

13  
2ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE INGENIERIA**

**AJUSTE DE UNA ECUACION DE ESTADO  
MEDIANTE INFORMACION EXPERIMENTAL**

**TESIS PROFESIONAL  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO PETROLERO  
P R E S E N T A :  
CARLOS ALBERTO FERNANDEZ MONTES**



ASESOR: ING. MARIO BECERRA ZEPEDA

MEXICO, D. F.

1997.

**TESIS CON  
FALTA 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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERIA  
DIRECCION  
60-1-042

**SR. CARLOS ALBERTO FERNANDEZ MONTES**  
**Presente**

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor Ing. Mario Becerra Zepeda y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero Petrolero :

**AJUSTE DE UNA ECUACION DE ESTADO MEDIANTE INFORMACION EXPERIMENTAL**

- RESUMEN
- OBJETIVOS
- INTRODUCCION
- I FUNDAMENTO TEORICO
- II PARAMETROS REQUERIDOS POR LAS ECUACIONES DE ESTADO Y METODOS DE OBTENCION
- III ECUACIONES CUBICAS MAS POPULARES DENTRO DEL COMPORTAMIENTO DE FASES
- IV METODOS DE RESOLUCION DE LAS ECUACIONES DE EQUILIBRIO Y PROCESOS DE AJUSTE
- V PROBLEMAS DE APLICACION
- CONCLUSIONES
- RECOMENDACIONES
- APENDICES
- BIBLIOGRAFIA

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido de que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta.

Asimismo le recuerdo que la Ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
Ciudad Universitaria, a 11 de julio de 1997  
EL DIRECTOR

  
ING. JOSÉ MANUEL COVARRUBIAS SOLÍS

JMCS\*RLLR\*plg

México D.F. a 8 de Septiembre de 1997

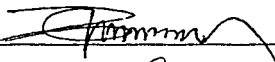
Tema : Ajuste de una ecuación de estado mediante información experimental

Alumno : Fernández Montes Carlos Alberto  
8400310-2

Tesis autorizada por :

Presidente.

Ing. Manuel Villamar Viguera



Vocal.

Ing. Mario Becerra Zepeda



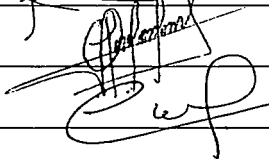
Secretario.

Ing. Néstor Martínez Romero



1er. suplente.

Dr. Faustino Fuentes Nucamendi



2do. Suplente.

Ing. Teódulo Gutiérrez Acosta



## **AGRADECIMIENTOS**

**A MIS PADRES FELICIANO Y BERTHA;** por su firme apoyo y alegría en los momentos de triunfo y consuelo en la derrota momentánea;

**A MIS HERMANOS JORGE Y LUIS IGNACIO;** por su cariño y comprensión en los momentos duros de esta fase del camino;

**A mis abuelos FLORENCIO E IGNACIA,** por su fe en que este momento llegaría

**A mis abuelos JUAN Y GUADALUPE,** a quienes , a pesar de la distancia, siempre llevo conmigo;

**A mis tíos OLIVA, LEOBARDO, SARA, MARTHA Y JUAN,** de quienes siempre tuve sólo cariño y atenciones

**A mis tíos, JAVIER, MAYTÉ, ENRIQUE, JUAN, LUISA, CRUZ Y GABRIELA,** por sus valiosos consejos, fruto del cariño que nos une

**A todos mis primos,** sin quienes no hubiera encontrado la fuerza para culminar esta etapa

**A todos mis sobrinos,** que este trabajo sirva de guía y motivación para llegar a su propia meta

**A todos mis amigos,** sin cuyo apoyo, compañerismo y comprensión, no hubiera sido posible llegar a la culminación de este trabajo

**A mis queridos amigos EDGAR Y NORMA,** por su amistad incondicional

**A mi querida amiga MARÍA DE JESUS,** por su amistad incondicional y apoyo sincero

**A mi querido amigo JORGE HUESCANI,** por la amistad dispensada y su apoyo incondicional

## **AGRADECIMIENTOS**

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, POR PERMITIRME SER UNO DE SUS MIEMBROS Y PODER PRONUNCIAR SU NOMBRE CON ORGULLO

A LA FACULTAD DE INGENIERÍA, POR DARME LA OPORTUNIDAD DE SER INGENIERO PETROLERO EGRESADO DE SUS AULAS

AL INGENIERO MARIO BECERRA Z. POR SUS VALIOSOS CONSEJOS Y ESTÍMULO EN LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO

AL Dr. FAUSTINO FUENTES N. POR SUS COMENTARIOS ACERCA DEL TEMA DE ESTE TRABAJO

A LOS INGENIEROS RICARDO ORTEGA GALINDO Y SALVADOR QUERO GARCÍA POR SUS VALIOSOS COMENTARIOS ACERCA DEL BORRADOR FINAL DE ESTE TRABAJO

“ ASÍ ES LA VIDA;

SIETE VECES ABAJO,  
¡ OCHO VECES ARRIBA!

## ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	(i)
OBJETIVOS.....	(ii)
INTRODUCCIÓN.....	(iv)
1.- FUNDAMENTO TEÓRICO.....	(1)
1.1.- ENTALPIA .....	(1)
1.2.- ENTROPIA.....	(8)
1.3.- ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ.....	(15)
1.4.- ENERGÍA LIBRE DE GIBBS.....	(17)
1.4.1.- FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD.....	(20)
1.5.- COMPORTAMIENTO DE FASE APLICADO A MEZCLAS.....	(23)
1.5.1.- DIAGRAMA DE FASE.....	(24)
1.5.2.- COMPONENTES SECUNDARIOS DEL DIAGRAMA DE FASES.....	(26)
1.6.- ECUACIÓN DE ESTADO.....	(30)
2.- PARÁMETROS REQUERIDOS POR LAS ECUACIONES DE ESTADO Y MÉTODOS DE OBTENCIÓN.....	(39)
2.1.- PRESIÓN CRÍTICA.....	(39)
2.2.- TEMPERATURA CRÍTICA.....	(40)
2.3.- VOLUMEN CRÍTICO.....	(42)
2.4.- FACTOR ACÉNTRICO.....	(42)
2.5.- MÉTODOS PROPUESTOS DE OBTENCIÓN.....	(42)
2.6.- CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES DE HIDROCARBUROS.....	(50)
2.6.1.- CARACTERIZACIÓN DE FRACCIONES LIGERAS.....	(50)
2.6.2.- CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PESADA C <sub>7</sub> .....	(66)
2.6.3.- EXPANSIÓN Y REAGRUPAMIENTO DE FRACCIONES DE HIDROCARBUROS.....	(86)
2.7.- JUSTIFICACIÓN PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN C <sub>7</sub> .....	(101)
3.- ECUACIONES CUBICAS MÁS POPULARES DENTRO DEL COMPORTAMIENTO DE FASES.....	(108)
3.1.- ECUACIÓN DE SOAVE-REDLICH-KWONG.....	(108)
3.1.1.- MODIFICACIONES Y APORTACIONES QUE HA EXPERIMENTADO LA ECUACIÓN DE SOAVE-REDLICH- KWONG.....	(113)
3.2.- ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON.....	(115)

3.2.1.- MODIFICACIONES Y APORTACIONES QUE HA EXPERIMENTADO LA ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON.....	(119)
3.3- REGLAS DE MEZCLADO.....	(124)
3.3.1.- REGLAS DE UN SOLO FLUIDO.....	(124)
3.3.2.-INTRODUCCIÓN DEL COEFICIENTE DE INTERACCIÓN BINARIO.....	(125)
4.- MÉTODOS DE RESOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES DE EQUILIBRIO Y PROCESOS DE AJUSTE.....	(144)
4.1.-RESOLUCIÓN ACOPLADA.....	(154)
4.2.-RESOLUCIÓN DESACOPLADA.....	(160)
4.3.-RESOLUCIÓN HIBRIDA.....	(164)
4.4.-PROCESOS DE AJUSTE(TUNING).....	(164)
5.-PROBLEMA DE APLICACIÓN.....	(171)
5.1.- VERIFICACIÓN DE LA CONSISTENCIA DE LA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL.....	(172)
5.2.- CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PESADA.....	(179)
5.3.- AJUSTE DE LA ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG-ROBINSON A LA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL.....	(185)
CONCLUSIONES.....	(190)
RECOMENDACIONES.....	(191)
APÉNDICES.....	(I)
BIBLIOGRAFÍA.....	(XLIII)



## **RESUMEN**

En el presente trabajo se han considerado 5 capítulos, estructurados en la siguiente forma:

1) En el primer capítulo se pretende analizar el estudio del comportamiento de fases desde su fundamento termodinámico, examinando algunas relaciones termodinámicas útiles para los estudiosos de la materia y repasando algunas ideas básicas dentro del mismo campo pero de interés para la Ingeniería Petrolera, presentando además la definición aceptada de lo que es un ecuación de estado.

2) En el capítulo 2 se hace una breve referencia de los datos necesarios para la utilización de las ecuaciones de estado como son propiedades críticas y factor acéntrico de los componentes involucrados, así como los diferentes métodos de obtención, tanto para componentes puros como para las fracciones indefinidas que normalmente se presentan en los hidrocarburos de ocurrencia natural, así como el porqué es necesario caracterizar adecuadamente a dicha fracción indefinida, normalmente conocida como "fracción C."

3) El capítulo 3 se dedica casi por entero al examen de las ecuaciones de estado más utilizadas dentro de la Ingeniería Petrolera que son la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong y la ecuación de Peng-Robinson, así como las modificaciones que han experimentado a fin de mejorar la precisión de sus predicciones.

En la segunda parte del capítulo se hace una breve revisión de las relaciones que permiten usar las ecuaciones de estado en mezclas de varios componentes y se introduce una nueva variable que ha demostrado ser de capital importancia: el coeficiente de interacción binario " $k_{ij}$ ".

4) El capítulo 4 se dirige a los métodos de resolución que se han mostrado eficaces para resolver las ecuaciones de equilibrio que forman la base del estudio del comportamiento de fases, como son el cálculo flash y el cálculo de las presiones de saturación.

Debido a que las ecuaciones de estado han sido extensamente usadas dentro de las más diversas aplicaciones de la Ingeniería, existe la creencia universalmente aceptada de que dichos modelos incurrir en errores más ó menos importantes al intentar predicciones en condiciones diferentes a aquellas donde fueron originalmente formuladas, por lo que se introduce una sección donde se muestran algunas metodologías para ajustar la predicción de la ecuación de estado a los datos experimentales disponibles .

**5) En el último capítulo, se presenta un ejemplo de aplicación donde se utilizan en forma ordenada, algunos de los métodos presentados en los capítulos anteriores, a fin de mostrar el proceso de obtención de un modelo que represente el comportamiento de fases de un fluido real.**

## **OBJETIVOS**

-Mostrar las bases teóricas del comportamiento de fases, junto con algunas definiciones y expresiones importantes .

-Presentar los conceptos básicos que deben conocerse para introducirse en el estudio del comportamiento de fases.

-Mostrar lo que se conoce como ecuación de estado, algunos de sus representantes más usados y su utilización en mezclas multicomponentes.

-Analizar algunos de los métodos de caracterización de fracciones pesadas más populares dentro de la Industria, así como los parámetros que rigen el ajuste de las ecuaciones de estado a mezclas multicomponentes.

-Mostrar la aplicación de todos los elementos anteriores en un ejemplo de aplicación, donde se caracterizará una mezcla real, y se proporcionará la ecuación de estado que reproduzca razonablemente dicha mezcla.

## INTRODUCCIÓN

Dentro de la Industria Petrolera siempre ha existido un interés muy grande por conocer el comportamiento fisicoquímico y termodinámico de los fluidos producidos por los yacimientos de hidrocarburos, ya que es en función de este comportamiento que se planea toda la estrategia dirigida a obtener la mayor recuperación de fluidos. Dicha estrategia contempla desde la perforación de pozos en zonas adecuadas, el tipo de terminación a realizar, el diseño de instalaciones superficiales y la elección de sistemas de recuperación secundaria, mejorada ó métodos artificiales de producción.

Debido a dicho interés, se debe recurrir a las bases científicas que la Fisicoquímica y la Termodinámica nos proporcionan, para que, a partir de ellas nos sea posible entender y enfrentar los retos que dentro de la Industria se presentan cotidianamente.

Debido a que los hidrocarburos son mezclas con gran cantidad de componentes, para fines de estudio se han discretizado los componentes puros más abundantes en ellas como se muestra en la siguiente lista:

C<sub>1</sub>  
CO<sub>2</sub>  
C<sub>2</sub>  
H<sub>2</sub>S  
C<sub>3</sub>  
i-C<sub>4</sub>  
n-C<sub>4</sub>  
i-C<sub>5</sub>  
C<sub>6</sub>

Los componentes restantes se agrupan en un pseudo-componente conocido como fracción C<sub>7</sub>., cuyas propiedades no pueden ser identificadas, debido a que varían de una composición a otra e incluso varían con respecto a la profundidad dentro de un mismo yacimiento, por lo que es necesario llevar a cabo un proceso de caracterización de dicha fracción a fin de obtener propiedades de valores más ó menos confiables.

El hecho de contar con una adecuada caracterización de este pseudo-componente nos permite hacer uso de las poderosas herramientas en que se han constituido las ecuaciones de estado, ya que tienen aplicación en casi cualquier rama de las tres grandes áreas de la Ingeniería Petrolera, pero debido a que en general se acepta que ninguna ecuación de estado puede predecir en forma exacta el comportamiento de una mezcla multicomponente, es necesario someterla a un proceso de ajuste.

## **1.- FUNDAMENTO TEÓRICO.**

La Ingeniería en general, se apoya en dos pilares fundamentales, sin los cuales, no podría realizar las tareas que han sido necesarias a lo largo del tiempo para beneficio del hombre, que son la Física y las Matemáticas. La Física es aquella ciencia que el hombre ha desarrollado para entender la interrelación que existe entre masa, energía y tiempo en tanto que las Matemáticas nos proporcionan un medio de expresión para dicha interrelación entre parámetros.

Antes de iniciar el estudio del comportamiento de fases de sistemas de hidrocarburos, es necesario hacer una breve revisión de los conceptos fundamentales que proporcionan la base de su estudio, lo que nos lleva a tratar con los niveles elementales de la materia tales como átomos y moléculas y a entender cómo son ellos los que en menor ó mayor forma influyen al análisis al verse sometidos a efectos externos tales como los de la temperatura y la presión, lo que nos lleva a la revisión de conceptos termodinámicos que se encuentran representados por medio de modelos matemáticos universalmente aceptados, pero que pueden ser interpretados de acuerdo a las necesidades y manipulados en consecuencia.

La labor de Ingeniero es la aplicación de las herramientas conceptuales a su disposición a fin de remediar necesidades reales, por lo que debe ser capaz de pasar de la asimilación de conceptos teóricos, donde se formulan posibles soluciones a problemas hipotéticos, a su aplicación práctica, donde se presentan infinidad de imponderables que hacen que la situación hipotética sea sólo una guía para llegar a la solución y ya no la solución misma, por lo que el Ingeniero debe hacer suya la habilidad de relacionar la teoría con la práctica en la forma más armoniosa posible.

### **1.1.-ENTALPÍA<sup>2</sup>**

En la ciencia actual, es común la creencia de que el calor es otra forma de energía en tránsito, como resultado de una diferencia de temperatura, pero tomó más de dos siglos comprender que el calor (Q) fuera reconocido como otra manifestación de energía, siendo Galileo el primer científico en tratar de entender el calor en 1592 por medio de su "termoscopio", un antecesor de los actuales termómetros.

Desde entonces, gran cantidad de sabios dedicaron sus energías al intento de acumular un mayor entendimiento y conocimiento de lo que es el calor y la temperatura, hasta que Joule demostró en la década de 1840, el equivalente del calor en energía ó trabajo, dando punto final al cúmulo de teorías imperfectas que hasta entonces habían surgido para tratar de explicarlo.

La entalpía no es un fenómeno que pueda ser detectado por medio de los sentidos, se trata de un tipo especial de función puntual que recibe los nombres indistintos de **FUNCIÓN DE ESTADO** ó **VARIABLE DE ESTADO** de un sistema, ya que en el cambio que experimenta la función solo importan el estado inicial y final del mismo, sin importar la ruta que siga el fenómeno ó el método utilizado para ir de un estado al otro. La entalpía está definida en términos de la energía interna (U) y del producto P\*V, que representa al trabajo (W), donde P y V son presión y volumen del sistema.

$$H = U + P*V.....(1.1.1)$$

Sabiendo por la primera ley de la Termodinámica que el cambio en la energía interna de un sistema es función del calor y del trabajo que entran ó salen de él, puede demostrarse que el calor extraído de ó agregado a un sistema a presión constante es igual al cambio de entalpía del sistema, pero debe tomarse en cuenta una característica fundamental que complementa a la primera ley y es la reversibilidad del cambio realizado en el sistema, esto es, si el cambio ocurre a través de una serie de etapas en equilibrio tales que el trabajo realizado por la ruta original, sea idéntico al trabajo obtenido en sentido contrario a través de la misma ruta. Teniendo esta idea y aplicándola a un pistón ideal, conteniendo un gas ideal, se obtiene que el incremento de trabajo es igual al valor negativo de la presión del sistema por el cambio de volumen en el cilindro del pistón:

$$dW = - P*dV.....(1.1.2)$$

Tomando la expresión de la primera ley de la Termodinámica en forma diferencial

$$dU = dQ + dW.....(1.1.3)$$

y sabiendo que  $d(PV) = PdV + VdP$ , se obtiene :

$$d(U + PV) = dQ + VdP.....(1.1.4)$$

Como se trata de un proceso a presión constante, el segundo término del lado derecho de la ecuación (1.1.4) se hace cero y en el miembro izquierdo se observa la definición de entalpía, la ecuación (1.1.4) se convierte en:

$$dH = dQ.....(1.1.5)$$

Un ejemplo clásico de la validez de esta demostración es el de los cambios de fase que experimenta el agua al pasar por sus diferentes fases, bajo el Sistema Inglés de Unidades:

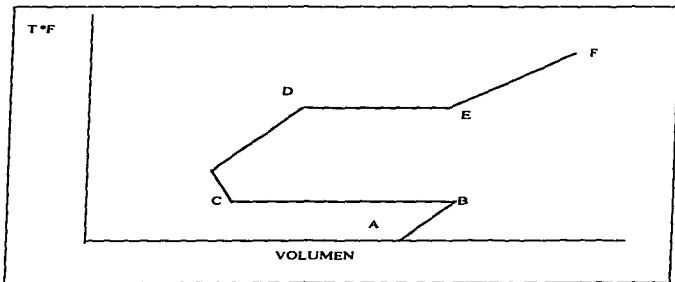
A) Comenzando con 1 lb<sub>m</sub> de agua a -40 °F y expuesta a la presión atmosférica que se mantendrá constante a lo largo del experimento (punto A), empieza a agregarse energía en forma de calor, con lo cual la entalpía aumenta a medida que la temperatura también lo hace.

B) La temperatura continúa creciendo a medida que se agrega calor, hasta alcanzarse el valor de 32 °F, como se muestra en la figura (1) (punto B). A medida que se agrega más calor al agua, ésta experimenta un cambio de fase (de sólida a líquida) sin que la temperatura se incremente, con un aumento en su volumen (punto C).

C) Después de que el hielo se ha fundido, la temperatura empieza a crecer de nuevo con la adición de calor y continúa elevándose hasta alcanzar la temperatura de 212 °F (punto D).

D) Al alcanzarse esta temperatura, y si la adición de calor sigue, se presentará otro cambio de fase (de líquido a vapor) sin cambio de temperatura con un nuevo aumento en su volumen (punto E).

E) Si se sigue agregando calor una vez que toda el agua se haya vaporizado, la temperatura se elevará por arriba de la temperatura de saturación y al fluido se le llamará vapor supercrítico, a alrededor de 800 °F (punto F).



**FIG. 1.- COMPORTAMIENTO PRESIÓN-VOLUMEN DEL AGUA**

Se puede observar de la figura que la energía que ha ganado el agua en las trayectorias A-B, C-D y E-F son directamente proporcionales al producto de la masa del sistema por el incremento de la temperatura, debiéndose introducir una constante de proporcionalidad conocida como "capacidad térmica específica" la cual varía su valor de acuerdo a la sustancia de que se trate y se considera constante dentro de ciertos rangos predefinidos de temperatura y es definida como la energía que hay que suministrar ó retirar de la masa del sistema para que su temperatura varíe en un grado. Cuando se aplica el concepto de capacidad térmica específica al estudio de los gases, se obtiene dichas capacidades de acuerdo a los procesos a los que se ve sometido al gas, siendo las más relevantes para los gases ideales, la capacidad térmica específica a presión constante ( $C_p$ ), que se define como la variación de la entalpía específica con respecto a la temperatura, y la capacidad térmica específica a volumen constante ( $C_v$ ), definida como la variación de la energía interna específica con respecto a la temperatura y se reconoce que la entalpía es función de la temperatura únicamente para los gases ideales.

Al observar la figura (1), se observa que la forma de calcular la ganancia de energía por parte del agua en las trayectorias B-C y D-E, donde ocurren cambios de fase, no es válida, debido a que la temperatura permanece constante, por lo que es necesario plantear una nueva forma de calcularla. Lo que sucede en estas dos trayectorias es que la energía que entra al sistema es utilizada para romper fuerzas que actúan sobre las moléculas y que determinan la fase de la sustancia. Dichas fuerzas provocan la formación de una estructura cristalina en la fase sólida, la cual es necesario romper cuando se verifica el cambio de fase de sólido a líquido, mientras que las fuerzas que es necesario vencer cuando el cambio de fase es de líquido a gaseoso son principalmente fuerzas de cohesión.

Esta cantidad de energía tiene un valor específico para la presión a la que se efectúa el cambio de fase y se le llama **ENTALPIA DE TRANSFORMACION** de la fase inicial a la fase final. Si este valor se conoce de alguna medición, solo es necesario sustituir este valor en el lugar de la capacidad térmica específica a la temperatura constante, en vez de usar un incremento de ésta.

Hasta aquí se ha hablado de la entalpía como de una propiedad intensiva, esto es, independiente de la cantidad de materia contenido en el sistema (H) pero al referirsele a una cantidad de masa de referencia, la entalpía se vuelve una propiedad extensiva(h), ó sea, dependiente de la cantidad de materia, además de considerársele dentro de un sistema homogéneo cerrado, esto es, que la totalidad del sistema se encuentra en una sola fase y no hay adición de masa a él, pero para un sistema donde coexistan múltiples fases, consideradas como sistemas homogéneos abiertos independientes entre sí, debido



a que los componentes de cada sistema pueden moverse libremente de una fase a otra, deben hacerse algunas suposiciones extra.

## **DEFINICIÓN DE LA ENTALPIA COMO FUNCIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL SISTEMA<sup>2</sup>.**

### **LA ENTALPIA COMO FUNCIÓN DE T Y P DEL SISTEMA.**

La entalpía, mediante una manipulación matemática adecuada y usando algunas definiciones previamente establecidas, puede ser expresada como funciones generales de parejas de propiedades del sistema tales como presión-temperatura y temperatura-volumen. A continuación se mostrará el procedimiento para obtener dichas funciones generales.

Escribiendo una relación funcional entre H, T y P en forma diferencial total:

$$dH = (\delta H / \delta T)_p + (\delta H / \delta P)_T \dots \dots \dots (1.1.6)$$

Al observar la expresión (1.1.6), se observa que el primer miembro de la parte derecha de la expresión es por definición la capacidad térmica específica a presión constante, la cual define el efecto isobárico de la temperatura sobre la entalpía. El efecto de la temperatura en la entalpía es obtenida al relacionar las siguientes expresiones:

$$dH = TdS + VdP \dots \dots \dots (1.1.7)$$

$$-(\delta S/\delta P)_T = (\delta V/\delta T)_p \dots \dots \dots (1.1.8)$$

Donde la ecuación (1.1.7) es originada por la expresión que define la Iª Ley de la Termodinámica, la variación del trabajo en un proceso reversible como función del cambio de volumen y el concepto de entropía que será revisado en secciones posteriores y la ecuación (1.1.8) es el producto de una manipulación matemática especial conocida como función de Maxwell a fin de tener una expresión que relacione entropía, temperatura, presión y volumen. La determinación de ambas ecuaciones puede ser observada en el apéndice I.

Dividiendo (7) entre dP y utilizando la expresión (8) y reconociéndose la temperatura constante en el proceso:

$$(\delta H/\delta P)_T = V - T(\delta V/\delta T)_p \dots \dots \dots (1.1.9)$$

A fin de conocer la diferencia de entalpías de un estado con condiciones  $(T_1, P_1)$  a otro con  $(T_2, P_2)$ , debe realizarse la integración con respecto a la presión manteniendo la temperatura constante:

$$\left\{ dH = \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \right\}_T \dots\dots\dots(1.1.10)$$

El cálculo de H a cualquier T y P requeriría de tener a V como función de T y P, así como una H de referencia, escogiéndose generalmente la entalpía del gas ideal a la misma temperatura que el proceso, debido a que ésta es dependiente únicamente de la temperatura y los datos para conocer su valor están disponibles de las capacidades térmicas específicas, las cuales son relativamente fáciles de obtener con buena precisión.

Denotándose  $H^*$  a la entalpía ideal y escogiendo las rutas más utilizadas para que sobre ellas se lleve a cabo la integración, esto es, integrar desde una presión de referencia  $P_0$  hasta  $P = 0$  a lo largo de la ruta de estado de gas ideal a la temperatura dada e integrando a la misma temperatura desde  $P = 0$  hasta P a lo largo de la ruta de gas real, se obtiene:

$$H - H^* = \int_{P_0}^0 \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP + \int_0^P \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \dots\dots\dots(1.1.11)$$

El primer elemento del miembro derecho de la ecuación se hace cero, debido a que el producto de la temperatura por la variación del volumen con respecto a la temperatura a presión constante es cero para un gas ideal. Así se obtiene que la ruta real queda como el único término significativo, pudiéndose calcular la diferencia de entalpías de ambos estados por medio de (1.1.11), reconociéndose a la entalpía como una función de estados. Una forma más conocida de (1.1.11) es la siguiente:

$$\frac{H - H^*}{RT} = \frac{1}{RT} \left( \int_{P_0}^0 \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP + \int_0^P \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \right) \dots\dots\dots(1.1.11a)$$

### LA ENTALPÍA COMO FUNCIÓN DE V Y T DEL SISTEMA<sup>2</sup>.

El planteamiento de la entalpía como función de la pareja de parámetros temperatura-volumen,  $H(T,V)$ , requiere del planteamiento previo de la energía interna  $U$  en función de los mismos parámetros,  $U(T,V)$ , además de tenerla también en función de presión y temperatura.

Tomando la definición de entalpía y la ecuación de gas ideal, es posible plantear una expresión que defina la entalpía ideal en función de la energía interna ideal además de la presión y el volumen:

$$H = U + P^*V \dots\dots\dots(1.1.12)$$

$$P^*V = R^*T \dots\dots\dots(1.1.13)$$

$$H^* = U^* + R^*T \dots\dots\dots(1.1.14)$$

Restando de (1.1.12) a (1.1.14), y dividiendo la expresión resultante entre  $R^*T$  se obtiene:

$$\frac{H-H^*}{RT} = \frac{U-U^*}{RT} + Z - 1 \dots\dots(1.1.15)$$

La expresión (1.1.15) es la base del planteamiento de la función, ya que representa la definición de entalpía en función de  $T$ ,  $P$ , y la energía interna, restando solamente la expresión de dicha energía interna como función de la temperatura y del volumen.

Para poder hacerlo, es necesario plantearla en forma diferencial:

$$dU = (\delta U/\delta T)_V dT + (\delta U/\delta V)_T dV \dots\dots(1.1.16a)$$

$$dU = TdS - PdV \dots\dots\dots(1.1.16b)$$

$$(\delta S/\delta V)_T = (\delta P/\delta T)_V \dots\dots\dots(1.1.16c)$$

El efecto isovolumétrico de la temperatura sobre la energía interna es por definición la capacidad térmica específica a volumen constante, en tanto que el carácter isotérmico del volumen sobre la energía interna es obtenido al dividir (1.1.16b), cuya definición es semejante a la de la expresión (1.1.7) entre  $dV$  y utilizando (1.1.16c), que es una de las relaciones de Maxwell(ver Apéndice I) se obtiene:

$$(\delta U/\delta V)_T = T * (\delta P/\delta T)_V - P \dots\dots\dots(1.1.16d)$$

Planteando la integración con respecto a V con T constante, se puede obtener la diferencia en la energía interna de un estado con condiciones  $(T_1, V_1)$  a otro con condiciones  $(T_2, V_2)$ . Integrando de la manera ya indicada, y reconociendo que el volumen tiende a infinito cuando la presión tiende a cero y dividiendo entre el producto  $R^*T$  se obtiene:

$$\frac{U - U^*}{RT} = \frac{1}{RT} \int_1^2 \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dV \dots \dots \dots (1.1.16)$$

Teniendo las definiciones (1.1.15) y (1.1.16) puede procederse a obtener a la entalpía como función de temperatura y volumen, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\frac{H - H^*}{RT} = \frac{1}{RT} \int_1^2 \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dV + Z - 1 \dots \dots \dots (1.1.17)$$

Como ya se ha visto, el manejo de variables es algo complejo debido al número relativamente grande de relaciones que existen entre las variables del sistema y las funciones de estado, pero para sistemas abiertos, el manejo se complica más, debido a que hay que tomar en cuenta las variables adicionales que representan las cantidades de cada componente presente en el sistema, pudiéndose representar dichos componentes por sus fracciones molares, lo que también implica la presencia de nuevas dependencias de variables como la entalpía, la entropía y las energías libres con respecto a dichas fracciones molares, pero puede demostrarse que dichas dependencias son iguales a una sola cantidad conocida como potencial químico, el cual juega un importante rol en la descripción del estado de equilibrio.

### 1.2.- ENTROPÍA<sup>2</sup>

El calor, al ser una forma de energía es una cantidad compuesta, producto de dos elementos simples, siendo uno de ellos un factor de distribución y un factor de intensidad. El factor de intensidad es la temperatura, la cual es fácilmente perceptible con los sentidos y es capaz de medirse directamente, pero la temperatura sola no es una medición del calor, por lo que se justifica la introducción de un factor de distribución capaz de crear un enlace entre la temperatura con el calor, siendo este factor de distribución la cantidad conocida como entropía. Lo anterior puede quedar más claro con el siguiente ejemplo, en un diagrama P-V la coordenada correspondiente a la presión representa al factor de intensidad, en tanto que el volumen presenta el factor de distribución. J.W. Gibbs, se refirió a la entropía como una medida de la "confusión" de un sistema, refiriéndose a que la energía, como está en forma útil, tal como la electricidad, mecánica ó química, se encuentra organizada y puede ser dirigida y utilizada

para desarrollar trabajo. Por otro lado, el calor es una forma de energía debida al movimiento caótico de átomos y moléculas en un cuerpo, de ahí su carácter caótico. Por lo anterior, cuando la energía que está organizada y puede desarrollar trabajo es convertida en calor, el caos del sistema de incrementa.

La entropía, al igual que la entalpia, es una cantidad física, utilizada para medir el grado de desorden de un sistema. Esto requiere de una pequeña explicación: Consideremos a una casa como un sistema por todos conocido, con un cierto número de ocupantes con algunas pertenencias propias y otras de uso común. Toda persona dedicada a los quehaceres domésticos sabe que el desorden tiende a aumentar ( hay que realizar la limpieza, lavar la ropa, pintar la casa, realizar reparaciones menores en los enseres de la casa, etc.), por lo que hay que invertir cierta cantidad de energía para mantener el orden en la casa con el consiguiente decremento en la cantidad de energía "ordenada"(el cansancio de la persona que realiza estos deberes), pero si la casa quedara abandonada a ella misma, el desorden crecería hasta ser incontrolable.

Un enunciado preciso de esta idea se conoce como Segunda Ley de la Termodinámica, que dice que la entropía de un sistema aislado siempre aumenta y que cuando dos sistemas se juntan, la entropía del sistema combinado es mayor que la suma de las entropías de los sistemas individuales<sup>3</sup> (basta juntar dos grupos de niños en un cuarto cerrado para darse cuenta de esto). Consideremos a modo de ejemplo, un sistema de moléculas de gas en una caja, pudiéndose imaginar dichas moléculas como pequeñas pelotas chocando una y otra vez entre sí y contra las paredes de la caja. Cuanto mayor sea la temperatura del gas, la actividad de las moléculas será mayor, chocando con mayor frecuencia e intensidad entre sí y con la caja, ejerciendo una presión mayor hacia afuera. Supongamos que las moléculas se encuentran confinadas en un lado de la caja mediante una pared separadora. si se retira la pared, las moléculas tenderán a expandirse y a ocupar ambas mitades, pero, en algún momento posterior, podrían estar preferentemente en alguno de ambos extremos, aunque es extremadamente más probable que haya un número aproximadamente igual de moléculas en cada una de las dos mitades. Tal estado es más desordenado que el estado original en donde todas las moléculas estaban en una mitad. Se dice, por lo tanto, que la entropía del gas ha aumentado. Si ahora consideramos dos gases en sus respectivas cajas, digamos, oxígeno y nitrógeno, y quitamos las paredes separadoras, las moléculas empezarán a mezclarse y transcurrido cierto tiempo, el estado más probable será una mezcla bastante uniforme de moléculas de oxígeno y nitrógeno y representará un estado menos ordenado, y por lo tanto tendrá más entropía que el estado inicial de las dos cajas separadas.

Cada uno de los procesos que se llevan a cabo con fluidos de trabajo, está acompañado por un incremento neto de la entropía; si la entropía del sistema decrece, entonces la ganancia de entropía en los alrededores del sistema será mayor que este decrecimiento, por lo que la entropía, como el tiempo, es unidireccional y siempre creciente.

Para poder pasar a la explicación de la expresión que define a la entropía, es necesaria la explicación de reversibilidad. Si después de que un proceso consistente en una serie de estados en equilibrio es completado, se puede hacer que la sustancia retroceda en los estados en equilibrio del proceso original, si todas las cantidades de energía desde ó hacia el los alrededores pueden ser regresadas a sus estados originales, entonces se dice que el proceso es reversible interna y externamente.

Las condiciones para la reversibilidad son las siguientes:

- A)Procesos en donde no exista fricción en los fluidos de trabajo
- B)No debe existir fricción mecánica dentro del sistema en cuestión
- C)No debe existir diferencias de temperatura durante la transferencia de calor

De las condiciones anteriores se infiere que los únicos procesos que se puede considerar reversibles son aquellos realizados con fluidos ideales en sistemas ideales.

En las condiciones reales se dan dos tipos de irreversibilidades en contraposición a los dos tipos de reversibilidades, la interna y la externa. La irreversibilidad externa se refiere a fenómenos como la fricción entre un pistón y un cilindro, la fricción entre las moléculas de aire de la atmósfera, todas ellas absorben parte del trabajo  $W$  que sale del sistema y disminuyendo su cantidad. Otra forma de irreversibilidad externa, es el flujo de calor debido a diferencias de temperatura. Como el calor es energía transferida como resultado de una diferencia de temperatura, el calor es necesariamente transferido de la zona de mayor temperatura a la de menor y tal evento es irreversible, debido a que todas las experiencias sugieren la imposibilidad de que el calor fluya en otra dirección y se sabe que el calor puede ser transferido reversiblemente únicamente cuando el incremento de temperatura es cero.

La irreversibilidad interna es ilustrada como la fricción en los fluidos y la turbulencia debida al flujo. Cuando el fluido fluye, se forman reflujos y corrientes cruzadas que absorben energías que pudieran haberse utilizado en el desarrollo de trabajo. En el caso de los gases contenidos en un sistema cilindro-pistón que se mueva rápidamente, la porción de gas adyacente al pistón se expande a fin de ocupar el espacio vacío dejado por el pistón, provocando diferencias de presión y temperatura en varias partes del

fluido. La consecuente fricción entre las moléculas de fluido contabiliza cierta cantidad de energía que se podría haber convertido en trabajo.

### **PLANTEAMIENTO DE LA ENTROPÍA COMO FUNCIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL SISTEMA<sup>2</sup>.**

La necesidad y conveniencia de definir a la entropía como función de las propiedades del sistema proviene del estudio de los procesos cíclicos de una máquina de calor. Para un proceso cíclico internamente reversible, se observó que las relaciones  $Q_1/T_1$  y  $Q_2/T_2$  (donde  $Q_1$  es el calor absorbido a temperatura  $T_1$  y  $Q_2$  es el calor rechazado a  $T_2$ ) eran idénticas e independientes de las rutas seguidas por el proceso, o sea, la relación  $Q/T$  dependió únicamente de los estados iniciales y finales, La entropía del sistema, denotada por  $S$  ha sido definida en función de su incremento diferencial de la siguiente manera:

$$dQ = TdS.....(1.2.1)$$

La entropía es por definición una función de estado, característica muy importante que será mostrada a continuación. Por la forma de la expresión (1.2.1) el cambio de entropía sería cero para un proceso adiabático (entropía constante) y reversible. Para un proceso irreversible,  $dQ < TdS$ , debido a la degradación que experimenta la energía y que fué explicado anteriormente.

Al igual que la entalpía, la entropía puede ser expresada como función de parejas de parámetros, mostrándose a continuación la manera de encontrarlas.

### **LA ENTROPÍA COMO FUNCIÓN DE T Y P<sup>2</sup>.**

La expresión de la entropía como función de  $T$  y  $P$  puede ser derivada de manera similar a la entalpía, excepto que la expresión de estado de gas ideal requiere de una manipulación matemática especial, estableciéndose la siguiente expresión en diferenciales totales:

$$dS = (\delta S / \delta T)_P dT + (\delta S / \delta P)_T dP.....(1.2.2)$$

De (1.1.7) y del primer miembro de (1.1.6) se sabe que:

$$(\delta H / \delta S)_P = T.....(1.2.3a)$$

$$(\delta H / \delta T)_P = C_p.....(1.2.3b)$$

Combinando ambas expresiones, para el efecto isobárico de la temperatura en la entropía:

$$(\delta S / \delta T)_P = C_p / T \dots \dots \dots (1.2.3c)$$

El efecto isotérmico de la presión sobre la entropía está dado por la relación de Maxwell dada por (1.1.8) y combinándola con (1.2.1) y (1.2.3c) como sigue:

$$dS = (C_p / T) dT - (\delta V / \delta T)_P dP \dots \dots \dots (1.2.3)$$

La integración entre ambos estados (T<sub>1</sub>, P<sub>1</sub>) y (T<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>) daría el cambio de entropía entre ellos, pero el cálculo requeriría de expresiones que proporcionen a C<sub>p</sub> y a V como funciones de T y P, requerimiento idéntico al de H = H(T,P), pero la forma isotérmica de (1.2.3) permite llevar a cabo la integración de la siguiente forma:

$$(dS = - (\delta V / \delta T)_P dP)_T \dots \dots \dots (1.2.4)$$

Sin embargo, la ruta de integración de la entropía difiere de la de la entalpía. debido a que la entropía del gas ideal S\* es dependiente de la presión, en tanto que H\* no lo es. Para un gas ideal, la derivada en (1.2.4) es igual a R/P, la cual se vuelve infinita cuando P tiende a cero, sin embargo, el término de la expresión (1.1.9), (V - T(δV/δT)<sub>P</sub>), se vuelve cero cuando P = 0. Una técnica común en la derivación de S(T,P) es elegir una presión lo suficientemente baja como para que el gas real se comporte como ideal y transformando el integrando (δV/δT)<sub>P</sub> por R/T - (δV/δT)<sub>P</sub> mediante la siguiente identidad:

$$R \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = \int_{P_0}^P \frac{R}{P} dP = \int_{P_0}^P \frac{R}{P} dP + \int_{P_0}^P \frac{R}{P} dP \dots \dots \dots (1.2.5a)$$

ideal                  real

donde P<sub>0</sub> es una presión de referencia en la ruta de gas ideal. Integrando (1.2.4) de P<sub>0</sub> a través de la ruta de gas ideal y de P<sub>a</sub> a P a través de la de gas real se obtiene:

$$R \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = \int_{P_0}^P \frac{R}{P} dP = \int_{P_0}^P \frac{R}{P} dP + \int_{P_0}^P \frac{R}{P} dP \dots \dots \dots (1.2.5b)$$

ideal                  real



Combinando (1.2.5a) y (1.2.5b) se obtiene:

$$R \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = \int_{P_0}^P \frac{R}{P} dP = \int_{P_0}^P \frac{R}{P} dP + \int_{P_0}^P \frac{R}{P} dP \dots (1.2.5c)$$

ideal                  real

Ahora  $P^*$  puede ser reemplazada con seguridad por cero, ya que los integrandos se vuelven infinitos a  $P=0$ . El primer término de lado derecho de la expresión anterior es despreciable, debido a que el integrando es cero para un gas ideal así (1.2.5c) se reduce a lo siguiente cuando se divide entre R:

$$S - S_0^* + R \ln \frac{P}{P_0} = \int_{P_0}^P \left[ \frac{R}{P} - \left( \frac{c^3}{c^2 T} \right)_r \right] dP + \int_{P_0}^P \left[ \frac{R}{P} - \left( \frac{c^3}{c^2 T} \right)_r \right] dP \dots (1.2.5)$$

El valor de  $S_0^*$  depende del valor de  $P_0$  la cual toma el valor de 1atm normalmente.

### LA ENTROPÍA COMO FUNCIÓN DE T Y V.<sup>2</sup>

La expresión para la entropía como función de T y V puede ser derivada en forma similar a la de la energía interna, excepto que la expresión de gas ideal también requiere de un manejo especial. La forma general de la entropía como función de T y V es planteada en la forma ya conocida:

$$dS = (\delta S/\delta T)_V dT + (\delta S/\delta V)_T dV \dots (1.2.6)$$

De (1.1.16b) se observa que  $(\delta U/\delta S)_V = T$  y de (1.1.16a),  $(\delta U/\delta T)_V = C_V$ . Combinando estas dos expresiones para el efecto isocórico de la temperatura sobre la entropía:

$$(\delta S/\delta T)_V = C_V / T \dots (1.2.7)$$

El efecto isotérmico está dado por (1.1.8). Combinando (1.2.6), (1.2.7) y (1.1.8) se obtiene:

$$dS = (C_V / T) dT - (\delta P/\delta T)_V dV \dots (1.2.8)$$

Al igual que en la definición anterior, la integración requeriría del planteamiento de  $C_V$  y de P como funciones de T y V. Como la función  $U = U(T,V)$ , la forma isotérmica de (1.2.8), la cual es la misma de (1.1.8) es más práctica para la integración que (1.2.8) en su forma total:

$$(dS = (\delta P/\delta T)_v dV)_{T, \dots} \dots \dots \dots (1.2.9)$$

La integración de (1.2.9) requiere de una manipulación matemática similar a la de (1.2.4), realizándose la transformación sobre el integrando  $((\delta P/\delta T)_v - R/V)$  mediante la siguiente identidad:

$$\int_{(T, P_0)}^{(T, P)} \frac{R}{V} dV = \int_{(T, P_0)}^{(T, P)} \frac{R}{V} dV + \int_{(T, P_0)}^{(T, P)} \frac{R}{V} dV \dots \dots \dots (1.2.10a)$$

ideal real

Es necesario hacer notar que la integración del lado derecho de (1.2.10a) resulta en  $-(R/\ln(PZ/P_0))$  debido a que  $V(T, P) = ZRT/P$  y que  $V(T; P_0) = RT/P_0$ , donde  $P_0$  es una presión lo suficientemente baja para considerar el comportamiento del gas como ideal.

Integrando (1.2.9) entre los límites propuestos en la identidad (1.2.10a) se obtiene:

$$S - S_0^* = \int_{T, P_0}^{T, P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dV + \int_{T, P_0}^{T, P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) dV \dots \dots \dots (1.2.10b)$$

ideal real

Combinando (1.2.10a) y (1.2.10b) se obtiene:

$$S - S_0^* + R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = R \ln Z + S - S_0^* = \int_{T, P_0}^{T, P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dV + \int_{T, P_0}^{T, P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) dV \dots \dots (1.2.11)$$

Obteniendo lo anterior, se puede sustituir  $V(T, P^*)$  por  $\infty$  ya que el integrando ya tiene valor significativo a  $P = 0$ . El término del lado derecho es despreciable, ya que el integrando es cero para un gas ideal, por lo que (1.2.11) se reduce a lo siguiente cuando se divide entre  $R$ :

$$\frac{S - S_0^*}{R} + R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \ln Z + \frac{1}{R} \int_{T, P_0}^{T, P} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - \frac{R}{V}\right] dV \dots \dots \dots (1.2.12)$$

### 1.3.-ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ. <sup>2</sup>

Si un sistema es objeto de un cambio isotérmico donde  $TdS = d(TS)$ , dicho cambio puede escribirse como:

$$\begin{aligned} -dU + d(TdS) &\geq dW \\ -d(U-TS) &\geq dW \dots\dots (1.3.1) \end{aligned}$$

La combinación de variables U-TS aparece con tanta frecuencia que se le da un símbolo especial "A", expresándosele por definición como:

$$A = U-TS \dots\dots\dots (1.3.2)$$

Al ser una combinación de funciones de estado tales como U y S, A es una función de estado del sistema y se le denomina como "ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ" y (1.3.1) se reduce a:

$$-dA \geq dW \dots\dots\dots (1.3.3)$$

La relación (1.3.3) no nos da el significado de A por sí sola, necesitándose una explicación más precisa. El trabajo producido en una transformación isotérmica es igual ó menor que la disminución en la función trabajo. El signo igual se aplica cuando las transformaciones son reversibles, entonces, el trabajo máximo obtenido en una transformación isotérmica es igual a la disminución en la energía libre de Helmholtz. Este valor máximo de trabajo incluye todas las formas de trabajo producidas en la transformación. Desde el punto de vista de la Ingeniería, la energía libre de Helmholtz no es tan útil como su función hermana, la energía libre de Gibbs, pero se le toma en cuenta para mostrar su interrelación con otras funciones termodinámicas.

#### DETERMINACIÓN DE "A" COMO FUNCIÓN DE T Y P DEL SISTEMA. <sup>2</sup>

Como ya se tienen las expresiones para U y S como funciones de T y P de los apartados anteriores, la expresión correspondiente a "A" es obtenida partiendo de su definición para un gas ideal a temperatura T y presión de referencia  $P_0$ :

$$A_0^* = U^* - TS_0^* \dots\dots\dots (1.3.4)$$

Restando (1.3.2) de (1.3.4) se tiene:

$$\frac{A - A_0^*}{RT} = \frac{U - U^*}{RT} - \frac{S - S_0^*}{RT} \dots\dots\dots (1.3.5)$$

Combinando las expresiones correspondientes a U, S y (1.3.5) se obtiene la expresión  $A = A(T,P)$

$$\frac{A - A_0}{RT} - \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = 1 - Z + \frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP \dots\dots\dots(1.3.6)$$

**DETERMINACIÓN DE "A" COMO FUNCIÓN DE T Y V DEL SISTEMA. <sup>2</sup>**

Similar a la obtención de (1.3.6), la expresión de "A" como función de T y V del sistema puede ser derivada de la energía interna y de la entropía como funciones de T y V así como de (1.3.5) para obtenerse:

$$\frac{A - A_0}{RT} - \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{1}{RT} \int \left[ \frac{RT}{V} - P \right] dV - \ln Z \dots\dots\dots(1.3.7)$$

**PROPIEDADES DE LA ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ. <sup>2</sup>**

Partiendo de la siguiente expresión, cuya obtención puede verse en el Apéndice I:

$$dA = -SdT - PdV \dots\dots\dots(1.3.8)$$

se observa que A está expresada en función de la variación de T y V, por lo que al aplicársele diferenciales totales a la función A se obtiene lo siguiente:

$$dA = (\delta A / \delta T)_V dT + (\delta A / \delta V)_T dV$$

Comparando ambas expresiones, se observa que:

$$(\delta A / \delta T)_V = -S \dots\dots\dots(1.3.9a)$$

$$(\delta A / \delta V)_T = -P \dots\dots\dots(1.3.9b)$$

Como la entropía de cualquier sustancia es positiva, (1.3.9a) muestra que "A" de cualquier sustancia disminuye cuando aumenta la temperatura. La rapidez de esta disminución es mayor cuanto mayor sea la entropía de la sustancia, como los gases tienen valores altos de entropía, la rapidez de disminución de "A" con la temperatura es mayor que para sólidos ó líquidos cuyas entropías son comparativamente menores. De la misma manera, (1.3.9b) muestra que al aumentar el volumen, "A" disminuye, ocurriendo la disminución cuando la presión crece.

#### 1.4 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS. <sup>2</sup>

El trabajo máximo que de un proceso puede obtenerse no es necesariamente igual a la cantidad de energía disponible para realizar trabajo útil, aunque el proceso sea conducido reversiblemente. De la cantidad total de trabajo disponible, una cierta cantidad debe ser utilizada en el desarrollo del trabajo presión-volumen contra el exterior, debido a la contracción ó expansión del sistema durante el proceso.

Para un proceso que tiene lugar reversiblemente a T y P constantes, que involucra un cambio de volumen de  $V_1$  a  $V_2$ , el trabajo realizado contra el exterior es igual a  $P(V_2 - V_1) = P\Delta V$ . Como el trabajo está acompañado por un gasto del máximo trabajo obtenido en un proceso, la cantidad neta de energía disponible para el trabajo, diferente del trabajo ejercido contra el exterior será:

$$\text{Energía neta disponible}_{T,P} = W_m - P\Delta V \dots\dots\dots(1.4.1)$$

Para plantear más precisamente la naturaleza de la máxima energía disponible en un proceso, se definirá una función de estado conocida como energía libre de Gibbs, denotándose al por G y estando definida como:

$$G = H - T^*S \dots\dots\dots(1.4.2)$$

El cambio de G entre dos estados del sistema está dado por:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_2 - G_1 \\ &= H_2 - H_1 - (T_2^*S_2 - T_1^*S_1) \\ &= \Delta H - (T\Delta S) \dots\dots\dots(1.4.3) \end{aligned}$$

$\Delta G$  representa el máximo valor de energía neta a T y P constantes, disponible para realizar trabajo útil, ó sea, la energía disponible neta bajo condiciones específicas que resulta de un decremento en el contenido de energía libre al pasar de un estado inicial a uno final.

A continuación se presentará otro enfoque que permita un mejor entendimiento de lo que G representa, por medio de las siguientes suposiciones.

Un sistema está sujeto a P constante, siendo dicha P la presión de equilibrio del sistema a temperatura constante. Como ambas propiedades son constantes, las diferenciales de los productos  $P^*V$  y  $T^*S$  son  $PdV$  y  $TdS$  respectivamente, pudiéndose expresar lo siguiente:

$$-(dU + d(P^*V) - d(TdS)) \geq dW_a$$

$$-d(U + P^*V - TS) \geq dW_a \dots \dots \dots (1.4.4)$$

La combinación de variables  $U + P^*V - TS$  aparece con frecuencia y constituye la definición de  $G$  y sabiendo que  $H = U + P^*V$ ,  $G = H - TS$ , sustituyéndose lo anterior en (1.4.4) y obteniendo la siguiente expresión:

$$-dG \geq dW_a \dots \dots \dots (1.4.5)$$

y en forma de incremento:

$$-\Delta G \geq W_a \dots \dots \dots (1.4.6a)$$

Atendiendo a la igualdad en (1.4.5) se tiene:

$$-\Delta G = W_{a,rev} \dots \dots \dots (1.4.6)$$

(1.4.6) nos revela una propiedad importante de  $G$ ; la disminución en  $G$  asociada con un cambio a  $P$  y  $T$  constantes es igual al trabajo máximo  $W_{a,rev}$  por encima del trabajo de expansión que se obtiene de la transformación. Debido a (1.4.6a), el trabajo obtenido en cualquier transformación real es menor que la disminución de  $G$  que acompaña al cambio de estado a  $P$  y  $T$  constantes.

### OBTENCIÓN DE $G$ COMO FUNCIÓN DE $T$ Y $P$ .<sup>2</sup>

De manera similar a la energía libre de Helmholtz es necesario plantear a  $G$  para un gas ideal a  $T$  y la presión de referencia  $P_0$ :

$$G^*_0 = H^* - TS^*_0 \dots \dots \dots (1.4.7)$$

Restando (1.4.7) a la definición de  $G$  y dividiendo entre  $RT$  se obtiene:

$$\frac{G - G^*_0}{RT} = \frac{H - H^*_0}{RT} - \frac{S - S^*_0}{RT} \dots \dots \dots (1.4.8)$$

Combinando las expresiones que definen ambas diferencias con (1.4.8) se obtiene:

$$\frac{G - G^*_0}{RT} - \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{1}{RT} \int \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP \dots \dots \dots (1.4.9)$$

### OBTENCION DE G COMO FUNCION DE T Y V. <sup>2</sup>

En forma idéntica que el punto anterior, se puede expresar a G por medio de (1.4.8), de H(T,V) y de S(T,V) para obtener:

$$\frac{G - G^*}{RT} - \ln\left(\frac{P}{P^*}\right) = Z - 1 - \ln(Z) + \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\frac{RT}{V} - P\right) dV \dots\dots\dots(1.4.10)$$

### PROPIEDADES DE G. <sup>2,4</sup>

La ecuación fundamental  $dG = -SdT + VdP$  considera a G como función de T y P. Obteniendo las diferenciales totales se observa que:

$$(\delta G / \delta T)_P = -S \dots\dots\dots(1.4.11a)$$

$$(\delta G / \delta P)_T = V \dots\dots\dots(1.4.11b)$$

Al aumentar la temperatura, G disminuye a presión constante y la rapidez de disminución es mayor para los gases por las mismas razones que la energía libre de Helmholtz. Como V es positivo siempre, (1.4.11b) indica que a T constante, al aumentar la presión, G también aumenta. A mayor volumen del sistema, más pronunciado es el aumento en G para un incremento de presión dado. El volumen comparativamente grande de los gases implica que G para un gas, aumenta más rápido con la presión que para sólidos ó líquidos. El volumen de los gases es mucho más grande que el de los sólidos ó líquidos y depende en gran medida de la presión, por lo que si integramos (1.4.11b) entre una presión de referencia hasta una P cualquiera y despejamos la función G para el estado ideal:

$$G = G_0(T) + \int_{P_0}^P V dP \dots\dots\dots(1.4.11)$$

Aplicando (1.4.11) a un gas ideal se tendrá:

$$G = G_0(T) + \int_{P_0}^P \frac{nRT}{P} dP$$

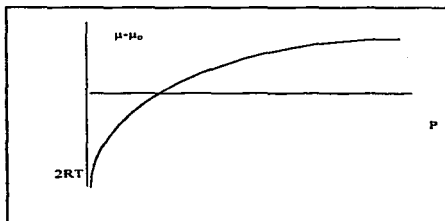
Debido al valor tan grande del volumen, se usa como referencia una mol del gas, planteándose dicha variación de la energía libre de Gibbs:

$$\frac{G}{n} = \frac{G_0(T)}{n} + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

La energía molar de Gibbs se representa por  $\mu$  y es equivalente al potencial químico del componente, resultando para G del gas ideal como función de  $\mu$ :

$$\mu = \mu_0(T) + RT \ln(P / P_0) \dots \dots \dots (1.4.12)$$

El término logarítmico es muy grande para la mayoría de los casos, siendo evidente que a una temperatura dada, la presión determinará a G de un gas ideal, como lo demuestra la siguiente figura:



**FIG. 1.4.1.- ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE UN GAS IDEAL COMO FUNCIÓN DE LA PRESIÓN**

**1.4.1 FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD. 4**

La forma de la energía molar de Gibbs es particularmente sencilla y cómoda, pudiéndose conservar la forma básica de dicha expresión para utilizarla en gases reales, pero debe introducirse una nueva variable dentro de ella:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(f) \dots \dots \dots (1.4.1.1)$$

Donde "f" es denominada "fugacidad" del gas. Esta variable y la idea que le da fundamento fué propuesta por G.N. Lewis, quien supuso que en un sistema compuesto por agua líquida y su vapor a T constante, existe una presión definida, generada por el vapor sobre el líquido y que representa la tendencia del líquido a pasar a la fase vapor y viceversa, el vapor tiende a dejar la fase gaseosa cuando se condensa. Cuando estas dos tendencias de escape se vuelven iguales, el sistema se encuentra en equilibrio, es decir, la presión de vapor se vuelve constante a T constante, pudiendo decirse que un estado de equilibrio es cuando las tendencias al escape de un constituyente del sistema, son las



mismas. Lewis puntualizó que la tendencia al escape podía ser medida por una cantidad llamada fugacidad y denotada por "f", que se encontraba relacionada con la energía molar de Gibbs  $\mu$ .

La idea de que cualquier sustancia, en una fase particular, tiene una tendencia definida a escapar de esa fase es perfectamente general y se relacionó dicha tendencia con  $\mu$  por medio de la siguiente expresión:

$$\mu = RT \ln(f) + B \dots \dots \dots (1.4.1.2)$$

donde B es una constante dependiente únicamente de la temperatura y naturaleza de la sustancia. Como se desconocen los valores absolutos de  $\mu$ , B no puede ser evaluada, pudiéndose sortear esta dificultad al referir todas las mediciones de  $\mu$  de cualquier sustancia a un punto de referencia estándar. Si designamos como  $\mu^0$  y  $f^0$  a la energía molar de Gibbs y a la fugacidad en este punto de referencia y lo expresamos como:

$$\mu^0 = RT \ln(f^0) + B$$

estableciendo la diferencia con (1.4.1.2):

$$\mu - \mu^0 = RT \ln(f / f^0) \dots \dots \dots (1.4.1.3)$$

La energía libre de Gibbs es de particular importancia en Termodinámica debido a su relación directa entre T y P, las más comunes variables independientes en Ciencia e Ingeniería. Sin embargo, la fugacidad es utilizada con mayor frecuencia en Ingeniería, particularmente en cálculos de equilibrio de fases, debido a que, como se mencionó antes, no se requiere de ningún conocimiento de las propiedades del gas ideal.

**OBTENCIÓN DE LA FUGACIDAD COMO FUNCIÓN DE T Y P. <sup>2</sup>**

A temperatura constante,  $dG = -SdT + VdP$  se vuelve:

$$dG = VdP \dots \dots \dots (1.4.1.4)$$

Para un gas ideal,  $V = RT / P$ , por lo que (1.4.1.4) se vuelve:

$$dG = (RT / P)dP = RTd(\ln P) \dots \dots \dots (1.4.1.5a)$$

La segunda igualación de (1.4.1.5a) para un fluido real puede ser expresada sustituyendo a P por la fugacidad "f":

$$dG = RT \ln f \dots\dots\dots(1.4.1.5)$$

La expresión anterior define únicamente al cambio en la fugacidad, no su valor absoluto, necesitando una definición donde (1.4.1.5) sea un complemento. Dicha definición es:

$$\lim_{P \rightarrow 0} f = P \dots\dots\dots(1.4.1.6)$$

Combinando (1.4.1.6) y (1.4.1.5) se obtiene:

$$d(\ln f) = (V / RT)dP \dots\dots\dots(1.4.1.7)$$

**COEFICIENTE DE FUGACIDAD. <sup>2</sup>**

Debido a que la fugacidad es, por la definición (1.4.1.6), igual a P en P = 0, (1.4.1.7) puede ser integrada directamente de 0 a P, sin embargo, es necesario restar d( ln P ) = dP / P a ambos lados de la integral, a fin de evitar el problema de la obtención de valores infinitos como resultado de la integración:

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right)_P - \ln\left(\frac{f}{P}\right)_{P=0} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( V - \frac{RT}{P} \right) dP \dots\dots\dots(1.4.1.8a)$$

Debiéndose hacer notar que f / P = 1 cuando P es igual a cero, resultando lo siguiente:

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( V - \frac{RT}{P} \right) dP \dots\dots\dots(1.4.1.8)$$

La relación f / P es llamada "coeficiente de fugacidad". El negativo del integrando de (1.4.1.8), ( RT / P - V ) es llamado "volumen residual", el cual es finito para un gas real a P = 0 y cero para un gas ideal. Debido a esta última propiedad, (1.4.1.8) es cero para un gas ideal, sin importar la presión, pero si se integrara sin el artificio matemático utilizado, es precisamente en este volumen residual donde se presentaría el problema de valores infinitos.

## OBTENCIÓN DE LA FUGACIDAD Y DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD COMO FUNCIONES DE T Y V. <sup>2</sup>

Tomando la definición (1.4.1.7) como base, puede obtenerse a  $f = f(T, V)$  al reemplazar  $VdP$  por  $d(PV) - PdV$  y agregando  $\ln(V)$  a ambos lados de la integral con el mismo fin que en el apartado anterior:

$$d(\ln f) + d(\ln V) = \frac{d(PV)}{RT} + \left(\frac{1}{V} - \frac{P}{RT}\right)dV \dots\dots\dots(1.4.1.9a)$$

$$d\left[\ln\left(\frac{f}{P}\right)\right] + d(\ln(PV)) = \frac{d(PV)}{RT} + \left(\frac{1}{V} - \frac{P}{RT}\right)dV \dots\dots\dots(1.4.1.9b)$$

Integrando (1.4.1.9a) y notando que  $PV = RT$  y que  $V$  es infinito a  $P = 0$ :

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = Z - 1 - \ln Z + \frac{1}{RT} \int \left(\frac{RT}{V} - P\right)dV \dots\dots\dots(1.4.1.9)$$

### 1.5.- COMPORTAMIENTO DE FASE APLICADO A MEZCLAS. <sup>1</sup>

Se ha hecho mención, en las secciones anteriores, a algunos de los conceptos básicos de la Termodinámica a fin de mostrar las bases en que se apoya el comportamiento de fases de las diferentes sustancias que constituyen las mezclas encontradas en los yacimientos de hidrocarburos, en los cuales también se encuentra una amplia gama de condiciones de presión y de temperatura, además de las diferentes concentraciones de los componentes dentro de ellas. Las condiciones anteriores son las que definen el comportamiento de fases existente en el yacimiento, que no representa más que un sistema heterogéneo, que debe ser tratado como subsistemas homogéneos conectados entre sí que pasan de un estado a otro bajo ciertas condiciones.

Se define una fase como cualquier parte homogénea de un sistema que sea físicamente diferente y que esté separada de otras partes del sistema por fronteras bien definidas y puede tomarse como ejemplo la ilustración de los cambios de fase del agua vistos anteriormente, pudiendo establecerse que la fase en que una determinada sustancia existe queda determinada por la presión y la temperatura actuantes sobre ella, y si estas cambian, ocurrirá un cambio de fase (el hielo se transforma en agua y ésta en vapor, debido al aumento de temperatura). A dichos cambios de fase se les denomina "comportamiento de fases".

Los sistemas de hidrocarburos encontrados en el subsuelo son conocidos por el despliegue de múltiples fases coexistentes sobre un amplio rango de temperaturas y

presiones, reconociéndose dos fases que pueden presentarse a las condiciones originales de los yacimientos:

- 1) Fase líquida
- 2) Fase gaseosa

El reconocimiento de estas dos fases no quiere decir que no puedan presentarse casos intermedios de fases coexistentes en algunos yacimientos e incluso la presencia de una fase sólida, producto de la migración de componentes volátiles hacia zonas del yacimiento con menor presión, quedando un residuo de componentes pesados.

El comportamiento de fases y las condiciones bajo las cuales estas se presentan y varían son de capital importancia dentro de la Industria Petrolera, lo que ha conducido al desarrollo de técnicas especiales (experimentales y matemático-predictivas) que permiten su determinación con un grado de aproximación suficiente como para resultar confiables y lo suficientemente generales para aplicarse a casos muy diferentes entre sí.

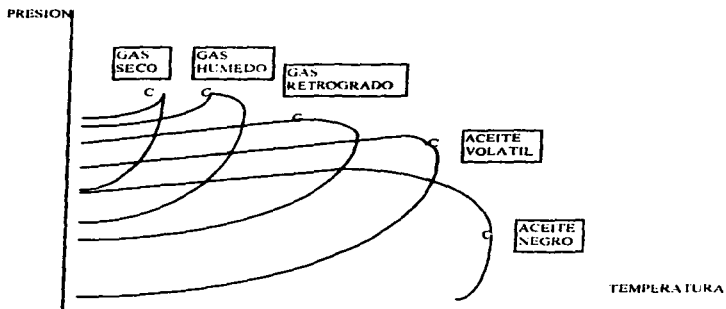
#### **1.5.1.-DIAGRAMA DE FASE. <sup>1</sup>**

El entendimiento cualitativo de las relaciones entre presión, temperatura y volumen del sistema, proporciona una base excelente para el entendimiento del comportamiento de fase. Por medio de representaciones gráficas, en cuyos ejes coordenados pueden referenciarse dos de las tres variables y la restante ser definida por las otras dos e incluso combinaciones de ellas, puede obtenerse gran cantidad de información sumamente valiosa en este tipo de análisis. Dentro del estudio del comportamiento de las fases se utilizan mayoritariamente dos tipos de diagramas: los diagramas P-T con el volumen expresado como porcentaje y los diagramas P-V con la temperatura expresada como líneas isotermas. El primero de ellos es conocido como "diagrama de fase" dentro de la industria y es usado para determinar qué porción del sistema existe como líquido, vapor ó una combinación de ambos a una presión y temperatura especificadas. Cuando se estudia el comportamiento de los yacimientos, este diagrama es particularmente útil, debido a que, como el volumen del yacimiento es constante, la reducción de la presión en él es debido a la extracción de masa del sistema. Así, no importa qué volumen se esté considerando, al observar el diagrama de fase, puede saberse en qué proporción del total se encuentra cada una de las fases, siendo lo normal expresar dicha proporción como fracción de líquido.

Los diagramas de fase, aparte de la gran cantidad de información que aportan, han originado una nueva clasificación de los yacimientos de hidrocarburos en función del comportamiento exhibido en su diagrama, además de usarse para clasificar la ocurrencia

natural de los sistemas de hidrocarburos y describir el comportamiento del fluido del yacimiento dentro de él y dentro de las instalaciones del pozo.

Se mencionará a continuación la clasificación que ha nacido del estudio del comportamiento de fases de los yacimientos, en donde se pueden ubicar cinco tipos de yacimientos, como se muestra en la siguiente figura, en donde se observan comportamientos sumamente diferentes entre ellos tanto en forma como en propiedades:



**FIG.1.5.1.-COMPORTAMIENTOS DE FASE TÍPICOS EN FLUIDOS DE YACIMIENTO**

De esta clasificación han surgido subclases que describen de mejor manera a yacimientos que exhiben comportamientos particulares y que serán analizados posteriormente.

Dentro del diagrama de fase se encuentran elementos secundarios que es necesario conocer a fin de profundizar el entendimiento de lo que el diagrama de fase representa.

## **1.5.2 COMPONENTES SECUNDARIOS DEL DIAGRAMA DE FASES <sup>1</sup>**

### **PUNTO CRICONDENTÉRMICO.**

Para un componente puro, este punto es coincidente con el punto crítico en el diagrama de fase, y su definición es casi la misma, con la diferencia de que se le considera el máximo valor de temperatura por arriba de la cual, el líquido no puede formarse, sin importar la presión. En un diagrama de fase multicomponente, el punto cricondentérmico se ubica del lado derecho del diagrama. La ubicación de este punto ha permitido establecer ciertas reglas que permiten clasificar mejor a los yacimiento de hidrocarburos mediante su relación con respecto al punto crítico, originándose las clasificaciones de yacimientos de gas y condensado y los de gas húmedo.

### **PUNTO CRICONDENBÁRICO.**

El punto cricondenbárico representa la máxima presión por arriba de la cual el gas no puede formarse sin importar la temperatura. Este punto puede presentarse sobre la curva de burbujeo ó de rocío, dependiendo de la composición del sistema.

### **CURVAS DE CALIDAD.**

En el diagrama de fase de un componente puro, las curvas de calidad, que representan la tercera dimensión, ó sea, el volumen expresado como fracción, no existen, ya que como se dijo anteriormente, las fases coexisten a una sola presión, en tanto que en los sistemas multicomponentes, describen los valores de presión y temperatura en donde existe un mismo valor de volumen de líquidos. Estas líneas convergen en el punto crítico y quedan comprendidas dentro de la envolvente definidas por las curvas de burbujeo y de rocío. Las curvas de calidad son asintóticas entre sí, por lo que nunca se cruzan.

En el apartado anterior, se ha hecho mención únicamente a los sistemas de hidrocarburos de ocurrencia natural y a las aplicaciones que se le dan dentro de la industria, pero la explicación de los diferentes puntos de información que se presentan en ellos y en los diagramas P-V hacen necesaria tanto la revisión de dichos diagramas pero correspondientes a componentes puros como los de interés para la Ingeniería Petrolera.

### **PUNTO CRÍTICO DE UN COMPONENTE PURO.**

Se conoce como componente puro a aquella sustancia que esté compuesta por un solo tipo de átomo ó molécula. Las relaciones entre las variables del sistema son introducidas en forma de mediciones experimentales cuando el componente es sujeto a cambios de presión y volumen a temperatura constante mediante la siguiente suposición:

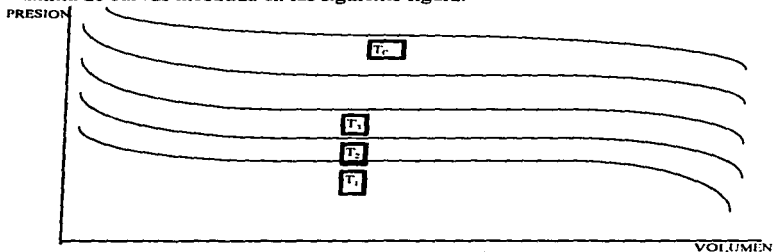
-Se tiene una cantidad fija del componente puro que es colocada en un sistema cilindro-pistón ideal a una temperatura fija, además de considerar que la presión es lo suficientemente baja para permitir que la totalidad del sistema se encuentre en fase gaseosa. Si nos auxiliamos con un diagrama P-V, observaremos que se tiene un cierto valor de volumen relativamente grande contra el valor de presión ya mencionado. Considerando la siguiente secuencia de pasos:

1)La presión es incrementada a lo largo de una cierta isoterma al forzar el pistón dentro del cilindro, obteniéndose cierta reducción en el volumen. Esto continúa hasta alcanzarse un punto tal que el gas comienza a condensarse, llamándose a la presión correspondiente "presión de rocío" y se le define como la presión a la cual se forma la primera gota de líquido.

2)El pistón se sigue moviendo dentro del cilindro, lo que favorece la formación de más líquido dentro del volumen disponible del cilindro. Este proceso de condensación se caracteriza por realizarse a presión constante hasta un punto tal que la totalidad del cilindro se encuentra ocupado por líquido, a excepción de una cantidad infinitesimal de gas. Como se puede sospechar, a este valor de presión se le conoce como "presión de burbuja" y se le define como aquella presión donde hace su aparición la primera burbuja de gas, pudiéndose observar que para un componente puro. las presiones de burbujeo y de rocío son iguales.

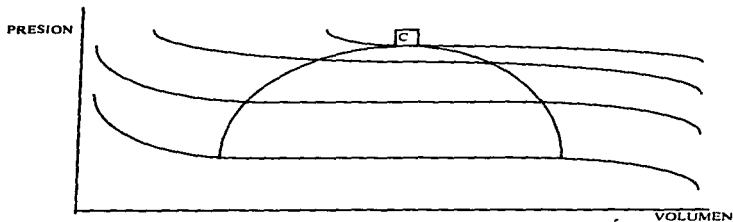
-Debido a que por definición los líquidos se consideran incompresibles, no es de sorprender que la presión aumenta apreciablemente sin conseguir una disminución apreciable en el volumen.

Al repetir los pasos anteriores a temperaturas diferentes progresivas, se obtiene una familia de curvas mostrada en las siguiente figura:



**FIG. 1.5.2.1.-COMPORTEAMIENTO P-V**

Si conectamos ahora los puntos correspondientes a las presiones de burbuja y los de las presiones de rocío con líneas curvas, habremos cumplido con una parte de la definición de fase, correspondiente a la definición de las fronteras de las fases del sistema, correspondiente la parte derecha de la figura siguiente a la fase gaseosa y la izquierda a la fase líquida, en tanto que la región comprendida en ambas curvas corresponde al estado de coexistencia en el equilibrio de ambas fases:

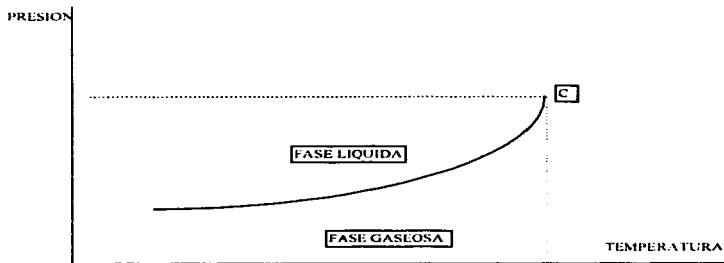


**FIG. 1.5.2.2.- COORDENADAS DEL PUNTO CRÍTICO**



Si observamos el punto C de concurrencia de ambas curvas, se observa un fenómeno peculiar; no existe coexistencia aparente de fases dentro del cilindro, pasándose de la fase gaseosa a la líquida sobre una cierta isoterma. Este punto es, matemáticamente hablando, un punto de inflexión, que debe cumplir con ciertas relaciones que se refieren a la igualación de la primera y segunda derivadas de la presión con respecto al volumen sean iguales a cero. A este punto se le conoce como punto crítico, y para componentes puros se le define como el máximo valor de presión y de temperatura donde las fases coexisten en el equilibrio.

Como se dijo anteriormente, el volumen es un parámetro controlado sólo en algunas casos, por lo que se hace uso del diagrama de fase para registrar las mediciones que se llevan a cabo, como se muestra en la siguiente figura:



**FIG.1.5.2.3.-DIAGRAMA DE FASE DE UN COMPONENTE PURO**

La figura anterior puede ser analizada bajo el criterio de que representa la línea divisoria entre la región donde el líquido y el vapor existen. Para el componente puro, dicha curva es comúnmente conocida como "curva de presión de vapor" y termina en el punto crítico y puede observarse que a una temperatura fija, ambas fases coexisten a una sola presión.

### **PUNTO CRITICO DE UN SISTEMA MULTICOMPONENTE. <sup>1</sup>**

El rasgo principal de este parámetro en sistemas multicomponentes es la coexistencia de dos fases en un rango más ó menos amplio de presiones a una misma temperatura.

Si aplicamos la serie de pasos seguidos para un componente puro, se empezarán a observar algunas diferencias, debidas a la acción de los componentes presentes en el sistema.

Al alcanzarse la presión de rocío, como la fase mayoritaria es la gaseosa, la composición de dicha fase se considera igual a la de la totalidad del sistema. A medida que el volumen es decrementado, se observa un notable incremento en la presión a medida que se condensa más y más líquido hasta alcanzarse una la presión de burbujeo, notándose que a diferencia de los componentes puros, en una mezcla multicomponente, la presión de burbujeo y la de rocío ya no son las mismas. Como ahora la fase mayoritaria es la líquida, se considera a la composición del sistema igual a ella, continuándose a partir de la presión de burbujeo con el comportamiento exhibido con los componentes puros, obteniéndose un diagrama P-V similar, con las diferencias en las presiones de burbujeo y de rocío ya mencionadas, pero el diagrama de fase ya presenta un amplio rango de presiones donde ambas fases pueden existir en equilibrio.

El punto crítico en este tipo de sistemas tiene una definición ligeramente diferente de la de los componentes puros, ya que se define como el punto donde todas las propiedades intensivas de las fases presentes se vuelven iguales. Como se tiene ya un sistema heterogéneo, la proporción en que cada componente se encuentra presente dentro del sistema, definirá la posición del punto crítico dentro del diagrama de fase y las relaciones que describan las condiciones de presión y temperatura donde existan volúmenes iguales de líquido como se puede ver en la figura(1.5.1), haciéndose evidente que el diagrama de la mezcla tenderá a parecerse al diagrama del componente puro que esté presente en una proporción mucho mayor que los demás.

### **1.6.-ECUACION DE ESTADO <sup>1,3</sup>**

Una ecuación de estado es una expresión analítica que relaciona la presión, la temperatura y el volumen del sistema en componentes puros. Para aplicar dicha expresión a sistemas heterogéneos como las mezclas, es necesario aplicar una definición que interrelacione a las composiciones de los compuestos puros que se encuentren presentes. Las ecuaciones de estado han revelado como herramientas sumamente versátiles en Ciencia e Ingeniería, utilizadas principalmente para describir las fases de la materia y los cambios que entre dichas fases tienen lugar. El desarrollo de las ecuaciones de estado para la descripción de sistemas reales empezaron en 1873 con la publicación del trabajo de van der Waals, habiéndose propuesto desde entonces una gran número de ellas.

La más conocida y simple forma de una ecuación de estado es la ecuación de gas ideal, expresada como:

$$P = RT / V \dots\dots\dots(1.6.1)$$

El siguiente paso que se dió fué la incorporación de un factor de corrección a la expresión ideal a fin de que también fuera aplicable a los sistemas reales, siendo dicho factor conocido como factor de compresibilidad y denotado por "Z":

$$P=ZRT / V \dots\dots\dots(1.6.2)$$

A partir de aquí se han originado una amplia gama de ecuaciones, utilizándose diferentes enfoques que han desembocado en modelos ampliamente aceptados dentro de diferentes campos de estudio.

#### **PROPIEDADES MATEMÁTICAS DE LAS ECUACIONES DE ESTADO. <sup>4</sup>**

Las ecuaciones de estado son consideradas como soluciones a ecuaciones de conservación ó de sus correspondientes ecuaciones diferenciales parciales de primer orden.

La búsqueda de ecuaciones de estado precisas y de uso práctico han planteado un reto desde el desarrollo de la ecuación de van der Waals, empleándose ante tal reto dos caminos de investigación:

- 1) Modelos basados en expresiones que describan las interacciones moleculares
- 2) Modelos empíricos nacidos de ajustes a datos experimentales

La segunda de estas líneas de se condujo a veces por medio de consideraciones semiteóricas que han desembocado en versiones mejoradas de la ecuación de van der Waals y han sido dichas ecuaciones semiempíricas las que han obtenido la precisión suficiente como para aplicarse prácticamente.

Se ha observado recientemente que las ecuaciones de estado poseen una interesante propiedad consistente en la analogía con las ecuaciones de conservación, mediante una adecuada transformación de coordenadas. Una ecuación de conservación es expresada como:

$$\frac{d}{dt} \int_{x_1}^{x_2} y dx = \phi[y(x_2), x_2, t] - \phi[y(x_1), x_1, t] \dots \dots \dots (1.6.3)$$

donde y es la cantidad conservada, t es el tiempo, x es la coordenada espacial y  $\phi$  la cantidad conservada en la frontera, teniendo por analogía a:

$$\frac{d}{dt} = \int_{V_1}^{V_2} v dP = -S(P_2, T) + S(P_1, T) \dots \dots \dots (1.6.4)$$

donde V es el volumen molar, T es la temperatura absoluta, P es la presión y S es la entropía molar. Así, existe una ecuación de estado de la forma  $V = V(T, P)$  que es una solución a la ecuación (1.6.4) y se espera que tenga soluciones discontinuas, identificadas con cambios de fase.

#### FORMA GENERAL DE UNA ECUACIÓN DE ESTADO CONTINUA. <sup>4</sup>

La forma diferencial de (1.6.4) es una ecuación termodinámica planteada de la siguiente forma:

$$(\delta V / \delta T)_P + (\delta S / \delta V)_T * (\delta V / \delta P)_T = 0 \dots \dots \dots (1.6.5)$$

siendo su solución:

$$P / T = \int \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) \frac{1}{T} dT + F(V) \dots \dots \dots (1.6.6)$$

donde F(V) es función únicamente del volumen y éste se considera constante al llevarse a cabo al integración. Así, la ecuación anterior es la forma general de una ecuación de estado continua y es fácil demostrar que las ecuaciones de estado conocidas se adaptan a esta forma. La función F(V) tiene el valor de R / V cuando el límite del volumen tiende a cero, cumpliéndose la condición del gas ideal.

Las ecuaciones desarrolladas hasta la fecha son continuas en su forma, y la transición entre fases se manifiesta por medio de la multiplicidad de soluciones para V a una temperatura y presión dadas. La exacta localización de la transición de fase en una isotermia, por ejemplo, es determinada por la condición de que las fugacidades sean iguales en ambas fases. A continuación se presentará una aproximación más general que permite la posibilidad de la existencia de una ecuación de estado discontinua.

## ECUACIONES DE ESTADO DISCONTINUAS CON LÍNEAS ISOCÓRICAS RECTAS. <sup>4</sup>

Para obtener una forma específica de ecuación de estado como solución a (1.6.5),  $(\delta S / \delta V)_T$  y una condición inicial deben ser conocidas. La condición inicial es el valor de  $V$  a  $T=0$  y se le menciona como tal debido a que la temperatura juega el mismo papel que el tiempo en las ecuaciones de conservación. Para una forma específica de ecuación diferencial, y para cualquier dato inicial, pueden existir multiplicidad de soluciones a (1.6.5), que es lo que ocurre en la región de dos fases, pero sólo una de ellas, conocida como "solución permisible", tiene significancia física.

Como la discontinuidad en la solución es identificada con un cambio de fase, las condiciones para que una solución sea permisible son también las de una adecuada predicción del cambio de fase por la ecuación de estado. La significancia física detrás de las soluciones permisibles es la prevención del cruce de curvas isocóricas, evitándose la posibilidad de tener dos valores simultáneos de volumen a la misma presión y temperatura, excepto en la línea de equilibrio entre fases.

Se ha observado que las líneas isocóricas pueden ser aproximadas por líneas rectas sobre un amplio margen, siendo de interés el estudio de las propiedades matemáticas de las ecuaciones de estado que predicen isócoras rectas. Este requerimiento implica que la entropía consiste de dos partes, una como función de  $V$  y otra de  $T$ , es decir,  $(\delta S / \delta V)_T$  es función del volumen únicamente, pero esta suposición no es cierta generalmente, pero la simplicidad del análisis y el grado de proximidad de las isócoras experimentales a líneas rectas justifica la investigación de este tipo de ecuaciones.

La fórmula de una solución permisible a (1.6.5) es desarrollada de la siguiente manera:

1) Se define una función  $g(s)$ , definida por:

$$g(s) = \max(\min)[V_s + f(v)] \dots \dots \dots (1.6.7)$$

donde  $f(v) = \int \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$ . Diferenciando la expresión entre paréntesis de (1.6.7) con respecto a  $V$  e igualando a cero, se obtiene la dependencia de  $V$  en  $s$ :

$$s = (\delta S / \delta V)_T \dots \dots \dots (1.6.8a)$$

Definiéndose a la función  $v(s)$  como:

$$v(s) = \frac{d[\rho(s)]}{ds} \dots\dots\dots(1.6.8b)$$

La ecuación de estado dada como solución permisible tiene la forma:

$$V(P;T) = v((P - P_0) / T) \dots\dots\dots(1.6.8c)$$

donde  $P$  es la presión y  $T$  la temperatura. La función  $P_0(P;T)$  se deriva como una solución de la siguiente ecuación:

$$\phi(P_0) = v((P - P_0) / T) \dots\dots\dots(1.6.8d)$$

donde  $\phi$  es la condición inicial  $\phi(P) = V(P;T=0)$ . Así, si la forma especificada de la ecuación diferencial (1.6.5) y la condición inicial anteriormente planteada son conocidas, se puede plantearla forma de la solución que será idéntica a (1.6.8c). Sin embargo, si en vez de resolver la ecuación diferencial (1.6.5), se utiliza una ecuación de estado empírica previamente planteada, debería verificarse que sea una solución permisible, lo cual se cumple al comprobar la existencia de una solución para (1.6.8d). Un ejemplo de la explicación anterior es mostrado en el Apéndice I:

**Ecuaciones de estado con líneas isocóricas diferentes a rectas <sup>4</sup>**

Las ecuaciones de estado generalmente no poseen isócoras rectas, por lo que fué necesario plantear un método para la construcción de una solución permisible para la forma general de las ecuaciones diferenciales parciales de primer orden, el cual fué desarrollado por Oleinik y que se muestra a continuación para el caso específico de (1.6.5):

1) Se construye una función  $p(T, T_1, P_1, x)$  al unir los puntos  $(0,x)$  por medio de la proyección de una isócora de (1.6.5), determinándose una función  $w(T, T_1, P, x)$  de la pendiente de la curva original, la cual, de la identidad que da origen a (1.6.6) y de (1.6.10a), se obtiene:

$$\frac{dp}{dt} = \left[ \frac{\partial \delta(T, w)}{\partial T} \right]_J \dots\dots\dots(1.6.9)$$

2) Se define una función  $J(T;P;s)$  de la siguiente manera:

$$J(T, P, s) = \int [\phi(x) - w(0, T; P; x)] dx \dots\dots\dots(1.6.10)$$

Esta función tiene un mínimo con respecto a  $s$  en  $s_0(T;P)$ , que es calculada de:

$$\phi(s_0) = w(0, T; P; s_0) \dots \dots \dots (1.6.11)$$

Esta ecuación juega el mismo rol que (1.6.8d), quedando la solución permisible como:

$$V(T;P) = w(T, T, P, s_0) \dots \dots \dots (1.6.12)$$

La ejemplificación de este método puede verse en la sección correspondiente del Apéndice I.

### **TIPOS DE ECUACIONES DE ESTADO. 1.2.3**

Se han distinguido cuatro familias de ecuaciones de estado, pero dicha clasificación puede variar al plantearse enfoques diferentes a los ya contemplados. Dichas familias son:

- 1) Familia van der Waals.
- 2) Familia Benedict-Webb-Rubin.
- 3) Familia de fluidos de referencia.
- 4) Familia del cuerpo rígido aumentado.

La familia van der Waals agrupa a ecuaciones simples, mayoritariamente ecuaciones cúbicas y su característica principal es la separación de los efectos de atracción y repulsión. A pesar de su simplicidad, estas ecuaciones exhiben un desempeño adecuado, siendo capaces de describir al equilibrio multifásico, puntos críticos de varias fases y otros complicados fenómenos. Dentro de la Industria Petrolera, las ecuaciones más populares son las ecuaciones de Redlich-Kwong, la modificación de la ecuación anterior realizada por Soave y la ecuación de Peng-Robinson.

La familia Benedict-Webb-Rubin incluye complicadas ecuaciones y extensiones empíricas de la ecuación virial de estado, que consiste en un desarrollo polinómico que se cree es capaz de describir muy precisamente al comportamiento de fases. Además de la ecuación de Benedict-Webb-Rubin, los más significativos miembros de esta familia en aplicaciones con hidrocarburos, son las ecuaciones de Starling y la de Kesler-Lee.

La familia de ecuaciones de fluidos de referencia sobresalen por la precisa representación de una gran cantidad de datos P-V-T de componentes puros, pero la gran cantidad de parámetros que contienen hacen su aplicación algo complicada, pero tienen gran utilización en las aplicaciones de la teoría de Estados Correspondientes.

La familia del cuerpo rígido aumentado combina la descripción de fuerzas repulsivas entre moléculas, consideradas como cuerpos rígidos de diferentes formas, con expresiones para las atracciones moleculares. La base teórica del término de repulsión es la más importante y promisoría de estas ecuaciones de estado. La ecuación de Carnahan-Starling para la repulsión de las esferas rígidas ha sido ampliamente usada, contándose entre sus mejoras algunas simplificaciones para el término repulsivo, siendo un caso de este tipo la ecuación de estado de la cadena cúbica de rodadores (cubic-chain of rotators).

Actualmente, todas las familias reciben considerable atención, pero la literatura contiene principalmente desarrollos y mejoras a la familia van der Waals, debido a su simplicidad y carácter práctico y a la familia del cuerpo rígido aumentado, debido a su robusta base teórica.

En la Industria Petrolera, se ha preferido la utilización de las ecuaciones cúbicas de la familia van der Waals, debido a que:

A) Proporciona expresiones relativamente simples para la obtención de propiedades termodinámicas y relaciones de equilibrio de fases de interés.

B) Las ecuaciones de otras familias, a pesar de su creciente complejidad, no dan mejores descripciones cualitativas de las transiciones de fase de sistemas heterogéneos que la familia van der Waals.

### **ECUACIONES CÚBICAS DE ESTADO.**

Estas ecuaciones son explícitas en la presión y pueden ser escritas en términos de contribuciones atractivas y repulsivas a la presión del sistema P:

$$P = P_{rep} - P_{atr} \dots \dots \dots (1.6.13)$$

Tomando nuevamente como ejemplo la ecuación de van der Waals, se observan dos parámetros comunes a todas las ecuaciones cúbicas de estado denominados "a" y "b".

El parámetro "a" representa la atracción intermolecular mientras que "b" representa el volumen real de la molécula ó, según algunos autores, el volumen de una esfera rígida y es conocido como co-volumen. Estos parámetros se obtienen mediante la imposición de las condiciones críticas:



$$(\delta P / \delta V)_T = (\delta^2 P / \delta V^2)_T = 0 \dots\dots\dots(1.6.14)$$

Edmister y Lee propusieron una metodología más sencilla que se bases en la suposición de que en el punto crítico,  $(V - V_c)^3 = 0$ . Esta metodología será mostrada en el capítulo correspondiente a las ecuaciones más populares en el estudio de comportamiento de fase de sistemas hidrocarburos.

La ecuación de van der Waals fué un gran avance, ya que la ecuación de gas ideal se apoyaba en dos suposiciones básicamente erróneas; la primera, que el volumen de las moléculas es despreciable comparado con el volumen del recipiente que las contiene. La segunda es la inexistencia de fuerzas de atracción ó repulsión entre las moléculas ó entre éstas y las paredes del contenedor.

Van der Waals eliminó dichas suposiciones al incluir los parámetros "a" y "b" en su ecuación, que reviste las siguientes características, que también son comunes a las ecuaciones de estado pertenecientes a su familia:

- 1) A bajas presiones y volúmenes grandes, el co-volumen "b" se vuelve despreciable en comparación con V y el término atractivo  $a/V^2$  se vuelve insignificante, quedando la expresión reducida a la expresión de gas ideal.
- 2) A altas presiones, V se vuelve muy pequeño y se aproxima al valor de "b", el cual toma el valor del volumen molecular actual.

Al evaluar los valores de "a" y de "b" por cualquiera de los dos métodos descritos anteriormente, se observa que para la ecuación de van der Waals, el valor de "b" es aproximadamente un tercio del volumen crítico, pero los estudios experimentales demuestran que "b" está en el rango de 0.24-0.28 del volumen crítico, en tanto que "a" tiene el valor de 8/9 del producto  $R \cdot T_c \cdot V_c$ .

Conociendo los valores de ambas constantes y sustituyéndolos en la ecuación original, se observa un factor de compresibilidad crítico universal de 0.375, pero los estudios experimentales demuestran que éste se encuentra entre 0.23 y 0.31.

### FORMA GENERALIZADA DE LAS ECUACIONES CÚBICAS DE ESTADO. <sup>1</sup>

Schmidt y Wenzel mostraron que todas las ecuaciones cúbicas de estado podían ser expresadas en forma generalizada de acuerdo a la siguiente ecuación con cuatro constantes:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + uV + wb^2} \dots\dots\dots(1.6.15)$$

Cuando las constantes "u" y "w" toman ciertos valores, la ecuación se reduce a la forma de una ecuación de estado en particular.

Dentro de la Ingeniería Petrolera, son dos las ecuaciones más populares que se reconocen, la ecuación de estado de Soave y la de Peng-Robinson, las cuales serán examinadas a detalle en un capítulo posterior.

## **2.-PARAMETROS REQUERIDOS POR LAS ECUACIONES DE ESTADO Y MÉTODOS DE OBTENCIÓN.**

Como se vió en la sección 1.6, al imponer las condiciones críticas a las ecuaciones de estado, es posible evaluar a los términos de atracción y repulsión, como funciones de las propiedades críticas y algunas otras propiedades físicas de las sustancias analizadas.

Muchas de estas propiedades han sido medidas y compiladas a lo largo de los años para componentes puros, proporcionando información esencial para el estudio del comportamiento volumétrico y para la determinación de propiedades termodinámicas, por lo que existen amplias bases de datos y compilaciones de estas propiedades a disposición de los usuarios, contándose entre ellas algunas que describen algunos sistemas heterogéneos que son de algún interés en algunas ramas de la Industria Química, principalmente.

A continuación se presentará una explicación acerca de qué son las propiedades físicas, en donde se incluye a las propiedades críticas, por lo que servirá de complemento a la explicación del punto crítico dada anteriormente, así como algunos métodos de obtención.

### **2.1.-PRESION CRITICA.<sup>1,2</sup>**

Se conoce como presión crítica a aquella que sirve de coordenada vertical al punto crítico dentro de los diagramas de fase y P-V. Para componentes puros, se la define como aquella presión por arriba de la cual, el líquido y el vapor no pueden coexistir en equilibrio, en tanto que para sistemas multicomponentes se le define como aquella presión donde las propiedades intensivas de las fases se vuelven iguales.

Como se mencionó anteriormente, se han realizado extensivas mediciones experimentales, por lo que se cuenta con un amplio respaldo de información sobre esta propiedad, pero para varios sistemas multicomponentes, no se tiene esta posibilidad, siendo especialmente cierto para los sistemas de hidrocarburos de ocurrencia natural, donde la ubicación de la presión crítica estará determinada por la composición de la mezcla en particular.

En las ecuaciones cúbicas de estado, los términos de atracción y repulsión son proporcionales a la presión crítica de la siguiente manera:

$$a \approx \frac{1}{P_c^2}$$

$$b \approx \frac{1}{P_c} \dots \dots \dots (2.1.1)$$

Donde la proporcionalidad está dada por  $\Omega_a R^2 T^2$  y  $\Omega_b RT$  respectivamente, donde  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  son constantes particulares de cada ecuación de estado, y la obtención de dichas constantes será mostrada en el capítulo siguiente.

Con ayuda del conocimiento de la presión crítica y otras variables, ha sido posible establecer correlaciones entre diversos parámetros que son de utilidad y que requieren de menor cantidad de información para ser utilizadas, cosa muy importante en las aplicaciones prácticas, donde la penuria de información es un problema constante.

### 2.2.-TEMPERATURA CRÍTICA.<sup>12</sup>

La temperatura crítica es, por definición general, aplicable tanto a mezclas multicomponentes como a componentes puros, aquella temperatura donde todas las propiedades intensivas de las fases presentes se vuelven iguales. La temperatura crítica es la coordenada horizontal del punto crítico dentro del diagrama de fase y en el diagrama P-V es la isoterma donde no se presenta coexistencia entre fases. En las ecuaciones de estado cúbicas, la temperatura crítica guarda una relación de proporcionalidad semejante a la de la temperatura crítica con los términos de atracción y repulsión para componentes puros:

$$a \approx T_c^2 \dots \dots \dots (2.2.1)$$

$$b \approx T_c$$

Al considerar los diagramas de fase de fluidos de yacimientos y la temperatura crítica que exhiben, pueden hacerse estimaciones razonables del comportamiento de fase de cualquier mezcla de yacimiento. La relación que se presenta entre la temperatura crítica del fluido del yacimiento y la temperatura del yacimiento, determinará un fenómeno sumamente curioso que se presenta en cierto tipo de yacimientos: la condensación retrógrada.

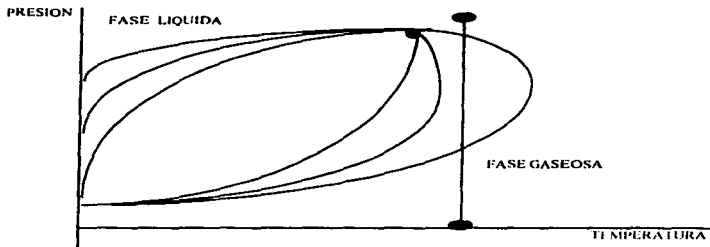
Una forma fácil de pensar en este fenómeno es usar la palabra retrógrada con el significado " en opuesto a lo observado ". Así, la formación y crecimiento de una fase líquida como resultado de un incremento isobárico en la temperatura es opuesto al comportamiento usual, donde los componentes puros siempre se vaporizan bajo dicho proceso. De la misma manera, el conocimiento que se posee del comportamiento de los

componentes puros indica que un incremento en la presión a temperatura constante resulta en la condensación de la fase gaseosa, mientras que el comportamiento opuesto causa una vaporización al aumentar la presión. De lo anterior, pueden establecerse dos hechos importantes:

1) La composición de un sistema de hidrocarburos define a las propiedades críticas del sistema y a medida que la proporción de hidrocarburos ligeros se incremente, la temperatura crítica del sistema decrecerá.

2) La cercanía mayor ó menor de la temperatura del yacimiento a la temperatura crítica determinará cuánto comportamiento retrógrado se presentará.

Lo anterior puede ser ejemplificado de mejor forma mediante un diagrama de fase:



**FIG. 2.2.1.- COMPORTAMIENTO SOBRE UNA ISOTERMA CERCANA A LA CRÍTICA**

Como se puede observar, al realizar un decremento en la presión en una muestra de yacimiento con un alto porcentaje de componentes ligeros, en donde la curva de burbujeo es comparativamente menor que la de rocío, manteniendo la temperatura constante y considerada como la temperatura del yacimiento, se pasa de la zona de fase gaseosa a la zona de dos fases, donde la fase líquida empieza a hacerse evidente como lo hacen notar las curvas de calidad. A medida que la presión continúa disminuyendo, la fase líquida comienza a retroceder hasta alcanzar la región de la fase gaseosa nuevamente.

### 2.3.-VOLUMEN CRITICO. <sup>1</sup>

El volumen crítico representa, en componentes puros, el último valor donde las fases coexisten en equilibrio, mientras que en sistemas multicomponentes tiene la misma definición que la presión y temperatura críticas.

El volumen crítico no interviene directamente en la evaluación de los parámetros de atracción y repulsión de las ecuaciones de estado, sino que es utilizado para verificar que las ecuaciones de estado se aproximen a los valores experimentales de factor de compresibilidad crítica y covolumen dentro de los rangos previamente mencionados.

### 2-4.-FACTOR ACENTRICO. <sup>1,3</sup>

El factor acéntrico es una cantidad utilizada para representar la no esfericidad de las moléculas de cualquier tipo. Fué presentado por primera vez por Pitzer, el cual lo identificó con la letra "ω" y lo definió como:

$$\omega_i = \left[ \log \left( \frac{P_{ov}}{P_c} \right) \right]_{T_c - 0.7} - 1 \dots \dots \dots (2.4.1)$$

El factor acéntrico constituye otro refinamiento en el camino por representar de manera adecuada a las moléculas reales e introducido en las ecuaciones de estado que se verán a continuación, sirve para proporcionar una representación del término de atracción más adecuada que se refleja en mejores predicciones de la ecuación para condiciones diferentes a la crítica, en donde el factor acéntrico toma un valor tal que el parámetro de atracción toma el valor correspondiente para las condiciones críticas.

### 2.5.-METODOS DE OBTENCIÓN DE ALGUNAS PROPIEDADES FISICAS DE LOS HIDROCARBUROS PUROS. <sup>1,3</sup>

En las aplicaciones de Ingeniería Petrolera, no son de interés los valores de las propiedades de los componentes puros, pero éstos proporcionan una fuente de información que no es de despreciar, ya que muchas veces son necesarias para la realización de ciertos cálculos que es necesario hacer.

Debido a que existen una gran cantidad de tablas que reúnen los valores de estas propiedades, su uso es muy extendido, pero para los analistas y profesionales que se auxilian de herramientas computarizadas, el uso de tales tablas de valores en forma de bases de datos es algo sumamente tedioso, por lo que se plantea en esta sección una serie de ecuaciones que permiten la obtención de compuestos hidrocarburos normales de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> con los isohidrocarburos de C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>, además de algunos compuestos no

hidrocarburos, entre los que se cuentan los gases que más comúnmente se encuentran en los fluidos de yacimiento, como funciones de su peso molecular.

Utilizando correlaciones publicadas, se realizó un estudio para observar la precisión con la que pudieran predecir los valores de las propiedades físicas descritas de los hidrocarburos anteriormente, encontrándose que la correlación de Lin-Chao fué la que proporcionó los valores más cercanos a los que se consideran en la industria según la "Gas Processors Suppliers Association" dentro del G.P.S.A. Engineering Data Book, sin llegar a buenas aproximaciones

Para llevar a cabo la obtención de las ecuaciones propuestas en este trabajo, se procedió a graficar los valores de las propiedades, tal como son suministrados por la G.P.S.A. (Gas Processors Suppliers Association), tomados del trabajo de Ahmed, contra el peso molecular y se procedió a seleccionar aquellos comportamientos que se ajustaran mejor a comportamientos lineales que fueran susceptibles de ser ajustadas por ecuaciones de líneas rectas bajo sistemas coordenados cartesianos, semilogarítmicos ó doble logarítmicos y algunas modificaciones de los parámetros originales, observándose que las curvas susceptibles de ser seleccionadas eran aquellas representadas por los inversos de las propiedades y por los de las propiedades afectadas por su respectivo peso molecular, ya sea en forma de cociente ó de producto, además de considerarse las raíces cuadradas del peso molecular contra las raíces cuadradas del parámetro.

El caso de los isohidrocarburos y del metano fué tratado como un problema aparte, por lo que se prefirió establecer una corrección aditiva para el metano así como para los componentes isohidrocarburos del  $C_4$  y del  $C_5$ , ya que se observó de los datos experimentales que la diferencia entre las propiedades de ambos compuestos no variaban en un rango demasiado grande, presentándose a continuación las expresiones que proporcionaron los mejores ajustes:

A) Presión crítica (psi)

$$P_c = MW / (0.079332174 + 4.23284918E - 3 * MW)^2 \dots \dots \dots (2.5.1)$$

B) Temperatura crítica ( $^{\circ}R$ )

$$T_c = ( 29.50162263 * \log( MW^{0.5} ) + 1.633418755 )^2 \dots \dots \dots (2.5.2)$$

C) Temperatura de ebullición ( $^{\circ}R$ )

$$T_b = 73.79111453 * MW^{0.5} - 71.49595388 \dots \dots \dots (2.5.3)$$

**D)Factor acéntrico**

$$\omega = 3.49498478E-3 * MW - 2.951770649E-3.....(2.5.4)$$

**E)Volumen crítico**

$$V_c = ( 0.06772 * MW^2 + 9.89983 ) / MW^2.....(2.5.5)$$

Los valores de las correcciones para cada propiedad están dadas en el Apéndice II.

Para los gases no hidrocarburos, ninguna de las correlaciones proporcionó resultados ni siquiera parecidos, por lo que se optó por realizar un ajuste polinomial a los valores de las propiedades críticas y del factor acéntrico con el peso molecular de los componentes no hidrocarburos basándose en la fórmula de la interpolación de Lagrange, obteniéndose una ecuación de forma general:

$$\Theta = a * MW^2 + bMW + c.....(2.5.6)$$

donde  $\Theta$  puede ser el punto de ebullición en °F, la temperatura crítica en las mismas unidades, la presión crítica en psia ó el factor acéntrico, en tanto que los coeficientes a, b, y c están dados por la siguiente tabla:

PROPIEDADES		a	b	c
$T_h$	°F	-2.72006135324	209.11094742	-403.7772856
$T_c$	°F	-5.36911928107	406.73273211	-7413.05725016
$P_c$	psia	-9.75634735723	738.81173511	-12547.2294174
$\omega$		0.00048864256553	-0.0208466695249	0.23772606959

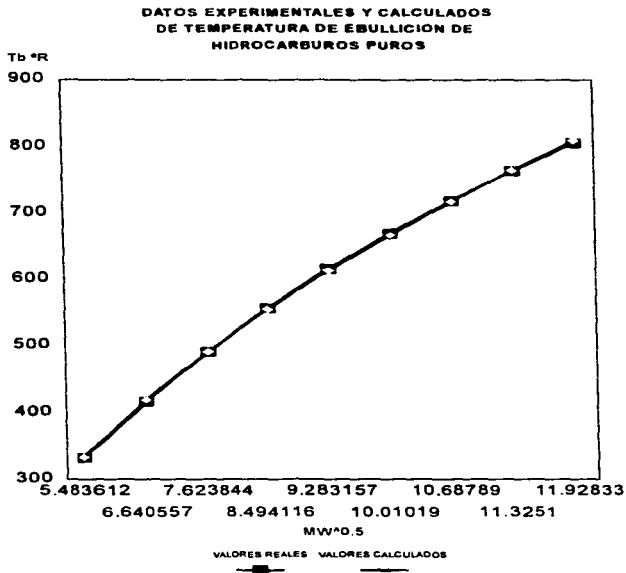
**TABLA 2.5.1.- COEFICIENTES PARA LA CORRELACIÓN DE PROPIEDADES PARA LAS IMPUREZAS.**

Las funciones que sirvieron para obtener las expresiones presentadas en este trabajo se presentan en el Apéndice II, haciéndose notar que como algunas veces los individuos relacionados con la Ciencia y la Ingeniería se encuentran con problemas de ajustes de valores a expresiones y no se cuenta con alguna herramienta computarizada que realice este tipo de ajustes, es válido utilizar este enfoque de buscar comportamientos lineales entre los parámetros que intervienen en el problema.

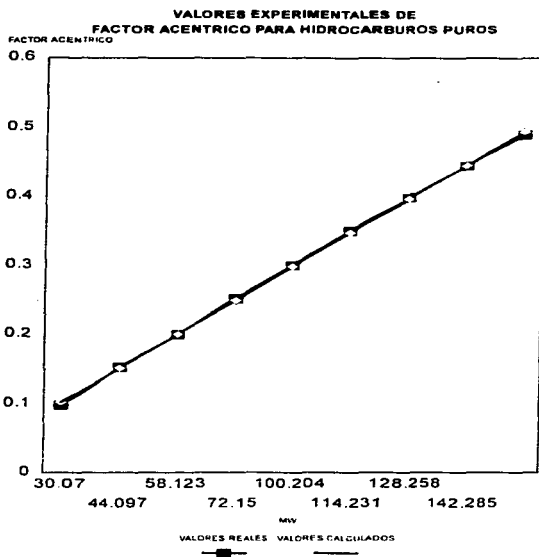
Los comportamientos de las propiedades como funciones del peso molecular para hidrocarburos y los valores calculados con las expresiones propuestas son mostrados a continuación, observándose un alto grado de correspondencia entre ellos, por lo que se considera que dichas expresiones pueden ser adecuadas para sustituir a las bases de



datos que consideran a los valores de dichas propiedades físicas de los hidrocarburos puros:

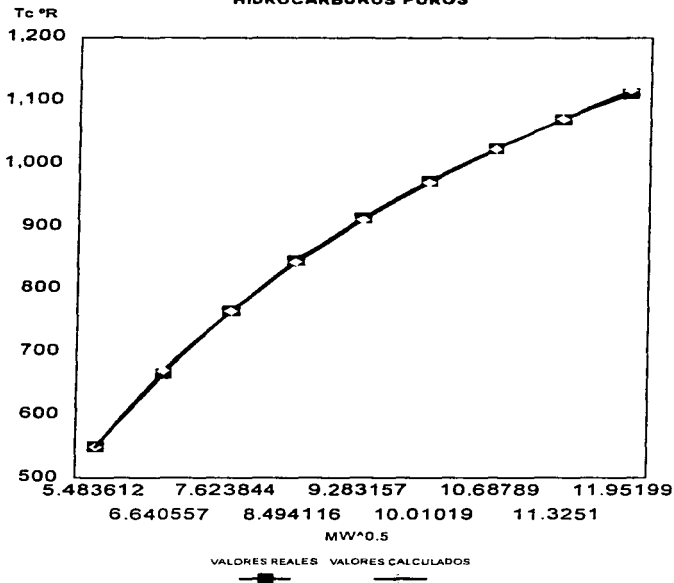


**FIG. 2.5.1.- DATOS REALES Y CALCULADOS PARA LA TEMPERATURA DE EBULLICIÓN DE LOS HIDROCARBUROS PUROS**

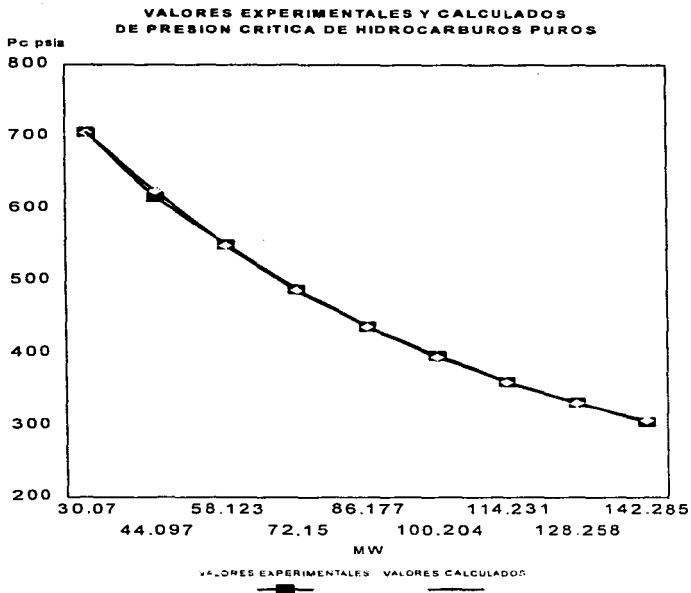


**FIG. 2.5.2.- VALORES EXPERIMENTALES Y CALCULADOS DEL FACTOR ACÉNTRICO PAR HIDROCARBUROS PUROS**

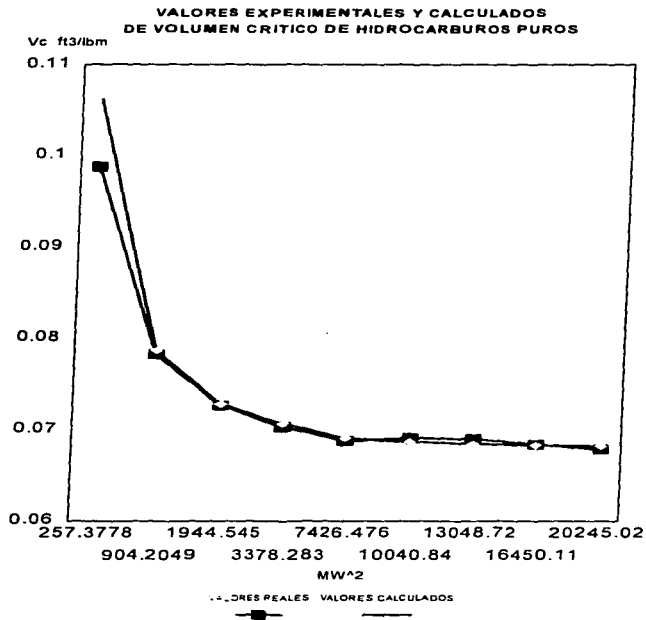
**DATOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS DE  
TEMPERATURA CRÍTICA DE  
HIDROCARBUROS PUROS**



**FIG. 2.5.3.- VALORES CALCULADOS Y REALES DE TEMPERATURA CRÍTICA DE HIDROCARBUROS PUROS**



**FIG. 2.5.4.- VALORES CALCULADOS Y REALES DE PRESIÓN CRÍTICA DE HIDROCARBUROS PUROS**



**FIG. 2.5.5.- VALORES CALCULADOS Y REALES DE VOLUMEN CRÍTICO PARA HIDROCARBUROS PUROS**

### 2.6.1.-CARACTERIZACION DE FRACCIONES LIGERAS.<sup>1</sup>

Muchas de las propiedades físicas de los componentes puros han sido medidas y compiladas a lo largo de los años recientes, proporcionando información sumamente valiosa para el estudio del comportamiento volumétrico de las fases presentes y la determinación de las propiedades termodinámicas de los componentes puros y de las mezclas que éstos constituyen, como es el caso de las corrientes de hidrocarburos recuperadas de los yacimientos petroleros.

Las propiedades físicas más importantes son las siguientes:

- |                                      |          |
|--------------------------------------|----------|
| A) Presión crítica                   | $P_c$    |
| B) Temperatura crítica               | $T_c$    |
| C) Volumen crítico                   | $V_c$    |
| D) Factor de compresibilidad crítico | $Z_c$    |
| E) Factor acéntrico                  | $\omega$ |

La Ingeniería Petrolera está interesada básicamente en las mezclas que conforman los componentes hidrocarburos puros, sin embargo, las características físicas de éstos pueden ser utilizadas en combinación con variables independientes de ellos, tales como la temperatura, la presión y la composición a fin de caracterizar y definir las propiedades físicas y el comportamiento de las fases que se encuentran presentes en la mezcla.

Existen diferentes métodos para obtener las propiedades anteriormente listadas; ya sea mediante análisis directo de laboratorio, tablas de valores basadas en dichos análisis y mediante correlaciones semiempíricas obtenidas a partir del comportamiento exhibido por el sistema estudiado.

Dichas correlaciones se realizan teniendo en cuenta la información disponible, el uso de funciones relativamente fáciles de usar y finalmente la compatibilidad con otras correlaciones similares. Las correlaciones más utilizadas poseen formas polinómicas ó de tipo exponencial, cuyos coeficientes fueron ajustados para que existiera la coincidencia deseada con los valores experimentales obtenidos.

Existen numerosas de estas correlaciones publicadas en la literatura especializada, las cuales toman como parámetros de entrada a alguna de las siguientes propiedades:

- |  |          |
|--|----------|
| A) Densidad relativa del componente          | $\gamma$ |
| B) Temperatura de evaporación del componente | $T_b$    |
| C) Peso molecular del componente             | MW       |
| D) Presión de vapor del componente           | $P_v$    |

Resulta obvio que la selección de valores adecuados de estos parámetros es muy importante, ya que si se tienen ligeras variaciones en sus valores, éstos pueden reflejarse en variaciones significativas en los resultados de la predicción.

En esta revisión se hará hincapié en las correlaciones publicadas por diversos autores, ya que fueron creadas pensando en la facilidad de utilización por el usuario, la precisión en la valuación de la propiedad considerada, la generalidad de la correlación, la disponibilidad de los parámetros de entrada, la posibilidad de extrapolar los resultados hacia rangos no contemplados en la correlación y finalmente, la compatibilidad con otras correlaciones similares.

### **CORRELACIONES GENERALIZADAS<sup>1</sup>**

#### **CORRELACIÓN DE RIAZI-DAUBERT**

Riazi y Daubert desarrollaron una ecuación simple con dos parámetros para predecir las propiedades físicas de componentes puros y mezclas indefinidas de hidrocarburos. La correlación propuesta está basada en el uso del punto de evaporación normal y de la gravedad específica como parámetros de correlación.

La correlación, en su forma original tiene la siguiente forma:

$$\Theta = a \cdot T_b^b \cdot \gamma^c \dots \dots \dots (2.6.1)$$

Donde los coeficientes a, b y c se proporcionan en la siguiente tabla según las propiedades que se deseen calcular,  $\Theta$  es la propiedad a evaluar,  $\gamma$  es la densidad relativa del componente.

$\Theta$	a	b	c
MW	4.5673E-5	2.1962	-1.0164
Tc (°R)	24.2787	0.58848	0.3596
Pc (psia)	3.12281 E9	-2.3125	2.3201
Vc (ft <sup>3</sup> /lb)	7.5214E-3	0.2896	-0.7666

**TABLA 2.6.1.-COEFICIENTES PARA LA CORRELACIÓN DE RIAZI-DAUBERT**

Según los autores, la correlación presenta una desviación promedio de 2.6% y una desviación máxima de 11.8%, teniendo un intervalo de precisión razonable en el rango de punto de evaporación entre 100 y 850 °F. En estudios posteriores, los autores modificaron la ecuación (1), convirtiéndose en la expresión mostrada a continuación,

con lo que se mantuvo la simplicidad de la ecuación original mientras que se aumentó significativamente la precisión de la correlación:

$$\Theta = a \cdot T_b^h \cdot \gamma^c \cdot \text{EXP}(D \cdot T_b^h + e \cdot \gamma + f \cdot T_b \cdot \gamma) \dots (2.6.2)$$

Existe una segunda forma de la correlación que, al mantener la misma forma de la ecuación (2.6.2), permite obtener otras propiedades críticas como funciones del peso molecular y de la densidad relativa, pero puede ser utilizada indirectamente para calcular el peso molecular antes mencionado si se conocen los parámetros anteriormente descritos, despejándolo de la expresión:

$$\Theta = a \cdot MW^h \cdot \gamma^c \cdot \text{EXP}(D \cdot MW^h + e \cdot \gamma + f \cdot MW \cdot \gamma) \dots (2.6.3)$$

En el desarrollo de la correlación, Riazi y Daubert usaron la información de las propiedades de 38 hidrocarburos puros con números de carbono entre 1 y 20, incluyendo parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos, con pesos moleculares entre 70 y 300, además de puntos de evaporación entre 80 y 650 °F.

### **CORRELACIÓN DE NOKAY<sup>1</sup>**

Nokay presentó siete ecuaciones de gran simplicidad para la estimación de diversos parámetros, tales como temperaturas de evaporación, densidades relativas, temperaturas críticas, así como parachors de tensión interfacial. La correlación de la temperatura crítica es quizá la más importante, ya que introdujo una forma de ecuación sumamente sencilla, la cual demostró ser aplicable a muchas otras propiedades físicas. La expresión que el autor produjo posee la siguiente forma:

$$T_c = 10^X \dots (2.6.4)$$

donde  $X = A + B \cdot \log(\gamma) - C \cdot \log(T_b)$

Los coeficientes originales A, B y C propuestos por Nokay fueron modificados por Spencer y Daubert, los cuales proporcionaron una serie de coeficientes para cada familia de hidrocarburos como se muestra en la tabla siguiente:



FAMILIA	A	B	C
ALKANOS	1.359397	0.436843	0.562244
CICLOALKANOS	0.658122	-0.071646	0.811961
ALKENOS	1.09534	0.277495	0.655628
ALKADIENOS	0.147578	-0.396478	0.994809
AROMATICOS	1.052019	0.22732	0.669286
ALKINOS	0.746733	0.303809	0.799872

**TABLA 2.6.2 COEFICIENTES PROPUESTOS POR SPENCER Y DAUBERT PARA LA EXPRESION DE NOKAY CORRESPONDIENTES A CADA FAMILIA DE HIDROCARBUROS**

Cabe hacer notar que las correlaciones de Riazi y de Nokay son las correlaciones recomendadas por el API Technological Data Book para la obtención de las propiedades críticas de los hidrocarburos puros, según Edmister y Lee.

#### **CORRELACIÓN DE LIN-CHAO <sup>1</sup>**

Lin y Chao correlacionaron las propiedades físicas de los hidrocarburos con el peso molecular, la densidad relativa y el punto de evaporación normal, basándose en la teoría de la perturbación, obteniéndose 33 coeficientes para la obtención de cada propiedad física. Las propiedades de los n-alkanos de  $C_1$  a  $C_{20}$  se correlacionaron con el peso molecular, mientras que las propiedades de los hidrocarburos restantes y de los derivados fueron expresados como perturbaciones de los n-alkanos y se correlacionaron con el punto de evaporación y la densidad relativa. Los autores expresaron las propiedades físicas de los alkanos  $C_1$  a  $C_{20}$  por medio de la expresión generalizada siguiente:

$$\Theta = C1 + C2 * MW + C3 * MW^2 + C4 * MW^3 + C5 / MW \dots \dots \dots (2.6.5)$$

donde  $\Theta$  puede representar las siguientes propiedades:  $T_c$ ,  $\ln(P_c)$ ,  $\gamma$ , el producto ( $T_c * \omega$ ), ó la temperatura de evaporación de un n-alkano.

La tabla mostrada a continuación muestra los valores de los coeficientes  $C_1$  a  $C_5$ :

Θ	C1	C2	C3	C4	C5
Tc,(°R)	490.8546	7.055982	-0.02118708	2.676222E-5	-4100.202
ln(Pc),(psia)	6.7533444	-0.10182	2.51106E-5	-3.685356E-5	3.50737
Tc * ω	-28.21536	2.209518	17.943264E-3	-3.685356E-5	-124.35894
γ	0.66405	1.4813E-3	-5.0705E-6	6.21414E-9	-8.45218
Tb,(°R)	240.88976	5.604282	-0.012761604	13.84353E-6	-2029.158

**TABLA 2.6.3 COEFICIENTES PARA LA EVALUACION DE PROPIEDADES DE N-ALKANOS MEDIANTE LA CORRELACION DE LIN-CHAO**

La correlación produce, según sus autores, una desviación absoluta promedio de .15% para Tc, de 1.0% para Pc e excepción del metano, 1.2% para el factor acéntrico ω, .11% para Tb y 0.07% para γ, cuando se compararon los valores obtenidos con la tabla de valores avalada por el American Petroleum Institute.

La correlación de Lin-Chao también sirve para la obtención de fracciones indefinidas del petróleo, las cuales son llamadas por los autores como "hidrocarburos generales y derivados", las cuales son consideradas, como ya se dijo, como alteraciones de los alkanos normales. Las propiedades de estas fracciones fueron correlacionadas de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Theta = \Theta A + A1 * \Delta\gamma + A2 * (\Delta Tb) + A3 * (\Delta\gamma)^2 + A4 * (\Delta\gamma) * (\Delta Tb) + A5 * (\Delta Tb)^2 + A6 * (\Delta\gamma)^3 + A7 * (\Delta\gamma)^2 * (\Delta Tb) + A8 * (\Delta\gamma) * (\Delta Tb)^2 + A9 * (\Delta Tb)^3$$

.....(2.6.6)

donde  $\Delta\gamma = \gamma - \gamma_a$   
interés

donde γ es la densidad relativa de la sustancia de

con

γ<sub>a</sub> es la densidad relativa de un alcano normal

el mismo peso molecular que la sustancia de interés.

$$\Delta Tb = Tb - (Tb)_a$$

donde Tb es la temperatura de evaporación de la sustancia de interés, °R.

(Tb)<sub>a</sub> es la temperatura de evaporación de un alcano normal hipotético con el mismo peso molecular de la sustancia de interés, °R.

Las propiedades de los alkanos hipotéticos anteriormente mencionados, se calculan mediante la ecuación (2.6.6), la cual sólo necesita del peso molecular para su utilización.

Los coeficientes A1 - A9 están dados por la siguiente expresión:

$$A_i = a_i + b_i * MW \dots\dots\dots(2.6.6a)$$

obteniéndose los valores de a y b de la tabla 2.6.4:

CONSTANTE	PROPIEDADES A EVALUAR		
	Tc(° R)	(Pc)(psia)	Tc * ω
a1	2844.45	9.71572	2.088792E3
a2	-5.68509	-1.844466667E-2	3.4821
a3	-2.189862E4	-86.0375	5.009706E4
a4	75.0653	0.3056211111	-2.05257E2
a5	-5.3688056E-2	-2.777888889E-4	0.2533038889
a6	3.908016E4	1.85927E2	-7.13722E4
a7	-1.57999E2	-0.8395277778	5.08888E2
a8	0.20029	1.33582716E-3	-0.33090405556
a9	-0.851117284E-4	0.6541941015E-6	-0.5207160494E-3
b1	-21.31776	-7.5037E-2	3.415698
b2	5.77384E-2	1.753983333E-2	2.41662E-2
b3	1.992546E-2	0.842854	-4.814316E2
b4	-0.65845	-2.897022222E-3	2.06071
b5	4.346166667E-4	2.430015432E-6	-2.9005833333E-3
b6	-367.641	-1.8543	7.66070E-2
b7	1.32064	0.7558388889E-2	-5.75141
b8	-1.26440556E-3	-0.9997808642E-5	4.814816667E-3
b9	2.698441358E-7	0.3753412209E-8	0.5407067901E-5

**TABLA 2.6.4 CONSTANTES PARA EL CALCULO DE LOS COEFICIENTES PARA LA CORRELACION DE LIN-CHAO PARA FRACCIONES INDEFINIDAS**

Los métodos anteriormente expuestos son los que gozan de una aceptación más amplia, ya que se trata de técnicas fáciles de aplicar y que proporcionan resultados que se consideraran aceptables en la industria.

A continuación se propondran otros métodos, los cuales, en vez de utilizarse para componentes puros hidrocarburos, se utilizan para estimar las propiedades de fracciones indefinidas del petróleo.

**PROPIEDADES FISICAS DE FRACCIONES NO DEFINIDAS DE  
HIDROCARBUROS  
REVISIÓN DE METODOS DE OBTENCIÓN**

**CORRELACIÓN DE CAVETT <sup>1</sup>**

Cavett propuso un conjunto de correlaciones para estimar la presión y la temperatura crítica de fracciones de hidrocarburos. La correlación ha recibido una amplia aceptación en la Industria Petrolera debido a la capacidad de ésta de extrapolarse a condiciones más allá de aquellas en donde fué formulada. Las expresiones propuestas fueron expresadas analíticamente como funciones del punto de evaporación normal  $T_b$  y de la densidad API, teniendo la forma siguiente:

Temperatura crítica

$$T_c = A_0 + A_1 \cdot T_b + A_2 \cdot T_b^2 + A_3 \cdot \text{API} \cdot T_b + A_4 \cdot T_b^3 + A_5 \cdot \text{API} \cdot T_b^2 + A_6 \cdot \text{API}^2 \cdot T_b^2 \dots \dots \dots (2.6.7)$$

Presión crítica

$$\text{Log}(P_c) = B_0 + B_1 \cdot T_b + B_2 \cdot T_b^2 + B_3 \cdot \text{API} \cdot T_b + B_4 \cdot T_b^3 + B_5 \cdot \text{API} \cdot T_b^2 + B_6 \cdot \text{API}^2 \cdot T_b^2 + B_7 + \text{API}^2 \cdot T_b^2 \dots \dots \dots (2.6.8)$$

Los coeficientes de las correlaciones son mostrados en la tabla 2.6.5:

No. de coeficiente	Ai	Bi
1	768.07121	2.8290406
2	1.7133693	0.94120109E-3
3	-0.0010834003	-0.30474749E-5
4	-0.0089212579	-0.2087611E-4
5	0.5309492E-5	0.11047899E-7
6	0.327116E-7	-0.48271599E-7
7	-----	0.13949619E-9

**TABLA 2.6.5 VALORES DE LOS COEFICIENTES PARA LAS  
CORRELACIONES DE CAVETT**

## **CORRELACIÓN DE KESLER-LEE <sup>1,2,5</sup>**

Kesler y Lee propusieron un conjunto de ecuaciones encaminadas a evaluar la presión y temperaturas críticas, el factor acéntrico y el peso molecular de las fracciones del crudo. Las expresiones, en la forma mostrada a continuación, son funciones de la densidad relativa y la temperatura de evaporación expresada en grados Rankine.

Kesler y Lee propusieron un conjunto de expresiones para estimar las propiedades críticas ( presión y temperatura), peso molecular y factor acéntrico de las fracciones de hidrocarburos. Estas expresiones, mostradas a continuación, usan la densidad relativa y la temperatura de evaporación en grados Rankine:

### **A) Presión crítica**

$$P_c = \text{EXP}(A) \dots \dots \dots (2.6.9)$$

donde A está definida por:

$$A = 8.3634 - 0.0566 / \gamma - (0.24244 + 2.2898 / \gamma + 0.11857 / \gamma^2) E^{-3} * T_b + (1.4685 + 3.648 / \gamma + 0.47227 / \gamma^2) E^{-7} * T_b^2 - (0.42019 + 1.6977 / \gamma^2) E^{-10} * T_b^3 \dots (2.6.9)$$

### **B) Temperatura crítica**

$$T_c = 341.7 + 811.1 * \gamma + (0.4244 + 0.1174 * \gamma) * T_b + (0.4669 - 3.26238 * \gamma) * E_5 / T_b \dots (2.6.10)$$

### **C) Peso molecular**

$$MW = -12272.6 + 9486.4 * \gamma + (4.6523 - 3.3287 * \gamma) * T_b + (1 - 0.77087 * \gamma - 0.02058 * \gamma^2) * (1.3437 - 720.79 / T_b) * E_7 / T_b + (1 - 0.80882 * \gamma + 0.02226 * \gamma^2) * (1.8828 - 181.98 / T_b) * E_{12} / T_b \dots (2.6.11)$$

La ecuación anterior fué obtenida por medio de regresión lineal usando datos válidos de peso molecular en un rango de 60 a 650.

### **D) Factor acéntrico**

Definiendo al factor de caracterización de Watson y la temperatura de evaporación reducida por medio de las siguientes relaciones, Kesler y Lee propusieron dos expresiones para calcular el factor acéntrico:

$$K = (T_b^{1.3}) / \gamma \dots \dots \dots \text{Factor de caracterización de Watson}$$
$$\Theta = T_b / T_c \dots \dots \dots \text{Temperatura de evaporación reducida}$$

Las expresiones propuestas por Kesler y Lee son las siguientes, dependiendo de la temperatura de evaporación reducida:

Para  $\Theta > 0.8$

$$\omega = -7.904 + 0.1352 * K - 0.007465 * K^2 + 8.359 * \Theta + (1.408 - 0.01063 * K) / \Theta \quad (2.6.12)$$

Para  $\Theta < 0.8$

$$\omega = (-\ln(Pc / 14..696) - 5.92714 + 6.09648 / \Theta + 1.28862 * \ln(\Theta) - 0.169347 * \Theta^6) / (15.2518 - 15.6875 / \Theta - 13.4271 * \ln(\Theta) + 0.43577 * \Theta^6) \quad (2.6.13)$$

donde  $Pc$  ( psia ),  $Tc$  (°R ),  $Tb$  (°R ).

Thomassen y colaboradores sugirieron que (2.6.13) podía modificarse de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\omega = ( \ln(Pb_r) - 5.77881 + 6.05615 / \Theta + 1.37882 \ln(\Theta) - 0.173914 \Theta^6) / (15.5523 - 15.7915 / \Theta - 12.7855 \ln(\Theta) + 0.43487 \Theta^6) \quad \text{para } Tb_r < 0.8 \dots (2.6.13a)$$

Los autores establecieron que las ecuaciones (8) y (9) proporcionaban valores de  $Tc$  y  $Pc$  casi idénticos a aquellos mostrados en el API Data Book para una temperatura de evaporación por arriba de 1200 °F, haciéndosele algunas modificaciones posteriores para extender la validez de la correlación más allá de este límite. Estas extrapolaciones se obtuvieron al asegurar que la presión crítica se aproximara a la atmosférica así como la temperatura de evaporación se aproximara a la temperatura crítica.

### CORRELACIÓN DE WINN-SIM-DAUBERT <sup>1</sup>

Sim y Daubert consideraron que el nomograma propuesto por Winn es el método más preciso para caracterizar fracciones de hidrocarburos, por lo que representaron en forma analítica al nomograma del cual pueden obtenerse la presión crítica, la temperatura crítica y el peso molecular, por medio de las siguientes ecuaciones:

$$Pc = 3.48242E9 * Tb^{-2.3177} * \gamma^{2.4853} \dots (2.6.14)$$

$$Tc = \text{EXP}(3.9934718 * Tb^{0.08615} * \gamma^{0.04014}) \dots (2.6.15)$$

$$MW = 1.4350476E-5 * Tb^{2.3776} * \gamma^{-0.0371} \dots (2.6.16)$$

donde tanto los parámetros de entrada como las propiedades deseadas se encuentran en las unidades habituales.

### **CORRELACIÓN DE WATANSIRI-OWEN-STARLING <sup>1</sup>**

Los autores desarrollaron un conjunto de correlaciones para estimar las propiedades críticas y el factor acéntrico de compuestos de carbono, así como para otros hidrocarburos y sus derivados, expresando los parámetros de caracterización como funciones de la temperatura de evaporación, de la densidad relativa y del peso molecular. Las relaciones tienen la siguiente forma:

A) Presión crítica

$$P_c = \text{EXP}(6.6418853 + 0.01617283 * (T_c / V_c)^{0.8} - 8.712 * (M_w / T_c) - 0.08843889 * (T_b / M_w)) \dots (2.6.17)$$

B) Temperatura crítica

$$T_c = \text{EXP}(-0.0650504 - 5.217E-4 * T_b + 0.03095 * \ln(M_w) + 1.11067 * \ln(T_b) + M_w * (0.078154 * \gamma^{0.5} - 0.061061 * \gamma^{0.33333} - 0.016943 * \gamma)) \dots (2.6.18)$$

C) Volumen crítico

$$V_c = \text{EXP}(76.313887 - 129.8038 * \gamma + 63.175 * \gamma^2 - 13.175 * \gamma^3 + 1.10108 * \ln(M_w) + 42.1958 * \ln(\gamma)) \dots (2.6.19)$$

D) Factor acéntrico

$$\omega = (5 * T_b / (9 * M_w)) * X \dots (2.6.20)$$

donde X está definida por:

$$X = 5.123E-4 * T_b + 0.281826667 * (T_b / M_w) + 382.904 / M_w + 0.074691E-5 * (T_b / \gamma)^2 - 0.12027778E-4 * T_b * M_w + 0.001261 * M_w * \gamma + 0.1265E-4 * M_w^2 + 0.2016E-4 * M_w^2 * \gamma - 66.29959 * T_b^{0.33333} / M_w - 0.00255452 * T_b^{2/3} / \gamma^2 \dots (2.6.20a)$$

Las correlaciones propuestas producen una desviación promedio absoluta de 1.2% para  $T_c$ , 3.8% para  $V_c$ , 5.2% para  $P_c$  y de 11.8% para  $\omega$ .

### **CORRELACIÓN DE EDMISTER <sup>1</sup>**

Esta correlación fue propuesta por su autor para obtener una estimación del factor acéntrico para componentes puros y fracciones de hidrocarburos, siendo ampliamente utilizada en la industria petrolera. Esta correlación requiere de la temperatura crítica, presión crítica y de la temperatura de evaporación, como se muestra a continuación.

$$\omega = 3 * (\log(P_c / 14.7) / (7 * (T_c / T_b - 1))) - 1 \dots (2.6.21)$$

Esta correlación presenta la ventaja de que si se dispone de información confiable del factor acéntrico, la correlación puede ser rearmada para obtener cualquiera de las otras propiedades, suponiendo que las otras dos sean conocidas.

### **MÉTODOS PARA OBTENER LAS PROPIEDADES PSEUDOCRÍTICAS DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS <sup>1</sup>**

Como ya se indicó, el interés de la industria petrolera se centra en el estudio de las mezclas de hidrocarburos más que en los componentes puros que las integran.

Como muchas veces no es posible contar con una identificación precisa de los componentes que integran la mezcla, se hizo necesario el desarrollo de métodos alternos con los que fuera posible hacer una estimación de las propiedades físicas que resultan básicas para muchos estudios muy importantes dentro de la Ingeniería Petrolera.

Debido a la poca cantidad de información que puede obtenerse directamente de una corriente de hidrocarburos, las correlaciones desarrolladas a partir de este mínimo de información no siempre resultan todo lo precisas que el ingeniero ó el investigador quisieran, pero proporcionan valiosas aproximaciones que permiten una estimación cualitativa del valor de las propiedades físicas de la mezcla.

El problema se simplifica enormemente cuando se cuenta con la información de la composición de la mezcla, ya que, partiendo de ella, se puede hacer una determinación mucho más precisa de las propiedades necesarias.

Se enumerarán a continuación algunos métodos para determinar las propiedades pseudocríticas de mezclas de hidrocarburos, seleccionados entre los varios que existen por la simplicidad de su utilización además de la precisión que de ellos puede esperarse.

### **MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LAS PROPIEDADES PSEUDOCRÍTICAS BASADOS EN UNA COMPOSICIÓN CONOCIDA**

#### **ECUACIONES DE KAY <sup>1</sup>**

Estas ecuaciones requieren, además de la composición, de las propiedades críticas de los componentes puros y de la fracción pesada. Las expresiones propuestas son las siguientes:

$$P_{pc} = \sum P_{ci} * Y_i \dots \dots \dots (2.6.22)$$

$$T_{pc} = \sum T_{ci} * Y_i \dots \dots \dots (2.6.23)$$

donde las propiedades pseudocríticas se encuentran en las mismas unidades que las propiedades de los componentes puros, residiendo en esta cualidad su mayor ventaja.



Las propiedades pseudocríticas así obtenidas, son ligeramente menores que las reales, pero proporcionan una muy aceptable aproximación de éstas.

El método proporciona resultados razonables en la obtención de factores de compresibilidad con el nomograma de Standing para valores de presión por debajo de 3000 psia.

#### **METODO DE STEWART-BUKHARDT-VOO(modificado por Sutton) <sup>1</sup>**

Este método proporciona resultados más precisos en la obtención de las propiedades pseudocríticas para la obtención de los factores de compresibilidad por medio del nomograma de Standing a altas presiones.

Las expresiones desarrolladas por los autores son las siguientes:

$$T_{pc} = (K')^2 / J' \dots\dots\dots(2.6.24)$$

$$P_{pc} = T_{pc} / J' \dots\dots\dots(2.6.25)$$

donde J' y K' quedan definidas como:

$$J' = J - e_j \dots\dots\dots(2.6.24a)$$

$$K' = K - e_k \dots\dots\dots(2.6.24b)$$

y las constantes e<sub>j</sub> y e<sub>k</sub> pueden evaluarse de la forma mostrada a continuación:

$$J = (1/3) * \sum Y_j * (T_c / P_c)_j + (2/3) * (\sum Y_j * (T_c / P_c)_j^{0.5})^2 \dots\dots\dots(2.6.24a1)$$

$$K = \sum Y_j * (T_c / (P_c^{0.5}))_j \dots\dots\dots(2.6.24b1)$$

Los parámetros e<sub>j</sub> y e<sub>k</sub> son medidas de la influencia de la fracción pesada, pudiéndoseles evaluar de acuerdo a las siguientes relaciones:

$$e_j = 0.60181 * F_j + 1.132 * F_j^2 - 14.004 * F_j * (Y_{C_{7+}}) + 64.434 * F_j * (Y_{C_{7+}})^2 \dots\dots\dots(2.6.24a2)$$

$$e_k = ((T_c / (P_c^{0.5}))_{C_{7+}}) * (0.3129 * C_{7+} - 4.8156 * (Y_{C_{7+}})^2 + 27.3751 * (Y_{C_{7+}})^3) \dots\dots\dots(2.6.24b2)$$

El valor de la constante F para cada componente está dada por:

$$F_j = (1/3) * (Y * (T_c / P_c))_{C_{7+}} + (2/3) * ((Y * (T_c / P_c)^{0.5})_{C_{7+}})^2 \dots\dots\dots(2.6.24a2a)$$

Las unidades de las propiedades críticas y pseudocríticas son psia y °R respectivamente.

El método anterior se ha mostrado muy preciso en gases con presencia de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en cantidades menores, pero para gases con un alto contenido de CO<sub>2</sub> y bajo contenido de H<sub>2</sub>S no se ha considerado como satisfactorio. Para extender la aplicabilidad del método a gases ricos en CO<sub>2</sub>, BUXTON Y CAMPBELL propusieron un factor de corrección conocido como factor de corrección multipolo  $\tau$ , como se muestra en las figuras propuestas por los autores. Este factor corrige la desviación en la presión y temperatura críticas debidas a la presencia del CO<sub>2</sub>. El factor acéntrico efectivo " $\omega_e$ " es usado como parámetro de entrada para las figuras y queda definido por la siguiente expresión:

$$\omega_e = (1 / (1 - CO_2)) * \sum Y_i * \omega_i \dots \dots \dots (2.6.26)$$

donde  $\sum Y_i * \omega_i$  se refiere a la sumatoria del producto de las fracciones molares por los factores acéntricos de todos los componentes del gas EXCEPTO CO<sub>2</sub>.

La obtención del factor  $\tau$  se realiza por medio de las figuras, usándosele a su vez para corregir a las presiones y temperaturas pseudocríticas obtenidos por el método de Stewart - Bukhardt - Voo de la manera mostrada:

$$T'_{pc} = T_{pc} - \tau / A \dots \dots \dots (2.6.27)$$

$$P'_{pc} = P_{pc} * (T'_{pc} / T_{pc}) \dots \dots \dots (2.6.28)$$

donde  $T'_{pc}$  y  $P'_{pc}$  son los valores corregidos de las propiedades pseudocríticas.

La variable "A" es un factor que permite obtener las propiedades en el sistema de unidades deseado por el operador, teniendo "A" los valores de 1 para unidades inglesas ( $^{\circ}R$  y  $psia$ ) ó de 1.8 si se usan unidades del sistema métrico ( $^{\circ}K$  y  $kg \text{ cm}^{-2}$ ). Las gráficas no son mostradas en este trabajo por no ser de interés.

### MÉTODO DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN MOLECULAR <sup>1</sup>

Este método fué propuesto por Mcleod y Campbell, requiere del conocimiento de las fracciones molares de cada componente y hace uso de una regla de mezclado propia, que difiere de las ecuaciones de Kay anteriormente descritas. Este método se basa en la cantidad de luz de Sodio D refractada al atravesar un medio líquido ó gaseoso, de acuerdo a la siguiente definición:

$$EMR = ((n^2 - 1) / (n + 0.4)) * (MW / \rho) \dots \dots \dots 2.6.29$$

donde :

$n$  = índice de refracción del gas ó líquido obtenido por la luz amarilla de Sodio D

**MW = Peso molecular del medio de interés**  
 **$\rho$  = densidad del medio ( g / cc )**

Los análisis llevados a cabo con este método han mostrado su eficacia para las propiedades pseudocriticas de las mezclas de hidrocarburos, basándose en la formación de dos pseudo componentes; en el primero de los cuales, se agrupan las impurezas ( H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> ) y al componente C<sub>1</sub> , mientras que en el segundo pseudocomponente se agrupan desde el componente C<sub>2</sub> hasta el C<sub>7</sub>.. Los autores han propuesto, una expresión equivalente para estimar el índice de refracción molecular en hidrocarburos parafínicos normales utilizando el peso molecular como parámetro de relación, como se muestra en la expresión siguiente:

$$EMR_j = 2.4079 + 0.729 * MW_j + 3.268E-5 * MW_j^2 \dots \dots \dots (2.6.30)$$

La aplicación del método es la siguiente:

1) Encontrar para ambos grupos el índice de refracción molecular dado por la siguiente expresión:

$$EMR_j = \sum X_{ji} * EMR_i \dots \dots \dots (2.6.31)$$

donde X<sub>ji</sub> es la fracción molar normalizada del componente y en el grupo j, pudiendo obtenerse con la siguiente expresión:

$$X_{ji} = X_i / X_j \dots \dots \dots (2.6.32)$$

donde X<sub>j</sub> =  $\sum y_i$  (suma de las fracciones molares) en el grupo.

Para el componente C<sub>7</sub>.. el EMR puede obtenerse directamente con la ecuación (2.6.30)

2) Encontrar el valor de ( $\Delta T_c / P_c$ )<sub>1</sub> y ( $\Delta T_c / P_c$ )<sub>2</sub> para ambos grupos. aplicando las ecuaciones adecuadas:

$$(\Delta T_c / P_c)_1 = 0.4238 + 0.005117 * EMR_1 \dots \dots \dots (2.6.33)$$

$$(\Delta T_c / P_c)_2 = 0.1419 + 0.02437 * EMR_2 + 7.911E^{-5} * EMR_2^2 \dots \dots \dots (2.6.34)$$

3) Determinar ( $\Delta T_c / P_c$ )mezcla de la manera mostrada:

$$(\Delta T_c / P_c)_{mezcla} = X_1 * (\Delta T_c / P_c)_1 + X_2 * (\Delta T_c / P_c)_2 \dots \dots \dots (2.6.35)$$

4) Determinar  $(B * T_c / P_c^{0.5})$  para la mezcla usando el índice de refracción de la mezcla de la forma siguiente:

$$EMR_{mezcla} = X_1 * EMR_1 + X_2 * EMR_2 \dots \dots \dots (2.6.36)$$

$$(B * T_c / P_c^{0.5}) = 5.13 + 0.6604 * EMR_{mezcla} - 0.001074 * EMR_{mezcla}^2 \dots \dots (2.6.37)$$

5) Usando  $(\Delta T_c / P_c)_{mezcla}$  y  $(B * T_c / P_c^{0.5})$ , sólo resta resolver para las propiedades críticas, haciéndose notar que si se desean dichas propiedades en unidades inglesas ( °R y psia ), las constantes  $\Delta$  y B son iguales a la unidad, en tanto que si se les desea en unidades del sistema internacional ( °K y kg / cm<sup>2</sup> ), las constantes tendrán los valores de 0.0124 y 0.1495 respectivamente.

**ECUACIÓN DE GRIEVES Y THODOS. <sup>1</sup>**

Los autores, basándose en la ecuación de Benedict, propusieron la siguiente fórmula para obtener la presión pseudocrítica de una mezcla de hidrocarburos, basándose en una regla de mezclado propuesta por ellos, que involucra a la temperatura de evaporación, la cual es normalizada a 100 °F, así como de la ecuación de Kay para las propiedades pseudocríticas de la manera mostrada:

$$P_{cm} = P_{pc} \quad P_{pc} = \sum Y_i * P_{ci} \dots \dots \dots (2.6.38)$$

**MÉTODOS PARA OBTENER LAS PROPIEDADES PSEUDOCRÍTICAS DE UNA MEZCLA DE HIDROCARBUROS CON COMPOSICIÓN DESCONOCIDA**

En muchas ocasiones, no es posible conocer la composición de una corriente de hidrocarburos por muchas causas diversas, por lo que se hace necesaria la creación de métodos que permitan, en función de la mínima información con la que muchas veces se cuenta, estimar el valor de propiedades sumamente valiosas, tales como la presión y temperaturas pseudocríticas. Uno de los parámetros que pueden utilizarse, dada la facilidad de su obtención, es la densidad relativa, alrededor de la cual se han construido una gran cantidad de métodos prácticos de estimación de propiedades, tales como correlaciones empíricas y nomogramas.

A continuación, se mostrarán algunas de las correlaciones más comunes para la estimación de propiedades pseudocríticas tomando como parámetro de entrada a la densidad relativa anteriormente mencionada.

### ECUACIÓN DE EDMISTER <sup>1</sup>

Edmister propuesto la siguiente ecuación para obtener la temperatura pseudocrítica de gases con un peso molecular entre 16 y 26:

$$T_{pc} = 190 + 9076 * MW \dots\dots\dots(2.6.39)$$

Siguiendo la misma línea, SUTTON propuso una ecuación semejante para la obtención de la presión crítica como se muestra a continuación:

$$P_{pc} = 756.8 - 131 * \gamma \dots\dots\dots(2.6.40)$$

### ECUACIONES DE BROWN <sup>1</sup>

Estas ecuaciones fueron obtenidas a partir de una serie de nomogramas, que fué la forma en que el autor presentó sus observaciones originalmente, usando la densidad relativa de la mezcla gaseosa como parámetro de entrada. El autor propone dos conjuntos de ecuaciones, uno para sistemas de gas natural ó prácticamente sin impurezas y otro para sistemas de gas y condensados.

A) Sistema de gas natural

$$T_{pc} = 168 + 325 * \gamma - 12.5 * \gamma^2 \dots\dots\dots(2.6.41)$$

$$P_{pc} = 677 + 15 * \gamma - 37.5 * \gamma^2 \dots\dots\dots(2.6.42)$$

B) Sistema de gas y condensado

$$T_{pc} = 187 + 330 * \gamma - 71.5 * \gamma^2 \dots\dots\dots(2.6.43)$$

$$P_{pc} = 706 - 51.7 * \gamma - 11.1 * \gamma^2 \dots\dots\dots(2.6.44)$$

donde las propiedades pseudocríticas están expresadas en unidades inglesas (°R y psia)

### ECUACIONES DE THOMAS <sup>1</sup>

Estas ecuaciones están basadas en un ajuste realizado al trabajo desarrollado por Brown mostrado anteriormente, y en donde los autores proponen los siguientes rangos de aplicación de sus expresiones:

- Presencia menor ó igual al 3% de H<sub>2</sub>S
- Presencia menor ó igual al 5% de CO<sub>2</sub>
- Presencia menor ó igual al 7% de impurezas totales.

Las ecuaciones propuestas son:

$$T_{pc} = 170.491 + 307.344 * \gamma \dots\dots\dots(2.6.45)$$

$$P_{pc} = 709.64 - 58.718 * \gamma \dots\dots\dots(2.6.46)$$

Según los autores, estas ecuaciones tienen una desviación máxima de 6% dentro de los límites anteriormente descritos. Wichert y Aziz propusieron una corrección para las expresiones anteriores a fin de utilizarlas para predecir las propiedades de sistemas que contuvieran un porcentaje alto de gases amargos:

$$\epsilon = 120 * ((CO_2 + H_2S)^{0.9} - (CO_2 + H_2S)^{1.6}) + 15 * (H_2S^{0.5} - H_2S^4) \dots \dots \dots (2.6.47)$$

donde  $CO_2$  y  $H_2S$  son las fracciones molares de las impurezas respectivas.  
La corrección se aplica de la siguiente manera:

$$T'_{pc} = T_{pc} - \epsilon \dots \dots \dots (2.6.48)$$

$$P'_{pc} = P_{pc} * T'_{pc} / (T_{pc} + H_2S * (1 - H_2S) * \epsilon) \dots \dots \dots (2.6.49)$$

Cabe hacer notar que en caso de no contarse con las fracciones molares de las impurezas, en ambas correcciones el valor de las propiedades críticas no se altera, pudiéndoseles implementar fácilmente en un programa de cómputo.

### 2.6.2-CARACTERIZACION DE LA FRACCION PESADA $C_{7+}$ .

Los fluidos de yacimiento son mezclas multicomponentes, consistentes primariamente en hidrocarburos pertenecientes a las siguientes tres clases:

1)Parafinas.- También conocidas como alcanos, consisten en cadenas de segmentos de hidrocarburos, tales como  $-CH_2$  ó  $-CH_3$ . Las moléculas pueden ser no ramificadas, en cuyo caso se conocen como alcanos ó parafinas normales, en tanto que si presentan alguna ramificación, son conocidos como isoalcanos ó isoparafinas. La principal característica de esta clase es la presencia de enlaces simples entre los átomos. La parafina más simple es el metano  $CH_4$  y también es, desde el punto de vista de la composición molar, el componente más común de los fluidos de yacimiento.

2)Naftenos.- Llamados también cicloalcanos son hidrocarburos similares a las parafinas, pero difieren de éstas por la presencia de una ó más estructuras cíclicas. Los átomos de estas cadenas cíclicas se encuentran conectados entre sí por enlaces sencillos, siendo usual encontrar que seis átomos de carbono se encuentran unidos en una estructura en anillo.

3)Aromáticos.- son hidrocarburos que contienen una ó más estructuras de anillo similares al benceno  $C_6H_6$ , estando los átomos conectados por dobles enlaces aromáticos. Los compuestos aromáticos policíclicos ó asfaltenos tales como el naftaleno  $C_{10}H_8$  y el antraceno  $C_{14}H_{10}$  pueden también estar presentes.

Aparte de los componentes hidrocarburos anteriormente mencionados, pueden encontrarse con relativa frecuencia nitrógeno  $N_2$ , dióxido de carbono  $CO_2$  y sulfuro de hidrógeno  $H_2S$  en cantidades más ó menos de consideración. Finalmente las mezclas de yacimiento pueden contener helio, mercurio y compuestos organometálicos

Para mezclas de aceite y gas, el comportamiento de fase y propiedades físicas tales como densidades, viscosidades y entalpías son determinadas únicamente en base al estado del sistema, es decir, en función de la temperatura, presión y composición del mismo, pero para simular el comportamiento de fase y las propiedades físicas de las mezclas de hidrocarburos de manera precisa, es necesario tener información detallada y precisa acerca de la composición de cada mezcla, por lo que a continuación se hará un breve recuento de las técnicas que se utilizan actualmente para hacerlo.

#### **CROMATOGRAFIA DE GAS Y DESTILACIONES TBP(True Boiling Point).**

Tradicionalmente, la información de la composición en la industria petrolera ha sido reportada hasta el componente  $C_7$ , y se obtenía de destilaciones fraccionadas a baja temperatura, lo que no ofrecía la precisión adecuada para el modelado preciso del comportamiento de fases de los sistemas de hidrocarburos analizados, por lo que tuvo que recurrirse a mejores herramientas y técnicas.

#### **ANÁLISIS DE LA FASE GASEOSA.**

La cromatografía de gas se basa en el uso de columnas capilares que permite la identificación de un mayor número de componentes individuales de lo que era posible anteriormente. La descripción composicional del fluido del yacimiento es hecha por medio del análisis por separado de las fases líquida y gaseosa, las cuales, cuando son recombinadas en la correcta proporción gas-líquido, proporcionará la composición de la muestra del yacimiento en cuestión. La descripción composicional de la fase gaseosa es llevada a cabo en un solo paso:

A) De  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_1$ - $C_{10}$  por medio de cromatografía de columnas capilares, mientras que el análisis de la fase líquida se lleva a cabo en dos pasos: de  $C_{10}$ , por medio de cromatografía de columnas capilares

B) De  $C_{10}$  a  $C_{20}$ , usando un aparato de minidestilación.

Los resultados del análisis de la fase gaseosa y de los componentes ligeros de la fase líquida se arrojan en una gráfica llamada cromatograma que presenta los resultados en forma de picos que son posteriormente interpretados por medio de un programa de calibración con que cuenta el equip, permitiendo la identificación de la presencia de

oxígeno, dióxido de carbono y aproximadamente 60 hidrocarburos de  $C_1$  a  $C_{10}$ . Esta información es demasiado detallada para propósitos prácticos, por lo que es necesario reagruparla, con lo que se obtienen descripciones satisfactorias de la composición de la fase gaseosa.

#### **Análisis de la fase líquida.**

La fase líquida de los hidrocarburos es una mezcla mucho más compleja que la fase gaseosa, ya que aparecen muchos más componentes que en un cromatograma de gas típico, presentándose una considerable superposición de los picos a medida que el número de carbonos crece, lo cual hace imposible una buena determinación cuantitativa mediante la cromatografía de gas, de los componentes más pesados.

El cromatograma de gas para el aceite en el análisis hasta  $C_{10}$  es obtenido por medio de la adición de una columna extra al cromatógrafo normal, generalmente empacada con sílica gel.

Para cuantificar adecuadamente a los componentes individuales, una sustancia de referencia de cantidad conocida es agregada a la muestra, con lo que se puede compensar por las pérdidas de la columna que se sabe se presentan en sustancias con número de carbonos de 15 en adelante. La cantidad de referencia es normalmente iso-octano, el cual normalmente no se encuentra presente en los aceites de ocurrencia natural.

En forma semejante al análisis para el gas, un programa de calibración permite la identificación y cuantificación de los componentes presentes entre  $C_2$  y  $C_9$ , y posteriormente reagrupado para su utilización práctica. En adición a las fracciones en peso de los grupos tales como los  $C_7$ , se puede calcular pesos moleculares promedios, densidades promedio, propiedades críticas y distribuciones de los componentes de las tres clases de hidrocarburos presentes para cada uno de los grupos hasta  $C_{10}$ .

La identificación de los componentes en el rango de  $C_{10}$  a  $C_{20}$  se vuelve impráctico, debido a las limitaciones descritas anteriormente, por lo que debe optarse por una nueva técnica, la destilación.

Para llevarla cabo, se requiere una muestra de por lo menos 100 ml para los aparatos de destilación comerciales y la técnica de destilación se basa en algunas modificaciones al procedimiento ASTM D-2892 para la destilación del punto de evaporación verdadero, a fin de que se ajustara a los rangos de temperatura propuestos por Katz y Firoozabadi.

El proceso de destilación resulta en un reporte en forma de tabla donde se presenta la descripción del componente elegido, la temperatura a la cual se obtuvo al componente,



la fracción en peso del componente, la función acumulada del peso, peso molecular, fracción molar, función acumulada de la fracción molar, densidad, fracción de volumen y función acumulada del volumen. La presión de operación es la atmosférica en componentes hasta  $C_{10}$ , en tanto que para componentes de  $C_{10}$  hasta  $C_{20}$ , la destilación se lleva a cabo a una presión de vacío de 20 mm Hg a fin de reducir el nivel de temperatura y evitar el rompimiento térmico de la muestra.

Tanto para las fracciones de hidrocarburos como para los residuos es importante no sólo conocer la información composicional, sino que también es necesario conocer sus propiedades físicas, tales como densidades, pesos moleculares y distribuciones de parafinas, naftenos y aromáticos, ya que estas propiedades y distribuciones serán diferentes para cada sistema y ayudarán a distinguir los productos de cada yacimiento. La determinación por medios experimentales de tales propiedades físicas son de gran precisión, por lo que su utilización se hace totalmente necesaria, pero debido a que no siempre puede contarse con tal ayuda, se han desarrollado una gran cantidad de ecuaciones empíricas que sirven para obtener, a grosso modo, una estimación de dichas propiedades físicas que se utilizan en múltiples aplicaciones, entre ellas, la determinación de los parámetros de las diferentes ecuaciones de estado, algunas de las cuales se presentan a continuación.

#### **CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PESADA $C_{7+}$ .**

Prácticamente todos los sistemas de hidrocarburos de ocurrencia natural, contienen una cierta cantidad de fracciones pesadas que no están bien definidas ya que no se trata de mezclas de componentes discretamente distribuidos, por lo que se las agrupa en una fracción única, conocida como fracción  $C_{7+}$ . Una apropiada descripción de las fracciones pesadas y otras fracciones no definidas es esencial para realizar cálculos confiables de equilibrio de fases y estudios de modelado composicional. Frecuentemente, un análisis de destilación ó un análisis cromatográfico está disponible para esta fracción indefinida. Otras propiedades físicas, tales como el peso molecular y densidad relativa pueden ser medidas para la fracción molar completa ó para los diversos productos de la destilación por separado.

A fin de usar los modelos termodinámicos de predicción de propiedades como las ecuaciones de estado, para establecer el comportamiento volumétrico y de fase de mezclas complejas, se debe ser capaz de proporcionar el factor acéntrico y las propiedades críticas de las fracciones definidas e indefinidas del sistema, siendo el problema a resolver la caracterización adecuada de esa fracción indefinida en términos de sus propiedades físicas, lo que ha consumido considerables recursos dentro de la Industria Petrolera.

Con el paso del tiempo, se han desarrollado numerosos procesos de caracterización, algunos de los cuales gozan de amplia aceptación por la razonable precisión que se obtiene de ellos, mostrándose a continuación algunos de ellos.

### **MÉTODOS BASADOS EN LA DETERMINACIÓN DE PARAFINAS, NAFTENOS Y AROMÁTICOS. 1**

El gran número de compuestos hidrocarburos hacen que el petróleo crudo de ocurrencia natural sea agrupado en varias series químicas de compuestos. Cada serie consiste en aquellos compuestos similares en su conformación molecular y características, existiendo dentro de ellas compuestos que van desde los extremadamente ligeros ó químicamente simples, como el metano, hasta los pesados ó químicamente complejos, suponiéndose en general que las fracciones C<sub>n</sub> están compuestas por las tres clases de grupos de hidrocarburos vistas anteriormente.

De aquí en adelante se les denominará "clases PNA" que es como son conocidas dentro del medio. Como se mencionó anteriormente, el contenido de PNA puede obtenerse por medios cromatográficos ó destilaciones, siendo más utilizables éstas últimas, donde la fracción pesada es sujeta primero a una estandarización analítica a presión atmosférica y, posteriormente, a una presión de vacío de 40mm Hg. tomándose la temperatura donde se condensa la primera gota de fracción destilada. El proceso anterior lleva a la obtención de por lo menos diez fracciones separadas, la primera a 50 °C y las siguientes a incrementos de 25 °C, obteniéndose para cada fracción el peso molecular, densidad relativa y volumen específico entre otras mediciones importantes, identificándose a las diferentes fracciones obtenidas por los rangos de temperatura de evaporación en donde fueron obtenidas.

Generalmente se utilizan cinco métodos diferentes para determinar el punto de evaporación normal de las fracciones del crudo:

1) Punto de evaporación promedio volumétrico, definido matemáticamente por:

$$T_{ABP} = \sum v_i T_{bi} \dots \dots \dots (2.6.2.1)$$

donde T<sub>bi</sub> es la temperatura de evaporación de la fracción "i" en °R y v<sub>i</sub> la fracción de volumen de la fracción destilada .

2) Punto de evaporación promedio basado en el peso molecular, definido por:

$$M_{WABP} = \sum w_i T_{bi} \dots \dots \dots (2.6.2.2)$$

donde w<sub>i</sub> es la fracción del peso correspondiente a la fracción "i".

3) Punto de evaporación promedio molar, definido por:

$$MABP = \sum_i x_i T_{b,i} \dots \dots \dots (2.6.2.3)$$

donde  $x_i$  es la fracción molar de la fracción destilada "i"

4) Punto de evaporación promedio cúbico, definido por:

$$CABP = \left( \sum_i x_i T_{b,i}^3 \right)^{1/3} \dots \dots \dots (2.6.2.4)$$

5) Punto de evaporación medio:

$$MEEP = \frac{MABP + CABP}{2} \dots \dots \dots (2.6.2.5)$$

Estas cinco expresiones para calcular los puntos de evaporación normales proporcionan resultados que no difieren significativamente en fracciones con puntos de evaporación próximos. Los tres parámetros (peso molecular, densidad relativa y la relación VABP/MWABP) son usadas, como se mostrará a continuación, para estimar el contenido PNA de la fracción pesada, el cual es, a su vez, usado para determinar las propiedades críticas y factor acéntrico de la fracción, mostrándose a continuación algunos métodos propuestos.

### MÉTODO DE ROBINSON-PENG.<sup>1</sup>

Los autores propusieron la siguiente metodología para caracterizar las fracciones pesadas de los hidrocarburos:

1) Calcular el contenido PNA ( $X_p, X_n, X_A$ ) de la fracción indefinida por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\sum_i X_i = 1 \dots \dots \dots (2.6.2.6)$$

$$\sum_i [MW_i T_{b,i} X_i] = (MW)(MWABP) \dots \dots \dots (2.6.2.7)$$

$$\sum_i [MW_i X_i] = MW \dots \dots \dots (2.6.2.8)$$

donde  $X_p$ ,  $X_N$ ,  $X_A$  son las fracciones molares del grupo parafínico, del grupo nafténico y del grupo aromático de la fracción indefinida, MWABP es el punto de evaporación referenciado al peso molecular, MW es el peso molecular de la fracción indefinida,  $MW_i$  el peso molecular promedio de cada fracción destilada y  $Tb_i$  es el punto de evaporación de cada fracción en °R.

Los autores plasmaron las anteriores ecuaciones de tal manera que pudieran ser resueltas como un sistema para las fracciones molares de los grupos, la forma del sistema se muestra a continuación:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ (MW \cdot Tb)_p & (MW \cdot Tb)_N & (MW \cdot Tb)_A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_p \\ X_N \\ X_A \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ MW \cdot W_{ABP} \\ MW \end{bmatrix}$$

Los autores hicieron hincapié en la posibilidad de obtener valores negativos para los contenidos PNA, y a fin de prevenirlo, impusieron las siguientes condiciones limitantes:

$$0 \leq X_p \leq 0.9$$

$$X_N \geq 0$$

$$X_A \geq 0$$

Como puede presentarse la posibilidad de no contarse con el punto de evaporación promedio basado en el peso WABP y los pesos moleculares de las fracciones, se propuso también un conjunto de ecuaciones basadas en el número de carbonos de las fracciones que permiten obtener buenas aproximaciones de ambas propiedades:

A) Obtención de los puntos de evaporación de los grupos PNA.

$$\ln(Tb_p) = \ln(1.8) + \sum_{i=1}^n [a_i \cdot (n-6)^{i-1}] \dots \dots \dots (2.6.2.9)$$

$$\ln(Tb_N) = \ln(1.8) + \sum_{i=1}^n [a_i \cdot (n-7)^{i-1}] \dots \dots \dots (2.6.2.10)$$

$$\ln(Tb_A) = \ln(1.8) + \sum_{i=1}^n [a_i \cdot (n-7)^{i-1}] \dots \dots \dots (2.6.2.11)$$

donde "n" es el número de carbonos en la fracción indefinida y "a<sub>i</sub>" son los coeficientes dados en la siguiente tabla:

Coefficiente	Grupo parafínico P	Grupo nafténico N	Grupo aromático A
a <sub>1</sub>	5.8345183	5.8579332	5.86717600
a <sub>2</sub>	0.84909035E-1	0.79805995E-1	0.80436947E-1
a <sub>3</sub>	-0.52635428E-2	-0.43098101E-2	-0.47136506E-2
a <sub>4</sub>	0.21252908E-3	0.14783123E-3	0.18233365E-3
a <sub>5</sub>	-0.4493363E-5	-0.27095216E-5	-0.38327239E-5
a <sub>n</sub>	0.37285365E-7	0.19907794E-7	0.32550576E-7

**TABLA 2.6.6.- COEFICIENTES DE LOS GRUPOS PARAFÍNICO, NAFTÉNICO Y AROMÁTICO**

B) Determinación de los pesos moleculares de los tres grupos:

$$MW_P = 14.026 * n + 2.016 \dots \dots \dots (2.6.2.11)$$

$$MW_N = 14.026 * n - 14.026 \dots \dots \dots (2.6.2.12)$$

$$MW_A = 14.026 * n - 20.074 \dots \dots \dots (2.6.2.13)$$

2) Habiendo obtenido el contenido de PNA de la fracción pesada, se procede a calcular la presión crítica, temperatura crítica y factor acéntrico de la fracción por medio de las propiedades de cada grupo, por medio de las siguientes expresiones:

$$P_C = X_P * P_{C_P} + X_N * P_{C_N} + X_A * P_{C_A} \dots \dots \dots (2.6.2.14)$$

$$T_C = X_P * T_{C_P} + X_N * T_{C_N} + X_A * T_{C_A} \dots \dots \dots (2.6.2.15)$$

Las propiedades de cada grupo se obtienen por medio de:

$$P_{C_P} = \frac{206.12096 * n + 29.67136}{(0.227 * n + 0.34)^2} \dots \dots \dots (2.6.2.14a)$$

$$P_{C_N} = \frac{206.12096 * n - 206.126096}{(0.227 * n - 0.137)^2} \dots \dots \dots (2.6.2.14b)$$

$$P_{C_A} = \frac{206.12096 * n - 295.007504}{(0.227 * n - 0.325)^2} \dots \dots \dots (2.6.2.14c)$$

$$T_{C_{P,N,A}} = S(T_b)_{P,N,A} \left[ 1 + \frac{3 * \log(P_{C_{P,N,A}}) - 3.501952}{7 * (1 + \omega_{P,N,A})} \right] \dots \dots \dots (2.6.2.15a)$$

donde el factor S es definido por:

A) para el grupo parafínico:

$$S = 0.996704 + 0.00043155 * n$$

B) para los grupos nafténico y aromático:

$$S = 0.99627245 + 0.00043155 * n$$

El factor acéntrico de cada grupo se obtiene por:

$$\omega_p = 0.0432 * n + 0.0457 \dots \dots \dots (2.6.2.17a)$$

$$\omega_N = 0.0432 * n - 0.0880 \dots \dots \dots (2.6.2.17b)$$

$$\omega_A = 0.0445 * n - 0.0995 \dots \dots \dots (2.6.2.17c)$$

y el factor acéntrico de la fracción se obtiene por medio de la correlación de Edmister vista anteriormente:

$$\omega = \frac{3 * [\log(P_c / 14.7)]}{7 * [(T_c / T_b) - 1]} - 1 \dots \dots \dots (2.6.2.17)$$

donde  $\omega$  es el factor acéntrico de la fracción pesada,  $P_c$  es la presión crítica de la fracción pesada en psia,  $T_c$  es la temperatura crítica en °R y  $T_b$  es el punto de evaporación promedio basado en el peso en °R.

#### MÉTODO DE BERGMAN <sup>1</sup>

Bergman y colaboradores propusieron un detallado procedimiento para la caracterización de las fracciones indefinidas de hidrocarburos basándose también en el contenido de PNA, al analizar extensivamente datos experimentales en gases sin impurezas y sistemas de condensados y supusieron que los tres grupos tenían el mismo punto de evaporación, dando por resultado el siguiente método:

1) Estimar la fracción del peso del contenido de aromáticos en la fracción indefinida por medio de:

$$w_A = 8.47 - K_w \dots \dots \dots (2.6.2.18)$$

donde  $w_A$  es la fracción del peso de aromáticos,  $K_w$  es el factor de caracterización de Watson, definido por  $K_w = T_b^{1/3}/\gamma$  donde  $\gamma$  es la densidad relativa de la fracción indefinida y  $T_b$  es el punto de evaporación basado en el peso en °R.

Los autores impusieron la siguiente limitante al contenido de aromáticos:

$$0.03 \leq w_A \leq 0.35$$

2) Con la estimación del contenido de aromáticos, las fracciones del peso de los grupos parafínico y nafténico son calculados al resolver el siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$W_P + W_N = 1 - W_A \dots\dots\dots(2.6.2.19a)$$

$$W_P/\gamma_P + W_N/\gamma_N = 1/\gamma - W_A/\gamma_A \dots\dots\dots(2.6.2.19b)$$

donde  $W_P$ ,  $W_N$  son las fracciones en peso del grupo parafínico y nafténico,  $\gamma$  es la densidad relativa de la fracción pesada y  $\gamma_P$ ,  $\gamma_A$ ,  $\gamma_N$  son las densidades relativas de cada grupo, las cuales pueden obtenerse de :

$$\gamma_P = 0.582486 + 6.9481E -4*(T_b - 460) - 0.7572818E -6*(T_b - 460)^2 + 0.3207736E -9*(T_b - 460)^3 \dots\dots\dots(2.6.2.19.b.1)$$

$$\gamma_N = 0.694208 + 4.909267E -4*(T_b - 460) - 0.659746E -6*(T_b - 460)^2 + 0.330966E -9*(T_b - 460)^3 \dots\dots\dots(2.6.2.19.b.2)$$

$$\gamma_A = 0.916103 - 2.50418E -4*(T_b - 460) + 0.357967E -6*(T_b - 460)^2 - 0.166318E -9*(T_b - 460)^3 \dots\dots\dots(2.6.2.19.b.3)$$

Los autores establecieron un contenido mínimo de parafinas de 0.20. Para asegurar que este valor mínimo es alcanzado, la estimación del contenido de aromáticos que proporciona valores negativos de  $W_P$  es incrementado en 0.03 hasta un máximo de 15 veces hasta que el mínimo contenido de parafinas exceda de 0.2, y puntualizaron que este procedimiento da buenos resultados para fracciones por arriba de  $C_{15}$ .

3) Se procede a calcular las propiedades críticas y el factor acéntrico de cada grupo por medio de las siguientes expresiones:

-Parafinas:

$$T_{cP} = 275.23 + 1.206*(T_b - 460) - 3.2984E -4*(T_b - 460)^2 \dots\dots\dots(2.6.2.20a)$$

$$P_{C_P} = 573.0011 - 1.13707 * (T_b - 460) + 1.31625E - 3 * (T_b - 460)^2 - 0.85103E - 6 * (T_b - 460)^3 \dots\dots\dots(2.6.2.20b)$$

$$\omega_P = 0.14 + 9E - 4 * (T_b - 460) + 0.233E - 6 * (T_b - 460)^2 \dots\dots(2.6.2.20c)$$

**-Naftenos:**

$$T_{C_N} = 156.8906 + 2.6077 * (T_b - 460) - 3.801E - 3 * (T_b - 460)^2 + 0.2544E - 5 * (T_b - 460)^3 \dots\dots\dots(2.6.2.20d)$$

$$P_{C_N} = 726.414 - 1.3275 * (T_b - 460) + 0.9846E - 3 * (T_b - 460)^2 - 0.45167E - 6 * (T_b - 460)^3 \dots\dots\dots(2.6.2.20e)$$

$$\omega_N = \omega_P - 0.075 \dots\dots\dots(2.6.2.20f)$$

Los autores proporcionaron valores especiales para el factor acéntrico de los naftenos  $C_8$ ,  $C_9$ ,  $C_{10}$ :

$$C_8: \omega_N = 0.26$$

$$C_9: \omega_N = 0.27$$

$$C_{10}: \omega_N = 0.35$$

**-Aromáticos:**

$$T_{C_A} = 289.535 + 1.7017 * (T_b - 460) - 1.5843E - 3 * (T_b - 460)^2 + 0.82358E - 6 * (T_b - 460)^3 \dots\dots\dots(2.6.2.20g)$$

$$P_{C_A} = 1184.514 - 3.44681 * (T_b - 460) + 4.5312E - 3 * (T_b - 460)^2 - 0.23416E - 5 * (T_b - 460)^3 \dots\dots\dots(2.6.2.20h)$$

4) Calcular la presión crítica, temperatura crítica y factor acéntrico con las siguientes ecuaciones:

$$P_C = X_P * P_{C_P} + X_N * P_{C_N} + X_A * P_{C_A} \dots\dots\dots(2.6.2.21a)$$

$$T_C = X_P * T_{C_P} + X_N * T_{C_N} + X_A * T_{C_A} \dots\dots\dots(2.6.2.21b)$$

$$\omega = X_P * \omega_P + X_N * \omega_N + X_A * \omega_A \dots\dots\dots(2.6.2.21c)$$



Tanto el método de Bergman, como el de Robinson-Peng no se recomiendan para caracterizar fluidos de yacimiento con fracciones pesadas por arriba de C<sub>20</sub>.

### MÉTODO DE ROWE. <sup>1</sup>

Rowe propuso una serie de correlaciones para estimar el punto normal de evaporación, la temperatura crítica y presión crítica de la fracción pesada C<sub>7+</sub> en °R y psia, basado en el hecho que la fracción "agrupada" se comportaría como una parafina normal. Rowe usó el número de átomos de carbono "n" como el parámetro de correlación, proponiendo el siguiente número de formulas para caracterizar a la fracción C<sub>7+</sub>:

$$a) T_{c_{C_{7+}}} = 1.8 * (961 - 10^n) \dots \dots \dots (2.6.2.22a)$$

donde T<sub>c<sub>C<sub>7+</sub></sub></sub> es la temperatura crítica de la fracción C<sub>7+</sub>, expresada en °R y el exponente "a" está definido por:

$$a = 2.95597 - 0.090597 * n^{2/3} \dots \dots \dots (2.6.2.22a.1)$$

donde "n" es el número de carbonos, obtenido de la siguiente relación:

$$n = (MW_{C_{7+}} - 2) / 14 \dots \dots \dots (2.6.2.22a.2)$$

y Mw<sub>C<sub>7+</sub></sub> es el peso molecular de la fracción.

$$b) P_{c_{C_{7+}}} = 10^{(5-Y)/3} / T_{c_{C_{7+}}} \dots \dots \dots (2.6.2.22b)$$

con "Y" definida como:

$$Y = -0.0137726826 * n + 0.6801481651 \dots \dots \dots (2.6.2.22b.1)$$

$$c) T_{b_{C_{7+}}} = 4.347E - 4 * T_{c_{C_{7+}}}^2 + 265 \dots \dots \dots (2.6.2.22c)$$

### MÉTODO DE STANDING. <sup>1</sup>

Este método se basa en un ajuste realizado por el autor a las correlaciones gráficas de Mathews, Roland y Katz para obtener las propiedades críticas de la fracción C<sub>7+</sub>:

$$T_{c_{C_{7+}}} = 608 + 364 * \log(MW_{C_{7+}} - 71.2) + (2450 * \log(MW_{C_{7+}}) - 3800) * \log(\gamma_{C_{7+}}) \dots \dots \dots (2.6.2.23a)$$

$$P_{C_{7-}} = 1188 - 431 * \log(MW_{C_{7-}} - 61.1) + (2319 - 852 * \log(MW_{C_{7-}} - 53.7)) * (\gamma_{C_{7-}} - 0.8) \dots(2.6.2.23b)$$

donde  $MW_{C_{7-}}$  y  $\gamma_{C_{7-}}$  son respectivamente, el peso molecular y la densidad relativa de la fracción pesada.

### MÉTODO DE KATZ-FIROOZABADI. <sup>1</sup>

Los autores presentaron un conjunto de propiedades de fracciones de hidrocarburos de  $C_6$  a  $C_{45}$  en forma tabular, entre los que se cuentan el peso molecular, punto de evaporación específico y la densidad relativa, basándose en un análisis de las propiedades físicas de 26 sistemas, entre condensados e hidrocarburos líquidos de ocurrencia natural.

Whitson, al revisar el trabajo en forma posterior, encontró inconsistencias en los datos correspondientes al peso molecular al compararlos con los datos de donde fueron desarrollados, iniciándose dicha inconsistencia a partir de la fracción  $C_{22}$  a la  $C_{45}$ , por lo que modificó los valores originalmente proporcionados a fin de hacerlos consistentes empleando la correlación de Riazi-Daubert a fin de extrapolar los datos de peso molecular en los valores con problemas. Los coeficientes de dicha correlación fueron recalculados por medio de una rutina de regresión no lineal y se procedió a recalcular dichos valores. Whitson también calculó las propiedades críticas y el factor acéntrico de las fracciones  $C_6$  hasta  $C_{45}$  como funciones de su punto de evaporación, densidad relativa y los valores modificados del peso molecular, las cuales pueden verse en el Apéndice II.

El uso de tales valores tabulados puede ser poco práctica, por lo que Ahmed los correlacionó con el número de átomos de carbono de la fracción por medio de un programa de regresión, obteniendo la ecuación siguiente:

$$\Theta = a_1 + a_2 * n + a_3 * n^2 + a_4 * n^3 + a_5 / n \dots(2.6.2.24)$$

donde  $\Theta$  es cualquier propiedad física,  $n$  es el número de carbonos y  $a_1$ - $a_5$  son coeficientes de la tabla siguiente:

$\Theta$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$
MW	-131.11375	24.96156	-0.34079022	2.4941184E-3	468.32575
Tc °R	915.53747	41.421337	-0.7586859	5.8675351E-3	-1.302878E+3
Pc psia	275.56275	-12.522269	-0.29926384	-2.845213E-3	1.711723E+3
Tb °R	434.38878	50.125279	-0.9027283	7.0280657E-3	-601.85651
$\omega$	-0.50862704	8.700211E-2	-1.848482E-3	1.466389E-5	1.8518106
$\gamma$	0.86714949	3.414341E-3	-2.839627E-5	2.494331E-8	-1.1627984
Vc ft <sup>3</sup> /lb	5.223458E-2	7.870914E-4	-1.932443E-5	1.754726E-7	4.401795E-2

**TABLA 2.6.7.-COEFICIENTES PARA LA CORRELACIÓN GENERALIZADA**

# ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

## MÉTODO DE RIAZI-DAUBERT.<sup>1</sup>

Aunque no se trata de un método propiamente dicho, sino de una modificación de los parámetros de entrada, estas expresiones gozan de gran aceptación por su simplicidad y razonable aproximación. Los autores sugirieron que sus expresiones podían ser usadas para predecir las propiedades físicas usando la siguiente sustitución:

**Propiedad física**

Tc

Pc, Mw,  $\gamma$ , Vc

**Punto de evaporación promedio**

Punto de evaporación promedio molar

Punto de evaporación medio.

## MÉTODO DE CAVETT.<sup>1</sup>

Con el punto de evaporación apropiado, la correlación de Cavett puede ser usada para predecir las propiedades críticas de la fracción pesada. Cavett propuso al punto de evaporación molar para calcular Tc y el punto de evaporación medio para obtener Pc.

## MÉTODO DE WILLMAN-TEJA.<sup>1</sup>

Los autores proporcionaron correlaciones para determinar la presión crítica y la temperatura crítica de la serie de alcanos normales homóloga, usando el punto normal de evaporación y el número de átomos de carbono de los alcanos normales como parámetros de correlación. Una característica de este método es la capacidad de extender su aplicabilidad de predecir las propiedades críticas al recalcular los exponentes de las expresiones originales, lo que se logra mediante el uso de un modelo de regresión no lineal para obtener el mejor ajuste posible. Este ajuste se realizó sobre valores experimentales de los trabajos de Bergman y Whitson, estando dadas las ecuaciones por:

$$T_c = T_b * (1 + (1.25127 + 0.137242 * n)^{-0.884540633}) \dots \dots \dots (2.6.2.25a)$$

$$P_c = (339.0416805 + 1184.157759 * n) * (0.873159 + 0.54285 * n)^{-1.9265669} \dots \dots \dots (2.6.2.25b)$$

donde n es el número de carbonos y Tb es el punto de evaporación medio.

### **MÉTODO DE WHITSON. <sup>16</sup>**

Whitson no desarrolló ecuaciones como los otros autores aquí mencionados sino que dedicó sus esfuerzos a observar cuáles eran las correlaciones que mejores resultados arrojaban al ser usadas en combinación con una ecuación de estado, al analizar seis fluidos de yacimiento con un extensivo análisis de sus fracciones pesadas y datos experimentales conocidos, y considerarlos como representativos de la gama sumamente amplia de fluidos que se encuentran en la naturaleza.

Whitson encontró que variaciones relativamente pequeñas en las propiedades críticas y factor acéntrico se reflejaban en diferencias significativas en las predicciones de las ecuaciones de estado, y concluyó que no existe una correlación ó esquema de caracterización superior a los otros, pero de las observaciones que realizó con las predicciones hechas con la ecuación de estado, hizo las siguientes sugerencias:

-Para la obtención de la presión crítica, se sugiere la utilización de la correlación de Kesler-Lee, pero se pueden obtener resultados equivalentes con la correlación de Riazi-Daubert, pero ésta sufre la desventaja de requerir de dos ecuaciones para  $P_c$  a fin de cubrir un espectro completo de punto de evaporación.

-Para la temperatura crítica, se sugiere el uso de la correlación de Kesler-Lee, pero nuevamente la correlación de Riazi-Daubert proporciona resultados ligeramente superiores.

-Para el factor acéntrico, también se sugiere la correlación de Kesler-Lee, pero con las reservas del caso, ya que puede, en los análisis con ecuaciones de cierto tipo, ayudar a las predicciones de la densidad.

-El peso molecular puede ser obtenido mediante la correlación de Hariu-Sage, pero podría intentarse una comparación con la de Kesler-Lee.

Estas sugerencias deben ser utilizadas con las reservas del caso, ya que se hacen en función de su funcionamiento con las ecuaciones de estado de Zudkevitch-Joffe y Peng-Robinson.

**Método de Pedersen-Fredenslund-Thomassen. <sup>1</sup>**

En la misma línea que el anterior, los autores realizaron estudios intensivos con la ecuación de Soave-Redlich-Kwong en sistemas del mar del Norte, con lo que sugieren el uso de las correlaciones de Kesler-Lee para obtener  $\omega$  y las relaciones de Cavett para  $P_c$  y  $T_c$ , de los grupos PNA presentes en una fracción destilada ó fracción TBP, en tanto que las propiedades de la fracción total es hallada como promedios molares y las densidades relativas de los componentes PNA son halladas a partir de la densidad relativa total, por medio de las siguientes relaciones:

$$SG_v = 1.12 SG_p \dots \dots \dots (2.6.2.26a)$$

$$SG_A = (1.21 + 0.008 * (CN - 6)) * SG_p \dots \dots \dots (2.6.2.26b)$$

donde CN es el número de carbonos. En aquellos casos donde no se cuente con un análisis de productos PNA, esta debe ser estimada a partir de las fracciones destiladas. El índice de refracción visto anteriormente, denominado por "n", de cada fracción destilada es calculada a partir de su densidad relativa, el punto de evaporación normal y el peso molecular, usando la siguiente expresión:

$$n = \left( \frac{1 + 2f}{f - 1} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (2.6.2.26c)$$

"f" es un factor de caracterización que se obtiene de alguna de las siguientes correlaciones:

$$f = 3.583E - 3 * Tb^{1.014} * (MW / \rho)^{-0.4787} \text{ para } MW < 200 \dots \dots \dots (2.6.2.26d)$$

$$f = 1.4E - 3 * Tb^{1.02} * (MW / \rho)^{-0.3894} \text{ para } MW > 200 \dots \dots \dots (2.6.2.26e)$$

donde MW es el peso molecular, Tb es el punto de evaporación en °R y  $\rho$  es la densidad del líquido en g/cm<sup>3</sup> a 20°C y 1 atm. Basándose en el índice de refracción, la densidad relativa y el peso molecular, la distribución de PNA (en porcentaje molar), puede ser estimado como lo describen Nes y Westerns:

$$v = 2.51 * (n - 1.475) - \rho + 0.851 \dots \dots \dots (2.6.2.26f)$$

$$w = \rho - 0.851 - 1.11 * (n - 1.475) \dots \dots \dots (2.6.2.26g)$$

$$\%A = 430 * v + 3660 / MW \text{ para } v > 0 \dots \dots \dots (2.6.2.26h)$$

$$\%A = 670 * v - 3660 / MW \text{ para } v < 0 \dots \dots \dots (2.6.2.26i)$$

$$R = 820 * w + 10000 / MW \text{ para } w > 0 \dots \dots \dots (2.6.2.26j)$$

$$R = 1440 * w + 10600 / MW \text{ para } w < 0 \dots\dots\dots(2.6.2.26k)$$

$$\%N = R - \%A \dots\dots\dots(2.6.2.26l)$$

$$\%P = 100 - R \dots\dots\dots(2.6.2.26m)$$

A fin de usar las correlaciones sugeridas, se deben estimar Tb y SG del residuo de la destilación, por lo que los autores sugieren una distribución logarítmica para la densidad relativa contra el número de carbonos, pudiéndose utilizar la siguiente relación para obtener los puntos de evaporación de los pseudocomponentes:

$$T_b = 97.58 * MW^{0.3323} = SG^{0.04609} \dots\dots\dots(2.6.2.26n)$$

Cuando la caracterización está basada en curvas de destilaciones TBP, se supone un intervalo de 6 °K por número de carbonos para los componentes de la fracción C<sub>45</sub>-, siendo necesaria la siguiente expresión para los pesos moleculares:

$$MW = -4 + 14 * CN \dots\dots\dots(2.6.2.26o)$$

**Método de Miquel y Castelis. <sup>20</sup>**

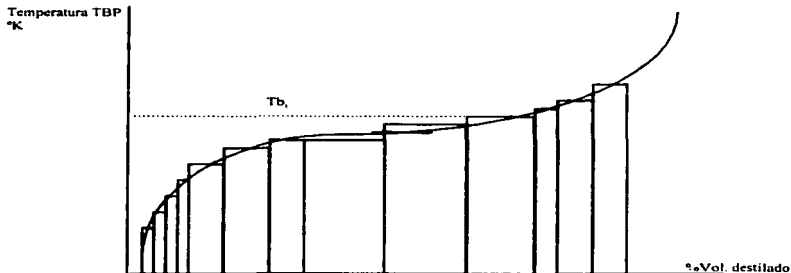
Este método para caracterizar a las fracciones pesadas se basa en una expansión de pseudocomponentes usando el método integral, requiriéndose como únicas fuentes de información, una gráfica de destilación TBP a presión atmosférica y la densidad relativa de la totalidad de la fracción.

El método propuesto es válido para representar cualquier fracción del aceite pesada ó ligera, con un punto de evaporación menor a 300 °K (80 °F) y se basa en la hipótesis de que el factor de caracterización de Watson es constante para todos los pseudocomponentes. Fuera del rango contemplado, el método acumula una porcentaje de error cada vez más grande en balances de materia y volumétricos, por lo que se sugiere que fuera de este rango, se considere la posibilidad de tomar al factor de caracterización de Watson como variable.

Este método utiliza el concepto de expansión que será visto en la sección siguiente y constituye un ejemplo clásico de la utilización de pseudocomponentes para definir una fracción pesada, de ahí la importancia de examinar algunos de estos métodos.

Los autores establecieron que los datos de la curva TBP podían ser utilizados para definir pseudocomponentes por medio del método integral, el cual se explicará a continuación:

Un pseudocomponente está representado por una porción volumétrica de la curva TBP experimental, de acuerdo a la siguiente figura:



**FIG. 2.6.2.1.-AGRUPAMIENTO DE FRACCIONES**

y cada pseudo-componente está asociado a una temperatura de ebullición promedio, obtenida por la integración :

$$Tb_i = \frac{1}{V_i - V_{i-1}} \int_{V_{i-1}}^{V_i} T_{bp}(V) dV \dots\dots\dots(2.6.2.27)$$

donde  $V_i - V_{i-1}$  es la fracción volumétrica de la curva TBP asociada con el pseudo-componente "y" y  $T_{bp}(V)$  es la temperatura de evaporación contra % volumen de líquido destilado.

De esta manera, el pseudo-componente queda bien definido por su punto de evaporación y la densidad por medio del método propuesto. Si la curva de densidad está disponible, las densidades pueden obtenerse por medio de una ecuación similar a (2.6.2.27), quedando resuelto el problema de la caracterización, pero si sólo se conoce la densidad de la fracción total, las densidades del pseudo-componente pueden ser predichas usando el factor de caracterización de Watson, el cual es considerado

constante e igual al de la totalidad de la fracción, por lo que la densidad del líquido para cada pseudo-componente está definido por:

$$\rho_i = T b_i^{1/3} / K_w \dots \dots \dots (2.6.2.28)$$

Las propiedades físicas son obtenidas por medio de las correlaciones de Kesler-Lee, Riazi-Daubert y por medio del nomograma de Winn, considerados como los métodos más precisos de los hasta ahora publicados, en tanto que el factor acéntrico es obtenido por medio de las correlaciones de Kesler-Lee, de Edmister ó por medio de ajustes obtenidos por una ecuación de estado.

En el procedimiento de expansión de los pseudo-componentes, los autores recomiendan una serie de guías prácticas:

A) El número de pseudo-componentes depende el rango de temperaturas TBP, pudiéndose definir un pseudo-componente aproximadamente cada 25 °K en la curva con lo que se obtienen resultados satisfactorios.

B) La expansión puede realizarse a partir de fracciones iguales de volumen ó intervalos regulares de temperatura en la curva, y se sugiere la expansión de componentes en base a intervalos iguales de temperatura, a fin de reflejar la distribución relativa de los componentes ligeros, medios y pesados.

El procedimiento de cálculo queda resumizado de la siguiente forma:

1) Calcular el punto de evaporación integral de la fracción usando la siguiente expresión:

$$T_{i,RP} = \frac{1}{100} \int_0^{100} T_{i,RP}(V) dV \dots \dots \dots (2.6.2.29)$$

como primera estimación del punto de evaporación promedio se puede considerar que MEABP =  $T_{ibpi}$ .

2) Habiendo especificado el número de pseudo-componentes  $N_{pse}$ , se procede a calcular el punto de evaporación  $T_b$  con (2.6.2.27).

3) Calcular el factor de caracterización de Watson  $K_w$  de cada fracción de MEABP y la densidad relativa de la fracción total por medio de su definición.



4) Obtener los valores correspondientes a las densidades de líquido mediante la ecuación (2.6.2.28).

5) Predecir el peso molecular de los pseudo-componentes como funciones de la temperatura de evaporación  $T_{b1}$  y de la densidad obtenida en los puntos anteriores, por medio de las correlaciones ya mencionadas.

6) Calcular las fracciones molares de los pseudo-componentes por medio de la siguiente expresión:

$$x_i = \frac{x_{i+1} \frac{\rho_i}{MW_i}}{\sum_{i=1}^{N_c} x_{i+1} \frac{\rho_i}{MW_i}} \dots \dots \dots (2.6.2.30)$$

7) Calcular el punto de evaporación promedio molar (MABP), el punto de evaporación promedio cúbico (CABP) y el punto de evaporación medio (MEABP) por medio de (2.6.2.1-5).

8) Regresar al paso c) usando MEABP obtenido en el paso g) y repetir toda la secuencia hasta que MEABP converja, lo que ocurre normalmente a la segunda iteración.

9) Calcular las propiedades críticas, factor acéntrico y factor de caracterización de Watson usando los puntos de evaporación y las densidades obtenidas en la última iteración de los pseudo-componentes y proceder a calcular las propiedades de toda la fracción usando MEABP y la densidad relativa total.

10) Calcular los balances error de materia y molares de la expansión usando las siguientes ecuaciones:

$$E_{Mol. Ref.} = \left[ 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N_c} x_{i+1} \rho_i}{\rho} \right] 100 \dots \dots \dots (2.6.2.31)$$

$$E_{Mol. Ref.} = \left[ 1 - \frac{MW \sum_{i=1}^{N_c} x_{i+1} \frac{\rho_i}{MW_i}}{\rho} \right] 100 \dots \dots \dots (2.6.2.32)$$

### **2.6.3-EXPANSIÓN Y REAGRUPAMIENTO DE FRACCIONES DE HIDROCARBUROS. <sup>1</sup>**

Las fracciones pesadas que representan una porción significativa de los sistemas de hidrocarburos de ocurrencia natural, crean grandes problemas cuando se usan ecuaciones de estado para predecir las propiedades termodinámicas y el comportamiento volumétrico de esos fluidos. Estos problemas son debidos a la dificultad de caracterizar apropiadamente a la fracción pesada en términos de sus propiedades críticas y el factor acéntrico. Muchos autores han mostrado los distintos efectos de los procedimientos usados en la caracterización para la predicción del comportamiento PVT por las ecuaciones de estado. Usualmente, estas fracciones indefinidas contiene un número indefinido de componentes con números de carbono mayores de 6, y algunas veces sólo se dispone del peso molecular y de la densidad relativa, por lo que, en ausencia de datos analíticos detallados de la fracción pesada, se puede incurrir en predicciones y conclusiones erróneas si la fracción pesada es usada como un componente sencillo en los cálculos del comportamiento de fase. Varios autores han indicado que esos errores pueden ser sustancialmente reducidos mediante un proceso de "expansión" (splitting) ó "rompimiento"(breaking down) de la fracción pesada en un cierto número discreto de fracciones ó pseudocomponentes para los cálculos con la ecuación de estado.

El problema queda reducido a cómo expandir a la fracción en un número de pseudocomponentes caracterizados por:

- 1)Fracciones molares
- 2)Pesos moleculares
- 3)Densidades relativas

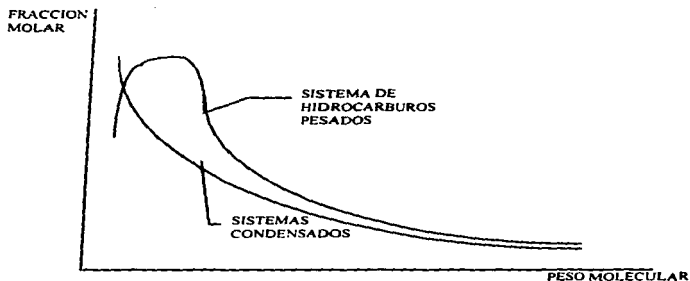
Estas propiedades, cuando se combinan de manera apropiada, deberán coincidir con las propiedades medidas de la fracción pesada.

#### **PROCEDIMIENTOS DE EXPANSIÓN. <sup>1</sup>**

Hablar de los esquemas de expansión se refiere a los procedimiento utilizados para dividir a la fracción pesada en grupos de hidrocarburos con el mismo número de carbonos que puedan ser descritos por las mismas propiedades físicas que los componentes puros.

Muchos autores han propuesto diferentes esquemas para extender la distribución del comportamiento molar como funciones del peso molecular ó la densidad relativa. En general, los esquemas propuestos se basan en la observación de que los sistemas ligeros tales como los condensados exhiben una distribución exponencial, en tanto que los

sistemas más pesados exhiben un comportamiento con curtosis izquierda, como se puede mostrar en la siguiente figura:



**FIG. 2.6.3.1.- DISTRIBUCIÓN DE FRACCIONES MOLARES EN LA FRACCIÓN C<sub>7</sub>.**

Es necesario cumplir con tres requerimientos importantes cuando se apliquen cualesquiera esquemas de expansión, los cuales se ennumeran a continuación:

1) La suma de las fracciones molares de los pseudo-componentes individuales es igual a la fracción molar de la fracción C<sub>7</sub>:

$$\sum_{n=7}^{N_c} Z_n = Z_{7,} \dots \dots \dots (2.6.3.1)$$

2) La suma de los productos de las fracciones molares y los pesos moleculares es igual al producto de la fracción molar y el peso molecular de la fracción C<sub>7</sub>:

$$\sum_{n=7}^{N_c} [Z_n MW_n] = Z_{7,} MW_{7,} \dots \dots \dots (2.6.3.2)$$

3) La suma del cociente del producto del peso molecular y la fracción molar entre la densidad relativa de los componentes individuales es igual al cociente del producto del peso molecular y la fracción molar entre la densidad relativa de la fracción pesada  $C_{7+}$ :

$$\sum_{n=1}^{N+} \frac{Z_n MW_n}{\gamma_n} = \frac{Z_{7+} MW_{7+}}{\gamma_{7+}} \dots \dots \dots (2.6.3.3)$$

donde  $Z_{7+}$  es la fracción pesada,  $n$  es el número de átomos de carbono,  $N+$  es el límite deseado de números de carbono en la expansión,  $Z_n$  es la fracción molar de los pseudo-componentes con  $n$  átomos de carbono,  $MW_n$ ,  $\gamma_n$  es el peso molecular y densidad relativa de los pseudo-componentes obtenidos y  $MW_{7+}$  y  $\gamma_{7+}$  son el peso molecular y densidad relativas reportados para la fracción  $C_{7+}$ .

Se han propuesto varios métodos de expansión que son utilizados para predecir la distribución composicional de la fracción pesada, siendo algunos de ellos los presentados a continuación.

#### MÉTODO DE KATZ.<sup>1,22</sup>

El autor presentó originalmente una correlación gráfica de muy fácil utilización y fue originalmente establecida para estudiar el comportamiento composicional de seis sistemas de condensados usando un análisis extensivo. En escala semilogarítmica, la fracción molar de cada constituyente de la fracción  $C_{7+}$  contra el número de carbonos permite el establecimiento de una expresión que, según los autores, permite obtener la composición de la fracción pesada:

$$Z_n = 1.38205 Z_{7+} e^{-0.25903n} \dots \dots \dots (2.6.3.4)$$

La ecuación anterior es sólo parte de una metodología bien establecida por los autores, la cual se enumera a continuación:

a) Usando (2.6.3.4), extender la distribución composicional hasta la pseudo-fracción deseada. La fracción de la última pseudo-fracción se obtiene de la resta de  $Z_{7+}$  menos las fracciones previamente obtenidas:

$$Z_{N+} = Z_{7+} - \sum_{n=1}^{N+1} Z_n \dots \dots \dots (2.6.3.5)$$

b) Calcular el peso molecular y densidad relativa de la última pseudo-fracción mediante las propiedades generalizadas propuestas por Katz y Firoozabadi para las otras pseudofracciones de la siguiente manera:

$$MW_{N_s} = Z_7 MW_7 = \frac{\sum_{n=7}^{N_s-1} Z_n MW_n}{Z_{N_s}} \dots\dots\dots(2.6.3.6)$$

$$\gamma_{N_s} = \frac{Z_{N_s} MW_{N_s}}{Z_{N_s} MW_7 / \gamma_7} = \frac{\sum_{n=7}^{N_s-1} Z_n MW_n}{\gamma_n} \dots\dots\dots(2.6.3.7)$$

c) Los puntos de ebullición, las propiedades críticas de la fracción  $C_{N_s}$  se obtienen mediante la correlación de Riazi-Daubert y el factor acéntrico mediante la correlación de Edmister.

#### MÉTODO DE LOHRENZ. <sup>1</sup>

Lohrenz y sus colaboradores hicieron la suposición de que la fracción  $C_{7_7}$  podría ser dividida en pseudo-componentes con rangos de números de carbonos de  $C_7$  a  $C_{40}$  y establecieron que matemáticamente que la fracción molar de los pseudo-componentes  $Z_n$  está relacionada con su número de carbonos y la fracción molar de la fracción de hexanos  $C_6$ , por medio de la siguiente expresión:

$$Z_n = Z_6 e^{A(n-6)^2 - B(n-6)} \dots\dots\dots(2.6.3.8)$$

Las constantes A y B son determinadas de tal manera que las ecuaciones limitantes (2.6.3.1), (2.6.3.2) y (2.6.3.3) sean satisfechas. el uso de la ecuación (2.6.3.8) supone que los componentes de la fracción individual  $C_{7_7}$  están distribuidos a través de la fracción de hexanos y disminuyen a una cantidad extremadamente pequeña de hidrocarburos pesados.

La metodología de Lohrenz es la siguiente:

A) Determinar los coeficientes A y B de la ecuación (2.6.3.8) por un modelo de regresión para ajustar las fracciones molares de  $C_6$  a  $C_{10}$ .

B) Resolver para las fracciones molares de  $C_{10}$  hasta  $C_{N_s-1}$  aplicando (2.6.3.8) y usando la fracción molar correspondiente a  $Z_6$ , obteniéndose la fracción molar de la fracción deseada máxima  $Z_{N_s}$ , de igual manera que en el método anterior.

C) Calcular el peso molecular y densidad relativa de la fracción  $Z_n$ , por medio de las propiedades generalizadas de Katz y (2.6.3.2) y (2.6.3.3).

D) Obtener  $T_b$ ,  $p_c$ ,  $T_c$  y  $\omega$  por medio de la correlación de Riazi-Daubert y la correlación de Edmister.

#### MÉTODO DE PEDERSEN Y COLABORADORES.<sup>1</sup>

Los autores propusieron que, para los sistemas hidrocarburos de ocurrencia natural, existe una relación exponencial entre la fracción molar de un componente y el correspondiente número de carbonos y lo expresaron mediante la siguiente relación matemática:

$$Z_n = e^{(n \cdot A) / B} \dots \dots \dots (2.6.3.9)$$

donde A y B son constantes obtenidas mediante regresión, sin indicar de qué tipo.

Para sistemas de condensados y aceites volátiles, los autores sugirieron que A y B podían ser determinadas mediante mínimos cuadrados a fin de ajustar la distribución molar de las fracciones más ligeras, por lo que (2.6.3.9) puede ser usada para calcular el contenido de cada uno de los componentes de la fracción pesada mediante extrapolación y las ecuaciones (2.6.3.1), (2.6.3.2) y (2.6.3.3), y las propiedades físicas de las fracciones obtenidas se obtienen de igual manera que los métodos anteriores.

#### MÉTODO DE WHITSON.<sup>1,17,18,27</sup>

El autor propone el uso de una función estadística conocida como "función de distribución gamma triparamétrica", la cual puede ser usada para modelar la distribución molar. A diferencia de los métodos anteriormente vistos, la función gamma tiene la flexibilidad de describir un amplio rango de distribuciones por medio del ajuste de su varianza, la cual es considerada como un parámetro ajustable.

El autor expresó a la distribución molar por medio de la siguiente fórmula:

$$Z_N = \frac{Z_7}{\Gamma(\alpha)} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{Y_{N-7}^{\alpha+j} e^{-(\alpha+j)} - Y_N^{\alpha+j} e^{-Y_N}}{(\alpha+j)!} \dots \dots \dots (2.6.3.10)$$

donde  $Z_7$  es la composición de la fracción pesada,  $Z_N$  es la fracción molar del pseudo-componente con "N" números de carbono,  $Y_N = (MW_N - \eta) / \beta$ ,  $\alpha$  es un parámetro ajustable.  $\Gamma(\alpha)$  es la distribución gamma,  $\eta$  es el menor peso molecular esperado en el estado pseudo-componente, el cual puede ser estimado por:

$$\eta = 14n - 6 \dots \dots \dots (2.6.3.10a)$$

y

$$\beta = MW_{7+} - \eta / \alpha \dots \dots \dots (2.6.3.10b)$$

La sumatoria realizada en (2.6.3.10) puede ser interrumpida cuando  $\Sigma_{j-1} - \Sigma_j < 10^{-6}$ .

Al usar (2.6.3.10), la fracción pesada, con una composición  $Z_{7+}$ , puede ser dividida en varios pseudo-componentes con una composición propia  $Z_N$  y peso molecular  $MW_N$ . La forma de la curva de distribución, exponencial ó con curtosis izquierda como se mencionó, depende del parámetro ajustable  $\alpha$ , por lo que el autor propuso que dicho parámetro podía ser optimizado al minimizar una función  $E(\alpha)$ , definida por la suma de los cuadrados de las diferencias entre las mediciones y los valores calculados.

Matemáticamente, la función objetivo se expresa como:

$$E(\alpha) = \sum_{i=1}^N (Z_i^{cal} - Z_i^{exp})^2 \dots \dots \dots (2.6.3.10c)$$

donde  $Z_i^{cal}$  y  $Z_i^{exp}$  son las fracciones molares calculadas y experimentales de los pseudo-componentes "i" y N+ es el último grupo de pseudo-hidrocarburos en la fracción  $C_{7+}$ .

El autor sugirió que los límites razonables para  $\alpha$  eran 0.5 y 3 respectivamente, para valores de  $\alpha=1$ , la distribución es exponencial, valores menores a 1 resultan en distribuciones aceleradamente exponenciales, en tanto que valores mayores a 1 proporcionan distribuciones con curtosis izquierda.

Debido a la poca familiaridad que dentro de la Ingeniería se tiene con las funciones de probabilidad, el autor propuso una forma nueva de su método, de fácil aplicación pero que requiere de una análisis parcial de la fracción pesada, basándose en cantidades normales acumulativas, el cual se resume a continuación:

- 1) Del análisis extendido, tomar las fracciones molares disponibles y asignarles pesos moleculares de la tabla de propiedades generalizadas del autor.
- Calcular la fracción molar normalizada mediante la siguiente expresión

$$X_i = \frac{\sum_{j=1}^i x_j}{\sum_{j=1}^n x_j} \dots \dots \dots (2.6.3.10d)$$

3) Calcular el peso molecular acumulado de cada grupo al sumar los productos de fracción molar y peso molecular de cada fracción y dividiéndola entre la sumatoria de las fracciones molares.

4) Suponer varios valores del parámetro  $\eta$ , el cual puede variar entre  $14n-20$  y  $14n$ , pero no debe asignársele un significado físico al parámetro, el cual puede suponerse que no tenga límite, si es mayor que el peso molecular de la fracción pesada global.

5) Calcular el peso molecular normalizado de cada grupo mediante la siguiente expresión:

$$Q_i = \frac{\left( \frac{\sum_{j=1}^i x_j M_j}{\sum_{j=1}^n x_j} \right) - \eta}{M_{i-1} - \eta} \dots \dots \dots (2.6.3.10e)$$

6) Mediante el nomograma presentado en el Apéndice II, estimar a ojo una curva que se ajuste a los valores obtenidos de los pasos anteriores a fin de terminar un valor adecuado de  $\alpha$  y  $\eta$ .

7) Expandir la fracción pesada remanente mediante algún esquema adecuado. En el problema de aplicación que se verá posteriormente, al observarse que las cantidades normalizadas van siempre de cero a uno, simplemente se dividió el espacio entre el último valor obtenido de  $X_i$  y uno entre diez para así completar una expansión de la fracción pesada  $C_{30}$ , y el resultado de esta división se fué sumando a la última fracción molar normalizada del análisis extendido.

8) Calcular el peso molecular de cada fracción expandida mediante la expresión proporcionada por Whitson:

$$M_i = \eta + (M_{i-1} - \eta) (X_i * Q_i - X_{i-1} * Q_{i-1}) / (X_i - X_{i-1}) \dots \dots \dots (2.6.3.10f)$$

9) Estimar la gravedad específica y densidad relativa de cada pseudo-componente mediante las correlaciones de Riazi-Daubert



10) Estimar el resto de las propiedades de cada fracción mediante la correlación de Kesler-Lee.

**MÉTODO DE AHMED. 1**

El autor desarrolló un método simplificado para expandir a la fracción  $C_{7+}$ , el cual se basó en el análisis del comportamiento de 34 sistemas de condensados y aceites crudos, sometiendo a pruebas composicionales de laboratorio sus fracciones pesadas.

El único dato de entrada para la metodología propuesta es el peso molecular y la composición de la fracción pesada, y el esquema se basa en calcular la fracción  $Z_n$  a números crecientes de átomos de carbono, continuando el proceso hasta que la suma de las composiciones iguales a la composición de la fracción pesada.

El autor propone las siguientes expresiones para estimar a  $Z_n$ :

$$Z_n = Z_{n+1} \left[ \frac{MW_{n+1} - MW_{n+2}}{MW_{n+1} - MW_n} \right] \dots \dots \dots (2.6.3.11a)$$

donde  $Z_n$  es la fracción molar del pseudo-componente con  $n$  átomos de carbono,  $MW_n$  es el peso molecular del grupo de hidrocarburos con  $n$  número de carbonos y se obtiene de las propiedades generalizadas propuestas por Katz,  $MW_{n+}$  es el peso molecular de la fracción  $n+$  calculado por medio de la siguiente expresión:

$$MW_{n+} = MW_7 + S(n - 7) \dots \dots \dots (2.6.3.11b)$$

donde  $n$  es el número de carbonos y  $S$  es un coeficiente proporcionado por el autor dependiendo del sistema de que se trate, como puede mostrarse en la siguiente tabla:

No. de carbonos	Sistemas condensados	Sistemas de aceite negro
$n \leq 8$	15.5	16.5
$n > 8$	17.0	20.1

**TABLA 2.6.1.- COEFICIENTES DE LA CORRELACIÓN DE AHMED**

Los autores también proponen la siguiente ecuación para obtener la densidad relativa de la última fracción:

$$\gamma_n = \gamma_{n+1} \left[ 1 - a + e^{-ka} \left( \frac{MW_{n+2}}{MW_{n+1}} - 1 \right) \right] \dots \dots \dots (2.6.3.11c)$$

donde  $\gamma_{n+}$  y  $\gamma_{7+}$  son las densidades relativas de la última fracción deseada y la de la fracción pesada respectivamente.

Los coeficientes a y b están dadas para los mismos sistemas considerados para el peso molecular:

<b>Coefficiente</b>	<b>Sistemas condensados</b>	<b>Sistemas de aceite negro</b>
a	0.06776	0.247308
b	0.008405	0.063241

**TABLA 2.6.3.2.- COEFICIENTES DE LA CORRELACIÓN DE KATZ**

La secuencia paso a paso de este método es la siguiente:

- De acuerdo al tipo de sistema hidrocarburo en estudio, seleccionar los valores apropiados del coeficiente S.
- Conociendo el peso molecular de la fracción  $C_{7+}$ , calcular el peso molecular de la fracción  $C_{4+}$  por medio de (2.6.3.11b).
- Proceder a calcular la fracción molar de la fracción  $C_7$  por medio de (2.6.3.11a).
- Los pasos anteriores se repiten sucesivamente para cada componente en el sistema hasta que la suma de las fracciones molares sea igual a la fracción molar de  $C_{+}$  del sistema.
- Las propiedades físicas se obtienen de los métodos apropiados anteriormente vistos.

#### **MÉTODO DE CASTELL Y MIQUEL.**

El método propuesto por los autores para caracterizar a las fracciones pesadas, hace uso de un esquema de expansión realizado sobre una curva experimental de puntos verdaderos de evaporación (TBP) y fué examinado en la sección anterior.

#### **PROCEDIMIENTOS DE REAGRUPAMIENTO. <sup>1</sup>**

Las ecuaciones de estado a menudo se ven forzadas por el gran número de componentes necesarios para describir una mezcla de hidrocarburos para un modelado preciso de su comportamiento de fase. A menudo, el problema es tanto agrupar a las fracciones determinadas experimental ó analíticamente como modelar a la mezcla con únicamente la información de la fracción  $C_{7+}$ , como el peso molecular y la densidad relativa.

Generalmente, con un número suficientemente grande de pseudo-componentes usados en la caracterización de la fracción pesada, se puede obtener una predicción satisfactoria del comportamiento P-V-T con la ecuación de estado, sin embargo, los modelos composicionales absorben un gran porcentaje de costos y en tiempo de computación entre mayor sea el número de componentes involucrados, por lo que existen limitaciones estrictas acerca de del máximo número de componentes que pueden ser utilizados en un modelo composicional, por lo que el número original de componentes debe ser modificado por medio de una reagrupación de dichos componentes y así reducir el número de fracciones involucradas.

El término "reagrupamiento" ("lumping" ó "pseudoization" en inglés), se refiere a la reducción anteriormente mencionada del número de componentes usados en cálculos con ecuaciones de estado para fluidos de yacimiento, acompañada por el empleo del concepto de pseudo-componente ya revisado en la sección correspondiente a la expansión de la fracción pesada, y que aquí se refiere a un grupo de componentes puros agrupados y representados por un sólo componente.

Existen varios problemas asociados con el reagrupamiento de los componentes originales en un número menor de componentes sin perder la capacidad predictiva de la ecuación de estado, algunos de los cuales son:

- 1) Cómo seleccionar los grupos de componentes puros para ser representados por un solo pseudo-componente.
- 2) Qué regla de mezclado deberán utilizarse para determinar las constantes utilizadas en la ecuación de estado ( $T_c$ ,  $P_c$  y  $\omega$ ) para los componentes producto de la reagrupación.

Existen varias técnicas publicadas que pueden utilizarse como referencia para tratar de resolver los problemas inherentes al reagrupamiento, algunas de las cuales se mencionan a continuación:

#### **MÉTODO DE REAGRUPAMIENTO DE WHITSON.**<sup>1,17</sup>

El autor propuso un método de reagrupamiento donde la distribución composicional de  $C_7$ , es reducida a únicamente algunos grupos de números de carbono múltiple. Whitson sugirió que el número necesario de estos grupos estaba dado por la siguiente regla empírica:

$$N_g = \text{Int} (1 - 3.3 \log(N - n)) \dots \dots \dots (2.6.3.12a)$$

donde  $N_g$  es el número de grupos con número de carbono múltiple,  $Int$  es el valor entero,  $N$  es el número de carbonos del último componente del sistema y  $n$  es el número de carbonos del primer componente de la fracción pesada.

La función entera requiere que la expresión real evaluada dentro de ella sea redondeada al entero más cercano a ella, por lo que el autor puntualizó que para sistemas de aceite negro, el valor calculado de  $N_g$  podía ser reducido en uno.

El peso molecular de cada grupo son calculados por medio de la siguiente expresión:

$$(MW)_I = (MW)_N \left[ EVF \left[ \left( \frac{1}{N_g} \right) \ln \left( \frac{(MB)_N}{(MB)_g} \right) \right] \right]^I \dots\dots\dots(2.6.3.12b)$$

donde  $(MW)_N$  es el peso molecular del último componente reportado en el análisis extendido de la fracción pesada,  $(MW)_g$  es el peso molecular del primer grupo de hidrocarburos en el análisis extendido de la fracción pesada e  $I$  es un contador que va de 1 hasta  $N_g$ .

El peso molecular de los grupos de hidrocarburos( el peso molecular del grupo  $C_n$ , del  $C_g$ , etc ) que se encuentren dentro de las fronteras de esos valores son incluidos dentro del  $I$ -ésimo grupo. Los pasos a seguir propuestos por Whitson son:

- A) Determinar el peso molecular de cada componente de la fracción pesada mediante las propiedades generalizadas de Katz.
- B) Calcular el número de pseudo-componentes por medio de (2.6.3.12a)
- C) Determinar los pesos moleculares de los grupos por medio de (2.6.3.13b).
- D) Determinar las fracciones molares de cada grupo, las cuales estarán dadas por las sumas de las fracciones molares de los constituyentes del grupo.

Es conveniente en este punto hacer mención de las reglas de mezclado utilizadas para caracterizar a los pseudo-componentes en términos de sus propiedades pseudo-críticas y pseudo-físicas. Debido a que existen numerosas formas de mezclar las propiedades de los componentes individuales y en función de ellas los resultados son diferentes, la elección de la regla correcta es tan importante como el método de reagrupamiento, puntualizándose que estas reglas de mezclado tienen poco que ver con las utilizadas en los cálculos con ecuaciones de estado.

### REGLAS DE MEZCLADO DE HONG. <sup>1</sup>

Hong estableció que el promedio de la fracción en peso  $w_i$  era el mejor parámetro de mezclado para caracterizar a las fracciones de  $C_7$ , por medio de las siguientes expresiones:

- \* Presión pseudo-crítica  $Pc_L = \sum^L w_i Pc_i$ .....(2.6.3.13a)
- \* Temperatura pseudo-crítica  $Tc_L = \sum^L w_i Tc_i$ .....(2.6.3.13b)
- \* Volumen pseudo-crítico  $Vc_L = \sum^L w_i Vc_i$ .....(2.6.3.13c)
- \* Factor acéntrico pseudo-crítico  $\omega_L = \sum^L w_i \omega_i$ .....(2.6.3.13d)
- \* Peso molecular pseudo-crítico  $MW_L = \sum^L w_i MW_i$ .....(2.6.3.13e)
- \* Coeficiente de Interacción binario  $K_{LL} = 1 - \sum^L_i \sum^L_j w_i w_j (1 - K_{ij})$ .....(2.6.3.13f)

donde  $w_i = \frac{Z_i}{\sum Z_i, MW_i}$  y  $K_{LL}$  es el coeficiente de interacción binario entre el k-ésimo componente y la fracción agrupada y las sumatorias son llevadas a cabo sobre todas las fracciones agrupadas.

### REGLAS DE MEZCLADO DE LEE. <sup>1</sup>

El autor y colaboradores emplearon las conocidas reglas de Kay como una aproximación de caracterización para determinar las propiedades de las fracciones reagrupadas. Definiendo a la fracción molar normalizada del componente "i" como :

$$\phi_i = Z_i / \sum^L Z_i \text{.....(2.6.3.14a)}$$

se propusieron las siguientes expresiones:

$$MW_L = \sum^L \phi_i MW_i \text{.....(2.6.3.14a)}$$

$$\gamma_i = MW_i / \sum^L (\phi_i MW_i / \gamma_i) \text{.....(2.6.3.14b)}$$

$$Vc_L = \sum^L (\phi_i MW_i Vc_i / MW_L) \text{.....(2.6.3.14c)}$$

$$Pc_L = \sum^L \phi_i Pc_i \text{.....(2.6.3.14d)}$$

$$Tc_L = \sum^L \phi_i Tc_i \text{.....(2.6.3.14e)}$$

$$\omega_L = \sum^L \phi_i \omega_i \text{.....(2.6.3.14f)}$$

Las propiedades utilizadas en estas reglas de mezclado pueden ser, como ya se dijo, obtenidas de correlaciones ó de las propiedades generalizadas de Katz.

### MÉTODO DE REAGRUPAMIENTO DE BEHRENS Y SANDLER. 1.19

Los autores usaron la teoría de distribución termodinámica semicontinua para modelar la fracción  $C_7$ , para cálculos con ecuaciones de estado y sugirieron que la fracción pesada podía ser descrita totalmente con pocos pseudo-componentes.

Una mezcla de fluidos semicontinua está definida como aquella mezcla en la cual, la fracción molar de algunos componentes, tales como  $C_1$  hasta  $C_n$ , tienen valores discretos mientras que las concentraciones de los otros se encuentran distribuidas mediante una función de distribución continua  $F(I)$ , la cual describe a la fracción pesada de acuerdo al índice "I", seleccionando de tal manera que pueden ocupar su lugar propiedades como el punto de evaporación, el peso molecular ó el número de carbonos.

Para un sistema de hidrocarburos con "k" componentes discretos, se aplica la siguiente relación:

$$\sum_{i=1}^k Z_i - Z_n = 1 \dots \dots \dots (2.6.3.15a)$$

La fracción molar de la fracción  $C_7$ , es reemplazada en (2.6.3.15a) por la función de distribución seleccionada para obtener:

$$\sum_{i=1}^k Z_i - \int_A^B F(I) dI \dots \dots \dots (2.6.3.15b)$$

donde A es el límite inferior de la integración y representa el comienzo de la distribución continua, pudiéndose determinar de la gráfica de distribución molar ó fijando su valor en  $A = 7$ . B es el límite superior de la integración y representa a la máxima fracción obtenida, teniendo un rango de valores entre 50 e infinito, sin embargo, los autores puntualizaron que la elección exacta del límite no es de importancia crítica.

Seleccionando el índice "I" de la función de distribución  $F(I)$  como el número de carbonos "n", los autores propusieron la siguiente forma exponencial de  $F(I)$ :

$$F(n) = D(n) e^{-\alpha n} \dots \dots \dots (2.6.3.15c)$$

con  $A \leq n \leq B$  donde el parámetro  $\alpha$  está dado por la siguiente expresión:

$$\frac{1}{\alpha} - C_1 + A - \frac{(A-B)e^{-B\alpha}}{e^{-A\alpha} - e^{-B\alpha}} = 0 \dots \dots \dots (2.6.3.15d)$$

donde  $C_n$  es el número de carbonos promedio y queda definido por  $C_n = (MW_7 + 4) / 14$ . La ecuación (2.6.3.15d) debe ser resuelta iterativamente por algún método, pero se recomienda que sea el de Newton-Raphson con un valor inicial de  $\alpha = 1 / C_n - A$ . Sustituyendo (2.6.3.15c) en (2.6.3.15b) se obtiene:

$$\sum_i Z_i + \int_a^c D(n) e^{-\alpha n} dn = 1$$

$$Z_{7-} = \int_a^c D(n) e^{-\alpha n} dn$$

por medio de una transformación de variables y cambiando los límites de integración de a a b por 0 a c, la ecuación se transforma en:

$$Z_{7-} = \int D(r) e^{-\alpha r} dr \dots \dots \dots (2.6.3.15e)$$

donde  $c = \alpha(A - B)$  y  $r$  es un variable sustituta de integración.

Los autores llevaron a cabo la integración de forma numérica y utilizaron el método de cuadratura Gaussiana que requiere de únicamente dos puntos para aplicarse con lo que se indica que pueden representar a la totalidad de la fracción pesada con únicamente dos pseudo-componentes. Al realizarse la integración, (2.6.3.15e) se transforma en:

$$Z_{7-} = \sum_i^2 D(r_i) w_i \dots \dots \dots (2.6.3.15f)$$

donde  $r_i$  es la raíz para la cuadratura de integrales después de la transformación de variables y  $w_i$  es un factor de peso de la cuadratura Gaussiana en el punto "i". Ambos valores se encuentran en la tabla correspondiente del Apéndice II.

La secuencia para el cálculo es la siguiente:

- A) Encontrar los puntos correspondientes a "A" y "B" de la distribución. Como los puntos se supone están localizados en el punto medio entre dos números de carbono, los puntos efectivos se encuentran en  $A - 0.5$  y en  $B + 0.5$ .
- B) Calcular el valor del parámetro  $\alpha$  de la manera indicada.
- C) Determinar el límite superior de integración  $c$  de su definición.
- D) Encontrar los puntos de integración  $r_1$  y  $r_2$  y los factores de peso  $w_1$  y  $w_2$  de la tabla proporcionada por los autores.

E) Encontrar el número de carbonos de ambos pseudo-componentes y sus correspondientes fracciones molares por medio de:

-Primer pseudo-componente:

$$n_1 = r_1 / \alpha + A \dots \dots \dots (2.6.3.15g)$$

$$z_1 = w_1 Z_7 \dots \dots \dots (2.6.3.15h)$$

-Segundo pseudo-componente:

$$n_2 = r_2 / \alpha + A \dots \dots \dots (2.6.3.15i)$$

$$z_2 = w_2 Z_7 \dots \dots \dots (2.6.3.15j)$$

F) Resta solamente asignar propiedades físicas a ambos pseudo-componentes de acuerdo al número de carbonos obtenido usando las propiedades generalizadas de Katz.

### MÉTODO DE REAGRUPAMIENTO DE LEE. <sup>1</sup>

Lee y sus colaboradores desarrollaron un proceso sumamente simple para reagrupar a las fracciones de hidrocarburos en pseudo-componentes. empleando el razonamiento físico acerca de que las fracciones del aceite crudo con propiedades físico-químicas relativamente cercanas tales como peso molecular, y densidad relativa, pueden ser representadas en forma precisa por medio de una sola fracción. Habiendo observado que la cercanía de dichas propiedades se refleja en la pendiente de esas curvas cuando se grafican estas propiedades contra el punto de evaporación promedio en función del peso, usaron la suma ponderada de pendientes de esas curvas como un criterio para el reagrupamiento, por lo que propusieron la siguiente metodología:

1) Graficar las propiedades fisicoquímicas disponibles de cada fracción original contra el punto de evaporación promedio basado en el peso (WABP), dichas propiedades pueden ser los puntos de evaporación verdaderos y la densidad relativa.

2) Calcular numéricamente las pendientes  $m_{ij}$  para cada fracción a cada WABP, donde los subíndices "i" y "j" son correspondientes al número de fracciones originales y al número de propiedades físico-químicas disponibles respectivamente. Para el caso del inciso anterior, el valor máximo de j es 2.

3) Calcular la pendiente normalizada absoluta  $M_{ij}$  definida por:

$$M_{ij} = m_{ij} / (\text{máximo valor de } m_{ij} \text{ de cada propiedad}) \dots \dots \dots (2.6.3.16a)$$



4) Calcular la suma de pendientes ponderada  $M_i$  de cada fracción de la manera siguiente:

$$M_i = \sum_{j=1}^{np} M_{ij} / np \dots\dots\dots (2.6.3.16b)$$

donde  $M_i$  representa el cambio promedio de las propiedades fisicoquímicas de las fracciones a lo largo del eje correspondiente al punto de evaporación y  $np$  representa el número de propiedades.

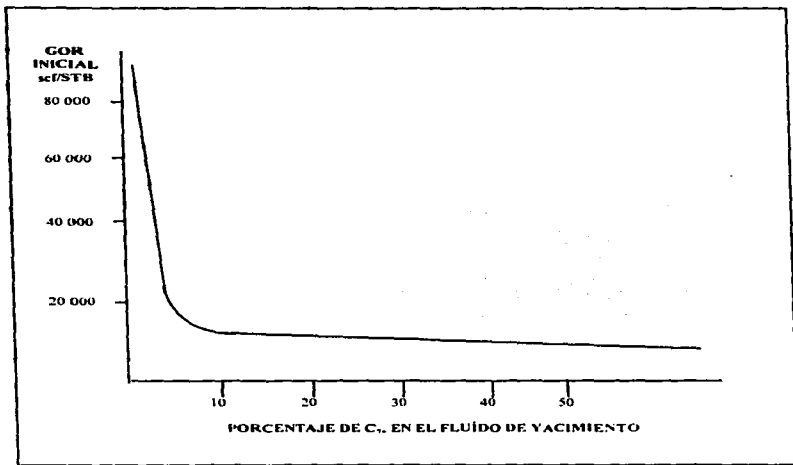
5) Revisar los valores numéricos de  $M_i$  de cada fracción y agrupar aquellas fracciones que tengan valores similares de  $M_i$ . Este paso es el que más tiempo consume, ya que depende del punto de vista del analista ó del investigador la agrupación de los componentes, pero los autores no proporcionan alguna forma más precisa del reagrupamiento.

6) Usando las reglas de la mezcla vistas anteriormente, calcular las propiedades físicas de los pseudo-componentes y por medio de la correlación de Riazi-Daubert, obtener las propiedades físicas correspondientes a cada grupo.

#### **2.7.- JUSTIFICACION DE LA CARACTERIZACION DE LA FRACCION C<sub>7+</sub>.**

La fracción C<sub>7+</sub> no sólo es un componente más dentro de la amplia variedad de mezclas de yacimiento con que el Ingeniero Petrolero debe enfrentarse a fin de representar un adecuado comportamiento del yacimiento a lo largo de las diferentes etapas de su vida productiva<sup>3,15</sup>. En la sección anterior se han analizado en forma más ó menos detallada algunos métodos para obtener estimaciones ó aproximaciones de las propiedades reales de dicha fracción pesada y su adecuación a las diferentes herramientas con que se cuenta, pero no se mencionó, desde el punto de vista práctico, el porqué del desarrollo de un esfuerzo tan grande por parte de tantos profesionales, y éste es muy simple: LA FRACCION PESADA CONTROLA EL COMPORTAMIENTO DEL FLUIDO Y DETERMINA EL TIPO DE YACIMIENTO ANALIZADO.

Los componentes pesados presentes en las mezclas de hidrocarburos tienen el efecto más fuerte en las características generales de ellas, como se muestra en la siguiente figura, donde se muestra el efecto que tienen sobre el indicador más común del tipo de fluido que es la relación inicial gas-aceite producida (GOR por sus siglas en inglés).



**FIG. 2.6.7.1.-COMPORTAMIENTO DE GOR CONTRA  $C_7+$ .**

Como se puede observar de la gráfica anterior, se observa una tendencia fuertemente definida, donde los aceites negros, que tienen una porción importante de cadenas sumamente largas de hidrocarburos que constituyen a la fracción pesada, tienen la menor GOR. Los aceites volátiles, que contienen menor cantidad de esos componentes pesados, presentan una GOR mayor, los gases retrógrados, los gases húmedos y los gases secos poseen aún menores cantidades de componentes pesados en tanto que su GOR crece dramáticamente.

McCain ha expuesto que, aparte de las reglas prácticas utilizadas dentro de la industria para identificar con qué tipo de fluido se está tratando, la presencia de mayor ó menor cantidad de fracción pesada también puede ayudar a identificar al fluido de un yacimiento en particular y así se pueden afinar las suposiciones hechas al explotar el yacimiento en sus inicios, ya que dependiendo del tipo de fluido de que se trate, serán las decisiones que se tomarán posteriormente. A continuación se explicará la diferencia que se pueden presentar en la clasificación de yacimientos de acuerdo al tipo de fluido producido.

### **ACEITES NEGROS Y ACEITES VOLÁTILES.**

Los aceites negros y los aceite volátiles son aquellos fluidos que, debido a las condiciones de presión y temperatura del yacimiento, se presentan originalmente en fase líquida, por lo que exhiben un punto de burbuja a medida que la presión disminuye durante la producción y ambos liberan una fase gaseosa en el espacio poroso del yacimiento, pero hasta aquí terminan sus semejanzas, ya que al desarrollarse métodos para describir el comportamiento de yacimientos para aceites negros, estos fallan al tratar de reproducir el comportamiento de un yacimiento de aceite considerado como volátil, debido a que su comportamiento no se ajusta a las suposiciones hechas a dichos métodos, debido a que el gas que viene en solución es diferente para ambos tipos de aceite; mientras que para el aceite negro el gas liberado consiste mayoritariamente en metano que se conservará en fase gaseosa durante su migración dentro del yacimiento y a las condiciones en que sea separado mientras que el gas liberado por un aceite volátil es normalmente un gas retrógrado que cuando sea producido, liberará grandes cantidades de condensado a condiciones de superficie, y así viola una de las consideraciones básicas de los métodos que es la de que el gas libre en el yacimiento permanece como tal en las instalaciones superficiales. Los métodos de predicción ó "ecuaciones de balance de materia" tratan al sistema multicomponente como un sistema binario consistente en aceite y gas y pueden usarse en sistemas volátiles siempre y cuando no se haya alcanzado la presión de saturación, siendo necesario considerar, fuera de ese rango, a la mezcla multicomponente como tal a fin de que la composición total de la corriente de producción sea conocida y los cálculos de separador puedan llevarse a cabo para determinar las cantidades de líquido y gas en superficie.

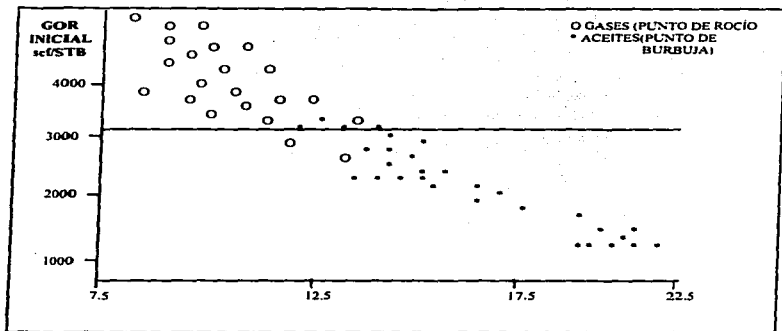
El análisis de cientos de estudios de laboratorio y datos de producción permiten suponer la presencia de un aceite volátil cuando la relación gas-aceite inicial de producción sea mayor a 1750 scf/STB especialmente si la densidad registrada del fluido en el tanque de almacenamiento es alta, mayor de 40 °API (diez grados API corresponden a la densidad relativa del agua) y presente un color moderadamente oscuro( café, naranja, rojizo e incluso verde). Hasta aquí no se observa nada nuevo para el personal de campo, acostumbrado a llevar a cabo muestreos y mediciones, pero si

analizamos la figura, a un valor de 1750 scf/STB corresponde un valor de fracción pesada entre 18 y 22%, por lo que plantear un límite de 20 % molar de fracción pesada es razonable pero no agudamente definido, para establecer la frontera entre un aceite negro y uno volátil. En etapas posteriores a la explotación inicial del yacimiento, el líquido proveniente de un yacimiento de aceite volátil provendrá de la condensación de los componentes del gas y ya no de la fase líquida presente originalmente, observándose un incremento constante en la densidad del líquido en el tanque de almacenamiento durante la vida del yacimiento.

En un yacimiento de aceite negro, el comportamiento de la densidad en el tanque de almacenamiento es totalmente diferente, la gran cantidad de gas seco producido con el aceite aparentemente arrastra algunos de los componentes ligeros del aceite hacia la superficie, por lo que la densidad en el tanque de un aceite negro disminuye gradualmente durante la mayor parte de la vida del yacimiento, registrándose un incremento en las etapas finales si el gas es lo suficientemente rico en componentes ligeros para considerarse ya como un gas húmedo, ya que se presenta una mezcla entre el líquido y los productos del gas húmedo. Los aceites negros no son tales, pero sí lo suficientemente oscuros para tomar tal nombre y esos colores son debidos a la presencia de las fracciones pesadas, las que provocan que la densidad sea menor a 45 °API.

### **ACEITES VOLÁTILES Y GASES RETRÓGRADOS.**

A condiciones de yacimiento, los aceites volátiles exhiben punto de burbujeo y los gases retrógrados exhiben puntos de rocío, como puede observarse de la figura siguiente, que es un porción de la figura anterior, correspondiente a la sección de 7.5 a 22.5% de fracción pesada y de 1000 a 6000 scf / STB, con los puntos indicando cuáles exhiben puntos de burbujeo y cuáles punto de rocío, reflejando la dispersión entre ellos las diferencias tanto en su composición como en las diferentes condiciones de separación y dispositivos, siendo una contribución importante a la dispersión las diferencias en el peso molecular de las fracciones pesadas. Es también notable que únicamente dos fluidos con composiciones de fracción pesada menores al 12.5% exhiben punto de burbujeo y únicamente tres exhiben punto de rocío por arriba de este valor, por lo que 12.5% molar de fracción pesada parece ser la frontera entre los aceites volátiles y los gases retrógrados. Actualmente, se han observado aceites volátiles que presentan fracciones pesadas molares tan pequeñas como 10% y gases retrógrados con fracciones tan grandes como 15% molar, pero estos casos son muy raros y constituyen una excepción, teniendo densidades en el tanque inusualmente altas, debidas al alto peso molecular de la fracción pesada y a la densidad relativa.



**FIG. 2.7.2.- LÍMITE ENTRE ACEITES VOLÁTILES Y GASES RETRÓGRADOS**

El líquido retrógrado formado en un yacimiento de este tipo a presiones por debajo de su punto de rocío es virtualmente inmóvil, por lo que este líquido se pierde para la producción y la saturación de condensado en la roca aumenta a medida que la presión disminuye, lo que origina un rápido decaimiento en la permeabilidad efectiva al gas. Aunque la corriente de producción de un yacimiento retrógrado es virtualmente toda gas, la relación gas-aceite de producción se incrementará después de que la presión del yacimiento decline por debajo del punto de rocío, debido a la pérdida de condensado y provocará que la densidad en el tanque de almacenamiento se incremente, debido a que el comportamiento retrógrado en el yacimiento remueve una pequeña cantidad de los componentes pesados del gas y éstos no llegan al tanque, lo que hace que la mezcla resultante sea más ligera (la densidad API aumenta). Es importante hacer notar que los modelos predictivos para este tipo de fluidos requieren de procedimientos de laboratorio para "ajustarse" y poder ser utilizados en forma precisa.

### **GASES RETRÓGRADOS Y GASES HÚMEDOS.**

Se ha observado comportamiento retrógrado en gases que presentan relaciones gas-aceite de producción por arriba de 150 000 scf / STB, aunque la cantidad de líquido retrógrado es muy pequeña (menos del 1% del espacio poroso en el yacimiento), por lo que parece que todos los gases que liberan condensado en superficie lo harán también en el yacimiento. Esto quiere decir que en realidad existen muy pocos gases que siendo verdaderos gases húmedos se comporten como líquidos en la superficie pero que no existan como tales en el yacimiento, pero el concepto de gas húmedo puede aplicarse a los gases retrógrados que liberan sólo pequeñas cantidades de líquido en el yacimiento.

Si la concentración de componentes pesados es menor a 4% molar, el gas puede ser tratado como gas húmedo, aunque se forme algo de líquido retrógrado en el yacimiento, y de la figura, se puede observar que para una GOR de 150 000scf / STB y mayores, corresponden a una concentración de fracciones pesadas menor a 4% molar.

### **GASES HÚMEDOS Y GASES SECOS.**

Los verdaderos gases húmedos y los gases secos permanecen en forma gaseosa a lo largo de todo el proceso de agotamiento, pero la diferencia entre ambos consiste en la liberación de condensados por parte de los gases húmedos a medida que la presión y la temperatura se reducen hasta las condiciones de separación, en tanto que los gases secos permanecen en fase gaseosa aún en la superficie. Cabe hacer notar que los calificativos de "húmedo" y "seco" no se refieren al contenido de agua ó de vapor presentes en los gases, sino a la presencia de compuestos susceptibles de pasar con relativa facilidad a la fase líquida.

De acuerdo a la figura, aquellos gases con menos de 0.7% molar de componentes pesados exhiben relaciones gas-aceite de producción extremadamente altas( 100 000 scf / STB ó más), por lo que se considera que un gas con menos de 0.7% molar de fracción pesada se considera como un gas seco y la densidad relativa del gas en superficie puede ser usada para representar al gas en el yacimiento y los gastos de producción en superficie pueden ser igualados a los del yacimiento.

A fin de sumarizar en forma condensada la información anterior referente a los diversos tipos de yacimiento, se mostrará una tabla con los resultados esperados de un análisis de laboratorio para determinar los posibles tipos de fluidos:

	<b>Aceite negro</b>	<b>Aceite volátil</b>	<b>Gas retrógrado</b>	<b>Gas húmedo</b>	<b>Gas seco</b>
<b>Cambio de fase en el yacimiento</b>	<b>Punto de burbujeo</b>	<b>Punto de burbujeo</b>	<b>Punto de rocío</b>	<b>Sin cambio de fase</b>	<b>Sin cambio de fase</b>
<b>Porcentaje de C<sub>7</sub>.</b>	>20%	De 20% a 12.5%	<12.5%	<4%	<0.7%

**TABLA 2.7.1.- RESUMEN DE TIPOS DE YACIMIENTO EN FUNCIÓN A SU CONTENIDO DE C<sub>7</sub>.**

### 3.-ECUACIONES CÚBICAS MÁS POPULARES DENTRO DEL COMPORTAMIENTO DE FASES .

Las ecuaciones mostradas a continuación, representan los modelos más conocidos y utilizados dentro del cálculo de equilibrio de fases para las mezclas de hidrocarburos y son utilizadas en varios ámbitos, en la rama de yacimientos de la Ingeniería Petrolera, se han desarrollado simuladores de flujo composicional dentro del yacimiento que las incorporan dentro de sus rutinas de ejecución después de algunos ajustes necesarios hechos en función de la información disponible de laboratorio y en la rama de producción, se han desarrollado modelos que predicen el comportamiento de fases de la mezcla en el interior del pozo, en las instalaciones superficiales de separación a fin de predecir las recuperaciones obtenidas y a través de las líneas de conducción, a fin de tener posibles estimaciones de zonas problemáticas que pudieran dificultar las redes de recolección y transporte.

#### 3.1.-ECUACIÓN DE ESTADO DE SOAVE-REDLICH-KWONG. <sup>1,2,3</sup>

Esta ecuación tuvo su origen en la ecuación original de Redlich-Kwong, la cual fué, durante mucho tiempo, el máximo avance realizado en este campo desde la publicación de la ecuación de van der Waals, ya que fué usada durante mucho tiempo para predecir, con un alto grado de precisión, propiedades térmicas y volumétricas de componentes puros y mezclas, pero su aplicación al estudio del equilibrio vapor-líquido multicomponente a menudo ofreció resultados no satisfactorios. Este hecho no puede ser atribuido solamente a la imperfección de las llamadas reglas de mezclado que serán revisadas en el capítulo siguiente, sino que debe ser compartido con la falta de influencia de la temperatura en la conformación de la ecuación dentro de sus parámetros de atracción, ya que al calcular las presiones de vapor de componentes puros, donde obviamente no interviene regla de mezclado alguna, se sigue presentando esa falta de precisión que constituye la desventaja principal de esta ecuación.

La forma original de la ecuación de estado de Redlich-Kwong es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/T^{0.5}}{V(V+b)} \dots\dots\dots(3.1.1)$$

de donde se puede observar que el parámetro de atracción "a" es solo función de las propiedades críticas del componente puro ó de la combinación de los constituyentes de la mezcla.



Soave, al igual que muchos otros autores, llegaron a la conclusión que una mejora significativa en la precisión de la ecuación al ser aplicada al comportamiento de fases era la inclusión de parámetros de atracción dependientes de la temperatura, es decir, que el parámetro "a" tomara la forma de "a = a(T)".

El trabajo de Soave se condujo bajo la suposición de que una mejora en la predicción de las condiciones de saturación de sustancias puras también conduciría a una mejora en su aplicación para mezclas y que un buen ajuste entre valores calculados y experimentales de presiones de vapor de compuestos puros no es una condición suficiente para un buen ajuste en mezclas, pero sí una condición necesaria.

Soave mantuvo la forma original de la ecuación de Redlich-Kwong, pero expresó en una forma más general al parámetro "a":

$$p = \frac{RT}{V-h} - \frac{a(T)}{V(V+h)} \dots \dots \dots (3.1.2)$$

Esta ecuación puede ser expresada en función del factor de compresibilidad, lo cual genera una ecuación cúbica que presenta la siguiente forma:

$$Z^3 - Z^2 + Z*(A - B - B^2) - A*B = 0 \dots \dots \dots (3.1.3)$$

donde  $A = a*P / (R^2 * T^2)$  y  $B = b*P / (R*T)$  y la obtención de (3.1.3) puede ser observada en el Apéndice III.

**OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE ATRACCIÓN Y REPULSIÓN A Y B PARA SUSTANCIAS PURAS. 2.8**

Imponiendo las condiciones críticas propuestas por van der Waals se obtiene las expresiones siguientes:

$$a_1(Tc_1) = a_{c1} = 0.42747 * R^3 * Tc_1^2 / Pc_1 \dots \dots \dots (3.1.4a)$$

$$b_1 = 0.08664 * R * Tc_1 / Pc_1 \dots \dots \dots (3.1.4b)$$

La manera de obtener estas expresiones fué ligeramente diferentes a las propuestas por el autor, ya que se utilizó el método propuesto por Edmister y Lee, el cual, básicamente consiste en suponer que en el punto crítico  $(V - Vc)^3 = 0$  y al expresar la ecuación de estado en cuestión en función del volumen molar, se iguala término a término con los componentes del polinomio de tercer orden resultante, obteniéndose una ecuación cúbica en función del covolumen "b", la cual, al ser resuelta, produce una solución en función del volumen crítico, la cual desemboca en las ecuaciones (3.1.4) al usarse

algunas transformaciones. Este método es generalmente más fácil de utilizar que el método tradicional, donde el hecho de derivar sucesivamente con respecto al volumen, puede acarrear algún error, mientras que en éste se realizan operaciones más sencillas y el máximo problema consiste en solucionar una ecuación de tercer grado, procedimiento que también puede ser observado en el Apéndice III.

A temperaturas diferentes de la crítica, Soave propuso un factor de corrección para "a<sub>ci</sub>", que es función de la temperatura y denotado por α y que se vuelve unitario cuando la temperatura es igual a la crítica:

$$a_i(T) = a_{ci} \cdot \alpha_i(T) \dots \dots \dots (3.1.4c)$$

Aplicando las ecuaciones anteriores a las definiciones de los coeficientes de (3.1.3) se obtiene:

$$A = 0.42747 \cdot \alpha_i(T) \cdot (P/P_{ci}) / (T/T_{ci})^2 \dots \dots \dots (3.1.5)$$

$$B = 0.08664 \cdot (P/P_{ci}) / (T/T_{ci}) \dots \dots \dots (3.1.6)$$

### COEFICIENTE DE FUGACIDAD PARA COMPONENTES PUROS Y MEZCLAS.<sup>2,8</sup>

Aplicando la relación termodinámica (1.4.1.8) a (3.1.2) puede obtenerse el coeficiente de fugacidad de un componente puro, dado por la siguiente expresión :

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln\left(\frac{Z+B}{Z}\right) \dots \dots \dots (3.1.7)$$

el factor de compresibilidad "Z" es obtenido previamente de la ecuación (3.1.3) y retomando algunas de las propiedades matemáticas de las ecuaciones de estado, se observará que la ecuación puede tener una ó tres raíces reales; en el segundo caso, la raíz más pequeña será la correspondiente a la fase líquida y la raíz mayor será la correspondiente a la fase vapor.

Para mezclas la expresión para el coeficiente de fugacidad estará dado por:

$$\ln\left(\frac{f_i}{x_i P}\right) = \frac{h_i}{b_{kiv}} (Z_{kiv} - 1) - \ln(Z_{kiv} - B_{kiv}) - \frac{A_{kiv}}{B_{kiv}} \left( 2 \frac{a_i^{0.5}}{a_{kiv}} - \frac{h_i}{b_{kiv}} \right) \ln\left(1 + \frac{B_{kiv}}{Z_{kiv}}\right) \dots \dots \dots (3.1.8)$$

lo anterior implica un proceso donde las ecuaciones son resueltas para la composición de cada fase, obteniéndose los correspondientes valores de coeficientes de la ecuación cúbica, factores de compresibilidad, etc. La expresión anterior es obtenida de aplicar la definición de componente de fugacidad para mezclas donde las composiciones de la mezcla ya intervienen para modificar las condiciones del sistema, misma que será mostrada al tratar el tema de resolución de ecuaciones de equilibrio:

$$\ln \frac{f_i}{P_{x_i}} = \int \left[ \frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left( \frac{dP}{dn_i} \right)_{T,P,n_j} \right] dV - \ln Z \dots \dots \dots (3.1.9)$$

Las relaciones  $b_i / b_{\text{fase}}$  y  $a_i / a_{\text{fase}}$  están dadas por:

$$\frac{a_i}{a_{\text{fase}}} = \frac{\alpha_i^{0.5} \cdot T_c / P_{c_i}^{0.5}}{\sum (x_i \alpha_i^{0.5} \cdot T_c / P_{c_i}^{0.5})} \dots \dots \dots (3.1.10a)$$

$$\frac{b_i}{b_{\text{fase}}} = \frac{T_c / P_{c_i}}{\sum (x_i T_c / P_{c_i})} \dots \dots \dots (3.1.10b)$$

#### OBTENCIÓN DEL FACTOR DE CORRECCIÓN $\alpha_i^{1,2,3}$

Para una sustancia pura a una temperatura dada y para un valor dado de  $a(T)$ , corresponde un solo valor de presión que satisface la condición de saturación:

$$f_i^L = f_i^V \dots \dots \dots (3.1.11)$$

Al imponer un valor experimental de presión de saturación, (3.1.11) es satisfecha por un solo valor de  $a(T)$  y por eliminación, de  $\alpha(T)$ , siendo posible obtener de valores experimentales de presiones de vapor, un conjunto de valores de  $\alpha(T)$  para cada sustancia, realizándose lo anterior para un cierto número de hidrocarburos al suponer como valores experimentales al conjunto de ecuaciones de Antoine, que pueden ser obtenidas del reporte API 44.

Cuando se graficaron los valores de  $\alpha_i(T)$  contra la temperatura reducida definida por  $T_{Ri} = T/T_{c_i}$ , se mostraron tendencias similares, obteniéndose líneas rectas al graficar  $\alpha^{0.5}$  contra  $T_{Ri}^{0.5}$ . Como todas las líneas rectas pasaron por el mismo punto ( $T_R = 1$ ,  $\alpha = 1$ ) se puede escribir a la ecuación que define a dichas líneas rectas como:

$$\alpha^{0.5} = 1 + m_i(1 - T_{Ri}^{0.5}) \dots \dots \dots (3.1.12)$$

Las pendientes  $m_i$  pueden ser referenciadas directamente con los factores acéntricos de los componentes relacionados. De la propia definición del factor acéntrico, se toma la temperatura reducida de referencia de 0.7, la cual define a un valor de presión de vapor

reducida. Del par ( $T_R = 0.7$ ,  $P_R = 10^{-1.0}$ ), se obtiene un valor de  $\alpha$  que depende únicamente del factor acéntrico  $y$ , al forzar a todas las líneas rectas a pasar por el punto ( $T_R = 0.7$ ,  $\alpha = \alpha(T_R = 0.7)$ ) se obtiene un valor de pendiente  $m_1$ , a las condiciones de referencia anteriormente mencionadas, obteniéndose una correlación para  $m_1$  en función de los factores acéntricos:

$$m_1 = 0.480 + 1.574 * \omega_1 - 0.176 \omega_1^2 \dots \dots \dots (3.1.13)$$

El manejo anterior y las ecuaciones y correlaciones planteadas obtienen el valor descaído de  $a_i(T)$  para una sustancia dada a cualquier temperatura, contando con las propiedades críticas y el factor acéntrico únicamente.

### **COMPROBACIONES HECHAS POR SOAVE A SU PLANTEAMIENTO DE ECUACIÓN DE ESTADO. \***

A fin de probar la efectividad de la modificación propuesta, se comparó a los valores obtenidos de presión de vapor con la ecuación modificada y a la ecuación original de Redlich-Kwong contra datos experimentales de componentes puros, obteniéndose que la modificación se ajustó adecuadamente a los datos experimentales, mostrando una ligera desviación que tendía a crecer al llegar al final del rango de temperaturas experimentado (temperaturas reducidas menores a 0.4), lo que demostró que una mejora en las predicciones podía ser una realidad mediante una expresión más refinada para  $\alpha(T)$ .

Al ser aplicada a mezclas, mayoritariamente sistemas binarios, se encontraron grandes desviaciones en sistemas que contenían hidrógeno, tanto al usarse las constantes críticas clásicas como cantidades experimentales, lográndose una mejora importante al usar un valor de factor acéntrico ajustable. En sistemas que contuvieron compuestos polares,  $CO_2$  y  $H_2S$ , fueron necesarias correcciones empíricas por lo que se presentaron desviaciones importantes, por lo que se preconizó por una regla de mezclado que introdujera una cantidad conocida como "coeficiente de interacción binario" el cual haría que se redujeran dichas desviaciones. Esta cantidad será explicada en la sección que trata de las reglas de mezclado.

### 3.1.1.- MODIFICACIONES Y APORTACIONES QUE HA EXPERIMENTADO LA ECUACION DE SOAVE-REDLICH-KWONG.<sup>26</sup>

Una de las primeras mejoras que experimentan las ecuaciones de estado es el desarrollo de los parámetros que en ellas interviene, tales como el parámetro "m" y la variable "α". Grabosky y Daubert propusieron una nueva expresión para calcular el parámetro "m" para la ecuación de Soave a fin de mejorar las predicciones de presión de vapor para componentes puros, al analizar extensivamente varios conjuntos de datos experimentales:

$$m = 0.48508 + 1.55171 \omega - 0.15613 \omega^2 \dots \dots \dots (3.1.1.1)$$

En la misma línea, Simm y Daubert puntualizaron que, debido a que los coeficientes de la ecuación anterior fueron obtenidos al analizar datos de presión de vapor para hidrocarburos de bajo peso molecular, no son suficientes cuando se analizan las fracciones pesadas de los sistemas del petróleo. Sabiendo que el factor acéntrico de dichas fracciones era obtenido mediante correlaciones empíricas, los autores propusieron las siguientes expresiones para determinar "m":

- Si el factor acéntrico era calculado con la correlación de Edmister, se debe aplicar:

$$m = 0.431 + 1.57 \omega_1 - 0.161 \omega_1^2 \dots \dots \dots (3.1.1.2a)$$

- Si el factor acéntrico era obtenido por la correlación de Kesler-Lee, se podía aplicar:

$$m = 0.315 + 1.60 \omega_1 - 0.166 \omega_1^2 \dots \dots \dots (3.1.1.2b)$$

Por otro lado, se han hecho grandes esfuerzos para mejorar las predicciones de las presiones de vapor y comportamiento vapor-líquido por medio de la modificación del parámetro "α". Twu, Coon y Cunningham desarrollaron una función especial para "α" como función lineal de ω a temperatura reducida constante, en oposición a funciones de grado superior propuestas por otros autores. La ventaja de una función lineal para ω es evidente cuando se trata de hacer extrapolaciones del parámetro a hidrocarburos pesados, fracciones del aceite crudo y del condensado del gas, además de permitir que la reproducción precisa de datos de presión de vapor en el rango del punto triple (el punto donde la fase líquida, gaseosa y sólida coexisten en equilibrio) hasta el punto crítico, tanto de hidrocarburos ligeros como pesados.

La dependencia funcional de la temperatura y de ω es muy complicada, por lo que los autores usaron un enfoque diferente para plantearla, en forma de una expansión en serie de potencias para el factor acéntrico:

$$\alpha = \alpha^0 + \omega(\alpha^1 - \alpha^0) \dots \dots \dots (3.1.1.3)$$

Si la misma forma funcional es aplicada a  $\alpha^0$  y a  $\alpha^1$  y si los parámetros en estas funciones son lineales, ambas variables pueden ser combinadas para obtener una función única y si  $\alpha$  se expresa como (3.1.3), el término de la desviación es equivalente a  $(\alpha^1 - \alpha^0)$ , donde  $\alpha^1$  y  $\alpha^0$  corresponden al valor de la función a  $\omega = 1$  y  $\omega = 0$  y son funciones de la temperatura reducida.

Generalizando la función  $\alpha$  y correlacionándola con datos de presión de vapor de componentes puros, se obtienen parámetros únicos y constantes para cada componente y al regresionarse  $\alpha$  contra  $\omega$ , se obtuvieron ordenadas al origen para cada temperatura reducida ( $T_r$ ,  $\alpha^0$ ) y las pendientes ( $\alpha^1 - \alpha^0$ ) para cada temperatura reducida y como se sabe que ambas funciones  $\alpha$  son funciones únicamente de la temperatura reducida, se llegó a las siguientes expresiones:

$$\alpha^0 = T_r^{-0.201158} \text{EXP}(0.141599 (1 - T_r^{2.29528})) \dots \dots \dots (3.1.1.4)$$

$$\alpha^1 = T_r^{-0.060145} \text{EXP}(0.500315(1 - T_r^{2.63165})) \dots \dots \dots (3.1.1.5)$$

y los valores de ambas expresiones se sustituyen en (3.1.1.3).

Las modificaciones a la ecuación de estado de Soave no se han limitado a sus parámetros, sino que se han propuesto expresiones que, además de incluir al parámetro de energía y al covolumen, adicionan una tercera constante para, en el caso de esta ecuación, mejorar las predicciones de volumen molar, el cual constituye uno de sus mayores defectos. Peneloux, Rauzy y Fréze realizaron una modificación muy interesante en la ecuación de Soave al realizar una traslación de la ecuación a lo largo del eje de volumen de tal manera que permite que las condiciones predichas para el equilibrio de fase permanezcan sin cambio.

La traslación de volumen se realizó con la definición de un pseudo-volumen  $V' = V + \sum c_i \cdot n_i$ , donde  $c_i$  es una constante. La sustitución de  $V'$  en la ecuación de estado hace que ésta se plantee de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{V' - b} - \frac{a}{(V' + c)(V' + b + 2c)} \dots \dots \dots (3.1.1.6)$$

donde  $c = \sum c_i x_i$ , y la sumatoria se realiza sobre las fracciones molares de cada fase.

Los autores decidieron que los valores de  $c_i$  pueden ser obtenidos mediante la siguiente expresión, que es función de las propiedades críticas del componente y del factor de compresibilidad de Rackett:

$$c_i = 0.40768 R T_{c,i} (0.29441 - Z_{R,i}) / P_{c,i} \dots \dots \dots (3.1.1.7)$$

como el factor de compresibilidad de Rackett no es un parámetro muy conocido, Peneloux propuso la siguiente correlación en función de variables más familiares:

$$c_i = 4.4379878 T_{c,i} (0.00261 + 0.0928 \omega_i) / P_{c,i} \dots \dots \dots (3.1.1.8)$$

### 3.2.-ECUACION DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.<sup>1,2,9</sup>

La ecuación de Soave, al popularizarse su uso, mostró dos desventajas sumamente importantes: la primera era la falla en generar valores satisfactorios de densidad para la fase líquida, aún cuando la densidad para la fase gaseosa fuera aceptable y la otra era el aumento en la desviación de los valores experimentales con respecto a los predichos al acercarse al punto crítico al tratar con hidrocarburos de peso molecular mayor que el metano. Aunque no se puede esperar que una ecuación de estado con sólo dos constantes proporcione predicciones aceptables para todas las propiedades termodinámicas, la demanda de predicciones más precisas del comportamiento volumétrico de las fases coexistentes condujo a la investigación realizada por Peng y Robinson, con el objetivo de presentar una ecuación que, conservando la simplicidad de forma, proporcionara mejores resultados que la ecuación de Soave.

La forma original de la ecuación de estado de Peng-Robinson es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \dots \dots \dots (3.2.1)$$

de donde se puede observar que el parámetro de atracción "a" tiene una forma diferente a la de propuesta por Soave, lo que se explicará a continuación.

El término de atracción, según la teoría de las esferas rígidas de van der Waals puede ser expresado como:

$$P_A = -a / g(v) \dots \dots \dots (3.2.2)$$

donde  $g(v)$  es una función que depende del volumen molar. Al aplicar las condiciones críticas a la ecuación propuesta, se observa que  $a$  es función de la temperatura, y Soave usó un factor de escala a fin de demostrar la dependencia del término de atracción con

la temperatura. Los autores realizaron un estudio de las ecuaciones expresadas en términos de atracción y repulsión y encontraron que la elección de una función adecuada para  $g(v)$  proporcionaba un valor de factor de compresibilidad más realista de 0.307, menor que el de la ecuación de Soave, que es de 0.333 y que la aplicabilidad de la ecuación era afectada, a muy altas presiones, por la magnitud de  $b/v_c$ , donde  $v_c$  es el volumen crítico predicho. Al comparar el modelo propuesto con la ecuación original de Redlich-Kwong, y con la ecuación de Soave, se hizo evidente que el tratamiento del factor de escalamiento adimensional para el parámetro de energía como función del factor acéntrico y de la temperatura reducida había mejorado notablemente la predicción de las presiones de vapor en componentes puros y consecuentemente, las relaciones de proporcionalidad de ambas fases en una mezcla.

La ecuación de Peng-Robinson también puede ser expresada en función del factor de compresibilidad, lo cual genera una ecuación cúbica que presenta la siguiente forma:

$$Z^3 - (1 - B) * Z^2 + Z*(A - 3 * B^2 - 2 * B) - (A*B - B^2 - B^3) = 0 \dots\dots\dots(3.2.3)$$

donde  $A = a * P / (R^2 * T^2)$  y  $B = b * P / (R * T)$  y la obtención de (3.2.3) puede ser observada en el Apéndice III.

**OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE ATRACCIÓN Y REPULSIÓN A Y B PARA SUSTANCIAS PURAS.<sup>2,3</sup>**

Imponiendo las condiciones críticas propuestas por van der Waals se obtiene las expresiones siguientes:

$$a_i(T_c) = a_{ci} = 0.45724 * R^2 * T_c^2 / P_{ci} \dots\dots\dots(3.2.4a)$$

$$b_i = 0.07780 * R * T_c / P_{ci} \dots\dots\dots(3.2.4b)$$

La manera en que se obtuvieron estas expresiones fué también por el método propuesto por Edmister y Lee.

A temperaturas diferentes de la crítica, Soave propuso un factor de corrección para "a<sub>ci</sub>" que es función de la temperatura y denotado por  $\alpha$  y que se vuelve unitario cuando la temperatura es igual a la crítica:

$$a_i(T) = a_{ci} * \alpha_i(T) \dots\dots\dots(3.2.4c)$$

Aplicando las ecuaciones anteriores a las definiciones de los coeficientes de (3.2.3) se obtiene:



$$A = 0.42747 \cdot \alpha_i(T) \cdot (P/P_{ci}) / (T/T_{ci})^2 \dots \dots \dots (3.2.5)$$

$$B = 0.08664 \cdot (P/P_{ci}) / (T/T_{ci}) \dots \dots \dots (3.2.6)$$

**COEFICIENTE DE FUGACIDAD PARA COMPONENTES PUROS Y MEZCLAS.**<sup>2,9</sup>

Aplicando la relación termodinámica (1.4.1.8) a (3.2.1) puede obtenerse el coeficiente de fugacidad de un componente puro, dado por la siguiente expresión :

$$\ln\left(\frac{f_i}{P}\right) = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2 \cdot 2^{0.5} B} \ln\left(\frac{Z + 2.414 \cdot B}{Z - 0.414 \cdot B}\right) \dots \dots \dots (3.2.7)$$

el factor de compresibilidad "Z" es obtenido previamente de la ecuación (3.2.3) y retomando algunas de las propiedades matemáticas de las ecuaciones de estado, se observará que la ecuación puede tener una ó tres raíces reales; en el segundo caso, la raíz más pequeña será la correspondiente a la fase líquida y la raíz mayor será la correspondiente a la fase vapor.

Para mezclas la expresión para el coeficiente de fugacidad estará dado por:

$$\ln\left(\frac{f_i}{x_i P}\right) = \frac{h_i}{b_{i,lv}} (Z_{h,lv} - 1) - \ln(Z_{h,lv} - B_{i,lv}) - \frac{A_{h,lv}}{2 \cdot 2^{0.5} B_{h,lv}} \left( 2 \frac{\sum a_d}{a_{h,lv}} - \frac{b_i}{b_{h,lv}} \right) \ln\left(\frac{Z_{h,lv} + 2.414 \cdot B_{i,lv}}{Z_{h,lv} - 0.414 \cdot B_{i,lv}}\right) \dots \dots \dots (3.2.8)$$

lo anterior implica un proceso donde las ecuaciones son resueltas para la composición de cada fase, obteniéndose los correspondientes valores de coeficientes de la ecuación cúbica, factores de compresibilidad, etc. La expresión anterior es obtenida de aplicar la definición de componente de fugacidad para mezclas donde las composiciones de la mezcla ya intervienen para modificar las condiciones del sistema, misma que será mostrada al tratar el tema de resolución de ecuaciones de equilibrio:

$$\ln \frac{f_i}{P x_i} = \int \left[ \frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left( \frac{dP}{dn_i} \right)_{T, P, n} \right] dV - \ln Z$$

## OBTENCIÓN DEL FACTOR DE CORRECCIÓN $\alpha$ .<sup>1</sup>

Para una sustancia pura a una temperatura dada y para un valor dado de  $a(T)$ , corresponde un solo valor de presión que satisface la condición de saturación:

$$f_i^l = f_i^v \dots \dots \dots (3.2.9)$$

con un criterio de convergencia de  $ABS(f^l - f^v) < 10^{-4}$  kilo pascuales para las presiones de vapor a cada temperatura, se obtuvieron los valores de  $\alpha$ , la cual pudo ser linearizada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\alpha^{0.5} = 1 + k_i(1 - T_{Ri}^{0.5}) \dots \dots \dots (3.2.10)$$

donde  $k_i$  es una característica constante para cada sustancia, la cual fué correlacionada con el factor acéntrico, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$k_i = 0.37464 + 1.54226 * \omega_i - 0.1699 \omega_i^2 \dots \dots \dots (3.2.11)$$

El manejo anterior y las ecuaciones y correlaciones planteadas obtienen el valor deseado de  $a_i(T)$  para una sustancia dada a cualquier temperatura, contando con las propiedades críticas y el factor acéntrico únicamente, siendo interesante hacer notar que las relaciones anteriores sean similares a aquellas obtenidas por Soave, el cual utilizó únicamente los valores de punto crítico y la presión de vapor calculada a una temperatura reducida de 0.7 basada en el factor acéntrico en tanto que Peng-Robinson usaron datos de presión de vapor tanto en el punto de evaporación como en el punto crítico.

## COMPROBACIONES HECHAS POR LOS AUTORES A SU PLANTEAMIENTO DE ECUACIÓN DE ESTADO.<sup>9</sup>

Los autores consideraron que, ya que las ecuaciones de estado tiene propósitos bien definidos, no valía la pena hacer comparaciones de su modelo con ecuaciones comparativamente más precisas tales como los miembros de la familia Benedict-Webb-Rubin, por lo que realizaron la validación de la ecuación con respecto a las ecuaciones de Soave y Redlich-Kwong en regiones donde los cálculos de Ingeniería son más comunes, encontrándose que el modelo propuesto podía dar mejores aproximaciones que las dos expresiones restantes.

Para sustancias puras no se encuentra nada inesperado, ya que tanto la ecuación de Soave como la ecuación propuesta están diseñadas para reproducir en forma precisa las presiones de vapor de sustancias puras no polares, encontrándose que, a pesar de ese hecho, la ecuación de Peng-Robinson obtiene resultados con un menor error absoluto a

excepción del iso-pentano, mientras que los errores relativos, ligeramente mayores para sistemas que contuvieron sulfuro de hidrógeno  $H_2S$  y dióxido de carbono  $CO_2$ , se reflejaron en las zonas de presión menores. la explicación que los autores dieron para el caso en particular del iso-pentano fué de posibles imprecisiones en las mediciones, haciendo notar que la diferencia entre los valores calculados y los predichos era de 4 psi, equivalente al 1%. Las predicciones realizadas para las densidades del líquido saturado fueron mayores que las reportadas en la literatura a bajas temperaturas y menores a altas temperaturas, pero aún resultan más cercanas a los valores experimentales que las predicciones de la ecuación de Soave. El hecho de tener un factor de compresibilidad más real ha incrementado la capacidad predictiva de la ecuación de Peng-Robinson dentro de la región crítica, hecho que se presenta con más fuerza en sustancias con moléculas relativamente grandes, aunque todas las expresiones probadas funcionan bien para sustancias con moléculas de pequeño tamaño.

Al aplicarse la nueva ecuación a mezclas, se tomaron en cuenta sistemas binarios consistentes en  $CO_2$ -n-butano para la comparación de las ecuaciones de las predicciones del comportamiento volumétrico en una sola fase, encontrándose que los valores predichos de factor de compresibilidad de la fase por parte de la ecuación propuesta fueron muy superiores a los de la ecuación de Soave, en tanto que los cálculos de equilibrio en la zona de dos fases para un sistema binario consistente en parafinas y para el sistema ternario metano-etano-propano estudiado por Wichterle y Kobayashi, donde también se obtuvieron resultados muy satisfactorios por parte de la ecuación de Peng-Robinson, haciendo notar que, al operar los componentes individuales mediante las reglas de mezclado, se encontró que los factores de corrección conocidos como coeficientes de interacción binarios, podían ser despreciados sin pérdida de precisión pero en los casos de moléculas de gran tamaño, eran necesarios para tener una buena representación.

### **3.2.1.- MODIFICACIONES Y APORTACIONES QUE HA EXPERIMENTADO LA ECUACION DE PENG-ROBINSON. <sup>1</sup>**

Se ha dicho por numerosos autores que la ecuación de Peng-Robinson es superior en algunos casos que la ecuación de Soave, por lo que ha sido objeto de mayor número de mejoras, siendo de muy diverso tipo, pero se seguirá la misma secuencia que en las modificaciones efectuadas por Soave, pero debe quedar claro que casi cada mes, en las diferentes publicaciones periódicas especializadas en el tema, se dan a conocer nuevas maneras de utilizar ambas ecuaciones de estado.

Strijek y Vera propusieron una mejora en la reproducción de las presiones de vapor de componentes puros en un rango de 0.7 a 1.0 de temperatura reducida por medio de la siguiente expresión:

$$m_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \dots \dots \dots (3.2.1.1)$$

A fin de reproducir las presiones reducidas por debajo de 0.7, los autores modificaron al parámetro "m" en la ecuación original al introducir un parámetro ajustable  $m_1$  característico de cada componente y junto con  $m_0$ , dan origen a una nueva forma de "m":

$$m = m_0 + m_1 (1 + Tr^{0.5})(0.7 - Tr) \dots \dots \dots (3.2.1.2)$$

donde Tr es la temperatura reducida y los valores sugeridos para  $m_1$  están dados en la siguiente tabla:

<b>COMPUESTO</b>	<b><math>m_1</math></b>
NITROGENO	0.01996
BIOXIDO DE CARBONO	0.04285
AGUA	-0.06635
METANO	-0.00159
ETANO	0.02669
PROPANO	0.03136
BUTANO	0.03443
PENTANO	0.03946
HEXANO	0.05104
HEPTANO	0.04648
OCTANO	0.04464
NONANO	0.04104
DECANO	0.04510
UNDECANO	0.02919
DODECANO	0.05426
TRIDECANO	0.04157
TETRADECANO	0.02686
PENTADECANO	0.01892
HEXADECANO	0.02665
HEPTADECANO	0.04048
OCTADECANO	0.08291

**TABLA 3.2.1.1.- VALORES DE  $m_1$  PARA LA CORRECCIÓN DE STRIJEK Y VERA**

Para temperaturas reducidas por arriba de 0.7, se puede usar  $m_1=0$ . Debido a la naturaleza totalmente empírica de la constante  $m_1$ , los autores no pudieron proporcionar una correlación de los parámetros  $m_1$ , por lo que se sugiere que los valores proporcionados en la tabla sean usados sin modificación alguna.

Twu, Coon y Cunningham aplicaron la misma teoría al parámetro  $\alpha$  de la ecuación de Peng-Robinson, y obtuvieron resultados igualmente satisfactorios. Las expresiones derivadas para esta ecuación fueron:

$$\alpha^0 = Tr^{-0.171813} e^{0.125283(1-Tr)^{1.77634}} \dots \dots \dots (3.2.1.3)$$

$$\alpha^1 = Tr^{-0.607352} e^{0.511614(1-Tr)^{2.20517}} \dots \dots \dots (3.2.1.4)$$

Peng y Robinson modificaron la expresión original del parámetro  $\alpha$  a fin de permitir a su ecuación la predicción del comportamiento de fase de mezclas de hidrocarburos y agua, y propusieron una expresión alternativa para mejorar la predicción en este tipo de sistemas:

$$\alpha^{0.5} = 1.008568 + 0.8215(1 - Tr^{0.5}) \dots \dots \dots (3.2.1.5)$$

La expresión anterior conduce a una mejora notable en las predicciones en un rango de temperatura reducida de  $0.44 < Tr < 0.72$  comparada con la original.

Søreide y Whitson llevaron sus investigaciones al estudio de las salmueras y determinaron que la salinidad tenía influencia directa sobre  $\alpha$ , por lo que plantearon una expresión que la contemplaba:

$$\alpha^{0.5} = 1 + 0.4530(1 - Tr(1 - 0.0103C_w^{-1.1})) + 0.0034(Tr^{-3} - 1) \dots \dots (3.2.1.6)$$

donde  $C_w$  es la salinidad molal, cuyas unidades son  $10^3$  moles de soluto / masa de agua. Jhaveri y Youngren aplicaron la misma traslación en el volumen sobre la ecuación de Peng-Robinson que Peneloux y colaboradores sobre la de Soave e introdujeron la constante de corrección de volumen, quedando definida por:

$$c_i = S_i b_i \dots \dots \dots (3.2.1.7)$$

donde  $b_i$  es el covolumen, tal y como se definió en la ecuación original y  $S_i$  es un parámetro adimensional llamado por los autores "parámetro de cambio". Al igual que en la ecuación modificada de Soave, esta corrección no cambia las condiciones del equilibrio de fases. El parámetro de cambio fué proporcionado para los componentes

puros más ligeros encontrados en una mezcla de ocurrencia natural por los autores en una tabla que se reproduce a continuación:

Componente	$S_i$
$C_1$	-0.1540
$C_2$	-0.1002
$C_3$	-0.08501
$i-C_4$	-0.07935
$n-C_4$	-0.06413
$i-C_5$	-0.04350
$n-C_5$	-0.04183
$n-C_6$	-0.01478

**TABLA 3.2.1.2.- VALORES DE S PARA LA CORRECCIÓN DE JHAVERI Y YOUNGREN**

Para las fracciones indefinidas, los autores proponen la siguiente ecuación para calcular al parámetro de cambio:

$$S_i = 1 - d / MW_i^e \dots \dots \dots (3.2.1.8)$$

donde  $Mw_i$  es el peso molecular del componente y "d, e" son coeficientes de correlación positivos.

Los autores delinearón la forma de obtener los exponentes "d" y "e", además de proponer que, en la ausencia de información experimental necesaria para obtenerlos, el coeficiente "e" podía tomar el valor de 0.2051 y el coeficiente "d" se consideraba variable a fin de ajustarlo para reproducir la densidad de la fracción, en un rango de 2.2 a 3.2.

Ahmed, reconociendo que la forma de calcular al término de atracción, al covolumen y al parámetro  $\alpha$  de la fracción pesada era totalmente erróneo, desarrolló un método para obtenerlos a partir de las propiedades fácilmente obtenibles como el peso molecular y la densidad relativa mediante la generación de 49 valores de densidad de fracciones  $C_7$ , por medio de la correlación de Riazi-Daubert, sujetos a diez valores de presión y temperatura en rangos de 60 a 300 °F y 14.7 a 7000 psia, respectivamente. La ecuación de estado de Peng-Robinson fué aplicada posteriormente para ajustar los 4900 valores de densidad generados por la optimización de los parámetros "a", "b", y  $\alpha$  mediante un modelo de regresión no lineal, los cuales desembocaron en las siguientes expresiones:

$$\alpha = \left[ 1 + n \left[ 1 - \frac{520}{T} \right]^{0.5} \right]^2 \dots \dots \dots (3.2.1.9)$$

con m definida por:

$$m = \left[ \frac{(MW/\gamma)_{C_7}}{a_1 + a_2(MW/\gamma)_{C_7}} \right] + a_3 MW_{C_7} + a_4 MW_{C_7}^2 + a_5 / MW_{C_7} + a_6 \gamma_{C_7} + a_7 \gamma_{C_7}^2 + a_8 / \gamma_{C_7} \quad (3.2.1.10)$$

donde T es la temperatura en °R, MW<sub>C<sub>7</sub></sub> es el peso molecular de la fracción C<sub>7</sub>, γ<sub>C<sub>7</sub></sub> es la densidad relativa de la fracción pesada y los coeficientes a<sub>1</sub> a a<sub>8</sub> están dados en la siguiente tabla:

Coefficiente	m	a	b
a <sub>1</sub>	-36.91776	-2.433525E +7	-6.8453198
a <sub>2</sub>	-0.052393763	8.3201587E +3	1.730243E -2
a <sub>3</sub>	0.017316235	-18.444102	-6.2055064E -6
a <sub>4</sub>	-1.3743308E -5	3.6003101E -2	9.0910383E -9
a <sub>5</sub>	12.718844	3.4992796E +7	13.378898
a <sub>6</sub>	10.246122	2.838756E +7	7.9492922
a <sub>7</sub>	-7.6697942	-1.1325365E +7	-3.1779077
a <sub>8</sub>	-2.6078099	6.418828E +6	1.7190311

**TABLA 3.2.1.3.- COEFICIENTES PARA LA EXPRESIÓN DE AHMED PARA LA FRACCIÓN C<sub>7</sub>.**

Para los parámetros a y b de la fracción C<sub>7</sub>, se propone la siguiente correlación generalizada con los coeficientes correspondientes de la tabla anterior:

$$a \text{ ó } b = a_1 + a_2(MW/\gamma)_{C_7} + a_3(MW/\gamma)_{C_7}^2 + a_4(MW/\gamma)_{C_7}^3 + a_5(\gamma/MW)_{C_7} + a_6 \gamma_{C_7} + a_7 \gamma_{C_7}^2 + a_8 / \gamma_{C_7} \dots \dots \dots (3.2.1.11)$$

Los autores trataron el problema de los gases no hidrocarburos asociados tales como bióxido de carbono y nitrógeno además de los dos hidrocarburos más ligeros metano y etano, proporcionando valores de los parámetros optimizados:

Componente	a	b	m en la ecuación original de Peng-Robinson
CO <sub>2</sub>	1.499914E +4	0.41503575	-0.73605717
N <sub>2</sub>	4.5693589E +3	0.4682582	-0.97962859
C <sub>1</sub>	7.709708E +3	0.46749727	-0.549765
C <sub>2</sub>	2.416260E +4	0.6690577	-0.6952108

**TABLA 3.2.1.4.- COEFICIENTES DE LA CORRELACIÓN DE AHMED PARA IMPUREZAS E HIDROCARBUROS LIGEROS**

### 3.3 REGLAS DE MEZCLADO.<sup>1</sup>

La aplicación de las ecuaciones de estado de cualquier tipo a mezclas de varios componentes, hace necesaria la intervención de expresiones especiales que permitan relacionar los diferentes parámetros de cada componente en forma tal que permita el uso óptimo de la ecuación de estado, y actualmente existe la tendencia de dar mayor importancia a las reglas de mezclado utilizadas que a la ecuación de estado misma.

#### 3.3.1.- REGLAS DE UN SÓLO FLUÍDO.

En las ecuaciones de estado reviste de especial importancia la evaluación de los parámetros de atracción y repulsión de la mezcla en función de los parámetros individuales de cada componente presente, siendo las más extendidas por su facilidad de uso las reglas de "un sólo fluido" propuestas por Berthelot y adoptadas por van der Waals en la aplicación de la ecuación que lleva su nombre a mezclas.

Aunque se les conoce genéricamente como "reglas de mezclado" se debe hacer la distinción entre las expresiones así consideradas, entre reglas de combinación, correspondiente a la ecuación (3.3.1.1) y a las reglas de la mezcla propiamente dichas, ecuaciones (3.3.1.2) y (3.3.1.3):

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) (a_i \cdot a_j)^{0.5} \dots \dots \dots (3.3.1.1)$$

$$a_m = \sum \sum a_{i,j} x_i x_j \dots \dots \dots (3.3.1.2)$$

$$b_m = \sum \sum b_{i,j} x_i x_j \dots \dots \dots (3.3.1.3)$$

donde  $a_{ij}$  representa el parámetro de atracción entre el par  $ij$ ,  $k_{ij}$  es una constante empírica conocida como factor de interacción binario que será revisado en una sección posterior y  $a_i$  y  $a_j$  son los parámetros de atracción de los componentes puros,



determinados de la ecuación de estado utilizada.  $a_m$  y  $b_m$  representan a los parámetros de atracción y al covolumen de la mezcla.

A estas reglas, debido a su simplicidad, se les ha considerado como no aptas para representar adecuadamente a las mezclas con sustancias altamente polares como el agua, pero la multitud de reglas propuestas hechas en forma de funciones de todo tipo, hasta la fecha no mejoran espectacularmente los resultados obtenidos

### **3.3.2.- INTRODUCCIÓN DEL COEFICIENTE DE INTERACCIÓN BINARIO.**

Cuando este problema empezó a difundirse, muchos autores como Redlich, pensaron que el parámetro de atracción de cada par binario  $a_{ij}$  podía estimarse en función del promedio geométrico de los parámetros de atracción, pero con el tiempo, debido a la pobre capacidad de predicción exhibida, se empezó a pensar en la introducción de un factor de corrección a este parámetro, empezando a utilizarse al factor de interacción binario por multitud de autores como Soave, que menciona el número de coeficientes a utilizar en función del número de componentes, y su utilización continúa vigente hasta la fecha.<sup>1,3,8</sup>

A continuación se dará una explicación más amplia del coeficiente de interacción binario y asimismo se mostrarán algunos métodos para obtenerlos en forma de correlaciones empíricas ó en forma de rutinas de ajuste a datos experimentales.

### **COEFICIENTE DE INTERACCIÓN BINARIO <sup>1,3</sup>**

El coeficiente de interacción binario es un factor de corrección empírico, que caracteriza a un par de componentes en una mezcla de hidrocarburos. Estos coeficientes de interacción son usados para modelar las interacciones moleculares a través de ajustes empíricos que describen la energía de interacción entre dos diferentes moléculas, formulados en las diferentes ecuaciones de estado propuestas recientemente. En general, a estos coeficientes se les considera constantes e independientes de la temperatura y de la presión, pero se ha mostrado que es sensible a la temperatura y a la composición, teniendo valores entre 0 y 0.25, por lo que los valores de estos coeficientes deberían obtenerse para las condiciones de presión y temperatura a las cuales tengan un uso mayoritario. El valor del coeficiente de interacción binario incrementa su valor a medida que el tamaño y la complejidad de la molécula se incrementa.

La existencia de estos coeficientes se determinó a partir de la Teoría cinética de los gases y fueron mencionados por vez primera en el planteamiento de la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin, donde los coeficientes de la ecuación de estado eran función de dichos componentes, mediante reglas basadas en la mecánica estadística.

Los coeficientes de interacción dependen de la diferencia en tamaño de molécula de los componentes de un sistema binario, distinguiéndose por las siguientes propiedades, según Slot - Petersen <sup>1,28</sup>:

A) La interacción entre componentes hidrocarburos se incrementa a medida que la diferencia relativa entre los pesos moleculares de incrementa, ó sea, el valor de un coeficiente de interacción en un sistema binario será mayor que en otro sistema cuando uno de los componentes del primer sistema tenga mayor peso molecular que su equivalente en el segundo.

$$k_{ij+1} > k_{ij} \dots \dots \dots (3.3.2.1)$$

B) Los componentes hidrocarburos con el mismo peso molecular tienen un coeficiente de interacción binario nulo:

$$k_{ii} = 0 \dots \dots \dots (3.3.2.2)$$

C) La matriz de coeficientes de interacción binario es simétrica

$$k_{ij} = k_{ji} \dots \dots \dots (3.3.2.3)$$

D) El coeficiente de interacción binario entre el etano y la fracción pesada es proporcional al coeficiente del metano y la fracción pesada, y así sucesivamente

$$k_{i+1,fc} = R_i * k_{i,fc} \dots \dots \dots (3.3.2.4)$$

donde  $R_i < 1$ .

E) El coeficiente de interacción binario entre los componentes hidrocarburos "j" e "i" es función de los pesos moleculares de ambos componentes así como de la fracción pesada y del coeficiente de interacción binario entre la molécula de hidrocarburo ligero y la fracción pesada.

$$k_{ij} = F(MW_i, MW_j, MW_{fc}, k_{i,fc})$$

De acuerdo con los fluidos estudiados por Slot-Petersen, se pudo llegar a las siguientes conclusiones:

1) Para sistemas de aceite negro, los coeficientes de interacción binarios esenciales son los representativos del metano y las fracciones con mayor punto de ebullición, pudiéndose colocar a los otros coeficientes el valor de cero.

2) Para sistemas cercanos al punto crítico, es crucial incluir los coeficientes de interacción binarios entre todos los componentes del sistema.

3) Para sistemas de gas seco, únicamente se consideran los coeficientes del metano

### **DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE INTERACCIÓN BINARIOS UTILIZANDO LA ECUACIÓN DE SOAVE-REDLICH-KWONG Y SUS MODIFICACIONES <sup>1,29</sup>**

Graboski y Daubert, así como Soave sugirieron que no se requerían coeficientes de interacción para los sistemas conformados por hidrocarburos, pero, cuando en un sistema se cuenta con componentes no hidrocarburos, los coeficientes de interacción binarios pueden aumentar grandemente la precisión de las predicciones del comportamiento volumétrico y de fase de la mezcla cuando se utiliza la ecuación de Soave-Redlich-Kwong.

En su estudio, Grabosky y Daubert mencionan los criterios seguidos por ellos para seleccionar los coeficientes de interacción óptimos para sistemas con  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  así como  $\text{H}_2\text{S}$ :

1) Minimización de la variación de la presión de saturación.

2) Minimización de la variación del volumen flash.

El primer criterio utiliza datos experimentales de la composición del líquido y la presión total para la obtención de los coeficientes. Debido a que la presión de saturación es sensible al componente más volátil, será más precisamente correlacionado que la constante de equilibrio, en tanto que el segundo criterio utiliza las composiciones experimentales del líquido y del gas para un cálculo flash isotérmico a fin de optimizar el balance de materia de acuerdo con la correlación. Debido a que se requiere que la estimación del balance de materia sea lo más precisa posible, un criterio basado en el balance de materia es importante, pero es un criterio muy sensible a los valores de la constante de equilibrio cercanos a la unidad.

En términos de la presión de saturación, el criterio de optimización es planteado de la siguiente manera:

$$r^2 = \sum [(P_{exp} - P_{sat}) / P_{exp}]^2 \dots\dots\dots(3.3.2.5)$$

Para mezclas binarias, en términos de balance de materia, el criterio a manejar es :

$$r^2 = \sum [(L_{int} - L_{sat})]^2 + [(I'_{exp} - I'_{sat})]^2 \dots\dots\dots(3.3.2.6)$$

Si para una mezcla binaria, el análisis de alimentación es computado como un volumen flash del 50% de la alimentación, se obtendrá:

$$f_i = 0.5 * x_i + 0.5 * y_i \dots\dots\dots(3.3.2.7)$$

$$r^2 = \sum [(I'_{exp} - 0.5)]^2 \dots\dots\dots(3.3.2.8)$$

Para obtener un coeficiente de interacción, se requiere hacer la elección de un conjunto representativo de datos para un sistema binario y un criterio de optimización, haciéndose variaciones del coeficiente de interacción hasta que el error medido sea minimizado, lo cual es hecho analíticamente de la siguiente manera:

Suponiendo que la minimización está siendo hecha en las desviaciones de la presión de saturación. Permitiendo que la medición del error sea :

$$\sum [(P_{exp} - P_{sat}) / P_{exp}]^2 \dots\dots\dots(3.3.2.9)$$

y suponiendo que esta desviación puede estar relacionada con el coeficiente de interacción binario en una forma cuadrática:

$$\sum \left( \frac{P_{exp} - P_{sat}}{P_{exp}} \right)^2 = d_1 + d_2(1 - c_{ij}) + d_3(1 - c_{ij})^2 \dots\dots\dots(3.3.2.10)$$

Inicialmente, tres valores de coeficientes de interacción son elegidos y las constantes a, b y c son determinadas por mínimos cuadrados. La respuesta al coeficiente óptimo es calculada obteniendo la derivada de la función error con respecto al coeficiente:

$$\frac{d \left( \sum (P_{sat} - P_{exp})^2 / P_{exp}^2 \right)}{dc_{ij}} = 0 \dots\dots\dots(3.3.2.11)$$

o sea, lo anterior representa tomar la derivada de una expresión de segundo grado de la manera mostrada a continuación:

$$c_{ij} = 1 - d_1 + 2d_2 \dots \dots \dots (3.3.2.12)$$

El procedimiento es repetido iterativamente al reemplazar el coeficiente de interacción binario calculado por medio de la ecuación anterior hasta que su valor prácticamente sea constante.

Los autores realizaron cálculos para varios sistemas usando los dos criterios planteados, sin encontrarse ninguna dificultad en la convergencia para el criterio de la presión de saturación, en tanto que el criterio del volumen flash tuvo algunos problemas en sistemas con puntos de ebullición muy cercanos, necesitándose conocer el coeficiente de interacción previamente, para "hallar" la región de dos fases. Sin embargo, es posible obtener una comparación de los coeficientes de interacción con ambos criterios, encontrándose una correspondencia razonable entre los resultados de ambos criterios a excepción del sistema metano-, encontrándose que para los sistemas restantes, la diferencia en el volumen flash es muy pequeña sobre la totalidad del rango de coeficientes, en tanto que la variación de la presión cambia considerablemente

Siendo deseable obtener una correlación generalizada para la obtención de los coeficientes de interacción binarios, no es posible plantearla en función de volúmenes críticos ó diferencias de energía de ionización como lo sugiere la teoría de London, por lo que se encontró en este estudio que los coeficientes podían ser correlacionados como funciones de las diferencias del parámetro de solubilidad. Los parámetros de solubilidad se han mostrado útiles en la estimación de los efectos no ideales en la teoría de solución de líquidos.

Las diferencias en los parámetros de solubilidad se definen como funciones de los parámetros de actividad de los componentes de la mezcla binaria de acuerdo a la siguiente relación:

$$RT \ln(\gamma_i) = f[(\delta_i - \delta_j)^2] \dots \dots \dots (3.3.2.13)$$

Como tanto los coeficientes de actividad y como los coeficientes de fugacidad son resultado de efectos no ideales, una correlación de este tipo resulta lógica, y al regresionar los coeficientes obtenidos por ambos criterios contra el valor absoluto de la diferencia del parámetro de solubilidad se obtuvieron tres correlaciones y cinco tablas de valores con los coeficientes considerados óptimos por los autores.

Las correlaciones planteadas por los autores son:

Para sistemas hidrocarburo-H<sub>2</sub>S:

$$c_v = 0.0178 + 0.0244\Delta\delta \dots\dots\dots(3.3.2.14)$$

Para sistemas hidrocarburo -CO<sub>2</sub>:

$$c_v = 0.1294 + 0.0292\Delta\delta - 0.0222\Delta\delta^2 \dots\dots\dots(3.3.2.15)$$

Para sistemas hidrocarburo-N<sub>2</sub>:

$$c_v = -0.0836 + 0.1055\Delta\delta - 0.0100\Delta\delta^2 \dots\dots\dots(3.3.2.16)$$

Las tablas de coeficientes propuestas por los autores, los cuales contemplan sistemas que no se presentan normalmente en la industria petrolera son las siguientes:

**SISTEMAS QUE CONTIENEN H<sub>2</sub>S :**

<b>HIDROCARBURO</b>	<b>COEFICIENTE DE INTERACCION</b>
METANO	0.0850
ETANO	0.0829
N-PROPANO	0.0831
N-BUTANO	0.0609
2-METIL-PROPANO	0.0523
N-PENTANO	0.0697
N-HEPTANO	0.0737
N-NONANO	0.0542
1,3,5-TRIMETIL-BENCENO	0.0282
ISOPROPIL-CICLOHEXANO	0.0562
N-DECANO	0.0464

**TABLA 3.3.2.1.- COEFICIENTES DE INTERACCIÓN PARA SISTEMAS CON H<sub>2</sub>S**

**SISTEMAS QUE CONTIENEN**

**CO<sub>2</sub>**

<b>HIDROCARBURO</b>	<b>COEFICIENTE DE INTERACCION</b>
METANO	0.0973
ETANO	0.1346
PROPANO	0.1018
PROPILENO	.0914
N-BUTANO	0.1474
2-METILPROPANO	0.1358
N-PENTANO	0.1278
2-METIL-BUTANO	0.1262
N-HEPTANO	0.1136
N-DECANO	0.1377
BENCENO	0.081
CICLOHEXANO	0.1087

**TABLA 3.3.2.2.- COEFICIENTES DE INTERACCIÓN PARA SISTEMAS CON CO<sub>2</sub>**

**SISTEMAS QUE CONTIENEN N<sub>2</sub>:**

<b>HIDROCARBURO</b>	<b>COEFICIENTE DE INTERACCION</b>
METANO	0.0319
ETANO	0.0388
PROPANO	.0807
N-BUTANO	0.1007
2-METIL-PROPANO	0.1357
N-HEXANO	0.1444
BENCENO	0.2131
N-DECANO	0.1293

**TABLA 3.3.2.3 COEFICIENTES DE INTERACCIÓN PARA SISTEMAS CON N<sub>2</sub>**

**SISTEMAS QUE CONTIENEN CO  
HIDROCARBURO**

METANO  
ETANO  
PROPANO  
N-OCTANO  
BENCENO

**COEFICIENTE DE INTERACCION**

0.03  
0.00  
0.02  
0.10  
-0.01

**TABLA 3.3.2.4.- COEFICIENTES DE INTERACCIÓN PARA SISTEMAS CON CO**

**SISTEMAS NO HIDROCARBUROS**

**PARES NO HIDROCARBUROS**

CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S  
N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S  
CO<sub>2</sub>-CO  
CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>  
N<sub>2</sub>-CO

**COEFICIENTE DE INTERACCION**

0.102  
0.14  
-0.064  
-0.022  
0.046

**TABLA 3.3.2.5.- COEFICIENTES DE INTERACCIÓN PARA PARES NO HIDROCARBUROS**

Elliot y Daubert establecieron que los coeficientes de interacción binarios óptimos podrían minimizar el error en la representación de todas las propiedades termodinámicas de una mezcla, teniendo como particular importancia la presión de burbujeo, la presión de vapor y las constantes de equilibrio gas - líquido, proponiendo en su evaluación de los coeficientes de interacción óptimos en mezclas asimétricas, que son aquellas donde dos de los componentes son considerablemente diferentes en su comportamiento químico, por ejemplo, las mezclas formadas por metano e hidrocarburos con 10 ó más átomos de carbono pueden ser consideradas mezclas asimétricas, así como cualquier mezcla que contenga nitrógeno e hidrógeno, el siguiente conjunto de expresiones:

A) Para sistemas con presencia de N<sub>2</sub>:

$$k_{ij} = 0.107089 + 2.9776 * k_{ij}^* \dots\dots\dots(3.3.2.17)$$

B) Para sistemas con presencia de CO<sub>2</sub>:

$$k_{ij} = 0.08058 + 0.74518k_{ij}^* + 1.8407k_{ij}^{*2} \dots\dots\dots(3.3.2.18)$$



C) Para sistemas con presencia de  $H_2S$ :

$$k_u = 0.07654 + 0.01792k_u^* \dots\dots\dots(3.3.2.19)$$

D) Para sistemas de metano con compuestos con 10 átomos de carbono ó más:

$$k_u = 0.17985 + 2.6958k_u^* + 10.853k_u^{*2} \dots\dots\dots(3.3.2.20)$$

donde  $k_u^*$  se obtiene de la siguiente expresión:

$$k_u^* = \frac{(\epsilon_i - \epsilon_r)^2}{(2\epsilon_r \epsilon_i)} \dots\dots\dots(3.3.2.21)$$

y  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_i$  son obtenidos en función de los términos atractivos y repulsivos de la ecuación de estado de Redlich-Kwong

$$\epsilon_i = \frac{\sqrt{a_i \ln(2)}}{b_i} \dots\dots\dots(3.3.2.22)$$

La tabla siguiente resulta sumamente valiosa, ya que la mayoría de los métodos no contempla los valores de coeficientes de interacción entre componentes no hidrocarburos y puede ser una fuente confiable para comparar los métodos anteriormente descritos y seleccionar algunos que sean los más adecuados al problema y herramientas que se estén considerando

**PAREJAS DE**

**COMPONENTES**

	$N_2$	$CO_2$	$H_2S$
$N_2$	0.0	0.0	0.00
$CO_2$	0.0	0.0	0.12
$H_2S$	0.0	0.12	0.00
$C_1$	0.02	0.12	0.08
$C_2$	0.06	0.15	0.07
$C_3$	0.08	0.15	0.07
$i-C_4$	0.08	0.15	0.06
$n-C_4$	0.08	0.15	0.06
$i-C_5$	0.08	0.15	0.06
$n-C_5$	0.08	0.15	0.06
$n-C_6$	0.08	0.15	0.05

**TABLA 3.3.2.6.-COEFICIENTES DE INTERACCION BINARIOS SUGERIDOS PARA UTILIZARSE CON LA ECUACION DE ESTADO DE SOAVE-REDLICH-KWONG(según Reid et al) <sup>35</sup>**

**DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE INTERACCIÓN BINARIOS PARA LA ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG-ROBINSON Y SUS MODIFICACIONES <sup>1,34</sup>**

A fin de obtener una buena representación del comportamiento del equilibrio de fase en mezclas multicomponentes que contuvieran  $N_2$ ,  $CO_2$ , y  $CH_4$ , Varotsis et al. propusieron una correlación generalizada para la evaluación de los coeficientes de interacción binarios  $k_{ij}$  para la ecuación de estado de Peng-Robinson, como función de la presión, la temperatura, y el factor acéntrico de los componentes. Esta correlación fué originada tomando en cuenta toda la información acerca de los coeficientes de interacción binarios disponibles en la literatura hasta 1986, proponiendo la siguiente expresión generalizada:

$$k_{ij} = \delta_2 T_n^2 + \delta_1 T_n + \delta_0 \dots \dots \dots (3.3.2.23)$$

donde "i" se refiere a los componentes principales N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, ó CH<sub>4</sub> mientras que "j" se refiere a los otros componentes hidrocarburos del sistema binario. Los coeficientes de interacción dependientes del factor acéntrico  $\delta_2, \delta_1$  y  $\delta_0$  son determinados para cada conjunto de componentes binarios aplicando las siguientes expresiones:

1) Para sistemas binarios nitrógeno-hidrocarburos (excepto metano)

$$\delta_2 = 0.1751787 - 0.7043 \log(\omega_i) - 0.862066 \log(\omega_i)^2 \dots \dots \dots (3.3.2.24)$$

$$\delta_1 = -0.584474 + 1.328 \log(\omega_i) + 2.035767(\omega_i)^2 \dots \dots \dots (3.3.2.25)$$

$$\delta_0 = 2.257079 + 7.869765 \log(\omega_i) + 13.50446 \log(\omega_i)^2 + 8.3864 \log(\omega_i)^3 \dots \dots \dots (3.3.2.26)$$

Los valores de los coeficientes obtenidos anteriormente, pueden ser corregidos por medio de la siguiente expresión y utilizando la presión en psia como parámetro de entrada:

$$k_{ij}' = k_{ij}(1.04 - 4.5E - 5P) \dots \dots \dots (3.3.2.27)$$

2) Para sistemas binarios metano hidrocarburos

$$\delta_{11} = -0.01664 - 0.37283 \log(\omega_i) + 1.31757 \log(\omega_i)^2 \dots \dots \dots (3.3.2.28)$$

$$\delta_{12} = 0.48147 + 3.35342 \log(\omega_i) - 1.0783 \log(\omega_i)^2 \dots \dots \dots (3.3.2.29)$$

$$\delta_{22} = -0.4114 - 3.5072 \log(\omega_i) - 0.78798 \log(\omega_i)^2 \dots \dots \dots (3.3.2.30)$$

3) Para sistemas binarios CO<sub>2</sub> - hidrocarburos:

$$\delta_{00} = 0.4025636 + 0.1748927 \log(\omega_i) \dots \dots \dots (3.3.2.31)$$

$$\delta_{01} = 0.94812 - 0.6009864 \log(\omega_i) \dots \dots \dots (3.3.2.32)$$

$$\delta_{11} = 0.741873368 + 0.441775 \log(\omega_i) \dots \dots \dots (3.3.2.33)$$

De la misma manera que en los sistemas que contienen nitrógeno, se propone una corrección para los coeficientes ya calculados por medio de la siguiente expresión y con el mismo parámetro de entrada:

$$k_y^* = k_y(1.044269 - 4.3755E - 5P) \dots\dots\dots(3.3.2.34)$$

Varotsis no considera que exista interacción entre sistemas binarios H<sub>2</sub>S- hidrocarburos, H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S- N<sub>2</sub>, por lo que no proporciona coeficientes de la correlación para la evaluación de los coeficientes de interacción respectivos.

La importancia de estos coeficientes se ve realzada al llevar a cabo el proceso de ajuste de las predicciones de una ecuación de estado con los datos P-V-T obtenidos de pruebas de expansión en laboratorio como parte de procesos de simulación numérica de yacimientos cuyos fluidos se clasifican como integrantes de un yacimiento de gas y condensado.

### **CORRELACIÓN DE KATO-NAGAHAMA Y HIRATA PARA MEZCLAS CO<sub>2</sub>-PARAFINAS NORMALES**<sup>36</sup>

Esta correlación fué presentada en 1981 por los autores a fin de obtener mejores predicciones del equilibrio vapor líquido a alta presión de mezclas multicomponentes que contaran con la presencia de CO<sub>2</sub>, como en los procesos de recuperación mejorada donde se utiliza a dicho componente como agente desplazante. Los autores, para la obtención de su correlación ajustaron los valores experimentales de presión de saturación de los sistemas binarios CO<sub>2</sub>-parafinas normales desde C<sub>1</sub> hasta C<sub>10</sub> a fin de obtener los coeficientes de interacción óptimos por minimización de la siguiente función objetivo:

$$F(\delta_{ij}) = \left[ \frac{\partial(P_{exp} - P_{calc})}{\partial(\delta_{ij})} \right]_{i,j} \dots\dots\dots(3.3.2.35)$$

Los autores decidieron que una función cuadrática de la temperatura con coeficientes dependientes del factor acéntrico de la parafina, representaba de la mejor forma posible a los coeficientes de interacción binaria óptimos para esos sistemas, siendo la correlación propuesta presentada a continuación:

$$\delta_{ij} = a^* (T - b^*)^2 + c^{*2} \dots\dots\dots(3.3.2.36)$$

donde los coeficientes a\*, b\* y c\* están definidos por las siguientes expresiones

$$a^* = -0.70421 \times 10^{-6} \log(\omega_i) - 0.132 \times 10^{-7} \dots\dots\dots(3.3.2.37)$$

$$b' = 301.58 * \omega_j + 226.57 \dots \dots \dots (3.3.2.38)$$

$$c' = -0.0470356 * (\log(\omega_j) + 1.08884)^2 + 0.1304 \dots \dots \dots (3.3.2.39)$$

Esta correlación está diseñada para ser utilizada con la ecuación de estado de Peng-Robinson y sus modificaciones, por lo que se recomienda su uso con sólo esta familia de ecuaciones, ya que muchos autores han puntualizado los peligros que existen al utilizar coeficientes de interacción con ecuaciones para las que no fueron formulados o propuestos.

La ecuación de estado de Peng-Robinson con los parámetros generalizados, puede tener mayor capacidad de predecir el equilibrio vapor líquido a altas presiones que con los parámetros constantes, obteniéndose mayor coincidencia con los datos experimentales en sistemas a altas temperaturas.

### **CORRELACIÓN GENERALIZADA DE NISHIUMI Y ARAI PARA COEFICIENTES DE INTERACCIÓN BINARIA <sup>31</sup>**

Los autores correlacionaron los coeficientes de interacción binaria para la ecuación de estado de Peng-Robinson en términos de relaciones entre los volúmenes críticos y las diferencias en valor absoluto de los factores acéntricos de cada componente, en donde las constantes de la correlación dependen de algunos grupos de sustancias incluyendo fluidos normales similares químicamente.

La correlación abarca sistemas compuestos por hidrocarburos (alcanos, cicloalcanos, alquenos, aromáticos, hidrocarburos de 18 a 20 átomos de carbono y acetileno), CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y N<sub>2</sub>, mostrando una excelente correspondencia con más de 100 sistemas binarios y ternarios, además de mejorar las predicciones de equilibrio de fases en aquellos sistemas donde no se cuenta con información suficiente. Los autores encontraron que una función cuadrática de los volúmenes críticos con tres coeficientes dependientes del factor acéntrico de los componentes representaba, con una desviación promedio de 0.7% a los valores optimizados de los coeficientes en los sistemas estudiados.

La correlación propuesta es como sigue:

$$m_{ij} = C + D * (V_{c,i} / V_{c,j}) + E * (V_{c,i} / V_{c,j})^2 \dots \dots \dots (3.3.2.40)$$

donde  $m_{ij} = 1 - \delta_{ij}$ , donde  $\delta_{ij}$  es el coeficiente de interacción binaria y se introduce en el cálculo de la constante  $a(i,j)$  como

$$a(i,j) = m_{ij} * (a_i * a_j) \dots \dots \dots (3.3.2.41)$$

Los valores de C y D están definidos por las siguientes expresiones:

$$C = C_1 + C_2 * |\omega_j - \omega_i| \dots \dots \dots (3.3.2.41)$$

$$D = D_1 + D_2 * |\omega_j - \omega_i| \dots \dots \dots (3.3.2.42)$$

Los coeficientes de la correlación C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> y E están definidos por la siguiente tabla que define los grupos que pueden interactuar entre sí y a qué número de grupo corresponde:

GRUPOS	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
C <sub>1</sub> -C <sub>16</sub> (1)	1	1	2	3	4	5	7	8	10
C-ALCANOS (2)	1	1	-	3	-	5	-	-	-
ALQUENOS (3)	2	-	2	3	4	6	7	8	9
AROMATICOS (4)	3	3	3	3	-	6	7	12	11
C <sub>18</sub> -C <sub>20</sub> (5)	4	-	4	-	-	4	-	-	-
CO <sub>2</sub> (6)	5	5	6	6	4	-	12	13	-
N <sub>2</sub> (7)	7	-	7	7	-	12	-	14	-
H <sub>2</sub> S (8)	8	-	8	12	-	13	14	-	-
ACETILENO (9)	10	-	9	11	-	-	-	-	-

**TABLA 3.3.2.7.- GRUPOS DE COEFICIENTES PARA LA CORRELACIÓN DE NISHIUMI et al.**

Según las interacciones que se determinen de la tabla anterior, se eligen los coeficientes de acuerdo a la siguiente tabla:

No de grupo	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	E
1	1.041	0.1	-0.040	0.0367	0
2	1.017	0.417	-0.0124	0.0852	0
3	1.025	0.317	-0.0389	-0.0258	0
4	0.823	0	0.0673	0	-0.0051
5	0.883	0	0.0023	0	0
6	0.948	0	-0.0084	0	0
7	0.982	0	-0.0241	0	0
8	0.907	0	0.0109	0	0
9	1.09	0	-0.1435	0	0
10	0.855	0	0	0	0
11	0.965	0	0	0	0
12	1.013	0	0	0	0
13	0.894	0	0	0	0
14	0.848	0	0	0	0

**TABLA 3.3.2.8.- COEFICIENTES DE LA CORRELACIÓN DE NISHIUMI et. al.**

## CORRELACIÓN DE GAO ET. AL. DE COEFICIENTES DE INTERACCIÓN BINARIA PARA HIDROCARBUROS LIGEROS DE LA ECUACION DE PENG-ROBINSON <sup>32</sup>

La correlación es válida en el rango de  $C_1$  a  $C_{10}$  y relaciona a los coeficientes de interacción con las propiedades críticas sin ningún parámetro ajustable, obteniéndose resultados comparables con los métodos que requieren ajustes específicos para cada mezcla binaria.

Para la mayoría de los autores, los valores de los coeficientes son recalculados por medio de un proceso de ensaye y error con datos disponibles en la literatura, lo que conduce a mejores resultados, pero descuida el carácter predictivo del procedimiento usado. Para pares de hidrocarburos, debería ser notorio que los parámetros de interacción son muy cercanos a cero, por lo que tomarlos como dicho valor es una práctica común y además se recupera el carácter predictivo de la ecuación de estado, la de Peng-Robinson en este caso, pero conduce a resultados menos precisos.

Para mantener el carácter predictivo de la ecuación y mejorar la predicción, se propone la siguiente correlación:

$$k_{ij} = 1 - \left[ \frac{2\sqrt{T_{c_i} \cdot T_{c_j}}}{T_{c_i} + T_{c_j}} \right]^{2z_{ij}} \dots\dots\dots(3.3.2.43)$$

donde

$$Z_{c_{ij}} = (Z_{c_i} + Z_{c_j}) / 2 \dots\dots\dots(3.3.2.44)$$

y el valor del coeficiente de compresibilidad crítico es obtenido a partir de  $V_c$ ,  $P_c$  y  $T_c$  de cada componente en cuestión. Esta correlación proporciona buenas aproximaciones para la fase líquida y gaseosa, pero sufre de ligeras desviaciones conforme se acerca a la región crítica, obteniéndose un a mejora en las predicciones de 16% en los cálculos de presión de burbujeo y de 7% en la presión de rocío para mezclas asimétricas.



## **CORRELACIÓN DE SOREIDE Y WHITSON PARA OBTENCIÓN DE COEFICIENTES DE INTERACCIÓN BINARIOS EN SISTEMAS CON AGUA Ó SALMUERAS.**<sup>33</sup>

Los autores, en un intento de predecir las solubilidades mutuas de componentes diferentes entre sí por medio de una ecuación de estado convencional, trataron de proporcionar una forma simple y novedosa de predecir estas solubilidades salmuera-hidrocarburos a altas presiones y temperaturas, incluyendo el efecto de la salinidad de la fase acuosa, escogiéndose la ecuación de estado de Peng-Robinson y realizándose las siguientes modificaciones:

1) El término  $\alpha$  del parámetro de atracción se calculó mediante una expresión desarrollada específicamente para la fase acuosa como función de la salinidad de la salmuera de cloruro de sodio y temperatura reducida del agua.

2) Se determinaron dos conjuntos de parámetros de interacción binarios para las reglas de mezclado clásicas para la obtención del coeficiente A de la ecuación cúbica como función del factor acéntrico, la temperatura del sistema y la salinidad.

Además, se desarrollaron correlaciones específicas para los valores de los coeficientes que corresponden a las interacciones  $N_2$ -NaCl,  $CO_2$ -NaCl y  $H_2S$ -NaCl.

El método propuesto ha demostrado una precisión aceptable sobre un amplio rango de condiciones de presión y temperatura, obteniéndose una buena coincidencia entre los valores predichos y los experimentales.

La modificación de los autores para el parámetro  $\alpha$  en términos de la salinidad  $C_{s_w}$  y la temperatura reducida  $Tr$  es la siguiente:

$$\alpha^{0.5} = 1 + 0.453(1 - Tr(1 - 0.0103 C_{s_w}^{1.1})) + 0.0034(Tr^{-3} - 1) \dots \dots (3.3.2.45)$$

donde  $C_{s_w}$  es la salinidad molal en  $10^3$  moles de soluto / moles de agua (verificar esto) con la expresión anterior, la ecuación de Peng-Robinson predice la presión de rocío del agua con una desviación del 2% entre 60 y 617 °F en tanto que para la presión de vapor de la salmuera puede estimarse con la misma precisión por arriba de 176 °F.

## PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIA DE LA FASE ACUOSA Y NO ACUOSA.

Los autores llegaron a la conclusión de que era necesario determinar los parámetros de interacción de cada par binario para la fase acuosa y para la no acuosa por separado, siendo necesarios dos pares de conjuntos de coeficientes de interacción para sustituirlos en las correspondientes reglas de mezclado:

$$a_{i,j}^N = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{i,j}^N) \dots \dots \dots (3.3.2.46)$$

$$a_{i,j}^A = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{i,j}^A) \dots \dots \dots (3.3.2.47)$$

Los valores de  $K_{ij}^A$  para agua pura en sistemas  $C_1-nC_4/H_2O$  fueron correlacionados por medio de la siguiente expresión, con un rango de validez de 14-690 bar y 25-171 °C:

$$K_{ij}^A = A_0 + A_1 Tr_i + A_2 Tr_i^2 \dots \dots \dots (3.3.2.48)$$

donde y denota al hidrocarburo y j denota al agua y las constantes  $A_{0,1,2}$  se muestran en la siguiente tabla:

### Tabla de constantes

$$A_0 = 1.112 - 1.7369 \omega_i^{0.1}$$

$$A_1 = 1.1001 + 0.836 \omega_i$$

$$A_2 = -0.15742 - 1.0988 \omega_i$$

**TABLA 3.3.2.9.- COEFICIENTES DE LA CORRELACIÓN DE WHITSON-SOREIDE**

La correlación presenta la ventaja de permitir extrapolaciones a fin de estimar los coeficientes de componentes más pesados.

Para salmueras, se propuso una expresión similar en donde se introduce la salinidad  $Cs_w$ :

$$K_{ij}^A = A_0 (1 + \alpha_0 Cs_w) + A_1 Tr_i (1 + \alpha_1 Cs_w) + A_2 Tr_i^2 (1 + \alpha_2 Cs_w) \dots \dots (3.3.2.49)$$

donde  $A_{0,1,2}$  se evalúan de la manera antes descrita y  $\alpha_{0,1,2}$  se muestran a continuación:

$$\alpha_0 = 4.7863E -13 * \omega_i^4 \dots \dots \dots (3.3.2.50)$$

$$\alpha_1 = 1.438E -2 \dots \dots \dots (3.3.2.51)$$

$$\alpha_2 = 2.1547E -3 \dots \dots \dots (3.3.2.52)$$

Para  $K_{ij}^A$  correspondientes a los componentes no hidrocarburos más comúnmente encontrados en los fluidos de yacimientos petroleros ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ) se generaron las siguientes expresiones:

**A)  $\text{N}_2 / \text{NaCl}$ :**

$$K_{ij}^A = -1.70235 (1 + 0.25587 C_{s_w}^{0.75}) + 0.4438 \text{Tr}_i (1 + 0.08126 C_{s_w}^{0.75}) \dots (3.3.2.53)$$

**B)  $\text{CO}_2 / \text{NaCl}$ :**

$$K_{ij}^A = -0.31092 (1 + 0.15587 C_{s_w}^{0.75}) + 0.2358 \text{Tr}_i (1 + 0.17837 C_{s_w}^{0.979}) \dots (3.3.2.54)$$

**C)  $\text{H}_2\text{S} / \text{NaCl}$ :**

$$K_{ij}^A = 0.20441 + 0.23426 \text{Tr}_i \dots (3.3.2.55)$$

Y para agua pura, sólo se debe considerar  $C_{s_w}$  igual a cero.

#### 4.- RESOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES DE EQUILIBRIO<sup>2</sup>

Las expresiones obtenidas en la primera parte del capítulo 1 se derivaron, como en su oportunidad se explicó, partiendo de la idea de sistema homogéneo cerrado, pero se pueden aplicar los mismos principios al sistema heterogéneo cerrado, si todas las fases se encuentran en equilibrio.

Un sistema heterogéneo cerrado contiene dos ó más fases en el equilibrio, en donde cada fase puede ser vista como un sistema homogéneo abierto, debido a que los componentes que conforman dicho sistema pueden pasar de una fase a otra dependiendo de las características del sistema.

Como en un sistema abierto no se tiene aquel fluido de trabajo de características ideales, sino una multiplicidad de estos fluidos, la cantidad relativa de estos componentes presentes en el sistema pueden influenciar el comportamiento de la totalidad del sistema, por lo que, a la anterior dependencia del volumen, temperatura y presión del sistema, debemos expresar una nueva variable que es la composición del sistema y es en función de este nuevo conjunto de variables que se establecerán las propiedades totales del sistema que comparten el subíndice "i" y que contiene "n" moles de material partiendo de las siguientes expresiones básicas:

$$\begin{aligned}U_i &= nU \\S_i &= nS \\V_i &= nV\end{aligned}$$

donde n es el número de moles de materia en el sistema.

Si expresamos la expresión de la energía interna bajo este enfoque se obtiene la expresión de la energía interna para sistema heterogéneos:

$$dU_i = TdS_i - PdV_i, \dots \dots \dots (4.1)$$

y de las expresiones básicas:

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV), \dots \dots \dots (4.2)$$

Debido a que n es constante en un sistema cerrado, la expresión anterior se reduce a su forma básica, por lo que se considera que ambas expresiones son intercambiables para dicho sistema, pero para considerar un sistema abierto, es necesario considerar a la cantidad de componentes como variable.

## DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES DEL SISTEMA CON LA COMPOSICIÓN.<sup>2</sup>

Debido a que cualquiera de las propiedades del sistema debe ser definidas únicamente por cualesquiera otras dos propiedades en un sistema homogéneo cerrado, la energía interna  $U_i$  puede ser expresada como funciones de  $S_i$  y  $V_i$ ,  $U_i = U_i(S_i, V_i)$ . Aplicando la regla de la cadena a la siguiente expresión, para obtener diferenciales totales con respecto a cada variables obtenemos lo siguiente:

$$dU_i = \left(\frac{\partial U_i}{\partial S_i}\right)_{V_i} dS_i + \left(\frac{\partial U_i}{\partial V_i}\right)_{S_i} dV_i \dots \dots \dots (4.3)$$

Comparando las expresiones (4.1) y (4.3), se obtiene que:

$$(\delta U_i / \delta S_i)_{V_i} = T \dots \dots \dots (4.4a)$$

$$(\delta U_i / \delta V_i)_{V_i} = -P \dots \dots \dots (4.4b)$$

Como se mencionó anteriormente, la energía interna de un sistema homogéneo abierto es dependiente de variables adicionales representadas por la cantidad de cada componente presente en el sistema, la cual es representada por las fracciones molares de dichos componentes.

Para un sistema abierto que contiene N componentes:

$$U_i = U_i(S_i, V_i, n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) \dots \dots \dots (4.5a)$$

Aplicando la regla de la cadena a (4.5a) para nuevamente obtener diferenciales totales de cada variable, obtendremos:

$$dU_i = \left(\frac{\partial U_i}{\partial S_i}\right)_{S_m} dS_i + \left(\frac{\partial U_i}{\partial V_i}\right)_{V_m} dV_i + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U_i}{\partial n_i}\right)_{S_i, V_i} dn_i \dots \dots \dots (4.5b)$$

donde  $n_i$  representa a cualquier otro compuesto diferente a  $n_i$ .

Debido a que el término  $(\delta U_i / \delta S_i)_{V_i}$  en (4.4a) corresponde a un sistema homogéneo cerrado que tiene composición constante, es el término equivalente en (4.5b), por lo que puede establecerse la equivalencia de ambos términos para un sistema abierto:

$$(\delta U_i / \delta S_i)_{V_i, n} = T \dots \dots \dots (4.5c)$$

$$(\delta U_i / \delta V_i)_{St} = P \dots \dots \dots (4.5d)$$

combinando las expresiones anteriores en (4.5b) se obtiene la expresión para la energía interna para un sistema abierto:

$$dU_i = TdS_i - PdV_i + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial U_i}{\partial n_i} \right)_{S_i, V_i, n_j} dn_i \dots \dots \dots (4.5)$$

El término  $(\delta U_i / \delta n_i)_{S_i, V_i, n_j}$  es llamado potencial químico y normalmente se le denota por  $\mu_i$ .

Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, es posible obtener expresiones para las propiedades del sistema introduciendo la variación de las propiedades con respecto a las composiciones:

$$dH_i = TdS_i + V_i dP + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial H_i}{\partial n_i} \right)_{S_i, V_i, n_j} dn_i \dots \dots \dots (4.6)$$

$$dA_i = -S_i dT - PdV_i + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial A_i}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \dots \dots \dots (4.7)$$

$$dG_i = -S_i dT + V_i dP + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \dots \dots \dots (4.8)$$

Una característica que comparten las propiedades descritas por las expresiones anteriores, es que se puede demostrar que las derivadas parciales de cada propiedad con respecto a la composición son iguales entre sí, lo que será mostrado a continuación: Diferenciando  $(H_i - U_i = P V_i)$  conduce a

$$dH_i - dU_i = PdV_i + V_i dP \dots \dots \dots (4.9a)$$

Restando a (4.5) a (4.6) y combinándola con (4.9a) resulta en:

$$\sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial H_i}{\partial n_i} \right)_{S_i, P, n_j} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial U_i}{\partial n_i} \right)_{S_i, V_i, n_j} \dots \dots \dots (4.9b)$$

si la igualdad se mantiene, entonces la diferencia entre ambas diferenciales será cero, pero como ambas expresiones deben permanecer sin cambio a pesar de los diferenciales  $n_i$ , y sabiendo que por definición:

$$(\delta U_i/\delta n_i)_{S_i, V_i, n_j} = \mu_i$$

entonces:

$$(\delta H_i/\delta n_i)_{S_i, P, n_j} = \mu_i \dots \dots \dots (4.9b)$$

y de manera similar:

$$(\delta A_i/\delta n_i)_{T, V_i, n_j} = \mu_i \dots \dots \dots (4.9c)$$

$$(\delta G_i/\delta n_i)_{T, P, n_j} = \mu_i \dots \dots \dots (4.9d)$$

El potencial químico juega un papel sumamente importante en la descripción del equilibrio de fase, el cual será mostrado a continuación.

### EQUILIBRIO DE FASES Y CRITERIOS DE EQUILIBRIO.<sup>2,3</sup>

El sistema heterogéneo cerrado fué definido como un conjunto de sistemas homogéneos abiertos que interactúan entre sí, pudiéndose decir que para propósitos prácticos, cada uno de los sistemas abiertos en un sistema heterogéneo se considerarán cerrados cuando la totalidad del sistema se encuentre en equilibrio.

Los criterios de equilibrio pueden ser derivados de cualquiera de las expresiones que definen a las propiedades del sistema en función de las composiciones, escogiéndose a la expresión que define a la energía interna para definirlos considerando un sistema cerrado consistente de "M" fases y "N" componentes, con el subíndice "k" para la fase correspondiente e "i" para el componente. Debido a que no existe cambio en las propiedades del sistema, los cambios en la entropía total, volumen, energía interna y moles totales de cada componentes son cero:

$$\Sigma dS_i^k = 0 \dots \dots \dots (4.10)$$

$$\Sigma dV_i^k = 0 \dots \dots \dots (4.11)$$

$$\Sigma dn_i^k = 0 \dots \dots \dots (4.12)$$

En las expresiones anteriores, cualquier variable es dependiente de las otras. Por ejemplo, el cambio total de la entropía sea cero, el cambio de entropía de cualquiera de las fases es fijado, lo cual fuerza a que los restantes cambios de entropía son fijados también, por lo que las expresiones anteriores pueden ser reagrupadas para cualquier fase arbitrariamente elegida "m" como se muestra continuación:

$$dS_i^m = -\Sigma dS_i^k \dots \dots \dots (4.13)$$

$$dV^m_i = -\sum dV^k_i \dots\dots\dots(4.14)$$

$$dn^m_i = -\sum dn^k_i \dots\dots\dots(4.15)$$

Todas las variables del lado derecho de las expresiones anteriores son ahora totalmente independientes y al aplicar (4.5) a cada fase presente del sistema y sumándolas por separado para cada fase, resulta el cambio total de la energía interna:

$$dU_i = \left( T^m dS_i^m + \sum_{i=1}^k T^k dS_i^k \right) - \left( P^m dV_i^m + \sum_{i=1}^k P^k dV_i^k \right) + \sum_i \left( \mu_i^m dn_i^m + \sum_{i=1}^k \mu_i^k dn_i^k \right) \quad (4.16)$$

combinando (4.16) con (4.13-15) y notando que  $dU_i$  es cero se llega a :

$$dU_i = \sum_k (T^k - T^m) dS_i^k - \sum_k (P^k - P^m) dV_i^k + \sum_i \sum_k (\mu_i^k - \mu_i^m) dn_i^k = 0 \quad (4.17)$$

La restricción de k diferente de m es omitida en (4.17) debido a su redundancia y la totalidad de los términos de (4.17) son independientes debido a que los términos dependientes de la fase "m" se han eliminado y de acuerdo al teorema de la independencia lineal, todos los términos de la expresión (4.1.15) deben ser idénticamente cero para que la ecuación sea válida:

$$T^k - T^m = 0 \quad (k=1,2,\dots,M)$$

La expresión anterior puede ser escrita como:

$$T^k = T^2 = \dots = T^M \dots\dots\dots(4.18)$$

Similarmente, las otras variables deben presentar idéntica relación entre ellas:

$$P^1 = P^2 = \dots = P^M \dots\dots\dots(4.19)$$

$$\mu^1 = \mu^2 = \dots = \mu^M \dots\dots\dots(4.20)$$

Las ecuaciones (4.18-20) constituyen los criterios de equilibrio entre fases, los cuales establecen que, para que un sistema heterogéneo cerrado se encuentre en equilibrio, la temperatura, la presión y el potencial químico de cada componente deben ser iguales en todas las fases del sistema.



Existe otra condición alterna para el equilibrio tomando en cuenta las fugacidades, concepto que ya involucra la no idealidad de una mezcla y es que las fugacidades sean iguales en las fases existentes dentro del sistema:

$$f_i^L = f_i^G = \dots = f_i^M \dots \dots \dots (4.21)$$

**FUGACIDAD DE UNA MEZCLA COMO FUNCIÓN DE T, P Y COMPOSICIÓN DEL SISTEMA.**<sup>2</sup>

Si tomáramos la derivada de la energía libre de Gibbs de la mezcla y la diferenciáramos con respecto a la presión manteniendo T y todas las  $n_i$ 's resulta en :

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{\partial}{\partial P} \left[ \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i}\right)_{P,T,n} \right]$$

Cambiando el orden de diferenciación :

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[ \left(\frac{\partial G_i}{\partial P}\right)_{T,n} \right]_{P,T,n} \dots \dots \dots (4.22)$$

La derivada dentro del paréntesis cuadrado en (4.22), puede ser obtenida al dividir (4.18) entre dP a temperatura y presión constante, lo cual proporciona el valor del volumen total  $V_i$ , y combinando la expresión anterior con (4.22) resulta:

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{\partial}{\partial n_i} [V_i]_{P,T,n} = \bar{V}_i$$

Escribiendo lo anterior en forma diferencial a temperatura y composición constante, se obtiene la expresión que representa la fugacidad en términos de P, T,  $x_i$  y  $V_i$ :

$$(d(\ln f_i) = \bar{V}_i / RT dP)_{T,n} \dots \dots \dots (4.23)$$

Al realizar la integración de la expresión anterior, es necesario utilizar la identidad  $d(\ln P) = (1/P)dP$  a fin de evitar los mismos problemas de indefinición que se presentaron en el capítulo 1:

$$d \ln \left(\frac{f_i}{P}\right) = \frac{1}{RT} \left[ \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right] dP$$

Integrando la expresión anterior de  $P = 0$  hasta  $P$  y puntualizado que  $f_i / P = x_i$  a  $P = 0$  obtendremos la expresión general para el coeficiente de fugacidad en función de  $P$ ,  $T$ ,  $V$  y  $x_i$ :

$$\ln\left(\frac{f_i}{x_i P}\right) = \ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P}\right) dP \dots\dots\dots(4.24)$$

Esta expresión, si bien es una forma de describir al coeficiente de fugacidad, cuando se tiene una ecuación explícita en la presión como es el caso de las ecuaciones de estado normalmente usadas en el equilibrio de fase, no resultan de mucha utilidad, por lo que se prefiere usar una forma equivalente en función de la integral sobre el volumen:

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[ \frac{RT}{V_i} - \left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,P,n} \right] dV_i - \ln z \dots\dots\dots(4.25)$$

Las variables comúnmente utilizadas en el equilibrio de fases son la presión, la temperatura y las composiciones tanto de la fase líquida como de la fase vapor. Por medio de estas variables es posible obtener relaciones útiles que permitan el estudio del comportamiento de fases en todos sus aspectos.

Dentro de la Ingeniería Petrolera, existen tres ecuaciones de equilibrio de gran importancia, la ecuación de balance molar y la pareja de ecuaciones de balance de saturación que son casos particulares de la ecuación de balance molar, útiles para obtener las presiones de burbujeo y de rocío cuando son aplicadas a muestras de mezclas de yacimiento.

Al considerar una mezcla multicomponente a ciertas condiciones de presión temperatura y composición global tales que ambas fases se encuentren en equilibrio, se define la relación ó constante de equilibrio de un componente dentro de la mezcla, denotada por  $K_i$  y definiéndosela como el cociente de la fracción molar de la fase vapor entre la fracción molar de la fase líquida para todos los componentes:

$$K_i = y_i / x_i \quad ; \quad i = 1,2,3,\dots\dots\dots,Nc \dots\dots\dots(4.26)$$

En general, los valores de  $K_i$  son funciones de las variables arriba enumeradas, y anteriormente eran medidas a partir de datos experimentales, y suministradas en forma tabular, pero el uso práctico de las ecuaciones de estado sustituyó dichas tablas por modelos matemáticos generales de los cuales pueden obtenerse sus valores con razonable precisión, pero tiene la deficiencia que dependen de la calidad de los datos introducidos en los modelos.

Sabiendo que el coeficiente de fugacidad de un componente está definido como el cociente de la fugacidad entre la presión parcial de dicho componente, puede establecerse un nuevo planteamiento para la constante de equilibrio en función de las fugacidades de cada componente en ambas fases:

$$\begin{aligned}\phi_L &= f_i^L / x_i P \\ \phi_V &= f_i^V / y_i P\end{aligned}$$

realizando el cociente de ambas expresiones:

$$K_i = \phi_L / \phi_V = (f_i^L / x_i P) * (y_i P / f_i^V)$$

simplificando ambas expresiones y sabiendo que en el punto de equilibrio, las fugacidades de cada fase son iguales, se respeta la definición de la constante de equilibrio, al simplificarse las presiones y las fugacidades de la expresión anterior y se puede replantear a la constante de equilibrio como el cociente de la fugacidades:

$$K_i = \phi_L / \phi_V \dots \dots \dots (4.27)$$

en particular, cuando el vapor y el líquido se comportan idealmente, lo cual puede considerarse que ocurre a presiones menores a 100 psi, pueden aplicarse las leyes de Raoul y de Dalton para definir la constante de equilibrio en función de la presión del sistema y de la presión de vapor del componente.

#### ECUACIÓN DE BALANCE MOLAR.<sup>1,2,3,10,14</sup>

La ecuación de balance molar nos proporciona , en función de los moles de cada fase presente en el sistema, las fracciones molares presentes en ambas fase de cada componente presente e la mezcla.

Definiendo a los parámetros tales como la fracción molar global del componente "i"(z<sub>i</sub>), el número de moles totales de la mezcla (n), al número de moles totales de la fase líquida (n<sub>L</sub>) y moles totales de la fase vapor (n<sub>V</sub>), se procede al planteamiento de la siguiente ecuación:

$$n = n_L + n_V \dots \dots \dots (4.28)$$

y sabiendo que los moles totales del componente "i" en la mezcla, en la fase líquida y en la fase vapor están dados por:

$$z_i n \dots \dots \dots (4.29')$$

$$x_i n_L \dots \dots \dots (4.29'')$$

$$y_i n_V \dots \dots \dots (4.29''')$$

y sustituyendo en la expresión original:

$$z_i n = x_i n_L + y_i n_V \dots \dots \dots (4.29)$$

como tanto  $z_i$ , como  $y_i$  y  $x_i$  son fracciones, la suma de cada variable debe ser exactamente igual a la unidad, por lo que dichas sumas constituyen ecuaciones de restricción.

Normalmente en cálculos de equilibrio de fases, se toma como referencia  $n=1$ , en cuyo caso (4.1.26) y (4.29) se reescriben como:

$$L + V = 1 \dots \dots \dots (4.28a)$$

$$z_i = x_i L + y_i V \dots \dots \dots (4.29a)$$

donde  $L = n_L / n$  y  $V = n_V / n$  y son las fracciones molares de la fase líquida y la fase vapor respectivamente.

Los cálculos de equilibrio de fases se basan en la técnica llamada cálculo flash, que trata de la resolución de las ecuaciones anteriormente mostradas y hace uso de los criterios de equilibrio termodinámico así como de las constantes de equilibrio definidas en este apartado.

### ECUACIONES DE BALANCE DE SATURACIÓN.

#### ECUACIÓN DE SATURACIÓN PARA LA FASE LÍQUIDA<sup>1,3,10</sup>

Al revisar la parte correspondiente al diagrama de fase, se mencionaron dos partes importantes que son las curvas de burbujeo y de rocío y en base a estas dos curvas, es posible modificar a la ecuación de balance molar a fin de poder plantear ambos fenómenos a partir de un modelo matemático general.

Bajo la suposición de que, a la presión de burbujeo, existe una cantidad infinitesimalmente pequeña de gas en equilibrio en el sistema, por lo que se considera que a dicha presión, la mezcla multicomponente se encuentra mayoritariamente en la fase líquida, introduciéndose las siguientes modificaciones.

A) La composición global de la mezcla es igual a la composición de la fase líquida:

$$z_i = x_i \dots \dots \dots (4.30)$$

B)-La fracción molar de la fase líquida es igual a 1:

$$L = 1 \dots\dots\dots(4.31)$$

Y se siguen manteniendo las ecuaciones de restricción de las fracciones molares

$$\Sigma x_i = \Sigma z_i = 1 \dots\dots\dots(4.32)$$

Y los criterios termodinámicos  $f_i^L = f_i^V$ , restando como incógnitas a la composición de la fase vapor y a la presión que permite que se den las condiciones de saturación de líquido.

En la parte correspondiente a las formas de resolución de estas ecuaciones se mostrarán las técnicas básicas para resolver dichas ecuaciones de equilibrio

#### ECUACIÓN DE SATURACIÓN DE LA FASE VAPOR<sup>1,3,10</sup>

Inversamente de lo mostrado en la ecuación de saturación de la fase líquida, en la ecuación de saturación de la fase vapor se trata de describir lo que ocurre en la curva de presión de rocío del diagrama de fase.

Bajo la suposición de que, a la presión de rocío, existe una cantidad infinitesimalmente pequeña de líquido en equilibrio en el sistema, por lo que se considera que a dicha presión, la mezcla multicomponente se encuentra mayoritariamente en la fase vapor, introduciéndose las siguientes modificaciones.

A)La composición global de la mezcla es igual a la composición de la fase vapor:

$$z_i = y_i \dots\dots\dots(4.33)$$

B)La fracción molar de la fase vapor es igual a 1:

$$V = 1 \dots\dots\dots(4.34)$$

Y se siguen manteniendo las ecuaciones de restricción de las fracciones molares

$$\Sigma y_i = \Sigma z_i = 1 \dots\dots\dots(4.35)$$

y los criterios termodinámicos  $f_i^L = f_i^V$ , restando como incógnitas a la composición de la fase líquida y a la presión que permite que se den las condiciones de saturación de líquido.

#### 4.1.-RESOLUCIÓN DESACOPLADA DE LAS ECUACIONES DE EQUILIBRIO. ECUACIÓN DE BALANCE MOLAR.<sup>1,3</sup>

Como se mencionó anteriormente, la forma de resolver las ecuaciones de equilibrio correspondientes a la ecuación de balance molar se agrupa dentro de lo que generalmente se conoce como "Cálculo flash", el cual, partiendo de la presión, temperatura y composición global de la mezcla multicomponente, permite la obtención de las composiciones en el equilibrio de las fases líquida y vapor, así como las fracciones molares correspondientes de cada fase.

De lo anterior, se sabe que el Cálculo flash tiene las siguientes  $2n_c + 2$  incógnitas:

- 1) Las composiciones de la fase líquida  $x_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n_c$
- 2) Las composiciones de la fase vapor  $y_i$ ,  $y = 1, 2, \dots, n_c$
- 3) Las fracciones molares de las fases líquida y vapor  $L, V$ .

Para obtener las soluciones de dichas incógnitas, se cuenta con las siguientes ecuaciones:

- 1)  $n_c$  ecuaciones de balance molar

$$x_i L + y_i V = z_i, \dots, i = 1, 2, \dots, n_c$$

- 2)  $n_c$  ecuaciones de equilibrio termodinámico

$$f_i^V = f_i^L, \dots, y = 1, 2, \dots, n_c$$

- 3) Dos cualesquiera ecuaciones de restricción:

$$\begin{aligned}\sum z_i &= 1 \\ \sum x_i &= 1 \\ \sum y_i &= 1\end{aligned}$$

De acuerdo con lo anterior, es posible resolver el problema, ya que se tienen tantas ecuaciones como incógnitas se presentan. El Cálculo flash presenta un sistema de  $2n_c + 2$  ecuaciones por  $2n_c + 2$  incógnitas, existiendo diferentes técnicas de resolución para este tipo de casos, mostrándose a continuación el primero de ellos.

#### RESOLUCIÓN DESACOPLADA DE LA ECUACIÓN DE BALANCE MOLAR.<sup>1,3</sup>

También conocido como método de aproximaciones sucesivas, tiene ciertas características favorables que lo hacen apto para la resolución del Cálculo flash, siendo

algunas de ellas la facilidad de automatizarlo y no presenta problemas de convergencia lejos de la solución.

De la expresión (4.29a) se resuelve el valor de  $x_i$  y se utiliza la definición de  $K_i$ :

$$K_i = y_i / x_i \quad ; \quad y_i = K_i x_i$$

$$x_i L + K_i x_i V = z_i \\ x_i = z_i / (L + K_i V) \dots \dots \dots (4.1.1)$$

Y de manera similar se puede resolver para  $y_i$ :

$$y_i = K_i z_i / (1 + K_i V) \dots \dots \dots (4.1.2)$$

y utilizando las ecuaciones de restricción:

$$\sum x_i = \sum (z_i / (L + K_i V)) = 1 \dots \dots \dots (4.1.3)$$

$$\sum y_i = \sum (z_i K_i / (L + K_i V)) = 1 \dots \dots \dots (4.1.4)$$

Puesto que

$$\sum y_i - \sum x_i = 0 \dots \dots \dots (4.1.5)$$

se puede combinar (4.1.3), (4.1.4) y (4.1.5) para obtener una función de residuo:

$$\sum (z_i (K_i - 1) / (L + K_i V)) = 0 \dots \dots \dots (4.1.6)$$

ó sustituyendo  $L = 1 - V$ :

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i (K_i - 1)}{V(K_i - 1) + 1} = 0 \dots \dots \dots (4.1.7)$$

Aunque pueden existir numerosos conjuntos de soluciones que cumplan con (4.1.7) y las ecuaciones de restricción, gracias a los criterios de convergencia utilizados se puede asegurar que el conjunto de soluciones obtenidas tengan significado físico en el problema considerado, descartándose automáticamente todos los demás conjuntos de valores.

Si se establece un esquema iterativo donde se evalúe explícitamente a  $K_i$  en la iteración previa ( $v$ ), la expresión (4.1.6) se tendrá como incógnita a  $V$ :

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i (1 - K_i^v)}{1 + V(K_i^v - 1)} \dots \dots \dots (4.1.8)$$

La expresión (4.1.8) representa una ecuación no lineal en V, que puede ser resuelta por medio del método de Newton-Raphson, definiendo como F(V) a la función de residuos (4.1.8):

$$F(V) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i(1-K_i^r)}{V(K_i^r-1)+1} \dots\dots\dots(4.1.9)$$

El método de Newton-Raphson se basa en el truncamiento de una serie de Taylor cuando el número de términos es igual a 1, definiéndose el siguiente esquema iterativo:

$$F(V)^{n+1} = F(V)^n + \frac{dF^r}{dV} \delta V^{n+1} \dots\dots\dots(4.1.10)$$

Si despejamos al incremento  $\delta V^{n+1}$ , que representa la diferencia de la fracción molar de la fase vapor actualizada menos el valor de la fracción molar de la fase vapor anterior :

$$\delta V^{n+1} = V^{n+1} - V^n \dots\dots\dots(4.1.11)$$

Y la nueva aproximación de V quedará definida por :

$$V^{n+1} = V^n - F^n / (dF / dV)^n \dots\dots\dots(4.1.12)$$

la derivada  $dF / dV$  puede ser obtenida directamente de la función de residuos (4.1.9):

$$\frac{dF}{dV} = - \sum \frac{z_i(K_i^r-1)^2}{[1+V(K_i^r-1)]^2} \dots\dots\dots(4.1.13)$$

Es necesario plantear algunas aproximaciones de  $V = V^0$  y  $K_i^0$  iniciales para arrancar el método.

Ahmed sugiere el uso de las siguientes expresiones para obtener una aproximación del valor de  $V^0$ :

$$V^0 = A / (A - B) \dots\dots\dots(4.1.14a)$$

$$A = \sum z_i(K_i^0 - 1) \dots\dots\dots(4.1.14b)$$

$$B = \sum (z_i(K_i^0 - 1) / K_i^0) \dots\dots\dots(4.1.14c)$$

Y los valores de  $K_i^0$  pueden ser obtenidos por medio de la correlación de Wilson para hidrocarburos y algunas otras correlaciones para la fracción pesada ó en el caso de tener cantidades apreciables de agua de formación a fin de acelerar el proceso, ya que se ha



mostrado que la correlación de Wilson puede dar valores no realistas de esta variable para los componentes mencionados.

Habiendo obtenido  $V^{v+1}$  se procede a calcular  $L^{v+1} = 1 - V^{v+1}$  y las fracciones molares de cada fase con (4.1.1) y (4.1.2) y se actualiza el valor de  $K_i$  por medio de las fugacidades obtenidas del uso de una ecuación de estado:

$$K_i^{v+1} = K_i^v (f_i^L / f_i^V)^{v+1} \dots\dots\dots(4.1.15)$$

y el proceso iterativo se repite hasta que suma sobre todos los componentes de la mezcla de la siguiente expresión, se encuentre en el rango  $10^{-5} < \varepsilon < 10^{-6}$ :

$$\sum \left[ \left( \frac{f_i^L}{f_i^V} \right)^{v+1} - 1 \right]^2 \leq \varepsilon \dots\dots\dots(4.1.16)$$

**RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SATURACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA.**

Se cuenta con las siguientes ecuaciones para resolver este problema <sup>1</sup>:

1)Ecuaciones de restricción .....  $\sum x_i = \sum z_i = 1$  a la presión de burbujeo....(4.1.17)

2)Definición de la fracción molar de la fase líquida..... $L = 1$  a la presión de burbujeo.....(4.1.18)

Teniéndose como incógnitas a la propia presión de saturación y a las fracciones molares de la fase vapor, lo que representa un conjunto de  $n_c + 1$  incógnitas, por lo que se requieren  $n_c + 1$  ecuaciones que son las de equilibrio termodinámico

$$f_i^L = f_i^V \dots\dots\dots(4.1.17)$$

la definición de la sumatoria de las fracciones molares de la fase vapor

$$\sum y_i = 1 \dots\dots\dots(4.1.18)$$

Las ecuaciones (4.1.17) y (4.1.18) constituyen un sistema de  $n_c + 1$  ecuaciones no lineales que pueden ser resueltas por los mismos métodos que el cálculo flash con las mismas limitantes y ventajas.

A fin de arrancar el método de aproximaciones sucesivas, se parte de la definición de la constante de equilibrio:

$$K_i = y_i / x_i \dots \dots \dots (4.1.19)$$

Introduciendo (4.1.17) en (4.1.19):

$$y_i = z_i K_i \dots \dots \dots (4.1.20)$$

y reintroduciendo (4.1.20) en (4.1.17):

$$\sum z_i K_i = 1 \dots \dots \dots (4.1.21)$$

Pero por definición, en el punto de burbuja:

$$K_i = \frac{\Phi_i^l}{\Phi_i^v} = \frac{f_i^l}{x_i P \Phi_i^l} = \frac{f_i^l}{z_i P \Phi_i^l} \dots \dots \dots (4.1.22)$$

Introduciendo (4.1.22) en (4.1.21), simplificando las  $z_i$  de la expresión resultante y obteniendo la función de residuos correspondiente:

$$F_k = \sum \left( \frac{f_i^l}{\Phi_i^l} \right) - P_k = 0 \dots \dots \dots (4.1.23)$$

Se reconoce que  $F_b$  es función únicamente de la presión de burbujeo  $P_b$  y de las fracciones molares de la fase vapor  $y_i$ , por lo que se puede establecer un esquema iterativo de solución para  $P_b$  y  $y_i$  a partir de (4.1.23) si se evalúa explícitamente a  $y_i$  en la iteración:

$$F_b = F_b(y^v, P_b^{v+1})$$

donde  $v$  es la iteración conocida y  $+1$  es la iteración por conocer.

Si se respeta el planteamiento anterior, se obtendrá una ecuación no lineal en la incógnita  $P_b^{v+1}$  que se puede resolver por el método de Newton Raphson, planteándose el siguiente esquema iterativo:

$$P_b^{v+1} = P_b^v - F_b^v / (dF_b / dP_b)^v \dots \dots \dots (4.1.24)$$

obteniéndose la derivada por diferenciación normal de la expresión (4.1.23):

$$\frac{dF_b}{dP_b} = \sum \frac{\Phi_i^l \frac{df_i^l}{dP_b} - f_i^l \frac{d\Phi_i^l}{dP_b}}{(\Phi_i^l)^2} - 1 \dots \dots \dots (4.1.25)$$

donde las derivadas pueden evaluarse numéricamente, como se muestra en el Apéndice IV.

El proceso iterativo de solución de  $P_b^{n+1}$  termina cuando  $(P_b^{n+1} - P_b^n) < \text{tolerancia}$  preestablecida, procediéndose a obtener las fracciones molares de la fase vapor por medio de:

$$y_i^{n+1} = \frac{1}{P_b^{n+1}} \left( \frac{f_i^L}{\Phi_i^V} \right)^n \dots\dots\dots(4.1.26)$$

y el proceso se termina cuando  $\Sigma((f_i^L/f_i^V)^2 - 1) < \text{tolerancia}$  preestablecida. El proceso iterativo debe arrancarse con una estimación de  $P_b^0$  y en base a ella se calculan las estimaciones de las fracciones  $y_i^0$  empleando valores iniciales de  $K_i^0$  provenientes de la correlación de Wilson y aplicándose las mismas limitantes para la fracción pesada y la fase acuosa, y como  $x_i = z_i$ , se utiliza una ecuación de estado para obtener  $\Phi_i^L$ ,  $\Phi_i^V$ ,  $f_i^L$  y  $f_i^V$ .

### RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SATURACIÓN PARA LA FASE VAPOR. <sup>1</sup>

En el punto de rocío se tiene:

$$\Sigma y_i = \Sigma z_i = 1 \dots\dots\dots(4.1.27)$$

$$V = 1 \dots\dots\dots(4.1.28)$$

Y en este problema, análogamente al problema de la ecuación de saturación de la fase líquida, se tienen como incógnitas a la presión de rocío  $P_d$  y a las fracciones molares de los componentes en la fase líquida  $x_i$ , lo cual hace un total de  $n_c + 1$  incógnitas, para cuya solución existen  $n_c + 1$  ecuaciones provenientes de los criterios de equilibrio termodinámico y la ecuación de restricción para la fase líquida:

$$f_i^L = f_i^V \dots\dots\dots(4.1.29)$$

$$\Sigma x_i = 1 \dots\dots\dots(4.1.30)$$

Las ecuaciones anteriores conforman un sistema de ecuaciones no lineales para las incógnitas mencionadas.

El método de aproximaciones sucesivas sigue los mismos pasos que en el apartado anterior, con la única diferencia que ahora se trabaja sobre la composición de la fase vapor, encontrándose la siguiente función de residuos:

$$F_d = \sum \frac{f_i^V}{\Phi_i^V} - P_d = 0 \dots \dots \dots (4.1.31)$$

y cuya derivada está definida por:

$$\frac{dF_d}{dP_d} = \sum \left[ \frac{\Phi_i^V \frac{df_i^V}{dP_d} - f_i^V \frac{d\Phi_i^V}{dP_d}}{(\Phi_i^V)^2} \right] - 1 \dots \dots \dots (4.1.32)$$

Donde las derivadas son evaluadas en la manera anteriormente recomendada, quedando establecido el esquema iterativo para  $P_d^{v+1}$  de la siguiente manera:

$$P_d^{v+1} = P_d^v - (dF_d / dP_d)^v \dots \dots \dots (4.1.33)$$

y una vez resuelta para  $P_d^{v+1}$ , se procede a obtener la composición de la fase líquida, por medio de una expresión muy semejante a la necesaria para obtener la composición de la fase vapor del apartado anterior, debiéndose cumplir el mismo requisito de convergencia del proceso iterativo.

$$x^{v+1} = (1 / P_d^{v+1})(f_i^V / \Phi_i^V) \dots \dots \dots (4.1.34)$$

requiriéndose una aproximación inicial del valor de la presión de rocío y de la composición de la fase líquida.

#### 4.2.- RESOLUCION ACOPLADA DE LAS ECUACIONES DE EQUILIBRIO.

La resolución acoplada de las ecuaciones de equilibrio, consiste en el establecimiento y solución de un sistema de ecuaciones que son resueltas simultáneamente<sup>10,13,14</sup>. Esta forma de resolución tiene como ventaja una más rápida convergencia a la solución, pero es más sensible que el método de aproximaciones sucesivas a la aproximación inicial de las incógnitas, por lo que debe tratarse de proporcionar valores que se estime estén relativamente cerca del valor real de las incógnitas.

A continuación, se presentará el método para la resolución del cálculo flash y posteriormente, los métodos correspondientes a las ecuaciones de saturación para la fase líquida y vapor.

### ECUACIÓN DE BALANCE MOLAR.

Como se mencionó en la solución desacoplada de esta ecuación, se tiene un sistema de  $2n_c + 2$  ecuaciones en  $2n_c + 2$  incógnitas, por lo que el primer paso a seguir es tratar de reducir el sistema a  $2n_c$  ecuaciones con  $2n_c$  incógnitas, tomándose, por ejemplo:

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n_c-1}, y_2, y_3, y_4, \dots, y_{n_c}, L, V$$

empleando las ecuaciones de restricción, podemos expresar los valores de  $y_i$  y  $x_{n_c}$  como sigue:

$$x_{n_c} = 1 - \sum_{i=1}^{n_c-1} x_i \dots \dots \dots (4.2.1)$$

$$y_i = 1 - \sum_{j=2}^{n_c} y_j \dots \dots \dots (4.2.2)$$

Y mediante la expresión (4.29a), podemos expresar  $n_c$  funciones de residuos:

$$F_i = x_i L + y_i V - z_i = 0 \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, n_c \dots \dots \dots (4.2.3)$$

Además de contarse ya con  $n_c$  ecuaciones de equilibrio termodinámico:

$$F_{n_c+1} = f_i^V - f_i^L = 0 \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, n_c \dots \dots \dots (4.2.4)$$

En general, podemos definir la siguiente relación funcional, de las funciones de residuos (4.2.3) y (4.2.4) con las incógnitas:

$$F_j = F_j(x_1, x_2, \dots, x_{n_c}, y_2, y_3, y_4, \dots, y_{n_c}, L, V)$$

Y aplicando nuevamente el método de Newton-Raphson pero esta vez en forma matricial, se establece el esquema iterativo:

$$F_j^{v+1} = F_j^v + (\delta F_j / \delta x_1)^v \delta x_1^{v+1} + (\delta F_j / \delta x_2)^v \delta x_2^{v+1} + (\delta F_j / \delta x_3)^v \delta x_3^{v+1} + \dots + (\delta F_j / \delta x_{n_c-1})^v \delta x_{n_c-1}^{v+1} + (\delta F_j / \delta y_2)^v \delta y_2^{v+1} + (\delta F_j / \delta y_3)^v \delta y_3^{v+1} + (\delta F_j / \delta y_4)^v \delta y_4^{v+1} + \dots + (\delta F_j / \delta y_{n_c})^v \delta y_{n_c}^{v+1} + (\delta F_j / \delta L)^v \delta L^{v+1} + (\delta F_j / \delta V)^v \delta V^{v+1} = 0 \quad ; \quad j = 1, 2, 3, \dots, 2n_c$$

o bien:

$$-F_j^v = (\delta F_j / \delta x_1)^v \delta x_1^{v+1} + (\delta F_j / \delta x_2)^v \delta x_2^{v+1} + (\delta F_j / \delta x_3)^v \delta x_3^{v+1} + \dots + (\delta F_j / \delta x_{n_c-1})^v \delta x_{n_c-1}^{v+1}$$

$$\delta x_{nc-1}^{v+1} + (\delta F_1 / \delta y_2)^v \delta y_2^{v+1} + (\delta F_1 / \delta y_3)^v \delta y_3^{v+1} + (\delta F_1 / \delta y_4)^v \delta y_4^{v+1} + \dots + (\delta F_1 / \delta y_{nc})^v \delta y_{nc}^{v+1} + (\delta F_1 / \delta L)^v \delta L^{v+1} + (\delta F_1 / \delta V)^v \delta V^{v+1} ; j = 1, 2, 3, \dots, 2n_c$$

Las derivadas de la expresión anterior, pueden definirse por la presencia ó inexistencia en ellas de las variables involucradas, así:

$$F_1 = x_1 L + V(1 - y_2 - y_3 - \dots - y_{nc}) - z_1 = 0 \dots \dots \dots (4.2.5)$$

Y las derivadas de  $F_1$  con respecto a las variables estarán definidas por:

$$\begin{aligned} \delta F_1 / \delta x_1 &= L \dots \dots \dots (4.2.6) \\ \delta F_1 / \delta x_i &= 0 \dots \dots \dots (4.2.7) \\ \delta F_1 / \delta y_2 &= \delta F_1 / \delta y_3 = \dots \dots \dots = \delta F_1 / \delta y_{nc} = 0 \dots \dots \dots (4.2.8) \\ \delta F_1 / \delta L &= x_1 \dots \dots \dots (4.2.9) \\ \delta F_1 / \delta V &= 1 - \Sigma y_i \dots \dots \dots (4.2.10) \end{aligned}$$

El trato de  $F_2$  es idéntico al dado a  $F_1$ , por lo que sus derivadas quedarán definidas en idéntica forma:

$$\begin{aligned} \delta F_2 / \delta x_1 &= 0 \dots \dots \dots (4.2.11) \\ \delta F_2 / \delta x_2 &= L \dots \dots \dots (4.2.12) \\ \delta F_2 / \delta x_3 &= \delta F_2 / \delta x_4 = \dots \dots \dots = \delta F_2 / \delta x_{nc-1} = 0 \dots \dots \dots (4.2.13) \\ \delta F_2 / \delta y_2 &= V \dots \dots \dots (4.2.14) \\ \delta F_2 / \delta y_3 &= \delta F_2 / \delta y_4 = \dots \dots \dots = \delta F_2 / \delta y_{nc} = 0 \dots \dots \dots (4.2.15) \\ \delta F_2 / \delta L &= x_2 \dots \dots \dots (4.2.16) \\ \delta F_2 / \delta V &= y_2 \dots \dots \dots (4.2.17) \end{aligned}$$

Y así sucesivamente con las ecuaciones  $F_i$  restantes hasta llegar a la ecuación  $F_{nc}$ :

$$\begin{aligned} \delta F_{nc} / \delta x_1 &= -L \dots \dots \dots (4.2.18) \\ \delta F_{nc} / \delta y_{nc} &= V \dots \dots \dots (4.2.19) \\ \delta F_{nc} / \delta y_i &= 0 \dots \dots \dots (4.2.20) \\ \delta F_{nc} / \delta L &= 1 - \Sigma x_i \dots \dots \dots (4.2.21) \\ \delta F_{nc} / \delta V &= y_{nc} \dots \dots \dots (4.2.22) \end{aligned}$$

Las derivadas para las ecuaciones  $F_{nc-i}$  son planteadas de la siguiente forma:

$$\delta F_{nc-i} / \delta x_i = (\delta F_i^v / \delta x_i) - (\delta F_i^L / \delta y_i) \dots \dots \dots (4.2.23)$$

El primer término se hace cero, debido a que la composición de la fase líquida no interviene en el cálculo de la fugacidad de la fase vapor y viceversa, en la siguiente expresión el término despreciable es el segundo:

$$\delta F_{nc+1} / \delta y_i = (\delta f_i^V / \delta x_i) - (\delta f_i^L / \delta y_i) \dots\dots\dots(4.2.24)$$

Estas derivadas se evalúan numéricamente, con el procedimiento descrito en el Apéndice IV.

### ECUACIÓN DE SATURACIÓN PARA LA FASE LÍQUIDA.

Las ecuaciones empleadas en la resolución acoplada de las ecuaciones de este problema, también pueden manipularse para manejar menos parámetros:

$$f_i^V = f_i^L \dots\dots\dots(4.2.25)$$

$$\sum y_i = 1 \dots\dots\dots(4.2.26)$$

Se pueden reducir a  $n_c$  ecuaciones en  $n_c$  incógnitas, por ejemplo,  $P_b, y_2, y_3, \dots, y_{nc}$ , expresando (4.2.26) de la siguiente manera:

$$y_1 = 1 - \sum y_i \dots\dots\dots(4.2.27) \quad ; \quad "i" = 2,3,4, \dots, n_c$$

y se emplea en el cálculo de (4.2.25).

De la misma expresión, se establecen  $n_c$  funciones de residuos:

$$F_i = f_i^V - f_i^L = 0 \dots\dots\dots(4.2.28) \quad "i" = 1,2,3, \dots, n_c$$

donde  $F_i = f_i(P_b, y_2, y_3, y_4, \dots, y_{nc})$  y el sistema iterativo es planteado de la siguiente manera:

$$-F_i^{r+1} = \frac{\partial F_i}{\partial P_b} \delta P_b^{r+1} - \sum_{j=2}^{n_c} \left( \frac{\partial F_i}{\partial y_j} \right)^r \delta y_j^{r+1} \dots\dots\dots(4.2.29)$$

La expresión anterior representa un sistema de ecuaciones lineales que puede ser resuelto con métodos adecuados, ya que no presenta valores nulos dentro de la matriz, cuya forma puede ser vista en el Apéndice IV, y las parciales se obtienen de la forma ya mencionada.

### ECUACIÓN DE SATURACIÓN PARA LA FASE VAPOR.

Los pasos a seguir son en todo idénticos al apartado anterior, sólo que tomando en cuenta ahora las siguientes ecuaciones que definen al problema.

$$f_i^V = f_i^L \quad "i" = 1, 2, 3, \dots, n_c \dots \dots \dots (4.2.30)$$

$$\sum x_i = 1 \quad "i" = 1, 2, 3, \dots, n_c \dots \dots \dots (4.2.31)$$

Quedando el esquema iterativo en forma semejante al problema anterior y resuelto de igual forma:

$$-F_i^{m+1} = \left( \frac{\partial F_i}{\partial P_i} \right)^v \delta P_i^{m+1} + \sum_{j=1}^{n_c} \left( \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \right)^v \delta x_j^{m+1} \dots \dots \dots (4.2.32)$$

La expresión anterior también define un sistema lineal de ecuaciones que es resuelto iterativamente para los incrementos  $\delta^{m+1}$ .

### 4.3.-RESOLUCIÓN HÍBRIDA. <sup>11,12,13</sup>

Este tipo de resolución consiste en tomar las dos grandes ventajas de los métodos de resolución vistos anteriormente, ya que se ha observado que en la región cercana al punto crítico, el método de aproximaciones sucesivas falla en la convergencia siendo necesario aprovechar la rapidez de convergencia del método matricial de Newton y la falta de sensibilidad del método de aproximaciones sucesivas a los valores de aproximación inicial.

Rodríguez de la Garza y Nghiem et al., sugieren que en este caso, se empiece la resolución del problema con el método de aproximaciones sucesivas y, si han transcurrido cierto número de iteraciones sin alcanzarse la convergencia deseada, entonces, se hace la sustitución del último conjunto de soluciones obtenidas por el método de aproximaciones sucesivas, que bien ó mal constituyen una aproximación más real que la que el usuario podría proporcionar aleatoriamente, por la aproximación inicial para el método matricial, el cual se ha mostrado que converge en un número muy reducido de iteraciones, siendo aplicable para los tres problemas revisados en los apartados anteriores.

### 4.4.-PROCESOS DE AJUSTE (TUNING), <sup>23</sup>

La experiencia nos ha dicho en innumerables ocasiones, que las predicciones hechas por las ecuaciones de estado no son lo suficientemente precisas para algunas aplicaciones sumamente importantes dentro de la Ingeniería Petrolera, tales como el diseño de plantas de separación de hidrocarburos, plantas de proceso de crudo y estudios de simulación composicional de yacimientos. En algunos casos, se cuenta con información



experimental suficiente de un sistema dado, pero en la práctica, no se tiene suficiente información P-V-T, por lo que es necesario aprovechar al máximo la información con que se cuenta y , auxiliándose con modelos termodinámicos, tratar de suplir aquella información experimental no disponible, de ahí la importancia de tener caracterizado al fluido producido desde el inicio de la vida productiva del yacimiento, ya que será en función de las propiedades mostradas al inicio que se desarrollarán las estrategias necesarias para la explotación y producción del campo que lo contiene.

A menos que se cambie de modelo termodinámico, la única manera de mejorar la coincidencia de los valores experimentales y los valores predichos, es mediante el ajuste de parámetros que intervienen en la ecuación de estado, ajuste que es generalmente conocido como "tuning".

En el ajuste de las ecuaciones de estado han surgido diferentes enfoques:

A) Se mantienen los valores teóricos de la ecuación de estado( parámetro de atracción y covolumen en el punto crítico) y el ajuste es llevado a cabo sobre las propiedades de la fracción pesada.

B) La caracterización de la fracción pesada se lleva a cabo mediante correlaciones empíricas para determinar sus propiedades críticas y factor acéntrico y el ajuste se lleva a cabo mediante la modificación de los parámetros  $\Omega$  de la ecuación de estado para la fracción pesada y el metano, así como sobre el coeficiente de interacción binario entre la fracción pesada y el metano.

C) Se toman los valores de los coeficientes de interacción binario y mediante un proceso de ensaye y error, se obtiene un conjunto que ajuste plenamente los valores de la presión de saturación.

Este último punto tiene gran importancia, ya que, como muchos autores lo han expresado, la ecuación de estado ajustada debe ser capaz de predecir, además de la presión de saturación, experimentos a condiciones diferentes de aquellas que se hayan usado para ajustarla.

Algo que debe quedar claro es que no siempre será necesario emplear el "tuning" ya que pudiera darse el caso de que las predicciones tuvieran la precisión necesaria para ser utilizada sin ninguna modificación en cualquiera de los estudios anteriormente mencionados, debido a que, si bien el "tuning" mejora las predicciones cuando es necesario, puede originar mayores errores en las predicciones que si se tuviera información errónea.

Además, algunos autores han estudiado el problema de qué variables adicionales es necesario ajustar para representar adecuadamente valores experimentales, y han alertado acerca de la utilización de parámetros determinados dentro de un rango limitado de presión y temperatura pueden conducir a resultados altamente imprecisos cuando se consideran a presiones y temperaturas diferentes.

Pedersen, Fredeslund y Thomassen han considerado el peso molecular contra el punto de saturación como un parámetro susceptible de ser utilizado como variable de ajuste en sistemas de gas y condensado, debido a que, según los estudios realizados por ellos, la incertidumbre experimental para esta propiedad se encuentra entre 5 y 10%, quedando justificada su propuesta.

Otros autores han defendido el enfoque de la modificación de las constantes críticas de las ecuaciones de estado para las fracciones  $C_1$  y  $C_2$ , obteniendo resultados de gran precisión en sistemas de gas y condensado que son aquellos que más desviaciones muestran de las predicciones, pero la aproximación del ajuste de las propiedades experimentales mediante coeficientes de interacción binarios ha tenido siempre una gran aceptación, teniéndose bases de datos que albergan a estos valores para gran cantidad de sistemas, tanto naturales como artificiales.

El "tuning" requiere de un análisis de regresión, siendo el enfoque de mínimos cuadrados el que más aceptación tiene, pero algunos autores han propuesto esquemas de minimización más complejos y que de alguna manera son superiores a aquel, pero la simplicidad de sus ecuaciones y su aceptable rango de precisión lo hacen el más utilizado.

Algunos autores han observado que al modificar las constantes críticas de las ecuaciones de estado, ya no se están utilizando las ecuaciones de estado originales, sino otras ecuaciones de estado que cumplen con diferentes constantes críticas el criterio de equilibrio de van der Waals, por lo que han propuesto técnicas iterativas ó analíticas para que, mediante los coeficientes de interacción binarios, se ajuste exactamente las presiones de saturación, pero que aún así requieren de un tratamiento especial de variables para reproducir valores experimentales a diferentes condiciones.

A continuación presentaremos dos metodologías que sirven para ajustar una ecuación de estado, la primera será mediante los valores de los coeficientes de interacción binarios y la segunda por medio de la modificación de las constantes críticas.

### MÉTODO DE SLOT-PETERSEN. 2ª

Slot-Pedersen propone una metodología basada en la suposición de la existencia de una relación lineal entre el coeficiente de interacción binario y la n-ésima potencia del peso molecular de cada componente  $M_{w,j}$ . Matemáticamente, las hipótesis anteriores se combinan en las siguientes ecuaciones:

$$k_{ij} = a_i * MW_j^n + b_i \dots \dots \dots (4.4.1)$$

donde :

$$a_i = k_{i,r} / (MW_{i,r}^n - MW_i^n) \dots \dots \dots (4.4.2)$$

y

$$b_i = -MW_i^n * a_i \dots \dots \dots (4.4.3)$$

La ecuación anterior representa un comportamiento lineal de  $M_{w,j}^n$  contra  $k_{ij}$ . Cuando n toma el valor de 0, la ecuación para determinar los coeficientes de interacción se convierte en:

$$k_{ij} = k_{i,r} * \ln( MW_j / MW_i ) / \ln( MW_{i,r} / MW_i ) \dots \dots \dots (4.4.4)$$

El método de Slot-Pedersen puede resumirse en los siguientes pasos:

- 1) Escoger el valor de la potencia "n".
- 2) Elegir el número de coeficientes de interacción binarios diferentes de 0.
- 3) Elegir el valor de las relaciones  $R_{ci}$  que serán definidas a continuación.
- 4) Estimar el valor numérico del coeficiente de interacción binario entre el metano y la fracción pesada ( $k_{i,r}$ ).
- 5) Calcular los valores de las constantes  $a_i$  y  $b_i$  para la ecuación propuesta.
- 6) Calcular los coeficientes restantes mediante la función elegida.
- 7) Predecir la presión de saturación mediante la ecuación de estado
- 8) Verificar que la presión de saturación predicha se ajuste a la presión de saturación actual, si se presenta un ajuste razonable puede continuarse con el paso siguiente, si no es así, se deberá regresar al paso 4 y estimar un nuevo valor para el coeficiente de la fracción pesada y el metano, lo que puede lograrse mediante un proceso de ensayo y error, el cual hará que el proceso converja rápidamente a la presión que está siendo ajustada con la precisión requerida.

9) Simular el experimento de expansión para los que se tenga disponibilidad de datos de laboratorio (expansión a composición constante, liberación diferencial, agotamiento a volumen constante)

10) Verificar el ajuste entre los datos de laboratorio y la predicción de la ecuación de estado. Si existe una coincidencia razonable, el proceso estará terminado, si no, es necesario recomenzar todo el proceso, eligiendo una nueva relación para los coeficientes.

La ventaja de este método es la capacidad de asignar coeficientes de interacción binarios entre un número extensivo de componentes de manera sistemática y consistente variando unos pocos parámetros:

- A) El valor de la potencia "n"
- B) El número de coeficientes diferentes de cero
- C) El valor de las constantes  $R_{ci}$

Las constantes  $R_{ci}$  no son más que los factores de corrección requeridos por la suposición anteriormente mencionada de la existencia de proporcionalidad entre los coeficientes de interacción binarios.

#### MÉTODO DE DA SILVA Y RODRÍGUEZ. <sup>24</sup>

Esta técnica se basa en dos pasos generales:

1) Obtención del coeficiente de interacción binario que ajuste exactamente a la presión de saturación, el cual es tomado como la incógnita en vez de la presión de saturación en las ecuaciones de saturación de las fases líquida y gaseosa, manteniéndose los valores teóricos de las constantes críticas incluso para la fracción pesada, estimándose las propiedades de la misma de correlaciones disponibles,

2) Desarrollar una regresión no lineal por mínimos cuadrados de los parámetros  $\Omega_{a, C1}$ ,  $\Omega_{b, C1}$ ,  $\Omega_{a, C+}$ ,  $\Omega_{b, C+}$ , usando valores experimentales en la región de una fase, por ejemplo, el factor de compresibilidad del fluido y minimizando la siguiente función:

$$f(x) = \sum_{m=1}^{m_{max}} r_m^2 \dots \dots \dots (4.4.5)$$

donde  $x$  es el vector de parámetros de regresión de la ecuación de estado:

$$x = (x_1, x_2, x_3, x_4)^T \dots \dots \dots (4.4.6)$$

donde  $x_1 = \Omega_{a, C1}$ ,  $x_2 = \Omega_{b, C1}$ ,  $x_3 = \Omega_{a, C+}$ ,  $x_4 = \Omega_{b, C+}$  y  $r_m$  está definida por:

$$r_m = \frac{e_m(x) - e_m^*}{e_m^*} \dots \dots \dots (4.4.7)$$

donde  $e_m(x)$  son los valores de la propiedad a ser ajustada calculada a través de la ecuación de estado y  $e_m^*$  es la propiedad experimentalmente determinada, cuyo número de datos está representada en la sumatoria.

Para que la función sea realmente un mínimo, debe cumplir con el criterio de la primera derivada nula, lo cual define un sistema de cuatro ecuaciones no lineales en cuatro incógnitas, representadas por el vector  $x$ , que puede ser resuelto por métodos adecuados para ello, ya que los sistemas resultantes de la aplicaciones de la regresión con mínimos cuadrados frecuentemente se encuentran mal condicionadas, por lo que los autores sugieren el método de Greenstad para su resolución.

A fin de no perder tiempo de análisis sumamente valiosa, es necesario verificar la consistencia de los datos experimentales antes de proceder a la predicción del comportamiento del sistema y al ajuste de la ecuación de estado.

La comprobación de los datos experimentales se puede hacer por medio de diferentes técnicas:

A) Análisis del comportamiento semilogaritmico de la composición del gas producido en la celda P-v-T contra la presión de cada etapa de agotamiento, si los datos presentan una tendencia suave, se considera que son correctos, de lo contrario, se sabe que existieron errores en el proceso experimental.

B) Esta comprobación se aplica especialmente a yacimientos de gas y condensado y consiste en la comparación del factor de compresibilidad para las dos fases reportado por el laboratorio y el obtenido por medio de la ecuación de los gases reales, no debiéndose obtener diferencias mayores a una milésima. Esta comprobación no constituye una prueba definitiva de la consistencia de los datos experimentales.

C) El tercer método consiste en la comparación de la composición de la fase líquida en la última etapa de agotamiento de presión con la composición remanente de líquido mediante un balance de materia, considerándose los datos experimentales como correctos si la diferencia entre ambas composiciones no excede al 1%.

D) El cuarto método consiste en el análisis de la gráfica semilogaritmica de la composición de la fase líquida contra la presión en cada etapa de agotamiento,

aceptándose como correctos si siguen una tendencia suave y definida, de forma semejante que el primer método.

E)El quinto método es el más importante y sensible, consistente en la grafica semilogarítmico de las constantes de equilibrio  $K_i$  de cada etapa en la escala logarítmico contra las presiones de cada etapa de agotamiento, presentándose de nuevo tendencias suaves y siendo paralelas entre sí. Si se observa lo contrario, significa que hubo errores en el procedimiento experimental.

F)El último método consiste en graficar en escalas semilogarítmicas las constantes de equilibrio contra las temperaturas de ebullición de cada componente de la mezcla de hidrocarburos, si los datos son correctos, las tendencias serán cercanas a líneas rectas en cada etapa de agotamiento.

La comprobación de la consistencia de los datos experimentales no termina en su detección, sino que es necesario corregirlas en la medida de lo posible a fin de disminuir en lo posible las inconsistencias derivadas de trabajar con dichas información errónea, para este fin, existen dos tipos de corrección, uno manual y otro semiautomático, mismos que serán utilizados en el capítulo siguiente.

## 5.- PROBLEMA DE APLICACIÓN 6

En los capítulos anteriores se han revisado en una forma breve, las bases termodinámicas donde descansa el comportamiento de fases, desde los conceptos generales de entropía, entalpía y energía interna, pasando por ideas básicas del estudio del comportamiento de fases como son las definiciones básicas de diagrama de fases, punto crítico, curvas de calidad, ecuaciones de estado, etc., los parámetros necesarios para el uso de dichas ecuaciones de estado, algunos métodos de caracterización de la fracción pesada y el porqué de este proceso, las ecuaciones cúbicas de estado más utilizadas dentro de la Industria Petrolera y su utilización en mezclas y finalmente, las ecuaciones que gobiernan los procesos básicos del equilibrio de fases, así como los procesos de ajuste que pueden llevarse a cabo para una mejor descripción del sistema considerado.

Como ya ha podido observarse, existe una amplia gama de métodos para resolver casi cualquier problema de comportamiento de fases, pero es en este punto donde surge la pregunta ¿ De qué manera se deben aplicar las diferentes herramientas para un problema en específico?, pregunta que era resuelta en base a la experiencia de las personas dedicadas a este campo de la Ingeniería en particular, surgiendo recientemente la tendencia a tratar de generar una metodología generalizada, la cual puede ser resumida en los siguientes pasos:

- 1) Verificación de la información experimental con que se cuente (agotamiento diferencial  
a volumen constante, expansión a composición constante, pruebas de separadores, etc.)
- 2) Caracterizar adecuadamente a la fracción  $C_1$  y reagruparla en pseudocomponentes finales
- 3) Usar una ecuación de estado para predecir el comportamiento de fases y proceder a realizar el proceso de tuning mediante alguno de los dos esquemas principales (regresión no lineal sobre las constantes de la ecuación de estado y el coeficientes de interacción binario entre el  $C_1$  y el  $C_2$  ó manipulación de coeficientes de interacción binarios  $k_{ij}$  de los componentes hidrocarburos)

De acuerdo con los pasos anteriores, se trató a una corriente de hidrocarburos con la composición mostrada en la tabla 5.1, y los resultados se muestran en los apartados del presente capítulo:

COMPONENTE	FRACCIÓN MOLAR
N <sub>2</sub>	0.0164
CO <sub>2</sub>	0.0274
H <sub>2</sub> S	0.0014
C <sub>1</sub>	0.6938
C <sub>2</sub>	0.0752
C <sub>3</sub>	0.0374
i-C <sub>4</sub>	0.0086
n-C <sub>4</sub>	0.0165
i-C <sub>5</sub>	0.0075
n-C <sub>5</sub>	0.0083
C <sub>6</sub>	0.01
C <sub>7+</sub>	0.0975
TOTAL=	1

**TABLA 5.1.- COMPOSICION UTILIZADA EN EL ESTUDIO**

#### **5.1.-VERIFICACION DE LA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL \***

De la inspección de la composición, se concluye que se trata de una mezcla perteneciente a un yacimiento de gas y condensado, punto que se ve confirmado por el análisis PVT a que fué sometida al detectarse un punto de rocío.

Se ha aceptado que para obtener una predicción confiable del comportamiento de agotamiento de este tipo de yacimientos es necesario llevar a cabo una prueba de agotamiento a volumen constante, la cual simula el depresionamiento del yacimiento basándose en que la fase líquida que aparece durante el proceso permanece inmóvil en el yacimiento.

La predicción de este comportamiento es de gran necesidad en la planeación y toma de decisiones en el cálculo de reservas, evaluar prácticas de separación en superficie y hacer estimaciones económicas de procesos de recuperación secundaria basadas en la inyección de gas ó de productos del separador.



La prueba produce cinco importantes mediciones que pueden ser utilizadas en una amplia variedad de predicciones necesarias en Ingeniería Petrolera:

- 1) Presión de rocío
- 2) Cambios de composición de la fase gaseosa durante el agotamiento de presión
- 3) Factor de compresibilidad a temperatura y presión de yacimiento
- 4) Saturación de líquido, que representa la acumulación de condensado producto de la condensación retrógrada.

El experimento puede ser resumido en los siguientes pasos: <sup>1</sup>

- 1) Colocar una muestra representativa en una celda PVT a la presión de rocío y temperatura del yacimiento y registrar su volumen, el cual será utilizado como volumen de referencia .
- 2) Obtener el factor de compresibilidad del gas a partir de la ecuación de los gases reales con la presión de rocío, la temperatura del yacimiento y el volumen de referencia. Es necesario estimar el número de moles de la masa contenida en la celda PVT, lo cual puede lograrse al realizar el cociente de la masa contenida en la celda entre el peso mol aparente de la mezcla.
- 3) Se reduce la presión en el interior de la celda a un nivel predeterminado, apareciendo durante el proceso una segunda fase (líquido retrógrado). el fluido en la celda es llevado al equilibrio y el volumen total y el volumen de la fase líquida son registrados, reportando este volumen de líquido como un porcentaje de del volumen de referencia
- 4) Se lleva a cabo una extracción de masa de la celda a fin de alcanzar el valor que tenía el volumen antes de llevar a cabo el depresionamiento y el volumen removido es cargado a un equipo analítico a fin de determinar su composición y registrar el valor de dicho volumen a condiciones de celda, así como la cantidad de moles removidos  $n_p$ .
- 5) Determinar el factor de compresibilidad de la fase gaseosa a presión y temperatura de celda mediante la ecuación siguiente:

$$Z_G = 379.4 * P * Vol. ext. / (R * T * Vol. ideal) \dots \dots \dots 5.1.1$$

donde Vol. ideal se obtiene de  $V = R * T * n_p / P$

6) Determinar el factor de compresibilidad de las dos fases, el cual representa al factor total de compresibilidad de la mezcla remanente en la celda, incluyendo gas y líquido retrógrado mediante:

$$Z_T = P \cdot \text{Vol. inicial} / ((n_i - n_p) \cdot R \cdot T) \dots \dots \dots 5.1.2$$

donde  $n_i$  son los moles iniciales en la celda y la diferencia con  $n_p$  representan los moles remanentes en la celda

7) Realizar la estimación del volumen de gas producido referido al volumen de gas inicial

Es necesario repetir los pasos anteriores tantas veces como niveles de presión se tengan contemplados hasta un nivel mínimo de presión y puede ser aplicado a una muestra de aceite volátil, con la única diferencia de que se tendrá líquido en la celda a la presión de burbuja.

En la tabla 5.2 se presenta el proceso de agotamiento a volumen constante para la mezcla considerada.

De acuerdo a la serie de métodos para verificar la información experimental, se utilizó el método propuesto por Mazariegos en su trabajo, el cual consiste en dos pasos principales:

1) Obtener las constantes de equilibrio de cada nivel de presión y graficarlas contra las presiones en escala semilogarítmica; si los datos experimentales son correctos, se observarán curvas suaves y continuas, paralelas entre sí, si se observa lo contrario, significa que existieron errores en el proceso experimental.

Es necesario eliminar las inconsistencias principales tales como constantes de equilibrio negativas, cruzamientos de las curvas y/o saltos muy bruscos, mediante el uso de una segunda gráfica que contenga a las constantes de equilibrio contra las temperaturas de ebullición de cada componente. El comportamiento normal de esta gráfica se aproxima a una línea recta, y en el caso de que se observen saltos, se ajustará una línea recta a los valores de las constantes de equilibrio originales, posteriormente se compararán los valores  $K_i$  originales en forma descendente, de tal manera que el primer valor sea mayor que el segundo, el segundo mayor que el tercero y así sucesivamente, si en esta comparación se observan inconsistencias, entonces el valor de  $K$  es sustituido por el valor correspondiente en la regresión.

<b>PRESION psig COMPONENTE</b>	<b>6605</b>	<b>5700</b>	<b>4800</b>	<b>3900</b>	<b>3000</b>	<b>2100</b>	<b>1200</b>	<b>700</b>
H <sub>2</sub> S	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0015	0.0015
CO <sub>2</sub>	0.0274	0.0280	0.0284	0.0290	0.0294	0.0299	0.0304	0.0306
N <sub>2</sub>	0.0164	0.0175	0.0180	0.0184	0.0186	0.0186	0.0183	0.0177
C <sub>1</sub>	0.6938	0.7210	0.7459	0.7622	0.7720	0.7735	0.7673	0.7544
C <sub>2</sub>	0.0752	0.0757	0.0759	0.0763	0.0772	0.0791	0.0823	0.0854
C <sub>3</sub>	0.0374	0.0371	0.0369	0.0367	0.0370	0.0375	0.0390	0.0401
i-C <sub>4</sub>	0.0086	0.0083	0.0082	0.0081	0.0080	0.0082	0.0085	0.0090
n-C <sub>4</sub>	0.0165	0.0159	0.0156	0.0151	0.0149	0.153	0.0159	0.0166
i-C <sub>5</sub>	0.0075	0.0071	0.0068	0.0065	0.0063	0.0063	0.0065	0.0068
n-C <sub>5</sub>	0.0083	0.0077	0.0072	0.0069	0.0067	0.0067	0.0070	0.0074
C <sub>6</sub>	0.1000	0.0086	0.0076	0.0069	0.0064	0.0063	0.0068	0.0075
C <sub>7+</sub>	0.975	0.0717	0.0481	0.0325	0.0221	0.0172	0.0165	0.0230
<b>MW<sub>C7+</sub></b>	<b>190</b>	<b>160</b>	<b>145</b>	<b>134</b>	<b>125</b>	<b>118</b>	<b>112</b>	<b>109</b>
<b>SG<sub>C7+</sub></b>	<b>0.830</b>	<b>0.809</b>	<b>0.798</b>	<b>0.787</b>	<b>0.779</b>	<b>0.772</b>	<b>0.766</b>	<b>0.762</b>
<b>FACTOR Z</b>								
<b>GAS EN EQ.</b>	<b>1.254</b>	<b>1.111</b>	<b>1.006</b>	<b>0.940</b>	<b>0.904</b>	<b>0.908</b>	<b>0.934</b>	<b>0.958</b>
<b>DOS FASES</b>	<b>1.254</b>	<b>1.148</b>	<b>1.060</b>	<b>0.982</b>	<b>0.920</b>	<b>0.858</b>	<b>0.772</b>	<b>0.666</b>
<b>VOL. DE GAS %</b>	<b>0.000</b>	<b>5.669</b>	<b>13.916</b>	<b>24.494</b>	<b>37.889</b>	<b>53.329</b>	<b>70.191</b>	<b>79.655</b>
<b>VOL. INICIAL</b>								
<b>VOL. DE LÍQUIDO</b>	<b>0.000</b>	<b>18.3</b>	<b>26.3</b>	<b>28.7</b>	<b>28.6</b>	<b>27.8</b>	<b>25.8</b>	<b>24.2</b>

**TABLA 5.2.- PRUEBA DE AGOTAMIENTO A VOLUMEN CONSTANTE DE LA MEZCLA CONSIDERADA**

2) El segundo paso consiste en verificar que la suma de las fracciones molares de la fase gaseosa sea igual a 1 en cada una de las etapas de agotamiento de presión, lo cual se consigue eliminando las inconsistencias secundarias, las cuales pueden ser detectadas en la curva de K contra presión y corregidas en la curva de K contra temperatura de ebullición, debiéndose aumentar ó disminuir los valores de K para que su comportamiento se aproxime al de una línea recta.

Las ecuaciones que se utilizaron en este método se sumaron en el Apéndice V, así como las gráficas de K contra temperatura de ebullición utilizadas.

Al emplear el método anterior, primer paso, se obtuvo la siguiente gráfica de K vs P:

### CONSTANTES DE EQUILIBRIO ORIGINALES DEL PROCESO A VOLUMEN CONSTANTE

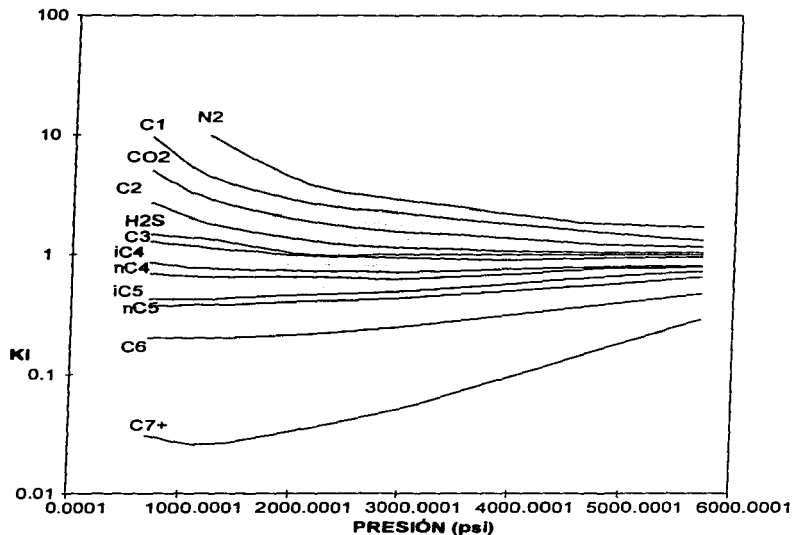


FIG. 5.1.-CONSTANTES DEL PROCESO DE AGOTAMIENTO A VOLUMEN CONSTANTE

Aplicando el segundo paso delineado en el método, se obtuvo una segunda gráfica de constantes de equilibrio contra presión, mostrada en la figura 5.2:

### CONSTANTES DE EQUILIBRIO CORREGIDAS DEL PROCESO A VOLUMEN CONSTANTE

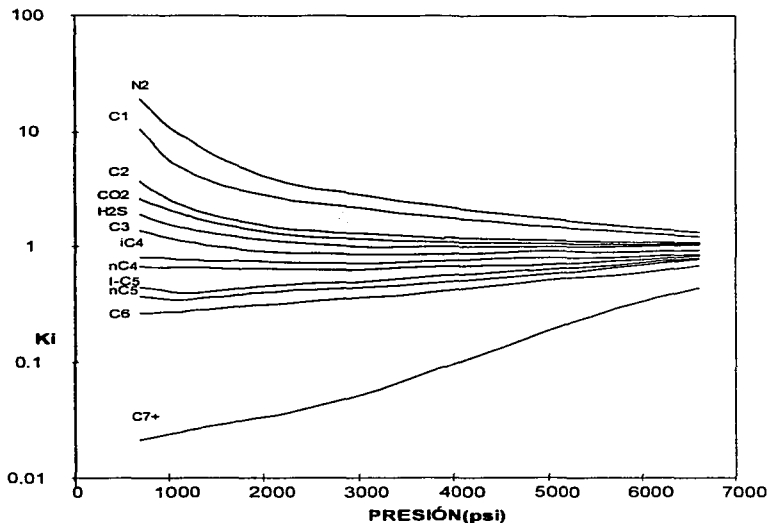


FIG. 5.2.-CONSTANTES DE EQUILIBRIO CORREGIDAS DEL PROCESO DE AGOTAMIENTO A VOLUMEN CONSTANTE

De acuerdo a las modificaciones realizadas sobre las constantes de equilibrio, la composición de la fase gaseosa en las diferentes etapas de agotamiento también sufrieron cambio, debiéndose usar esas composiciones modificadas para compararlas con aquellas obtenidas en la simulación:

<b>PRESION psig</b>	<b>6605</b>	<b>5700</b>	<b>4800</b>	<b>3900</b>	<b>3000</b>	<b>2100</b>	<b>1200</b>	<b>700</b>
<b>COMPONENTE</b>								
H <sub>2</sub> S	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.00144	0.0015	0.00157
CO <sub>2</sub>	0.0274	0.0276	0.0277	0.02791	0.02810	0.0287	0.0300	0.0309
N <sub>2</sub>	0.0164	0.0173	0.0180	0.0184	0.0186	0.0186	0.01823	0.01773
C <sub>1</sub>	0.6938	0.72125	0.7453	0.76163	0.77142	0.7733	0.7667	0.7589
C <sub>2</sub>	0.0752	0.0762	0.0772	0.07756	0.0786	0.0798	0.0829	0.086
C <sub>3</sub>	0.0374	0.0368	0.0367	0.0362	0.03627	0.03705	0.0392	0.04153
i-C <sub>4</sub>	0.0086	0.00831	0.0082	0.0081	0.0080	0.0082	0.0085	0.0088
n-C <sub>4</sub>	0.0165	0.0157	0.0152	0.0151	0.0149	0.1531	0.0159	0.0165
i-C <sub>5</sub>	0.0075	0.00705	0.007	0.0065	0.0063	0.0063	0.0063	0.0070
n-C <sub>5</sub>	0.0083	0.0077	0.0072	0.0069	0.0067	0.0067	0.0067	0.00747
C <sub>6</sub>	0.1000	0.00899	0.0083	0.0078	0.0075	0.0074	0.00757	0.0080
C <sub>7+</sub>	0.975	0.0717	0.0481	0.0325	0.0221	0.0172	0.0165	0.0160
<b>MW<sub>CS</sub></b>	<b>190</b>	<b>160</b>	<b>145</b>	<b>134</b>	<b>125</b>	<b>118</b>	<b>112</b>	<b>109</b>
<b>SG<sub>CS</sub></b>	<b>0.830</b>	<b>0.809</b>	<b>0.798</b>	<b>0.787</b>	<b>0.779</b>	<b>0.772</b>	<b>0.766</b>	<b>0.762</b>
<b>FACTOR Z</b>								
<b>GAS EN EQ.</b>	1.254	1.111	1.006	0.940	0.904	0.908	0.934	0.958
<b>DOS FASES</b>	1.254	1.148	1.060	0.982	0.920	0.858	0.772	0.666
<b>VOL. DE GAS %</b>	0.000	5.669	13.916	24.494	37.889	53.329	70.191	79.655
<b>VOL INICIAL</b>								
<b>VOL. DE</b>	0.000	18.3	26.3	28.7	28.6	27.8	25.8	24.2
<b>LÍQUIDO</b>								

**TABLA 5.3.- PRUEBA DE AGOTAMIENTO A VOLUMEN CONSTANTE CORREGIDA DE LA MEZCLA CONSIDERADA**

Se observa que el proceso de verificación de la información permite que los volúmenes de gas como de líquido retrógrado permanecen constantes por lo que pueden ser utilizados posteriormente en cualquiera de las metodologías de ajuste.

## **5.2.-CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN C. <sup>6</sup>**

En el grupo de personas interesadas en el comportamiento de fases, se ha llegado a la conclusión de que las predicciones realizadas con ecuaciones de estado se ven mejoradas cuando se realiza un proceso de caracterización de la fracción pesada diferente, específicamente la expansión y reagrupamiento de la misma, al esquema simplista de utilizar correlaciones empíricas para obtener sus propiedades físicas y críticas, por lo que se han desarrollado un gran número de estos métodos, algunos de los cuales fueron ya examinados en el capítulo 2.

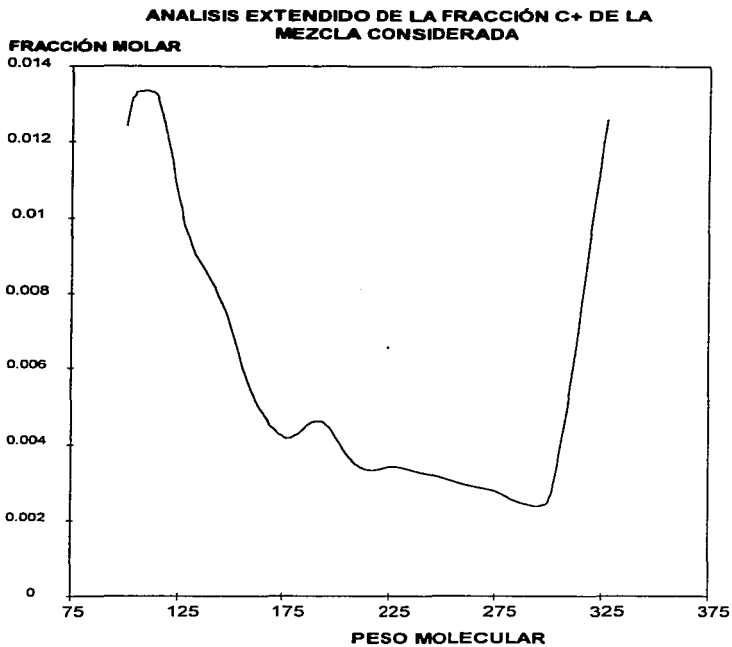
En la mezcla considerada en este estudio, se utilizó el método propuesto por Whitson, basado en una distribución probabilística de la fracción mol contra el peso molecular, de cuyos resultados se muestran a continuación.

### **EXPANSIÓN DE LA FRACCIÓN C.**

Del análisis PVT de la mezcla se obtuvo un análisis extendido parcial de la fracción pesada hasta el componente  $C_{20+}$ . a continuación, se usaron las propiedades generalizadas propuestas por el mismo autor para asignarles pesos moleculares promedio a cada fracción, obteniéndose figura 5.3, donde puede observarse que el comportamiento de la fracción molar pudiera ser confundida con la correspondiente a la de un aceite negro, tal como se vió en el capítulo 2, donde se observa que dichos aceites poseen curtosis izquierda.

De acuerdo con el método de Whitson, es necesario calcular tanto las fracciones molares normalizadas como las variables acumulativas normalizadas de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo 2 para varios valores de mínimo peso molecular " $\eta$ " y comparárlas con los valores descritos en el nomograma mostrado en el Apéndice III, en donde se observó que los datos invariabilmente se ubicaban en la zona inferior, correspondiente a las fracciones pesadas de mezclas de gas y condensado, con lo cual se comprueba nuevamente que se trata de un yacimiento de este tipo mediante otro criterio diferente al del análisis de laboratorio.

Después de varios ensayos, se determinó que los valores adecuados para realizar la expansión de la fracción pesada correspondían a valores de  $\eta=100$  y  $\alpha=0.47$ , donde " $\alpha$ " representa el valor representativo de la distribución probabilística adecuada, mostrándose los resultados correspondientes al ajuste definitivo en la figura 5.4



**FIG. 5.3.- ANÁLISIS EXTENDIDO DE LA FRACCIÓN C<sub>+</sub> DE LA  
MEZCLA CONSIDERADA**



### AJUSTE DEFINITIVO DEL MODELO DE WHITSON PARA LA FRACCIÓN C+

VARIABLE ACUMULATIVA NORMALIZADA

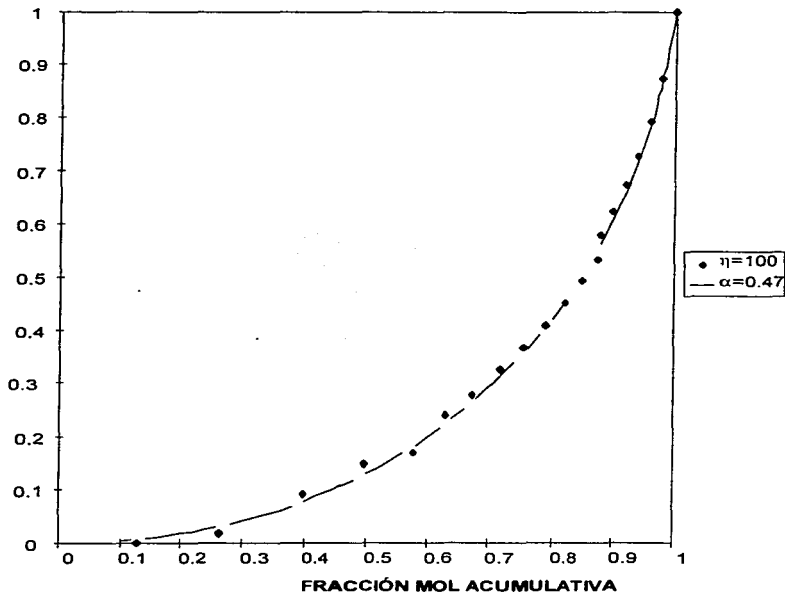


FIG. 5.4.- AJUSTE DEFINITIVO DEL MODELO DE WHITSON PARA LA MEZCLA CONSIDERADA

Se hicieron varias pruebas para expandir la fracción pesada hasta un número mayor que con el que se contaba, empezando con  $C_{50+}$ , pero se observó que la curva de distribución de fracción molar sufría una brusca caída, lo que se interpretó como que el número elegido de fracciones era demasiado grande, reduciéndosele gradualmente el número de términos hasta obtener una curva de tendencia suave donde la fracción molar de la fracción  $C_{30+}$  resultó ser la menor, por lo que se aceptó este número de fracciones y se procedió a obtener las propiedades críticas y físicas de cada fracción de acuerdo con el método.

En la figura 5.5 se muestra la expansión definitiva en forma de una curva de fracción molar contra peso molecular, y en la tabla 5.4, el resultado de la expansión, mostrando las fracciones molares obtenidas, así como las propiedades correspondientes mediante la correlación de Kesler-Lee que es la recomendada para obtenerlas.

### **REAGRUPAMIENTO DE LA FRACCIÓN PESADA**

Siguiendo los lineamientos descritos por Whitson en su método de reagrupamiento de la fracción expandida, se tomó la fracción del apartado anterior y mediante las expresiones mostradas en el capítulo 2, se redujo la expansión en cinco pseudocomponentes por medio de las reglas de mezclado de Lee, resultados que se reproducen en la tabla 5.5.

Se conoce una forma diferentes de reagrupar a la totalidad de la mezcla, descrita por Pedersen, la cual toma como reglas "de dedo", el agrupar también en pseudocomponentes a los componentes definidos de la mezclas, aunque no menciona como se realiza, mostrando el reagrupamiento de la siguiente manera:

- 1) Mantener a las impurezas y al componente  $C_1$  como componentes separados
- 2) Agrupar a los componentes  $C_2$  y  $C_3$  en un pseudocomponente con propiedades promedio basadas en una ponderación realizada con las fracciones molares y los pesos moleculares
- 3) Agrupar a los componentes  $C_4$ ,  $C_5$  y  $C_6$  y proceder de la misma manera que en el inciso anterior para obtener las propiedades necesarias
- 4) Mantener los pseudocomponentes en que se haya reagrupado la fracción pesada

En este estudio no se realizó ningún tipo de reagrupamiento sobre los componentes definidos de la mezcla, pero hacerlo puede significar un gran ahorro de tiempo computacional.

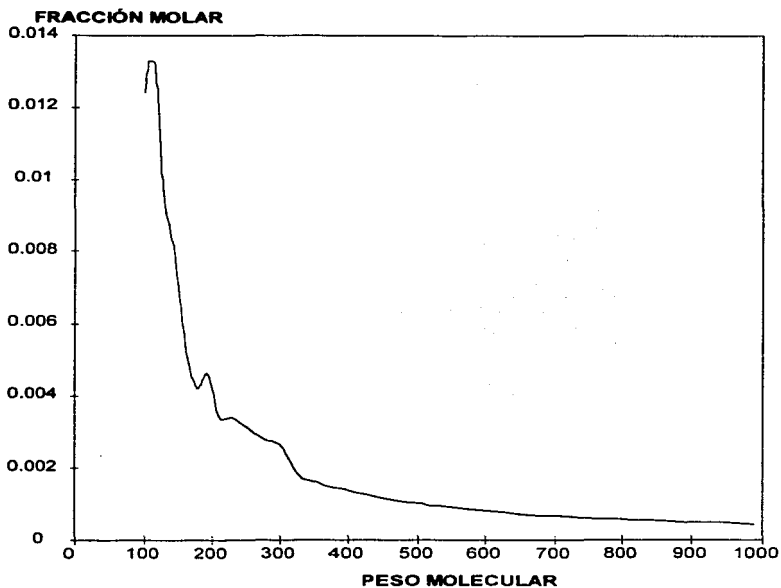
	FRAC. MOLAR	MW	Sg.	Tb (*R)	Tc (*R)	Pc (psi)	$\omega$
C7	0.0124	100.6159	0.722149	664.9437	981.9236	438.9922	0.3205713
C8	0.0133	104.9521	0.727638	680.2224	998.3423	426.1671	0.3352395
C9	0.0132	115.1219	0.739817	714.9526	1035.01	398.754	0.3697442
C10	0.0096	129.7994	0.755923	762.6693	1084.056	364.6323	0.4195544
C11	0.0077	146.086	0.772131	812.7859	1134.124	332.6298	0.4745575
C12	0.0052	162.1079	0.786687	859.6265	1179.758	305.7824	0.5282152
C13	0.0042	176.6624	0.798920	900.3556	1218.636	284.5379	0.576501
C14	0.0046	193.1954	0.811851	944.7843	1260.291	263.3294	0.6307857
C15	0.0034	211.273	0.824989	991.3989	1303.236	243.0323	0.6894438
C16	0.0034	229.8151	0.837539	1037.335	1344.878	224.7659	0.7488621
C17	0.0031	251.0975	0.850958	1087.998	1390.105	206.3878	0.8161566
C18	0.0028	274.6744	0.864775	1141.861	1437.469	188.6474	0.8896287
C19	0.0026	301.1319	0.879166	1199.821	1487.698	171.3783	0.934961
C20	1.783575E-3	327.4364	0.892479	1255.159	1535.019	156.4423	1.006774
C21	1.622047E-3	352.3377	0.904297	1305.682	1577.735	143.9802	1.0070706
C22	1.472567E-3	379.7394	0.916534	1359.409	1622.699	131.8276	1.137001
C23	1.34256E-3	408.5152	0.928628	1413.936	1667.892	120.5351	1.202527
C24	1.192553E-3	446.8929	0.943714	1483.97	1725.351	107.4024	1.28415
C25	1.075963E-3	484.7232	0.957577	1550.336	1779.255	96.22191	1.358932
C26	9.593727E-4	530.4243	0.973188	1627.397	1841.253	84.59969	1.442741
C27	8.335422E-4	591.7969	0.992499	1726.214	1919.934	71.56335	1.545644
C28	7.049295E-4	674.9927	1.016209	1852.901	2019.65	57.46544	1.67047
C29	5.735346E-4	795.8414	1.046694	2024.711	2153.17	42.20264	1.82795
C30+	4.39357E-4	990.3156	1.088579	2277.633	2346.93	26.00142	2.037585

TABLA 5.4.- EXPANSIÓN DEFINITIVA DE LA FRACCIÓN C.

	FRAC. MOLAR	Pc (psia)	Tb *R	Tc *R	MW	$\omega$
F7	0.0562	399.23128203	717.2546411	1036.5770396	116.26415676	0.373598
F8	0.0239	260.53384769	956.82209871	1270.4294769	198.81773179	0.648115
F9	0.010278489	163.5007602	1233.2049952	1515.7770337	317.8321254	0.985442
F10	0.005403989	98.862778742	1595.8804171	1772.3982693	482.0708	1.347250
F11	0.0017178216	44.322225908	2018.8950527	2147.935301	795.989194	1.816943

TABLA 5.5.-REAGRUPAMIENTO DE LA FRACCIÓN C.

**EXPANSIÓN DEFINITIVA DE LA FRACCIÓN PESADA HASTA C30+**



**FIG. 5.5.- EXPANSIÓN DEFINITIVA DE LA FRACCIÓN C.**

### **5.3.- AJUSTE DE LA ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG-ROBINSON A LA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL <sup>6</sup>**

Todo el proceso realizado en las secciones anteriores tienen su culminación en este apartado, en donde se procede a ajustar un modelo matemático a información experimental y así poder realizar las más amplias aplicaciones que requieren de un modelo confiable, tales como simulación numérica composicional de yacimientos ó diseño de instalaciones superficiales tales como separadores gas-aceite y trampas de condensados.

Se utilizó para este trabajo, el método propuesto por Slot-Petersen, en cuyo trabajo se utilizó, para probar la metodología, el proceso a composición constante de un fluido de gas y condensado artificial. El modelo desarrollado se centró en reproducir los resultados publicados por el autor para dicho fluido artificial, y dado que la verificación del proceso a volumen constante de la mezcla caracterizada en los apartados anteriores no se vió alterada, además de contarse con el proceso a composición constante, se decidió a tratar de caracterizar a la mezcla en base a esta información.

Los resultados obtenidos por Slot-Petersen y los del modelo se muestran en la figura 5.3.1, en donde se observa una ligera desviación de los datos obtenidos por el modelo y los datos reales.

Como la composición del fluido artificial era parecida al de la mezcla analizada, se optó por utilizar los mismos valores de los parámetros ajustables del método repitiendo los correspondientes a los componentes  $C_3$  e  $i-C_3$ , los que se muestran en la tabla 5.3.1.

En la tabla 5.3.2 se muestran los valores de  $k_{i,j}$  generados por el modelo para cada componente en la mezcla a la temperatura de 277 °F.

En la figura 5.3.2 se muestran los datos de la expansión a composición constante junto con los resultados del modelo usando los valores de entrada mostrados en la tabla 5.3.1, observándose un cierto grado de desviación cuando el fluido ha entrado en la zona de dos fases, esto es, por debajo de la presión de rocío de la mezcla, ubicada en 6605 psia.

**VALOR DE LA POTENCIA NUMÉRICA = 5**

**COEFICIENTES DIFERENTES DE CERO  $k_{i,j}$ :**

$i = C_1, C_2, C_3, C_4, i-C_4, C_5$

$j = F_7, F_8, F_9, F_{10}, F_{11}$

donde los coeficientes de las impurezas  $CO_2$ ,  $H_2S$  y  $N_2$  fueron obtenidos mediante la correlación de Nishiumi vista en el capítulo 3, por ser la única que proporciona valores de las interacciones entre ellas mismas.

**RELACIONES DE PROPORCIONALIDAD ENTRE EL COEFICIENTE  $k_{i,F}$ .**

$R_{c_i} = 0.8$

**ESTIMACIÓN DEL COEFICIENTE DE INTERACCIÓN BINARIO ENTRE EL HIDROCARBURO MÁS LIGERO Y LA ÚLTIMA FRACCIÓN**

Mediante la correlación de Whitson-Bergman, dada por la siguiente expresión:

$$k_{i,j} = 2.0426875E-3 * \rho - 0.0579$$

donde  $\rho$  es la densidad en  $lb/ft^3$  de la última fracción de la mezcla.

**TABLA 5.3.1.- VALORES USADOS EN LA SIMULACIÓN DEL PROCESO A COMPOSICIÓN CONSTANTE DEL FLUÍDO UTILIZADO POR SLOT-PETERSEN Y DE LA MEZCLA EN ESTUDIO.**

j	i	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	i-C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	i-C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	F <sub>7</sub>	F <sub>8</sub>	F <sub>9</sub>	F <sub>10</sub>	F <sub>11</sub>
N <sub>2</sub>		0	-.01	5E-4	.098	.098	.098	.098	.098	.098	.098	.098	.098	.098	.098	.098	.098
CO <sub>2</sub>			0	0	.09	.091	.091	.098	.098	.091	.091	.091	.091	.091	.091	.091	.091
H <sub>2</sub> S				0	.15	.15	.15	.15	.15	.15	.15	.15	.15	.15	.15	.15	.15
C <sub>1</sub>					0	9E-4	9E-4	9E-4	9E-4	9E-4	9E-4	9E-4	4E-2	8E-2	2E-2	.019	.038
C <sub>2</sub>						0	0	0	0	0	0	0	.002	.005	.006	.011	.18
C <sub>3</sub>							0	0	0	0	0	0	.001	.005	.01	.015	.17
C <sub>4</sub>								0	0	0	0	0	.001	.003	.006	.015	.12
i-C <sub>4</sub>									0	0	0	0	.001	.003	.006	.015	.12
C <sub>5</sub>										0	0	0	0	0	0	0	0
i-C <sub>5</sub>											0	0	0	0	0	0	0
C <sub>6</sub>												0	0	0	0	0	0
F <sub>7</sub>													0	0	0	0	0
F <sub>8</sub>														0	0	0	0
F <sub>9</sub>															0	0	0
F <sub>10</sub>																0	0
F <sub>11</sub>																	0

**TABLA 5.3.2.- COEFICIENTES DE INTERACCIÓN BINARIOS GENERADOS POR EL MODELO PROPUESTO SIGUIENDO EL MÉTODO DE SLOT-PETERSEN.**

PROCESO A COMPOSICIÓN CONSTANTE DEL FLUÍDO USADO  
POR SLOT-PETERSEN

V.R

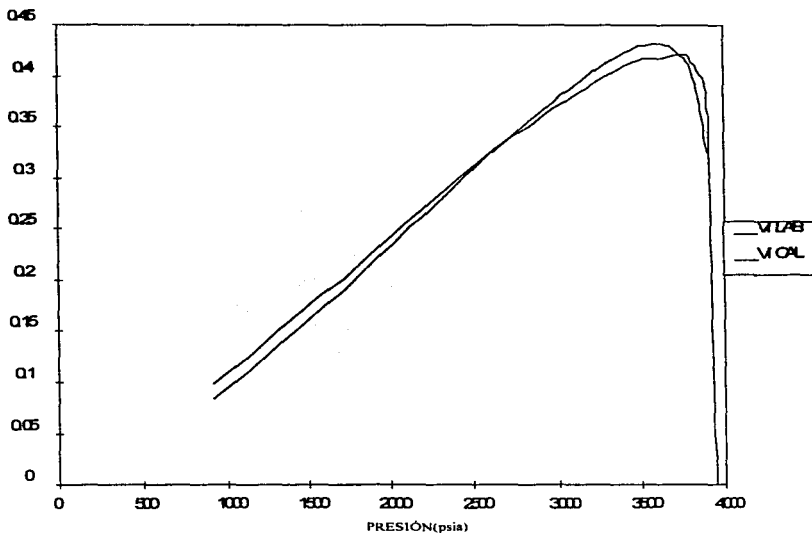


FIG. 5.3.1.- PRUEBA A COMPOSICIÓN CONSTANTE PARA EL FLUÍDO  
UTILIZADO POR SLOT-PETERSEN



PROCESO A COMPOSICIÓN CONSTANTE PARA LA MEZCLA ANALIZADA

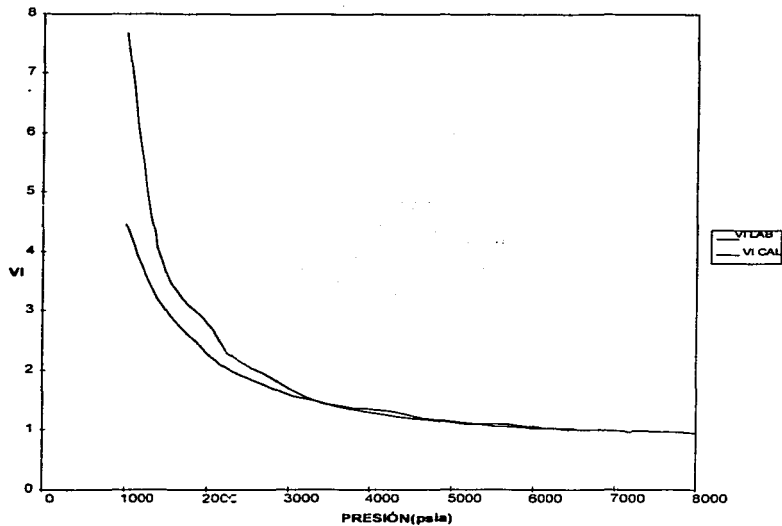


FIG. 5.3.2.- PRUEBA A COMPOSICIÓN CONSTANTE DE LA MEZCLA UTILIZADA

## **CONCLUSIONES**

- 1) Se ha realizado una revisión bibliográfica acerca del tema del comportamiento de fases desde su fundamento teórico hasta los métodos específicos más utilizados en el campo de la Ingeniería Petrolera.
- 2) Se han desarrollado una serie de expresiones útiles para la obtención de propiedades críticas y de la temperatura de ebullición para hidrocarburos normales de  $C_1$  hasta  $C_{10}$ , proporcionando también las correcciones respectivas para los isohidrocarburos y el metano, utilizando la técnica de buscar comportamientos lineales bajo diferentes marcos de referencia.
- 3) Se ha presentado una metodología semiautomática para verificar la consistencia de la información experimental de un análisis PVT, basada en los comportamientos de la constante de equilibrio con respecto a la presión y a la temperatura de ebullición.
- 4) Se observa que el comportamiento de las constantes de equilibrio contra temperatura de ebullición, a presiones bajas, posee una porción que se aparta de la línea recta, por lo que el ajuste tomando la totalidad de los puntos puede no generar valores adecuados para la corrección de los valores experimentales.
- 5) Se han mostrado los pasos a seguir para caracterizar una fracción pesada cuando se cuenta con un análisis extendido parcial, utilizando un método probabilístico, de fácil aplicación y válido para cualquier fracción.
- 6) Se han desarrollado modelos para la resolución del cálculo flash y la presión de saturación y presentado los diagramas de flujo en que éstos están basados, los cuales resultan adecuados cuando se trabaja con mezclas cercanas en sus condiciones al punto crítico.
- 7) Se ha presentado una metodología de ajuste de ecuaciones de estado que no se basa en regresión no lineal, la cual ha dado resultados razonables en la región de una fase.
- 8) La región de dos fases puede no haber sido correctamente adecuada debido a que las derivadas que conforman la matriz jacobiana del cálculo de las ecuaciones de equilibrio se evaluaron en forma numérica.

## RECOMENDACIONES

- 1) Debido a la porción no lineal de la constante de equilibrio con respecto a la temperatura de ebullición, así como al comportamiento algo errático en la gráfica con respecto a la presión, se recomienda que, en vez de usar regresión lineal con mínimos cuadrados para corregir las deficiencias, se utilicen técnicas de suavización basadas en lo que se conoce como "promedio móvil".
- 2) Siempre es necesario verificar la información experimental con que se cuente, ya que, si bien no fue este el caso, algunas veces es necesario variar la composición a la presión de saturación, debiéndose usar esta composición modificada en la simulación y ya no la reportada por el laboratorio.
- 3) Aunque es teóricamente posible extender indefinidamente a la fracción pesada, esto no es deseable, ya que al observar la gráfica de fracción molar contra peso molecular, se observan caídas abruptas cuando el número de componentes es excesivo, en tanto que se observan ascensos intempestivos cuando el número de expansión es pequeño, pudiéndose tomar como regla "de dedo" el que la última fracción molar sea la más pequeña de todas y que la curva sea, en general, de tendencia suave y continua.
- 4) Mediante alguna técnica adecuada, tratar de representar mediante alguna función sencilla, a las curvas del nomograma de Whitson, a fin de facilitar su implementación en un algoritmo automático.
- 5) Probar ajustar el proceso de agotamiento a volumen constante a fin de verificar la eficacia del método de Slot-Petersen, utilizando información corregida previamente.
- 6) Utilizar técnicas que permitan resolver en forma más eficiente las ecuaciones de equilibrio que conforman la matriz jacobiana en la resolución acoplada, tales como el método de Newton-Raphson de valor mínimo.
- 7) Si bien la metodología mostrada para el ajuste de la ecuación de estado puede funcionar con cualquier ecuación, se recomienda la implementación de la ecuación de estado de Schmidt-Wenzel, la cual, a pesar de funcionar con un mayor número de parámetros, tiene la cualidad de tener coeficientes basados en constantes críticas ajustables a cada problema en particular

8) Existe la tendencia de que efectos numéricos en la resolución de cálculos de comportamiento de fases pueden ser minimizados mediante la sustitución del cálculo de las derivadas que conforman el jacobiano en forma numérica, por la obtención de derivadas analíticas obtenidas a partir de las ecuaciones de equilibrio termodinámico y las expresiones para la fugacidad de cada ecuación de estado.

## APÉNDICE I.-

### A) DETERMINACIÓN DE LA ECUACIÓN (1.1.7)

Tomando la forma diferencial de la 1ª Ley de la Termodinámica:

$$dU = dQ + dW$$

La definición de variación del trabajo en un proceso reversible:

$$dW = -PdV$$

y la definición de entropía del sistema:

$$dQ = TdS$$

Se obtiene

$$dH = TdS - PdV$$

Teniendo la definición de la entalpía en forma diferencial:

$$dH = dU + d(PV)$$

d

$$(PV) = PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP \dots \dots \dots (1.1.7)$$

### B) DETERMINACIÓN DE LA ECUACIÓN (1.1.8)

El concepto de la energía libre de Gibbs será explicado posteriormente, limitándose a tomar su definición en forma diferencial:

$$G = H - TS \dots \dots \dots (a)$$

$$dG = dH - (TdS + SdT) \dots \dots \dots (b)$$

Aplicando la regla de la cadena a la función  $G = G(T,P)$  para obtener diferenciales totales:

$$dG = (dG/dT)_P dT + (dG/dP)_T dP \dots \dots \dots (c)$$

Tomando la expresión (7) y combinándola con la expresión obtenida se tiene:

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT \dots \dots \dots (d)$$

$$dG = VdP - SdT \dots \dots \dots (f)$$

Comparando (f) con (b) se desprende que:

$$(dG/dT)_P = -S \dots \dots \dots (f.1)$$

$$(dG/dP)_T = V \dots \dots \dots (f.2)$$

Diferenciando (f.1) y (f.2) con respecto a P a temperatura constante y con respecto a T a presión constante respectivamente se obtiene:

$$\frac{1}{dP} \left[ \left( \frac{dG}{dT} \right)_P \right]_T = - \left( \frac{dS}{dP} \right)_T \dots \dots \dots (f1.1)$$

$$\frac{1}{dT} \left[ \left( \frac{dG}{dP} \right)_T \right]_P = \left( \frac{dV}{dT} \right)_P \dots \dots \dots (f2.1)$$

Como el orden de las diferenciaciones no altera el resultado, los miembros izquierdos de (f1.1) y (f2.1) son idénticos, por lo que se concluye que:

$$-(dS/dP)_T = (dV / dT)_P \dots \dots \dots (1.1.8)$$

### C) RELACIONES DE MAXWELL.-

Las relaciones de Maxwell son manipulaciones matemáticas propuestas para obtener expresiones que permitan encontrar relaciones entre entropía S, presión, volumen y temperatura, además de entender la forma en que éstas se relacionan.

Aparte de la forma mostrada para determinarlas en el apartado b) de este apéndice, existen otros métodos para obtenerlas, destacándose la aplicación del Teorema de Green a las ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ dH &= TdS + VdP \\ dA &= -SdT - PdV \\ dG &= -SdT + VdP \end{aligned}$$

siendo A la energía libre de Helmholtz y G la energía libre de Gibbs.

El Teorema de Green establece que si:

$$dZ = MdX + NdY$$

es una operación exacta, entonces se verifica la siguiente igualdad:

$$(dN/dX)_Y = (dM/dY)_X$$

Las relaciones de Maxwell restantes son, además de (1.1.8):

$$(dT/dV)_S = -(dP/dS)_V$$

$$(dT/dP)_S = (dV/dS)_P$$

$$(dS/dV)_T = (dP/dT)_V$$

La primera y la segunda de las expresiones de Maxwell son de poco valor práctico, debido a que involucran un proceso a entropía constante, lo cual es prácticamente imposible de duplicar, tanto experimentalmente como de calcular. Las ecuaciones restantes son muy útiles en relacionar las funciones H, U, A y G de un sistema con T, P/V del mismo.

#### D) DETERMINACIÓN DE LA EXPRESIÓN (1.3.8):

De la definición de la energía libre de Helmholtz:

$$A = U - TS$$

Aplicando diferenciales:

$$dA = dU - (TdS + SdT)$$

Pero sabiendo que  $dU = TdS - PdV$ ,  $dU - TdS = -PdV$ , por lo que:

$$dA = -PdV - SdT \dots \dots \dots (1.3.8)$$

**E) OBTENCIÓN DE LAS EXPRESIONES QUE DEFINEN A LA FUGACIDAD Y AL COEFICIENTE DE FUGACIDAD.**

**E.1).-Partiendo de:**

$$d[\ln(f)] = \frac{V}{RT} dP$$

ya restando  $d[\ln(P)] = \frac{1}{P} dP$  se obtiene:

$$d(\ln f) - d(\ln P) = \frac{V}{RT} dP - \frac{1}{P} dP$$

$$d(\ln f - \ln P) = \frac{V}{RT} dP - \frac{1}{P} dP$$

$$d\left(\ln \frac{f}{P}\right) = \frac{V}{RT} dP - \frac{1}{P} dP$$

e integrando entre  $f_p$  y  $f_{p=0}$ :

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right)_p - \ln\left(\frac{f}{P}\right)_{p=0} = \int_0^p \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP$$

ya sabiendo que  $f/P=1$  y el  $\ln(1)=0$  se obtiene la expresión definitiva:

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right)_p = \int_0^p \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP$$

**E.2).-Sabiendo que  $VdP = d(PV) - PdV$  y que  $d(\ln V) = (1/V)dV$ :**

$$d(\ln f) = (d(PV) - PdV) / RT$$

$$d(\ln f) + d(\ln V) = (d(PV) - PdV) / RT + (1/V)dV$$

Sumando y restando a lo anterior  $d(\ln P)$  e integrando lo anterior:

$$d(\ln f) - d(\ln P) + d(V) + d(\ln P) = \frac{d(PV)}{RT} + \left[\frac{1}{V} - \frac{P}{RT}\right] dV + d(\ln P)$$

$$d(\ln f - \ln P) + d(P+V) = \frac{d(PV)}{RT} + \left[\frac{1}{V} - \frac{P}{RT}\right] dV$$

$$\int d\left(\ln \frac{f}{P}\right) + d(P+V) = \frac{d(PV)}{RT} + \left[\frac{1}{V} - \frac{P}{RT}\right] dV$$

$$d\left(\ln \frac{f}{P}\right) + d(P+V) = \frac{d(PV)}{RT} - \left[\frac{1}{V} - \frac{P}{RT}\right] dV$$



Llevando a cabo la integración:

$$\int_{V_0}^V d(\ln f) + \int_{\text{líquido}}^{\text{gas}} d(PV) = \int_{\text{líquido}}^{\text{gas}} \frac{d(PV)}{RT} + \int \left( \frac{1}{V} - \frac{P}{RT} \right) dV$$

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) - \ln\left(\frac{P}{P}\right) + \ln(ZRT) - \ln(RT) = \int_{Z=1}^Z dZ + \int \left( \frac{1}{V} - \frac{P}{RT} \right) dV$$

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) + \ln Z = Z - 1 + \int \left( \frac{1}{V} - \frac{P}{RT} \right) dV$$

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = Z - 1 - \ln Z + \int \left( \frac{1}{V} - \frac{P}{RT} \right) dV$$

**Ejemplo de ecuaciones de estado discontinuas con isocóras rectas.**

A fin de ilustrar este ejemplo, se usará la conocida expresión de van der Waals:

$$(P + a / V^2) (V - b) = RT$$

Sabemos por la identidad  $(\delta S / \delta V)_T = R / (V - b)$  y la condición inicial se plantea por medio de:

$$\phi(P) = (-a / P)^{0.5} \text{ para } V > b$$

Es claro que en este caso, las curvas características pueden cruzarse entre sí como lo muestra la figura mostrada a continuación:

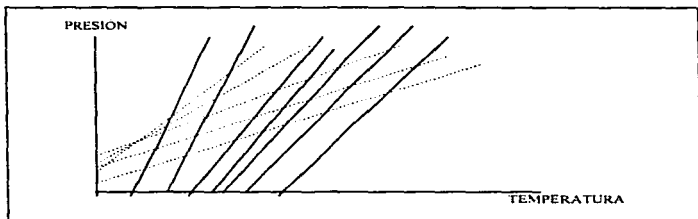


FIG.1.1 CURVA DE EQUILIBRIO DE AMBAS FASES

Para encontrar la solución permisible que prevenga dicho cruce, se aplica el procedimiento detallado anteriormente, encontrándose que:

$$g(s) = b(s) + R - R \ln(R/s)$$

donde su derivada es:

$$v(s) = b + R/s$$

en cuyo caso, la ecuación (1.6.12d) se convierte en:

$$(-a/P_0)^{0.5} = b + RT/(P - P_0)$$

La ecuación es cúbica en  $P_0$  y cuando sus soluciones son introducidas en (1.6.12c), y tomando en cuenta la derivada  $v(s)$ , la solución permisible resulta en:

$$V = b + RT/(P - P_0)$$

siendo fácil verificar que, en este caso, la función  $P_0$  es igual a  $-a/V^2$ , en este caso, la solución era *a priori* conocida, pero el procedimiento es general y puede ser usado para desarrollar nuevas ecuaciones de estado al modificar la condición inicial y  $(\delta S / \delta V)_T$ .

#### **Ejemplo de ecuaciones de estado discontinuas en general.**

Los cálculos para este tipo de ecuaciones pueden ser muy complicados, pero para demostrar el procedimiento se usará una ecuación muy simple que presenta la siguiente forma:

$$\left[ P + \frac{a(1 + kT^n)}{V^2} \right] (V - b) = RT$$

donde  $k$  y  $n$  son constantes. Esta ecuación es similar a la de van der Waals, excepto por la dependencia de  $1/V^2$ , lo cual es típico en varias ecuaciones publicadas. Esta ecuación es considerada como solución permisible por medio de:

$$(\delta S / \delta V)_T = R / (V - b) - aknT^{n-1} / V^2$$

y la condición inicial está dada por  $\phi(P) = (-a/p)^{0.5}$  para  $V > b$ . La curva característica para esta ecuación está dada por:

$$P = -a(1 + kT^n) / V^2 + RT / (V - b)$$

y al sustituir los términos  $(\alpha, x)$ ,  $(T_1, P_1)$ ,  $V$  y  $b$ , se obtiene:

$$P = (T_1, T_1, P_1, x) = (P_1 - x(1 + kT_1^n)) T / T_1 + x(1 + kT^n)$$

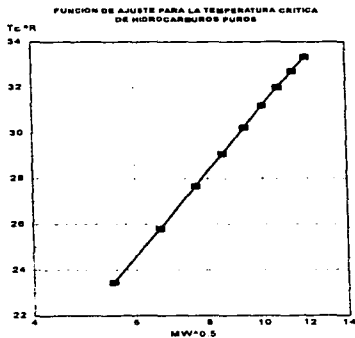
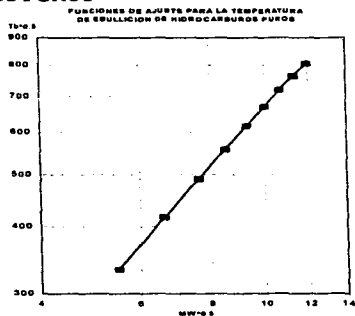
el siguiente caso es resolver para la función  $w(T, T_1, P_1, x)$  de (1.6.13), que para el presente caso se convierte en:

$$\frac{[P_1 - x(1 + kT_1^n)]T}{T_1} + xkT^{n-1} = \frac{R}{w-h} - \frac{akT^{n-1}}{w^2}$$

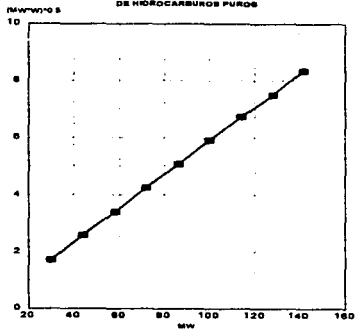
cuando se resuelve la expresión anterior para  $w$ , introducida en (1.6.15) y utilizada junto con  $s_{11}$ , que desemboca en (1.6.16), se obtiene la solución permisible, que para el caso anterior, debe ser replanteada a fin de recuperar la forma de la expresión como función de la temperatura y la presión.

## APÉNDICE II

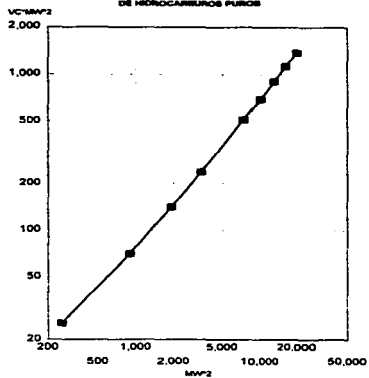
### A) FUNCIONES DE AJUSTE PARA LAS CORRELACIONES DE PROPIEDADES DE HIDROCARBUROS PUROS

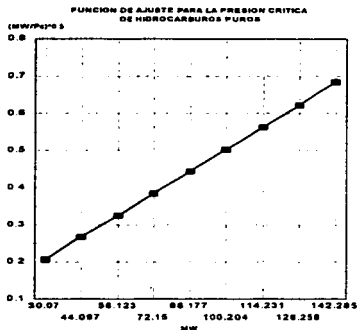


FUNCIÓN DE AJUSTE PARA EL FACTOR ACENTRICO  
DE HIDROCARBUROS PUROS



FUNCIÓN DE AJUSTE PARA EL VOLUMEN CRITICO  
DE HIDROCARBUROS PUROS





**B) CORRECCIONES PARA LOS COMPONENTES C<sub>1</sub>, I-C<sub>4</sub>, I-C<sub>5</sub>, Y DEMÁS REQUERIDAS PARA LOS CORRELACIONES PARA PROPIEDADES DE HIDROCARBUROS PUROS**

**1) Correcciones para presión crítica**

$$P_{c_{C_1}} = P_c - 73.6061$$

$$P_{c_{I-C_4}} = P_c - 21.1664$$

$$P_{c_{I-C_5}} = P_c + 1.1622415$$

**2) Correcciones para temperatura crítica**

$$T_{c_{C_1}} = T_c - 33.5097$$

$$T_{c_{I-C_4}} = T_c - 30.56937$$

$$T_{c_{I-C_5}} = T_c - 14.448843$$

**3) Correcciones para factor acéntrico**

$$\omega_{C_1} = \omega_c - 5.307014E-2$$

$$\omega_{C_{I-C_4}} = \omega_c - 0.01481286$$

$$\omega_{C_{I-C_5}} = \omega_c + .00240507$$

4) Correcciones para temperatura de ebullición

$$T_{b_{C1}} = T_b - 22.794865354$$

$$T_{b_{i-C4}} = T_b - 20.296$$

$$T_{b_{i-C5}} = T_b - 13.174304$$

5) Correcciones para volumen crítico

$$V_{c_{i-C4}} = V_c - 0.002750433$$

$$V_{c_{i-C5}} = V_c - 0.0021217572$$

$$V_{c_{i-C5}} = V_c - 0.001721752$$

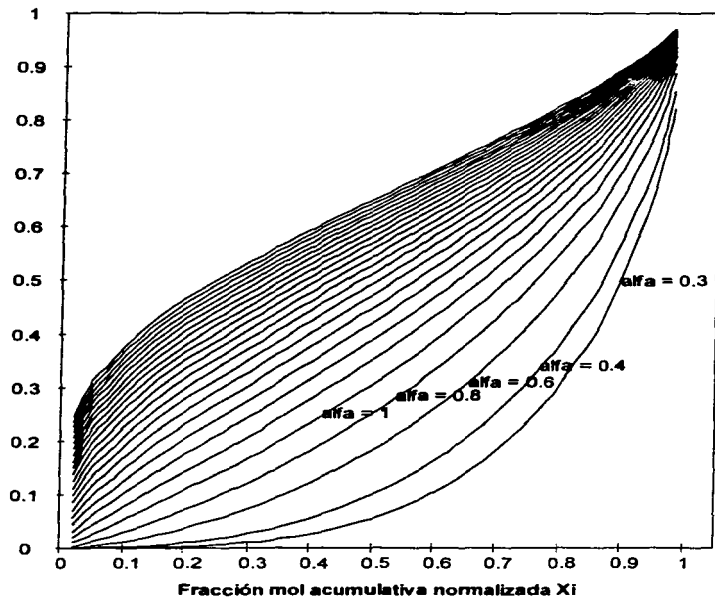
C) Propiedades físicas generalizadas para componentes de número simple de carbonos según Whitson

No.de carbonos	Tb °R	$\gamma$	MW	Tc °R	Pc psia	$\omega$
6	607	0.69	84	923	483	0.25
7	658	0.727	96	985	453	0.28
8	702	0.749	107	1036	419	0.312
9	748	0.768	121	1085	383	0.348
10	791	0.782	134	1128	351	0.385
11	829	0.793	147	1166	325	0.419
12	867	0.804	161	1203	302	0.454
13	901	0.815	175	1236	286	0.484
14	936	0.826	190	1270	270	0.516
15	971	0.836	206	1304	255	0.550
16	1002	0.843	222	1332	241	0.582
17	1032	0.851	237	1360	230	0.613
18	1055	0.856	251	1380	222	0.638
19	1077	0.861	263	1400	214	0.662
20	1101	0.866	275	1421	207	0.69
21	1124	0.871	291	1442	200	0.717
22	1146	0.876	300	1461	193	0.743
23	1167	0.881	312	1480	188	0.768
24	1187	0.885	324	1497	182	0.793
25	1207	0.888	337	1515	177	0.819
26	1226	0.892	349	1531	173	0.844
27	1244	0.896	360	1547	169	0.868
28	1262	0.899	372	1562	165	0.894
29	1277	0.902	382	1574	161	0.915
30	1294	0.905	394	1589	158	0.941
31	1310	0.909	404	1603	143	0.897

32	1326	0.912	415	1616	138	0.909
33	1341	0.915	426	1629	134	0.921
34	1355	0.917	437	1640	130	0.932
35	1368	0.92	445	1651	127	0.942
36	1382	0.922	456	1662	124	0.954
37	1394	0.925	464	1673	121	0.964
38	1407	0.927	475	1683	118	0.975
39	1419	0.929	484	1693	115	0.985
40	1432	0.931	495	1703	112	0.997
41	1442	0.933	502	1712	110	1.006
42	1453	0.934	512	1720	108	1.016
43	1464	0.936	521	1729	105	1.026
44	1477	0.938	531	1739	103	1.038
45	1487	0.94	539	1747	101	1.048



**Nomograma de Whitson para expansión de fracciones pesadas**  
**Peso molecular acumulado Normalizado Qi**



E)Tabla de raíces y pesos para la integración de dos puntos para el método de Behrens y Sandler

c	$r_1$	$r_2$	$w_1$	$w_2$
0.30	0.0615	0.2347	0.5324	0.4676
0.40	0.0759	0.3101	0.5353	0.4647
0.50	0.0977	0.3857	0.5431	0.4569
0.60	0.1155	0.4607	0.5518	0.4482
0.70	0.1326	0.5347	0.5601	0.4399
0.80	0.1492	0.6082	0.5685	0.4315
0.90	0.1652	0.6807	0.5767	0.4233
1.00	0.1808	0.7524	0.5849	0.4151
1.10	0.1959	0.8233	0.5932	0.4068
1.20	0.2104	0.8933	0.6011	0.3989
1.30	0.2245	0.9625	0.6091	0.3909
1.40	0.2381	1.0307	0.6169	0.3831
1.50	0.2512	1.0980	0.6245	0.3755
1.60	0.2639	1.1644	0.6321	0.3679
1.70	0.2763	1.2299	0.6395	0.3605
1.80	0.2881	1.2944	0.6468	0.3532
1.90	0.2996	1.3579	0.6539	0.3461
2.00	0.3107	1.4204	0.6610	0.3390
2.10	0.3215	1.4819	0.6678	0.3322
2.20	0.3318	1.5424	0.6745	0.3255
2.30	0.3418	1.6018	0.6810	0.3190
2.40	0.3515	1.6602	0.6874	0.3126
2.50	0.3608	1.7175	0.6937	0.3063
2.60	0.3699	1.7738	0.6997	0.3003
2.70	0.3786	1.8289	0.7056	0.2944
2.80	0.3870	1.8830	0.7114	0.2886
2.90	0.3951	1.9360	0.7170	0.2830
3.00	0.4029	1.9878	0.7224	0.2776
3.10	0.4104	2.0386	0.7277	0.2723
3.20	0.4177	2.0882	0.7328	0.2672
3.30	0.4247	2.1367	0.7378	0.2622
3.40	0.4315	2.1840	0.7426	0.2574
3.50	0.4380	2.2303	0.7472	0.2528
3.60	0.4443	2.2754	0.7517	0.2483
3.70	0.4504	2.3193	0.7561	0.2439
3.80	0.4562	2.3621	0.7603	0.2397
3.90	0.4618	2.4083	0.7644	0.2356

4.00	0.4672	2.4444		
4.10	0.4724	2.4838	0.7683	0.2317
4.20	0.4775	2.5221	0.7721	0.2279
4.30	0.4823	2.5593	0.7757	0.2243
4.40	0.4869	2.5954	0.7792	0.2208
4.50	0.4914	2.6304	0.7826	0.2174
4.60	0.4957	2.6634	0.7858	0.2142
4.70	0.4998	2.6971	0.7890	0.2110
4.80	0.5038	2.7289	0.7920	0.2080
4.90	0.5076	2.7596	0.7949	0.2051
5.00	0.5112	2.7893	0.7977	0.2023
5.10	0.5148	2.8179	0.8003	0.1997
5.20	0.5181	2.8456	0.8029	0.1971
5.30	0.5214	2.8722	0.8054	0.1946
5.40	0.5245	2.8979	0.8077	0.1923
5.50	0.5274	2.9226	0.8100	0.1900
5.60	0.5303	2.9464	0.8121	0.1879
5.70	0.5330	2.9693	0.8142	0.1858
5.80	0.5356	2.9913	0.8162	0.1838
5.90	0.5381	3.0124	0.8181	0.1819
6.00	0.5405	3.0327	0.8199	0.1801
6.20	0.5450	3.0707	0.8216	0.1784
6.40	0.5491	3.1056	0.8248	0.1752
6.60	0.5528	3.1375	0.8278	0.1722
6.80	0.5562	3.1666	0.8305	0.1695
7.00	0.5593	3.1930	0.8329	0.1671
7.20	0.5621	3.2170	0.8351	0.1649
7.40	0.5646	3.2388	0.8371	0.1629
7..70	0.5680	3.2674	0.8389	0.1611
8.10	0.5717	3.2992	0.8413	0.1587
8.50	0.5748	3.3247	0.8439	0.1561
9.00	0.5777	3.3494	0.8460	0.1540
10.00	0.5816	3.3811	0.8480	0.1520
11.00	0.5836	3.3978	0.8507	0.1493
12.00	0.5847	3.4063	0.8521	0.1479
14.00	0.5856	3.4125	0.8529	0.1471
16.00	0.5857	3.4139	0.8534	0.1466
18.00	0.5858	3.4141	0.8535	0.1465
20.00	0.5858	3.4142	0.8536	0.1464
25.00	0.5858	3.4142	0.8536	0.1464

<b>30.00</b>	<b>0.5858</b>	<b>3.4142</b>	<b>0.8536</b>	<b>0.1464</b>
<b>40.00</b>	<b>0.5858</b>	<b>3.4142</b>	<b>0.8536</b>	<b>0.1464</b>
<b>60.00</b>	<b>0.5858</b>	<b>3.4142</b>	<b>0.8536</b>	<b>0.1464</b>
<b>100.00</b>	<b>0.5858</b>	<b>3.4142</b>	<b>0.8536</b>	<b>0.1464</b>

### APÉNDICE III

#### A) PLANTEAMIENTO DE LA ECUACION DE PENG-ROBINSON EN FUNCIÓN DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD "Z".

La ecuación de estado de Peng-Robinson tiene la siguiente forma básica:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{(v+b)(v-b)}}$$

Multiplicando ambos miembros de la ecuación por  $(v(v+b)+b(v-b))^{\frac{1}{2}}$  e igualando a cero se obtiene:

$$Pv^3 + Pbv^2 - RTv^2 + av - 3Pb^2v - 2bRTv + Pb^3 + RTb^2 - ab = 0$$

Sabiendo que  $v = zRT / P$  y sustituyéndose en la expresión anterior se tiene:

$$\left[ \frac{z^3 R^3 T^3}{P^3} \right] + \left[ \frac{z^2 R^2 T^2}{P} \right] - \left[ \frac{z^2 R^3 T^3}{P^2} \right] + \left[ \frac{azRT}{P} \right] - \left[ 3b^3 RTz \right] - \left[ \frac{2bzR^2 T^2}{P} \right] + Pb^3 + RTb^2 - ab = 0$$

dividiendo toda la expresión entre  $P^2 / R^3 T^3$ :

$$z^3 + \frac{Pb}{RT} z^2 - z^3 + \frac{Pa}{R^2 T^2} z - \frac{3b^2 P^2}{R^2 T^2} z - \frac{2Pb}{RT} z + \frac{P^3 b^3}{R^3 T^3} + \frac{P^2 b^2}{R^2 T^2} - \frac{P^2 ab}{R^3 T^3} = 0$$

y haciendo que  $A = Pa / R^3 T^2$  y  $B = Pb / RT$ :

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

La que constituye a la ecuación de Peng - Robinson como función de Z.

#### B) OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES QUE DEFINEN AL PARÁMETRO DE ATRACCIÓN Y COVOLUMEN EN EL PUNTO CRÍTICO PARA LA ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON.

Del punto anterior se retoma la expresión:

$$Pv^3 + Pbv^2 - RTv^2 + av - 3Pb^2v - 2bRTv + Pb^3 + RTb^2 - ab = 0$$

dividiendo esta expresión entre P se obtiene:

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

Aplicando el método de Edmister, cuya suposición básica es que, en el punto crítico ( $v = v_c$ )<sup>3</sup> = 0, se hacen las siguientes suposiciones:

$$\begin{aligned} 3v_c &= RT_c/P_c - b \\ 3v_c^2 &= a/P_c - 3b^2 - 2RT_c/P_c \\ v_c^3 &= ab/P_c - b^3 - RT_c b^2/P_c \end{aligned}$$

Haciendo la igualación de  $a/P_c = 3v_c^2 + 3b^2 + 2RT_c b/P_c = v_c^3/b + b^2 + RT_c b/P_c$  y resolviéndola para  $v_c^3$ , se encuentra la siguiente expresión cúbica que es función de  $b$ :

$$b^3 + b^2 v_c + b v_c^2 = v_c^3/3$$

Resolviendo dicha expresión cúbica con el método propuesto al final de este Apéndice, se obtuvo la siguiente solución:

$$b = 0.253076047 v_c$$

y sabiendo que  $v_c = RT_c / 3P_c$  se obtiene el valor de  $b$  y de  $a$ :

$$b = 0.77795921 R T_c / P_c$$

$$a = 0.457235246 R^2 T_c^2 / P_c$$

### C) OBTENCIÓN DE LA EXPRESIÓN DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD PARA COMPONENTES PUROS CON LA ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON.

Tomando la expresión que define al coeficientes de fugacidad en función de  $T$  y  $V$ :

$$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \ln z + \int_0^1 \left( \frac{1}{T} - \frac{P}{RT} \right) dT'$$

de la ecuación de Peng-Robinson se obtiene al cociente  $P / RT$ :

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{v-b} - \frac{a}{RT[v(v+b)+b(v-b)]}$$

y realizando la resta expresada dentro de la integral, se obtiene la siguiente operación equivalente:

$$-\frac{b}{v-b} + \frac{a}{RT[v(v+b) + b(v-b)]}$$

al observar las expresiones anteriores, se estima necesario realizar una descomposición en fracciones parciales antes de realizar la integración, sobre ambas expresiones, dando por resultado:

$$\frac{b}{v-b} = \frac{1}{v-b} - \frac{1}{v}$$

$$\frac{a}{RT(v^2 + 2vb - b^2)} = \frac{a}{2\sqrt{2}RTb} \left[ \frac{1}{v-0.4142b} - \frac{1}{v+2.4142b} \right]$$

y ya con sobre estas expresiones, es posible realizar la integración, la cual da como resultado:

$$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \ln z - \left\{ \ln \left( 1 - \frac{b}{v} \right) + \frac{a}{2\sqrt{2}RTb} \left[ \ln \left( \frac{v+2.4142b}{v-0.4142b} \right) \right] \right\}$$

sabiendo que  $B = Pb / RT$  y que  $P / RT = z/v$ , por lo que  $b/v = B/z$  y  $a/RTb = A / B$  y haciendo las sustituciones pertinentes en la expresión anterior:

$$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \ln z - \left\{ \ln \left( 1 - \frac{B}{z} \right) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[ \ln \left( \frac{v+2.4142 \frac{Bv}{z}}{v-0.4142 \frac{Bv}{z}} \right) \right] \right\}$$

$$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \ln z - \left\{ \ln \left( \frac{z-B}{z} \right) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[ \ln \left( \frac{z+2.4142B}{z-0.4142B} \right) \right] \right\}$$

$$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \ln(z-B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[ \ln \left( \frac{z+2.4142B}{z-0.4142B} \right) \right]$$

#### D) PLANTEAMIENTO DE LA ECUACIÓN DE SOAVE EN FUNCIÓN DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD "Z".

La ecuación de estado de Soave tiene la siguiente forma básica:

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

Multiplicando ambos miembros de la ecuación por  $(v(v+b)+b(v-b)) \cdot (v-b)$  e igualando a cero se obtiene:

$$Pv^3 - Rtv^2 - v(Pb^2 + bRT - a) - ab = 0$$

Sabiendo que  $v = zRT / P$  y sustituyéndose en la expresión anterior se tiene:

$$\left[ \frac{z^3 R^3 T^3}{P^3} \right] - \left[ \frac{z^2 R^3 T^3}{P^2} \right] - \left[ \frac{bR^2 T^2}{P} + RTb^2 - \frac{aRT}{P} \right] - ab = 0$$

dividiendo toda la expresión entre  $P^2 / R^3 T^3$  :

$$z^3 - z^2 + -z \left( \frac{P^2}{R^2 T^2} b^2 + \frac{Pb}{RT} - \frac{aP}{R^2 T^2} \right) - \frac{abP^2}{R^3 T^3} = 0$$

y haciendo que  $A = Pa / R^2 T^2$  y  $B = Pb / RT$  :

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

La que constituye a la ecuación de Soave como función de Z.

### E) OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES QUE DEFINEN AL PARÁMETRO DE ATRACCIÓN Y COVOLUMEN EN EL PUNTO CRÍTICO PARA LA ECUACIÓN DE SOAVE.

Del punto anterior se retoma la expresión:

$$Pv^3 - RTv^2 - v(Pb^2 + bRT - a) - ab = 0$$

dividiendo esta expresión entre P se obtiene:

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

Aplicando el método de Edmister, cuya suposición básica es que, en el punto crítico  $(v - v_c)^3 = 0$ , se hacen las siguientes suposiciones:

$$\begin{aligned} 3v_c &= RT_c/P_c \\ 3v_c^2 &= a/P_c - b^2 - 3v_c b \\ v_c^3 &= ab/P_c \end{aligned}$$



Haciendo la igualación de  $a / P_c = 3v_c^2 + 3b^2 + 2RT_c b / P_c = v_c^3 / b + b^2 + RT_c b / P_c$  y resolviéndola para  $v_c^3$ , se encuentra la siguiente expresión cuadrática que es función de b:

$$b^2 + 3bv_c + 3bv_c^2 = v_c^3$$

Resolviendo dicha expresión, se obtuvo la siguiente solución:

$$b = 0.259999v_c$$

y sabiendo que  $v_c = RT_c / 3P_c$  se obtiene el valor de b y de a:

$$b = 0.08664035 R T_c / P_c$$

$$a = 0.427480234R^2 T_c^2 / P_c$$

#### F) OBTENCIÓN DE LA EXPRESIÓN DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD PARA COMPONENTES PUROS CON LA ECUACIÓN DE SOAVE

Tomando la expresión que define al coeficiente de fugacidad en función de T y V:

$$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \ln z + \int_z^1 \left( \frac{1}{V} - \frac{P}{RT} \right) dV$$

de la ecuación de Soave se obtiene al cociente P / RT:

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{v-b} - \frac{a}{RTv(v+b)}$$

y realizando la resta expresada dentro de la integral, se obtiene la siguiente operación equivalente:

$$-\frac{b}{v(v-b)} + \frac{a}{RTv(v+b)}$$

al observar las expresiones anteriores, se estima necesario realizar una descomposición en fracciones parciales antes de realizar la integración, sobre ambas expresiones, dando por resultado:

$$\frac{b}{v(v-b)} = \frac{1}{v-b} - \frac{1}{v}$$

$$\frac{a}{RT(v^2 + vb)} = \frac{a}{RTb} \left[ \frac{1}{v} - \frac{1}{v+b} \right]$$

y ya con sobre estas expresiones, es posible realizar la integración, la cual da como resultado:

$$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \ln z - \left\{ \ln \left( 1 - \frac{b}{V} \right) + \frac{a}{RTb} \left[ \ln \left( 1 + \frac{b}{v} \right) \right] \right\}$$

sabiendo que  $B = Pb / RT$  y que  $P / RT = z/v$ , por lo que  $b/v = B/z$  y  $a/RTb = A / B$  y haciendo las sustituciones pertinentes en la expresión anterior:

$$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \ln z - \left\{ \ln \left( 1 - \frac{B}{z} \right) + \frac{A}{B} \left[ \ln \left( \frac{z+B}{z} \right) \right] \right\}$$

$$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \ln z - \left\{ \ln \left( \frac{z-B}{z} \right) + \frac{A}{B} \left[ \ln \left( \frac{z+B}{z} \right) \right] \right\}$$

$$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \left\{ \ln(z-B) + \frac{A}{B} \left[ \ln \left( \frac{z+B}{z} \right) \right] \right\}$$

**G) MÉTODO DE RESOLUCIÓN DE ECUACIONES CÚBICAS SUGERIDO PARA LA RESOLUCIÓN DE LAS CONSTANTES DE LAS ECUACIONES DE ESTADO EN EL PUNTO CRÍTICO Y DE LA PROPIA ECUACIÓN DE ESTADO EN FUNCIÓN DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD.**

Para resolver una ecuación cúbica, se tiene la forma general de este tipo de ecuaciones:

$$X^3 + aX^2 + bX + c = 0$$

si se hace la sustitución  $Y = X + a/3$ , la forma general puede ser reducida a:

$$Y^3 + FY + G = 0$$

donde los nuevos coeficientes F y G están dados por:

$$F = (-b + a^2) / 2$$

$$G = (2a^3 - 9ab + 27c) / 27$$

Se procede a definir la variable D, que será la que defina cuántas raíces reales existen en la función:

$$D^2 = (F / 3)^3 + (G / 2)^2$$

-Si  $D^2 = 0$ , se tiene dos raíces reales, las cuales pueden ser evaluadas por:

$$Y_1 = 2(-G/2)^{0.3333}$$

$$Y_2 = -(-G/2)^{0.3333}$$

-Si  $D^2 > 0$  se tiene se tiene una raíz real que se calcula por medio de:

$$Y = -(G / 2 + D)^{0.3333} - (G / 2 - D)^{0.3333}$$

Si  $D^2 < 0$ , entonces se tienen tres raíces reales, obtenidas de la siguiente manera:

$$Y_1 = 2(-F / 3)^{0.5} * \cos(\phi / 3)$$

$$Y_2 = 2(-F / 3)^{0.5} * \cos(\phi / 3 + 2\pi / 3)$$

$$Y_3 = 2(-F / 3)^{0.5} * \cos(\phi / 3 + 4\pi / 3)$$

donde  $\cos(\phi) = (3G / 2F) * (-3 / F)^{0.5}$

En la utilización de este método pueden existir dos trampas en que el usuario puede caer, la primera aparece cuando se trata de programar este algoritmo y se trata de obtener la raíz cúbica de un número negativo por medio de un operador exponente, ya que la computadora ignora generalmente que dicha raíz es equivalente a obtener el negativo de la raíz cúbica del valor absoluto del número.

La otra involucra al ángulo  $\phi$ , después de su obtención a partir de los argumentos F y G. Partiendo de una función coseno, se puede usar una función tangente para determinar el ángulo  $\phi$ , pero es necesario obtener primero el seno del ángulo en función del coseno a fin de poder aplicarla:

$$\text{sen } x = (1 - \cos^2 x)^{0.5}$$

y partiendo de este nuevo valor se aplica una función tangente,

$$\tan x = \text{sen } x / \cos x$$

Pero la operación para obtener el coseno proporciona un ángulo entre 0 y  $\pi$  radianes, mientras que la tangente da un ángulo entre  $-\pi / 2$  y  $\pi / 2$ . por lo que debe verificarse el valor del ángulo después de obtenerse a partir de la tangente y agregarle  $\pi$  radianes en el caso en que sea menor que cero a fin de ubicar a  $\phi$  en el cuadrante correcto.

## APÉNDICE IV

A) FORMA DE LA MATRIZ JACOBIANA GENERADA EN EL MÉTODO DE SOLUCIÓN ACOPLADA DE LAS ECUACIONES DE EQUILIBRIO PARA EL CÁLCULO FLASH:

$$\begin{array}{ccccccc}
 NL & 0 & 0 & -NV & -NV & -NV & X_1 & 1 - \sum_1^4 X_i \\
 0 & NL & 0 & NV & 0 & 0 & X_2 & Y_2 \\
 0 & 0 & NL & 0 & NV & 0 & X_3 & Y_3 \\
 -NL & -NL & -NL & 0 & 0 & NV & 1 - \sum_1^4 X_i & Y_4 \\
 -\frac{\partial f_1^l}{\partial X_1} & -\frac{\partial f_1^l}{\partial X_2} & -\frac{\partial f_1^l}{\partial X_3} & \frac{\partial f_1^v}{\partial Y_2} & \frac{\partial f_1^v}{\partial Y_3} & \frac{\partial f_1^v}{\partial Y_4} & 0 & 0 \\
 -\frac{\partial f_2^l}{\partial X_1} & -\frac{\partial f_2^l}{\partial X_2} & -\frac{\partial f_2^l}{\partial X_3} & \frac{\partial f_2^v}{\partial Y_2} & \frac{\partial f_2^v}{\partial Y_3} & \frac{\partial f_2^v}{\partial Y_4} & 0 & 0 \\
 -\frac{\partial f_3^l}{\partial X_1} & -\frac{\partial f_3^l}{\partial X_2} & -\frac{\partial f_3^l}{\partial X_3} & \frac{\partial f_3^v}{\partial Y_2} & \frac{\partial f_3^v}{\partial Y_3} & \frac{\partial f_3^v}{\partial Y_4} & 0 & 0 \\
 -\frac{\partial f_4^l}{\partial X_1} & -\frac{\partial f_4^l}{\partial X_2} & -\frac{\partial f_4^l}{\partial X_3} & \frac{\partial f_4^v}{\partial Y_2} & \frac{\partial f_4^v}{\partial Y_3} & \frac{\partial f_4^v}{\partial Y_4} & 0 & 0
 \end{array}$$

B) FORMA DE LA MATRIZ JACOBIANA GENERADA EN EL MÉTODO DE SOLUCIÓN ACOPLADA DE LAS ECUACIONES DE EQUILIBRIO PARA EL CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE BURBUJA:

$$\begin{array}{ccccc}
 \frac{\partial f_1^v}{\partial P_b} & \frac{\partial f_1^l}{\partial P_b} & -\frac{\partial f_1^l}{\partial X_1} & -\frac{\partial f_1^l}{\partial X_2} & -\frac{\partial f_1^l}{\partial X_3} \\
 \frac{\partial f_2^v}{\partial P_b} & \frac{\partial f_2^l}{\partial P_b} & -\frac{\partial f_2^l}{\partial X_1} & -\frac{\partial f_2^l}{\partial X_2} & -\frac{\partial f_2^l}{\partial X_3} \\
 \frac{\partial f_3^v}{\partial P_b} & \frac{\partial f_3^l}{\partial P_b} & -\frac{\partial f_3^l}{\partial X_1} & -\frac{\partial f_3^l}{\partial X_2} & -\frac{\partial f_3^l}{\partial X_3} \\
 \frac{\partial f_4^v}{\partial P_b} & \frac{\partial f_4^l}{\partial P_b} & -\frac{\partial f_4^l}{\partial X_1} & -\frac{\partial f_4^l}{\partial X_2} & -\frac{\partial f_4^l}{\partial X_3}
 \end{array}$$

**C) FORMA DE LA MATRIZ JACOBIANA GENERADA EN EL MÉTODO DE SOLUCIÓN ACOPLADA DE LAS ECUACIONES DE EQUILIBRIO PARA EL CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE ROCÍO:**

$$\begin{array}{ccccc}
 \frac{\partial f_1^v}{\partial d} - \frac{\partial f_1^l}{\partial d} & \frac{\partial f_1^v}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1^v}{\partial x_2} & \frac{\partial f_1^v}{\partial x_3} & \frac{\partial f_1^v}{\partial x_4} \\
 \frac{\partial f_2^v}{\partial d} - \frac{\partial f_2^l}{\partial d} & \frac{\partial f_2^v}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2^v}{\partial x_2} & \frac{\partial f_2^v}{\partial x_3} & \frac{\partial f_2^v}{\partial x_4} \\
 \frac{\partial f_3^v}{\partial d} - \frac{\partial f_3^l}{\partial d} & \frac{\partial f_3^v}{\partial x_1} & \frac{\partial f_3^v}{\partial x_2} & \frac{\partial f_3^v}{\partial x_3} & \frac{\partial f_3^v}{\partial x_4} \\
 \frac{\partial f_4^v}{\partial d} - \frac{\partial f_4^l}{\partial d} & \frac{\partial f_4^v}{\partial x_1} & \frac{\partial f_4^v}{\partial x_2} & \frac{\partial f_4^v}{\partial x_3} & \frac{\partial f_4^v}{\partial x_4}
 \end{array}$$

**D) OBTENCIÓN DE LAS DERIVADAS NUMÉRICAS**

La obtención de dichas derivadas numéricas se basa en el desarrollo en serie de Taylor de la función que se desea derivar en derivadas progresivas y regresivas, y tomar sólo el primer término de ambos desarrollos, los cuales son los que toman en consideración a la primera derivada, y considerar al resto como un residuo. De lo cual se obtiene la siguiente expresión general:

$$f'(x_i) = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_{i-1})}{2h} + o(h^2)$$

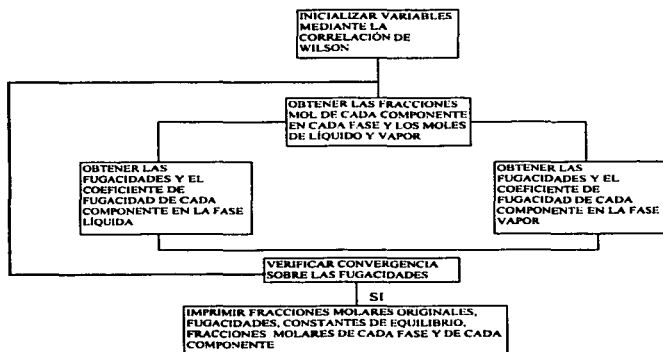
Donde "h" es la ventana de diferenciación, y puede observarse que el orden del error en la obtención de la derivada es del orden de  $h^2$ , por lo que al trabajar con una ventana pequeña, el error disminuirá cuadráticamente.

Tomando como ejemplo al derivada de la fugacidad del primer componente con respecto a la fracción molar de dicho primer componente, y tomando una ventana de diferenciación de 0.0001 se tendrá la siguiente expresión:

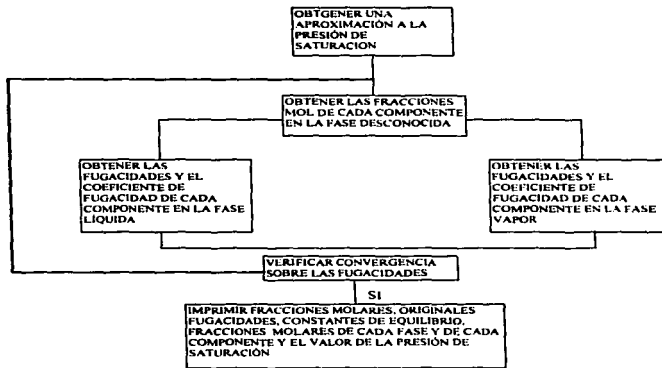
$$\frac{\partial f_1^l}{\partial x_1} = \frac{f_1^l(x_1 + 0.0001, x_2, \dots, x_{N-1}) - f_1^l(x_1 - 0.0001, x_2, \dots, x_{N-1})}{0.0002}$$

Se debe hacer notar que en los tres primeros incisos de este apéndice, se toman en cuenta un sistema con cuatro componentes, aumentando el número de columnas y renglones en función del número de componentes considerados

### E) DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL CÁLCULO FLASH



F)DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE SATURACIÓN



## APÉNDICE V

### A) ECUACIONES USADAS PARA VERIFICAR LA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL.

#### 1) Número de moles a la presión de saturación

-Para el caso de una muestra de gas y condensado

$$NT = P_D / (Z_D RT)$$

-Para el caso de una muestra de aceite volátil

$$NT = \rho_0 / M_0$$

donde  $\rho_0$  y  $M_0$  son la densidad y el peso molecular de la muestra de aceite a la presión de burbujeo.

#### 2) Cálculo del número de moles en la celda PVT

-Moles remanentes en la celda PVT

$$NRC_i = NT * (1 - GPA_i / 100)$$

donde  $GPA_i$  es el gas producido acumulado de la celda,  $NRC_i$  son los moles remanentes en la celda y el subíndice "i" es el correspondiente a la etapa de agotamiento.

-Moles de la fase gaseosa en al celda PVT

$$NGC_i = P_i * (1 - VLR_i / 100) / (R Z_i T)$$

donde  $NGC_i$  es el número de moles de gas en la celda,  $P_i$  es la presión de la etapa de agotamiento,  $Z_i$  es el factor de desviación del gas y  $VLR$  es el volumen de líquido residual en porcentaje de volumen original

#### 3) Cálculo del número de moles de la fase líquida en la celda PVT

$$NLC_i = NRC_i - NGC_i$$



4) Cálculo del número de moles de la fase gaseosa producidos de la celda PVT

$$NGP_i = NT * (GPA_i - GPA_{i-1}) / 100$$

5) Composición de la fase líquida de cada etapa

Se utiliza la siguiente ecuación de balance

$$Z_{i,j} * NT = Y_{i,j} * NGC_i + X_{i,j} * NLC_i + \sum_{k=1}^i NGP_k * Y_{i,j}$$

donde  $Z_{i,j} * NT$  son los moles del componente "J" a la presión de saturación,  $Y_{i,j} * NGC_i$  son los moles del componente "J" en la fase gaseosa en la etapa "i",  $X_{i,j} * NLC_i$  son los moles del componente "J" en la fase líquida en la etapa "i" y el término de sumatoria son los moles extraídos de la celda PVT del componente "J" de la etapa "i".

De la expresión anterior, se despeja la composición de la fase líquida, sabiendo que:

- En muestras de gas y condensado,  $Z_{i,j} = Y_{i,j}$  a la presión de rocío
- En muestras de aceite volátil,  $Z_{i,j} = X_{i,j}$  a la presión de burbujeo

6) Método de obtención de las constantes de equilibrio y la composición de la fase restante a la presión de saturación.

Basándose en el método de interpolación de Lagrange, se obtienen aproximaciones de la constante de equilibrio usando las tres últimas y las dos últimas etapas de agotamiento y utilizando aquella que presente un comportamiento adecuado.

-Utilizando las tres últimas etapas de agotamiento:

$$K_{s,j} = \frac{(PS - P2) * (PS - P3)}{(P1 - P2) * (P2 - P3)} K_{1,j} + \frac{(PS - P1) * (PS - P2)}{(P2 - P1) * (P2 - P3)} K_{2,j} + \frac{(PS - P1) * (PS - P3)}{(P3 - P1) * (P3 - P2)} K_{3,j}$$

-Utilizando las dos últimas etapas de agotamiento:

$$K_{s,j} = \frac{(PS - P2) * (PS - P3)}{(P1 - P2) * (P2 - P3)} K_{1,j} + \frac{(PS - P1) * (PS - P2)}{(P2 - P1) * (P2 - P3)} K_{2,j}$$

-Obtención de la composición de la fase restante a la presión de saturación

$$X_{s,j} = Y_{s,j} / K_{s,j} \quad \text{para una muestra de gas y condensado}$$

$$Y_{s,j} = K_{s,j} * X_{s,j} \quad \text{para una muestra de aceite volátil}$$

Si la verificación de la suma de las fracciones molares no cumple con ser igual a la unidad, es necesario hacer una ponderación de la siguiente manera:

$$X_{s,j}^* = \frac{X_{s,j}}{\sum_{k=1}^n X_{s,j}} \quad \text{para una muestra de gas y condensado}$$

$$Y_{s,j}^* = \frac{Y_{s,j}}{\sum_{k=1}^n Y_{s,j}} \quad \text{para una muestra de aceite volátil}$$

Y se procede a obtener nuevas constantes de equilibrio de acuerdo a la definición de la misma.

7) Cálculo de la composición de la fase gaseosa en función de la recta obtenida por regresión.

De la definición de K:

$$KL_{i,j} = Y_{i,j} / X_{i,j}$$

Se procede a despejar  $Y_{i,j}$  y mediante la ecuación de balance 5), se obtiene:

$$Y_{i,j} = KL_{i,j} \frac{Z_{i,j} * NT - Y_{i,j} NGC_i - \sum_{k=1}^n NGP_k Y_{k,j}}{NLC_i}$$

Definiendo  $NGI_j$  como los moles originales a la presión de saturación de la siguiente manera:

$$NGI_j = Z_{i,j} * NT$$

Y expandiendo la sumatoria de la expresión definida en 5):

$$\sum_{k=1}^n NGP_k Y_{k,j} = NGP_j * Y_{j,j} + \sum_{k=1}^{j-1} NGP_k * Y_{k,j}$$

sustituyendo las expresiones anteriores en la ecuación original resulta en:

$$Y_{i,j} = \frac{KL_{i,j} * NGI_{i,j} - \sum_{k=1}^n NGP_k * Y_{k,j}}{KL_{i,j} (NGC_i + NGP_i) + NLC_i}$$

B) GRÁFICOS USADOS EN LA CORRECCIÓN DE LA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL.

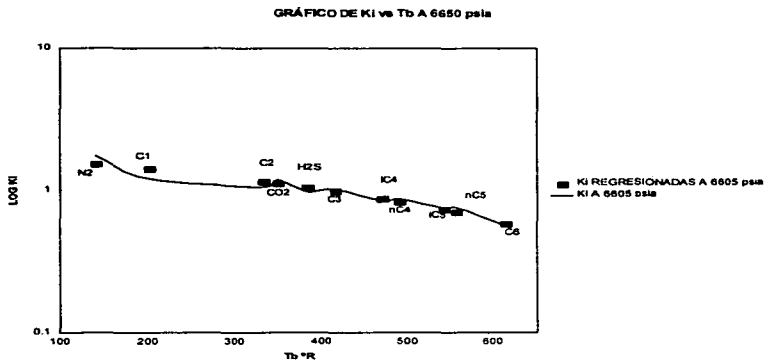


GRÁFICO DE KI vs Tb A 5700 psia

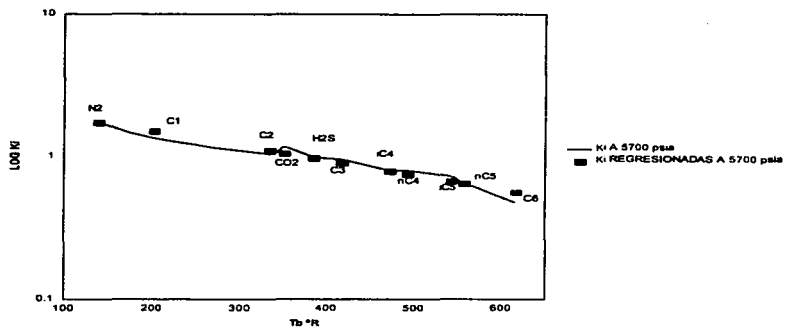


GRÁFICO DE Tb vs KI A 4800 psia

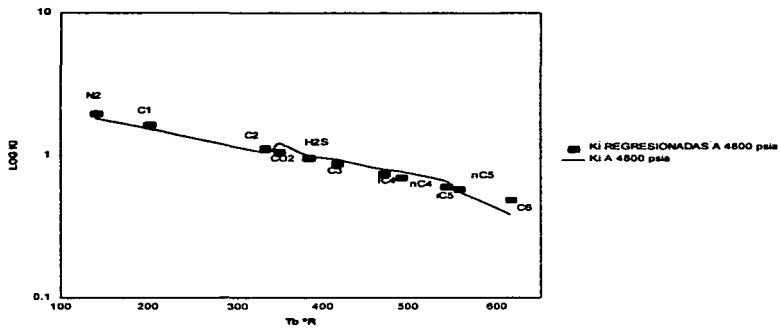


GRÁFICO DE  $K_i$  vs  $T_b$  A 3900 psia

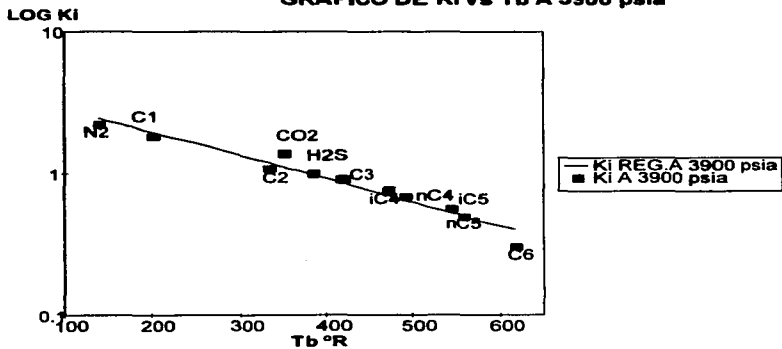


GRÁFICO DE K<sub>i</sub> vs T<sub>b</sub> A 3000 psia

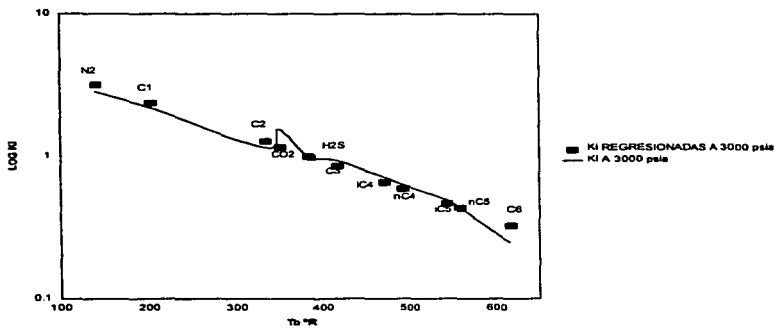




GRÁFICO DE Tb vs Ki A 2100 psia

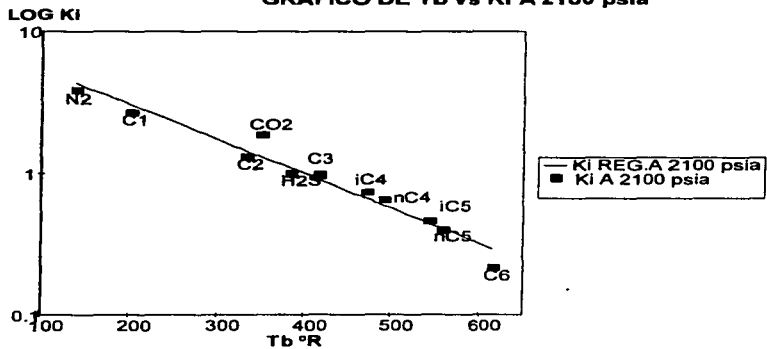


GRÁFICO DE Tb vs KI A 1200 psia

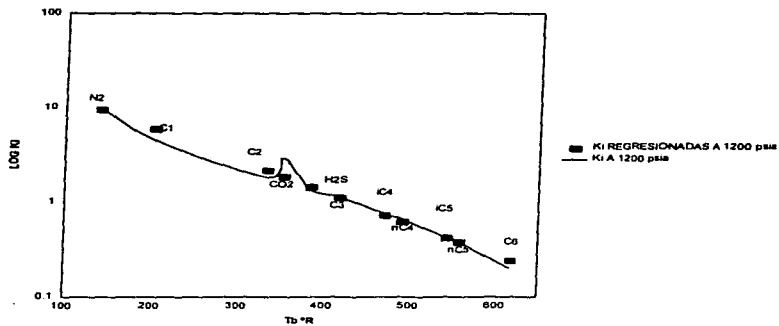
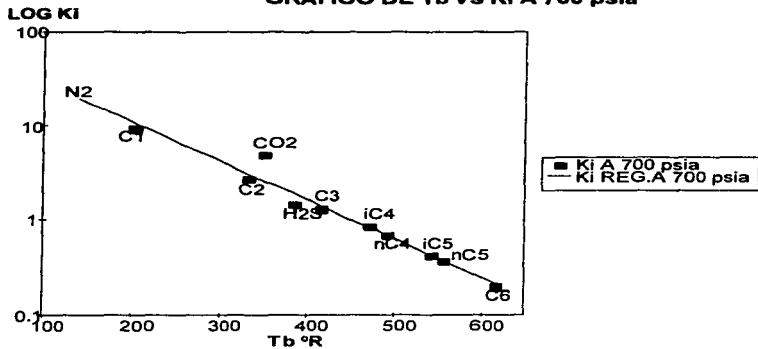


GRÁFICO DE Tb vs Ki A 700 psia



**C) SECUENCIA DE CÁLCULO PARA LA SIMULACIÓN DEL PROCESO DE AGOTAMIENTO A VOLUMEN CONSTANTE**

1) Obtener el factor de desviación "Z" a la presión de saturación mediante alguna ecuación de estado

2) Obtener los moles originales a la presión de saturación mediante:

$$n_i = P_s / (Z_s * R * T)$$

3) Reducir la presión a un nivel predeterminado y obtener las constantes de equilibrio  $K_i$ , las fracciones molares de líquido y de vapor  $L$  y  $V$ , los factores de desviación  $Z^L$  y  $Z^V$  así como las fracciones molares de cada componente en cada fase  $X_i$  e  $Y_i$  mediante un cálculo flash.

4) Actualizar el número de moles de cada fase :

$$\begin{aligned} n_L &= n_i * L \\ n_V &= n_i * V \end{aligned}$$

5) Obtener los volúmenes de cada fase mediante el número de moles actualizado:

$$\begin{aligned} V_L &= (n_L * Z^L * R * T) / P \\ V_V &= (n_V * Z^V * R * T) / P \end{aligned}$$

6) Obtener el volumen de líquido retrógrado como porcentaje:

$$S_L = V_L * 100$$

7) Calcular el volumen total ocupado por ambas fases en la celda:

$$V_i = V_L + V_V$$

8) Obtener el volumen de gas producido:

$$V_{gp} = V_i - I$$

9) Obtener el volumen de gas removido:

$$n_p = P * V_{gp} / ( Z^V * R * T )$$

10) Obtener el gas removido acumulado:

$$\%G_p = 100 * \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{desgasen}}} n_{p_i}}{n_i}$$

11) Obtener el factor de desviación de las dos fases:

$$Z_{2r} = P / ((n_i - n_p) * R * T)$$

12) Calcular los moles remanentes de gas:

$$n_{Vrem} = n_v - n_p$$

13 ) Calcular el nuevo número de moles originales y la nueva composición remanente:

$$n_i = n_{L_i} + n_{Vrem}$$
$$Z_i = (X_i * n_{L_i} + Y_i * n_{Vrem}) / n_i$$

14) Repetir los pasos 3-14 de acuerdo al número de etapas consideradas

#### D) SECUENCIA DE CÁLCULO PARA LA SIMULACIÓN DEL PROCESO A COMPOSICIÓN CONSTANTE

1) Obtener el factor de desviación "Z" a la presión de saturación mediante una ecuación de estado

2) Obtener el volumen ocupado por la muestra a la presión de saturación:

$$V_{SAT} = Z * R * T / P_{SAT}$$

3) Incrementar la presión hasta un nivel predeterminado y calcular el volumen ocupado por la muestra mediante el factor de desviación "Z" obtenido a la presión elegida:

$$V = Z * R * T / P$$

4) Obtener el volumen relativo de la fase mediante:

$$V_{rel} = V / V_{SAT}$$

5) Disminuir la presión hasta un nivel predeterminado y obtener las constantes de equilibrio  $K_i$ , las fracciones molares de cada fase L y V y las fracciones molares de cada componente en cada fase  $Y_i$  y  $X_i$ , así como los factores de desviación de cada fase  $Z^L$  y  $Z^V$  mediante un cálculo flash

6) Obtener el volumen de cada fase:

$$V_L = L * Z^L * R * T / P$$

$$V_V = V * Z^V * R * T / P$$

7) Obtener el volumen total:

$$V_t = V_L + V_V$$

8) Obtener el volumen relativo a ese nivel de presión:

$$V_{rel. tot.} = V_t / V_{SAT}$$

9) Repetir los pasos 3-8 de acuerdo a los niveles de presión que se tengan

## **BIBLIOGRAFÍA**

- 1.- Ahmed, Tarek**  
*Hydrocarbon Phase Behavior*  
Gulf Publishing Co.  
1989
- 2.- Edmister, W., Lee, B.**  
*Applied Hydrocarbon Thermodynamics*  
Gulf Publishing Company  
2ª Edición  
Houston 1986
- 3.- McCain, W.D.**  
*The properties of Petroleum Fluids*  
Pennwell  
1990
- 4.- Gilbert, W., Castellan, H.**  
*Fisicoquímica*  
2ª Edición  
Addison-Wesley Iberoamericana  
1989
- 5.- Hawking, S.**  
*Historia del Tiempo*  
Editorial Grijalbo  
1988
- 6.- Core Laboratories, Inc.**  
"Análisis PVT del pozo Giralda 32"  
Febrero 1980
- 7.- Redlich, Otto, Kwong, J. N. S.**  
"On the Thermodynamics of solutions V: An Equation of State. Fugacities of gaseous solutions"  
Chemical Reviews  
1949

- 8.- Soave, Giorgio**  
"Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong Equation of State"  
Chemical Engineering Science 27  
1972
- 9.- Peng, D. Y., Robinson, D.**  
"A New Two-Constant Equation of State"  
Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals  
1976
- 10.- Fussell, D.D. , Yanosik, J.L.**  
"An Iterative Sequence for Phase-Equilibria Calculations incorporating the Redlich-Kwong Equation of State"  
S.P.E. Journal  
Junio 1978
- 11.- Rodríguez de la Garza, Fernando**  
"Físicoquímica y Termodinámica de los hidrocarburos"  
Apuntes de clase  
División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería  
U.N.A.M.  
1995
- 12.- Fuentes Nucamendi, Faustino**  
"Físicoquímica y Termodinámica de los hidrocarburos"  
Apuntes de clase  
División de estudios de posgrado de la Facultad de Ingeniería  
U.N.A.M.  
1997
- 13.- Varotsis, N.**  
"A Robust Prediction Method for Rapid Phase-Behavior Calculations"  
S.P.E. Reservoir Engineering  
Mayo 1989



- 14.- **Nghiem, L.X., Aziz, K. y Li, Y.K.**  
"A Robust Iterative Method for Flash Calculations using the Soave-Redlich-Kwong or the Peng-Robinson Equation of State"  
S.P.E. Journal  
Junio 1983
- 15.- **McCain, W.D.**  
"Reservoir-Fluid Property Correlations-State of Art"  
S.P.E. Reservoir Engineering  
Mayo 1991
- 16.- **Whitson, C.**  
"Effect of  $C_{7+}$  Properties on Equations of State Predictions"  
S.P.E. Journal  
Diciembre 1984
- 17.- **Whitson, C.**  
"Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions"  
Transactions S.P.E. of A.I.M.E.  
Agosto 1983
- 18.- **Whitson, C.**  
*Topics on Phase Behavior and Flow of Petroleum Reservoir Fluids*  
Dr. Thesis  
Norwegian Institute of Technology  
Department of Petroleum Engineering  
Agosto 1983
- 19.- **Behrens, R. , Sandler, S.**  
"The use of Semi-Continuous Description to model  $C_{7+}$  Fraction in Equation of State Calculations"  
S.P.E./D.O.E. 14925  
Abril 1986
- 20.- **Miquel, J., Castell, F.**  
"Easy Characterization of Petroleum Fractions"  
Hydrocarbon Processing  
Diciembre 1993

- 21.-González, E., Colonomos, P., Rusinek, Y.**  
"A New Approach to Characterizing Oil Fractions and for Selecting Pseudo-components of Hydrocarbons"  
Canadian Journal of Petroleum Technology  
Marzo-Abril 1986
- 22.-Katz, D.**  
"Overview of Phase Behavior of Oil and Gas Production"  
Journal of Petroleum Technology  
Junio 1983
- 23.-Smart, G.T., Coats, K.H.**  
"Application of a Regression-Based EOS-PVT Program to Laboratory Data"  
S.P.E. 11197  
Septiembre 1982
- 24.-Rodríguez, F., Da Silva, B.M.**  
"Automatic Fitting of Equations of State for Phase Behavior Matching"  
S.P.E. 23703  
Marzo 1992
- 25.-Gani, R., Fredenslund A.**  
"Thermodynamics of Petroleum Mixtures containing Heavy Hydrocarbons:  
An Expert System"  
Industry Engineering Chemical Research 26  
1987
- 26.-Péneloux, A. Rauzy, E. Fréze R.**  
"A consistent correction for the Soave-Redlich-Kwong Volumes"  
Phase Behavior vol. 8  
1982
- 27.-Fong, J. L.**  
*Caracterización Composicional: La importancia de la discretización de la información.....*  
Tesis de Maestría en Ingeniería Petrolera  
División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería  
U.N.A.M.  
1990

- 28.- Slot-Petersen, O.  
"A Systematic and Consistent Approach to Determine Binary Interaction Coefficients for the Peng-Robinson Equation of State  
S.P.E. 6941  
Septiembre 1972
- 29.-Grabosky, M., Daubert, T. E.  
"A Modified Soave Equation of State to Equilibrium Calculations. 2. Systems containing CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and N<sub>2</sub>"  
Industrial Engineering Chemistry Process Design  
1978
- 30.-Kato, K., Nahagama, K., Hirata, M.  
"Generalized Interaction Parameters for the Peng-Robinson Equation of State"  
Fluid Phase Equilibria vol. 7  
1981
- 31.-Nishiumi, Y., Arai, T.  
"Generalization of the Binary Interaction Parameter of P-R EOS by Component Family"  
Fluid Phase Equilibria vol. 42  
1982
- 32.-Gao, L. , Daridon, J.M., Saint Gurrion, G., Xans, C., Montel. A.  
"A Simple Correlation to Evaluate Binary Interaction Parameters of the Peng-Robinson Equation of State: binary light hydrocarbon systems"  
Fluid Phase Equilibria vol. 74  
1992
- 33.-Soreide, A., Whitson, C.  
"Peng-Robinson Predictions for Hydrocarbons, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S with Pure Water and NaCl Brine"  
Fluid Phase Equilibria vol. 77  
1992

34.-Varotsis, N.

**"Phase Behavior of Systems Comprising North Sea Reservoirs Fluids and Injection Gases"**

**Journal of Petroleum Technology**

**Noviembre 1986**

35.-Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E.

*The Properties of Gases and Liquids*

**McGraw-Hill**

**New York 1987**