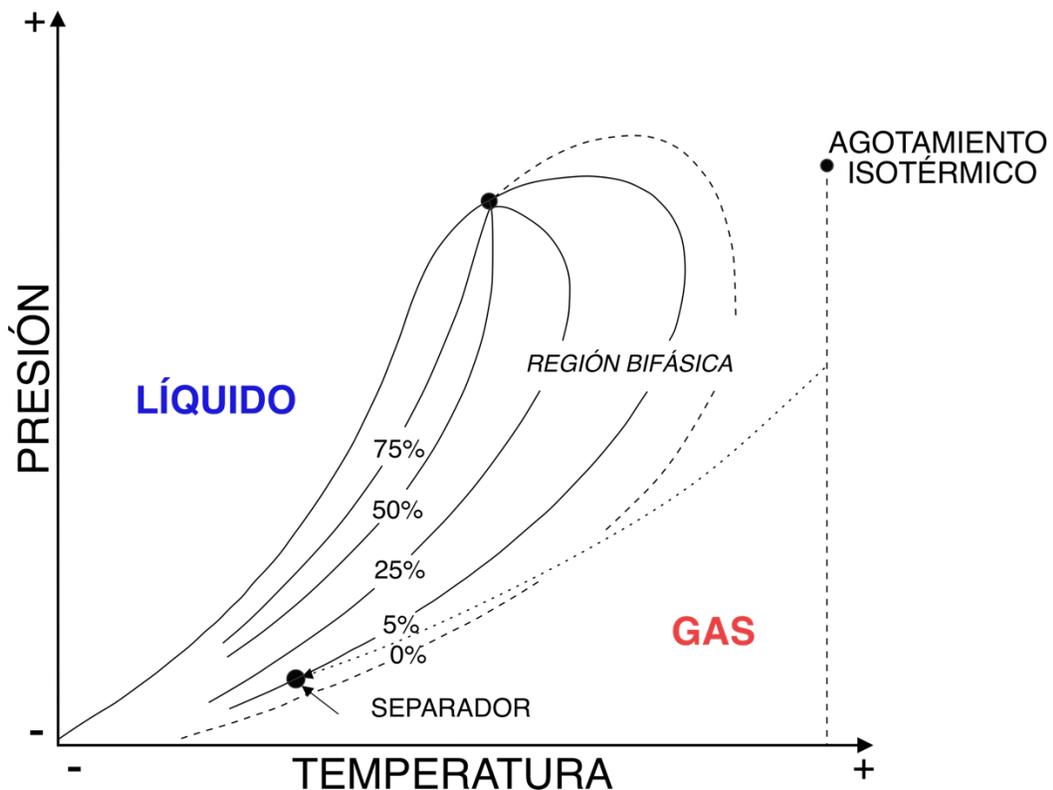


Figura 3.18 Diagrama presión- temperatura de un yacimiento de gas húmedo (Figura modificada de Tarek, 2016).

3.7.3 Gas y condensado (retrógrado)

Un rasgo característico del diagrama de fase de un yacimiento de gas y condensado, se refleja en que los niveles de temperatura dominantes en el yacimiento se encuentran entre la temperatura crítica y la cricondenterma propias de la envolvente de saturación de la mezcla de hidrocarburos, para explicar por qué sucede esto, es útil realizar una comparativa entre la figura 3.19 y el diagrama de fase del gas húmedo, a partir de esta observación resalta a la obviedad el hecho, de que la envolvente de saturación de un yacimiento de gas y condensado se encuentra más dispersa, por lo que generalmente abarca un mayor rango de temperaturas. Esta amplia distribución de la envolvente de saturación es resultado de las heterogeneidades composicionales existentes en este tipo de sistema, las cuales son reflejo de la presencia de pequeñas cantidades de componentes intermedios (propano, butano, pentano y hexano) y pesados (heptano y más pesados). Sin embargo, lo realmente representativo del comportamiento termodinámico de este tipo de fluido petrolero es el fenómeno de condensación retrógrada, el cual, funge como un factor de control en el desarrollo de todo el proceso de agotamiento del yacimiento. Si se analiza el proceso de agotamiento isotérmico representado por la línea 14, se asume que en el punto 1 dado que las condiciones se encuentran por arriba de la curva de rocío, la mezcla de hidrocarburos se encontrará monofásicamente en la región de gas, así, conforme descenden los niveles de presión durante el transcurso del agotamiento desde el punto 1 al punto 2, las moléculas más ligeras y aquellas con mayor peso comienzan a divergir en su comportamiento, y a separarse entre sí. Al proseguir con la disminución de presión, se alcanza un punto en que la afinidad electrostática de moléculas similares es más fuerte que la repulsión entre ellas, por lo que las moléculas con mayor peso comienzan a juntarse, creando así una pequeña proporción de fase líquida e ingresando en la región bifásica; la continua producción de la fase líquida permite interseccionar las distintas líneas de calidad, se alcanza el máximo de producción de la fase líquida en el punto 3, que en raras ocasiones alcanza el 15-19%; los hidrocarburos líquidos formados de esta forma no logran fluir hacia el pozo, ya que no logran alcanzar la saturación crítica del líquido, más allá de la cual la fase líquida se vuelve móvil. Si continuamos el proceso de agotamiento, las moléculas en fase gaseosa comienzan a ejercer mayor presión sobre la superficie de la fase líquida formada previamente, lo que ocasiona que las moléculas comiencen a adquirir una mayor tendencia a separarse que a juntarse, si continua este comportamiento, la fase líquida formada comenzará a vaporizarse, y, por lo tanto, cesará el fenómeno de condensación retrógrada. No obstante, debido a la caída de presión en las inmediaciones del pozo se repite este fenómeno. El condensado creado de esta forma, suele ser de color blanco o un tanto coloreado y posee valores de gravedad API cercanos a los 50°.

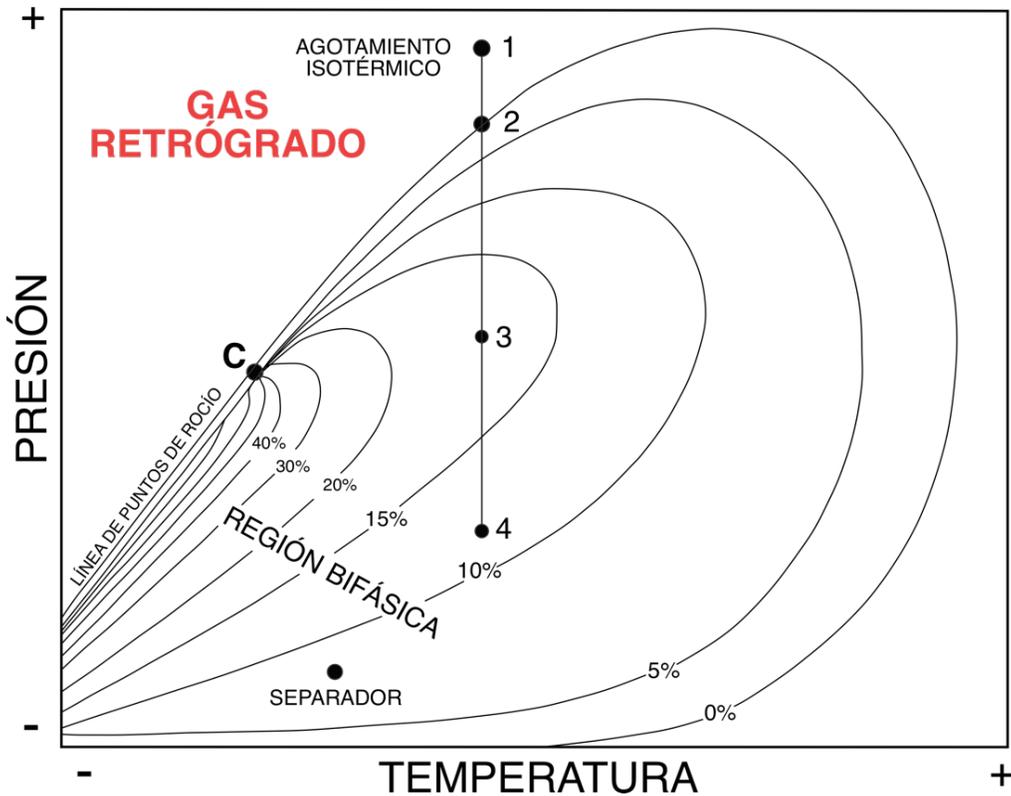


Figura 3.19 Diagrama presión- temperatura de un yacimiento de gas y condensado (Figura modificada de Tarek, 2016).

3.7.4 Aceite ligero

El comportamiento exhibido por el aceite volátil en un diagrama de fase presión-temperatura es similar al presentado por los yacimientos de gas y condensado, sin embargo, debido a que el aceite se encuentra constituido por un mayor número de componentes intermedios y pesados, la envolvente de saturación se extiende de una manera mucho más amplia sobre un rango de temperaturas más extenso, también, por esta misma razón posee una temperatura crítica más elevada, la cual por lo regular se encuentra situada entre la temperatura del yacimiento y la cricondeterma del sistema, esta característica de la temperatura crítica permite a la mezcla de hidrocarburos mantenerse en fase líquida en condiciones de yacimiento, de hecho, en la figura 3.20 resulta claro que las líneas de calidad son más estrechas entre sí cerca de la línea de puntos burbuja, por lo que una pequeña reducción de presión puede ocasionar que un volumen considerable de aceite se vaporice. No obstante, durante el proceso de producción, aquellos gases que se han formado por el cambio de fase del aceite pueden volver a condensarse en los separadores debido a la caída de temperatura en el sistema. Los aceites volátiles también son conocidos en la literatura como aceites de alto encogimiento o aceites casi críticos, en vista de la posición del punto crítico de la mezcla de hidrocarburos respecto a las condiciones en el yacimiento.

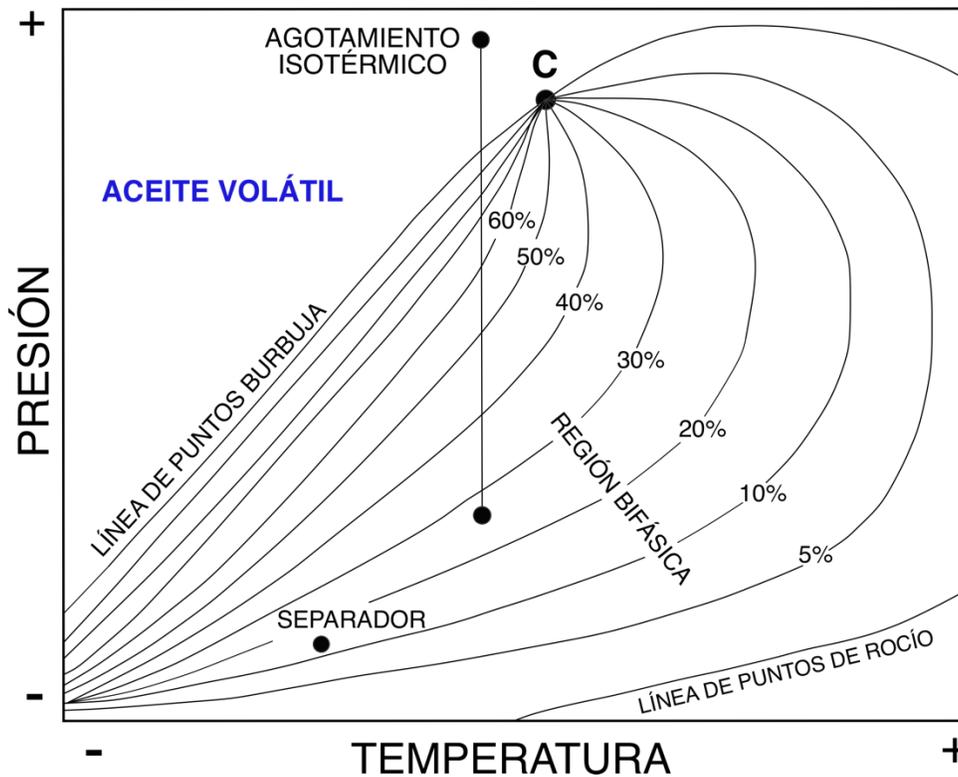


Figura 3.20 Diagrama presión- temperatura de un yacimiento de aceite ligero (Figura modificada de Tarek, 2016).

3.7.5 Aceite negro

El diagrama de fase del aceite negro es uno de los diagramas más distintivos de todos, tal y como se puede observar en el diagrama mostrado en la figura 3.21 la homogeneidad en la separación entre las líneas de calidad, así como el extenso rango de temperaturas de la envolvente de saturación, nos hablan de la riqueza de constituyentes pesados (fracción C_{7+}) en la mezcla de hidrocarburos, la cual puede encontrarse entre valores cercanos al 20% molar de toda la mezcla. La temperatura crítica de un sistema definido por aceite negro, tiene valores que superan con creces a la temperatura del yacimiento, la cual se ubica a la izquierda del punto crítico de la mezcla y por arriba de la línea de puntos burbuja de la envolvente de saturación, esto permite deducir, que en un proceso de agotamiento isotérmico se cortan las líneas de "mayor" calidad, señalando de esta manera la baja contracción que posee este tipo de fluido durante la producción. El gas formado inicialmente al cortar la línea de puntos burbuja, se le conoce como gas en solución y se encuentra relativamente enriquecido por los componentes de mayor volatilidad del sistema, formando de esta manera una fase libre de gas que permanecerá inmóvil en niveles de bajosaturación. Los yacimientos de aceite negro se encuentran entre las reservas de aceite más comunes alrededor del globo, el aceite obtenido tiene densidades que van de los 15 a 40° API, posee un color oscuro en el yacimiento y uno que va del marrón oscuro al verde bajo condiciones de separador; la coloración es el resultado de la pérdida de la fracción volátil durante la creación de la fase gaseosa debido a la pérdida de presión.

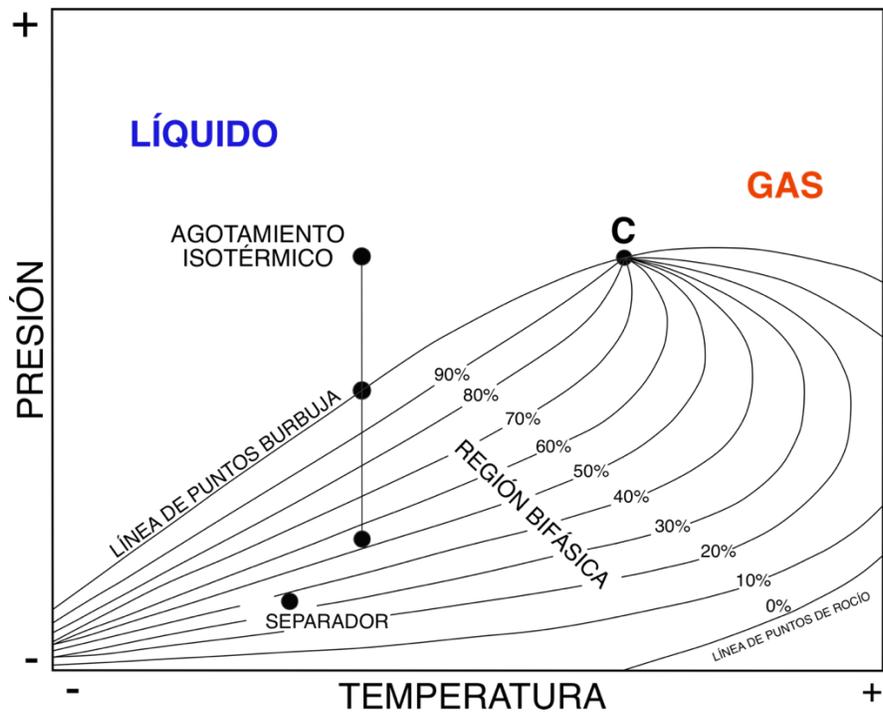


Figura 3.21 Diagrama presión- temperatura de un yacimiento de aceite negro (pesado) (Figura modificada de Tarek, 2016).

COMPONENTE	FORMULA	PESO MOLECULAR (g/mol)	PUNTO DE FUSIÓN (°C)	PUNTO DE EBULLICIÓN NORMAL (°C)	TEMPERATURA CRÍTICA (°C)	PRESIÓN CRÍTICA (bar)	FACTOR ACÉNTRICO	DENSIDAD (g/cm ³) a 1 atm y 20 °C
INORGÁNICOS								
Nitrógeno	N ₂	28.013	-209.9	-195.8	147	33.9	0.04	-
Dióxido de carbono	CO ₂	44.01	-56.6	-78.5	31.1	73.8	0.225	-
Ácido sulfhídrico	H ₂ S	34.08	-83.6	59.7	100.1	89.4	0.1	-
Parafinas								
Metano	CH ₄	16.043	-182.5	-161.6	82.6	46	0.008	-
Etano	C ₂ H ₆	30.07	-183.3	-87.6	32.3	48.8	0.098	-
Propano	C ₃ H ₈	44.094	-187.7	-42.1	96.7	42.5	0.152	-
Iso-butano	C ₄ H ₁₀	58.124	-159.6	-11.8	135	36.5	0.176	-
n-Butano	C ₄ H ₁₀	58.124	-138.4	-0.5	152.1	38	0.193	-
Iso-pentano	C ₅ H ₁₂	72.151	-159.9	27.9	187.3	33.8	0.227	0.62
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	72.151	-129.8	36.1	196.4	33.7	0.251	0.626
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	86.178	-95.1	68.8	234.3	29.7	0.296	0.659
Iso-octano	C ₈ H ₁₈	114.232	-109.2	117.7	286.5	24.8	0.378	0.702 (16°C)
n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	142.286	-29.7	174.2	344.6	21.2	0.489	0.73
Naftenos								
Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	70.135	-93.9	49.3	238.6	45.1	0.196	0.745
Metilciclopentano	C ₆ H ₁₂	84.162	-142.5	71.9	259.6	37.8	0.231	0.754 (16°C)
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84.162	6.5	80.7	280.4	40.7	0.212	0.779
Aromáticos								
Benzeno	C ₆ H ₆	78.114	5.6	80.1	289	48.9	0.212	0.885 (16°C)
Tolueno	C ₇ H ₈	92.141	-95.2	110.7	318.7	41	0.263	0.867
o-Xileno	C ₈ H ₁₀	106.168	-25.2	144.5	357.2	37.3	0.31	0.88
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128.174	80.4	218	475.3	40.5	0.302	0.971 (90°C)

Tabla 3.3 Propiedades físicas de los compuestos constituyentes más comunes en los fluidos de los yacimientos de petróleo. (Información tomada de: Poling et al., 1977).

Capítulo IV- Casos de estudio⁵

4.1 Consideraciones generales

Aunque existen diversas maneras de clasificar los yacimientos petroleros, ya sea de acuerdo con la litología de la roca almacenadora, al tipo de trampa, con la presión original, o bien, con el tipo de empuje predominante en el sistema; cada uno ofrece distintos niveles de información que son útiles en la explotación de gas y petróleo. Tal como se mencionó en el punto anterior, otra de las formas convencionales de abordarlos resulta de acuerdo con la naturaleza del fluido petrolero que contienen y al tipo de diagrama de fase relacionado con el mismo. Un estudio adecuado del yacimiento debe permitir conocer la composición de la mezcla de los hidrocarburos presentes, así como las condiciones de presión y temperatura que imperan en el yacimiento. En algunas ocasiones, este tipo de estudio puede tornarse difícil por la presencia de más de un tipo de fluido, o bien, por las singularidades propias del yacimiento. El estudio en fase de los fluidos petroleros es un trabajo que resulta útil durante toda la vida productiva del yacimiento; muchos de los principales yacimientos de nuestro país han resultado con daños irreparables que han acortado su vida útil debido a la aplicación de malas prácticas durante su periodo de producción. Aunado a estos trabajos, la caracterización de un proyecto también involucra la correspondiente estimación volumétrica de las distintas categorías de reservas (1P, 2P y 3P) por medio de la aplicación de procedimientos deterministas o probabilistas, estos últimos (p.ej., Simulación de Montecarlo) basan su operación en la propagación de incertidumbre en cada uno de los parámetros considerados relevantes en la secuencia generadora, tales como las propiedades petrofísicas de la roca, así como también las relacionadas a los fluidos del yacimiento. A continuación, se ofrece el correspondiente análisis a diversos casos de estudio de acuerdo con las propiedades PVT de los fluidos presentes en cada uno de ellos. No sin antes describir algunos conceptos mencionados en el desarrollo del capítulo:

Volumen original de hidrocarburos: Cantidades de gas y/o petróleo estimadas inicialmente en un yacimiento y que se encuentran en equilibrio con las condiciones de presión y temperatura de este, así también, el volumen original se encuentra limitado por los rasgos geológicos propios del yacimiento y de los fluidos contenidos en el mismo. La estimación volumétrica puede expresarse en condiciones del yacimiento tanto como superficiales.

Reservas 1P: Reserva probada

Reservas 2P: Suma de las reservas probadas más las reservas probables.

Reservas 3P: Suma de las reservas probadas más las reservas probables más las reservas posibles.

⁵ En el presente capítulo no se ofrecen referencias bibliográficas por ser considerado material de carácter confidencial de la Comisión Nacional de Hidrocarburos (CNH) y de Petróleos Mexicanos (PEMEX).

Densidad API: Escala de densidad relativa para los productos líquidos de petróleo de acuerdo con la expresión: $^{\circ} \text{API} = (141.5/\text{Gravedad específica del fluido a } 60^{\circ}\text{F}) - 131.5$.

Aceite pesado: Aceite con una densidad entre 10 a 22.3° API.

Aceite ligero: Aceite con una densidad mayor a 31.1 y 38.99° API.

Relación gas disuelto en aceite: Número de metros cúbicos de gas disueltos a una presión y temperatura en cada metro cúbico de aceite.

4.2 Caso de estudio “A”

Las muestras obtenidas por los pozos exploratorios **A1** y **A2** han permitido identificar en primera instancia, que un campo “A” es productor de aceite en depósitos arenarcillosos de edad Eoceno-Inferior. Las diversas pruebas realizadas al campo “A” han permitido obtener los parámetros necesarios para la determinación de los volúmenes originales de hidrocarburos en cada una de las categorías 1P, 2P y 3P mediante la Simulación de Montecarlo, a partir de lo cual, se han obtenido los resultados de la tabla 4.1:

CATEGORÍA	VOLUMEN ORIGINAL DE ACEITE (MMB)	VOLUMEN ORIGINAL DE GAS (MMMPC)
1P	870.92	469.84
2P	1441.70	785.49
3P	1535.69	833.59

Estudios iniciales permitieron identificar que el yacimiento posee una temperatura (**Ti**) de **61.9 °C**, y una presión inicial (**Pi**) de **189.4 kg/cm²**. Así mismo, para la caracterización integral del yacimiento se realizó el correspondiente muestreo de fondo, y los posteriores análisis composicionales, y estudios **PVT** de comportamiento de fases a los fluidos del yacimiento, obteniendo datos representativos para el Campo “A” y que son resumidos en la tabla 4.2:

TIPO DE MUESTRA	DE FONDO
TIPO DE FLUIDO	ACEITE NEGRO
PRESIÓN DE YACIMIENTO	189.4 kg/cm ²
TEMPERATURA DE YACIMIENTO (Ti)	61.9 °C
TIPO DE ANÁLISIS	PVT
PRESIÓN DE BURBUJA (Ps) A Ti	177.9 kg/cm ²
RELACIÓN GAS-ACEITE DISUELTO A Ps	125.8 m ³ /m ³
DENSIDAD DEL ACEITE A Ps	0.724 g/cm ³
°API	30

A temperatura de yacimiento (T_i) los datos de presión mostrados por la tabla 4.2, indican que la presión inicial del yacimiento se encuentra por encima del valor de la presión de burbujeo del fluido (presión de saturación) (P_s), por lo que el yacimiento también puede ser clasificado como un yacimiento de **aceite bajosaturado**, normalmente cuando el yacimiento posee esta condición, todo el gas original se encuentra disuelto en el aceite.

Mediante aquellos estudios PVT en los que se posee un análisis composicional se pudo elaborar la siguiente envolvente de fases mediante la simulación de la ecuación de estado de Peng-Robinson (figura 4.1). Como se puede observar la envolvente de saturación, así como la separación un tanto uniforme de las líneas de calidad describen que el yacimiento al que pertenece el fluido petrolero analizado corresponde con uno de **aceite negro**.

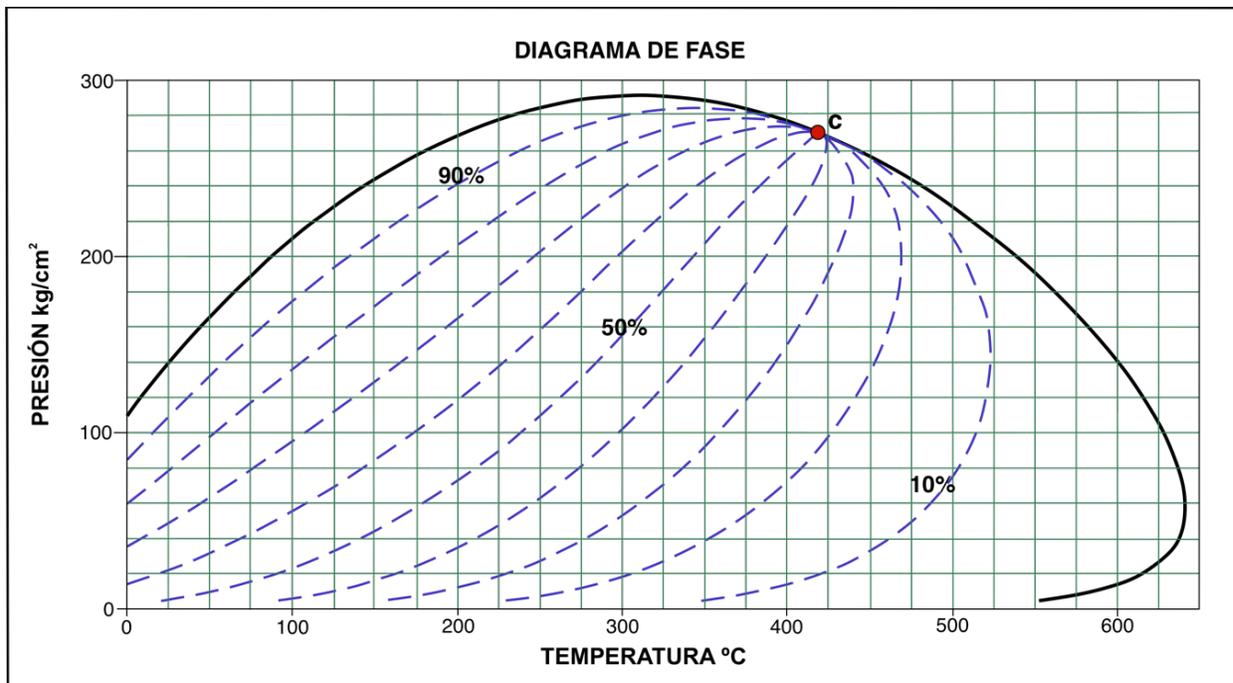


Figura 4.1 – Diagrama de fase del aceite negro perteneciente al Campo “A”

4.3 Caso de estudio “B”

Los pozos exploratorios **B1**, **B2** y **B3** han descubierto un campo productor de aceite volátil de 33° API en rocas carbonatadas fracturadas del Cretácico-Superior. Estudios posteriores permitieron la estimación de las distintas categorías de reservas 1P, 2P y 3P mediante la aplicación del algoritmo de Simulación de Montecarlo, obteniendo los resultados de la tabla 4.3:

Tabla 4.3 - Volúmenes originales de hidrocarburos - Campo "B"		
CATEGORÍA	VOLUMEN ORIGINAL DE ACEITE (MMB)	VOLUMEN ORIGINAL DE GAS (MMMPC)
1P	72.94	89.45
2P	87.65	106.92
3P	87.65	106.92

Así mismo, los estudios indicaron que la temperatura del yacimiento (**T_i**) tiene un valor igual a **122.6 °C** y una presión inicial (**P_i**) de **389.5 kg/cm²**. Los trabajos de evaluación subsiguientes correspondieron con análisis PVT de comportamiento de fases realizado al muestreo de fondo, a partir de los cuales se obtuvieron los siguientes datos representativos para el Campo “B”, que son resumidos en la tabla 4.4:

Tabla 4.4 Propiedades PVT representativas del Campo "B"	
TIPO DE MUESTRA	DE FONDO
TIPO DE FLUIDO	ACEITE VOLÁTIL
PRESIÓN DE YACIMIENTO	389.5 kg/cm ²
TEMPERATURA DE YACIMIENTO (T _i)	122.6 °C
TIPO DE ANÁLISIS	PVT
PRESIÓN DE BURBUJA (P _s) A T _i	298.1 kg/cm ²
RELACIÓN GAS-ACEITE DISUELTO A P _s	351.9 m ³ /m ³
DENSIDAD DEL ACEITE A P _s	0.6317 g/cm ³
°API	33

De acuerdo con la tabla 4.4 a temperatura del yacimiento (**T_i**), la presión de saturación o de burbujeo (**P_s**) es menor a la presión del yacimiento, por lo que el yacimiento puede ser clasificado como de **aceite bajosaturado**, cabe mencionar que comparado con el caso “A” la relación gas-aceite disuelto a **P_s** del campo “B” presenta niveles mucho mayores, cuestión que se puede atribuir inicialmente a la naturaleza volátil del fluido y/o al estado de maduración del campo en cuestión. Además, es importante mencionar que debido a la fuerte diferencia entre **P_i** y **P_s**, y a la alta relación gas-aceite disuelto, existe una alta probabilidad que se alcance rápidamente la saturación crítica de gas al ser perforado un pozo. De existir esta última condición, también se presentarán altas tasas de flujo de gas hacia al pozo,

por lo tanto, de no ser llevado a cabo correctamente el proyecto existirá una fuerte pérdida de presión, y consiguientemente una problemática para la adecuada explotación del campo.

Si comparamos el diagrama de fase de la figura 4.2 correspondiente al fluido del yacimiento del campo “B” con el del Campo “A” en la figura 4.1 podemos observar que la envolvente de saturación del campo “B” abarca un mayor rango de presión y temperatura, comportamiento que también es reflejado en los valores de presión y temperatura críticas propios del sistema; esta característica se presenta como resultado de la heterogeneidad presente entre el tamaño de las moléculas de los componentes más pesados y aquellos más ligeros que se encuentran en el fluido, y se acentúa conforme exista una mayor discrepancia en el tamaño de las partículas.

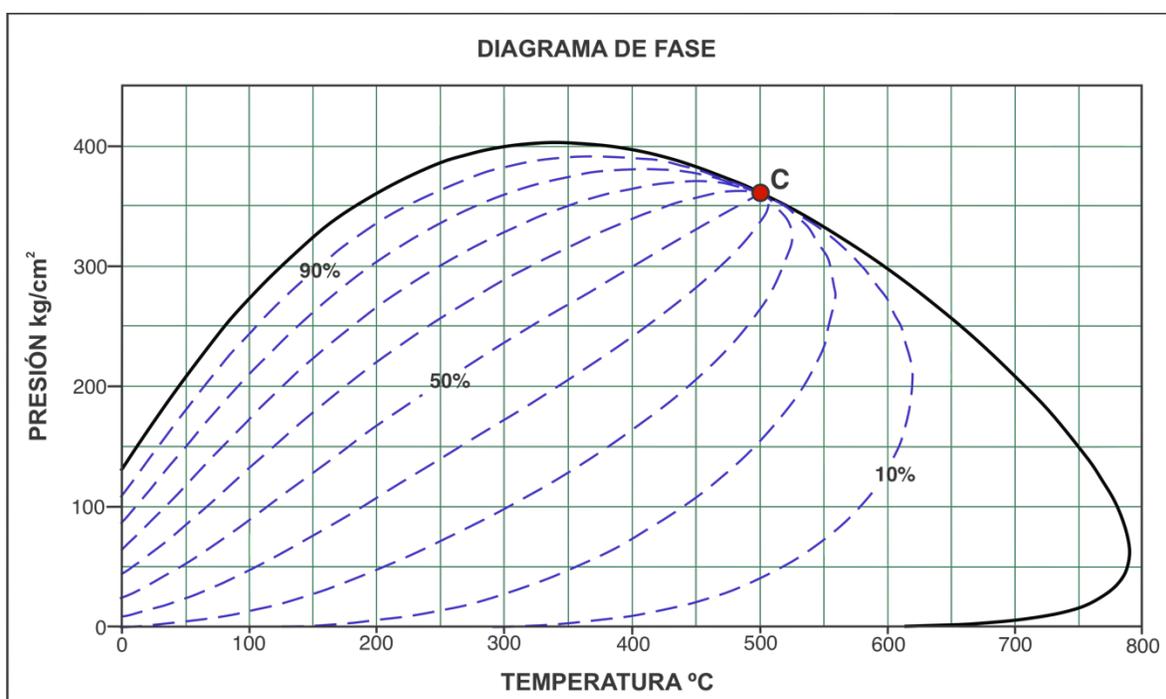


Figura 4.2 – Diagrama de fase del aceite volátil perteneciente al Campo “B”

4.4 Caso de estudio "C"

Un campo es productor de **aceite ligero** de 32° API en rocas carbonatadas dolomitizadas pertenecientes al Jurásico-Superior. Las posteriores estimaciones de los volúmenes originales de hidrocarburos arrojaron los resultados de la tabla 4.5:

CATEGORÍA	VOLUMEN ORIGINAL DE ACEITE (MMB)	VOLUMEN ORIGINAL DE GAS (MMMPC)
1P	279.98	176.15
2P	279.98	176.15
3P	279.98	176.15

Junto con las estimaciones volumétricas de reservas, también se lograron obtener los valores de temperatura y presión iniciales del yacimiento **Ti: 153 °C** y **Pi: 622 kg/cm²** respectivamente. Los datos de los estudios correspondientes a la caracterización de las propiedades PVT del comportamiento de fases de los fluidos del yacimiento son resumidos en la tabla 4.6.

TIPO DE MUESTRA	DE FONDO
TIPO DE FLUIDO	ACEITE LIGERO
PRESIÓN DE YACIMIENTO	622 kg/cm ²
TEMPERATURA DE YACIMIENTO (Ti)	151.4 °C
TIPO DE ANÁLISIS	PVT
PRESIÓN DE BURBUJA (Ps) A Ti	218 kg/cm ²
RELACIÓN GAS-ACEITE DISUELTO A Ps	109 m ³ /m ³
DENSIDAD DEL ACEITE A Ps	0.6508 g/cm ³
°API	32

La elevada diferencia entre **Pi** y **Ps** nos indican que el yacimiento puede ser clasificado como de **aceite bajosaturado**, y aunque esto pueda suponer altas tasas de flujo hacia un pozo productor, la relación gas-aceite disuelto no es tan alta si la comparamos con la propia del Campo "B" por lo que la presión inicial del yacimiento puede decrecer rápidamente si el principal mecanismo de empuje corresponde con la expansión de los fluidos en el yacimiento. Mediante la simulación de la ecuación de estado se elaboró la siguiente envolvente de fases del fluido del yacimiento correspondiente a la figura 4.3.

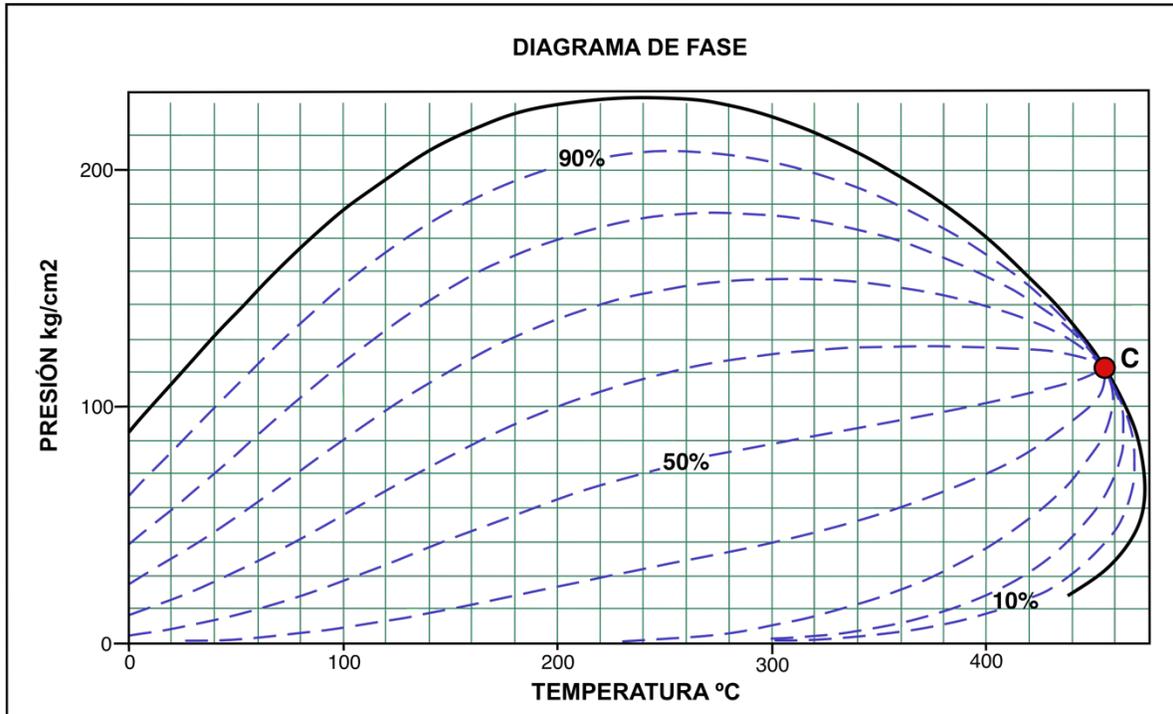


Figura 4.3 – Diagrama de fase del aceite ligero perteneciente al Campo “C”.

4.5 Caso de estudio “D”

Los pozos D3 y D4 al perforar a un paquete de rocas carbonatadas con porosidad secundaria pertenecientes al Jurásico-Superior, han producido algunas cantidades de aceite y gas. Estudios iniciales de las propiedades de la secuencia productora han permitido determinar que la temperatura inicial del yacimiento (T_i) tiene un valor de **156.5 °C** y el valor de la presión inicial (P_i) es de **334 kg/cm²**. Además, se han determinado los volúmenes originales de hidrocarburos mediante el uso de herramientas probabilísticas, los cuales son resumidos en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 - Volúmenes originales de hidrocarburos - Campo "D"		
CATEGORÍA	VOLUMEN ORIGINAL DE ACEITE (MMB)	VOLUMEN ORIGINAL DE GAS (MMMPC)
1P	0.00	0.00
2P	0.00	0.00
3P	2.25	13.25

En los estudios PVT de comportamiento de fases del fluido del yacimiento, se obtuvieron los resultados de la tabla 4.8, representativos del Campo “D”:

Tabla 4.8 Propiedades PVT representativas del Campo "D"	
TIPO DE MUESTRA	DE FONDO
TIPO DE FLUIDO	GAS CONDENSADO
PRESIÓN DE YACIMIENTO	334 kg/cm ²
TEMPERATURA DE YACIMIENTO (Ti)	156.5 °C
TIPO DE ANÁLISIS	PVT
PRESIÓN DE ROCÍO A Ti	342 kg/cm ²
RELACIÓN GAS-ACEITE DISUELTO	1301 m ³ /m ³
DENSIDAD DEL GAS A PRESIÓN DE ROCÍO	0.4084 g/cm ³

En los yacimientos de gas y condensado sabemos que conforme paulatinamente se lleve a cabo el proceso de agotamiento del yacimiento se hará manifiesto el fenómeno de condensación retrógrada debido a la pérdida de presión, esa constituye una de las razones por las cuales los análisis PVT de los fluidos de yacimientos de gas y condensado son estudiados respecto a la presión de rocío y no la presión de burbuja del fluido. Ahora bien, debido a los datos ofrecidos por la tabla 4.8 cabe resaltar el hecho de que la presión del yacimiento (**Pi**) se encuentra por debajo de la presión de rocío del fluido, por lo que el fluido en el yacimiento se encuentra en la región de dos fases. Como se puede observar en el diagrama mostrado en la figura 4.4 el comportamiento de fases presentado por el fluido del Campo "D" es típico para un yacimiento de gas y condensado, con las condiciones de temperatura del yacimiento entre la crítica del fluido y la cricondenterma del mismo.

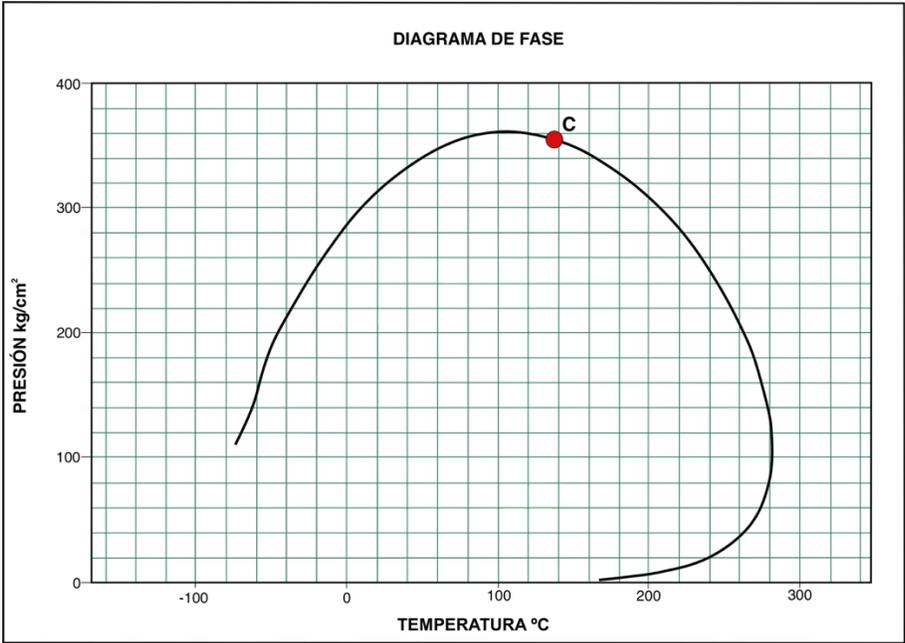


Figura 4.4 – Diagrama de fase del aceite ligero perteneciente al Campo "D".

Capítulo V – Conclusiones

Los yacimientos de hidrocarburos son resultado de la fuerte sincronía existente entre los procesos de deformación cortical relacionados a la tectónica de placas, la acumulación y preservación de la materia orgánica, y la subsecuente maduración de la futura secuencia generadora, de esta forma, las actividades relacionadas con su aprovechamiento pueden ser abordados útilmente desde la integración de un sinfín de perspectivas científicas e ingenieriles.

Como consecuencia de los distintos contextos geológicos-geográficos, los hidrocarburos se pueden encontrar en diversas presentaciones y exhibir distintos niveles de calidad de acuerdo con la naturaleza de la materia orgánica acumulada y preservada, así como también de acuerdo con los niveles de presión y temperatura experimentados durante la historia geológica de la roca generadora, siendo así que un yacimiento de hidrocarburos es un suceso geológico con baja probabilidad de ocurrencia.

Los estudios correspondientes a la maduración de la materia orgánica contenida en las secuencias generadoras, y los análisis PVT realizados a los fluidos petroleros han permitido definir tres etapas evolutivas en la formación de hidrocarburos fósiles, tales etapas son conocidas como diagénesis, catagénesis y metagénesis.

Cada una de las etapas evolutivas de la materia orgánica en el subsuelo, se encuentra determinada por los procesos presentes, y/o predominantes durante la degradación de la materia orgánica. A su vez, estos procesos controlan el tipo de hidrocarburo generado, y están íntimamente relacionados con las condiciones de presión y temperatura imperantes en la secuencia sedimentaria generadora.

La diagénesis es la primera etapa evolutiva de la materia orgánica y de los sedimentos jóvenes que la contienen, en esta fase, el principal agente de transformación es de carácter bioquímico, pues la masa microbial contenida en la secuencia sedimentaria degrada los biopolímeros presentes en la materia orgánica (inmadura) mediante procesos de polimerización e insolubilización. Dado que esta fase ocurre a profundidades someras, la secuencia sedimentaria se somete a valores bajos de presión (0-300 bar) y de temperatura (0-50 °C).

Durante la diagénesis los sedimentos jóvenes son sometidos a una serie de cambios físicos y químicos entre los que se encuentran la pérdida de porosidad por compactación, expulsión de agua, y la cementación por precipitación de minerales. Al final de esta fase los sedimentos suaves se han consolidado, formando así una roca sedimentaria de grano fino que contiene al kerógeno.

La catagénesis es la fase principal de formación de hidrocarburos líquidos y también de cantidades importantes de gas, durante esta fase las condiciones de presión (300-1500 bar) y particularmente de temperatura (50-225 °C) alcanzadas gracias al continuo sepultamiento, son tan relevantes que actúan como el principal control de

formación de los hidrocarburos, de esta manera, las reacciones de degradación de la materia orgánica se encuentran constituidos por la ruptura termocatalítica de los enlaces presentes en el insumo orgánico.

En la catagénesis los niveles de presión y temperatura son tales que, de acuerdo con la composición de los hidrocarburos fósiles presentes, permiten la coexistencia de la fase líquida y en ocasiones de una fase gaseosa (formada a partir de la evaporación de la fase líquida) en la secuencia generadora.

En la metagénesis se logran alcanzar niveles de temperatura que por lo regular sobrepasan la temperatura crítica de los fluidos petroleros formados en las etapas posteriores, por lo tanto, cualquier fase fluida remanente comienza a formar una fase gaseosa que culmina con la generación de metano en el rango de los 315 °C.

En el transcurso de la degradación termocatalítica del insumo orgánico durante su trayecto por el subsuelo, los principales agentes de transformación corresponden con la presión y la temperatura, sin embargo, en este último recae un papel de mucho mayor relevancia como agente transformador, lo cual es aprovechado al utilizarse en las diversas técnicas de pirólisis como parámetro compensador en ausencia de tasas geológicas de tiempo para cada uno de los procesos involucrados.

Identificar los principales procesos implicados en la generación de hidrocarburos tales como la acumulación de la materia orgánica, el momento de generación de estos y la formación de trampas, son importantes para definir el momento crítico de un sistema petrolero, lo que permite emprender de la mejor manera la caracterización del yacimiento y la posterior extracción de los recursos energéticos fósiles.

Como consecuencia de los bajos niveles de energía de activación requeridos en la ruptura de los enlaces azufre-carbono, la presencia del S funge como catalizador en la cinética de las reacciones de degradación del kerógeno, lo que ha permitido clasificar mediante subclases los distintos tipos de kerógeno de acuerdo con su velocidad de reacción, cuestión que se encuentra íntimamente relacionada con el enriquecimiento elemental de S en cada una de las subclases definidas.

Existen condiciones de paralelismo entre la ocurrencia de las reacciones responsables de la generación de gas y la generación de hidrocarburos líquidos a partir del kerógeno.

Dadas las fuertes heterogeneidades composicionales aún dentro de una misma secuencia generadora es difícil y erróneo caracterizarla a partir de un solo conjunto de parámetros cinéticos.

Existe una fuerte relación entre la naturaleza de la matriz rocosa de la roca generadora y el contenido de azufre incorporado a los distintos tipos de kerógeno, siendo de esta forma que en aquellas rocas madre siliciclásticas el azufre reacciona

con el hierro disponible para formar sulfuros, mientras que en aquellas de naturaleza carbonatada el azufre es en gran medida incorporado al kerógeno.

Ningún sistema de pirolisis puede replicar adecuadamente todo el proceso de generación de hidrocarburos, esta dificultad parte de la complejidad intrínseca de las reacciones y de las limitantes temporales de la experimentación. Por lo que un estudio adecuado requiere de la integración de los análisis de diversos tipos de técnicas de pirolisis.

Los fluidos petroleros se presentan como sistemas termodinámicos de naturaleza monofásica o multifásica, por lo que su estudio a partir de su comportamiento en los distintos espacios de estados PVT queda justificado.

Dada la complejidad presentada por los hidrocarburos en su representación como sistemas termodinámicos, su estudio se aborda desde el análisis de estado de equilibrio, el cual, a expensas de la simplificación de términos y diversas idealizaciones, eleva el nivel de incertidumbre, por lo que el estado de equilibrio corresponde con el estado de máxima entropía en el sistema.

El hecho de que un sistema logre alcanzar el equilibrio termodinámico involucra que el sistema también se encuentre en equilibrio térmico, mecánico y químico al mismo tiempo.

La evolución de un sistema termodinámico dependerá del nivel de estabilidad y/o inestabilidad que este haya adquirido en su configuración termodinámica. Dicha configuración será resultado de las diversas condiciones experimentadas por dicho sistema, y en concordancia con el nivel restricciones internas que posea el estado de agregación en que se encuentre el mismo. Así, el estado sólido corresponde con el de mayor nivel de restricciones internas y el gaseoso con el de menor

El estudio termodinámico corresponde también con uno probabilístico, pues una de las principales tareas de la termodinámica es la de predecir el siguiente estado de evolución de un sistema, el cual corresponderá con la configuración más probable.

El comportamiento de las mezclas como sistemas termodinámicos multicomponentes difiere en gran medida con los presentados por las sustancias puras que los conforman, un ejemplo de cómo funciona esto se refleja en el hecho de que los valores de los puntos críticos de las mezclas son mayores que los reflejados por las sustancias puras que los constituyen.

El estudio termodinámico de sustancias idealizadas corresponde con una aproximación que facilite el análisis del comportamiento de los sistemas reales. Las ecuaciones de estado son métodos analíticos que relacionan las variables involucradas en la descripción de los estados de agregación de la materia, y que tienen origen en la característica antes mencionada.

Los hidrocarburos son complejos sistemas termodinámicos multicomponentes que presentan un comportamiento de fase característico. El cual es reflejo del peso molecular y la distribución de las especies químicas que conforman los distintos fluidos de interés, esto ha permitido identificar 5 tipos de fluidos petroleros que han servido como base para la clasificación de los yacimientos de hidrocarburos.

El material didáctico que se presenta consta del desarrollo de unidades teóricas, casos de estudios y cuestionarios de autoevaluación, que buscan poner en evidencia la íntima relación existente entre los procesos de generación de hidrocarburos y la termodinámica, por lo tanto, siguiendo esta directriz en el desarrollo del trabajo se propiciará un nivel óptimo de comprensión de tan importante relación.

El contenido del presente trabajo se ha fomentado en fuentes bibliográficas de inherente calidad, escrita y compilada por grandes investigadores de la física, geología y del sector petrolero, persiguiendo de esta forma que el material didáctico funja como un punto de partida confiable y asequible de conocimiento para todas aquellas carreras afines al ámbito petrolero.

Nuestro universo, la Tierra y nosotros mismos funcionamos como sistemas termodinámicos, de tal modo que la Termodinámica es una de las ramas de la física con mayores alcances y una ciencia con grandes aplicaciones ingenieriles, en consecuencia, es vital para realizar una innumerable cantidad de tareas, entre las que se encuentran la óptima comprensión de los procesos relacionados con la generación y el aprovechamiento de los recursos energéticos fósiles.

Cuestionario de autoevaluación 1

1. ¿Cuál es el porcentaje mínimo en peso para que un sedimento sea considerado rico en materia orgánica?
 - a) 1.0%
 - b) 1.5%
 - c) 2.5%
 - d) 5%

2. ¿Nombre del geopolímero precursor de los hidrocarburos?
 - a) Kerógeno
 - b) Lignina
 - c) Carbohidrato
 - d) Proteína

3. ¿Nombre de los fragmentos orgánicos diseminados que nos proporcionan información de la naturaleza del material a partir del cual se formó y del grado de evolución/degradación del kerógeno?
 - a) Biopolímeros
 - b) Macerales
 - c) Proteínas
 - d) Fósiles

4. ¿Cuál es el maceral utilizado como indicador termal de madurez?
 - a) Amorfinita
 - b) Exinita
 - c) Leptinita
 - d) Vitrinita

5. ¿Nombre del maceral que se deriva principalmente de restos de plantas membranosas relativamente resistentes, como esporas, polen, cutícula de la hoja (las resinas y ceras también pertenecen a este grupo)?
 - a) Amorfinita
 - b) Exinita
 - c) Leptinita
 - d) Vitrinita

6. ¿Tipo de kerógeno de baja ocurrencia, de gran calidad, y bastante prolífico en la generación de aceite, y qué es resultado del depósito de materia orgánica en medios lacustres y esporádicamente ambientes marinos?
 - a) I
 - b) II
 - c) III
 - d) IV

7. ¿Tipo de kerógeno de carácter húmico, que se deriva de la materia orgánica de las plantas terrestre superiores (genera principalmente gas)?
- I
 - II
 - III
 - IV
8. ¿Tipo de kerógeno relacionado principalmente con el depósito en cuencas marinas, donde se han acumulado mezclas de fitoplancton, zooplancton y microorganismos en condiciones reductoras (posee contenido de medio a alto de azufre orgánico)?
- I
 - II
 - III
 - IV
9. ¿Etapa de generación de hidrocarburos que comprende lo que ocurre a los sedimentos jóvenes y a la materia orgánica inmadura contenida en ellos (corresponde con un índice de reflectancia de la vitrinita entre 0.0 y 0.5%)?
- Diagénesis
 - Catagénesis
 - Metagénesis
 - Metamorfismo
10. ¿Etapa de generación considerada la principal ventana de generación de hidrocarburos líquidos, así como de importantes cantidades de gas (en esta fase se alcanzan temperaturas variantes en un rango que va de los 50-70 °C hasta los 150- 225 °C)?
- Diagénesis
 - Catagénesis
 - Metagénesis
 - Metamorfismo
- 11 ¿Cuál de las siguientes opciones no corresponde con un elemento constituyente de la materia orgánica?
- C
 - H
 - Si
 - N
- 12 El reordenamiento progresivo de las moléculas de kerógeno el cual es alcanzado a partir de nuevas condiciones de P y T es un reflejo de:
- Inestabilidad
 - Equilibrio químico
 - Equilibrio termodinámico
 - Estabilidad

- 13 ¿Qué concepto involucra la cantidad de petróleo que un kerógeno puede producir cuando es sometido durante un intervalo suficiente de tiempo a una temperatura adecuada?
- a) Potencial químico
 - b) Potencial de acción
 - c) Potencial genético
 - d) Potencial de Gibbs
- 14 ¿De qué depende el potencial genético?
- a) Temperatura y presión
 - b) Naturaleza y abundancia del kerógeno
 - c) Degradación del kerógeno
 - d) Conservación del kerógeno
- 15 ¿Cuál de los siguientes elementos propicia un aumento en la tasa de velocidad de las reacciones involucradas en la degradación del kerógeno?
- a) Hidrógeno
 - b) Oxígeno
 - c) Nitrógeno
 - d) Azufre
- 16 La generación de gas ocurre:
- a) Solamente durante la diagénesis
 - b) En todo el intervalo de producción
 - c) Solamente durante la catagénesis
 - d) Solamente durante la metagénesis
- 17 De las siguientes clases de kerógeno indicar cuál es el que corresponde con el de velocidad de reacción más rápida:
- a) II A
 - b) II D
 - c) III
 - d) IV
- 18 ¿Cuáles son los distintos tipos de sistemas de pirolisis en que se basan cada una de las distintas técnicas?
- a) Pirolisis hidratada y Rock - Eval
 - b) Isocórico e isotérmico
 - c) Isocórico e isobárico
 - d) Abiertos y confinados
- 19 ¿Técnica de pirolisis en la cual la muestra por estudiar es sumergida en agua cuyas condiciones se encuentran por debajo de su punto crítico?
- a) Hidropirolisis
 - b) Pirolisis supercrítica
 - c) Pirolisis hidratada
 - d) Pirolisis de vapor

- 20 La pirolisis hidratada corresponde con un método de pirolisis:
- a) Confinado
 - b) No isotérmico
 - c) Abierto
 - d) Supercrítico
- 21 Si un sistema se encuentra en equilibrio químico, mecánico y térmico se encontrará también en:
- a) Equilibrio parcial
 - b) Equilibrio hidrostático
 - c) Equilibrio termodinámico
 - d) Equilibrio estático
- 22 ¿Tipo de sistema termodinámico constituido por la presencia de una sola sustancia pura?
- a) Sistema diatérmico
 - b) Sistema monocomponente
 - c) Sistema abierto
 - d) Sistema multicomponente
- 23 ¿Cuál de los siguientes ejemplos corresponde con una sustancia pura?
- a) Aire
 - b) Aceite negro
 - c) Gas natural
 - d) Agua
- 24 ¿Qué magnitud intensiva de la materia se encuentra relacionada con la fugacidad de la fracción molar de un componente en una fase?
- a) Potencial químico
 - b) Potencial genético
 - c) Potencial de Helmholtz
 - d) Potencial de reducción
- 25 ¿Cuál es el punto definido por aquellas condiciones de presión y temperatura por arriba de las cuales existe una imposibilidad de conocer completamente una distinción entre las fases líquida y gaseosa?
- a) Punto subcrítico
 - b) Punto supercrítico
 - c) Punto crítico
 - d) Punto de origen
- 26 El estado de equilibrio corresponde con:
- a) El estado de máxima incertidumbre o entropía
 - b) Un estado de poca entropía
 - c) El estado de menor incertidumbre o entropía
 - d) Un estado sin entropía

- 27 ¿Tipo de equilibrio termodinámico definido por aquellos cambios de estado que son llevados a cabo de manera muy lenta?
- Equilibrio estático
 - Equilibrio metaestable
 - Equilibrio dinámico
 - Equilibrio estable
- 28 ¿Qué concepto relaciona la energía térmica no disponible en un sistema y las configuraciones probables que puede alcanzar en el tiempo?
- Trabajo
 - Calor
 - Entropía
 - Energía de activación
- 29 Completa el siguiente enunciado: ***Por lo general la temperatura y presión críticas de un sistema binario es: _____ al de un sistema monocomponente.***
- Igual
 - Menor
 - Mayor
 - Parecido
- 30 ¿Nombre de la sustancia hipotética definida bajo una serie de consideraciones entre las que se encuentran asumir el tamaño infinitesimal de sus partículas y la sola existencia de colisiones elásticas entre ellas?
- Gas ideal
 - Gas natural
 - Gas real
 - Gas seco
- 31 Indicar: ¿cuál es la expresión analítica que define el comportamiento de un gas ideal?
- $PV = nRT$
 - $k = A^* \exp(-E/RT)$
 - $F = C - PH + 2$
 - $PV = ZnRT$
- 32 Mencione: ¿cuál de las siguientes opciones corresponde con una de las leyes que definen el concepto de gas ideal?
- Ley de Snell
 - Ley de Hilt
 - Ley de Boyle-Mariotte
 - Ley de Hooke

- 33 ¿Nombre del parámetro introducido en el estudio de gases reales como una corrección respectiva al volumen en la ecuación de los gases ideales?
- Ecuación de Arrhenius
 - Regla de mezclado de Kay
 - Factor de desviación Z
 - Parámetro de interacción binaria
- 34 Si el valor de $Z= 1$ el gas se comportará cómo:
- Una solución real
 - Un gas ideal
 - Una mezcla de gases
 - Un gas real
- 35 Entre más difiera Z de 1 se cumplirá que el gas estudiado:
- Se comportará más como un gas ideal
 - Diferirá del comportamiento de un gas real
 - Se comportará como una mezcla de gases ideales
 - Diferirá del comportamiento de gas ideal
- 36 ¿Parámetros adimensionales resultado de un proceso de normalización en el cual son divididos respectivamente entre la presión y temperatura críticas del mismo sistema?
- Presión y temperatura subcríticas
 - Presión y temperatura pseudorreducidas
 - Presión y temperatura pseudocríticas
 - Presión y temperatura absolutas
- 37 ¿Ley o principio que establece que en sistemas con valores similares de presión y temperaturas pseudorreducidas el valor del factor de desviación Z es aproximadamente el mismo?
- Ley de Amagat
 - Ley de Boyle - Mariotte
 - Relaciones de Maxwell
 - Principio de los estados correspondientes
- 38 ¿Función que relaciona la presión efectiva necesaria para que ocurra un cambio de fase?
- Factor de desviación Z
 - Presión pseudorreducida
 - Presión crítica
 - Fugacidad

- 39 Los sistemas multicomponentes, respecto a las sustancias puras que los conforman presentan:
- a) Puntos críticos de menor valor que las sustancias puras
 - b) Una ausencia de puntos críticos
 - c) Puntos críticos de mayor valor que las sustancias puras
 - d) Un comportamiento más idealizado
- 40 El grupo C_{7+} corresponde con:
- a) La fracción con mayor peso molecular
 - b) La fracción más volátil
 - c) La fracción inorgánica
 - d) La fracción de menor peso molecular

Cuestionario de autoevaluación 2

1. ¿Tipo de macromoléculas que otorga resistencia y soporte a las plantas?
2. ¿La generación de hidrocarburos es sobre todo un proceso de?
3. ¿Nombre del parámetro que relaciona los niveles totales de madurez térmica del kerógeno mediante el uso de intervalos de tiempo y temperatura?
4. ¿Nombre de la ecuación de cinética química utilizada para mejorar el método de N.V Lopatin en la determinación del momento de ocurrencia de hidrocarburos?
5. ¿Valores del TTI equiparables con el inicio de ocurrencia y generación del 100% de hidrocarburos líquidos?
6. ¿Tipo de ambiente sedimentaria relacionado con la generación de clases de kerógeno de reacción rápida?
7. ¿En la técnica de pirolisis Rock-Eval qué representa el pico S_3 ?
8. ¿En la técnica de pirolisis Rock- Eval qué representa el pico S_1 ?
9. En la aplicación de las diversas técnicas de pirolisis ¿qué agente es utilizado para compensar las limitantes temporales en la generación de hidrocarburos en condiciones de laboratorio?
10. ¿Cuál es el rango de temperaturas utilizadas en la aplicación de la pirolisis hidratada?
11. ¿Estado fundamental de un sistema termodinámico que facilita el análisis y estudio de este?
12. ¿Cuál es la expresión matemática que permite determinar el número de variables intensivas que se pueden asignar arbitrariamente para conocer el estado de equilibrio termodinámico de un sistema?
13. ¿Fenómeno mediante el cual se produce una porción de fase líquida a partir de la disminución del nivel de presión por debajo del valor de la presión de rocío del sistema?
14. ¿Nombre de las diversas expresiones analíticas que describen los estados de agregación de la materia a través de la relación de los distintos parámetros de un sistema termodinámico?

15. Escriba el nombre y fórmula de la expresión mediante la cual una mezcla de gases reales es trabajada a partir de considerarla como una sustancia pseudopura:
16. Escriba el nombre y fórmula de la expresión que incorpora en la ecuación de estado de los gases ideales a los parámetros a y b como factores de corrección de la presión y el volumen respectivamente:
17. El parámetro K nos habla de lo ligero o pesado que es un hidrocarburo, por lo tanto, si $K > 1$, el hidrocarburo puede considerarse cómo:
18. Escriba la expresión que define a la ecuación de estado de van der Waals:
19. ¿Cuál es el hidrocarburo más simple y común en los yacimientos?
20. Si la temperatura de un yacimiento es mayor a la temperatura crítica del fluido que alberga, este contendrá:
21. ¿Tipo de fluido petrolero el cual es constituido principalmente por metano y proporciones subordinadas de etano, propano y butano?
22. ¿Tipo de yacimiento en el cual la cricondenterma del fluido se encuentra por debajo del nivel de la temperatura del yacimiento?
23. ¿Tipo de fluido petrolero en el cual la temperatura crítica del fluido se encuentra entre la temperatura del yacimiento y la cricondenterma de la mezcla?
24. ¿Tipo de yacimiento en el que la temperatura del yacimiento se encuentra entre la cricondenterma y la temperatura crítica del fluido que contiene?
25. ¿Tipo de fluido petrolero enriquecido de componentes de alto peso molecular (aprox. 20%) lo que permite a la envolvente de saturación abarcar un mayor rango de presión y temperatura?

Bibliografía

- Berkowitz, N. (1997). *Fossil Hydrocarbons: Chemistry and Technology*. San Diego. Elsevier.
- Bjorlykke, K. (2010). Source Rocks and Petroleum Geochemistry en K. Bjorlykke, *From Sedimentary Enviroments to Rock Physics* (pp. 339-349). Berlin. Springer.
- Britannica, T. (2020). Editores de Encyclopaedia. Boltzmann constant. Encyclopaedia Britannica. Recuperado el 19 de noviembre del 2020 de <https://www.britannica.com/science/Boltzmann-constant>
- Braun, R.L., Burnham, A.K., 1990, Mathematical model of oil generation, degradation, and expulsion: *Energy & Fuels*, 4, 132–146. <https://doi.org/10.1021/ef00020a002>
- Brown, G. G., Katz, D.L., Oberfell, G. G., & Alden, R.C. (1947). *Natural Gasoline Association of America*, Tulsa.
- Burham, A. K. (2017). *Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels: How to Model Maturation and Pyrolysis*. Springer.
- Clark, N. J. (1969). *Elements of Petroleum Reservoirs (Henry L. Doherty)*. Dallas. Society of Petroleum Engineers: AIME.
- Chilingar, G. V., Buryakovky, L. A., Eremenko, N. A., & Gorfunkel, M. V. (2005). *Geology and Geochemistry of Oil and Gas*. Amsterdam. Elsevier.
- Çengel, Y. A., & Boles, M. A. (2013). *Termodinámica (7ª ed.)*. McGraw-Hill.
- Connan, J. (1984). Biodegradation of crude oils in reservoirs en J. Brooks y D. Welte (Eds.). *Advances in petroleum geochemistry* (Vol.1, pp.229-335). Londres. Academic Press.
- Cooles, G.P., Mackenzie, A.S., Quigley, T.M., 1986, Calculation of petroleum masses generated and expelled from source rocks, in: Leythaeuser, D., Rullkötter, J. (eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, 10, 235–245. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90026-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90026-4)
- Danesh, A. (1998). *PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. Elsevier.
- Di Primio, R., Horsfield, B., 2006, From petroleum–type organofacies to hydrocarbon phase prediction: *AAPG Bulletin*, 90, 1031–1058. <https://doi.org/10.1306/02140605129>
- Dourson, R. H., Sage, B. H., & Lacey, W. N. (1942). Phase Behavior in the Methane-propane-n-pentane System. *Transactions of the AIME* 151(1), 206-215. <https://doi.org/10.2118/943206-G>

- Einsele, G. (1992). *Sedimentary Basins Evolution, Facies, and Sedimentary Budget*. Berlin. Springer.
- England, W. A., Mackenzie, A. S., Quigley, T. M., & Mann, D. M. (1987). The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface. *Journal of the Geological Society of London*, 144(2), 327-347. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.144.2.0327>
- García-Colín, L. (1976). *Introducción a la termodinámica clásica*. Trillas
- García-Colín, L. (2012). *De la maquina de vapor al cero absoluto (Calor y Entropía)*. Ciudad de México. Fondo de Cultura Económica.
- González-Arias, A. (2017). Equilibrio químico y regla de fases. En *Introducción a la Termodinámica Universitaria* (pp. 108-135). La Habana.
- Goodwin, T., Mercer, E. (1972). *Introduction to Plant Biochemistry*. Oxford. Pergamon Press.
- Hantschel, T., & Kauerauf, A. I. (2009). *Fundamentals of Basin and Petroleum Systems Modeling*. Berlin. Springer.
- Hatcher, P. G., & Spiker, E. C. (1988). Selective degradation of plant biomolecules en F. H. Frimmel y R F. Christman, (Eds.), *Humic Substances and Their Role in the Environment*, (pp. 59-74). John Wiley & Sons.
- Hatcher, P. G., Breguer, I. A., Dennis, L. W., & Maciel, G. E. (1982). Chemical structures in coal: NMR studies and a geochemical approach. *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 27(3,4).
- Holton, G., & Roller, D. H. (1965). *Foundations of Modern Physical Science*. Reading, Massachusetts. Addison-Wesley.
- Horsfield, B., & Rullkötter, J. (1994). Diagenesis, Catagenesis and Metagenesis of organic matter en L. B. Magoon y W. G. Dow (Eds.), *The petroleum system - From source to trap, AAPG Memoir* (Vol. 60, pp. 189-199). AAPG.
- Hougen, O. A., Watson, K. M., & Ragatz, R. A. (1947). *Chemical Process Principles*. Nueva York: John Wiley & Sons.
- Howell, J., & Buckius, R. (1992). *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill.
- Hunt, J. (1972). Distribution of Carbon in Crust of Earth. *AAPG Bulletin*, 56(1), 2273-2277. <https://doi.org/10.1306/819A4206-16C5-11D7-8645000102C1865D>
- Hunt, J. M. (1995). *Petroleum Geochemistry and Geology*. San Francisco. W.H. Freeman.

- Hunt, J. M., Lewan, M. D., & Hennen, R. J.C. (1991). Modeling Oil Generation with Time-Temperature Index Graphs Based on the Arrhenius Equation. *AAPG Bulletin*, 75(4), 795-807. <https://doi.org/10.1306/0C9B2853-1710-11D7-8645000102C1865D>
- Isherwood, F. (1965). Biosynthesis of lignin en J. B. Pridham y T. Swain (Eds.), *Biosynthetic Pathways in Higher Plants* (pp.133-146). Londres. Academic Press.
- Katz, D.L., Cornell, D., Kobayashi, R., Poetmann, F.H., Vary., J. & Elenbaas J. R. (1959), *Handbook of Natural Gas Engineering*, Nueva York, McGraw-Hill.
- Killops, S. D., & Killops, V. (2005). *Introduction to Organic Geochemistry*. Oxford. Blackwell Publishing Ltd.
- Kirk, T. K., & Farrel, R. L. (1987). Enzymatic "combustion": The microbial degradation of lignin. *Annual Review of Microbiology*, 41, 465-505. <https://doi.org/10.1146/annurev.mi.41.100187.002341>
- Kirk, T. K., Higuchi, T., & Chanc, H. M. (1980). *Lignin Biodegradation, Microbiology, Chemistry and Potential Applications*. Boca Raton. CRC Press.
- Klemme, H. D., & Ulmishek, G. F. (1991). Effective petroleum source rocks of the world: stratigraphic distribution and controlling depositional factors. *AAPG Bulletin*, 75(12), 1809-1851. <https://doi.org/10.1306/0C9B2A47-1710-11D7-8645000102C1865D>
- Landes, K. K. (1951). *Petroleum Geology*. Nueva York. John Wiley and Sons.
- Leeuw, J. W., & Largeau, C. (1993). Organic geochemistry: principles and aplicaciones en M. H. Engel, y S. A. Macko (Eds.), *Organic Geochemistry*. Nueva York. Springer.
- Lewan, M. (2017). Hydrous Pyrolysis en R. Sorkhabi (Ed.), *Encyclopedia of Petroleum Geoscience* (pp. 1-7). Springer.
- Lewis, C. A. (1993). The Kinetics of Biomarker Reactions: Implications for the Assessment of Thermal Maturity of Organic Matter in Sedimentary Basins en M. H. Engel, y S. A. Macko (Eds.), *Organic Geochemistry* (pp. 491-507). Nueva York. Springer.
- Lopatin, N.V., (1976) The determination of the influence of temperature and geologic time on the catagenic process of coalification and oil-gas formation. Research on organic matter of modern and fossil deposits. Moscow. Akademii Nauk SSSR, Izdatel'stvo, "Nauka", pp. 361-366
- McCain, W. (1990). *The properties of petroleum fluids*. Tulsa, Oklahoma. PennWell Publishing Company.

- Magoon, L. B., & Dow, W. G. (1994). The Petroleum System en L. B. Magoon y W. G. Dow (Eds.), *The petroleum system- from source to trap, AAPG Memoir*, (Vol. 60, pp. 3-24). The American Association of Petroleum Geologists.
- Martínez, I. (1992). *Termodinámica básica y aplicada*. Madrid. DOSSAT.
- Medeiros, M., (2009), Equilibrio de fases y químico (2ª ed.). U.N.A.M. <https://termodinamicainterfaces.files.wordpress.com/2017/08/equilibrio-de-fases-y-quimico-segunda-edic-m-medeiros.pdf>
- Meredith, W., Snape, C. E., & Gordon, G. P. (2015). Development and Use of Catalytic Hydropyrolysis (HyPy) as an Analytical Tool for Organic Geochemical Applications en K. Grice (Ed.), *Principles and Practice of Analytical Techniques in Geosciences* (pp. 171-202). Cambridge. Royal Society of Chemistry.
- Mycke, B., & Michaelis, W. (1986). Molecular fossils from chemical degradation of macromolecular organic matter en D. Leythaeuser y J. Rullkötter (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, 10(4-6), 847-858. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(86\)80022-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(86)80022-5)
- Odier, E., & Rouau, X. (1985). Les cellulases et les enzymes de depolymerisation de la lignine en C. Costes, y A. Mouranche (Eds.), *Hydrolases et Depolymerases: Enzymes d'Interet Industriel* (pp. 199-238). Paris. Bordas.
- Orem, W. H., & Finkelman, R. B. (2003). Coal Formation and Geochemistry en F. T. Mackenzie (Ed.), *Treatise on Geochemistry*, 7, 191-222. <http://doi.org/10.1016/b0-08-043751-6/07097-3>
- Orem, W. H., & Hatcher, P. G. (1987). Early diagenesis of organic matter in a Sawgrass peat from the Everglades, Florida. *International Journal of Coal Geology*, 8(1,2), 33-54. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(87\)90021-8](https://doi.org/10.1016/0166-5162(87)90021-8)
- Ortuño-Arzate, S. (2009). *El mundo del petroleo. Origen, usos y escenarios*. Ciudad de México. Fondo de Cultura Económica.
- Pelet, R., 1985, Évaluation quantitative des produits formés lors de l'évolution géochimique de la matière organique: *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 40, 551–562. <https://doi.org/10.2516/ogst:1985034>
- Pepper, A., & Corvi, P. (1995). Simple kinetics models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology*, 12(3), 291-319. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(95\)98381-E](https://doi.org/10.1016/0264-8172(95)98381-E)
- Peters, K. E. (1986). Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG Bulletin*, 70(3), 318-329. <https://doi.org/10.1306/94885688-1704-11D7-8645000102C1865D>

- Peters, K. E., & Casa, M. R. (1994). Applied source rock geochemistry en L. B. Magoon y W. G. Dow (Eds.), *The petroleum system- from source to trap*, AAPG Memoir, (Vol. 60, pp. 93-120). The American Association of Petroleum Geologists.
- Perderson, K. S., Christensen, P. L., & Shaikh, J. A. (2006). *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids* (2ª ed.). Nueva York. CRC Press.
- Philp, R. P. (2003). Formation and Geochemistry of Oil and Gas en H. Holland, & K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, (Vol. 7, pp. 223-256). Elsevier.
- Pippard, A. B. (1998). *Principles of physical science*. Encyclopedia Britannica. Recuperado el 19 de noviembre del 2020 de <https://www.britannica.com/science/principles-of-physical-science>
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P. (1977). *Properties of Gases and Liquids*. Nueva York. McGraw-Hill.
- Ragan, M. (1984). Fucus "lignin": A reassessment. *Phytochemistry*, 23(9), 2029-2032. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)84964-X](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)84964-X)
- Rahil Shaltami, O. (2019). Hydrocarbon fluids [Diapositivas de PowerPoint]. ResearchGate.https://www.researchgate.net/publication/338051691_Hydrocarbon_Fluids
- Rice, F.O., (1931). The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. I. Saturated hydrocarbons: *Journal of the American Chemical Society*, 53 (2), 1959–1972. <https://doi.org/10.1021/ja01356a053>
- Richet, P., Henderson G., & Neuville, D. (2010). Thermodynamics of Earth Systems. *Elements*, 6 (5) 287-291.
- Rodriguez, J. A. (1990). *Introducción a la Termodinámica con algunas aplicaciones de ingeniería*. Universidad Tecnológica Nacional.
- Rullkötter, J. (1993). The Thermal Alteration of Kerogen and the Formation of Oil en M. H. Engel, y S. A. Macko (Eds.), *Organic Geochemistry* (pp. 377-393), Nueva York. Springer.
- Saifi, S. (2012). La Pyrolyse Rock- Eval et ses Applications dans la Géochimie Organique et la Prospection Pétrolière [Diapositivas de PowerPoint]. SlideShare. <https://www.slideshare.net/MustafaBELHABRA/la-pyrolyse-rockevalsetsapplication>
- Saiz-Jimenez, C., Leeuw, J. W. (1986). Lignin pyrolysis products: Their structures and their significances as biomarkers en D. Leythaeuser y J. Rullkötter (Eds.). *Advances in Organic Geochemistry*, 10(4-6), 869-876. [http://doi.org/10.1016/S0146-6380\(86\)80024-9](http://doi.org/10.1016/S0146-6380(86)80024-9)

- Santamaria-Orozco, D. M. (2000). *Organic geochemistry of Tithonian source rocks and associated oils from the Sonda de Campeche, Mexico* [Ph. D, Thesis, Rheinisch-Westfalischen Technischen Hochschule Aachen (RWTH)], p. 170.
- Santamaria-Orozco, D. M., Amezcua-Allieri, M. A., & Carrillo-Hernandez, T. J. (2009). Generación de petróleo mediante experimentos de pirólisis: revisión sobre el conocimiento actual. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 61(3), 353-366. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-33222009000300005
- Santamaria-Orozco, D. M., Di Primio, B., Horsfield, D., & Welte, D. (1998). Influence of maturity on distributions of benzo- and dibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Sonda de Campeche, Mexico. *Organic Geochemistry* 28(7,8), 423-439. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00009-6)
- Senftle, J. T., Landis, C. R., & McLaughlin, R. (1993). Organic Petrographic Approach to Kerogen Characterization en M. Engel, y S. Macko (Eds.), *Organic geochemistry* (pp. 355-371), Nueva York. Springer.
- Stafford, H. (1988). Proanthocyanidins and the lignin connection. *Phytochemistry*, 27(1), 1-6. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(88\)80583-1](https://doi.org/10.1016/0031-9422(88)80583-1)
- Standing, M. B. (1981). *Volumetric and Phase Behavior of Oil Fields Hydrocarbons Systems*. Dallas. SPE of AIME.
- Standing, M. B., & Katz, D. L. (1942). "Density of Natural Gases", *Trans., AIME* 146(01), 140-146. <https://doi.org/10.2118/942140-G>
- Sweeney, J. J., Burham, A. K., & Braun, R. L. (1987). A model of hydrocarbon maturation from type I kerogen: Application to Uinta basin, Utah. *AAPG Bulletin*, 71(8), 967-985. <https://doi.org/10.1306/94887901-1704-11D7-8645000102C1865D>
- Tarek, A. (2010). *Reservoir Engineering Handbook* (4^a ed.). Gulf Professional Publishing .
- Tarek, A. (2016). *Equations of State and PVT Analysis* (2^a ed.). Gulf Professional Publishing.
- Teichmüller, M. (1958). *Metamorphisme du charbon et prospection du pétrole*. Verlag nicht ermittelbar.
- Teichmuller, M. (1982). Rank determination on sedimentary rocks other than coal, en E. Stach, M. Th. Mackowsky, M. Teichmuller, G. H. Taylor, D. Chandra, y R. Teichmuller (Eds.), *Stach's Textbook of Coal Petrology*. (pp. 361-374). Gerbruder Borntraeger.
- Tissot, B. (1969). Premières données sur le mécanismes et la cinétique de a formation du pétrole dans les sediments: Simulation d'un schema réactionnel sur ordinateur. *Rev. l'Inst. Français du Pétrole*, 24(4), 470-501.

- Tissot, B., & Espitalie, J. (1975). L'évolution thermique de la matière organiques des sédiments: application d'une simulation mathématique. Potential pétrolière dans des bassins sédimentaires de reconstitution de l'histoire thermiques des sédiments. *Rev. l'Inst. Français du Pétrole*, 30 (5), 743-777. <https://doi.org/10.2516/ogst:1975026>
- Tissot, B. P., Pelet, R., & Ungerer, P. (1987). Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation. *AAPG Bulletin*, 71(12) 1145-1466. <https://doi.org/10.1306/703C80E7-1707-11D7-8645000102C1865D>
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence. A New Approach to Oil and Gas Exploration*. (2^a ed.). Heidelberg. Springer-Verlag.
- Ungerer, P. (1990). State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. *Organic Geochemistry*, 16(1-3), 1-25. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90022-R](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90022-R)
- Van Krevelen, D. W. (1961). *Coal-typology, chemistry, physics, constitution*. Amsterdam. Elsevier.
- Waples, D. W. (1980). Time and temperature in petroleum formation-application of Lopatin's method to petroleum exploration. *AAPG Bulletin*, 64(6), 916-926. <https://doi.org/10.1306/2F9193D2-16CE-11D7-8645000102C1865D>
- Waples, D. W. (1985). *Geochemistry in petroleum exploration*. Boston. International Human Resources Development Corporation.
- Wark, K., & Richards, D. (1988). *Thermodynamics*. Nueva York. McGraw-Hill.
- Welte, D. H., Horsfield, B., & Baker, D. (1997). *Petroleum and Basin Evolution: Insights from Petroleum Geochemistry, Geology and Basin Modeling*. Berlin. Springer.
- William, F., Boominathan, K., Vasudevan, N., Gurujeyalakshmi, G., & Mahadevan, A. (1986). Microbial degradation of lignin and tannins. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 45(5), 232-243. <https://doi.org/10.1023/A:1008397506963>
- Wood, D. A. (1988). Relationships Between Thermal Maturity Indices Calculated Using Arrhenius Equation and Lopatin Method: Implications for Petroleum Exploration. *AAPG Bulletin*, 72(2), 115-134. <https://doi.org/10.1306/703C8263-1707-11D7-8645000102C1865D>

Respuestas a los cuestionarios de autoevaluación

Cuestionario de autoevaluación 1

Pregunta	Respuesta
1	a) 1.0%
2	a) Kerógeno
3	b) Macerales
4	d) Vitrinita
5	b) Exinita
6	a) I
7	c) III
8	b) II
9	a) Diagénesis
10	b) Catagénesis
11	c) Si
12	a) Inestabilidad
13	c) Potencial genético
14	b) Naturaleza y abundancia del kerógeno
15	d) Azufre
16	b) En todo el intervalo de producción
17	b) II
18	d) Abiertos y cerrados
19	c) Pirolisis hidratada
20	a) Confinado
21	c) Equilibrio termodinámico
22	b) Sistema monocomponente
23	d) Agua
24	a) Potencial químico
25	c) Punto crítico
26	a) El estado de máxima incertidumbre o entropía
27	b) Equilibrio metaestable
28	c) Entropía
29	c) Mayor
30	a) Gas ideal
31	a) $PV = nRT$
32	c) Ley de Boyle-Mariotte
33	c) Factor de desviación Z
34	b) Un gas ideal
35	d) Diferirá del comportamiento de gas ideal
36	b) Presión y temperaturas pesudorreducidas
37	d) Principio de los estados correspondientes
38	d) Fugacidad
39	c) Puntos críticos de mayor valor que las sustancias puras
40	a) La fracción con mayor peso molecular

Cuestionario de autoevaluación 2

Pregunta	Respuesta
1	Lignina y celulosa
2	Degradación de la materia orgánica
3	Índice Tiempo-Temperatura de madurez
4	Ecuación de Arrhenius
5	1-460
6	Ambiente marino
7	El contenido de CO ₂ orgánico
8	Hidrocarburos con Carbonos C ₁ a C ₂₅
9	Temperatura
10	280°C-365°C
11	Técnicas de pirolisis
12	Estado de equilibrio
13	Regla de las fases de Gibbs
14	Condensación retrógrada
15	Ecuaciones de estado
16	Regla de mezclado de Kay, $Z \left(\frac{T_{pc}}{\sum_{i=1} x_i T_{ci}}, \frac{P_{pc}}{\sum_{i=1} x_i T_{ci}} \right)$
17	Ecuación de van der Waals, $\left(P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - bn) = nRT$
18	Altamente volátil
19	Metano
20	Solamente gas
21	Gas seco
22	Yacimiento de gas húmedo
23	Aceite volátil
24	Yacimiento de gas y condensado
25	Aceite negro

Anexo I. Material digital: Termodinámica y generación de hidrocarburos



Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ingeniería
División de Ingeniería en Ciencias de la Tierra
División de Ciencias Básicas

Material digital
TERMODINÁMICA PARA CIENCIAS DE LA TIERRA:
FUNDAMENTOS Y APLICACIONES

TERMODINÁMICA Y GENERACIÓN DE HIDROCARBUROS

PRESENTA: MARCO ANTONIO NAVARRO AGUILAR
ASESOR: ING. JAVIER ARELLANO GIL

Proyecto Institucional de Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME PE101920)



Dirección General de Asuntos
del Personal Académico

	CONTENIDO	
I	INTRODUCCIÓN	
II	CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA GENERACIÓN DE HIDROCARBUROS	
III	TERMODINÁMICA Y GENERACIÓN DE HIDROCARBUROS	
IV	CASOS DE ESTUDIO	
V	CONCLUSIONES	

I. INTRODUCCIÓN

- La Tierra es un sistema natural basado en los intercambios de materia, energía y en las transformaciones surgentes de los distintos procesos contenidos en ella; por lo que hablar de cualquier proceso geológico es hablar inherentemente de Termodinámica.
- Los procesos de generación de energéticos fósiles se encuentran entre los mejores ejemplos para demostrar esta relación, pues los productos como el gas, el petróleo y el carbón son resultado del reordenamiento progresivo en las moléculas de las sustancias orgánicas que buscan el equilibrio bajo nuevas condiciones de presión y temperatura.
- Se debe considerar que un mayor nivel de conocimiento científico en los procesos involucrados en la generación de hidrocarburos puede conducirnos a una nueva perspectiva de trabajo con miras a la obtención de mejores resultados en la obtención y producción de recursos energéticos fósiles.
- El material didáctico que se presenta, consta del desarrollo de unidades teóricas, casos de estudios y cuestionarios de autoevaluación, que buscan poner en evidencia la íntima relación existente entre los procesos de generación de hidrocarburos y la termodinámica, por lo tanto, siguiendo esta directriz en el desarrollo del trabajo se propiciará un nivel óptimo de comprensión de tan importante relación



Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

OBJETIVOS

- El alumno será capaz de reconocer las características constitutivas presentes en la materia orgánica de diversa naturaleza, y como estas se reflejan en los diferentes tipos de kerógeno, por lo que comprenderá su utilidad como control en la formación de petróleo y gas natural en su paso por las distintas etapas de formación de recursos energéticos fósiles.
- Comprenderá cada una de las etapas involucradas en la generación de hidrocarburos fósiles: **diagénesis**, **catagénesis** y **metagénesis**, y las reconocerá como fases evolutivas de la materia orgánica en su trayecto por el subsuelo. Conocerá de cada una de ellas, los principales mecanismos involucrados en la degradación de la materia orgánica, su campo de acción, las condiciones de presión y temperatura imperantes, así como los productos finales obtenidos al término de cada una de estas.
- Distinguirá la importancia de la etapa de catagénesis, al reconocerla como la principal fase de generación de hidrocarburos fósiles líquidos, así como de importantes cantidades de gas, en cuyo campo de acción la degradación termocatalítica de la materia orgánica funge como el mecanismo responsable en la generación de aceite y gas, y deja en evidencia la importancia de abordar el estudio de la generación de hidrocarburos fósiles desde la perspectiva de la termodinámica.
- En la formación de profesionistas en Ciencias de la Tierra, conocer los procesos involucrados en la generación de hidrocarburos es una cuestión de suma importancia, pues se presenta como uno de los ámbitos laborales cuyo desarrollo es menester en el quehacer humano. El trabajo busca repercutir positivamente y de manera recíproca en las disciplinas en las que ha basado algunos de sus puntos, en general se espera que llegue a ser considerado como un trabajo de carácter integral que sirva como punto de partida y fuente confiable de información para los estudiantes de Ciencias de la Tierra, y que ofrezca un perspectiva actual y fresca con relación a la generación de hidrocarburos fósiles. Naturalmente se espera que, al lograr estos últimos puntos, se refuercen los aprendizajes adquiridos en clase, se incremente el nivel de motivación y con ello se logre disminuir el nivel de reprobación escolar en dichas asignaturas.



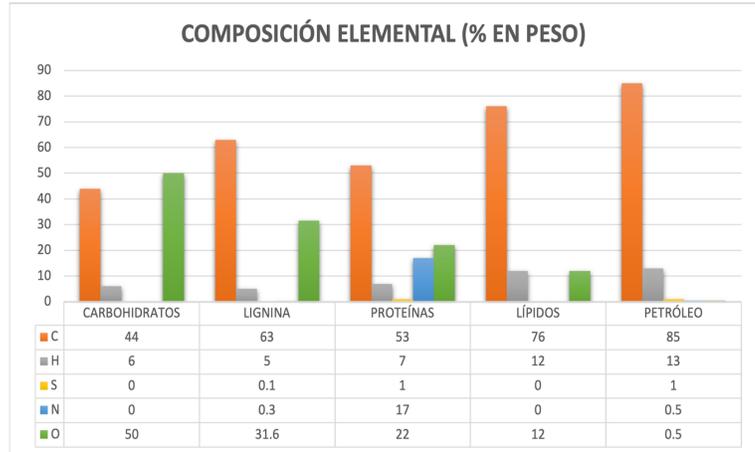
Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Materia orgánica

La materia orgánica es la parte total de los procesos de generación de petróleo, sin embargo, su sola presencia puede llegar a no ser significativa, por lo que el grado de concentración, además de su calidad y volúmenes son situaciones primordiales.

Los compuestos orgánicos que constituyen la materia orgánica (biopolímeros) y de los que se forma el petróleo son principalmente:

- **Carbohidratos**
 - **Lípidos**
 - **Proteínas**
 - **Lignina**



Gráfica: Composición elemental de los principales biopolímeros y del petróleo. (Información tomada de Landes, 1951).

3

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

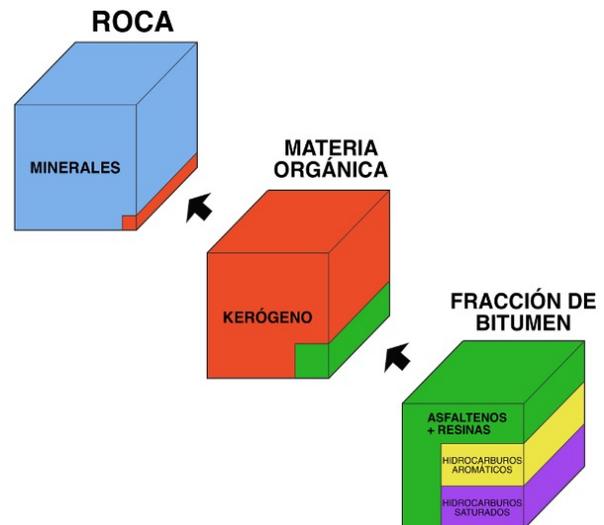
El kérogeno y sus transformaciones

El kérogeno corresponde con la fracción de la materia orgánica insoluble en ácidos, bases y solventes orgánicos (el bitumen corresponde con la parte soluble), es el primer resultado obtenido de la degradación de la materia orgánica preexistente, y es la macromolécula que precede a los hidrocarburos como el gas y el aceite.

El desarrollo de técnicas microscópicas, geoquímicas y paleontológicas han permitido la identificación de los componentes esenciales en la estructura de este policondensado, ejemplo de esto es el reconocimiento de estructuras orgánicas agrupadas, llamados **macerales**.

Los macerales corresponden con fragmentos orgánicos diseminados que nos proporcionan información de la naturaleza del material a partir del cual se formó y del grado de evolución/degradación del kérogeno; los principales macerales son:

- **Vitrinita** - **Leptinita** - **Exinita** - **Amorfinita**
- Inertita**



Composición de la materia orgánica diseminada en rocas sedimentarias antiguas (Figura modificada de Tissot y Welte, 1984).

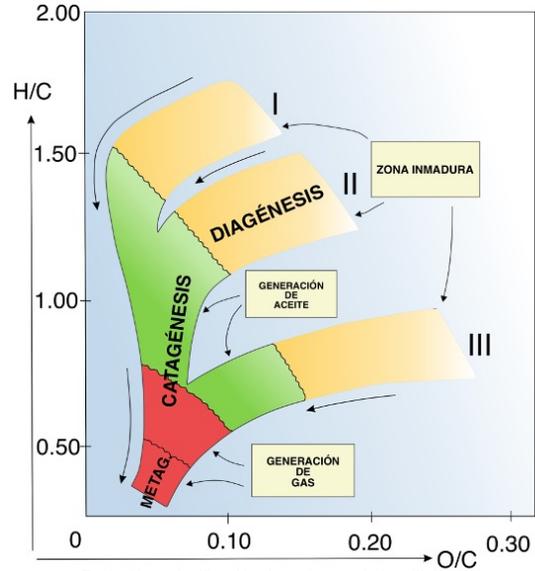
4

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Los tipos de kerógeno

Los trabajos en laboratorio han permitido la cuantificación de las relaciones atómicas H/C y C/O que establecieron una forma de poder identificar cada tipo de kerógeno y su posible potencial en la generación de hidrocarburos; estas relaciones atómicas fueron la pauta de Van Krevelen (1961) para establecer sus diagramas y poder observar mediante ellas el grado y el trayecto en la evolución de este geopolímero.

Kerógeno tipo I: Este tipo de kerógeno guarda una alta relación atómica H/C, de igual manera posee altas concentración de lípidos como "resultado de la acumulación selectiva de materia algal o bien por la degradación severa de la materia orgánica diferente de los lípidos y las ceras microbiales" (Tissot y Welte, 1984). Es un tipo de kerógeno de baja ocurrencia, de gran calidad, y bastante prolífico en la generación de aceite. Es resultado del depósito de materia orgánica en lagunas costeras y esporádicamente en medio marinos.



Evolución y clasificación de cada uno de los diferentes tipos de kerógeno mediante el diagrama de Van Krevelen (Figura modificada de Tissot y Welte, 1984).

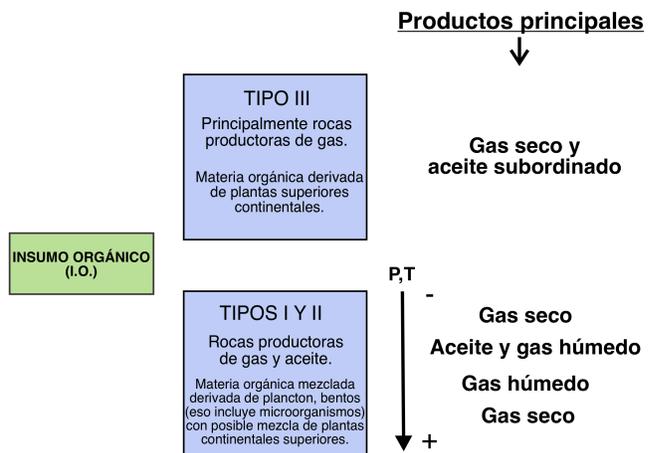
5

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Kerógeno tipo II: Su ocurrencia está relacionada principalmente con el depósito en cuencas marinas donde se han acumulado mezclas de fitoplancton, zooplancton y microorganismos en condiciones reductoras, a veces, junto con material vegetal derivado de plantas superiores terrestres (Bjorlykke, 2010). El potencial de generación del tipo II es menor al del tipo I, y es el de mayor presencia en los yacimientos petroleros .

Kerógeno tipo III: El kerógeno tipo III es de carácter húmico, y se deriva de la materia orgánica de las plantas terrestre superiores, como la lignina, los taninos y la celulosa. Este tipo de kerógeno posee relaciones atómicas H/C baja y O/C alta, genera principalmente gas, pero también pueden generar reducidos volúmenes de hidrocarburos líquidos (Bjorlykke, 2010).

Kerógeno tipo IV: El kerógeno tipo IV Se forma a partir de materia orgánica vegetal que ha sido severamente oxidada y/o re TRABAJADA (Killops y Killops, 2005). Por lo tanto no tiene potencial de generación de hidrocarburos, tanto para la generación de gas como de aceite.



Materia orgánica generadora de hidrocarburos y sus productos finales (Figura modificada de Tissot y Welte, 1984).

6

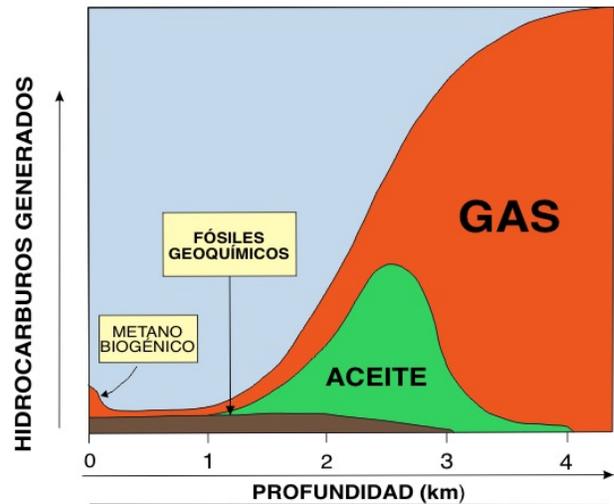
Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Los procesos de generación de hidrocarburos

Diagénesis

Esta etapa comprende lo que ocurre a los sedimentos jóvenes y a la materia orgánica inmadura contenida en ellos, donde la masa microbial contenida en los sedimentos comienza la degradación de los biopolímeros constituyentes de los seres vivos; ocurren en primer lugar reacciones de polimerización y después de insolubilización. En esta fase, los sedimentos jóvenes y la materia orgánica se encuentran sometidos a condiciones de presión y temperatura de baja magnitud.

Durante esta fase puede existir la generación de gas biogénico (resultado de la descomposición de la materia en ambientes reductores) y la expulsión de CO_2 y H_2O ; al término de esta etapa se logra la consolidación de los sedimentos en una roca sedimentaria de grano fino que contiene al geopolímero precursor de los hidrocarburos: **el kerógeno**. Corresponde con un índice de reflectancia de la vitrinita entre 0.0 y 0.5%.



DIAGÉNESIS	CATAGÉNESIS		METAG.
ZONA INMADURA	ACEITE	GAS HÚMEDO	GAS SECO

Diagrama ilustrativo de los principales productos generados en las diferentes etapas de formación de hidrocarburos (Figura modificada de Tissot y Welte, 1984).

7

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Catagénesis

Esta segunda etapa de transformación del kerógeno es la más importante, pues en ella se realiza la principal generación de hidrocarburos líquidos, así como importantes cantidades de gas; donde la degradación microbial es prácticamente nula y el continuo sepultamiento (con espesores mayores a 1.5 km) origina grandes transformaciones, por lo que los cambios de presión y especialmente de temperatura llegan a ser muy importantes, sobre todo porque ocurre la degradación de las moléculas de kerógeno. En esta fase se alcanzan temperaturas variantes en un rango que va de los 50-70 °C hasta los 150-225 °C (con un pico de generación en los aceites aprox. a 100°C), y niveles de presión que van de los 300 bar a los 1500 bar. Cabe destacar que la generación de hidrocarburos en esta etapa corresponde con un índice en la reflectancia de la vitrinita entre 0.5 y 2%.

Metagénesis

Es la última etapa en la generación de hidrocarburos, y la que se lleva a cabo a grandes profundidades, aquí la materia orgánica es sometida a altos niveles de temperatura y presión. En esta fase la materia orgánica remanente de las etapas anteriores se transforma a gas seco (metano) principalmente por el "crackeo" continuo del aceite. Se desarrolla a temperaturas superiores a las de la catagénesis (225°C) hasta los 315°C acompañada con una constante generación de gas metano la cual puede continuar ocurriendo a mayores temperaturas. Corresponde con un valor en el índice de la reflectancia de la vitrinita entre 2 y 4%.

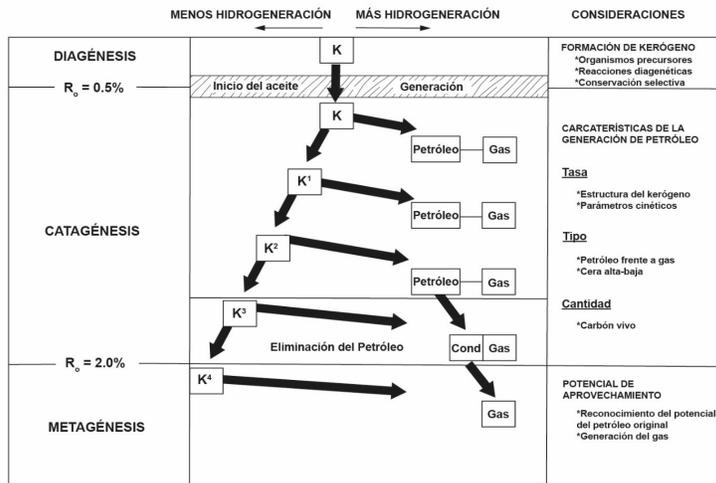
8

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

III. TERMODINÁMICA Y GENERACIÓN DE HIDROCARBUROS

Cinética del kerógeno

El insumo orgánico, de acuerdo con su procedencia, guarda distintas relaciones de concentración de los distintos tipos de macromoléculas que constituyen a los **biopolímeros**. Al mismo tiempo, los biopolímeros conservan distintas relaciones isotópicas de los elementos constituyentes de la materia orgánica (C, H, O, N y S), la presencia y concentración de estos elementos es determinante en el comportamiento de las reacciones de degradación del material original, y por lo tanto, fungen como control en el producto final. La velocidad con la que ocurren estas reacciones es objeto de estudio de la **cinética química**.



Zonificación de la maduración térmica durante la diagénesis, catagénesis y metagénesis (Figura modificada de Horsfield y Rullkötter, 1994).

9

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Cinética del kerógeno

El potencial genético del kerógeno representa la cantidad de petróleo (aceite y gas) que el kerógeno es capaz de generar si se somete a una temperatura adecuada durante un suficiente intervalo de tiempo, se encuentra íntimamente relacionado con la velocidad de las reacciones de degradación propias de su naturaleza y abundancia. El estudio de la velocidad de estas reacciones está basado en la rapidez con la que se produce una reacción química, desde el sustrato hasta el producto. Esto se logra siguiendo el cambio en la concentración del sustrato y/o producto (Lewis, 1993). Actualmente se ha podido demostrar empíricamente, que los modelos cinéticos basados en reacciones de primer orden y con constantes de velocidad que siguen la ecuación de **Arrhenius**, pueden describir satisfactoriamente la formación de petróleo y gas a partir del kerógeno presente en los sedimentos (Rullkötter, 1993).

Ecuación de Arrhenius

$$k = A \cdot \exp(-E / RT)$$

- k**: Constante cinética (**1/m.a.**): Como una función de la temperatura.
- A**: Factor de frecuencia (preexponencial); Indica la frecuencia de las colisiones entre las moléculas del reactivo (**1/m.a.**).
- E**: Energía de activación: Nivel de energía mínimo necesario para que los reactivos se transformen en productos (**kJ/mol**).
- R**: Constante de los gases ideales (**8.3143 J·K⁻¹·mol⁻¹**).
- T**: Temperatura absoluta en grados Kelvin (**°C + 273**).



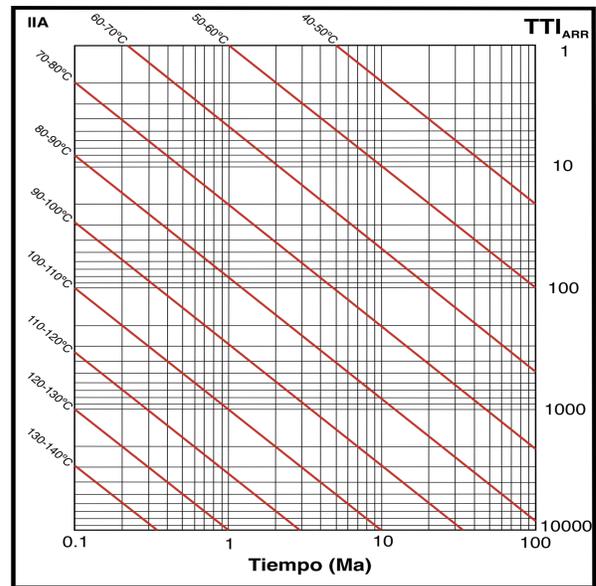
Svante Arrhenius (1859-1927) (Figura tomada de <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1903/arrhenius/biographical/>).

10

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Mediante el análisis de la cinética en las reacciones de degradación del kerógeno se buscó desarrollar un método que permitiera conocer el nivel de rendimiento del kerógeno en una roca generadora. **N.V., Lopatin** desarrolla un método con el que logra calcular la madurez térmica del kerógeno en los sedimentos, como función del tiempo y la temperatura. Lopatin determinó la exposición térmica de la roca generadora en intervalos definidos de tiempo-temperatura, y los sumó para obtener la exposición total a las diferentes temperaturas desde el momento en que la roca generadora se depositó originalmente. Esta suma la nombró índice de tiempo-temperatura (TTI_{LOP}) de madurez.

Sin embargo, mediante los estudios de D. Wood (1988) se obtuvo la derivación del TTI a partir de la ecuación de **Arrhenius** (TTI_{ARR}) lo cual comprendió una mejora respecto a TTI_{LOP} . Posteriormente J. Hunt (1991) clasifica a los distintos tipos de kerógeno de acuerdo con su velocidad de reacción, y asignarles una subclase dentro de cada tipo. De esta manera la subclase "A" es la de reacción más rápida y la "D" la más lenta. Paralelamente, Hunt crea una serie de diagramas para cada tipo de subclase y de esta forma poder obtener de manera gráfica el ΣTTI_{ARR} (figura adjunta).



Gráfica para la obtención de ΣTTI_{ARR} para el kerógeno clase IIA (Figura modificada de Hunt et al., 1991).

11

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

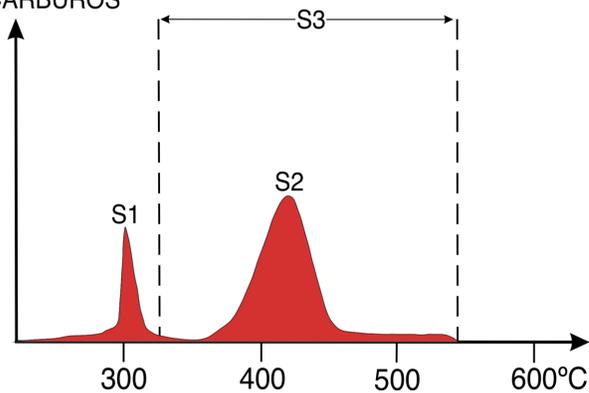
Pirólisis

Las distintas técnicas de pirólisis involucran un intento por simular aquellas condiciones de presión y especialmente de temperatura que permitan observar como actúan sobre la materia orgánica estudiada, los procesos de degradación termocatalítica responsables de la generación de hidrocarburos. Las preguntas centrales son: ¿Cuáles son las funciones de la presión hidrostática y litostática? y ¿Se puede cambiar la temperatura por tiempo en el proceso de maduración? (Burham, 2017).

Existen variaciones en cada uno de los métodos que se pueden utilizar, sin embargo, los más usados corresponde con los sistemas **abiertos y los confinados**. Dentro de los sistemas abiertos, **Rock-Eval** representa el mejor ejemplo del funcionamiento de las técnicas de sistema abierto. Rock-Eval, es una técnica que argumenta su funcionamiento en un sistema abierto, no isotérmico y de condiciones anhidras.

El uso de esta técnica de pirólisis en su séptima versión, implica la trituración de la muestra a estudiar (100g), y su posterior exposición a temperaturas que van de los 100 a 850°C, en incrementos de 25°C/min, y en una atmosfera inerte de helio.

GENERACIÓN DE HIDROCARBUROS



Gráfica del rendimiento de los principales compuestos en un análisis Rock-Eval-I. (Figura modificada de Welte et al., (1997).

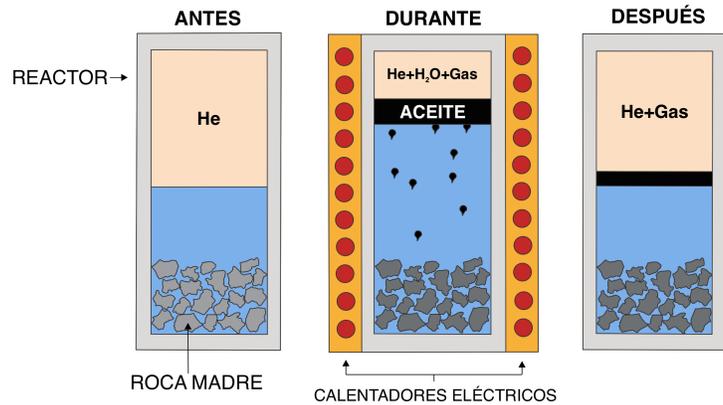
12

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

En un comienzo, la primer versión del método Rock-Eval, solamente ofrecía la obtención de los parámetros S_1 (hidrocarburos con números de carbono que van de C_1 a C_{25}), S_2 (generación máxima de hidrocarburos) y S_3 (CO_2 orgánico), sin embargo, actualmente Rock-Eval-7 ofrece S_4 (carbono orgánico residual) y S_5 (cantidad total de CO_2 mineral).

En los sistemas confinados, la técnica de **pirólisis hidratada** comprende una de las más representativas, tal y como su nombre lo sugiere, tiene la particularidad de que su aplicación implica la presencia de una fase líquida de agua disuelta, en la cual, es sumergida la muestra por analizar, y la que habitualmente se encuentra triturada a granulometrías tamaño grava (0.5 – 2.0 cm) (Lewan, 2017).

El uso de la pirólisis hidratada permite calcular el rendimiento y reconocer el tipo de aceite durante la producción en la secuencia generadora, además, permite identificar los indicadores orgánicos y las vías de alteración que estos siguen, las cuales son útiles como indicadores termales de madurez y como parámetros necesarios en la correlación aceite-aceite, aceite-roca generadora en los sistemas petroleros.

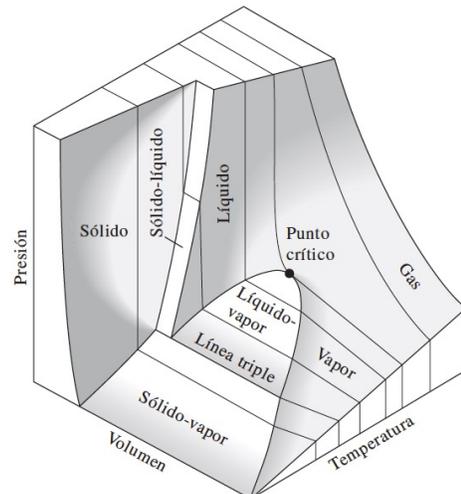


Esquema general del proceso y de la configuración técnica de pirólisis hidratada (Figura modificada de Lewan, 2017).

Representación de condiciones PVT en diagramas de fase de los hidrocarburos

Equilibrio termodinámico

- En termodinámica, los yacimientos petroleros se pueden presentar como intrincados sistemas multicomponentes, cuyo posible comportamiento multifásico está definido por las heterogeneidades composicionales de las sustancias que los conforman, y de las condiciones de presión y temperatura que sean impuestas sobre el sistema.
- En ocasiones, aunque el sistema termodinámico objeto de nuestro estudio parezca de naturaleza complicada, existirá de él mismo, presentaciones fundamentales que faciliten analizarlo y comprenderlo, a estas presentaciones se les denomina: **estados de equilibrio**.
- En dichos estados, los comportamientos son fijados por un menor número de parámetros, pues muchos de ellos presentan un comportamiento constante, o bien, dependiente entre ellos, las propiedades intensivas se muestran uniformes y conocerlas permitirán determinar los estados de equilibrio entre las fases existentes y las concentraciones de los reactantes participantes en el sistema.



Superficie PVT de una sustancia que se contrae al congelarse (Figura tomada de Çengel y Boles, 2013).

En un sistema termodinámico aislado de (C) - componentes se considera que se ha llegado al equilibrio entre las (x) - fases cuando se logran una serie de implicaciones y simplificaciones importantes relacionadas con la maximización de entropía en el sistema:

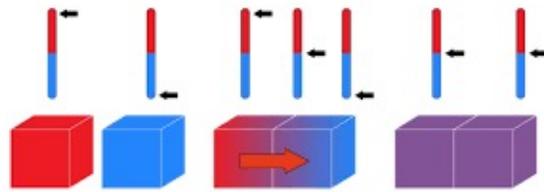
Recuadro

$T_x = T_y$ Equilibrio térmico

$P_x = P_y$ Equilibrio mecánico

$\mu_1^x = \mu_n^y$ Equilibrio químico

En el estado de equilibrio termodinámico, la materia contenida en él, tiene temperatura y presión uniformes, y el potencial químico de cada uno de los componentes se mantiene constante (en ausencia de campos externos) en cada una de las fases presentes, de modo que el potencial químico está supeditado a los valores de equilibrio de presión y temperatura, y estos a su vez con el equilibrio del potencial químico.



Concepto de equilibrio térmico (Figura tomada de <https://www.scienceabc.com/eyeopeners/when-glass-freezes-it-often-breaks-why.html>).

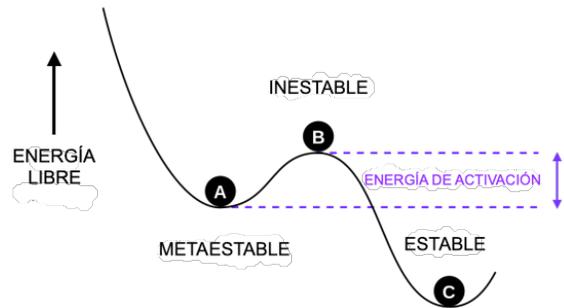
Estados de equilibrio

Al hablar de estabilidad se hace referencia a la tendencia adquirida sobre el comportamiento de un sistema al sufrir una perturbación. Por lo tanto, un estado de equilibrio:

ESTABLE: retornará a su estado original al término del efecto de la perturbación sobre el sistema.

INESTABLE: el retorno al estado original no sucederá al cese de la perturbación sobre el sistema, o bien, de poder hacerlo, el sistema se dirigirá rápidamente a un estado de mayor estabilidad.

METAESTABLE: está relacionado principalmente con los cambios de estado que son llevados a cabo de manera muy lenta; en dicho estado de equilibrio, el sistema puede encontrarse por periodos prolongados de tiempo sin un cambio de estado aparente (o luce aparentemente estable), y que se encuentra caracterizado por el efecto continuo de perturbaciones finitas que provocan pequeñas desviaciones del estado de inestabilidad original sin lograr provocar un cambio de estado espontáneo al cese de sus efectos sobre el sistema (Rodríguez, 1990), no obstante, de tener efecto el tiempo suficiente sobre el sistema, le permitirá evolucionar a un estado de gran estabilidad.



Distintos conceptos de equilibrio (Figura modificada de <https://www.differencebetween.com/difference-between-thermodynamic-and-kinetic-stability/>)

Energía libre de Gibbs

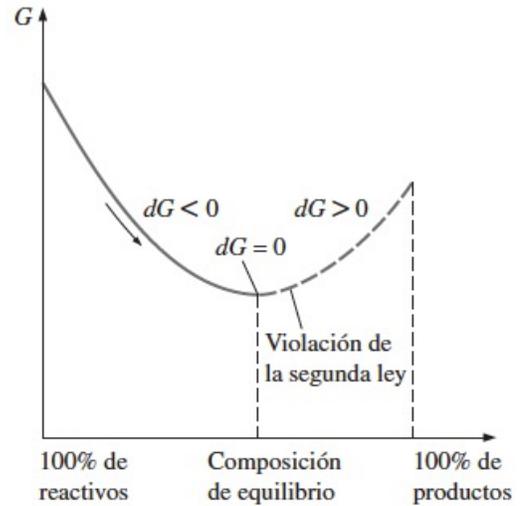
El potencial químico de cada una de las componentes es una magnitud intensiva que está íntimamente relacionada con la fugacidad o desplazamiento de la fracción molar de un componente en una fase, por lo que está, a su vez, relacionada con la energía libre de Gibbs a una temperatura, presión y composición determinadas (González-Arias, 2017). Con lo que el estado de equilibrio de equilibrio para un sistema queda definido por la función mínima de Gibbs:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \right]_{P,T} = 0$$

En la que ε representa el grado de avance de la reacción.

La variación de la **energía libre de Gibbs** en la mezcla puede escribirse como:

$$dG_{P,T} = \sum \mu_i dn_i$$



Critério de equilibrio químico para una masa fija a una temperatura y presión especificadas (Figura tomada de Çengel y Boles, 2013).

17

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Debido a esta relación, el potencial químico se puede definir mediante estos términos, como:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$

De acuerdo con la última expresión el potencial químico de un componente i , este puede definirse como el cambio en la energía libre de Gibbs molar parcial, a temperatura y presión constantes, respecto al número de moles de todos los otros componentes constantes (n_j) en el sistema.

Dadas las condiciones de equilibrio anteriormente descritas se puede establecer que para definir los estados de equilibrio de un sistemas multifásico y multicomponente es necesario tener definidas a la temperatura, presión y las fracciones molares (x_i) de los componentes (C) del sistema presentes en las diversas fases.

Consecuentemente, la energía libre de Gibbs queda definida como una función de la presión, temperatura y las fracciones molares de los componentes involucrados;

$$G = G(T, P, x_i)$$

18

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Regla de las fases libres de Gibbs

Para conocer el estado de equilibrio de un sistema multifásico, monocomponente ó multicomponente y de composición general conocida es necesario identificar las variables de presión, temperatura y de las fracciones molares presentes en cada una de las fases para cada uno de los componentes del sistema.

De esta manera se define un sistema con "PH" fases, "C" componentes, y "PH(C-1)" fracciones molares, cuyo estado de equilibrio esta dado por las variables:

$$\text{Presión} + \text{Temperatura} \text{ y } \text{PH (C-1)}$$

Por lo que es necesario determinar $2 + \text{PH(C-1)}$ variables intensivas para conocer el estado de equilibrio termodinámico del sistema. Sin embargo, existen a su vez en el sistema, "C" ecuaciones (PH-1).

Simplificando términos:

$$2 - \text{PH} + \text{C}$$

La cual es generalmente conocida como la **Regla de las Fases de Gibbs**:

$$F = C - \text{PH} + 2$$

Esta ecuación determina el número de variables intensivas (grados de libertad) que se pueden asignar arbitrariamente para conocer el estado de equilibrio termodinámico de un sistema.

19

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Sistemas monocomponentes (sustancias puras)

El análisis del comportamiento de fase de un sistema monocomponente, se lleva a cabo, mediante el uso de gráficas en las que se logran plasmar valores de presión, temperatura y volumen, no obstante, una de estas propiedades conserva un valor constante durante el proceso, es decir, los diagramas pueden representar procesos **isotérmicos** (temperatura constante), **isobáricos** (presión constante), o, **isocóricos** (volumen constante).

En el diagrama presión contra temperatura, se puede observar claramente cuales son las regiones definidas para el etano en los estados líquido y gaseoso, o bien, la región en la que coexisten, definida por el equilibrio alcanzado entre ambas regiones. En el diagrama, las condiciones de equilibrio entre fases se encuentran representadas por aquellos puntos que forman la línea de presión de vapor de la sustancia pura, la cual termina en punto crítico definido por la misma.

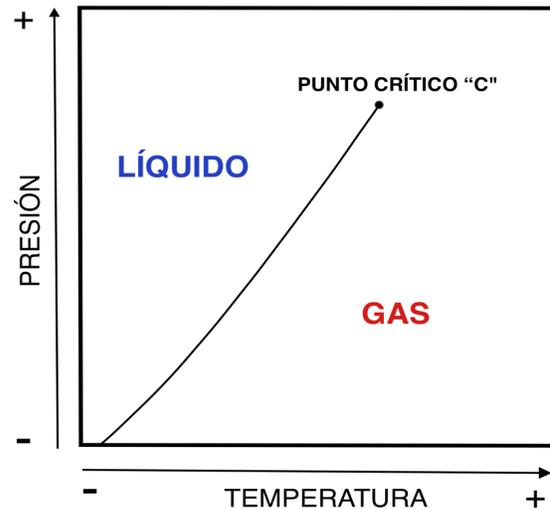


Diagrama de presión-temperatura de una sustancia pura (etano) (Figura modificada de McCain, 1990).

20

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

En un análisis a la figura, se pueden obtener las siguientes observaciones:

1. La región definida por la envolvente de saturación (zona de equilibrio de las dos fases) se encuentra preferentemente en los valores de presión más bajos, y basculada hacia los valores de volumen específico más grandes.

2. La región de la fase líquida y en la línea de líquido saturado, corresponden con los valores de volumen específicos más bajos, esto resulta un tanto obvio, si se considera que la fase líquida es una fase más condensada que la fase gaseosa, es decir, sus moléculas se encuentran más cercanas entre sí. De manera inversa, la región de gas tiene una tendencia a ubicarse en los valores de volumen específico más grandes.

3. Conforme aumenta el valor de las isotermas, la región de gas también incrementa, ya que naturalmente, el aumento en la temperatura supone un incremento en la energía cinética de las moléculas, por lo que estas adquieren una mayor tendencia al movimiento y a separarse entre sí.

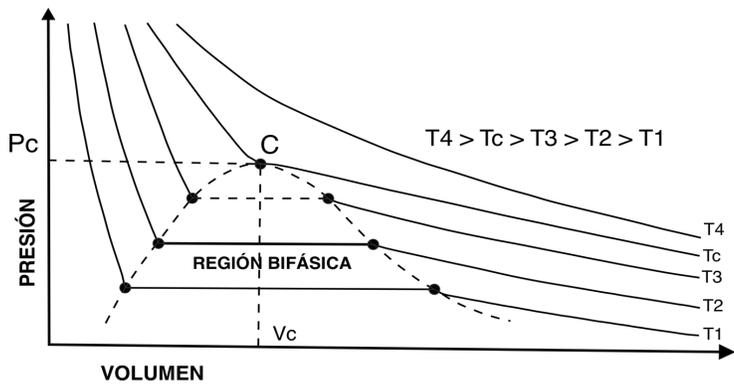


Diagrama presión-volumen de una sustancia pura (Figura modificada de Tarek, 2016).

4. Al alcanzar el valor de temperatura crítica, aunque se incremente la presión aún es posible licuar un gas miscible. Sin embargo, de sobrepasarse el valor de la temperatura crítica del sistema sin importar la presión impuesta sobre el mismo solo existirá la fase gaseosa (fenómeno relacionado con el concepto de temperatura crítica).

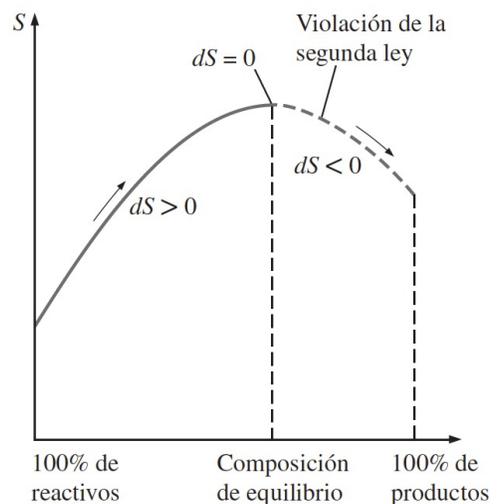
Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Equilibrio termodinámico en sistemas monocomponentes

Cuando se estudia la naturaleza de un sistema termodinámico, se busca preceder el estado que alcanzará al variar las condiciones impuestas sobre el mismo, y el efecto que tendrán estas variaciones sobre las restricciones internas del sistema. Esta tarea, también es una que concierne al estudio probabilístico, pues el sistema termodinámico evolucionará a su configuración más probable, e inclusive, otorgará las bases para aquellos estados que son imposibles de existir en la naturaleza, una tarea que está fuertemente relacionada con las nociones involucradas en la Segunda Ley de la Termodinámica y con un concepto muy importante: **la entropía**.

La **entropía** es un término íntimamente relacionado con la incertidumbre media de ocurrencia de diversos eventos o estados (Rodríguez, 1990), así, el nivel de entropía (S) es el máximo, cuando la incertidumbre también lo es, por lo que el estado de **equilibrio termodinámico** en un sistema corresponde con el estado de **máxima entropía** (S_{max}) para el mismo. En un sistema monocomponente bifásico, correspondería con el nivel máximo de entropía alcanzado en conjunto por ambas fases que lo constituyen:

$$S_{max} = [S_1 + S_2]$$



Criterio de equilibrio de una reacción química que se lleva a cabo de manera adiabática (Figura tomada de Çengel y Boles, 2013).

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Sin embargo, es vital mencionar, que la entropía es a su vez una función que relaciona otros parámetros importantes de la termodinámica como lo son la energía interna (**U**) y el volumen (**V**) (en cuya definición se encuentra inscrita también la densidad), y de las fracciones molares de los compuestos (**n_i**).

Por lo tanto, si se busca determinar la distribución diferencial de la entropía, debe elegirse correctamente el marco de referencia para analizar su desarrollo hasta el equilibrio, ya sea en subsistemas en particiones con masa constante (masa control) o bien a volumen constante (volumen control) (Martínez, 1992). Además, es necesario tener presente que al graficar el estado de equilibrio termodinámico corresponde con un máximo cuyo valor de la derivada es igual con **0**.

Si el modelo a utilizar corresponde con **masa de control**, la entropía se maneja como una función de la energía interna (**U**) y del volumen (**V**);

$$S_{\max} = [S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2)]$$

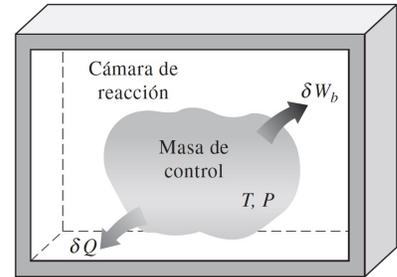
Por lo tanto, si:

$$dS_{\max} = [dS_1(U_1, V_1) + dS_2(U_2, V_2)] = 0$$

Entonces para que la expresión de arriba sea válida:

$$U_{1+2} = cte., \\ V_{1+2} = cte$$

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones



Una masa de control experimenta una reacción química a una temperatura y presión específicas (Figura tomada de Çengel y Boles, 2013).

Ahora, si el modelo de análisis corresponde con uno de **volumen control**, la entropía se convierte en una función de la energía interna (**U**) y de las fracciones molares (**n_i**) presentes en el sistema;

$$S_{\max} = [S_1(U_1, n_1) + S_2(U_2, n_2)]$$

Por lo tanto si:

$$dS_{\max} = [dS_1(U_1, n_1) + dS_2(U_2, n_2)] = 0$$

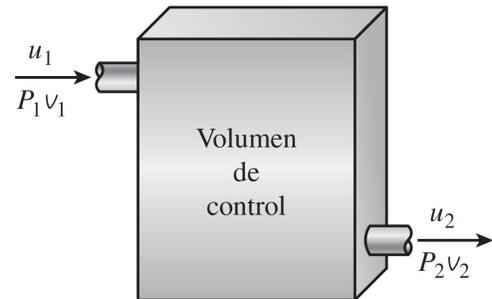
Entonces para que la expresión de arriba sea válida:

$$U_{1+2} = cte.$$

$$n_{1+2} = cte.$$

Y gracias a las definiciones otorgadas por Willard Gibbs:

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{U, n_j} \quad \frac{\mu_i}{T} = \frac{-\partial S}{\partial n_i} \Big|_{U, V, n_j} \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V, n_j}$$



Concepto de análisis mediante un volumen de control (Figura tomada de Çengel y Boles, 2013).

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Se puede reescribir la siguiente ecuación:

$$dS_{max} = [dS_1(U_1, n_1) + dS_2(U_2, n_2)] = 0$$

De la siguiente forma:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum \frac{\mu_i}{T} dn_i$$

Para aquellos procesos en los que se considere un volumen **constante**.

A la ecuación anterior existe la posibilidad de reescribirla de la siguiente forma para los procesos donde el volumen también se considere **variable**:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum \frac{\mu_i}{T} dn_i$$

La entropía es un **potencial termodinámico** que guarda una íntima relación con otros potenciales termodinámicos como p.ej., la función de Gibbs:

$$G = H - TS$$

Si en un sistema termodinámico aislado de un solo componente se cumplen las igualdades señaladas anteriormente, las condiciones de equilibrio pueden expresarse también en función de la energía libre de Gibbs. Si se considera el estado de equilibrio entre una fase líquida y una de vapor, la función de Gibbs total de la mezcla se define como:

$$G = m_f g_f + m_g g_g$$

25

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Si se considera un sistema aislado isobárico e isotérmico a la vez, y en dicho sistema una porción infinitesimal de la fase líquida que se encuentra enriquecida en elementos volátiles logra cambiar de fase, naturalmente siguiendo el estado conservativo de la materia, se tiene que asumir que también existió un cambio infinitesimal igual entre la masa de la materia presente de ambas fases, es decir:

$$dm_f = -dm_g$$

Por lo que el cambio en la función de Gibbs del sistema queda de la siguiente forma:

$$[dG]_{p,T} = g_f dm_f + g_g dm_g$$

El estado de equilibrio está definido como:

$$[dG]_{p,T} = 0$$

Al igual las dos expresiones anteriores, y por la Ley de conservación de la masa, se tiene que:

$$dm_f = -dm_g,$$

El estado de equilibrio termodinámico queda determinado por la igualdad en los valores de la función específica de Gibbs para cada fase:

$$g_f = g_g$$

De existir una desigualdad entre los valores de la función específica de Gibbs se verá reflejado como un cambio de fase con tendencia de cambio hacia la región del estado con menor valor de la función específica de Gibbs

26

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Sistemas binarios

Los sistemas binarios llegan a presentar un comportamiento un tanto más complejo que aquellos de sustancia puras o monocompuestos. Una comparación que resulta pertinente realizar, es que, respecto a los sistemas monocompuestos, en la mayoría de las mezclas de sustancias los valores de temperatura y presión críticas asociadas a la envolvente de saturación son mayores que los presentados por los componentes puros (McCain, 1990).

Diagrama de fase de mezclas binarias

El diagrama de fase correspondiente a cuatro diferentes mezclas de los componentes "A" y "B". En ellas se puede observar, que, a diferencia de lo observado en los diagramas presión-temperatura de una sustancia pura (diapositiva 19), la representación del comportamiento de fase de las mezclas binarias en un diagrama presión y temperatura, se realiza mediante la formación de una envolvente de saturación, en lugar de una sola línea.

Se puede observar, que, en las mezclas multicomponentes, múltiples fases pueden coexistir en aquellos valores de presión y temperatura que son mayores a los valores del punto crítico (Standing, 1981).

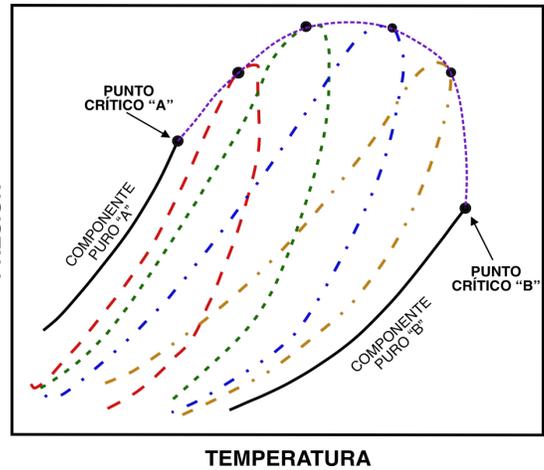


Diagrama de cuatro mezclas de proporciones diferentes de los componentes "A" y "B" (Figura modificada de Tarek, 2016).

27

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Diagramas presión-composición de mezclas binarias

Los diagramas de presión-composición se exhiben como herramientas útiles para conocer de forma generalizada los cambios en la composición de la mezcla por medio de los porcentajes molares de los componentes y de las fases en que lo hacen. En la figura, se muestra el diagrama correspondiente con una mezcla de dos componentes que ha sido sometida a cierta temperatura constante. Al igual que cuando se estudia la envolvente de saturación, cualquier punto graficado, que permanezca fuera de la envolvente, pero en sentido de la curva de puntos burbuja, estará representando aquellas composiciones en que la totalidad de la mezcla está en fase líquida (igualmente de manera inversa), así mismo, sobre la curva de puntos burbuja, es posible leer la composición de la fracción líquida existente en la región bifásica de la mezcla.

La línea formada por los puntos 1 y 3, se le denomina línea de **enlace de equilibrio**, y cualquier composición de una mezcla binaria que sea graficada sobre esta línea, podremos conocer de ella la fracción molar de los componentes en cada una de las fases (gas y líquido) en dicha mezcla.

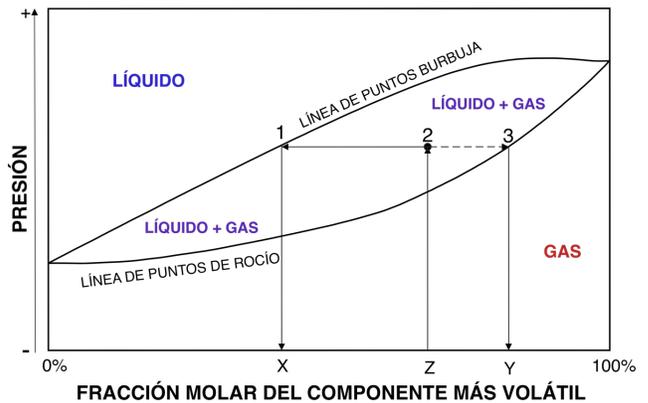


Diagrama presión – fracción molar de una mezcla binaria (Figura modificada de Tarek, 2016).

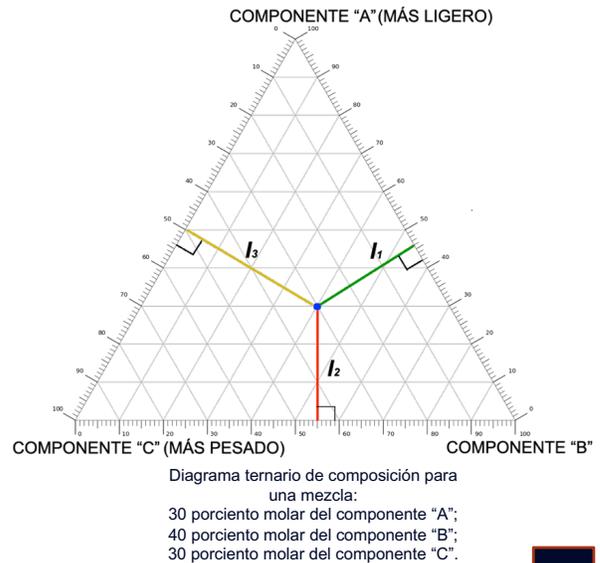
28

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Sistemas de tres componentes

Diagramas ternarios

En diversas áreas de Ciencias de la Tierra, los diagramas ternarios son instrumentos de uso frecuente en los trabajos de clasificación. Este tipo de diagrama, basa su operación en las características geométricas del triángulo equilátero; en cada uno de los vértices del triángulo se representa el 100% de la fracción molar de un solo compuesto, naturalmente, cualquier punto que al ser graficado se halle en el perímetro del triángulo (sobre los lados), representará a una mezcla de 2 componentes, mientras que de graficarse dentro del área del triángulo representará a una mezcla de 3 componentes. El uso convencional del diagrama exige situar al componente más pesado en el vértice inferior izquierdo y al más ligero en el vértice superior (McCain, 1990). Así mismo, en los vértices se pueden situar grupos de componentes afines en lugar de un solo componente, esto en la medida que el sistema sea más complejo, y se requiera de la consideración de un mayor número de elementos.



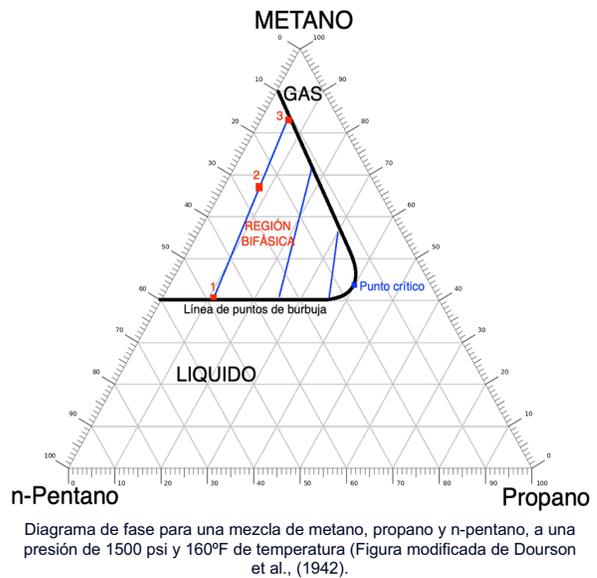
29

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Diagramas de fase ternarios

Los diagramas de fase de 3 componentes funcionan con base en condiciones constantes de presión y temperatura, es decir, representan un proceso que es isobárico e isotérmico a la vez. En la figura, se puede observar el diagrama de fase de una mezcla de metano (C_4H), propano (C_3H_8) y n-pentano (C_5H_{12}), con condiciones constantes de temperatura a 160°F, y de presión a 1500 psi.

Análogamente a las mezclas binarias, la envolvente de saturación representa condiciones de equilibrio para la coexistencia de fases. En la figura, las líneas de enlace son de color azul y se puede observar que estas dejan de ser horizontales como en los casos anteriores de diagramas p-v (McCain, 1990). En un diagrama de fase ternario, las líneas de enlace son obtenidas experimentalmente, y sobre ellas se puede conocer la composición del gas y líquido en equilibrio en la mezcla.



30

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Sistemas multicomponentes

Conforme se incrementa el número de componentes en un sistema, definir su comportamiento tiende a ser más complicado también. Así mismo, distinguir algunas singularidades en los diagramas puede asistir en la interpretación de las características de las sustancias involucradas. Por ejemplo, las condiciones de heterogeneidad presentadas por las sustancias en una mezcla se logran expresar directamente en el comportamiento de los puntos críticos de temperatura y presión del sistema, en tanto, entre más grande sea la diferencia de tamaño entre las partículas de las sustancias se presentarán valores de presión crítica mayores a los tenidos por las sustancias puras en sí, y entre mayor sea su número y complejidad mostrarán una mayor separación entre la línea de puntos burbuja, y la línea de puntos de rocío (McCain, 1990).

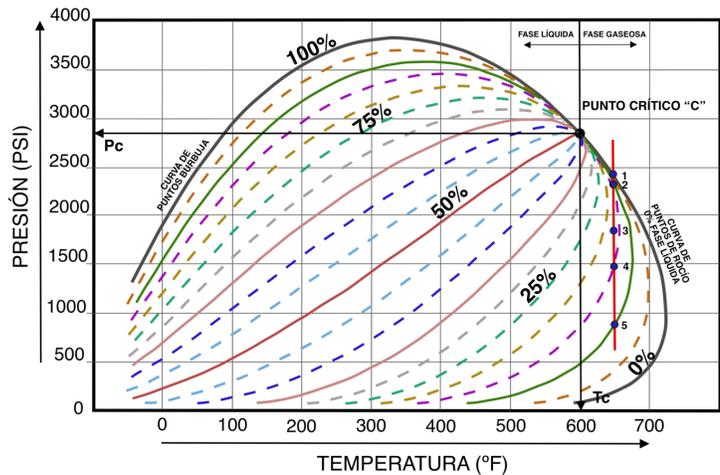


Diagrama presión- temperatura de los fluidos en un yacimiento, mostrando el proceso de condensación retrógrada (Figura modificada de Tarek, 2016).

31

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Sistemas multicomponentes

En la figura se muestra el diagrama de fase de los fluidos pertenecientes a un yacimiento, la línea de color rojo indica una isoterma a 650°F, mientras que los números y puntos azules indican las diversas etapas en un proceso de disminución de presión (agotamiento isotérmico del yacimiento). En un inicio, las condiciones de presión son tales, que solamente existen condiciones de gas en el yacimiento, sin embargo, al disminuir la presión hasta el punto 1 (2490 psi) comienza la formación de la fase líquida por medio de la condensación de la fase gaseosa, el punto 1 señala la frontera entre ambas fases. De continuar la disminución de presión, se seguirá incrementando la producción de la fase líquida, por ejemplo, el punto 2 corresponde con una línea de calidad del 10% fracción molar, el punto 3 con 17% de fracción molar, el 4 con 15% de la fracción molar.

A este fenómeno de condensación por disminución de la presión, se le denomina, **condensación retrógrada**. De persistir la disminución de presión más allá del punto 3, y a la misma temperatura, la fracción líquida que se ha formado, comenzará a re vaporizarse.

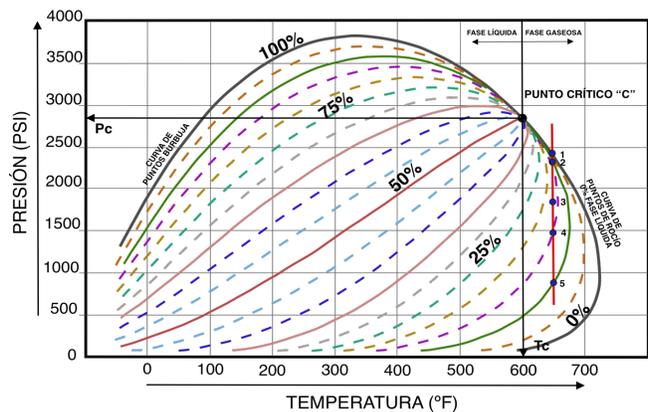


Diagrama presión- temperatura de los fluidos en un yacimiento, mostrando el proceso de condensación retrógrada (Figura modificada de Tarek, 2016).

32

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

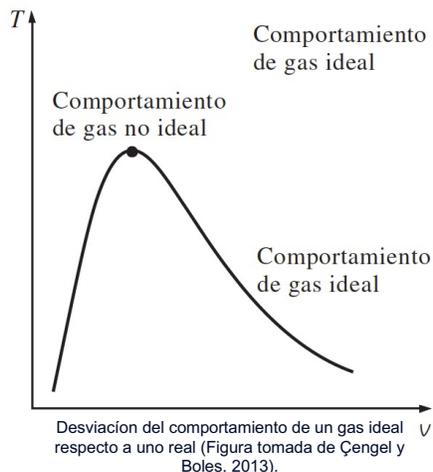
Gases ideales

Ecuaciones de estado

Las ecuaciones de estado son aquellas expresiones analíticas de un sistema termodinámico que permiten estudiar de manera formal como son las relaciones existentes entre los parámetros involucrados en la descripción de los estados de agregación de la materia (presión, temperatura, volumen) y, por lo tanto, predecir cual será comportamiento en fase adquirido por los fluidos petroleros al ser sometidos a las distintas condiciones de presión y temperatura durante su trayecto por el subsuelo.

Si se conoce una ecuación de estado, se podrán conocer aquellas variables involucradas en el sistema termodinámico, por lo que se consideran métodos útiles en el trabajo con fluidos caracterizados por un comportamiento multifásico, tal como se puede presentar en los hidrocarburos.

Las primeras ecuaciones de estado fueron y son útiles para sistemas termodinámicos demasiado **idealizados** y que se encuentran principalmente en estado gaseoso, esto, ya que muchos de los comportamientos observados experimentalmente en los fluidos se acentúan y resultan con mayor obvedad en la fase gaseosa debido al menor nivel de restricciones internas que posee este estado de agregación de la materia.



El gas ideal y su ecuación de estado

Cuando se hace mención del carácter ideal de una sustancia, se incluyen una serie de consideraciones con la finalidad de simplificar el comportamiento presentado por la misma, la cuales, permitan aproximarse al comportamiento presentado por un gas real; cuando se habla de "gas ideal" se hace referencia a una **sustancia hipotética** en la que no existe pérdida de energía por colisión entre sus partículas (las colisiones son elásticas), no existe la influencia de fuerzas de atracción y repulsión entre las mismas o con el contenedor en el que se encuentran, y de una sustancia en el que el tamaño de las partículas que lo conforman es **volumétricamente puntual o insignificantes respecto al ocupado por todo el gas ideal en un recipiente**. Por lo tanto, su comportamiento se puede describir bajo la siguiente relación:

$$PV = nRT$$

Donde:

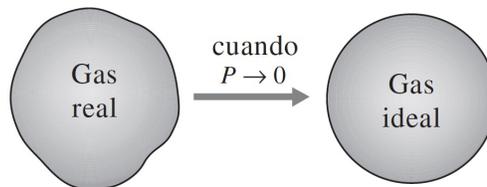
P: Presión (Pa)

V: Volumen (m³)

n: Número de moles (mol)

R: Constante de los gases ideales (8.3143 J·K⁻¹·mol⁻¹)

T: Temperatura absoluta (K)



A niveles bajos de presión, un gas tiende a comportarse como un gas ideal (Figura tomada de Çengel y Boles, 2013).

Mezclas de gases ideales

En una mezcla gaseosa ideal de “c” componentes se cumple que el número “n” (totales) de moles de la mezcla queda definido por:

$$n_m = n_1 + n_2 + n_3 \dots + n_c = \sum_{i=1}^c n_i$$

Por lo tanto, si se define la presión del componente “i” en función de la ecuación de estado de los gases ideales:

$$P_i = n_i \frac{RT_m}{V_m} = x_i P_m$$

La expresión anterior representaría la presión ejercida sobre el contenedor del sistema cuando se encuentra lleno por el gas “i”. Sin embargo, al realizar una analogía entre las dos expresiones anteriores se tiene que:

$$P_m = \sum_{i=1}^c P_i = \frac{RT_m}{V_m} \sum_{i=1}^c n_i = \frac{nRT_m}{V_m}$$

Que es mejor conocida en la literatura como la **Ley de las presiones parciales de Dalton**, y la cual en su significado físico nos dice que, la presión total ejercida por una mezcla de gases ideales es igual, a la suma de todo el conjunto de presiones parciales que son otorgados por cada gas en particular.

35

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

La fracción molar del componente “i” en la mezcla se define como:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^c n_i = n}$$

Donde:

n_i : Número de moles del componente “ n_i ” en la mezcla

n : Número de moles totales en la mezcla

Sin embargo, las composiciones de gas natural se pueden representar de tres maneras diferentes, por: **fracción molar (x_i)**, **fracción de volumen (V_i)**, y **fracción de peso (w_i)**, ahora bien, se han revisado las dos primeras, por lo que es turno de analizar la definición de fracción de peso (w_i):

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^c m_i = m}$$

Donde:

w_i : Fracción de peso del componente “i” en la mezcla.

m_i : Peso del componente “i”

m : Peso total de la mezcla

Las expresiones anteriores se pueden combinar para obtener las siguientes expresiones:

$$w_i = \frac{x_i M_i}{M_a}, \quad y_i = \frac{w_i / M_i}{\sum_{i=1}^c w_i / M_i}$$

37

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Volumen estándar (V_{sc})

El volumen estándar corresponde con un volumen de referencia, y se define que es ocupado por **1 lb-mol** en condiciones estándar de gas (**14.7 psi** y **60 °F**) (Tarek, 2016).

$$V_{sc} = \frac{(1)RT_{sc}}{P_{sc}}$$

Donde:

V_{sc} : Volumen estándar (**scf/lb-mol**), scf: pie cúbico estándar

T_{sc} : Temperatura estándar (**°R**)

P_{sc} : Presión estándar (**psi**)

Densidad del gas (ρ_g)

$$\rho_g = \frac{PM_a}{RT}$$

Donde:

ρ_g : Densidad de la mezcla

M_a : Peso molecular aparente

Volumen específico (v) (Tarek, 2016)

Es el volumen ocupado por una (1) unidad de gas, se puede definir como:

$$v = \frac{1}{\rho_g}, \quad \text{por lo tanto: } v = \frac{RT}{PM_a}$$

38

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Gases reales**Otras ecuaciones de estado****Factor de compresibilidad (Z)**

La ecuación de estado del gas ideal implica una serie de limitantes que restringen su aplicación para los gases reales, por lo que claramente su modificación y actualización constituida una parte total del estudio de las propiedades termodinámicas de los fluidos, es así, como nace y se introduce el parámetro de factor de compresión **Z** (también conocido en la literatura como factor de desviación **Z**), como una herramienta útil y simplificada en el trabajo con aquellos gases reales que se encuentran en condiciones de presión baja respecto al punto crítico del mismo sistema. La naturaleza del factor de compresión **Z** parte de una corrección que surge al comparar y relacionar que tan distante es el comportamiento de un gas real respecto al de uno ideal, la forma de definir este parámetro resulta de la razón entre el volumen molar del gas estudiado respecto al volumen molar de un gas ideal:

$$Z = \frac{V_{real}}{V_{ideal}}$$

Donde:

Z: Factor de compresión (**adimensional**)

V_{real} : Volumen molar del gas real (**m³**)

V_{ideal} : Volumen molar de un gas ideal (**m³**)

Simplemente, si el valor de **Z** es igual con **1**, el gas estudiado se comporta como un gas ideal, y por tanto la ecuación de estado corresponde a la de los gases ideales. Conforme el valor de **Z** difiera de **1**, el comportamiento del gas real también lo hará de uno ideal, con lo que la ecuación de los gases ideales puede ser reescrita de la siguiente forma:

$$PV = ZnRT, \quad \text{por lo tanto: } Z = \frac{V_{real}}{nRT/p}$$

39

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

El factor de compresibilidad puede generalizarse en varios procesos ingenieriles, esto, mediante un proceso de "normalización" en el cual los valores de presión y temperatura imperantes en el sistema son divididos respectivamente entre la presión y temperaturas críticas de la sustancia estudiada; de este proceso surgen dos propiedades adimensionales: la presión pseudorreducida (p_{pr}) y la temperatura pseudorreducida (T_{pr}), las cuales quedan definidas de la siguiente forma:

$$p_{pr} = \frac{P}{P_{pc}} \quad y, \quad T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}}$$

Análogamente a T_{pr} y p_{pr} , también es posible obtener el volumen específico pseudorreducido, mediante la expresión:

$$V_{pr} = \frac{V_{actual}}{RT_c/P_c}$$

La presión y temperatura **pseudocríticas** son respectivas a las fracciones molares (y_i) presentes del componente "i" que contribuyen a la presión y temperatura críticas de la sustancia, y se definen para una mezcla, como:

$$P_{pc} = \sum_{i=1} x_i P_{ci} \quad y, \quad T_{pc} = \sum_{i=1} x_i T_{ci}$$

Mediante las cuales se puede representar al factor de compresibilidad "Z" como una función de las expresiones mencionadas arriba, como:

$$Z \left(\frac{T_{pc}}{\sum_{i=1} x_i T_{ci}}, \frac{P_{pc}}{\sum_{i=1} x_i P_{ci}} \right)$$

La cual es conocida en la literatura como **regla de mezclado de Kay**.

La evidencia experimental obtenida en la obtención del factor de compresibilidad **Z** para distintas sustancias, permitió en el siglo XIX a Johannes Diderik van der Waals definir el **Principio de los Estados Correspondientes**, el cual establece que en sistemas con valores similares de presión y temperaturas pseudorreducidas, el valor del factor de desviación Z es aproximadamente el mismo. La definición de este teorema permitió la creación de modelos gráficos útiles y prácticos para la obtención y análisis del factor Z de diversas sustancias. En la figura se ejemplifica en un diagrama generalizado la estimación del factor Z, este diagrama es utilizado preferentemente cuando existe una ausencia de valores experimentales precisos, además, esta carta es generalmente confiable para gases naturales con cantidades mínimas de no hidrocarburos. Trabajos posteriores, presentaron diagramas "Z" para sustancias de composiciones más específicas, como por ejemplo para los gases naturales.

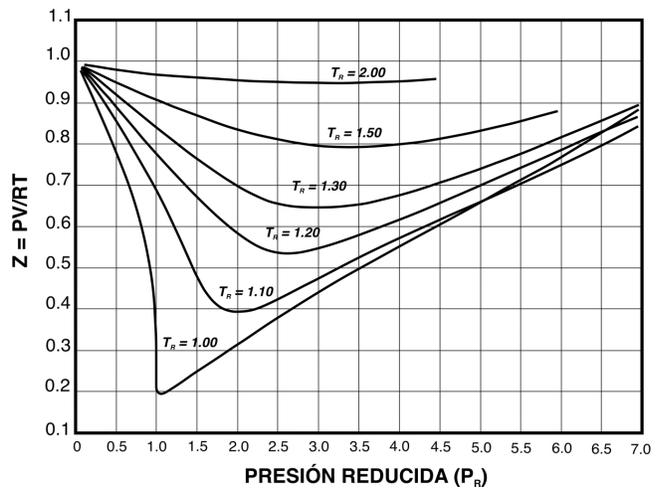
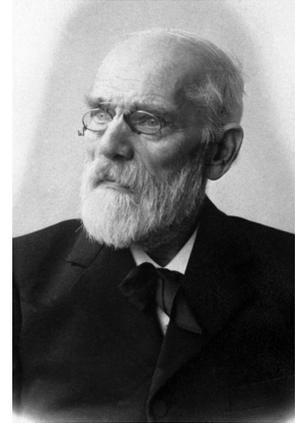


Diagrama generalizado para la obtención del parámetro de compresión Z. (Figura modificada de Çengel y Boles, 2013).

Ecuación de van der Waals

Las limitantes intrínsecas de la ecuación de estado de los gases ideales fueron una gran oportunidad de estudio, y en 1873 el premio nobel de física Johannes D. van der Waals, define un conjunto de parámetros que tienen como objetivo mejorar la precisión en los cálculos de las propiedades termodinámicas de las sustancias a partir de la ecuación de estado del gas ideal; van der Waals como parte de su razonamiento incluye en la E.D.E de los gases ideales los parámetros **a** y **b**, los cuales sirven como factores de corrección para la presión y el volumen respectivamente. La naturaleza de las variables **a** y **b** parten de las siguientes consideraciones hechas a los mismos supuestos antes mencionados y que son inherentes al concepto de gas ideal, es decir;

Parámetro "**b**": La incorporación de este parámetro busca eliminar el supuesto idealizado según el cual, las partículas son volumétricamente **puntuales o insignificantes** respecto al volumen ocupado por todo el gas; el parámetro "**b**" surge al contemplar que dentro de un sistema termodinámico las partículas poseen un volumen molar efectivo que es propio (**b**), y que no puede ser ocupado por otra partícula. Por lo tanto, si se tiene presente esta consideración, el volumen permisible para el movimiento de cada **partícula** se verá limitado dentro del recipiente de acuerdo con el número de **partículas** presentes en el mismo, esto queda representado como (**V-b**), para un (1) mol de la sustancia estudiada, y para una cantidad "**n**" de moles está definida como: $V - n \cdot b$.



Johannes D. van der Waals (1837-1923) (Figura tomada de <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1910/waals/facts/>).

42

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Parámetro "**a**": Este parámetro intenta descartar los supuestos de que, en un gas ideal, las partículas interactúan únicamente mediante colisiones elásticas (no existe pérdida de energía cinética), de tal forma que tampoco existen fuerzas de repulsión y atracción entre ellas. Por lo tanto, si consideramos que poseen masa y volumen propio, también debemos asumir que las partículas logran interactuar de manera electrostática entre ellas, proceso que se verá beneficiado por aquellos componentes que presenten mayor polaridad, consecuentemente por estas interacciones, existe una pérdida de energía durante el trayecto que siguen hacia las paredes del recipiente que las contiene, de tal forma que disminuirá el valor de la presión efectiva sobre el mismo. Así, la presión efectiva sobre las paredes del recipiente pasa a ser resultado de la presión ponderada en el comportamiento como gas ideal y por las pérdidas de presión debido a las interacciones intermoleculares del sistema, por lo que:

$$P_{\text{efectiva}} = P_{\text{ideal}} - P_{\text{intermolecular}}$$

Mediante la incorporación de los parámetros **a** y **b**, en la ecuación $PV = nRT$, esta queda reescrita de la siguiente forma:

$$\left(P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - bn) = nRT$$

Las expresiones antes descritas corresponden con diferentes formas de la ecuación de estado de van der Waals (**vdW**), en esta ecuación, las constantes **a** y **b** tienen un valor característico para cada sustancia que ha sido obtenido a partir de los datos correspondientes al **punto crítico** de la misma; aunque estas constantes pueden obtenerse directamente de la ecuación de **vdW**, en la actualidad se utilizan tablas con valores descritos para las diversas composiciones.

43

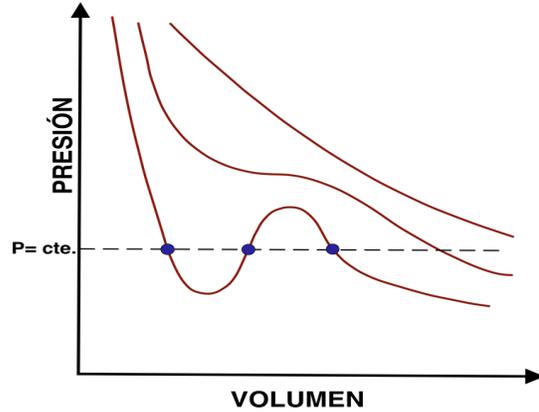
Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

La ecuación de **vdW**, no es en sí, una ecuación cúbica de estado, sin embargo, adquiere esta forma cuando se reescribe en término de alguno de sus parámetros, p.ej., el volumen molar, quedando reescrita de la siguiente manera:

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right) V_m^2 + \left(\frac{a}{P}\right) V_m - \frac{ab}{P}$$

No obstante, para poder comprender cuales son las características de la forma cúbica de la ecuación de vdW se presenta un pequeño análisis a la figura, la que representa una serie de isothermas construidas a partir de la ecuación de vdW. De esta forma, en un primer análisis a la expresión cúbica de vdW, se puede decir que la ecuación anterior admitirá tres raíces ya sean reales o imaginarias.

Para un determinado valor de presión (proceso isobárico) y a temperaturas suficientemente bajas (por debajo del valor de temperatura crítica), las tres raíces descritas son reales y diferentes entre sí, conforme se aumentan los niveles de temperatura hasta llegar al valor crítico de la temperatura, el valor de las tres raíces se acercará hasta convertirse en el mismo.



Isotermas de vdW (Figura modificada de García-Colín, 1976).

Si aumentan los niveles de temperatura hasta valores supercríticos, la isoterma adquiere distintivamente un comportamiento hiperbólico en el cual solo tendrá una raíz real en todo el intervalo de presiones, este ejemplo deja en claro cuales son las condiciones ideales para la aplicación de esta ecuación de estado.

El uso de la ecuación de estado de vdW se encuentra relacionado al estudio de los sistemas puros, sin embargo, para poder hacer uso de ella en sistemas conformados por mezclas, es necesario definir aquellas reglas o expresiones que tomen en consideración como es el comportamiento de cada especie presente en la mezcla, a estas expresiones se les conoce como **reglas de mezclado** (Rodríguez, 1990). En la literatura las reglas de mezclado que se utilizan para ecuaciones de estado de dos parámetros (a y b) son las siguientes:

$$a_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j \sqrt{a_i \times a_j} (1 - \bar{k}_{ij}) \quad \text{y} \quad b_m = \sum_{i=1}^C y_i b_i$$

El término k_{ij} se conoce como **parámetro de interacción binaria**, y se emplea como factor de corrección para aquellas mezclas en las cuales las sustancias que las componen divergen en su comportamiento como resultado de la diferencia en el tamaño de sus moléculas y/o estructura química.

$$k_{ij} = 1 - \frac{\sqrt[8]{V_{ci} \times V_{cj}}}{\left(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}\right)^3}$$

En aquellos casos en que las moléculas difieren poco en su comportamiento por las razones antes mencionadas, el valor del parámetro de interacción binaria se puede considerar nulo, sin embargo, en el caso de los hidrocarburos la expresión anterior es de suma utilidad (Rodríguez, 1990).

Equilibrio líquido-vapor

En un espacio de estados PVT, la envolvente de saturación es construida a partir de las líneas de puntos burbuja y puntos de rocío, por lo tanto, involucra las condiciones a partir de las cuales existe el estado de equilibrio para la región bifásica líquido-vapor.

En aquellos sistemas en los cuales los vapores de la fase gaseosa se comporten como gases ideales, a los componentes en fase líquida se les denominará **soluciones ideales**, algunas consideraciones de las soluciones ideales es que no son reactivos, y que la atracción entre las moléculas se considera de igual magnitud. Como punto de partida, se deben tener presentes las condiciones necesarias para el equilibrio termodinámico:

Recuadro

$$T_x = T_y \quad \dots\dots \quad \text{Equilibrio térmico}$$

$$P_x = P_y \quad \dots\dots \quad \text{Equilibrio mecánico}$$

$$\mu_i^x = \mu_i^y \quad \dots\dots \quad \text{Equilibrio químico}$$

Al tener presente que cualquier cambio de estado es un cambio en la energía libre de Gibbs y, por lo tanto, si se alude a la definición del potencial de Gibbs especificada anteriormente:

$$G(T, P, n_i) \quad dG = SdT + Vdp + \sum \mu_i n_i$$

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

46

Y posteriormente se deriva parcialmente respecto a n_i , se tiene que:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j} = \mu_i(T, P, n_i)$$

Ahora bien, al definir al estado de equilibrio líquido-vapor como una igualdad entre la distribución del potencial químico entre ambas fases, de modo que el potencial químico de cada especie "i" quedará reescrito como una función de P, T, y las fracciones molares en cada fase (x_i, x_j), es decir:

$$\mu_i^l(T, P, x_i, x_j) = \mu_i^v(T, P, x_i, x_j)$$

Si se tiene presente la definición del potencial de Gibbs y de potencial químico para una sustancia de composición **invariable**, se puede decir que:

$$d\mu = dG$$

Entonces, utilizando la expresión del potencial de Gibbs, y derivándola respecto a la presión (T= cte.) se tiene que:

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_i} = \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j} \equiv V_i$$

Donde:

V_i : Volumen molar parcial

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

47

La expresión anterior es posible relacionarla con la ecuación de estado de los gases ideales, como:

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_T = V_i = \frac{RT}{P}$$

Por lo que al integrar la expresión anterior: $\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_T = V_i = \frac{RT}{P}$, se obtiene a la siguiente expresión:

$$\mu_i - \mu^\oplus = RT \ln \left(\frac{P}{P^\oplus} \right)$$

Acomodando términos:

$$\mu_i = \mu^\oplus + RT \ln \left(\frac{P}{P^\oplus} \right)$$

A la ecuación anterior se le conoce como **modelo de mezcla ideal (para una especie en fase condensada (líquido))**.

Para cualquier especie "i" en estado gaseoso el modelo de mezcla es:

$$\mu_i = \mu^\oplus + RT \ln \left(\frac{P}{P^\oplus} \right) + RT \ln(x_i)$$

Sin embargo, las ecuaciones anteriores son válidas para sistemas idealizados, por lo que posteriormente Gilbert Lewis en 1901, agregó una función auxiliar llamada **fugacidad (f)** para poder extender el estudio a gases y líquidos reales.

48

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

La fugacidad es una función que se encuentra relacionada con la presión efectiva necesaria para que exista un cambio de fase, por lo que pondera la tendencia de escape de una especie química de un estado de agregación hacia otro. Gracias a esto, la ecuación $\mu_i = \mu^\oplus + RT \ln \left(\frac{P}{P^\oplus} \right)$, se puede expresar como:

$$\mu_i = \mu^\oplus + RT \ln \left(\frac{f}{P^\oplus} \right)$$

Donde f^\oplus es la fugacidad respectiva a un estado normalizado de referencia. De la definición anterior se deduce que:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$$

Así mismo, la fugacidad puede ser reescrita como:

$$f = \Phi P$$

Donde:

f: Fugacidad

Φ : Coeficiente de fugacidad

P: Presión del sistema

El coeficiente de fugacidad mide el grado de desviación de una sustancia pura real, respecto a una sustancia ideal (Rodríguez, 1990).

49

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

De acuerdo con la expresión anterior: $f = \Phi P$, recae en la obviedad que:

$$\Phi = \frac{f}{P}$$

Por lo que análogamente a la expresión: $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \Phi = 1$$

En términos generales, las fases presentes en un sistema multicomponente se encuentran en equilibrio cuando se cumple la condición de igualdad en el valor de la fugacidad del componente "i" en cada una de las fases presentes en el sistema, es decir:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta$$

A continuación, se presentan algunos principios útiles en el trabajo con problemas de equilibrio-vapor:

Ley de Raoult

Establece que la presión parcial (P_i) de un componente "i" en un sistema multicomponente es igual con el producto de su fracción molar en la fase líquida (en este caso se expresará como (x_i)) y la presión de vapor (P_{vi}) de la misma especie, es decir:

$$P_i = x_i P_{vi}$$

50

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Y si se relaciona con la ley de las presiones parciales de Dalton ($P_i = n_i \frac{RT_m}{V_m} = x_i P_m$) (en este caso la fracción molar del gas será representada por: y_i):

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} = y_i P$$

Analizando el estado de equilibrio se deduce que la presión parcial (P_i) deberá ser igual en ambas fases, por lo que, relacionando ambas expresiones:

$$y_i P = x_i P_{vi}$$

Y ahora al relacionar parámetros similares se tiene que:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{P_{vi}}{P}$$

Sin embargo, la razón y_i/x_i corresponde con un parámetro conocido como razón de equilibrio K del componente "i":

$$K = \frac{y_i}{x_i}$$

El parámetro K_i en su significado físico nos puede dar una idea de lo "ligero" o "pesado" que es un hidrocarburo. Por ejemplo, si $K > 1$ el compuesto es altamente volátil, por lo que tiende a concentrarse en la fase gaseosa, de lo contrario con $K < 1$ será rico en elementos pesados, y, por ende, tenderá a concentrarse en la fase líquida.

51

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Fluidos de los yacimientos petroleros

Los fluidos presentes en los yacimientos son sistemas multicomponentes formados primariamente por diversos hidrocarburos, entre ellos, el metano (CH_4) con un (1) solo átomo de carbono (C_1) es el más simple y el más común en los fluidos de los yacimientos (Perdersen et al., 2006).

En la tabla de la derecha se ofrecen los principales constituyentes de los fluidos petroleros. El uso de los distintos diagramas de fase constituye una herramienta gráfica, bastante útil cuando se trata de comprender el comportamiento de los fluidos en un yacimiento de hidrocarburos, como ya se ha descrito, las distintas sustancias adquieren un comportamiento de fase distintivo a diferentes condiciones de presión y temperatura. Por lo que, el análisis a los diversos diagramas de fase ha servido de criterio para la clasificación de los fluidos petroleros presentes en un yacimiento.

TIPO DE COMPONENTE (% EN MOL)	GAS SECO	GAS CONDENSADO	ACEITE VOLÁTIL	ACEITE NEGRO
N_2	6.25	0.29	0.12	0.16
CO_2	2.34	1.72	1.5	0.91
C_1	81.13	79.14	69.59	36.47
C_2	7.24	7.48	5.31	9.67
C_3	2.35	3.29	4.22	6.95
$i\text{C}_4$	0.22	0.51	0.85	1.44
$n\text{C}_4$	0.35	1.25	1.76	3.93
$i\text{C}_5$	0.09	0.36	0.67	1.44
$n\text{C}_5$	0.03	0.55	1.12	1.41
C_6		0.61	1.22	4.33
C_{7+}		4.8	16.64	33.39

Composición generalizada de los fluidos petroleros por tipo de componente (Información tomada de Danesh, 1998).

De esta manera se han definido 5 tipos de fluidos:

- Gas seco**
- Gas húmedo**
- Gas y condensado (retrógrado)**
- Aceite ligero (volátil)**
- Aceite negro (pesado)**

52

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Gas seco

En los yacimientos de gas seco, el gas que se encuentra inmerso es principalmente constituido por moléculas de metano, con una proporción subordinada de etano, propano, butano, además de algunos componentes no-hidrocarburos tales como nitrógeno y dióxido de carbono. El único líquido asociado al sistema es constituido por agua en forma de vapor, que puede condensarse en la superficie debido a la pérdida de temperatura del gas. La fuerte energía cinética de la mezcla es la responsable de que el gas se mantenga en fase gaseosa tanto en condiciones de yacimiento como durante todo el proceso de producción, esta última característica, aunada a la débil atracción de una mínima cantidad de componentes pesados en la mezcla evitan la formación de una fase líquida de hidrocarburos. En la figura se muestra el diagrama de fase del gas seco, y se ejemplifican los procesos antes mencionados.

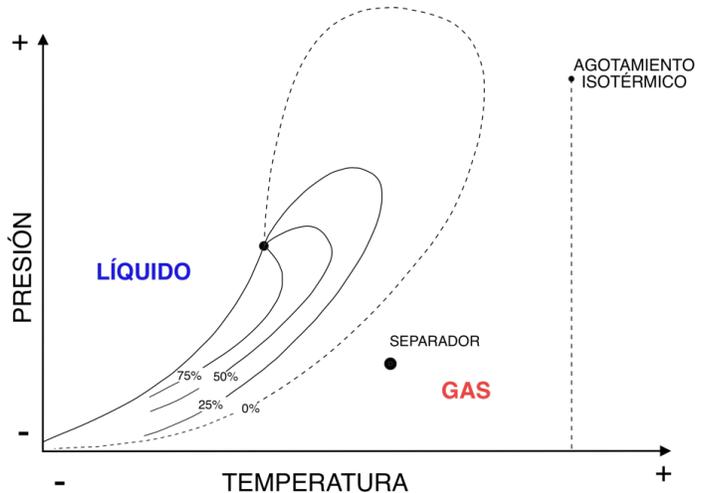


Diagrama presión- temperatura de un yacimiento de gas seco (Figura modificada de Tarek, 2016).

53

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

Gas húmedo

El fluido contenido en un yacimiento de gas húmedo al igual que en uno de gas seco está constituido principalmente de metano, sin embargo, también posee hidrocarburos intermedios y algunas trazas de hidrocarburos muy pesados, lo que ocasiona que la ubicación de su punto crítico se encuentre a niveles mayores de presión y temperatura que los mostrados por el gas seco. Un análisis simple al diagrama de fase ofrecido en la figura, demuestra que la crincondenterma de la mezcla se encuentra por debajo de las condiciones naturales imperantes de presión y temperatura en el yacimiento, por la misma razón, si se observa el proceso de agotamiento isotérmico ejemplificado se puede deducir que el proceso de condensación retrógrada no iniciará en el yacimiento al disminuir la presión en el mismo, ya que la temperatura es lo suficientemente elevada como para mantener a la mayoría de los componentes en la región de la fase de vapor. Sin embargo, resulta obvio, que, de acuerdo con la ubicación del separador dentro de la envolvente de saturación, existirá una fase condensada al alcanzar las condiciones de éste durante su trayecto hacia la superficie.

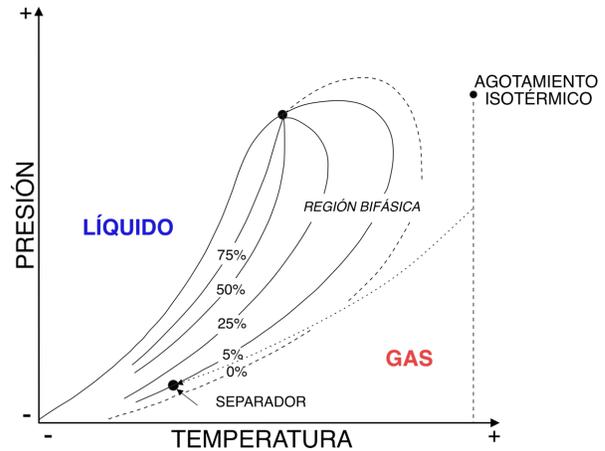


Diagrama presión- temperatura de un yacimiento de gas húmedo (Figura modificada de Tarek, 2016).

Gas y condensado (retrógrado)

Un rasgo característico del diagrama de fase de un yacimiento de gas y condensado, se refleja en que los niveles de temperatura dominantes en el yacimiento se encuentran entre la temperatura crítica y la crincondenterma propias de la envolvente de saturación de la mezcla de hidrocarburos. La amplia distribución de la envolvente de saturación es resultado de las heterogeneidades composicionales existentes en este tipo de sistema, las cuales son reflejo de la presencia de pequeñas cantidades de componentes intermedios (propano, butano, pentano y hexano) y pesados (heptano y más pesados). Sin embargo, lo realmente representativo del comportamiento termodinámico de este tipo de fluido petrolero es el fenómeno de condensación retrógrada.

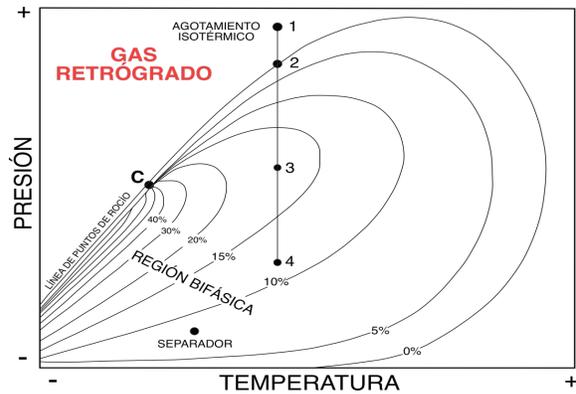


Diagrama presión- temperatura de un yacimiento de gas y condensado (Figura modificada de Tarek, (2016).

En el proceso de agotamiento isotérmico representado por la línea 14, se asume que en el punto 1 dado que las condiciones se encuentran por arriba de la curva de rocío, la mezcla de hidrocarburos se encontrará monofásicamente en la región de gas, así, conforme descienden los niveles de presión durante el transcurso del agotamiento desde el punto 1 al punto 2, las moléculas más ligeras y aquellas con mayor peso comienzan a divergir en su comportamiento, y a separarse entre sí. Al proseguir con la disminución de presión, se alcanza un punto en que la afinidad electrostática de moléculas similares es más fuerte que la repulsión entre ellas, por lo que las moléculas con mayor peso comienzan a juntarse, creando así una pequeña proporción de fase líquida e ingresando en la región bifásica.

Aceite ligero (volátil)

El comportamiento exhibido por el aceite volátil en un diagrama de fase presión-temperatura es similar al presentado por los yacimientos de gas y condensado, sin embargo, debido a que el aceite se encuentra constituido por un mayor número de componentes intermedios y pesados, la envolvente de saturación se extiende de una manera mucho más amplia sobre un rango de temperaturas más extenso, en el diagrama, resulta claro que las líneas de calidad son más estrechas entre sí cerca de la línea de puntos burbuja, por lo que una pequeña reducción de presión puede ocasionar que un volumen considerable de aceite se vaporice. No obstante, durante el proceso de producción, aquellos gases que se han formado por el cambio de fase del aceite pueden volver a condensarse en los separadores debido a la caída de temperatura en el sistema.

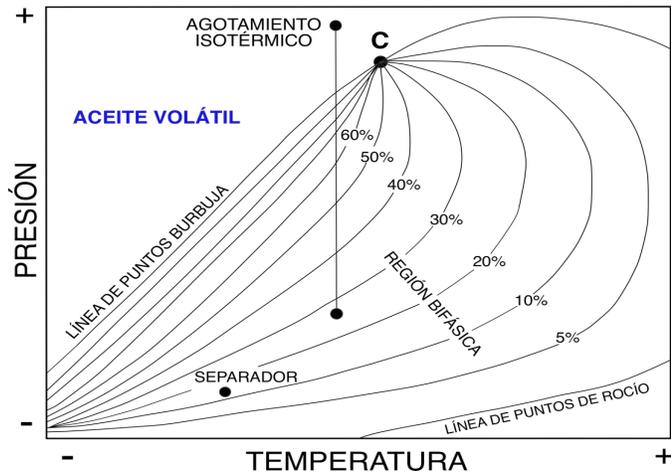


Diagrama presión- temperatura de un yacimiento de aceite volátil (Figura modificada de Tarek, 2016).

Aceite negro (pesado)

El diagrama de fase del aceite negro es uno de los diagramas más distintivos de todos, la homogeneidad de separación entre sus líneas de calidad, así como el extenso rango de temperaturas, hablan de la riqueza de la mezcla de hidrocarburos, la cual puede encontrarse entre valores cercanos al 20 % molar de toda la mezcla. La temperatura crítica de un sistema definido por aceite negro, tiene valores que superan con creces a la temperatura del yacimiento, en un proceso de agotamiento isotérmico se cortan las líneas de "mayor" calidad, señalando de esta manera la baja contracción que posee este tipo de fluido durante la producción. El gas formado inicialmente al cortar la línea de puntos burbuja, se le conoce como gas de solución y se encuentra relativamente enriquecido por los componentes de mayor volatilidad del sistema, formando de esta manera una fase libre de gas que permanecerá inmóvil en niveles bajos de saturación.

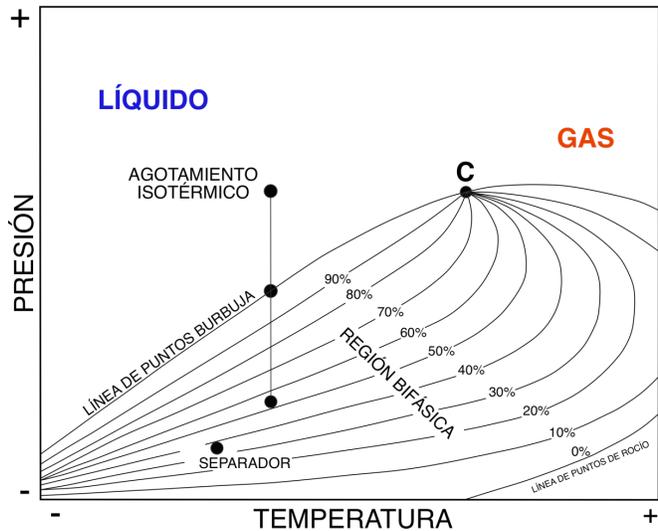


Diagrama presión- temperatura de un yacimiento de aceite negro (pesado) (Figura modificada de Tarek, 2016).

COMPONENTE	FORMULA	PESO MOLECULAR (g/mol)	PUNTO DE FUSIÓN (°C)	PUNTO DE EBULLICIÓN NORMAL (°C)	TEMPERATURA CRÍTICA (°C)	PRESIÓN CRÍTICA (bar)	FACTOR ACÉNTRICO	DENSIDAD (g/cm ³) a 1 atm y 20 °C
INORGÁNICOS								
Nitrógeno	N ₂	28.013	-209.9	-195.8	147	33.9	0.04	-
Dióxido de carbono	CO ₂	44.01	-56.6	-78.5	31.1	73.8	0.225	-
Ácido sulfhídrico	H ₂ S	34.08	-83.6	59.7	100.1	89.4	0.1	-
Parafinas								
Metano	CH ₄	16.043	-182.5	-161.6	82.6	46	0.008	-
Etano	C ₂ H ₆	30.07	-183.3	-87.6	32.3	48.8	0.098	-
Propano	C ₃ H ₈	44.094	-187.7	-42.1	96.7	42.5	0.152	-
Iso-butano	C ₄ H ₁₀	58.124	-159.6	-11.8	135	36.5	0.176	-
n-Butano	C ₄ H ₁₀	58.124	-138.4	-0.5	152.1	38	0.193	-
Iso-pentano	C ₅ H ₁₂	72.151	-159.9	27.9	187.3	33.8	0.227	0.62
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	72.151	-129.8	36.1	196.4	33.7	0.251	0.626
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	86.178	-95.1	68.8	234.3	29.7	0.296	0.659
Iso-octano	C ₈ H ₁₈	114.232	-109.2	117.7	286.5	24.8	0.378	0.702 (16°C)
n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	142.286	-29.7	174.2	344.6	21.2	0.489	0.73
Naftenos								
Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	70.135	-93.9	49.3	238.6	45.1	0.196	0.745
Metilciclopentano	C ₆ H ₁₂	84.162	-142.5	71.9	259.6	37.8	0.231	0.754 (16°C)
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84.162	6.5	80.7	280.4	40.7	0.212	0.779
Aromáticos								
Benzeno	C ₆ H ₆	78.114	5.6	80.1	289	48.9	0.212	0.885 (16°C)
Tolueno	C ₇ H ₈	92.141	-95.2	110.7	318.7	41	0.263	0.867
o-Xileno	C ₈ H ₁₀	106.168	-25.2	144.5	357.2	37.3	0.31	0.88
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128.174	80.4	218	475.3	40.5	0.302	0.971 (90°C)

Propiedades físicas de los compuestos constituyentes más comunes en los fluidos de los yacimientos de petróleo (Información tomada de Poling et al., 1977).

IV. CASOS DE ESTUDIO

Caso de estudio "A"

Las muestras obtenidas por los pozos exploratorios **A1** y **A2** han permitido identificar en primera instancia, que un campo "A" es productor de aceite en depósitos arenos-arcillosos de edad Eoceno-Inferior. Las diversas pruebas realizadas al campo "A" han permitido obtener los parámetros necesarios para la determinación de los volúmenes originales de hidrocarburos en cada una de las categorías 1P, 2P y 3P mediante la Simulación de Montecarlo, a partir de lo cual, se han obtenido los resultados de la tabla "volúmenes originales de hidrocarburos".

Estudios iniciales permitieron identificar que el yacimiento posee una temperatura (Ti) de **61.9 °C**, y una presión inicial (Pi) de **189.4 kg/cm²**. Así mismo, para la caracterización integral del yacimiento se realizó el correspondiente muestreo de fondo, y los posteriores análisis composicionales, y estudios **PVT** de comportamiento de fases a los fluidos del yacimiento, obteniendo datos representativos que son resumidos en la tabla de propiedades representativas del Campo "A".

Volúmenes originales de hidrocarburos - Campo "A"		
CATEGORÍA	VOLUMEN ORIGINAL DE ACEITE (MMB)	VOLUMEN ORIGINAL DE GAS (MMMPC)
1P	870.92	469.84
2P	1441.70	785.49
3P	1535.69	833.59

Propiedades PVT representativas del Campo "A"	
TIPO DE MUESTRA	DE FONDO
TIPO DE FLUIDO	ACEITE NEGRO
PRESIÓN DE YACIMIENTO	189.4 kg/cm ²
TEMPERATURA DE YACIMIENTO (Ti)	61.9 °C
TIPO DE ANÁLISIS	PVT
PRESIÓN DE BURBUJA (Ps) A Ti	177.9 kg/cm ²
RELACIÓN GAS-ACEITE DISUELTO A Ps	125.8 m ³ /m ³
DENSIDAD DEL ACEITE A Ps	0.724 g/cm ³
°API	30

A temperatura de yacimiento (T_i) los datos de presión mostrados por la tabla de propiedades PVT para el Campo "B", indican que la presión inicial del yacimiento se encuentra por encima del valor de la presión de saturación (P_s) del fluido, por lo que el yacimiento también puede ser clasificado como de **aceite bajosaturado**, normalmente cuando el yacimiento posee esta condición, el gas del yacimiento se encuentra disuelto en el aceite y no en forma libre, circunstancia bajo la cual se tiende a formar un casquete de gas. Mediante aquellos estudios PVT en los que se posee un análisis composicional se pudo elaborar la siguiente envolvente de fases mediante la simulación de la ecuación de estado de Peng-Robinson (figura de la derecha).

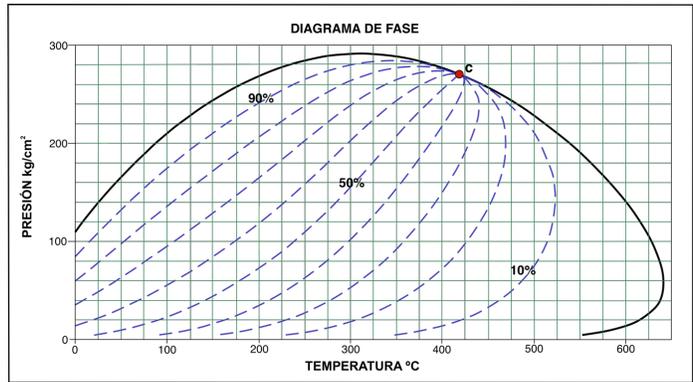


Diagrama de fase del aceite negro perteneciente al Campo "A".

Como se puede observar, la envolvente de saturación, así como la separación un tanto uniforme de las líneas de calidad describen que el yacimiento al que pertenece el fluido petrolero analizado corresponde con uno de **aceite negro**.

Caso de estudio "B"

Los pozos exploratorios **B1**, **B2** y **B3** han descubierto un campo productor de aceite volátil de 33 °API en rocas carbonatadas fracturadas del Cretácico-Superior. Estudios posteriores permitieron la estimación de las distintas categorías de reservas 1P, 2P y 3P mediante la aplicación del algoritmo de Simulación de Montecarlo, obteniendo los resultados resumidos en la tabla de volúmenes originales del Campo "B".

Así mismo, los estudios indicaron que la temperatura del yacimiento (T_i) tiene un valor igual a **122.6 °C** y una presión inicial (P_i) de **389.5 kg/cm²**. Los trabajos de evaluación subsiguientes correspondieron con análisis PVT de comportamiento de fases realizado al muestreo de fondo, a partir de los cuales se obtuvieron los siguientes datos PVT representativos para el Campo "B" resumidos en la tabla adjunta.

Volúmenes originales de hidrocarburos - Campo "B"		
CATEGORÍA	VOLUMEN ORIGINAL DE ACEITE (MMB)	VOLUMEN ORIGINAL DE GAS (MMMMPC)
1P	72.94	89.45
2P	87.65	106.92
3P	87.65	106.92

Propiedades PVT representativas del Campo "B"	
TIPO DE MUESTRA	DE FONDO
TIPO DE FLUIDO	ACEITE VOLÁTIL
PRESIÓN DE YACIMIENTO	389.5 kg/cm ²
TEMPERATURA DE YACIMIENTO (Ti)	122.6 °C
TIPO DE ANÁLISIS	PVT
PRESIÓN DE BURBUJA (Ps) A Ti	298.1 kg/cm ²
RELACIÓN GAS-ACEITE DISUELTO A Ps	351.9 m ³ /m ³
DENSIDAD DEL ACEITE A Ps	0.6317 g/cm ³
°API	33

De acuerdo con la tabla de datos representativos del Campo "B", a temperatura del yacimiento (T_i), la presión de saturación (P_s) es menor a la presión del yacimiento, por lo que el yacimiento puede ser clasificado como de **aceite bajosaturado**, cabe mencionar que comparado con el caso "A" la relación gas- aceite disuelto a P_s del campo "B" presenta niveles mucho mayores, cuestión que se puede atribuir inicialmente a la naturaleza volátil del fluido y/o al estado de maduración del campo en cuestión. Además, es importante mencionar que debido a la fuerte diferencia entre P_i y P_s , y a la alta relación gas-aceite disuelto, existe una alta probabilidad que se alcance rápidamente la saturación crítica de gas al ser perforado un pozo.

De existir esta última condición, también se presentarán altas tasas de flujo de gas hacia al pozo, por lo tanto, de no ser llevado a cabo correctamente el proyecto existirá una fuerte pérdida de presión, y consiguientemente una problemática para la adecuada explotación del campo.

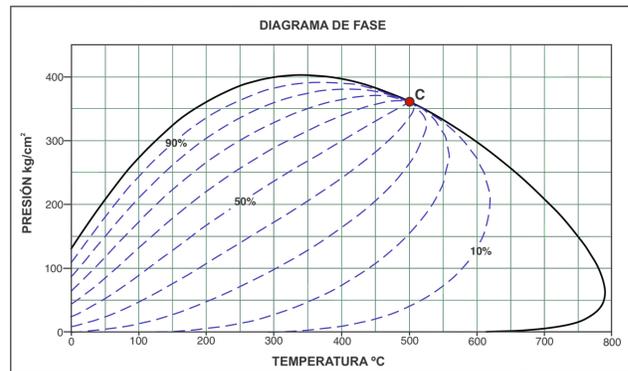


Diagrama de fase del aceite volátil perteneciente al Campo "B"

V. CONCLUSIONES

- Los yacimientos de hidrocarburos son resultado de la fuerte sincronía existente entre los procesos de deformación cortical relacionados a la tectónica de placas, la acumulación y preservación de la materia orgánica, y la subsecuente maduración de la futura secuencia generadora, de esta forma, las actividades relacionadas con su aprovechamiento pueden ser abordados útilmente desde la integración de un sinfín de perspectivas científicas e ingenieriles.
- En el transcurso de la degradación termocatalítica del insumo orgánico durante su trayecto por el subsuelo, los principales agentes de transformación corresponden con la presión y la temperatura, sin embargo, en este último recae un papel de mucho mayor relevancia como agente transformador, lo cual es aprovechado al utilizarse en las diversas técnicas de pirolisis como parámetro compensador en ausencia de tasas geológicas de tiempo para cada uno de los procesos involucrados.
- Como consecuencia de los bajos niveles de energía de activación requeridos en la ruptura de los enlaces azufre-carbono, la presencia del S funge como catalizador en la cinética de las reacciones de degradación del kerógeno, lo que ha permitido clasificar mediante subclases los distintos tipos de kerógeno de acuerdo con su velocidad de reacción, cuestión que se encuentra íntimamente relacionada con el enriquecimiento elemental de S en cada una de las subclases definidas.
- Existe una fuerte relación entre la naturaleza de la matriz rocosa de la roca generadora y el contenido de azufre incorporado a los distintos tipos de kerógeno, siendo de esta forma que en aquellas rocas madre siliciclásticas el azufre reacciona con el hierro disponible para formar sulfuros, mientras que en aquellas de naturaleza carbonatada el azufre es en gran medida incorporado al kerógeno.
- La diagénesis es la primera etapa evolutiva de la materia orgánica y de los sedimentos jóvenes que la contienen, en esta fase, el principal agente de transformación es de carácter bioquímico, pues la masa microbial contenida en la secuencia sedimentaria degrada los biopolímeros presentes en la materia orgánica (inmadura) mediante procesos de polimerización e insolubilización. Dado que esta fase ocurre a profundidades someras, la secuencia sedimentaria se somete a valores bajos de presión (0-300 bar) y de temperatura (0-50 °C).

- La catagénesis es la fase principal de formación de hidrocarburos líquidos y también de cantidades importantes de gas, durante esta fase las condiciones de presión (300-1500 bar) y particularmente de temperatura (50-225 °C) alcanzadas gracias al continuo sepultamiento, son tan relevantes que actúan como el principal control de formación de los hidrocarburos, de esta manera, las reacciones de degradación de la materia orgánica se encuentran constituidos por la ruptura termocatalítica de los enlaces presentes en el insumo orgánico.
- En la metagénesis se logran alcanzar niveles de temperatura que por lo regular sobrepasan la temperatura crítica de los fluidos petroleros formados en las etapas posteriores, por lo tanto, cualquier fase fluida remanente comienza a formar una fase gaseosa que culmina con la generación de metano en el rango de los 315 °C.
- Los fluidos petroleros se presentan como sistemas termodinámicos de naturaleza monofásica o multifásica, por lo que su estudio a partir de su comportamiento en los distintos espacios de estados PVT queda justificado.
- El estudio termodinámico corresponde también con uno probabilístico, pues una de las principales tareas de la termodinámica es la de predecir el siguiente estado de evolución de un sistema, el cual corresponderá con la configuración más probable.
- El comportamiento de las mezclas como sistemas termodinámicos multicomponentes difiere en gran medida con los presentados por las sustancias puras que los conforman, un ejemplo de cómo funciona esto se refleja en el hecho de que los valores de los puntos críticos de las mezclas son mayores que los reflejados por las sustancias puras que los constituyen.
- Los hidrocarburos son complejos sistemas termodinámicos multicomponentes que presentan un comportamiento de fase característico. El cual es reflejo del peso molecular y la distribución de las especies químicas que conforman los distintos fluidos de interés, esto ha permitido identificar 5 tipos de fluidos petroleros que han servido como base para la clasificación de los yacimientos de hidrocarburos.
- El contenido del presente trabajo se ha fomentado en fuentes bibliográficas de inherente calidad, escrita y compilada por grandes investigadores de la física, geología y del sector petrolero, persiguiendo de esta forma que el material didáctico funja como un punto de partida confiable y asequible de conocimiento para todas aquellas carreras afines al ámbito petrolero.

Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones

BIBLIOGRAFÍA

- Bjorlykke, K. (2010). Source Rocks and Petroleum Geochemistry en K. Bjorlykke, *From Sedimentary Environments to Rock Physics* (pp. 339-349). Berlin. Springer.
- Burham, A. K. (2017). *Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels: How to Model Maturation and Pyrolysis*. Springer.
- Çengel, Y. A., & Boles, M. A. (2013). *Termodinámica* (7ª ed.). McGraw-Hill.
- Danesh, A. (1998). *PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. Elsevier.
- Dourson, R. H., Sage, B. H., & Lacey, W. N. (1942). Phase Behavior in the Methane-propane-n-pentane System. *Transactions of the AIME* 151(1), 206-215. <https://doi.org/10.2118/943206-G>
- García-Colín, L. (1976). *Introducción a la termodinámica clásica*. Trillas
- González-Arias, A. (2017). Equilibrio químico y regla de fases. En *Introducción a la Termodinámica Universitaria* (pp. 108-135). La Habana.
- Horsfield, B., & Rullkötter, J. (1994). Diagenesis, Catagenesis and Metagenesis of organic matter en L. B. Magoon y W. G. Dow (Eds.), *The petroleum system - From source to trap, AAPG Memoir* (Vol. 60, pp. 189-199). The American Association of Petroleum Geologists.
- Hunt, J. M. (1995). *Petroleum Geochemistry and Geology*. San Francisco. W.H. Freeman
- Hunt, J. M., Lewan, M. D., & Hennet, R. J.C. (1991). Modeling Oil Generation with Time-Temperature Index Graphs Based on the Arrhenius Equation. *AAPG Bulletin*, 75(4), 795-807. <https://doi.org/10.1306/0C9B2853-1710-11D7-8645000102C1865D>
- Killops, S. D., & Killops, V. (2005). *Introduction to Organic Geochemistry*. Oxford. Blackwell Publishing Ltd.
- Klemme, H. D., & Ulmishak, G. F. (1991). Effective petroleum source rocks of the world: stratigraphic distribution and controlling depositional factors. *AAPG Bulletin*, 75(12), 1809-1851. <https://doi.org/10.1306/0C9B2A47-1710-11D7-8645000102C1865D>
- Lewis, C. A. (1993). The Kinetics of Biomarker Reactions: Implications for the Assessment of Thermal Maturity of Organic Matter in Sedimentary Basins en M. H. Engel, y S. A. Macko (Eds.), *Organic Geochemistry* (pp. 491-507). Nueva York. Springer.
- McCain, W. (1990). *The properties of petroleum fluids*. Tulsa, Oklahoma: PennWell Publishing Company.
- Perdersen, K. S., Christensen, P. L., & Shaikh, J. A. (2006). *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids* (2ª ed.). Nueva York. CRC Press
- Peters, K. E., & Casa, M. R. (1994). Applied source rock geochemistry en L. B. Magoon y W. G. Dow (Eds.), *The petroleum system- from source to trap, AAPG Memoir*, (Vol. 60, pp. 93-120). The American Association of Petroleum Geologists.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P. (1977). *Properties of Gases and Liquids*. Nueva York: McGraw-Hill.
- Rodríguez, J. A. (1990). *Introducción a la Termodinámica con algunas aplicaciones de ingeniería*.
- Rullkötter, J. (1993). The Thermal Alteration of Kerogen and the Formation of Oil en M. H. Engel, y S. A. Macko (Eds.), *Organic Geochemistry* (pp. 377-393), Nueva York. Springer.
- Standing, M. B. (1981). *Volumetric and Phase Behavior of Oil Fields Hydrocarbons Systems*. Dallas. SPE of AIME.
- Tarek, A. (2016). *Equations of State and PVT Analysis* (2ª ed.). Gulf Professional Publishing.
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence. A New Approach to Oil and Gas Exploration*. (2ª ed.). Heidelberg. Springer-Verlag.
- Wood, D. A. (1988). Relationships Between Thermal Maturity Indices Calculated Using Arrhenius Equation and Lopatin Method: Implications for Petroleum Exploration. *AAPG Bulletin*, 72(2), 115-134. <https://doi.org/10.1306/703C8263-1707-11D7-8645000102C1865D>.

Mesografía:

- <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1903/arrhenius/biographical/>
- <https://www.scienceabc.com/eyeopeners/when-glass-freezes-it-often-breaks-why.html>
- <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1910/waals/facts/>