

15
23°



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

**SIMULACION DE EXPERIMENTOS DE
PRESION-VOLUMEN-TEMPERATURA
CON UNA ECUACION DE ESTADO**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:
INGENIERO PETROLERO

P R E S E N T A :

JORGE MANILLA FERNANDEZ

Director: Ing. Jaime Barrera Sánchez

MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

| | |
|--|----|
| INTRODUCCION | i |
| I.- FUNDAMENTOS DE LA ECUACION DE ESTADO. | |
| 1.- Desarrollo histórico | 1 |
| 2.- Conceptos fundamentales. | 4 |
| A) Propiedades termodinámicas. | 7 |
| Ecuación de estado de un gas ideal | 12 |
| Propiedades de un gas ideal | 16 |
| Ecuación de Van der Waals | 20 |
| Cálculo de los factores a y b de la ecuación de Van der Waals. | 22 |
| Gas Real | 26 |
| Mezclas de gases ideales | 26 |
| Mezclas de gases reales | 27 |
| B) Regla de fases de Gibbs. | 28 |
| Energía Libre de Gibbs. | 29 |
| II.- APLICACIONES DE UNA ECUACIÓN DE ESTADO. | |
| 1.- Experimentos simulados con una ecuación de estado. | 33 |
| Expansión a Composición Constante (separación "flash") | 33 |
| Liberación diferencial | 35 |
| Agotamiento a volumen constante | 36 |
| Pruebas de separación. | 38 |
| 2.- Ecuación de estado seleccionada. | 39 |
| 3.- Solución de la ecuación de estado seleccionada. | 42 |
| Selección de las raíces de compresibilidad e identificación de la fase líquido/vapor. | 42 |

| | |
|--|----|
| Derivadas de la ecuación de estado | 43 |
| Derivadas de los parámetros de la ecuación de estado | 43 |
| Derivadas del factor Z | 45 |
| Derivadas del coeficiente de fugacidad | 45 |
| Propiedades residuales | 46 |
| Prueba de estabilidad de fases | 47 |
| Cálculo flash para dos fases | 47 |
| Cálculo de saturación | 49 |
| Inicialización y convergencia | 50 |
| Cálculo de la cricondembra y la cricondenterma. | 50 |
| Solución de ecuaciones no lineales. | 51 |

4.- Datos requeridos para la aplicación de la ecuación de estado.

| | |
|--|----|
| Definir el sistema de hidrocarburos | 52 |
| Componentes | 52 |
| Propiedades críticas de los componentes | 52 |
| Correlaciones | 55 |
| Pseudoización | 59 |
| Caracterización de la fracción pesada. | 59 |
| Procedimiento de caracterización | 59 |
| Constantes binarias. | 62 |
| Interacción hidrocarburo - hidrocarburo | 62 |
| Interacción hidrocarburo - No hidrocarburo | 63 |

| | |
|---|----|
| III.- RESULTADOS | |
| A) Información experimental disponible. | 65 |
| B) Guía para la caracterización de fluidos. | 66 |
| C) Caso I. Aceite volátil | 67 |
| 1. Inicialización | 67 |
| 2. Agrupamiento | 67 |
| 3. Caracterización de la fracción pesada | 68 |
| 4. Propiedades del fluido | 70 |
| 5. Determinación de los coeficientes de interacción binaria | 70 |
| 6. Ajuste de la información experimental | 71 |
| Expansión a composición constante | 71 |
| Agotamiento a volumen constante. | 72 |
| D) Caso II. Gas y Condensado | 73 |
| 1. Inicialización | 73 |
| 2. Agrupamiento | 74 |
| 3. Caracterización de la fracción pesada | 74 |
| 4.- Propiedades del fluido | 75 |
| 5.- Coeficientes de interacción binaria | 75 |
| 6.- Ajuste de la información experimental | 76 |
| IV.- CONCLUSIONES | 79 |
| NOMENCLATURA | 81 |
| BIBLIOGRAFÍA. | 83 |
| APENDICE A | 87 |

INTRODUCCION

En el proceso evolutivo tecnológico actual, el cambio de tecnologías de una década a otra, refleja con toda claridad un acelerado proceso de transformación en la industria petrolera. Sin duda alguna, una de las áreas en la cual se aprecia en gran medida éste impacto es en la de ingeniería de yacimientos, en particular en el aspecto de simulación numérica, en ésta área se pretenden reproducir diversos fenómenos a nivel de yacimiento con la ayuda de técnicas numéricas que requieren el uso intensivo de computadoras capaces de efectuar gran cantidad de cálculos numéricos en corto tiempo.

Por otra parte, es común que estos estudios, denominados análisis presión-volumen-temperatura, sean efectuados sobre muestras de fluidos representativos del yacimiento en cuestión, en el laboratorio; aunque es real que la información obtenida por este procedimiento es muy confiable, incrementa en gran medida los costos y el tiempo para la obtención de resultados. Dicho comportamiento podrá ser conocido en un buen grado de confiabilidad mediante otras técnicas como son: analíticas o por correlaciones. Existe en la actualidad un gran número de ecuaciones llamadas de estado que sirven de apoyo para éstos y muchos otros estudios por computadora. Desde que Van der Waals propuso su ecuación de estado, se ha presentado un gran número de éstas para predecir o representar el comportamiento volumétrico, termodinámico y de equilibrio de fases de los hidrocarburos; sin embargo existen dos de ellas, la de Peng-Robinson y la de Soave, que han sido las más utilizadas en la industria petrolera.

El objetivo del presente trabajo es mostrar la secuencia a seguir, así como los procesos y variables que involucra, la caracterización de fluidos y poder simular el proceso mediante la aplicación de una ecuación de estado. Para evaluar el funcionamiento así como la veracidad de dicho proceso, se presentan dos ejemplos reales que corresponden a dos regiones de nuestro país, con el fin de mostrar su aplicación.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LA ECUACION DE ESTADO

1 DESARROLLO HISTORICO

La inquietud por representar el comportamiento termodinámico de una sustancia sin tener que hacerlo experimentalmente, ha conducido, a lo largo de la historia, al desarrollo de ecuaciones que relacionan las propiedades termodinámicas, las cuales se denominan ecuaciones de estado.

El desarrollo histórico de las ecuaciones de estado se inició con los experimentos de Boyle realizados en 1662, quien intentó explicar en sistemas cerrados, la dependencia existente entre el volumen ocupado por un gas con respecto a las condiciones ordinarias de presión y temperatura. El, utilizó aire para deducir que a una determinada temperatura el volumen de un gas era inversamente proporcional a la presión, es decir, $PV = cte$.

Posteriormente, el efecto de la temperatura fue cuantificado por Charles y por Gay-Lussac (1802), quienes establecieron una relación lineal, entre el volumen y la temperatura, $V = V_0(1 + kT)$. El primer intento por explicar el comportamiento de un gas lo hizo Clapeyron (1834) quien cambió los dos resultados anteriores, llegando a $PV = R(T+267)$. Trabajos posteriores mostraron que ese número era 273.2 cuando la temperatura se tiene en °C.

Dalton realizó investigaciones con mezclas de gases dando así su ley de presiones parciales (1801). La ley de estados de Amagat, surgida en 1880, dice que el volumen de una mezcla es la suma de los volúmenes de cada uno de los componentes, para cada temperatura y presión de la mezcla.

La transición entre la fase vapor y la fase líquida recibió gran atención por Faraday en 1823, aunque fue realizado doscientos años antes por Van Helmont para algunos gases que pueden condensar por la disminución de la temperatura. A cierta presión y temperatura las características de una sustancia se tornan indistinguibles, y en otras los cambios de propiedades son muy marcados; cuando no se pueden distinguir las propiedades del líquido y

el gas, se denomina estado crítico siendo éste descubierto por Cagniard de la Tour (1863).

Al principio el comportamiento de un gas ideal fue sólo una aproximación general, las desviaciones se atribuían a un volumen finito ocupado por las moléculas y a las fuerzas de repulsión y atracción entre ellas. Este último fenómeno fue encontrado en las consideraciones cuantitativas por Van der Waals (1873) en una ecuación básica de varias relaciones PVT aceptadas actualmente. En una interpretación cualitativa estas ecuaciones predicen la coexistencia de las fases líquido-vapor y el estado crítico.

Cientos de ecuaciones que representan el comportamiento PVT de los gases han sido propuestas, muy pocas antes que la de Van der Waals, algunas asociadas con nombres eminentes (Rankine, Clausius, Boltzmann, Planck, etc.)

Continuando con los estudios de fuerzas intermoleculares, el primero en hacer una derivación estadística mecánica fue Ursell (1927) a partir de la ecuación de estado virial; anteriormente se habían propuesto muchas ecuaciones basadas únicamente en cuestiones empíricas como la de Thiesen (1885), desarrollada intensamente por Onnes (1901). Un mérito particular de esta derivación es la relación básica del comportamiento de mezclas con la composición y las propiedades de los componentes puros. Una ecuación relacionada a la ecuación virial, fue desarrollada por Benedict, Webby y Rubin en 1940, antecedida por el trabajo de Beattie y Bridgeman (1927). Con algunas modificaciones, la ecuación de Benedict et al, se usa con holgura para trabajar hidrocarburos ligeros y gases inorgánicos, tanto para fase líquida como vapor y mezclas. Existen además otras versiones con un gran número de constantes, las cuales pueden llegar a 30, que sólo son aplicables para soluciones con ayuda de una computadora.

La ecuación de Van der Waals ha tenido numerosas modificaciones a lo largo del tiempo. Un gran éxito en este trayecto ha sido la ecuación propuesta por Redlich y Kwong (1949) y más recientemente la presentada por Soave (1972) y la de Peng-Robinson (1976). Estas son ecuaciones cúbicas cuyos parámetros son expresados básicamente en términos de propiedades críticas, aunque incluyen modificaciones por temperatura y otras propiedades tales como la *compresibilidad crítica* o el *factor acéntrico*.

Algunas modificaciones de estas ecuaciones han sido empíricas y arbitrarias, con parámetros que son ajustados para cierta conveniencia con

datos experimentales tales como la presión de vapor, densidad o entalpías. Recientemente, algunas teorías de mecánica estadística se han aplicado para el mejoramiento de las ecuaciones de estado cúbicas.

Una correlación de las densidades de líquido saturado por Hankinson & Thomson (1979) es muestra de un trabajo reciente. Existen muchas ecuaciones de estado que muestran notable complejidad para la representación de la densidad del líquido, como la de Benedict-Webb y Rubin (1940) y otras que tienen buena representación como la de Peng-Robinson (1979) y la de Harnemas-Knapp (1980).¹

Las ecuaciones de estado se desarrollan principalmente en tres áreas:

- Ecuaciones para sustancias puras o mezclas
- Ecuaciones complejas o algoritmos de computadora
- Ecuaciones, tales como las cúbicas, adecuadas para hacer cálculos iterativos del equilibrio de fases.

TABLA I.1
RESUMEN HISTORICO

| | |
|------|--|
| 1662 | Ley de Boyle: $PV = a$ constante a una cierta temperatura y masa. |
| 1787 | Ley de Charles: ΔV es proporcional a ΔT a presión constante. |
| 1801 | Ley de Dalton de presiones parciales. |
| 1802 | Gay-Lussac: Verificación de la ley de Charles. |
| 1822 | Cagniard de la Tour: Descubre el estado crítico. |
| 1834 | Clapeyron: Combinación de las leyes de Boyle y Charles en $PV = R(T + 267)$. |
| 1863 | Andrews: Extiende la investigación del estado crítico. |
| 1873 | Van der Waals: Ecuación de estado y la ley de estados correspondientes. |
| 1880 | Ley de Amagat: El volumen de una mezcla de gases es igual a la suma de los volúmenes de cada uno de los componentes del gas a la presión y temperatura de la mezcla. |
| 1901 | Onnes: Desarrollo de la ecuación virial como una relación empírica. |
| 1901 | G.N. Lewis: El concepto de fugacidad. |
| 1927 | Ursell: Desarrollo estadístico-mecánico de la ecuación virial. |
| 1937 | Mayer: Desarrollo posterior de la teoría de la ecuación virial. |
| 1940 | Benedict, Webb y Rubin: Una ecuación de estado. |
| 1949 | Redlich y Kwong: Introducción de dos parámetros a su ecuación de estado. |
| 1955 | Pitzer: El factor acéntrico como un parámetro de estados correspondientes. |

El resumen de algunas ecuaciones de estado se presenta en el Apéndice A

Nota: Referencias al final del trabajo.

2 CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Algunos conceptos que se manejarán a lo largo del presente trabajo y de gran importancia son, en primer lugar, el concepto de equilibrio el cual se define bajo el siguiente contexto: Cuando un sistema se encuentra en cierta condición final que resulta ser de naturaleza estática se dice que se encuentra en equilibrio termodinámico. Así, para definir el concepto de equilibrio, resulta necesario plantear cuales son los requerimientos de éste.

Como primer punto, para que un sistema se encuentre en equilibrio las propiedades no deben cambiar con el transcurso del tiempo. En segundo lugar, el sistema debe estar en reposo, de tal forma que la condición para que se mantenga no implique un desarrollo continuo de energía hacia el exterior, en caso contrario, se dice que no se encuentra en estado de equilibrio sino en un estado estacionario. Lo anterior se puede expresar en la siguiente forma: Para que un sistema se encuentre en equilibrio termodinámico, es condición necesaria y suficiente que no se presenten procesos macroscópicos observables; esto no quiere decir que el postulado de la teoría cinético-molecular de la materia, que se refiere al movimiento caótico, no tenga validez termodinámica, sino que el equilibrio en termodinámica es un problema de naturaleza dinámica, ya que las moléculas no son estacionarias, a diferencia de los cuerpos de un sistema mecánico en reposo.

En Termodinámica se definen los siguientes tipos de equilibrio:

a. Estable: Se caracteriza por el hecho de que un cambio finito del estado de un sistema no puede presentarse sin el correspondiente cambio finito y permanente del estado de los alrededores.

b. Neutro: Si se realiza un cambio finito en su estado causado por un cambio finito y temporal de los alrededores.

c. Inestable: Este se presenta si se efectúa un cambio de estado a una velocidad finita, causado por un cambio finito y temporal de sus alrededores.

d. Metaestable: El estado de los alrededores ha sufrido un cambio finito temporal, haciendo que el sistema cambie de estado a una velocidad finita, estando el cambio de los alrededores caracterizado por un valor mínimo finito. En este sentido, el equilibrio inestable resulta ser un caso límite del equilibrio metaestable.²

Los sistemas termodinámicos de hecho tienen muchos grados de libertad; sin embargo, normalmente en su estudio siempre es posible deducirlos mediante principios.

Por otro lado, un estudio termodinámico de equilibrio de fases implica la determinación de los límites de presión y temperatura, los cuales demarcan las condiciones de separación de un sistema. Para evaluar dichos límites se ha propuesto el uso de una constante de equilibrio, que es función de la relación de las fracciones mol de un componente en diversas fases. Una vez definida la constante de equilibrio se cuantifica, en forma aproximada, en un sistema heterogéneo cerrado el "proceso" de transferencia de masa entre fases, llámese este proceso separación, condensación, etc., el cual se presenta al cambiar las condiciones PVT correspondientes, conocido comúnmente como diagrama de fases. Este diagrama se enfoca principalmente a la delimitación de la región de dos fases de cualquier solución, conocida su composición.

A grandes rasgos los equilibrios termodinámicos se clasifican en dos grupos:

a. **Homogéneos:** Son los que se establecen en un sistema en el cual solo existe una fase.

b. **Heterogéneos:** Es aquel que ocurre en un sistema con más de una fase.

En un sistema heterogéneo se tendrá equilibrio termodinámico, cuando se establezca una condición dinámica, en donde las partículas individuales dejan una fase para entrar a otra en forma constante, presentándose en este caso el equilibrio dinámico; además, las proporciones relativas de los componentes determinan la "posición" o condición de equilibrio, lo cual puede desplazarse al cambiar las condiciones o el valor de las variables independientes, por lo tanto un sistema en equilibrio representa una condición de reversibilidad en un sistema cerrado.

Otro concepto importante es Sistema, que se le denomina a cualquier porción del universo aislado en un recipiente inerte, con el fin de estudiar el efecto de las diversas variables sobre él. Un sistema cerrado es aquel que no intercambia materia con sus alrededores pero sí energía; en cambio un sistema abierto será aquel que sí tiene un intercambio de energía y de materia. Además un sistema puede ser homogéneo cuando contiene únicamente una fase, mientras que uno heterogéneo contiene más de una fase.

Fase, es la porción homogénea de un sistema físicamente diferenciable; si en un sistema coexisten hielo, líquido y vapor, cada fase o porción puede ser continua como la líquida, gaseosa o como una masa de cristales.

Las fases presentes en un sistema podrán ser sustancias puras o soluciones de éstas. Una verdadera solución está definida como una mezcla físicamente homogénea de dos o más sustancias. Una solución podrá ser líquida, sólida o gaseosa y puede variar de composición.

El estado termodinámico es la descripción completa de la condición de un sistema en un instante a través de sus propiedades termodinámicas, es decir, que el estado de un sistema quedará identificado por el conjunto de valores que tienen las propiedades termodinámicas en ese instante. Por un estado estable o permanente, se entiende que es aquel en el que todas las propiedades del sistema permanecen constantes. Un proceso ocurre cuando el sistema pasa de un estado termodinámico a otro.

Una propiedad termodinámica es cualquier característica del sistema que puede evaluarse cuantitativamente en observación directa o indirecta. Las propiedades dependen exclusivamente del estado físico del sistema, siendo independiente de la trayectoria por medio de la cual se halla alcanzado ese estado por eso se dice que las propiedades son funciones puntuales.

Las propiedades termodinámicas de un sistema pueden ser de dos tipos :

a. Intensivas: Son las que no dependen de la cantidad de materia como la densidad, la presión, temperatura, volumen específico, etc.

b. Extensivas: Estas dependen de la cantidad de sustancia del sistema como el volumen, masa, peso, etc.

Cuando una propiedad extensiva se divide entre la masa del sistema, la propiedad resultante se conoce como propiedad específica, con lo cual se hablará de una propiedad intensiva.

El primer dato de relaciones de equilibrio o relaciones PVT de una sustancia fue obtenida por Andrews en 1861 con el dióxido de carbono, midiendo para ello la variación del volumen del CO_2 con respecto a diferentes temperaturas.

En la Figura 1 se indican líneas de calidad, además de las diferentes regiones que indican las condiciones del CO_2 , se observa además en donde puede coexistir en estado líquido-gas o en una sola fase ³.

A) PROPIEDADES TERMODINAMICAS

En las regiones monofásicas en las cuales la presión y la temperatura son propiedades independientes, se puede considerar el volumen como una función de estas variables ⁴.

$$v = v(T, P)$$

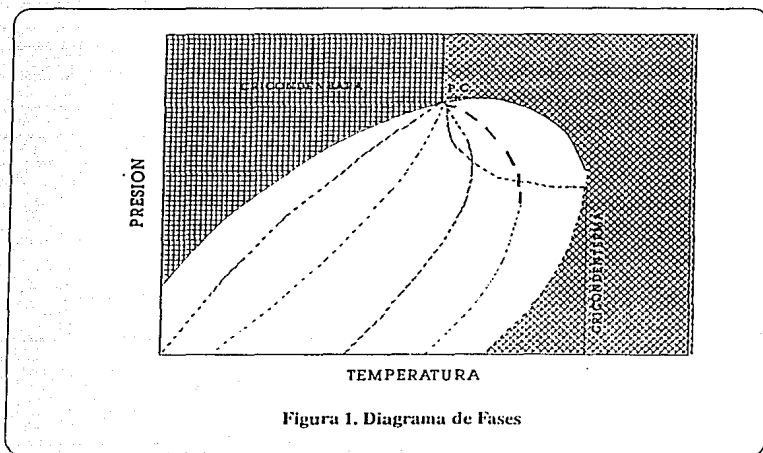


Figura 1. Diagrama de Fases

El incremento que experimenta el volumen específico, al pasar una sustancia de un estado a otro, en virtud de las variaciones infinitesimales dT y dP sufridos por la temperatura y la presión, se obtiene desarrollando una serie de Taylor, alrededor del punto (T, P) y la función $v(T, P)$,

$$v(T + dT, P + dP) = v(T, P) + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP + \dots$$

El valor de las derivadas se calcula en el punto (T, P) y los subíndices que afectan a las derivadas parciales indican la variable que se ha mantenido constante durante el proceso de derivación. La diferencia entre los volúmenes específicos correspondientes a los dos estados viene dada entonces (prescindiendo de los términos de orden superior al primero) por

$$dv = v(T + dT, P + dP) - v(T, P)$$

Por consiguiente se obtiene

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP$$

La parcial $(\partial v / \partial T)_P$ representa en un diagrama v - T la pendiente de una isobara (Figura 2). Una interpretación similar se puede dar a la segunda derivada. Estas derivadas son a su vez propiedades termodinámicas intensivas, puesto que en un estado termodinámico cualquiera determinado presentan valores definidos. La primera representa la sensibilidad del volumen específico a los cambios de temperatura a presión constante, y la segunda indica la variación del volumen específico correspondiente a una variación de la presión a temperatura constante.

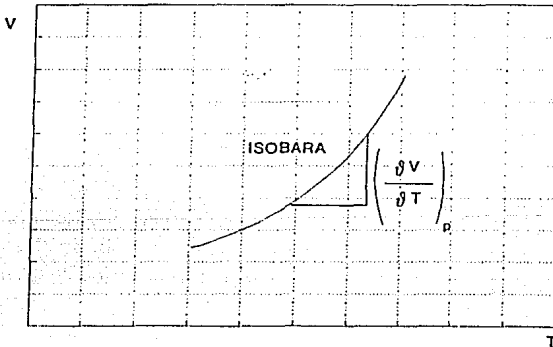


Figura 2. Propiedades Termodinámicas Intensivas.

Otras dos propiedades termodinámicas relacionadas son la compresibilidad isobárica (a presión constante);

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

y la compresibilidad isotérmica (a temperatura constante),

$$c = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

Se sabe que en las regiones del espacio tridimensional P, v, T en que T y P son variables independientes se verifica que $v = v(T, P)$, por lo que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -1$$

o

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = - \frac{(\partial v / \partial T)_P}{(\partial v / \partial P)_T} = \frac{\beta}{c}$$

El cálculo es de gran utilidad en la construcción de los diagramas y tablas de las ecuaciones de estado, ya que permite obtener resultados completos partiendo de una cantidad relativamente pequeña de datos experimentales.

Considerando la relación funcional

$$u = u(T, v),$$

el incremento que experimenta la energía, u , al pasar de un estado a otro en virtud de las diferencias infinitesimales dT y dv de la temperatura y el volumen específico viene dado por

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv,$$

la parcial $(\partial u / \partial T)_v$ representa en los diagramas termodinámicos $u - T$ la pendiente de una línea de v constante o isócara, y es el aumento de la energía resultante del incremento de temperatura (Figura 3). Como u es una función de T y v , la derivada también es una función de estado, es decir, una

propiedad termodinámica y recibe el nombre de calor específico a volumen constante:

$$C_v \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

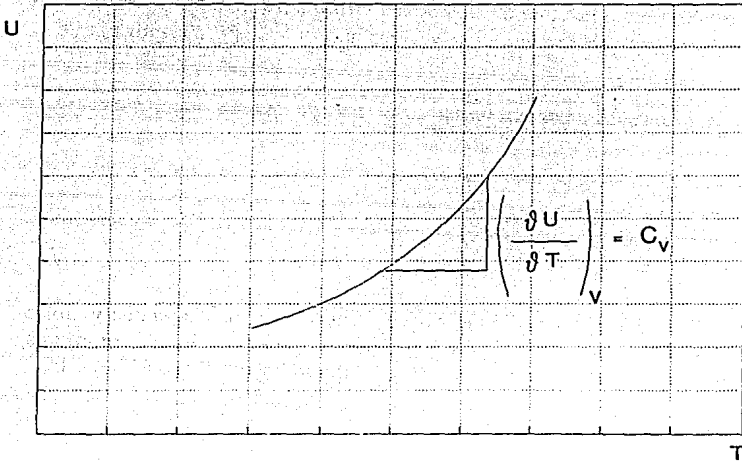


Figura 3. Diagrama U - T

Otra propiedad termodinámica que tiene gran importancia es la entalpía h , la cual viene definida por la ecuación:

$$h = u + P v ,$$

evidentemente, la entalpía de una sustancia simple, es solamente función del estado termodinámico. En el caso en que los estados en que T y P son variables independientes (estado monofásico) se puede escribir:

$$h = h(T, P) .$$

Diferenciando esta función se obtiene:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP,$$

La derivada $(\partial h / \partial T)_P$ recibe el nombre de calor específico a presión constante:

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P,$$

Las ecuaciones de estado se pueden expresar como funciones de las propiedades que se consideran independientes. En particular, en el caso de una sustancia compresible simple, se puede expresar:

$$S = S(u, v),$$

Diferenciando esta expresión:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial u} \right)_v du + \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_u dv$$

y, finalmente, utilizando las definiciones termodinámicas de presión y temperatura, se llega a la ecuación de Gibbs:

$$dS = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv$$

o bien

$$du = TdS - PdV.$$

Solo en algunos casos de sustancias ideales se pueden establecer ecuaciones de estado algebraicas. Estas ecuaciones deben considerarse como aproximaciones al comportamiento real, aunque esto no obsta para que sean sumamente útiles en el análisis cuantitativo. De todas ellas quizá sea la más importante, la ecuación de estado de los gases perfectos, que se expresa a continuación:

ECUACION DE ESTADO DE UN GAS IDEAL

Se define como gas ideal a todo gas para el cual la relación PVT toma la forma⁵:

$$Pv = RT ,$$

donde R toma valores de acuerdo al sistema de unidades:

| P | V | T | n | R |
|--------------------|------------------|----|--------|--------|
| atm | cc | °K | gr-mol | 82.060 |
| atm | pie ³ | °K | Lb-mol | 1.314 |
| atm | pie ³ | °R | Lb-mol | 0.730 |
| lb/pg ² | pie ³ | °R | Lb-mol | 10.732 |

La constante de Boltzmann, k, viene definida en función de R y el número de Avogadro, N_0 , por:

$$k = \frac{R}{N_0} .$$

A veces k recibe el nombre de constante molecular de los gases. Cuando la densidad de un gas es relativamente baja se puede considerar como ideal, ya que entonces las moléculas gaseosas se encuentran, por término medio, muy separadas entre sí (con relación a la distancia intermolecular existente entre los sólidos o líquidos).

La ecuación que define el comportamiento de los gases ideales $Pv = RT$ puede escribirse en otras dos formas también muy útiles. Llamando m a la masa del gas que ocupa el volumen V y multiplicando los dos miembros de la ecuación anterior por dicho valor se obtiene:

$$PV = mRT$$

Representando el número de moles del gas por n y teniendo en cuenta que la relación que existe entre la masa m , el número de moles n y la masa molecular M es:

$$m = nM ,$$

se puede expresar la ecuación anterior en la forma:

$$PV = nMRT = nRT$$

La energía interna u de cualquier sustancia que cumpla la ecuación $Pv = RT$ es función también sólo de la temperatura:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{R}{v}\right) - P = \frac{TR}{v} - \frac{RT}{v} = 0 .$$

Esta ecuación expresa que la energía interna es independiente del volumen específico dependiendo por tanto sólo de la temperatura, $u = u(T)$.

Por consiguiente la diferencial de u se puede expresar únicamente en función de las variaciones de temperatura:

$$du = C_v dT$$

Como u sólo depende de T , C_v tiene que ser función sólo de la temperatura:

$$C_v = C_v(T)$$

La entalpia es también función exclusivamente de la temperatura ya que:

$$h = u + Pv = u(T) + RT = h(T)$$

La ecuación diferencial de la entropía es la ecuación de Gibbs:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T} dv = \frac{C_v}{T} dT + R \frac{dv}{v} .$$

Luego, como ds es una diferencial exacta:

$$\left(\frac{\partial(V_T)}{\partial v}\right)_u = \left(\frac{\partial(V_T)}{\partial u}\right)_v = \left(\frac{\partial(V_T)}{\partial u}\right)_v = 0,$$

O bien,

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T} dP = \frac{C_p}{T} dT - R \frac{dP}{P}.$$

Si se quiere obtener una forma algebraica de las ecuaciones de estado más definida, es necesario conocer la variación de los calores específicos con la temperatura. Una relación importante que liga los calores específicos es:

$$C_p - C_v = R$$

Por lo que, en cualquier gas sólo es necesario determinar una de las dos propiedades C_p o C_v , y como de las dos la más sencilla de medir es C_p , normalmente se opera con el valor de esta última.

Los sistemas ideales, los cuales poseen una sólo forma de trabajo potencialmente reversible, son los que permiten determinar más fácilmente el estado de la materia. Cuando una cantidad cualquiera de una sustancia pura puede considerarse como uno de estos sistemas, dicha sustancia recibe el nombre de simple.

Cuando la única forma importante de trabajo potencialmente reversible de una sustancia es su variación de volumen (trabajo Pdv), tal sustancia recibe el nombre de sustancia compresible simple. En la práctica no existe ninguna sustancia que pueda considerarse como verdaderamente simple, pero en la mayoría de los análisis que se realizan normalmente en ingeniería se obtienen resultados satisfactorios considerando las sustancias que intervienen como sustancias compresibles simples.

Las sustancias compresibles simples, pueden presentarse bajo distintas formas. En la forma gaseosa, las moléculas se encuentran muy separadas unas de otras y se mueven libremente por todo el volumen del recipiente que las contiene, chocando continuamente entre sí. En esta forma, la energía asociada a las fuerzas intermoleculares es muy pequeña.

En la forma líquida, las moléculas se encuentran mucho más cerca unas de otras, aunque conservan todavía una gran libertad de movimientos. La

densidad de las sustancias líquidas es mucho mayor que la de los gases y para romper los fuertes enlaces intermoleculares, debe comunicarse al líquido una cantidad considerable de energía.

En la forma sólida, las moléculas se ven forzadas a ocupar en la red cristalina posiciones definidas, de tal modo que las moléculas contiguas a otras son siempre las mismas. La fusión de los sólidos lleva consigo la adición de la energía suficiente para vencer las fuerzas que mantienen unidas entre sí a las moléculas.

Algunos estados de equilibrio implican la coexistencia de más de una forma. Estas formas distintas se denominan fases y el conjunto formado por todas ellas recibe el nombre de mezcla multifase.

La representación gráfica de la relación funcional $P = P(T, \nu)$ requeriría la confección de un diagrama tridimensional, pero para operar cuantitativamente resulta más conveniente el empleo de sus proyecciones sobre un plano, las cuales presentan una forma similar a la de la Figura 1. Sin embargo, resulta muy útil realizar un estudio cualitativo de una superficie $P-\nu-T$ tridimensional, tal como la representada en la Figura 4. En el diagrama tridimensional $P-\nu-T$, la ecuación de estado $P = P(T, \nu)$ viene representada por una superficie, cuya proyección sobre el plano determinado por los eje T y ν es el diagrama de la Figura 2, obteniéndose las isobaras por intersección de planos horizontales con la superficie $P-\nu-T$

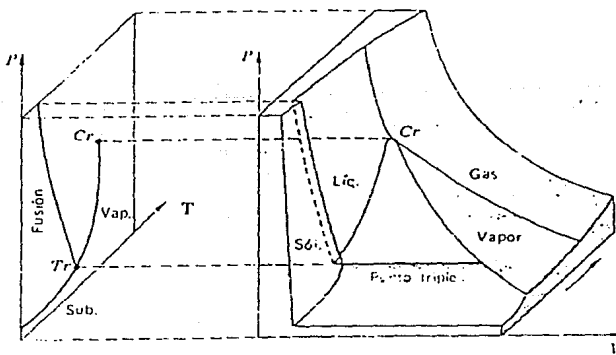


Figura 4. Diagrama tridimensional P-V-T.

Los estados en que inicia y termina un cambio de fase reciben el nombre de estados de saturación. Los valores más elevados de la presión y la temperatura, bajo los cuales pueden coexistir dos fases distintas, líquida y gaseosa, determinan el punto crítico.

De los tres estados de agregación, sólo el estado gaseoso permite una descripción cuantitativa relativamente sencilla. Pero sólo se limitará esta descripción a las relaciones entre propiedades tales como masa, presión, volumen y temperatura. Se supondrá que el sistema está en equilibrio de modo que los valores de las propiedades no cambian con el tiempo, en tanto no se alteren los factores externos que actúan sobre él.

PROPIEDADES DE UN GAS IDEAL

Si se asignan valores arbitrarios a dos cualesquiera de las tres variables P , V y T , el valor de la tercera variable puede calcularse a partir de la ley del gas ideal. Por lo tanto, para cualquier par de variables independientes; la variable restante es dependiente. El hecho de que el estado de un gas esté completamente descrito si los valores de dos variables intensivas están especificados, permite una representación geométrica clara de los estados de un sistema⁵.

En la Figura 5 se han escogido P y V como variables independientes. Cualquier punto, por ejemplo el A , determina un par de coordenadas P y V ; éste es suficiente para describir el estado del sistema. Por tanto, cada punto

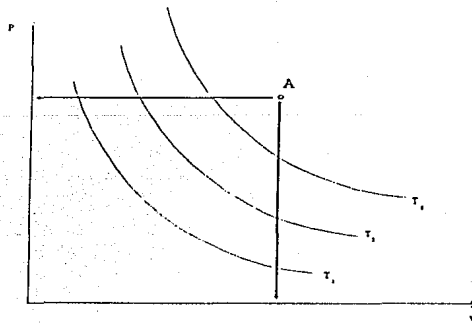


Figura 5. Isotermas de un gas ideal, $T_1 < T_2 < T_3$.

del cuadrante P-V describe un estado diferente del gas. Más aún, cada estado del gas está representado por algún punto en el diagrama P-V.

A menudo es útil escoger todos los puntos que corresponden a cierta restricción en el estado del gas como, por ejemplo, los puntos con la misma temperatura. A estas curvas se les llama isotermas.

Las isotermas del gas ideal son hipérbolas rectangulares determinadas por la relación:

$$P = \frac{RT}{V} \quad , \quad (1)$$

donde T tiene diferente valor para cada curva.

En la Figura 6 cada punto corresponde a un conjunto de valores para las coordenadas V contra T; cada punto representa un estado particular del gas, los puntos correspondientes a la misma presión están representados en las líneas llamadas isobaras. Las isobaras de un gas ideal están representadas por la ecuación :

$$V = \left(\frac{R}{P} \right) T \quad , \quad (2)$$

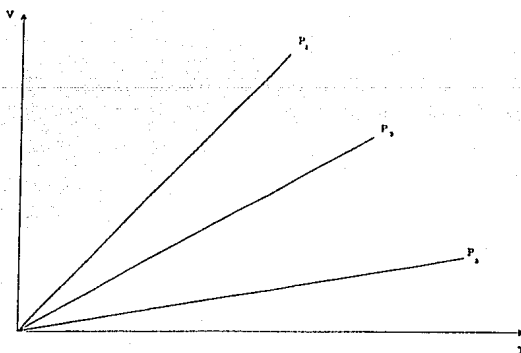


Figura 6. Isobaras de un gas ideal, $P_1 < P_2 < P_3$.

donde la presión toma diferentes valores constantes para cada línea.

Para la Figura 7 cada punto, como en las otras gráficas, representa un estado del gas, ya que determina valores de presión y temperatura. Las líneas de volumen molar constante, isométricas, están descritas por la ecuación :

$$P = \left(\frac{R}{V} \right) T \quad (3)$$

donde a V se le asignan diferentes valores constantes.

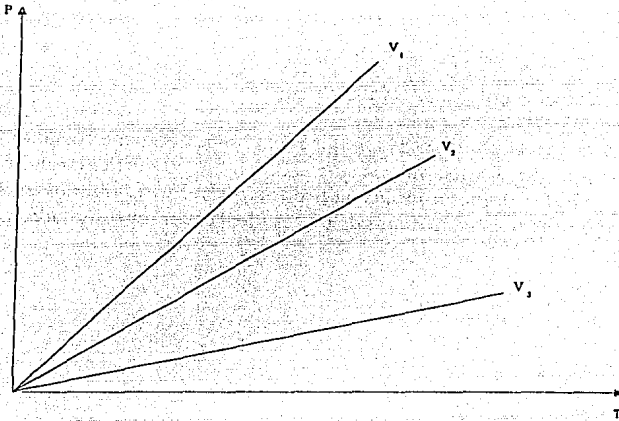


Figura 7. Isométricas de un gas ideal, $V_1 < V_2 < V_3$.

La gran utilidad de estos diagramas se deriva del hecho de que todos los estados: gaseoso, líquido y sólido, de una sustancia pura pueden ser representados sobre el mismo diagrama.

Analizando las tres gráficas anteriores y las tres ecuaciones anteriores. Se llega a las siguientes conclusiones. Por ejemplo, si la Figura 6 y la ecuación 2 establecen que el volumen de un gas ideal a presión constante es cero a $T = 0^{\circ}\text{K}$. Análogamente, la Figura 5 y la ecuación 1 indican que el volumen

de un gas ideal mantenido a temperatura constante tiende a cero cuando la presión se hace infinitamente grande.

Estas predicciones no corresponden al comportamiento verdadero de los gases reales a temperaturas bajas y presiones altas. En la medida en que se enfría un gas real bajo presión constante, se observa una disminución de su volumen, dado que el gas se licúa a una temperatura definida; una vez licuado no se observa mucha disminución en su volumen al disminuir la temperatura. Análogamente, la compresión isotérmica de un gas real puede producir licuefacción y después un aumento posterior de la presión produce un cambio insignificante en el volumen. De lo anterior resultan claras las razones para referirse a la relación $PV = RT$ como la ley de los gases ideales. Por lo tanto, no es extraño que la ley del gas ideal falle al predecir el comportamiento de un gas real a temperaturas bajas y presiones altas. Los experimentos demuestran que el comportamiento de los gases reales se aproxima al del gas ideal cuando la presión se aproxima a cero. Una anotación general para poder emplear razonablemente la ley del gas ideal para predecir las propiedades de los gases reales, en la práctica, es la siguiente :

Si sólo se requiere una primera aproximación se puede aplicar la ley ideal sin titubeos. En muchos casos, esta aproximación es bastante buena, quizás dentro de un límite del 5%. Para una regla de tan amplio alcance, la ley de los gases ideales es sorprendentemente precisa en muchas situaciones prácticas.

La ley de los gases ideales es tanto más precisa cuanto más alta esté la temperatura con relación a la temperatura crítica de la sustancia y cuanto más baja esté la presión en relación con la presión crítica de la sustancia. En trabajos de precisión no se usa nunca la ley de los gases ideales.

Las consideraciones del comportamiento de un gas hipotético en el que no existe ninguna fuerza molecular, y de un gas real en el límite conforme $P \rightarrow 0$, llevan a la definición de un gas ideal como aquel que satisface las siguientes condiciones ¹:

1. La ecuación de estado es :

$$PV = RT$$

2. La energía interna es independiente de P y V , y función exclusiva de la temperatura.

No hay ningún gas que se conforme de modo exacto a estas condiciones; sin embargo, el concepto de gas ideal es útil, ya que permite llegar a ecuaciones simples que con frecuencia se aplican para lograr buenas aproximaciones de gases reales. En muchos cálculos de ingeniería, la mayoría de los gases a presiones que ascienden a unas cuantas atmósferas pueden tomarse como ideales.

ECUACION DE VAN DER WAALS.

Con objeto de desarrollar una ecuación de estado que se ajustara mejor al comportamiento de los gases reales, Van der Waals en 1873 modificó la ecuación de estado de los gases ideales tomando en cuenta que las moléculas de un gas real ejercen fuerzas de atracción y repulsión entre ellas ².

Van der Waals consideró una molécula en el interior de un gas la cual está rodeada por otras moléculas distribuidas uniformemente en todas direcciones y por consiguiente no ejercerán ninguna fuerza atractiva resultante sobre la molécula considerada.

Debido a que estas moléculas están en movimiento constante, a medida que la molécula que se ha considerado se aproxima a las paredes del recipiente, la distribución de las moléculas variará pasando a una distribución en la que las moléculas del gas estén presentes solamente en un lado de la molécula considerada. Ejerciendo de esta forma una fuerza que tenderá a impulsar la molécula hacia el interior.

Por lo tanto, en el momento en que la molécula se acerca a la pared del recipiente y va a chocar contra ésta constituyendo así a la presión gaseosa total, las moléculas de la masa gaseosa ejercen una fuerza que tiene el efecto de alejar a la molécula de la pared. Por lo tanto la presión real medida, será menor que la ideal postulada por la teoría cinética simple que no considera este efecto, por lo que la presión ideal será:

$$P_{ideal} = P_{real} + P_a \quad (4)$$

donde :

$$P_a = \text{Factor de corrección} \quad (5)$$

El término P_a es una medida de las fuerzas de atracción de las moléculas.

La fuerza ejercida sobre una molécula a punto de chocar contra la pared del recipiente es proporcional a la densidad del gas ($1/V$) y el número de moléculas que chocan contra la pared en un instante es también proporcional a la densidad del gas, por lo tanto P_a será proporcional a $(\frac{1}{V})^2$ entonces:

$$P_{\text{real}} + P_a = P_{\text{real}} + \frac{a}{V^2} \quad , \quad (6)$$

donde a es la constante de proporcionalidad. El término $\frac{a}{V^2}$ es una medida de la fuerza atractiva de las moléculas y se le conoce como "presión de cohesión o presión interna".

En la teoría de los gases ideales se consideró que el volumen ocupado por las moléculas era despreciable, pero en gases reales, ésta consideración lleva a errores muy grandes por lo cual Van der Waals lo considera en su ecuación. Al volumen V del gas de Van der Waals le restó un factor b conocido como el volumen el cual es igual a cuatro veces el volumen real de la molécula y es un parámetro de repulsión, y a es un parámetro de atracción. Por lo tanto el volumen corregido será:

$$V_{\text{corregido}} = V_{\text{medido}} - b \quad (7)$$

Si estas correcciones se aplican a las ecuaciones de estado para gases ideales se tiene que para una molécula de gas:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (8)$$

Esta es la llamada ecuación de Van der Waals para gases reales. Esta ecuación representa mejor el comportamiento de un gas real que el obtenido a partir de la ecuación de gases ideales.

CALCULO DE LOS FACTORES a Y b DE LA ECUACION DE VAN DER WAALS.

La figura 8 es una gráfica de P contra V a temperatura constante para gases reales a partir de datos experimentales en la cual puede observarse que;

El punto A de la gráfica, es el punto crítico que está caracterizado por el hecho de que el gas pasa subitamente a su estado líquido cuando su presión y su temperatura son las del punto crítico. Este punto se caracteriza también porque además tanto las propiedades del gas como del líquido son idénticas, ahí la pendiente es cero y presenta una inflexión, por lo tanto, la primera y la segunda derivadas son iguales a cero ¹:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$$

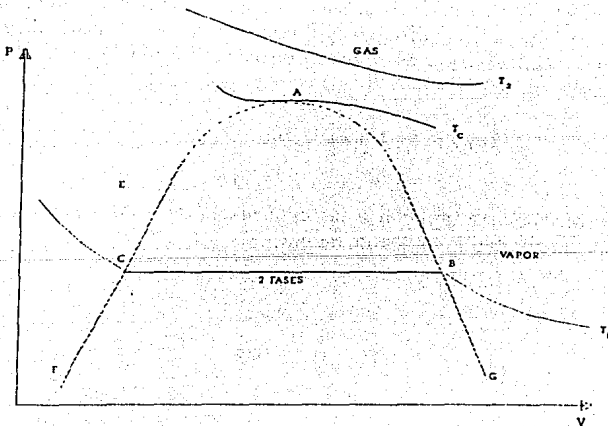


Figura 8. Diagrama de fases , P vs V

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (9)$$

Para estas condiciones tenemos que la ecuación de Van der Waals toma la forma siguiente:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RTc}{(Vc-b)^2} + \frac{2a}{Vc^3} = 0 \quad (10)$$

y,

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RTc}{(Vc-b)^3} - \frac{6a}{Vc^4} = 0 \quad (11)$$

Como la ecuación (8) describe todos los puntos de la curva, también describe el punto crítico, por lo tanto se tienen tres ecuaciones disponibles para calcular las constantes "a" y "b". Como P_c , V_c y T_c son conocidas, cualquier par de ecuaciones sirve para hallar las constantes.

Si las ecuaciones (8) y (10) son seleccionadas se tendrá una ecuación para la isoterma crítica que pasa por el punto crítico con pendiente igual a cero, pero con valor positivo de:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T$$

Para valores ordinarios de P_c , V_c y T_c . Utilizando las ecuaciones (8) y (11) la isoterma crítica pasa por el punto crítico con una pendiente positiva y un mínimo a un volumen pequeño y un máximo a un volumen ligeramente más alto del volumen crítico.

Si las ecuaciones (10) y (11) son seleccionadas, la isoterma crítica tiene valores de cero para $(\partial P/\partial V)_T$ y para $(\partial^2 P/\partial V^2)_T$, pero pasa muy abajo

del punto crítico para valores ordinarios de P_c , V_c y T_c , pero como en la ecuación aparece P_c , la solución de "a" y "b" en términos de T_c y V_c será:

$$a = \frac{9RT_c V_c}{8} \quad (12)$$

$$b = \frac{V_c}{3} \quad (13)$$

Sustituyendo en las ecuaciones (12) y (13) se obtiene:

$$V_c = \frac{3RT_c}{8P_c} \quad \text{y} \quad Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = 0.375 \quad (14)$$

Si a partir de la ecuación (14) se toman cualquier par de cantidades independientes de P_c , V_c y T_c se pueden calcular diferentes valores de a y b :

$$\begin{aligned} a(V_c, T_c) &= \frac{9RT_c V_c}{8} \\ a(P_c, T_c) &= \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} \\ a(P_c, V_c) &= 3P_c V_c^2 \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} b(V_c) &= \frac{V_c}{3} \\ b(P_c, T_c) &= \frac{RT_c}{8P_c} \end{aligned} \quad (16)$$

Usando estos valores se obtienen tres ecuaciones de estado diferentes:

$$P(V_c, T_c) = \frac{RT}{V_c(V-b)} - \frac{a(V_c T_c)}{V^2} = \frac{RT}{V - \frac{V_c}{3}} - \frac{9 T_c V_c}{8 V^2}$$

$$P(P_c, V_c) = \frac{RT}{V_c(V-b)} - \frac{a(V_c P_c)}{V^2} = \frac{RT}{V - \frac{V_c}{3}} - \frac{3 P_c V_c^2}{V^2}$$

$$P(P_c, T_c) = \frac{RT}{V-b(P_c T_c)} - \frac{a(P_c T_c)}{V^2} = \frac{RT}{V - \frac{RT_c}{8 P_c}} - \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c V^2} \quad (17)$$

Estas tres ecuaciones son completamente válidas basadas en el desarrollo de Van der Waals.

Al graficar la isoterma crítica de cada una de estas ecuaciones contra datos experimentales, se observa la figura 9:

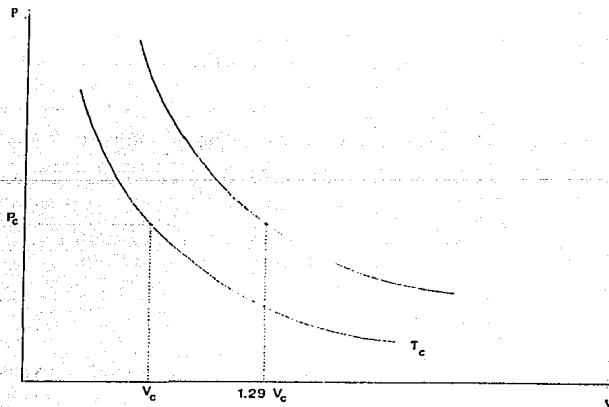


Figura 9. Isotherma crítica

GAS REAL

El gas real, es aquel cuyo volumen se reduce a la mitad de su volumen original, cuando la presión es menor de dos veces la presión inicial; es decir, el gas real es más compresible que el gas ideal, debido a que los gases reales presentan dos tendencias:

1. Se apartan entre sí por su constante movimiento cinético; y
2. Se atraen por fuerzas eléctricas existentes entre las moléculas.

A presiones bajas las moléculas están distantes, las fuerzas atractivas son insignificantes y, como en el caso anterior, el gas se comporta como un gas ideal.

En cambio a presiones muy altas (por ejemplo, mayores de 5000 psia), los gases pasan de un estado supercompresible a uno en que la compresión es más difícil que si se tratara de gases ideales (a veces se encuentran en estado líquido).

Al valor numérico, que representa una medida de la desviación del comportamiento ideal del gas, se le denomina factor de desviación, de supercompresibilidad, o de compresibilidad y su símbolo es Z . Este factor adimensional varía por lo general entre 0.4 y 1.2; el valor uno representa el comportamiento ideal. Por lo que introduciendo Z en términos del volumen real y el volumen ideal ($Z = V_r/V_i$) en la ecuación de gas ideal se tiene que la ecuación de estado para los gases reales en función del número de moles es:

$$PV = ZnRT$$

MEZCLAS DE GASES IDEALES

En un sistema de gases ideales, la temperatura T se aplica a todos los gases en el sistema que ocupa un volumen V a una presión P . Las presiones parciales están dadas por la cantidad y_iP , donde y_i representa la fracción mol del gas. Se pueden obtener las otras propiedades termodinámicas de los gases individuales y de la mezcla al aplicar la Ley de Gibbs-Dalton, que es una generalización de la Regla de Dalton de las presiones parciales, la que afirma en una mezcla de gases ideales cada componente de la mezcla actúa como si

estuviera sólo en el sistema con volumen V y temperatura T de la mezcla. En consecuencia, todas las propiedades extensivas de la mezcla de multi-componentes se encuentran sumando las contribuciones que hace cada gas.

La entalpia de una mezcla de gases ideales será simplemente la suma de las entalpias de los componentes individuales. En términos molares,

$$\begin{aligned} H_m &= N_m h_m = H_1 + H_2 + H_3 + \dots + H_k \\ &= N_1 h_1 + N_2 h_2 + N_3 h_3 + \dots + N_k h_k \end{aligned}$$

en la que h_m es la entalpia molar específica de la mezcla.

La energía interna total de la mezcla, U_m esta dada por:

$$U_m = \sum_{i=1}^k U_i$$

Una manera de expresar la energía interna total de cada componente es $N_i U_i$, donde U_i es la energía interna específica molar, es decir:

$$U_m = N_m U_m = \sum_{i=1}^k N_i U_i$$

Los cambios de energía interna y entalpia de un gas ideal pueden también calcularse a partir de los valores de calor específico. Dado que

$$\Delta U_i = C_{v,i} \Delta T \quad \text{y} \quad \Delta h_i = C_{p,i} \Delta T$$

donde generalmente $C_{v,i}$ y $C_{p,i}$ se consideran constantes o bien, se calculan considerando la media aritmética en el intervalo de temperatura dado⁶.

MEZCLAS DE GASES REALES

Las Leyes de Dalton y de Amagat son equivalentes y se cumplen igualmente bien con gases cuya conducta se aproxima a la ideal; es decir, cuando no se hallan próximos a las temperaturas de condensación o sometidos a presiones demasiado elevadas. Para gases reales exhiben atracciones intermoleculares que no son generales sino específicas de la composición y naturaleza de las sustancias. Pero en general la Ley de Amagat de los

volúmenes parciales es más válida que la Ley de Dalton de las presiones parciales a presiones elevadas y temperaturas bajas.

De la Ley de Gases Reales, $V = (Z_i n_i RT)/P$ y de acuerdo a la Ley de Amagat, el volumen total es:

$$V_i = \frac{Z_1 n_1 RT}{P} + \frac{Z_2 n_2 RT}{P} + \dots = \frac{RT}{P} \sum_{i=1}^k Z_i n_i$$

la densidad de una mezcla de gases reales puede ser calculada de la ecuación de estado para gases reales en función del número de moles, n , esto es:

$$PV_i = n_i Z_i RT ,$$

donde; V_i , n y Z_i son el volumen, número de moles y el factor de desviación totales respectivamente de la mezcla; P y T son la presión y la temperatura de la mezcla respectivamente; y R es la constante universal de los gases.

De la de definición de densidad, se tiene que la densidad de una mezcla cualquiera de gases reales, es:

$$\rho = \frac{m_i}{V_i} = \frac{PM}{Z_i RT} ,$$

donde; m_i y M , es la masa total y la masa Molecular media de la mezcla respectivamente.

B) REGLA DE FASES DE GIBBS

Todos los cambios existentes en la naturaleza se deben a la tendencia de los sistemas por alcanzar una condición de máxima estabilidad de equilibrio ante la acción de cualquier variable externa a los mismos.

En 1876 Gibbs estableció por primera vez que hay una relación fija entre el número de grados de libertad, de componentes y fases presentes en un sistema. Esta relación es conocida como regla de fases, en donde se especifica que en un sistema en equilibrio, el número de fases F , el número de com-

ponentes N y el número de grados de libertad o variancia G se relacionan por la forma:

$$F + G = N + 2,$$

en donde con el nombre de variancia o grados de libertad se utiliza para definir el número mínimo de variables independientes (tales como presión, temperatura, concentración) que debe especificarse a fin de definir las variables (o propiedades) restantes del sistema. Para especificar sin ambigüedad una propiedad en un sistema o solución es necesario establecer la temperatura, para la presión y la composición que corresponde al valor único de esa propiedad.

Lo anterior queda descrito en el principio de repetibilidad de los estados que enuncia que una vez que se hallan evaluado los valores de las variables independientes de un sistema con respecto a una dependiente (una propiedad), el estado de la misma queda determinado y sólo bastará, fijadas las variables independientes, un valor para repetir asimismo el valor correspondiente de la propiedad en cuestión ⁷.

ENERGIA LIBRE DE GIBBS

La energía molar de Gibbs de una mezcla homogénea de n_c componentes a una presión y una temperatura ⁸. Se representa por:

$$G = RT \sum_{i=1}^{n_c} Y_i \ln f_i + \bar{G}(T, P)$$

donde :

G = energía molar libre de Gibbs.

R = Constante de los gases.

Y_i = fracción molar del componente i

f_i = fugacidad del componente i

\bar{G} = energía molar de Gibbs de la mezcla en el estado de gas ideal.

Las fugacidades f_i se pueden obtener por una ecuación de estado usando las siguientes integraciones:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_k} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z$$

$$\phi_i = \frac{f_i}{Y_i P}$$

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

donde :

ϕ_i = coeficiente de fugacidad del componente i

Z = factor de compresibilidad

N_i = moles del componente i .

Generalmente es conveniente trabajar con el dimensionamiento de la energía libre de Gibbs definida como:

$$G^* = \frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^{n_c} Y_i \ln f_i + G^*$$

Tabla 1.2 Diferentes formas de la ecuación de Van Der Waals

Forma estándar de la ecuación:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

$$z = \frac{pV}{RT} = \frac{V}{(V-b)} - \frac{a}{RTV}$$

En forma polinomial:

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

$$z^3 - \left(\frac{bp}{RT} + 1\right)z^2 + \frac{ap}{(RT)^2} - \frac{abp^2}{(RT)^3} = 0$$

En forma Virial:

$$z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{v} + \left(\frac{b}{v}\right)^2 + \left(\frac{b}{v}\right)^3 + \dots$$

En forma reducida:

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right)(3v_r - 1) = 8T_r$$

Los parámetros en términos de propiedades críticas:

$$a = 3p_c v_c^2 = \frac{27R^2 T_c^2}{64p_c}$$

$$b = \frac{v_c}{3} = \frac{RT_c}{8p_c}$$

$$R = \frac{8p_c v_c}{3T_c}$$

$$z_c = 0.375$$

No

Exista

Pagina

CAPITULO II

APLICACIONES DE UNA ECUACION DE ESTADO

1. EXPERIMENTOS SIMULADOS CON UNA ECUACION DE ESTADO

Expansión a composición constante. (Separación "flash")

El procedimiento para esta prueba incluye la expansión de un fluido del yacimiento en una serie de decrementos de presión, a partir de la presión inicial del yacimiento y hasta una presión en la cual las fases presentes no rebasen la capacidad de la celda de equilibrio, manteniendo temperatura constante⁷. El equilibrio para cada nivel de presión se obtiene agitando la celda en cada intervalo de presión cuando ya existen dos fases⁹. El procedimiento de laboratorio se ilustra esquemáticamente en la siguiente figura:

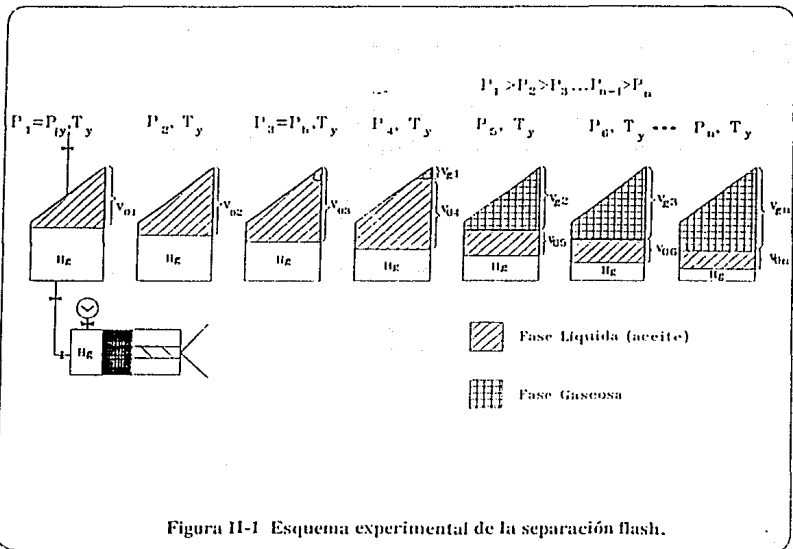


Figura II-1 Esquema experimental de la separación flash.

La información obtenida de este experimento es:

- Presión de saturación.
- Compresibilidad del aceite a presiones mayores que la presión de saturación.
- Factor de compresibilidad del gas liberado (caso de aceite).
- El factor de compresibilidad del gas (caso de gas y condensado).
- Densidad del fluido saturado.

Los datos obtenidos por el procedimiento anterior se representan con una gráfica del volumen del líquido y del gas como una función de la presión del yacimiento. Los valores graficados son volúmenes relativos usando como volumen de referencia el correspondiente a la presión de saturación. El comportamiento presión-volumen se muestra en la Figura II-2

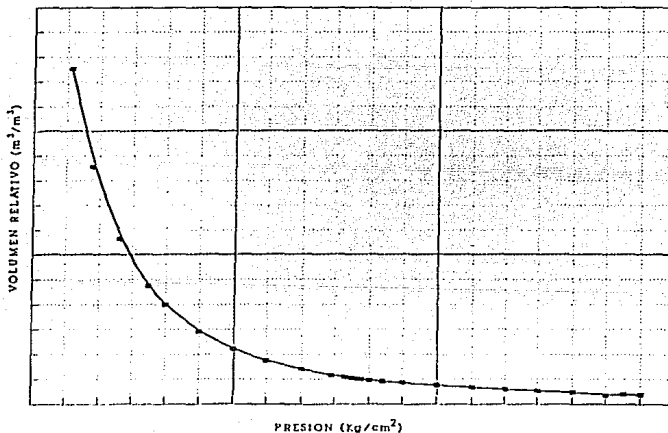


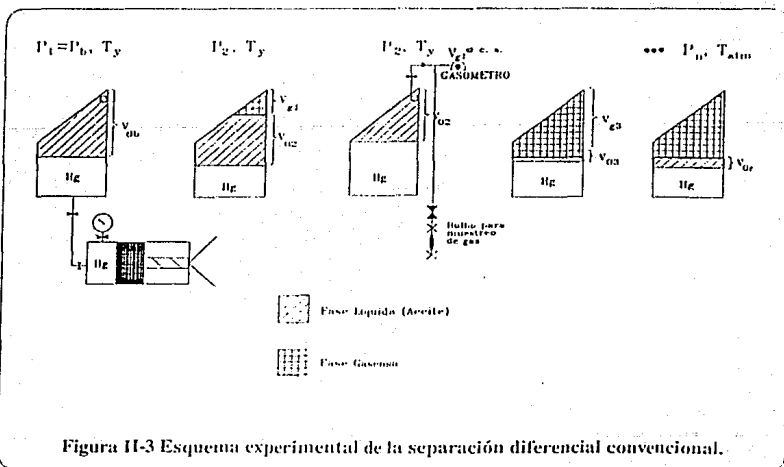
Figura II-2 Relación presión-volumen obtenida en la separación flash.

Liberación Diferencial (Separación diferencial convencional)

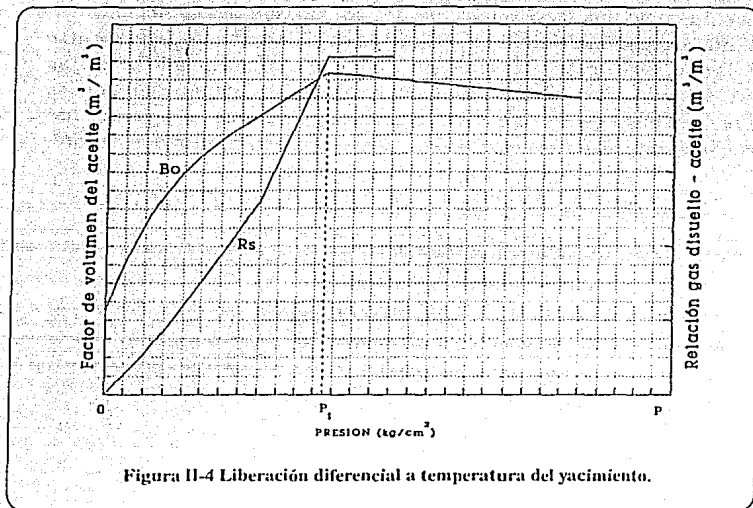
La liberación diferencial es simulada en el laboratorio a la temperatura del yacimiento como una secuencia de pasos de liberación flash, iniciando a la presión de saturación del fluido. Después de cada decremento de presión se mide el volumen de gas y aceite; el gas en equilibrio con el líquido se extrae de la celda hasta dejar solo una cantidad infinitesimal. El procedimiento se muestra en la Figura II-3, la gravedad específica y el volumen del gas que fué extraído al final de cada decremento de presión, se determinan a la presión atmosférica y 20 °C. Además, la viscosidad del líquido puede ser medida a condiciones de yacimiento usando un viscosímetro de canica rodante¹⁰.

La información obtenida es la siguiente:

- Factor de volumen del aceite (B_o).
- Factor de volumen del gas liberado (B_g).
- Factor de volumen de la fase mixta (B_t).
- Relación gas disuelto-aceite (R_s).
- Densidad del aceite (ρ_o).
- Densidad relativa del gas liberado (γ_g).
- Densidad API del aceite residual.
- Viscosidad del aceite a P_y y T_y .



Ejemplo del comportamiento típico del factor de volumen del aceite y de la relación gas disuelto-aceite se muestran en la Figura II-4.



Agotamiento a volumen constante.

Es similar a la separación flash en el que se incluyen pequeñas reducciones de presión en la celda. Sin embargo, esta prueba inicia en la presión de saturación del fluido y prosigue cinco o seis decrementos de presión en los que para cada nivel se libera parte del gas hasta tener el volumen inicial en la celda¹¹. El procedimiento del laboratorio se ilustra esquemáticamente en las Figuras II-5. El comportamiento típico de la fase líquida durante el agotamiento a volumen constante, para un aceite volátil y un gas con condensación retrograda, se muestra en la Figura II-6.

La información que se obtiene es la siguiente:

- Presión de saturación (ya sea, presión de burbujeo o presión de rocío)
- Compresibilidad del gas liberado a cada decremento.
- Saturación del líquido como una fracción del volumen de la celda.

- Composibilidad del gas liberada pura cada decremento.
- Viscosidad del líquido y del vapor, el líquido que generalmente se mide en experimentos paralelos y el gas que se calcula por lo general por la composición del gas.

Este tipo de prueba es menos usual que el de composición constante o el de liberación diferencial que son efectuados para casi todas las muestras del fluido. Sim embargo, si el estudio composicional es efectuado, los datos para este tipo de experimentos son importantes en la caracterización de:

- El factor de compresibilidad del gas liberado y su variación con la composición.
- Las condiciones de equilibrio mediante la reproducción de la composición del gas liberado de la celda.
- La compresibilidad de la fase líquida.

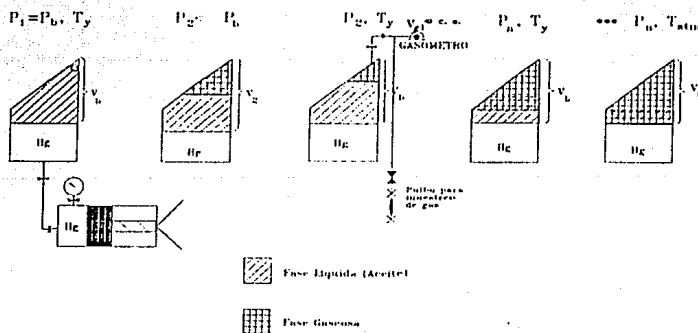


Figura II-5 Esquema experimental del agotamiento a volumen constante.

Pruebas de separación.

El cálculo de separación es similar a la prueba de liberación diferencial, a diferencia de que la temperatura en la celda es variable (generalmente en decremento) de un paso de presión a otro. Normalmente se utilizan 2 ó 3 etapas de presión. Figura II-7.

Los datos obtenidos en esta prueba incluyen:

- El gas liberado desde el yacimiento hasta las condiciones de separación en superficie y desde el sep. hasta las condiciones de tanque. (RGA)
- El encogimiento del aceite del yacimiento a condiones superficiales como resultado de la liberación del gas (B_0)
- La densidad del aceite residual y gravedad del gas liberado ($^{\circ}\text{API}$)

La contribución principal de una prueba de separador esta en ayudar al personal de operación a definir las condiciones de separación superficiales

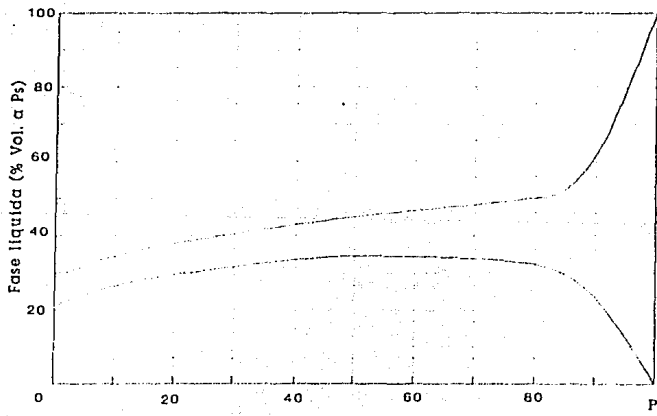


Figura II-6 Variación de la fase líquida con la presión.

las cuales maximizan la producción de aceite en el tanque en relación a la extracción del yacimiento.

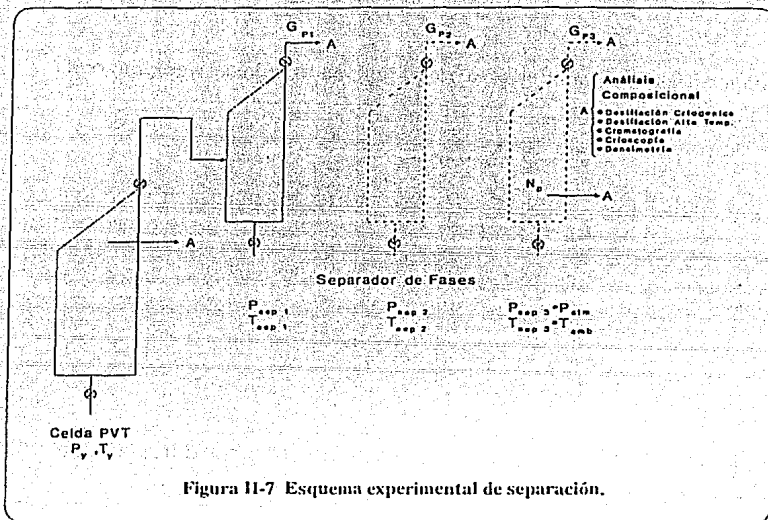


Figura H-7 Esquema experimental de separación.

2. ECUACION DE ESTADO SELECCIONADA

Una ecuación de estado cúbica toma la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{aT}{V^2 + Vb(1+C) - Cb^2} \quad (2.1)$$

Cuando $C = 1$, la ecuación corresponde a la de Peng-Robinson¹², donde a y b se expresan en términos de las propiedades críticas y del factor acéntrico de los componentes puros.

Si $Z = PV/RT$, la ecuación anterior puede escribirse como:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0$$

donde:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad Y \quad B = \frac{bP}{RT}$$

Para mezclas, los parámetros a y b se definen usando las siguiente regla de mezclado.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

donde:

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2}$$

Donde δ_{ij} es el coeficiente de interacción binaria determinado empíricamente.

En el punto crítico, el factor de compresibilidad tiene tres raíces reales e idénticas¹³

$$(Z - Z_c)^3 = 0$$

Resolviendo la ecuación (2.1) en el punto crítico se tiene:

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

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

$$Z_c = 0.307$$

Para temperaturas diferentes a la crítica, se tiene:

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \alpha(T_r, \omega)$$

$$b(T) = 0.07780 \frac{R T_C}{P_C}$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left(1 + k(1 - T_r)\right)^2$$

El valor de K se obtiene de la siguiente correlación empírica:

$$K = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2$$

donde ω es el factor acéntrico de Pitzer¹².

La ecuación de estado puede ser usada para determinar propiedades termodinámicas como la fugacidad, energía libre de Gibbs, entalpía y entropía para mezclas, y para usarse directamente para determinar el equilibrio de fase¹⁴. El uso de una ecuación de estado para el cálculo del equilibrio de fase se resume a continuación:

Al equilibrio, el potencial químico para cada componente debe ser el mismo en todas las fases. Esta condición puede expresarse en términos de la fugacidad para sistemas líquido-vapor como¹⁵:

$$f_i^V = f_i^L$$

donde: f = fugacidad

V = vapor

L = líquido

La fugacidad se relaciona a la temperatura, presión y composición de una mezcla por:

$$F_i^V = \phi_i y_i P$$

$$F_i^L = \phi_i x_i P$$

donde ϕ_i es el coeficiente de fugacidad del componente i dado por:

$$\ln \phi_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P} - \ln Z$$

$$F = \int_V^{\infty} \left(\frac{P}{RT} - \frac{N}{V} \right) dV$$

Resultando como:

$$F_i = \ln \phi_i = F_8 b_i - F_7 - F_4$$

Con

$$F_8 = \frac{Z-1}{b}$$

$$F_7 = \ln(Z-B)$$

$$F_4 = F_3 - F_1$$

$$F_3 = F_2 \left(\frac{2S_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right)$$

$$F_2 = \frac{A}{B} \frac{1}{\delta_2 - \delta_1}$$

$$F_1 = \ln \left(\frac{Z + \delta_2 B}{Z + \delta_1 B} \right)$$

$$S_i \equiv a_i^{1/2} \sum_j X_j (1 - d_{ij}) a_j^{1/2}$$

3. SOLUCION DE LA ECUACION DE ESTADO SELECCIONADA

Selección de las raíces de compresibilidad e identificación de la fase líquido/vapor.

Una ecuación cúbica tiene 2 raíces reales. En cualquier caso se selecciona aquella que tiene la energía de Gibbs más baja. Si Z_A y Z_B son las raíces

reales de la energía libre G_A y G_B , respectivamente ⁸. Puesto que la energía libre $G = \sum_i X_i \ln f_i$,

$$G_A - G_B = \ln \left(\frac{Z_B - B}{Z_A - B} \right) + \frac{1}{\delta_2 - \delta_1} \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z_B + \delta_2 B}{Z_A + \delta_2 B} \frac{Z_A + \delta_1 B}{Z_B + \delta_1 B} \right) - (Z_B - Z_A)$$

En el caso donde la ecuación da sólo una raíz real, el nombre de la fase sea líquido o vapor es irrelevante. Para propósitos de identificación, se usa el criterio de Gosset ¹⁶. El fluido se designa como líquido cuando,

$$\frac{A}{B} > \left(\frac{\Omega_a}{\Omega_b} \right) B$$

y

$$Z < \left(\frac{Z_C}{\Omega_b} \right)$$

En caso contrario se designa como vapor. Para fluidos multifásicos, las fases se identifican de acuerdo a sus densidades másicas; la fase con densidad más baja es arbitrariamente denotada como vapor.

Sí $G_A - G_B > 0$, se seleccionará Z_B y viceversa. Para fluidos en una sólo fase, sí con el esquema anterior se selecciona la mayor de las raíces, el fluido se encuentra en fase vapor. De igual forma, sí la menor de las raíces seleccionada es positiva, el fluido se encuentra en fase líquida.

Derivadas de la ecuación de estado.

Evaluando las derivadas, las variables primarias son la presión P , la temperatura T , y el número de moles n . Las derivadas se obtienen por una serie de la regla de la cadena.

Derivadas de los parámetros de la ecuación de estado.

$$\frac{\partial S_i}{\partial T} = -\frac{1}{2T} \left[\tau_i \frac{S_i}{\sqrt{\alpha_i}} + \sqrt{\alpha_i} \sum_k X_k (1 - d_{ik}) \sqrt{\alpha_{ck}} \tau_k \right]$$

$$n_T \frac{\partial S_i}{\partial n_j} = \sqrt{a_i a_j} (1 - d_{ij}) - S_i$$

$$\frac{\partial a}{\partial T} = \sum_k X_k \frac{\partial S_i}{\partial T}$$

$$n_T \frac{\partial a}{\partial n_j} = 2(S_j - a)$$

$$\frac{\partial A}{\partial P} = \frac{A}{P}$$

$$\frac{\partial A}{\partial T} = -2 \frac{A}{T} + \frac{P}{(RT)^2} \frac{\partial a}{\partial T}$$

$$n_T \frac{\partial A}{\partial n_j} = \frac{2P}{(RT)^2} (S_j - a)$$

$$n_T \frac{\partial b}{\partial n_j} = b_j - b$$

$$\frac{\partial B}{\partial P} = \frac{B}{P}$$

$$\frac{\partial B}{\partial T} = -\frac{B}{T}$$

$$n_T \frac{\partial B}{\partial n_j} = \frac{P}{RT} (b_i - b) ,$$

donde:

$$\tau_i = k_i \sqrt{T/T_{ci}}$$

y

$$n_T = \sum_k n_k$$

Derivadas del factor Z

Sea $E \equiv E(A, B, Z)$

$$\frac{\partial Z}{\partial p} = - \left(\frac{\partial E}{\partial Z} \right)^{-1} \left(\frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial E}{\partial A} + \frac{\partial B}{\partial p} \frac{\partial E}{\partial B} \right)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = - \left(\frac{\partial E}{\partial Z} \right)^{-1} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \frac{\partial E}{\partial A} + \frac{\partial B}{\partial T} \frac{\partial E}{\partial B} \right)$$

$$n_{\Gamma} \frac{\partial Z}{\partial n_j} = - \left(\frac{\partial E}{\partial Z} \right)^{-1} \left(n_{\Gamma} \frac{\partial A}{\partial n_j} \frac{\partial E}{\partial A} + n_{\Gamma} \frac{\partial B}{\partial n_j} \frac{\partial E}{\partial B} \right),$$

donde:

$$\frac{\partial E}{\partial A} = Z - B$$

$$\frac{\partial E}{\partial B} = Z^2 c - Z [2B(1 + 2c) + c + 1] - [A - cB(3B + c)]$$

$$\frac{\partial E}{\partial Z} = 3Z^2 - 2Z(1 - cB) + [A - B(1 + c) - B^2(1 + 2c)]$$

Derivadas del coeficiente de fugacidad

Sea $F_i \equiv F(S_i, a, b, A, B, Z)$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial p} &= \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial F_i}{\partial A} + \frac{\partial B}{\partial p} \frac{\partial F_i}{\partial B} + \frac{\partial Z}{\partial p} \frac{\partial F_i}{\partial Z} \\ \frac{\partial \ln \phi_i}{\partial T} &= \frac{\partial S_i}{\partial T} \frac{\partial F_i}{\partial S_i} + \frac{\partial a}{\partial T} \frac{\partial F_i}{\partial a} + \frac{\partial A}{\partial T} \frac{\partial F_i}{\partial A} + \frac{\partial B}{\partial T} \frac{\partial F_i}{\partial B} + \frac{\partial Z}{\partial T} \frac{\partial F_i}{\partial Z} \\ n_T \frac{\partial \ln \phi_i}{\partial n_j} &= n_T \frac{\partial S_i}{\partial n_j} \frac{\partial F_i}{\partial S_i} + n_T \frac{\partial a}{\partial n_j} \frac{\partial F_i}{\partial a} + n_T \frac{\partial b}{\partial n_j} \frac{\partial F_i}{\partial b} + \\ &+ n_T \frac{\partial A}{\partial n_j} \frac{\partial F_i}{\partial A} + n_T \frac{\partial B}{\partial n_j} \frac{\partial F_i}{\partial B} + n_T \frac{\partial Z}{\partial n_j} \frac{\partial F_i}{\partial Z}\end{aligned}$$

donde:

$$\frac{\partial F_i}{\partial Z} = \frac{b_i}{b} - \frac{1}{Z-B} - F_3 \left(\frac{1}{Z + \delta_2 B} - \frac{1}{Z + \delta_1 B} \right)$$

Propiedades residuales

La entalpia en exceso, H^E , de un fluido que sigue la ecuación de estado de Peng-Robinson, se expresa de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}H^E &\equiv H - H^* \\ &= P_V - RT + \frac{T(\partial a / \partial T) - a}{(\delta_2 - \delta_1)} \ln \left(\frac{v + \delta_2 b}{v + \delta_1 b} \right)\end{aligned}$$

Y la capacidad calorífica en exceso,

$$C_p^E \equiv \left(\frac{\partial H^E}{\partial T} \right)_p,$$

donde H es la entalpia del sistema y H^* es la entalpia a condiciones de gas ideal, calculada de:

$$H^* = \sum_i x_i H_i^*$$

H_i^* es una función solamente de la temperatura y no puede ser derivada de la ecuación de estado por lo que debe ser introducida por el usuario.

En la práctica, las variables de mayor importancia son la diferencia de entalpías y no las entalpías absolutas. Así, el punto de referencia para H puede cambiarse arbitrariamente.

Prueba de estabilidad de fases

El criterio de plano tangente del análisis de estabilidad de una fase con composición X resulta de la solución de las siguientes ecuaciones¹⁷.

$$D_i \equiv \ln K_{ip} + \ln \phi_i(U) - \ln \phi_i(X) = 0$$

Donde

$$K_{ip} = \frac{\bar{u}_i}{x_i} \quad Y \quad \bar{u}_i = \frac{u_i}{\sum_k u_k}$$

Para las variables primarias U , la fase será estable sí:

$$\sum_i u_i < 1$$

y viceversa. Si la fase es inestable, la relación de equilibrio k_{ip} es un buen indicador para iniciar el cálculo de equilibrio.

Cálculo flash para dos fases

El cálculo flash para dos fases requiere la solución de las ecuaciones de equilibrio y balance de materia:

Ecuación de equilibrio:

$$G_i \equiv \ln k_i - \ln \phi_i(X^L) + \ln \phi_i(X^V) = 0 \quad i = 1, \dots, N_c$$

Ecuación de balance de materia:

$$G_{nc+1} \equiv \sum_k \frac{z_k (K_k - 1)}{1 + F_v (K_k - 1)} = 0$$

Donde:

$$K_i = \frac{x_i^v}{x_i^l}$$

z = Composición global del sistema.

F_v = Fracción molar de la fase vapor, y

$$x_i^l = \frac{z_i}{1 + F_v (K_i - 1)}$$

Cuando $0 < F_v < 1$, la composición se divide en dos sistemas en equilibrio. Cuando $F < 0$ la composición es estable a P y T especificadas, pero la adición de una fase con composición λ^v a la composición z daría como resultado una fase con composición λ^l en equilibrio con λ^v .

Para resolver la ecuación de equilibrio, la variable $\ln K_i$ se calcula con la ecuación de Wilson¹⁸:

$$\ln K_i = 5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) + \ln \frac{P_{ci}}{P}$$

Para resolver la ecuación de balance de materia, se utiliza el método de Nghiem, Aziz y Li¹⁹ para detectar rápidamente una sola fase. Con,

$$f_o = \sum_k Z_k K_k$$

$$f_i = \sum_k \frac{Z_k}{K_k}$$

El sistema estará en fase líquida cuando $f_o < 1$ y estará en fase vapor cuando $f_i < 1$.

Cálculo de saturación

La condición de saturación de una mezcla X^L a una cierta presión y temperatura requiere que el plano tangente a la superficie de la energía libre de Gibbs en X^L sea también tangente a la superficie en algún otra composición X^v . La presión y temperatura son las de saturación y X^v es la composición en equilibrio²⁰.

$$G_i \equiv \ln K_i + \ln \phi_i^v - \ln \phi_i^L = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (2)$$

$$D \equiv \sum_i \left[\frac{x_i^v}{\sum_j x_j^v} [\ln K_i + \ln \phi_i^v - \ln \phi_i^L] \right] = 0 \quad (3)$$

Donde G es la ecuación de equilibrio y D es la distancia normalizada de la superficie de la energía libre de Gibbs al plano tangente x , evaluada a la composición y , donde:

$$\phi_i^v = \phi_i(X^v, p, T)$$

$$\phi_i^L = \phi_i(X^L, p, T)$$

$$K_i = \frac{x_i^v}{x_i^L}$$

Para calcular la presión o temperatura de saturación, las principales variables son $\ln K_i$ y $P(T)$. La ecuación de equilibrio N_c puede resolverse por el método de sustituciones sucesivas de Newton y para cada iteración de éste, se actualiza P a partir de la ecuación de la distancia D . Esto es similar al esquema general utilizado para resolver problemas flash de dos fases.

Inicialización y convergencia

Para los cálculos de prueba de estabilidad primero se generan los valores $K_i^{(0)}$ a una cierta presión y temperatura¹⁰. Estos valores de $K_i^{(0)}$ satisfacen la ecuación (2) a cierta presión y temperatura, y no necesariamente debe cerrar el límite de fases. Los siguientes valores de $y_i^{(0)}$ son definidos para valores iniciales de $K_i^{(0)}$:

$$\begin{aligned} y_{i1}^{(0)} &= K_{i1}^{(0)} x_i ; & K_{i1}^{(0)} &= K_i^{(0)} \\ y_{i2}^{(0)} &= K_{i2}^{(0)} x_i ; & K_{i2}^{(0)} &= \frac{1}{K_i^{(0)}} \end{aligned} \quad (4)$$

Si $D_1^{*(0)}$ y $D_2^{*(0)}$ son las distancias en la ecuación (3) correspondientes a $Y_{i1}^{(0)}$ y $Y_{i2}^{(0)}$, respectivamente. Estas distancias pueden ser referidas como una función de variable simple (temperatura o presión) mientras la fracción molar Y es constante a valores derivados de la ecuación (4).

Cuando la temperatura de saturación se especifica, se localiza la presión que satisface.

$$D_1^{*(0)} = 0$$

y

$$D_2^{*(0)} = 0$$

De la misma forma, las ecuaciones se resuelven para todas las raíces de la temperatura a una presión de saturación especificada.

Cálculo de la cricondembara y la cricondenterma

La cricondembara y la cricondenterma para la fase X se toma como un punto de saturación con otras limitaciones. Resolviendo la ecuación de saturación para $Nc+1$ ²¹.

$$G_i \equiv \ln K_i + \ln \phi_i(X^s, p, T) - \ln \phi_i(X^l, p, T) = 0$$

$$D \equiv \sum_i y_i [\ln K_i + \ln \phi_i(X^V, p, T) - \ln \phi_i(X^L, p, T)] = 0$$

Con

$$\frac{\partial D}{\partial T} = \sum_i y_i \left(\frac{\partial \ln \phi_i^V}{\partial T} - \frac{\partial \ln \phi_i^L}{\partial T} \right) = 0 \quad \text{Para la cricondembara}$$

o

$$\frac{\partial D}{\partial p} = \sum_i y_i \left(\frac{\partial \ln \phi_i^V}{\partial p} - \frac{\partial \ln \phi_i^L}{\partial p} \right) = 0 \quad \text{Para la cricondenterma}$$

Se pueden usar derivadas analíticas para $\ln \phi$. Las variables primarias son K_i, p y T .

Solución de ecuaciones no lineales

Ecuación gobernante: $G \equiv (G_1, G_2, \dots, G_n)^T = 0$

Variable principal: $\xi \equiv (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)^T$

Solución: $\xi^{k+1} = \xi^{(k)} + \Delta \xi^{(k)}$

Método de Newton

$$\Delta \xi^{(k)} = - (J^{-1})^{(k)} G^{(k)}$$

$$J = \text{Matriz Jacobiana} \equiv \frac{\partial G}{\partial \xi}$$

Método de sustituciones sucesivas de Newton²².

$$\Delta \xi^{(k)} = - \sigma^k G^k$$

$$\sigma^k = \begin{vmatrix} \Delta \xi^{k-1} G^{k-1} \\ \Delta \xi^{k-1} \Delta G^{k-1} \end{vmatrix} \sigma^{k-1}$$

Con

$$\sigma^n \equiv 1$$

y

$$|\sigma| \leq 30$$

$$|\Delta\xi_m| \leq 6$$

4. DATOS REQUERIDOS PARA LA APLICACION DE LA ECUACION DE ESTADO

A. DEFINIR EL SISTEMA DE HIDROCARBUROS

Componentes

El aceite y el gas natural son mezclas complejas de hidrocarburos, principalmente de la serie parafínica (C_nH_{2n+2}), los cuales incluyen metano, etano, propano, butanos y otros. Debido a esto, es práctica común en la industria petrolera, analizar las muestras de fluidos hidrocarburos de acuerdo a su composición fraccional, con base en las propiedades de ebullición de la serie parafínica.

Los componentes del fluido, se identifican en dos tipos: componentes puros y componentes hipotéticos o pseudocomponentes. Así, los componentes de la Tabla II-1, hasta nC_6 son considerados como puros, dado que se conocen sus propiedades críticas; en cambio, la fracción C_7+ es considerada hipotética puesto que sus propiedades críticas se desconocen, sólo se conocen, del análisis experimental, la gravedad específica, su peso molecular y su composición.

Propiedades críticas de los componentes

La Tabla II-2 presenta las propiedades críticas y el factor acéntrico de algunos componentes. Las propiedades de los primeros 20 componentes fueron obtenidas por Reid¹⁴, los siguientes 30 componentes, FC_6 a FC_{45} , son una representación típica de las fracciones hidrocarburos C_6 a C_{45} .

Estas propiedades críticas fueron calculadas con la correlación de Kesler y Lee²³, usando un promedio normal de puntos de burbuja y gravedades

Tabla II-1. Composición típica de algunos fluidos.

| Componente | Acete negro | Acete volátil | Gas y condensado |
|---|-------------|---------------|------------------|
| H ₂ S | 1.03 | 0.03 | 0.83 |
| CO ₂ | 1.85 | 2.16 | 3.87 |
| N ₂ | 0.28 | 0.43 | 2.51 |
| C ₁ | 28.84 | 61.70 | 70.61 |
| C ₂ | 8.68 | 9.95 | 8.18 |
| C ₃ | 6.22 | 4.96 | 3.71 |
| iC ₄ | 0.96 | 1.07 | 0.79 |
| nC ₄ | 3.34 | 2.04 | 1.55 |
| iC ₅ | 1.21 | 1.06 | 0.71 |
| nC ₅ | 1.29 | 1.02 | 0.82 |
| C ₆ | 2.49 | 1.09 | 1.11 |
| C ₇ ⁺ | 43.81 | 14.49 | 5.31 |
| Caracterización de la fracción pesada C ₇ ⁺ | | | |
| SG | 0.929 | 0.628 | 0.790 |
| M | 315.000 | 191.000 | 138.000 |

específicas de C₆ a C₄₅ reportadas por Whitson²⁴, Katz y Firoozabadi²⁵. Estos componentes pueden ser utilizados cuando no se cuenta con otra información de fracciones pesadas.

Tabla II-2 Propiedades críticas de los componentes.

| COMPONENTE | P _c (atm) | V _c (Ug mol) | T _c (°K) | FACTOR ACENTRICO | PESO MOL. (g/mol) |
|-------------------------------|----------------------|-------------------------|---------------------|------------------|-------------------|
| CH ₄ | 45.400 | 0.0990 | 190.60 | 0.00800 | 16.04300 |
| C ₂ H ₆ | 48.200 | 0.1480 | 305.40 | 0.09800 | 30.07000 |
| C ₃ H ₈ | 41.900 | 0.2030 | 369.80 | 0.15200 | 44.09700 |
| iC ₄ | 36.000 | 0.2630 | 408.10 | 0.17600 | 58.12400 |
| nC ₄ | 37.500 | 0.2550 | 425.20 | 0.19300 | 58.12400 |
| iC ₅ | 33.400 | 0.3060 | 460.40 | 0.22700 | 72.15100 |
| nC ₅ | 33.300 | 0.3040 | 469.60 | 0.25100 | 72.15100 |
| nC ₆ | 29.300 | 0.3700 | 507.40 | 0.29600 | 86.17800 |
| nC ₇ | 27.000 | 0.4320 | 540.20 | 0.35100 | 100.2050 |
| nC ₈ | 24.500 | 0.4920 | 568.80 | 0.39400 | 114.2320 |
| nC ₉ | 22.800 | 0.5480 | 594.60 | 0.44400 | 128.2590 |
| nC ₁₀ | 20.800 | 0.6030 | 617.60 | 0.49000 | 142.2860 |
| nC ₁₆ | 14.000 | 0.9560 | 717.00 | 0.74200 | 226.4480 |
| N ₂ | 33.500 | 0.0895 | 126.20 | 0.04000 | 28.01300 |
| CO ₂ | 72.800 | 0.0940 | 304.20 | 0.22500 | 44.01000 |

... Continuación.

Tabla II-2 - Propiedades críticas de los componentes.

| COMPONENTE | Pc (atm) | Vc (Ug mol) | Tc (°K) | FACTOR ACENTRICO | PESO MOL. (g/mol) |
|------------|----------|-------------|---------|------------------|-------------------|
| II2S | 88.200 | 0.0985 | 373.20 | 0.10000 | 34.08000 |
| II2O | 217.60 | 0.0560 | 647.30 | 0.34400 | 18.01500 |
| TOLUENO | 40.600 | 0.3160 | 591.70 | 0.25700 | 92.14100 |
| BENCENO | 48.300 | 0.2590 | 562.10 | 0.21200 | 78.11400 |
| CICLO-C6 | 40.200 | 0.3080 | 553.40 | 0.21300 | 84.16200 |
| FC6 | 32.460 | 0.3440 | 507.50 | 0.26370 | 86.00000 |
| FC7 | 30.970 | 0.3810 | 543.20 | 0.30240 | 96.00000 |
| FC8 | 29.120 | 0.4210 | 570.50 | 0.33720 | 107.0000 |
| FC9 | 26.940 | 0.4710 | 598.50 | 0.37810 | 121.0000 |
| FC10 | 25.010 | 0.5210 | 622.10 | 0.41650 | 134.0000 |
| FC11 | 23.170 | 0.5740 | 643.60 | 0.45530 | 147.0000 |
| FC12 | 21.630 | 0.6260 | 663.90 | 0.49220 | 161.0000 |
| FC13 | 20.430 | 0.6740 | 682.40 | 0.52480 | 175.0000 |
| FC14 | 19.330 | 0.7230 | 700.70 | 0.55720 | 190.0000 |
| FC15 | 18.250 | 0.7770 | 718.60 | 0.58990 | 206.0000 |
| FC16 | 17.150 | 0.8350 | 734.50 | 0.62250 | 222.0000 |
| FC17 | 16.350 | 0.8840 | 749.20 | 0.64960 | 237.0000 |
| FC18 | 15.650 | 0.9300 | 760.50 | 0.67240 | 251.0000 |
| FC19 | 15.060 | 0.9730 | 771.00 | 0.69280 | 263.0000 |
| FC20 | 14.360 | 1.0270 | 782.90 | 0.71670 | 275.0000 |
| FC21 | 13.860 | 1.0730 | 793.30 | 0.73610 | 291.0000 |
| FC22 | 13.260 | 1.1260 | 804.40 | 0.75690 | 300.0000 |
| FC23 | 12.830 | 1.1700 | 814.00 | 0.77350 | 312.0000 |
| FC24 | 12.380 | 1.1510 | 823.20 | 0.93510 | 324.0000 |
| FC25 | 11.840 | 1.2020 | 832.70 | 0.96690 | 337.0000 |
| FC26 | 11.480 | 1.2400 | 841.20 | 0.99090 | 349.0000 |
| FC27 | 11.130 | 1.2790 | 849.60 | 1.01450 | 360.0000 |
| FC28 | 10.760 | 1.3230 | 857.70 | 1.03960 | 372.0000 |
| FC29 | 10.490 | 1.3560 | 864.30 | 1.05850 | 382.0000 |
| FC30 | 6.310 | 2.0060 | 832.80 | 1.23760 | 394.0000 |
| FC31 | 8.880 | 1.4380 | 880.00 | 1.10290 | 404.0000 |
| FC32 | 9.590 | 1.4800 | 887.30 | 1.12420 | 415.0000 |
| FC33 | 9.360 | 1.5160 | 893.90 | 1.14240 | 426.0000 |
| FC34 | 9.090 | 1.5580 | 900.00 | 1.16210 | 437.0000 |
| FC35 | 9.910 | 1.5890 | 905.90 | 1.17720 | 445.0000 |
| FC36 | 8.660 | 1.6320 | 912.10 | 1.19660 | 456.0000 |
| FC37 | 8.530 | 1.6570 | 917.30 | 1.20850 | 464.0000 |
| FC38 | 8.290 | 1.7020 | 923.40 | 1.22780 | 475.0000 |
| FC39 | 8.130 | 1.7310 | 928.20 | 1.24120 | 484.0000 |
| FC40 | 7.900 | 1.7800 | 934.30 | 1.26020 | 495.0000 |

... Continuación.

| | | | | | |
|------|-------|--------|--------|---------|----------|
| FC41 | 7.780 | 1.8060 | 938.50 | 1.27070 | 502.0000 |
| FC42 | 7.600 | 1.8440 | 942.80 | 1.28560 | 512.0000 |
| FC43 | 7.460 | 1.8780 | 947.60 | 1.29880 | 521.0000 |
| FC44 | 7.250 | 1.9280 | 953.70 | 1.31730 | 531.0000 |
| FC45 | 7.140 | 1.9550 | 957.80 | 1.32750 | 539.0000 |

Para los componentes hipotéticos, generalmente se conocen las propiedades físicas como el peso molecular, temperatura de ebullición y/o gravedad específica. Las propiedades críticas se calculan por medio de correlaciones empíricas. En la literatura se cuenta con un gran número de correlaciones. Un artículo propuesto por Whitson²⁶, sugiere el uso de las correlaciones de Kesler y Lee²³ para fluidos volátiles. Para aceites pesados la correlación de Twu²⁷ generalmente da buenos resultados²⁸. Las correlaciones se resumen de la siguiente forma:

Kesler y Lee²³

$$\ln P_c = 8.3634 - 0.0566(SG) - \left(0.24244 + \frac{2.2898}{SG} + \frac{0.11857}{SG^2} \right) 10^{-3} T_b + \left(1.46850 + \frac{3.6480}{SG} + \frac{0.47227}{SG^2} \right) 10^{-7} T_b^2 - \left(0.42019 + \frac{0.0001}{SG} + \frac{1.69777}{SG^2} \right) 10^{-10} T_b^3$$

$$T_c = 341.7 + 811 SG + (0.4244 + 0.1174SG) T_b + (0.4669 - 3.2623 SG) \frac{10^5}{T_b}$$

Para $\theta > 0.8$

$$\omega = - 7.904 + 0.1352 K_c - 0.007465 K_c^2 + 8.359 \theta$$

$$+ \frac{1.408 - 0.01063k}{\theta^2}$$

Para $\theta < 0.8$

$$\omega = \frac{-\ln(P_c/14.7) - 5.92714 + 6.09648/\theta + 1.28862\ln\theta - 0.169347\theta^6}{15.2518 - 15.6875/\theta - 13.4721\ln\theta + 0.43577\theta^2}$$

Donde:

P_c [psia]

T_b, T_c [°R]

$$\theta = \frac{T_b}{T_c}$$

$$K_c = \frac{T_b^{1/6}}{SG}$$

Two²⁷

Temperatura crítica

$$T_c = T_c^0 \left[\frac{1 + 2f_T}{1 - 2f_T} \right]^2$$

$$f_T = \Delta SG_t \left[-\frac{0.362456}{T_b^{1/2}} + \left(0.0398285 - \frac{0.948125}{T_b^{1/2}} \right) \Delta SG_{t_1} \right]$$

$$\Delta SG_T = \exp \left[5 (SG^0 - SG) \right] - 1$$

Volumen crítico

$$V_c = V_c^0 \left(\frac{1 + 2f_v}{1 - 2f_v} \right)^2$$

$$f_v = \Delta SG_v \left[\frac{0.466590}{T_b^{1/2}} + \left(-0.182421 + \frac{3.01721}{T_b^{1/2}} \right) \Delta SG_v \right]$$

$$\Delta SG_v = \exp [4(SG^0 - SG^2)] - 1$$

Presión crítica

$$p_c = p_c^0 \left(\frac{T_c}{T_c^0} \right) \left(\frac{V_c}{V_c^0} \right) \left(\frac{1 + 2f_p}{1 - 2f_p} \right)^2$$

$$f_p = \Delta SG_p \left[\left(2.53262 - 46.1955/T_b^{1/2} - 0.00127885 T_b \right) \right. \\ \left. + \left(-11.4277 + \frac{252.140}{T_b^{1/2}} + 0.00230535 T_b \right) \Delta SG_p \right]$$

$$\Delta SG_p = \exp [0.5(SG^0 - SG)] - 1$$

Peso molecular

$$\ln MW = \ln MW^0 \left[\frac{1 + 2f_M}{1 - 2f_M} \right]^2$$

$$f_M = \Delta SG_M \left[|x| + \left(-0.0175691 + 0.193168/T_b^{1/2} \right) \Delta SG_M \right]$$

$$|x| = |0.0123420 - 0.328086/T_b^{1/2}|$$

$$\Delta SG_M = \exp [5(SG^0 - SG)] - 1$$

Donde:

$$T_c^0 = T_b (0.533272 + 0.191017 * 10^{-3} T_b + 0.779681 * 10^{-7} T_b^2)$$

$$\begin{aligned}
 & - 0.2843776 \cdot 10^{-10} T_b^3 + 0.959468 \cdot 10^{25} / T_b^{11})^{-1} \\
 V_c^0 &= (1 - 0.419869 - 0.505839\alpha - 1.56436\alpha^3 \\
 & - 9481.70\alpha^{14})^{-8} \\
 p_c^0 &= (3.83354 + 1.19629\alpha^{1/2} + 34.8888\alpha \\
 & + 36.1952\alpha^2 + 104.193\alpha^4)^2 \\
 T_b &= \exp\left(5.71419 + 2.71579\theta - 0.28659\theta^2 - \frac{39.8544}{\theta} \right. \\
 & \left. - \frac{0.122488}{\theta^2}\right) - 24.7522\theta + 35.3155\theta^2
 \end{aligned}$$

Con

$$\begin{aligned}
 \theta &= \ln MW^0 \\
 \alpha &= 1 - \frac{T_b}{T_c^0}
 \end{aligned}$$

Todas las temperaturas están dadas en °R, los volúmenes en ft³/lb-mol y las presiones en psia.

Riazi y Daubert²⁹

$$\begin{aligned}
 p_c &= 3.12281 \cdot 10^9 T_b^{-2.315} SG^{2.3201} \\
 T_c &= 24.2787 T_b^{0.56848} SG^{0.3596}
 \end{aligned}$$

Donde:

P_c en psia

T_b, T_c en °R

Pseudoización

Esto se entiende como el agrupamiento de componentes seleccionados en un sistema multicomponente dentro de pseudocomponentes para reducir el número de componentes.

El procedimiento de pseudoización determina las propiedades de los pseudocomponentes, es decir, P_c , V_c , T_c , MW , T_b y factor acéntrico, de tal manera que los cálculos con la ecuación de estado darán densidad y viscosidad idénticas para cada pseudocomponente.

Caracterización de la fracción pesada

Se ha demostrado que la concordancia entre los resultados obtenidos con la ecuación de estado y los datos PVT experimentales, dependen en gran medida de la caracterización de la fracción pesada. Un método analítico usado ampliamente es el propuesto por Whitson³⁰, en el cual la fracción pesada C_{n+} se extiende en componentes de un sólo número de átomos de carbono, de tal manera que sean preservados el peso molecular, la gravedad específica y la fracción mol de la fracción pesada original. El procedimiento, además de contemplar la estimación de las propiedades críticas de cada componente, debe ser capaz de agrupar las fracciones de un sólo número de carbono dentro de grupos de carbono múltiples o pseudocomponentes.

El procedimiento se basa en la tendencia que exhibe la distribución molar para algunos sistemas de hidrocarburos; exponencial para gas y condensado y con sesgo a la izquierda para aceite volátil.

Procedimiento de caracterización³¹

1. Conocidos n , Z_{n+} , M_{n+} y SG_{n+} , calcular:

$$K_{n+} = 4.5579 M_{n+}^{0.15178} SG_{n+}^{-0.84573}$$

$$\frac{K_i}{K_{n+}} \equiv \begin{cases} -0.0110 i + 1.1010 & \text{si } 6 < i < 11 \\ 0.0025 i + 0.9255 & \text{si } 11 < i < 19 \\ 0.0014 i + 0.9735 & \text{si } 19 < i < 24 \\ 1.0070 & \text{si } 24 < i \end{cases}$$

$$\log M_i = \sum_{j=0}^2 \sum_{k=0}^2 a_{kj} (Tb_i)^{3k} K_i$$

donde a_{kj} tiene los siguientes valores:

| k/j | 0 | 1 | 2 |
|-----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | + 0.6670202 | + 0.1552531 | - 5.3784960 x 10 ⁻³ |
| 1 | + 4.5837050 x 10 ⁻³ | - 5.7555850 x 10 ⁻⁴ | + 2.5005840 x 10 ⁻⁵ |
| 2 | - 2.6986930 x 10 ⁻⁶ | + 3.8759500 x 10 ⁻⁷ | - 1.5662280 x 10 ⁻⁸ |

$$SG_i = \frac{Tb_i^{v_i}}{k_i}$$

2. Calcular la distribución molar mediante la función gama estadística

$$z_i = z_n + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp(-Y'_{i+1}) (Y'_{i+1})^{\alpha+j} - \exp(-Y'_i) (Y'_i)^{\alpha+j}}{\Gamma(\alpha+j+1)}$$

donde:

$$Y'_i = \frac{M'_i - \theta}{\beta}$$

$$M'_i = \frac{M_i + M_{i+1}}{2}$$

$$\alpha - \beta = M_{n+1} - \theta$$

$$\alpha \begin{cases} = 1, & \text{distribución exponencial} \\ > 1, & \text{sesgo a la izquierda} \end{cases}$$

θ , peso molecular mínimo en la distribución

$$\Gamma(x) = \sqrt{2\pi} X^{x-1/2} \exp(-x) \exp(i/12x)$$

3. Ajustar α , tal que:

$$SG_{n+} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i M_i}{\sum_{i=1}^n z_i M_i / SG_i}$$

4. Estimar las propiedades críticas de cada componente de la extensión usando las correlaciones propuestas por Kesler y Lee²³. Generalmente, estas propiedades se expresan en términos del peso molecular, la gravedad específica y la temperatura media de ebullición de cada componente.

5. Reagrupar los componentes. El término reagrupamiento denota la reducción del número de componentes para expresar la composición de un fluido, es decir, es el aglutinamiento de un componente con otro u otros en un sólo pseudocomponente.

En 1983, Whitson³⁰ planteó una expresión para caracterizar la fracción pesada a partir del número hipotético de componentes NG, la cual se expresa de la siguiente manera:

$$NG = 1 + 3.3 \log_{10}(N - n)$$

6. Estimar las propiedades pseudocríticas para cada pseudocomponente. La regla de mezclado de Kay³² permite obtener el peso molecular y la gravedad específica para cada pseudocomponente.

$$M_1 = \sum_i^1 Z_i M_i / Z_1$$

$$SG_1 = \sum_i^1 Z_i M_i SG_i / Z_1 M_1$$

$$Z_1 = \sum_i^1 Z_i$$

Finalmente, las propiedades pseudocríticas para cada pseudocomponente, se obtienen usando las reglas de mezclado de Kesler y Lee²⁴.

$$\omega^{(1)} = \sum_j x_j \omega_j$$

$$V_c^{(1)} = \frac{1}{8} \sum_j \sum_k x_j x_k (V_{c_j}^{(1)} + V_{c_k}^{(1)})^3$$

$$T_c^{(1)} = \frac{1}{8V_c^{(1)}} \sum_j \sum_k x_j x_k (V_{c_j}^{(1)} + V_{c_k}^{(1)}) \sqrt{T_{c_j} T_{c_k}}$$

$$P_c^{(1)} = \frac{Z_c R T_c^{(1)}}{V_c^{(1)}} = \frac{(0.2905 - 0.085\omega) R T_c^{(1)}}{V_c^{(1)}}$$

donde el superíndice (1) denota las propiedades agrupadas.

Constantes binarias

La importancia de los coeficientes de interacción binaria, d_{ij} , en la exactitud de los cálculos del comportamiento de fase, especialmente la presión de saturación, ha sido señalada por Peng-Robinson¹², Conrard y Gravier²³ y Whitson²⁶. Teóricamente, d_{ij} , se introduce como un factor que toma en cuenta la interacción entre moléculas diferentes, su valor se obtiene comúnmente ajustando la presión de saturación determinada experimentalmente.

Interacción hidrocarburo-hidrocarburo

Katz y Firoozabadi²⁵ publicaron los coeficientes de interacción binaria entre el metano y otras fracciones pesadas de hidrocarburos. En 1980, Conrard y Gravier³³ correlacionaron sus valores con la densidad, como:

$$d_{ij} = 0.12903 \rho - 0.05871$$

Whitson y Torp³⁴ utilizan la gravedad específica SG como parámetro de correlación:

$$d_{ij} = 0.14SG - 0.0668$$

El Instituto de Termodinámica (Universidad Tecnológica de Berlín) ha recopilado una colección de artículos sobre equilibrio líquido-vapor. Contienen aproximadamente unos 55,000 datos experimentales para más de 120 sistemas binarios. Estos han sido evaluados por Oellrich, Plocker, Prausnitz y Knapp³⁵ para determinar los coeficientes de interacción (para sistemas hidrocarburos y no hidrocarburos) para las ecuaciones de estado comúnmente utilizadas incluyendo PR.

Mehra³⁶ y Li³⁷ usaron la siguiente correlación para sistemas hidrocarburo-hidrocarburo:

$$d_{ij} = 1 - \left(\frac{2V_{ci}^{1/6} V_{cj}^{1/6}}{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}} \right)^\theta$$

La misma forma fue propuesta por Chueh y Prausnitz³⁸ y Chaudron, Asselineau y Renon³⁹. Examinando el sistema parafina-parafina d_{ik} de Oellrich³⁵ muestra que se podría aproximar para correlacionarlo usando la ecuación con $\theta = 1.2$. Mehra³⁶ demostró que esta ecuación reproduce satisfactoriamente los coeficientes de interacción del metano de Katz y Firoozabadi²⁵.

Interacción hidrocarburo-no hidrocarburo

Además de Oellrich³⁵, otros investigadores han reportado valores de coeficientes de interacción para sistemas hidrocarburos-no hidrocarburos.

Los coeficientes de interacción reportados entre el CO_2 e hidrocarburos, d_{CO_2-HC} , generalmente caen entre rangos de 0.1 a 0.13 para la ecuación de estado de PR (Oellrich³⁵, 1981; Huges, Matthews y Mot⁴⁰, 1981; Katz y Firoozabadi²⁵, 1978; Mehra³⁶, 1981). Además, algunas correlaciones para d_{CO_2-HC} fueron propuestas por Kato, Nagahama e Hirata⁴¹; Mulliken y Sandler⁴² (1980) y Turek, Metcalfe, Yarborough y Robinson⁴³ (1980). Estas correlaciones dependen de la temperatura, además de ser complicadas.

Los coeficientes de interacción reportados para N_2 e hidrocarburos, dN_2-HC , generalmente se incrementan con el aumento del número de carbonos en el hidrocarburo, su rango va desde 0.03 hasta 0.15 (Mehra³⁶, 1981; Oellrich³⁵, 1981; Katz y Firoozabadi²⁵, 1978).

La siguiente tabla muestra los coeficientes de interacción para los no hidrocarburos:

| | N_2 | CO_2 | H_2S | H_2O |
|---------------|--------|--------|--------|--------|
| CH_4 | 0.031 | 0.103 | 0.060 | 0.4907 |
| C_2H_6 | 0.042 | 0.130 | 0.070 | 0.4911 |
| C_3H_8 | 0.091 | 0.135 | 0.070 | 0.5469 |
| iC_4 | 0.095 | 0.130 | 0.060 | 0.5080 |
| nC_4 | 0.095 | 0.130 | 0.060 | 0.5080 |
| iC_5 | 0.095 | 0.125 | 0.060 | 0.5000 |
| nC_5 | 0.095 | 0.125 | 0.060 | 0.5000 |
| nC_6 | 0.100 | 0.125 | 0.050 | 0.4500 |
| nC_7 | 0.100 | 0.120 | 0.040 | 0.4500 |
| nC_8 | 0.100 | 0.115 | 0.040 | 0.4500 |
| nC_9 | 0.100 | 0.110 | 0.030 | 0.4500 |
| nC_{10} | 0.100 | 0.110 | 0.000 | 0.4500 |
| nC_{16} | 0.130 | 0.090 | 0.000 | 0.4500 |
| TOLUENO | 0.120 | 0.120 | 0.000 | 0.4800 |
| BENZENO | 0.120 | 0.078 | 0.000 | 0.4800 |
| CICLO-HEXANO | 0.120 | 0.106 | 0.000 | 0.4800 |
| $FC_6 - FC_8$ | 0.120 | 0.150 | 0.000 | 0.4800 |
| N_2 | 0.000 | -0.020 | 0.176 | 0.2750 |
| CO_2 | -0.020 | 0.000 | 0.096 | 0.2000 |
| H_2S | 0.176 | 0.096 | 0.000 | 0.1200 |
| H_2O | 0.275 | 0.200 | 0.120 | 0.0000 |

CAPITULO III

RESULTADOS

Con la ecuación de estado de Peng-Robinson⁴⁴, se caracterizaron dos tipos de fluidos: gas y condensado y aceite volátil. En esta sección se presentan dos casos que son muestras típicas de fluidos en la aplicación y análisis de datos PVT. Los resultados que se presentan a continuación se obtuvieron con el procedimiento de caracterización que se propone en este capítulo.

A) Información experimental disponible

La siguiente información es básica para la caracterización de un fluido:

- a) Composición original.
- b) Propiedades críticas y peso molecular de los componentes.
- c) Densidad y peso molecular de la fracción pesada (C₇₊).
- d) Resultados de la expansión a composición constante.
Relación presión-volumen.
- e) Resultados del agotamiento a volumen constante o liberación diferencial, según el caso.
Porcentaje de la fase líquida
Factor de compresibilidad del gas
Densidad del fluido a condiciones de yacimiento
Gas producido acumulado
- f) Resultados de la prueba de separación
Relación gas aceite (RGA)
Factor de volumen del aceite (Bo)
Densidad (°API)

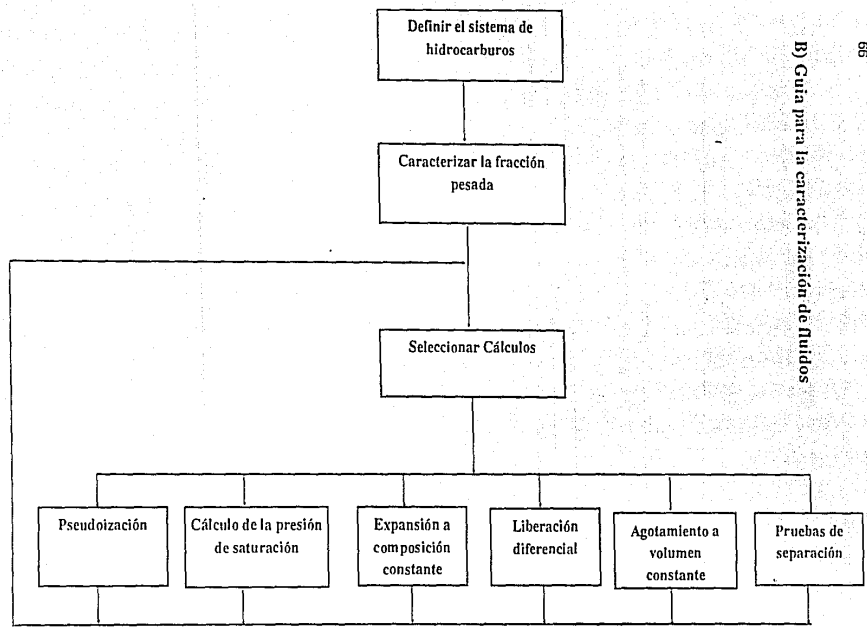


Diagrama de Bloques del procedimiento de caracterización

C) CASO I. Aceite volátil.

Este fluido tiene un punto de burbuja a $p = 5380$ psia y $T = 279$ °F. Las pruebas de laboratorio que se realizaron con un simulador comercial PVT fueron la de expansión a composición constante y agotamiento a volumen constante.

Se dividió en 7 sistemas componentes y se utilizó la ecuación de Peng-Robinson. De la caracterización de la fracción C7+ se obtuvieron 5 pseudocomponentes.

1. Inicialización.

Para dar inicio a la simulación PVT se requiere que sea definido el número total de componentes y el nombre de cada uno de ellos, además, requiere conocer las propiedades físicas de los siguientes componentes: C1-C20, N₂, CO₂, SO₂, H₂S, CO, H₂, O₂.

Estos componentes se refieren a las propiedades críticas, que el simulador utilizará como valores para definir las propiedades físicas de cada una de las propiedades críticas especificadas.

El usuario introduce los nombres de los componentes que no estén definidos internamente, por ejemplo, el componente de la fracción pesada C7+. Así que todo componente no encontrado internamente por el simulador, será definido como componente del usuario.

2. Agrupamiento de componentes

Consiste en determinar el número total de componentes a ser utilizado para modelar el fluido.

Cuanto más componentes sean usados, mejor será la caracterización del fluido. Sin embargo, la caracterización es para la simulación composicional, el límite práctico para el número total de componentes estará entre 3 y 10, dependiendo del tamaño del problema (número de bloques de malla) y de la disponibilidad de recursos de equipo de computo. Un rango común del total de componentes es de 5-7.

Además el número total de componentes disponible, después de que la fracción pesada fue dividida y reagrupada en 2-4 pseudocomponentes el

número total se incrementa a 14 o más, por lo tanto, se requiere agrupar esos 14 componentes en 5 ó 6, según sea desidido.

Es común agrupar el CO_2 con el C_2 , nC_5 con iC_5 y en algunos casos C_3 y C_4 con el C_5 .

Agrupamiento de componentes puros

| | COMPONENTE | SG | Tb (°F) | Pc (ATM) | Vc (l/gmol) | Tc (°K) | Factor acéntrico | Peso Molecular |
|---|------------|---------|---------|----------|-------------|---------|------------------|----------------|
| 1 | HYPO1 | 0.26344 | -257.51 | 45.34 | 0.099 | 190.2 | 0.0083 | 16.135 |
| 2 | HYPO2 | 0.45405 | -133.78 | 51.41 | 0.138 | 305.2 | 0.1207 | 32.556 |
| 3 | HYPO3 | 0.52190 | -46.45 | 41.90 | 0.203 | 369.8 | 0.1520 | 44.097 |
| 4 | HYPO4 | 0.57579 | 21.92 | 36.98 | 0.258 | 419.2 | 0.1872 | 58.124 |
| 5 | HYPO5 | 0.62464 | 86.57 | 33.25 | 0.305 | 464.9 | 0.2388 | 72.151 |
| 6 | HYPO6 | 0.66159 | 152.25 | 29.30 | 0.370 | 507.4 | 0.2960 | 86.178 |
| 7 | C7+ | 0.82800 | 512.00 | 17.65 | 0.789 | 716.7 | 0.6305 | 191.000 |

3. Caracterización de la fracción pesada.

En simulación composicional, se utilizan, generalmente de 2 a 4 componentes. Si el propósito de la caracterización es sólo analizar el comportamiento de fases, se usan más de 4 componentes. El cual consiste en determinar el número de pseudocomponentes requeridos y sus propiedades críticas, teniendo la densidad (API) y el peso molecular de la fracción pesada C_{7+} . Las propiedades críticas dadas en esta opción normalmente se toman como valores de inicialización para las propiedades de los pseudocomponentes y quizás cambien más tarde al estarse ajustando los datos experimentales.

| Número de carbono | SG | Tb (°K) | Pc (atm) | Vc (l/mol) | Tc (°K) | Factor Acéntrico | Peso Molecular | Zc | %Mol |
|-------------------|--------|---------|----------|------------|---------|------------------|----------------|--------|-------------|
| 7 | 0.7272 | 360.96 | 31.8448 | 0.3667 | 538.56 | 0.3092 | 096.53 | 0.2642 | 1.87321E+00 |
| 8 | 0.7459 | 389.56 | 28.8686 | 0.4215 | 569.55 | 0.3546 | 110.56 | 0.2604 | 1.63105E+00 |
| 9 | 0.7621 | 415.41 | 26.4793 | 0.4746 | 596.63 | 0.3979 | 124.58 | 0.2567 | 1.42020E+00 |
| 10 | 0.7763 | 439.08 | 24.5073 | 0.5263 | 620.75 | 0.4390 | 138.61 | 0.2532 | 1.23660E+00 |
| 11 | 0.7890 | 460.96 | 22.8440 | 0.5767 | 642.56 | 0.4781 | 152.63 | 0.2499 | 1.07674E+00 |
| 12 | 0.8004 | 481.36 | 21.4164 | 0.6262 | 662.51 | 0.5155 | 166.66 | 0.2467 | 9.37539E-01 |
| 13 | 0.8109 | 551.00 | 20.1734 | 0.6748 | 680.92 | 0.5514 | 180.69 | 0.2436 | 8.16337E-01 |
| 14 | 0.8206 | 518.60 | 19.0783 | 0.7227 | 698.07 | 0.5858 | 194.71 | 0.2407 | 7.10804E-01 |
| 15 | 0.8295 | 535.75 | 18.1035 | 0.7700 | 714.12 | 0.6190 | 208.74 | 0.2379 | 6.18914E-01 |

| Número de carbono | SG | Tb (°K) | Pc (atm) | Vc (l/mol) | Tc (°K) | Factor Acentrico | Peso Molecular | Zc | %Mol |
|-------------------|--------|---------|----------|------------|---------|------------------|----------------|--------|-------------|
| 16 | 0.8379 | 552.10 | 17.2284 | 0.8168 | 729.25 | 0.6512 | 222.76 | 0.2352 | 5.38903E-01 |
| 17 | 0.8457 | 567.73 | 16.4368 | 0.8631 | 743.58 | 0.6823 | 236.79 | 0.2325 | 4.69236E-01 |
| 18 | 0.8531 | 582.73 | 15.7159 | 0.9091 | 757.19 | 0.7125 | 250.82 | 0.2299 | 4.08574E-01 |
| 19 | 0.8601 | 597.16 | 15.0557 | 0.9547 | 770.19 | 0.7420 | 264.84 | 0.2274 | 3.55755E-01 |
| 20 | 0.8667 | 618.09 | 14.4480 | 1.0001 | 782.63 | 0.7707 | 278.87 | 0.2250 | 3.09765E-01 |
| 21 | 0.8730 | 624.56 | 13.8858 | 1.0453 | 794.58 | 0.7987 | 292.89 | 0.2226 | 2.69719E-01 |
| 22 | 0.8791 | 637.61 | 13.3637 | 1.0903 | 806.09 | 0.8262 | 306.95 | 0.2203 | 2.34851E-01 |
| 23 | 0.8849 | 650.29 | 12.8770 | 1.1352 | 817.20 | 0.8531 | 320.95 | 0.2180 | 2.04490E-01 |
| 24 | 0.8904 | 662.62 | 12.4217 | 1.1527 | 827.95 | 0.9383 | 334.97 | 0.2107 | 1.78055E-01 |
| 25 | 0.8958 | 674.64 | 11.9945 | 1.1951 | 838.36 | 0.9663 | 349.00 | 0.2084 | 1.55036E-01 |
| 26 | 0.9009 | 686.37 | 11.5924 | 1.2377 | 848.48 | 0.9933 | 363.02 | 0.2061 | 1.34094E-01 |
| 27 | 0.9050 | 697.84 | 11.2131 | 1.2804 | 858.32 | 1.0195 | 377.05 | 0.2038 | 1.17542E-01 |
| 28 | 0.9107 | 709.06 | 10.8542 | 1.3234 | 867.91 | 1.0449 | 391.08 | 0.2017 | 1.02347E-01 |
| 29 | 0.9154 | 720.06 | 10.5141 | 1.3666 | 877.27 | 1.0695 | 405.10 | 0.1996 | 8.91158E-02 |
| 30 | 0.9200 | 730.85 | 10.1909 | 1.4101 | 886.42 | 1.0934 | 419.13 | 0.1976 | 7.75953E-02 |
| 31 | 0.9244 | 741.44 | 09.8833 | 1.4539 | 895.36 | 1.1167 | 433.15 | 0.1956 | 6.75640E-02 |
| 32 | 0.9287 | 751.86 | 09.5899 | 1.4982 | 904.13 | 1.1394 | 447.18 | 0.1936 | 5.88296E-02 |
| 33 | 0.9329 | 762.12 | 09.3097 | 1.5428 | 912.73 | 1.1616 | 461.21 | 0.1918 | 5.12243E-02 |
| 34 | 0.9370 | 772.22 | 09.0416 | 1.5879 | 921.18 | 1.1832 | 475.23 | 0.1899 | 4.46022E-02 |
| 35 | 0.9410 | 782.18 | 08.7847 | 1.6334 | 929.48 | 1.2043 | 489.26 | 0.1881 | 3.88362E-02 |
| 36 | 0.9450 | 792.01 | 08.5382 | 1.6795 | 937.64 | 1.2150 | 503.28 | 0.1864 | 3.38156E-02 |
| 37 | 0.9488 | 801.72 | 8.3013 | 1.7262 | 945.69 | 1.2453 | 517.31 | 0.1847 | 2.94441E-02 |
| 38 | 0.9526 | 811.32 | 8.0733 | 1.7735 | 953.62 | 1.2651 | 531.34 | 0.1830 | 2.56376E-02 |
| 39 | 0.9563 | 820.81 | 7.8537 | 1.8214 | 961.44 | 1.2846 | 545.36 | 0.1813 | 2.23233E-02 |
| 40 | 0.9630 | 891.64 | 6.3848 | 2.2189 | 1019.21 | 1.4248 | 653.86 | 0.1694 | 1.50353E-01 |

4. Propiedades del fluido.

| Propiedades de los componentes hidrocarburos | | | | | |
|--|----------|-----------|----------|----------|---------|
| | C1-H2S-N | C2-C3-CO2 | C4-C6 | C7-C18 | C19+ |
| Pc, atm | 46.42 | 48.02 | 29.37 | 17.93 | 10.99 |
| Vc, L/mol | 0.099 | 0.158 | 0.235 | 0.570 | 1.268 |
| Tc, °K | 194.8 | 328.1 | 396.7 | 562.6 | 757.9 |
| Zc | 0.28749 | 0.2818 | 0.21202 | 0.22137 | 0.22407 |
| Factor acentrico | 0.0111 | 0.131 | 0.2242 | 0.4505 | 0.9229 |
| Peso Molecular, g/mol | 16.683 | 36.200 | 69.762 | 154.180 | 369.420 |
| Coeficientes de interacción | | | | | |
| C1-H2S-N | 0.0000 | | | | |
| C2-C3-CO2 | 0.004136 | 0.0000 | | | |
| C4-C6 | 0.014038 | 0.002985 | 0.000000 | | |
| C7-C18 | 0.055751 | 0.030540 | 0.014741 | 0.000000 | |
| C19+ | 0.112995 | 0.077563 | 0.051851 | 0.012028 | 0.0000 |

5. Determinación de los coeficientes de interacción binaria.

Resulta impráctico la determinación de los coeficientes de interacción en forma individual entre todos los componentes. La siguiente correlación puede ser utilizada para calcular los coeficientes de interacción entre hidrocarburos, ésta relaciona el volumen molar crítico con los coeficientes de interacción:

$$d_{ij} = 1 - \left[\frac{2V_{ci}^{1/6} V_{cj}^{1/6}}{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}} \right]^{\theta}$$

| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | HYPO1 | 0.000 | 0.002 | 0.007 | 0.012 | 0.017 | 0.023 | 0.025 | 0.043 | 0.065 | 0.076 | 0.093 |
| 2 | HYPO2 | 0.002 | 0.000 | 0.002 | 0.005 | 0.008 | 0.013 | 0.014 | 0.029 | 0.047 | 0.057 | 0.072 |
| 3 | HYPO3 | 0.007 | 0.002 | 0.000 | 0.001 | 0.002 | 0.005 | 0.006 | 0.016 | 0.031 | 0.040 | 0.052 |
| 4 | HYPO4 | 0.012 | 0.005 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.010 | 0.023 | 0.030 | 0.041 |
| 5 | HYPO5 | 0.017 | 0.008 | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.007 | 0.017 | 0.024 | 0.034 |
| 6 | HYPO6 | 0.023 | 0.013 | 0.005 | 0.002 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.003 | 0.012 | 0.017 | 0.026 |
| 7 | C7-C10 | 0.025 | 0.014 | 0.006 | 0.002 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.003 | 0.011 | 0.016 | 0.024 |
| 8 | C11-C14 | 0.043 | 0.029 | 0.016 | 0.010 | 0.007 | 0.003 | 0.003 | 0.000 | 0.003 | 0.005 | 0.011 |
| 9 | C15-C19 | 0.065 | 0.047 | 0.031 | 0.023 | 0.017 | 0.012 | 0.011 | 0.003 | 0.000 | 0.001 | 0.003 |
| 10 | C20-C23 | 0.076 | 0.057 | 0.040 | 0.030 | 0.024 | 0.017 | 0.016 | 0.005 | 0.001 | 0.000 | 0.001 |
| 11 | C24+ | 0.093 | 0.072 | 0.052 | 0.041 | 0.034 | 0.026 | 0.024 | 0.011 | 0.003 | 0.001 | 0.000 |

donde:

d_{ij} = Coeficiente de interacción entre el componente i y el j

V_{ci} = Volumen molar crítico del componente i .

θ = Parámetro empírico.

La ecuación anterior simplifica la tarea para la determinación de los coeficientes de interacción para hidrocarburos reduciéndose a una forma sencilla en el parámetro θ . El rango de θ se localiza generalmente entre 0 y 1.5.

Los coeficientes de interacción entre hidrocarburos y no hidrocarburos tal como (N_2 , CO_2 y H_2S) pueden determinarse en forma individual. Sí se dispone de datos experimentales, como el de liberación diferencial.

6. Ajuste de la información experimental

Expansión a composición constante.

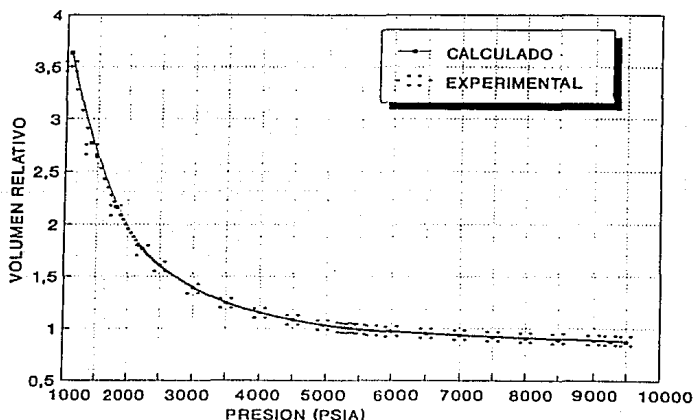


Figura 3-1. Volumen relativo de líquido y total.

Agotamiento a volumen constante

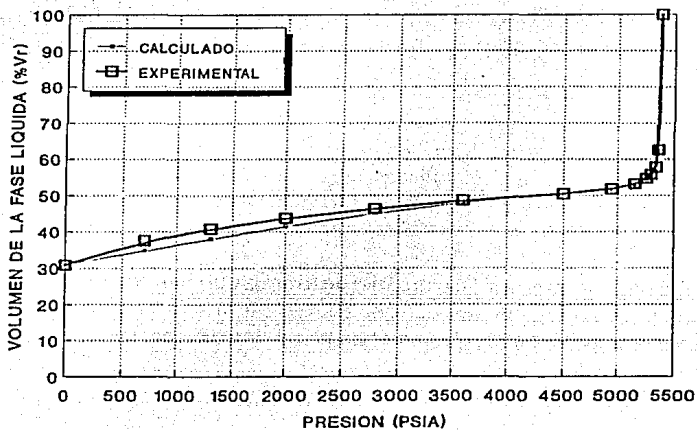


Figura 3-2. Volumen de la fase líquida en el agotamiento a volumen constante.

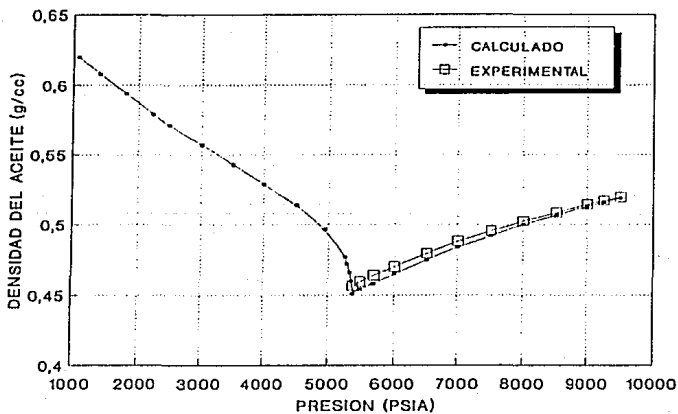


Figura 3-3. Densidad de la fase líquida.

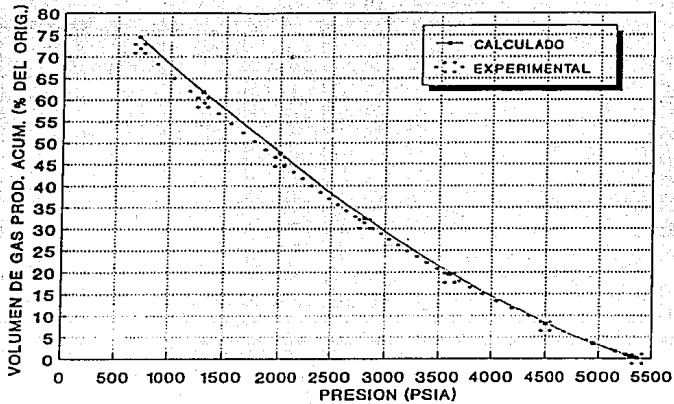


Figura 3-4. Gas producido acumulado.

D). CASO II . Gas y Condensado.

Esta muestra presenta su punto de burbuja a $P = 4512$ Psia y $T = 228$ °F. Se realizaron pruebas de agotamiento a volumen constante y expansión a composición constante.

Se dividió en 12 sistemas componentes y se utilizó la ecuación de Peng-Robinson. El reagrupamiento de la fracción C7+ se hizo en 9 fracciones extendidas.

1. Inicialización.

Para dar inicio a la simulación PVT se requiere que sea definido el número total de componentes y el nombre de cada uno de ellos, además, requiere conocer las propiedades físicas de los siguientes componentes: C1-C20, N₂, CO₂, SO₂, H₂S, CO, H₂, O₂.

2. Agrupamiento de componentes puros.

| | COMPONENTE | SG | Tb (°F) | Pc(atm) | Vc (l/gmol) | Tc (°K) | Factor Acentrico | Peso Molecular |
|---|-----------------------------|---------|---------|---------|-------------|---------|------------------|----------------|
| 1 | HYPO1 | 0.26542 | -257.1 | 45.40 | 0.099 | 190.6 | 0.0080 | 16.043 |
| 2 | HYPO2 | 0.44301 | -129.7 | 48.20 | 0.148 | 305.4 | 0.0980 | 30.070 |
| 3 | HYPO3 | 0.52190 | -46.4 | 41.90 | 0.203 | 369.8 | 0.1520 | 44.097 |
| 4 | HYPO4 | 0.57599 | 22.1 | 36.99 | 0.258 | 419.3 | 0.1873 | 58.124 |
| 5 | HYO5 | 0.62521 | 87.1 | 33.35 | 0.305 | 465.3 | 0.2399 | 72.151 |
| 6 | HYPO6 | 0.66159 | 152.3 | 29.30 | 0.370 | 507.4 | 0.2960 | 86.178 |
| 7 | HYPO7 | 0.15852 | -321.9 | 33.50 | 0.089 | 126.2 | 0.0400 | 28.013 |
| 8 | HYPO8 | 0.50969 | -141.5 | 75.48 | 0.095 | 316.1 | 0.2029 | 42.256 |
| 9 | C ₇ ⁺ | 0.79000 | 350.0 | 24.27 | 0.551 | 633.6 | 0.3900 | 38.000 |

3. Caracterización de la fracción pesada

| Número de carbonos | SG | Tb (°K) | Pc (atm) | Vc (l/mol) | Tc (°K) | Factor acentrico | Peso molecular | Zc | %-mol |
|--------------------|--------|---------|----------|------------|---------|------------------|----------------|--------|-------------|
| 7 | 0.7383 | 363.28 | 32.5464 | 0.3619 | 543.19 | 0.3090 | 096.52 | 0.2642 | 1.03245E+00 |
| 8 | 0.7573 | 392.04 | 29.5375 | 0.4157 | 574.54 | 0.3537 | 110.55 | 0.2604 | 8.91616E-01 |
| 9 | 0.7737 | 418.05 | 27.1187 | 0.4678 | 601.94 | 0.3964 | 124.57 | 0.2568 | 7.69996E-01 |
| 10 | 0.7881 | 441.88 | 25.1197 | 0.5184 | 626.37 | 0.4371 | 138.60 | 0.2533 | 6.64966E-01 |
| 11 | 0.8010 | 463.92 | 23.4318 | 0.5679 | 648.46 | 0.4758 | 152.62 | 0.2501 | 5.74262E-01 |
| 12 | 0.8127 | 484.48 | 21.9816 | 0.6163 | 668.67 | 0.5129 | 166.65 | 0.2469 | 4.95930E-01 |
| 13 | 0.8230 | 503.19 | 20.7554 | 0.6625 | 686.77 | 0.5473 | 180.23 | 0.2440 | 3.65012E-01 |
| 14 | 0.8328 | 521.45 | 19.6369 | 0.7094 | 704.19 | 0.5814 | 194.25 | 0.2411 | 2.13868E-01 |
| 15 | 0.8420 | 538.80 | 18.6404 | 0.7558 | 720.51 | 0.6144 | 208.28 | 0.2383 | 1.25186E-01 |
| 16 | 0.8505 | 555.33 | 17.7452 | 0.8016 | 735.90 | 0.6463 | 222.30 | 0.2356 | 7.32769E-02 |
| 17 | 0.8585 | 571.14 | 16.9349 | 0.8471 | 750.47 | 0.6772 | 236.33 | 0.2329 | 4.28922E-02 |
| 18 | 0.8660 | 586.32 | 16.1966 | 0.8922 | 764.33 | 0.7072 | 250.35 | 0.2304 | 2.51067E-02 |
| 19 | 0.8732 | 600.94 | 15.5201 | 0.9369 | 777.57 | 0.7365 | 264.38 | 0.2279 | 1.46961E-02 |
| 20 | 0.8800 | 615.05 | 14.8968 | 0.9815 | 790.24 | 0.7650 | 278.41 | 0.2255 | 8.60225E-03 |
| 21 | 0.8864 | 628.70 | 14.3200 | 1.0259 | 802.42 | 0.7929 | 292.43 | 0.2231 | 5.03528E-03 |
| 22 | 0.8926 | 641.94 | 13.7840 | 1.0701 | 814.15 | 0.8202 | 306.46 | 0.2208 | 2.94737E-03 |
| 23 | 0.8985 | 654.80 | 13.2840 | 1.1142 | 825.48 | 0.8470 | 320.48 | 0.2185 | 1.72522E-03 |
| 24 | 0.9042 | 667.32 | 12.8160 | 1.1583 | 836.44 | 0.8733 | 334.51 | 0.2163 | 1.00985E-03 |
| 25 | 0.9097 | 679.53 | 12.3765 | 1.1739 | 847.08 | 0.9587 | 348.54 | 0.2090 | 5.91110E-04 |
| 26 | 0.9150 | 691.45 | 11.9627 | 1.2158 | 857.41 | 0.9857 | 362.56 | 0.2067 | 3.46003E-04 |
| 27 | 0.9201 | 703.11 | 11.5719 | 1.2579 | 867.47 | 1.0119 | 376.59 | 0.2045 | 2.02531E-04 |
| 28 | 0.9250 | 714.53 | 11.2021 | 1.3003 | 877.28 | 1.0373 | 390.61 | 0.2023 | 1.18550E-04 |

6. Ajuste de información

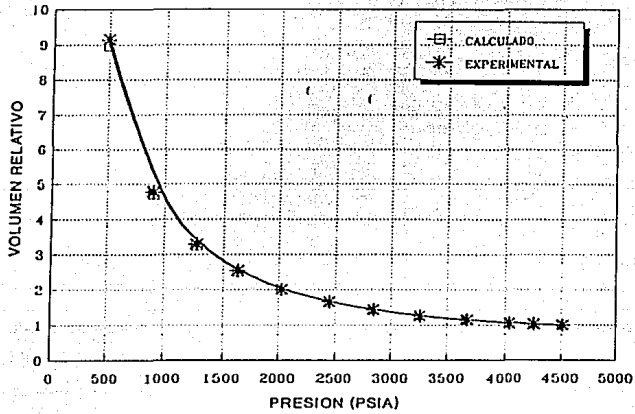


Figura 3-5. Volumen relativo de líquido y total.

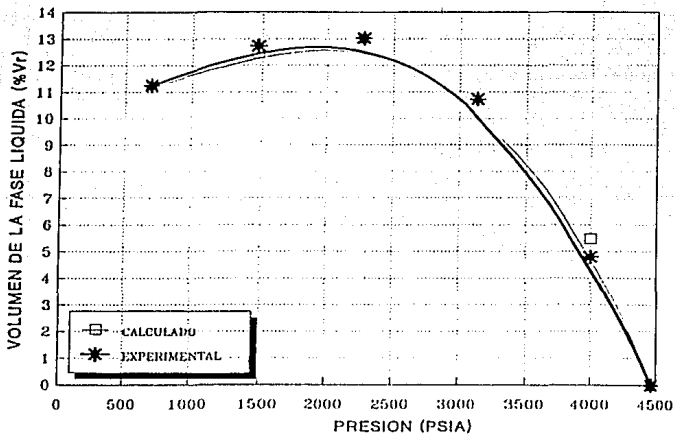


Figura 3-6. Condensado retrógrado.

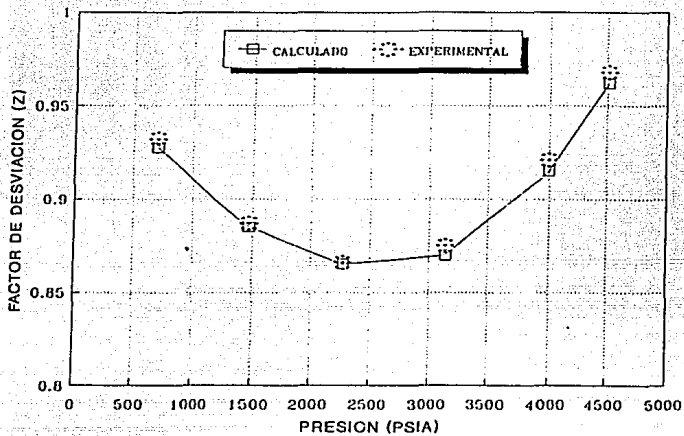


Figura 3-7. Factor de desviación Z.

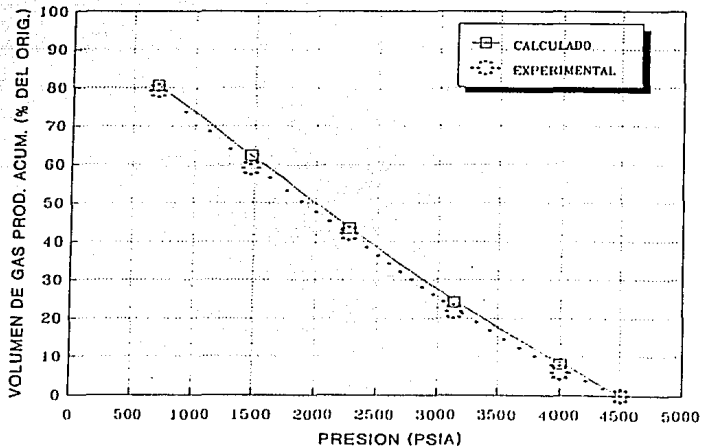


Figura 3-8. Gas producido acumulado.

No

Existe

Página

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

Como primer punto se presentan algunos de los fundamentos termodinámicos, así como métodos de cálculo necesarios para describir cuantitativamente el equilibrio entre fases. Por lo que respecta a los métodos de cálculo, en la literatura existe un gran número de ellos y cada uno tendrá cierta característica como son imprecisiones debidas principalmente al cálculo de los parámetros de interacción binaria, en los criterios de convergencia (soluciones triviales) y en el métodos de cálculo de puntos de rocío (región retrógrada).

En la literatura se presenta una gran variedad de ecuaciones de estado; algunas de ellas se mencionan, pero para el estudio de aplicación de este trabajo se hace referencia sólo a una, la de Peng-Robinson. Las ecuaciones de estado tienen intervalos de validez en el espacio PVT; la eficiencia de una ecuación de estado dependerá del tipo de compuestos para el que fue creada, razón por la cual la ecuación seleccionada fue la de Peng-Robinson, ésta en general da buenos resultados en la predicción de equilibrio entre fases CO₂-HC, a altas presiones y a las temperaturas a las que normalmente se encuentran los yacimientos, dado la limitante que se presenta al hacer estos estudios en el laboratorio, en cuanto a la P y T, son de gran utilidad. Los cambios que una ecuación de estado debe ser capaz de predecir y ajustar con bastante exactitud, al variar la temperatura a altas presiones, son capacidad calorífica, entalpia, entropía, fugacidad, presión de vapor, equilibrio líquido, vapor de la mezcla, coeficientes de actividad, factor de volumen de aceite, factor de compresibilidad del gas, punto crítico, constante de equilibrio y las densidades de ambas fases; estos dos últimos tal vez sean los cálculos de mayor importancia de las ecuaciones de estado, las cuales basan sus fundamentos en la determinación de fugacidad.

Las ecuaciones de estado deben reproducir con exactitud los datos de laboratorio (experimentales) y éstos se consideran representativos de los hidrocarburos, para poder hacer predicciones (simulación) a diferentes rangos de presión y temperatura. Se presentan dos ejemplos reales para obtener mejores ajustes en los resultados y con esto comprobar el método propuesto para caracterizar fluidos, así como la validez de la ecuación utilizada para la simulación: la de Peng-Robinson.

Se presenta un esquema de los requerimientos mínimos necesarios para construir un programa que simule los experimentos PVT de laboratorio mediante una ecuación de estado.

Se plantea una guía práctica para la caracterización de un fluido hidrocarburo mediante una ecuación de estado.

Se presentan ejemplos de 2 aplicaciones de la ecuación de estado con resultados satisfactorios.

NOMENCLATURA

| | |
|------|--|
| a | Parámetro de la ecuación de estado. |
| b | Parámetro de la ecuación de estado. |
| c | Parámetro de la ecuación de estado. |
| Cp | Capacidad Calorífica a presión constante. |
| Cv | Capacidad Calorífica a volumen constante. |
| dij | Coefficiente de interacción binaria. |
| D | Distancia de la prueba de estabilidad. |
| Fi | Fugacidad del componente i. |
| F | Fracción molar de la fase. |
| G | Energía libre de Gibbs. |
| Hi | Entalpía del componente i. |
| Hypo | Número de componentes hipotéticos. |
| Ki | Relación de equilibrio para el componente i. |
| L1 | Primera fase líquida. |
| L2 | Segunda fase líquida. |
| Mw | Peso molecular. |
| n | Número de moles. |
| N | Número total de moles. |
| Nc | Número total de componentes. |
| P | presión. |
| ri | Ajuste del volumen para el componente i. |
| R | Constante universal de los gases. |
| S | Entropía. |
| T | Temperatura. |
| u | Energía interna. |
| Ui | Número del componente i en la prueba de estabilidad. |
| U | Vector de u. |
| V | Volumen molar parcial. |
| v | Fase vapor. |
| v' | Volumen específico. |
| xi | Composición de la fase del componente i, fracción mol. |
| X | Vector de x. |
| Zi | Composición global del componente i, fracción mol. |
| Z | Factor de compresibilidad (PV/RT). |

SUBINDICE

| | |
|---|------------------------|
| C | Propiedad crítica. |
| i | Número del componente. |
| j | Número del componente. |
| l | Fase líquida 1. |
| q | Fase líquida 2. |
| v | Fase vapor. |
| w | Fase agua. |

SUPERINDICE

| | |
|---|--|
| E | Propiedades de exceso. |
| L | Fase líquida 1. |
| o | Volumen sin trasladar (non-translated volumen) |
| Q | Fase líquida 2. |
| t | Volumen trasladado (ajustado) |
| V | Fase vapor. |
| W | Fase agua. |
| * | Estado ideal, Estado de referencia. |

OTROS SIMBOLOS

| | |
|------------|--|
| Ω_a | Parámetros de la ecuación de estado. |
| Ω_b | Parámetros de la ecuación de estado. |
| ϕ | Coefficiente de fugacidad. |
| δ_1 | Parámetro de la ecuación de estado |
| δ_2 | Parámetro de la ecuación de estado. |
| ω | Factor acéntrico. |
| α | Variables primeras para la construcción del diagrama de fases. |
| β | Variable especificada para la construcción del diagrama a fases. |
| μ | Viscosidad. |
| ξ | Parámetro de viscosidad de la mezcla. |
| ρ | Densidad. |

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Wallas, S.M., "Phase Equilibria in Chemical Engineering", USA, 1985.
- 2.- Castellan, G. W., "Fisicoquímica", Fondo Educativo Interamericano, México, 1976
- 3.- Kenneth, W. W., Kenneth, D. G. and Raymond, C. D., "Química General", Tercera Edición, McGraw-Hill, México, 1992.
- 4.- Maron, S. H., Prutton, C. F., "Fundamentos de Fisicoquímica", Limusa, México, 1974
- 5.- Smith, Van Ness, "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química", McGraw-Hill, México, 1980.
- 6.- Wark, K., "Termodinámica", McGraw-Hill, México, 1984.
- 7.- Zemansky, M.W. "Calor y Termodinámica", colección ciencia y técnica Aguilar, España, 1973.
- 8.- Baker, L. E., Pierce, A. C. and Luks, K. D., "Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria", SPEJ, Vol. 22, 1982, pp. 731-742.
- 9.- Amyx, J. W., Bass, D. M. Jr. and Whiting, R. L., "Petroleum Reservoir Engineering - Physical Properties", McGraw-Hill Book Company, USA, 1960.
- 10.- Willian, D. McCain Jr., "The Property of Petroleum Fluid", Second Edition, Petroleum Publishing Company, Tulsa, 1989.
- 11.- Standing, M. B., "Volumetric and Phase Behavior of Oil Field Hydrocarbon Systems", Reinhold Publishing Corporation, Chapman Hall, New York, 1961.
- 12.- Peng, D.Y. and Robinson, D.B., "A New Two-Constant Equation of State, "Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 15, 1976, pp. 59-64.
- 13.- Martin, J.J., "Cubic Equations of State-Which?, " Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 18, No. 2, 1979, pp. 81-97.
- 14.- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Sherwood, T.K., "The Properties of Gases and Liquids", 3rd Edition, McGraw-Hill, New York, 1977.

- 15.- Michelsen, M.L. and Heidemann, R.A., "Calculation of Critical Points From Cubic Two Constant Equations of State," *AIChEJ.*, Vol. 27, No. 3, 1981, pp. 521-523.
- 16.- Gosset, Heyen and Kalitventzeff, "An Efficient Algorithm to Solve Cubic Equations of State," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 25 1986, pp. 51-64.
- 17.- Nghiem, L.X., Li, Y-K. and Heidemann, R.A., "Application of the Tangent Plane Criterion to Saturation Pressure and Temperature Computations," *Fluid Phase Equil.*, Vol. 21, 1985, pp. 39-50.
- 18.- Heidemann, R.A. "Computation of High Pressure Phase Equilibria", *Fluid Phase equilibria*, Vol. 14, october 1983, pp. 55-78.
- 19.- Nghiem, L.X., Aziz, K. and Li, Y-K., "A Robust Iterative Method for Flash Calculations Using the Soave-Redlich- kwong or Peng-Robinson Equation of State," *SPE J*, Vol. 23, June, 1983.
- 20.- Nghiem, L.X. and Li, Y-K., "Computation of Multiphase Equilibrium Phenomena of Reservoir Fluid," *Fluid Phase Equil.*, VI. 17, 1984, pp. 77-95.
- 21.- Mehra, R.K., Heidemann, R.A. and Aziz, K, "An Accelerated Successive Substitution Algorithm," *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 61, 1984, pp. 590-596.
- 22.- Nghiem, L.X. and Heidemann, R.A., "General Acceleration Procedure for Multiphase Flash Calculation With Application to Oil-Gas-Water Systems," paper presented at the 2nd European Symposium on Enhanced Oil Recovery, Paris, France, November 8-10, 1982.
- 23.- Kesler, M.G. and Lee, B.I. "Improve Predictions of Enthalpy of Fractions, *Hydro. Proc.*, Mach, 1976, pp. 153-158.
- 24.- Whitson, C.H., "Critical Properties Estimation from an Equation of State," *SPE/DOE* paper 12634, paper presented at the SPE/DOE Fourth Symposium on Entanced Oil Recivery, Tulsa, Oklahoma, April 15-18, 1984.
- 25.- Katz, D.L. and Firoozabadi, A., "Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients", *JPT*, Vol. 30 1978, pp. 1649-1655.
- 26.- Whitson, C.H., "Effect of Physical Properties Estimation on Equation-of-State Predictions," *SPE* paper 11200, presented at the 57th Annual Fall Technical Conference of SPE-AIME, september 26-29, 1982, New Orleans. Louisiana.

- 27.- Twu, C.H., "An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids, "Fluid Phase Equil., Vol. 16, 1984, pp. 137-150.
- 28.- Fu, C-T., Puttagunta, R. and Pors, D., "Estimation Methods in Pseudo-Critical Properties of Heavy Hydrocarbons," ARC/AOSTRA, Industry Acces Report 8586-49, January, 1986.
- 29.- Riazi, M.R. and Daubert, T.E., "Simplify Property Predictions,"Hydrocarbon Processing, March, 1980, pp. 115-116.
- 30.- Whitson, C.H., "Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions, "SPEJ, Vol. 23, No. 4, August, 1983, pp. 683-694.
- 31.- Barrera, S, J., Hernández, G. H., "Caracterización de Fracciones Pesadas de Hidrocarburos", Ingeniería Petrolera, AIPM, Vol. 18, No. 9, 1988, pp. 27-37.
- 32.- Kay, W. B.: "Density of Hydrocarbon gases and vapors at High temperature and Pressure", Ind. and Eng. Chem., 1936, 28, 1014.
- 33.- Conrad, P.G. and Gravier, J.F., "Peng-Robinson Equation of State Checks Validity of PVT Experiments, "Oil and Gas J., April, 1980, pp. 77-86.
- 34.- Whitson and Torp, " Evaluating Constant - Volume Depletion Data", JPT, March, 1983, pp. 610-620
- 35.- Oellrich, L., Plocker, U., Prausnitz, J.M. and Knapp, H., "Equatio-of-State Methods for Computing Phase Equilibria and Enthalpies, "Int. Chem. Eng., Vol. 21, No. 1, January, 1981, pp. 1.15.
- 36.- Mehra, R.K., "The Computation of Multi-Phase Equilibrium in Compositional Reservoir Studies, "Ph.D., Thesis, University of Calgary, 1981.
- 37.- Li, Y.K. and Nghiem, L.X., "Effect of phase Behavior on CO₂ displacement efficiency at low temperaturass: model studies with an equation of state", SPE, paper 13116, presented at the 59th annual technical conference and exhibition, Houston, Texas, September 16-19, 1984.
- 38.- Chueh, P.L. and Prausnitz, J.M., "Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Partial Molar Volumes in Nonpolar Liquid Mixtures, "AIChEJ., Vol. 13, No. 6, November, 1967, pp. 1099-1107.

- 39.- Chaudron, J., Asselineau, L. and Renon, H., "Mixture Properties and Vapor-Liquid Equilibria by Modified Redlich-Kwong Equation of State", Chem. Eng. Sci., Vol. 28, 1973, p. 1991.
- 40.- Hughes, D.S., Matthews, J.D. and Mott, R.E., "Theoretical Aspects of Calculating the Performance of CO₂ as an EOR Process in North Sea Reservoirs," Proceedings, 1981 European Symposium on EOR, September 21-23, 1981, Bournemouth, England.
- 41.- Kato, K, Nagahama, K. and Hirata, M., "Generalized International Parameters for the Peng-Robinson Equation of State: Carbon Dioxide-n-Paraffin Binary Systems," Fluid Phase Equil., Vol. 7, 1981, pp. 219-231.
- 42.- Mulliken, C.A. and Sandler, S.I., "The Prediction of CO₂ Solubility and Swelling Factors for Enhanced Oil Recovery, "Ind. Eng. Chem Process Des. Dev., Vol. 19, 1980, pp. 709-711.
- 43.- Turek, E.A., Metcalfe, R.S. Yarborough, L. and Robinson, R.L. "Phase Equilibria in Carbon Dioxide-Multicomponent Hydrocarbon Systems: Experimental Data and an Improved Prediction Technique, "paper SPE 9231, presented at the 55th Annual Fall Meeting of SPE-AIME, September 21-24, 1980, Dallas, Texas.
- 44.- Coats, K. H., Smart, G. T., "Application of a Regression- Based EOS PVT Program to Laboratory data", SPE, Reservoir Engineering, May, 1986.

APENDICE A

RESUMEN DE ALGUNAS ECUACIONES DE ESTADO

1. $pv = RT$ Boyle-Gay-Lussac

donde R es una constante.

2. $pv = RT - \frac{a}{T_v}$ Rankine

donde a es una constante

3. $pv = RT + \frac{ap}{T}$ Joule y Thomson

donde a es una constante

4. $p = \frac{AT}{v+c} + \frac{f(T)}{V^2}$ Dupré

donde c es el co-volumen y A es una constante

5. $(p+a)(v-b) = RT$ Him

donde a = suma de acciones internas (presión interna)

b = suma de volúmenes de molécula

6. $pv = RT \left(1 - \frac{b}{v} \right)$ Recknagel

donde $b = f(T)$

$$7. \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad \text{Van der Waals}$$

donde a , b y R son constantes

$$8. \quad \left(p + \frac{a}{T(v+c)^2}\right)(v - b) = RT \quad \text{Clausius}$$

donde a , b , c y R son constantes

$$9. \quad p = \frac{RT}{(v-b)} \left[1 - \frac{(AT^{-n} - B)}{(v+c)^2} \right] \quad \text{Clausius}$$

donde A , b , B , c , R y n son constantes

$$10. \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)v = RT \left(1 + \frac{b}{v}\right) \quad \text{Lorentz}$$

donde a , b y R son constantes

$$11. \quad (P + f(T))v e^{-bv} = RT \quad \text{Walter}$$

donde e es la base del logaritmo natural, y $b = f(T)$

$$12. \quad p(v - \alpha) = f(v) \left[T - \frac{M(v - \alpha)}{v^m + av^{m-1} + \dots + k} \right] \quad \text{Amagat}$$

donde $\alpha =$ volumen atómico; m , k , a , etc., son constantes

$$13. \quad p = \frac{RT}{(v-\alpha)} - \frac{k\varepsilon^{-\varepsilon}}{(v-\beta)^2} \quad \text{Sarrau}$$

donde R , α , k y ε son constantes

14. $pv = RT \left(1 + \frac{T_1}{v} + \frac{T_2}{v^2} + \dots \right)$ Thiesen

donde T_1, T_2, \dots son funciones de T

15. $pv = RT(1 + a_1 + a_2 + a_3 + \dots + b_1 + b_2 + b_3)$ Natanson

donde a_1, a_2 son funciones de T que dependen de la naturaleza del gas, y b_1, b_2, \dots son integrales

16. $\left[p + \frac{1}{v(v+k)} \right] = RT \left[1 - \frac{2k}{v+k} \right]$ Sutherland

La ecuación es idéntica a la ec. (8), con $f(T) = 1 - cT$ y

$F(T) = \frac{b}{\sqrt{T}}$. La ecuación fue deducida para el CO_2

17. $p = \frac{aT}{b} \frac{(r_0)^2}{1 - (r_0)^3} - A$ Lagrange

donde a depende del gas, r es el radio de los átomos del gas, y $2b$ es la mínima distancia entre estos centros; A = constante que depende de la atracción molecular.

18. $\left[\frac{p + 0.000004568M^3 \sqrt{rp} - \frac{1}{13596p}}{2[(v-b)(1+at)]^2} \right] (v-b) = RT$ Violi

donde n = número de átomos en la molécula.

19. $pv = f(v) [A + T - B\sqrt{p}]$ Antoine

donde A y B son constantes .

$$20. \quad p(v-b) = RT - \frac{A}{v-c} - \frac{E}{v-d} \quad \text{Taït}$$

donde A, b, c, d y E son constantes.

$$21. \quad \left(p + \frac{\lambda + \mu p}{T(v + \beta)^2} \right) (v - \gamma T) = RT \quad \text{Schiller}$$

donde λ, μ, β y γ son constantes que dependen del gas.

$$22. \quad \left(p + \frac{a}{v^2} \right) \left(v - \frac{b}{4} \right)^4 = RTv^3 \quad \text{Jüger}$$

donde a y b son constantes.

$$23. \quad p = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{ml^\mu - nT}{(v-\beta)^2} \quad \text{Battelli}$$

$$24. \quad p = \frac{A}{v-\alpha} + \frac{B}{v-\beta} - \frac{C}{v^2-\gamma} \quad \text{Brillouin}$$

$$25. \quad pv = RT \left(1 + \frac{c}{v+k-gv^{-2}} \right) - \frac{av}{v+k} \quad \text{Rose Innes}$$

donde R, c, k, g y a son constantes.

$$26. \quad \left(p + \frac{a}{v^2} \right) \left(v - b + \frac{17}{32} \frac{b^2}{v} \right) = RT \quad \text{Boltzman}$$

y Mache

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) \left(v - \frac{b}{3} \right) = RT \left(1 + \frac{2}{3} \frac{b}{v} + \frac{7}{24} \frac{b^2}{v^2} \right)$$

donde $a, b, y R$ son constantes.

$$27. \quad \left(p + \frac{a}{v^2} \right) \left(v - b + \frac{c}{v^2 + d} \right) = RT \quad \text{Boltzmann}$$

$$28. \quad \left[p + \frac{v - T[a + m(v - b) + c(v - b)^{-1}]}{kv^{2.85} - a + n\sqrt{(v - b) + d}} \right] v = RT$$

Amagat

deducidos para el CO_2 ; $a, b, c, m, n, k, d, \alpha$ y β son constantes.

$$29. \quad \left(p + \frac{\theta}{v} \right) (v - be^{C/T}) = RT \quad \text{Reinganum}$$

donde $\theta = f(T)$ y b, C, R son constantes.

$$30. \quad \left(p + \frac{a}{v^{5/3}} \right) (v - b) = RT \quad \text{Dieterici}$$

donde a, b y R son constantes.

$$31. \quad p(v - b) = RTe^{-c/v} \quad \text{Dieterici}$$

donde b, c y R son constantes.

$$32. \quad \left[p + \frac{A}{Tv^{3/2}(v^{1/2} + \gamma)} \right] (v - b) = RT \quad \text{Starkweather}$$

$$33. \quad \left(p + \frac{a}{Tv^2} \right) (v - b) = RT \quad \text{Berthelot}$$

$$34. \quad \left[p + \frac{k}{v^2} \left(1 - \left(\frac{b^2}{4\sqrt{2}v^2} \right)^{1/2} \right) \right] (v - b) = RT \quad \text{Tumiriz}$$

35. Como la ecuación (7), solo que:

$$b = b_{\infty} \left(1 - k_1 \frac{b_{\infty}}{v} + k_2 \frac{b_{\infty}^2}{v^2} \right) \quad \text{Van der Waals}$$

$$36. \quad p = CRTe^{-Cv/RT} \quad \text{Mie}$$

$$37. \quad \left(p + \frac{a}{(v - \alpha)^2} \right) (v - b) = RT \quad \text{Goebel}$$

$$38. \quad \left(p + \frac{a}{(v - \alpha)^2} \right) (v - b_0 + b_1 p) = RT \quad \text{Goebel;}$$

para el CO₂

$$39. \quad \left(p + a\rho^2 + \frac{\rho}{A + B\rho + C\rho^2 + D\rho^4} \right) (v - b) = RT$$

Smoluchowski

donde $\rho = \text{densidad}$

$$40. \quad p = RT - \frac{(A + \frac{B}{v}) (\frac{v}{k} - 1)}{v^2 - s}$$

Batschinski;

para el Isopentano

donde $A, B, k, s = f(T)$

$$41. \quad pv = a(T - \beta) - \frac{sT^{-0.5} (v - k)}{v(v - \lambda)}$$

Batschinski;

para ether

$$42. \quad p = -\frac{kT}{\beta} \log \left(1 - \frac{\beta}{v} \right) - \frac{\alpha}{v^2} \quad \text{Planck}$$

donde α, β y k son constantes.

$$43. \quad pv^2 = f_1(T) - Tf_2(T) \quad \text{Leduc}$$

$$44. \quad pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8} \quad \text{Onnes}$$

o, reducida,

$$\pi\Phi = k\theta \left[1 + \beta \frac{k}{\Phi} + \gamma \left(\frac{k}{\Phi} \right)^2 + \delta \left(\frac{k}{\Phi} \right)^4 + \varepsilon \left(\frac{k}{\Phi} \right)^6 + \eta \left(\frac{k}{\Phi} \right)^8 \right]$$

donde

$$k = RT_c / p_c v_c \quad \text{y} \quad \beta = b_1 + b_2 / \theta + b_3 / \theta^3 + b_4 / \theta^4 + b_5 / \theta^5$$

$$45. \quad pv = Ae^{ap + bp^2 + cp^3 + \dots} \quad \text{Peczalski}$$

donde A, a, b, c, \dots son constantes.

$$46. \quad \left(\pi + 3 \frac{e^{1-\theta}}{\Phi^2} \right) (3\Phi - 1) = 8\theta \quad \text{Dalton}$$

$$47. \quad \left(p + \frac{2a}{(v-b)^2} \right) = \frac{RT}{v} \quad \text{Kam}$$

$$48. \quad \left(p + \frac{a}{Tv(v-b)} - \frac{c}{T^2 v^3} \right) (v-b) = RT \quad \text{Wohl}$$

$$49. \quad p = -\frac{RT}{2b} \log \frac{v-2b}{v} \quad \text{Shaha y Basu}$$

donde b es una constante.

$$50. \quad v = \frac{RT}{p} - \frac{c}{T} + \frac{kp^2}{T} + b \quad \text{Schrieber}$$

donde c, k, R y b son constantes.

$$51. \quad \pi = \frac{\theta}{\Phi - \frac{1}{4}} e^{\left(-\frac{a}{\Phi} - \frac{b}{\Phi^2} - \frac{c}{\Phi^3}\right)} \quad \text{Porter}$$

donde: a, b, c son constantes; π es la presión reducida,

θ es la temperatura reducida y Φ es el volumen reducido.

$$52. \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \left(1 + \frac{\psi^2}{T^2}\right)^{-1} \quad \text{Boynton}$$

y Bramley

donde: ψ es una temperatura característica.

$$53. \quad \left[p + \frac{\Phi}{(v+n)^2}\right](v-b) = RT \quad \text{Fouché}$$

donde: $\Phi = f(T)$ y n, b son constantes deducidas para el aire.

$$54. \quad p = \frac{2.92855T}{(v-\delta)} - \frac{1623.63}{(v+0.2954)^2} \quad \text{Smith y Taylor}$$

Ecuación sugerida para nitrógeno puro.

$$\text{donde: } \delta = 0.18683 - \frac{0.3113}{v}$$