

2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

FISICOQUIMICA DE LOS HIDROCARBUROS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO PETROLERO

P R E S E N T A :

ABIGAIL MARTINEZ HERNANDEZ

DIRECTOR DE TESIS: M.I. TEODULO GUTIERREZ ACOSTA



MEXICO, D. F.

1999.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

272379



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central

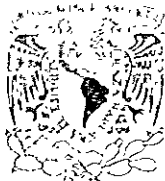


UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERIA
DIRECCION
60-I-021

SRITA. ABIGAIL MARTINEZ HERNANDEZ
Presente

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

FISICOQUIMICA DE LOS HIDROCARBUROS

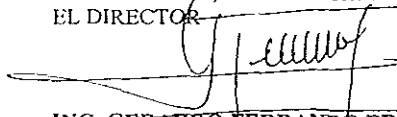
INTRODUCCIÓN

- I COMPORTAMIENTO DE FASES DEL PETROLEO**
- II PROPIEDADES DE LOS GASES NATURALES**
- III PROPIEDADES DEL ACEITE**
- IV EQUILIBRIO DE LAS FASES GAS-LIQUIDO**
- V ECUACIONES DE ESTADO**
- REFERENCIAS**

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"
Cd. Universitaria, a 13 de abril de 1999
EL DIRECTOR


ING. GERARDO FERRANDO BRAVO

GFB*RLLR*gtg

P

UNAM

FACULTAD DE INGENIERÍA

Tesis:

“FISICOQUÍMICA DE LOS HIDROCARBUROS”

REALIZADA POR:

NOMBRE:

NÚMERO DE CUENTA

MARTÍNEZ HERNÁNDEZ ABIGAIL

9359541-8

JURADO DEL EXAMEN PROFESIONAL:

PRESIDENTE:

M.I. MARIO BECERRA ZEPEDA

VOCAL:

M.I. TEÓDULO GUTIÉRREZ ACOSTA

SECRETARIO:

M.I. MAXIMINO MEZA MEZA

1ER SUPLENTE:

M.I. NÉSTOR MARTÍNEZ ROMERO

2DO. SUPLENTE:

ING. SALVADOR MACIAS HERRERA

The image shows five handwritten signatures in black ink, arranged vertically on the right side of the page. The signatures correspond to the names listed in the 'JURADO DEL EXAMEN PROFESIONAL' section. The top signature is for Mario Becerra Zepeda, followed by Teódulo Gutiérrez Acosta, Maximino Meza Meza, Néstor Martínez Romero, and Salvador Macías Herrera at the bottom. The signatures are stylized and cursive.

FISICOQUÍMICA DE LOS HIDROCARBUROS

Agradezco a Dios por brindarme la oportunidad de ser lo que he querido ser en su espacio, por darme las herramientas necesarias física y espiritualmente. Gracias.

A ti madre por impulsarme hacia la meta que cada vez se hace más alta y abrupta. Gracias por tus buenas palabras y por las no tan buenas, que siempre dirigiste en el momento indicado. Te quiero.

Padre; para ti por tú frío amor, y dedicación en el trabajo para que yo pudiese realizar uno de mis anhelos más importantes en mi camino. Gracias.
Te quiero.

A ti Héctor por estar en los momentos en que te he necesitado, tanto académicamente como moralmente. Gracias.

A ustedes hermanos que de una u otra forma me han apoyado. Gracias.

Para ustedes los héroes anónimos, mis amigos, mi más grande reconocimiento por formar parte integrar de toda mi vida. Los quiero a todos. Gracias.

A usted mi admiración, respeto y esfuerzo por el ejemplo que me ha dado a través de su trayectoria. Por dedicarme tanto tiempo como le ha sido posible, por enseñarme de sus hechos y con palabras, por asesorarme en ésta gran travesía. Gracias Ing. Teódulo Gutiérrez Acosta.

CONTENIDO

Tema	Pág.
Introducción	i
Capítulo 1. Comportamiento de fase del petróleo	1
Capítulo 2. Propiedades de los gases naturales	41
Capítulo 3. Propiedades del aceite	90
Capítulo 4. Equilibrio de las fases gas-líquido	142
Capítulo 5. Ecuaciones de estado	165
Apéndice A	197

Introducción

La tesis de fisicoquímica de los hidrocarburos toma como marco de referencia los temas más relevantes del programa de asignatura de la materia de fisicoquímica de explotación, desarrollando estos temas de forma sencilla y práctica, para que el estudiante que inicia en esta rama cuente con un material que le sirva de guía didáctica y que despierte en él, el interés de investigar más a fondo la interrelación de estos temas con otras materias de la carrera.

Los cinco capítulos que conforman esta tesis hacen uso frecuente de correlaciones, que son relaciones desarrolladas empíricamente a partir de pruebas de laboratorio, considerando cambios en la presión, temperatura y otros parámetros

Es importante mencionar que inicialmente estas correlaciones se representaban por medio de gráficos, con el correr del tiempo las correlaciones pasaron de ser un gráfico a una expresión matemática, con el objeto de facilitar su manejo con el uso de computadoras, obteniendo resultados aceptables si se comparan con los obtenidos en un laboratorio. Sin perder de vista que toda correlación presenta limitaciones dependiendo de los parámetros que sean utilizados en el desarrollo de las mismas. De ninguna manera sustituyen las pruebas de laboratorio, éstas son complementarias.

Conforme avance en la lectura de este trabajo, notará que parte de esta información data de los años cuarenta y setenta, sin embargo, hoy en día, forma parte medular de los nuevos trabajos, que al respecto se llevan a cabo en los centros de investigación y en la industria, lo que se hace patente en esta recopilación de información, misma que se obtuvo de diferentes artículos publicados en revistas técnicas internacionales, anexándole ejemplos didácticos de aplicación para la mejor comprensión de los temas

CAPÍTULO 1

Comportamiento de fases del petróleo

Tema	Pág.
Sistemas de componentes simples	6
Carta de Cox	14
Sistemas de dos componentes	19
Sistemas de tres componentes	23
Regla de fases	27
Sistemas multicomponentes	29
Clasificación de yacimientos	30
Yacimientos de aceite	31
Yacimientos de aceite y gas disuelto, de bajo encogimiento	31
Yacimientos de aceite y gas disuelto, de alto encogimiento	33
Yacimientos de gas	35
Yacimientos de gas y condensado	35
Yacimientos de gas húmedo	37
Yacimientos de gas seco	38
Referencias	40

1

Comportamiento de fases del petróleo

Los hidrocarburos son compuestos que contienen sólo carbono e hidrógeno. Están distribuidos ampliamente en la naturaleza, principalmente en el petróleo crudo, gas natural y carbón.

El petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos que incluye pequeñas cantidades de componentes no hidrocarburos como oxígeno, azufre y nitrógeno, se encuentra en las entrañas de la tierra en forma de acumulaciones, cuyo volumen varía desde varios milímetros cúbicos hasta miles de millones de metros cúbicos. El gas natural es la fracción volátil del petróleo crudo y aunque varía en composición, contiene aproximadamente el 80 por ciento de metano, CH_4 , 7 por ciento de etano, C_2H_6 , y el 6 por ciento de propano, C_3H_8 . El resto consiste de varios hidrocarburos C_4H_{10} y C_5H_{12} .

Los hidrocarburos son útiles como combustibles y proveen la materia prima para productos diversos como fibras sintéticas, elastómeros, alcohol, drogas y plásticos, entre otros importantes productos.

Los hidrocarburos pueden clasificarse en dos divisiones principales. Los **hidrocarburos aromáticos** que contienen estructuras relacionadas con la molécula de benceno¹, y los **hidrocarburos alifáticos** que tienen estructuras no relacionadas con el benceno. El grupo alifático puede subdividirse en hidrocarburos saturados e insaturados.

¹ El benceno (C_6H_6), es un líquido claro, incoloro, con olor agradable que se produce a partir del carbono y del petróleo.

Los **hidrocarburos saturados** sólo contienen enlaces carbono-carbono simples, mientras que los **hidrocarburos insaturados** tienen enlaces carbono-carbono dobles o triples

Los hidrocarburos saturados se llaman **alcanos**. Se puede escribir una serie de fórmulas para estos compuestos en las cuales cada compuesto difiere del siguiente por un grupo $-CH_2-$. Tal serie de compuestos relacionados se llama serie homóloga. Los primeros diez miembros de la serie de los alcanos, que tiene fórmula general C_nH_{2n+2} , están enumerados en la Tabla 1. Todos los hidrocarburos saturados tienen propiedades químicas similares

TABLA 1
ALCANOS

NOMBRE	FORMULA QUÍMICA	ABREVIATURA
METANO	CH_4	C_1
ETANO	C_2H_6	C_2
PROPANO	C_3H_8	C_3
n-BUTANO	C_4H_{10}	$n C_4$
n-PENTANO	C_5H_{12}	$n C_5$
n-HEXANO	C_6H_{14}	$n C_6$
HEPTANO	C_7H_{16}	C_7
OCTANO	C_8H_{18}	C_8
NONANO	C_9H_{20}	C_9
DECANO	$C_{10}H_{22}$	C_{10}

Los compuestos con la misma fórmula molecular pero diferente fórmula estructural son llamados isómeros. Por ejemplo n-butano y el iso-butano, presentan la misma fórmula general, pero diferente fórmula estructural

Los hidrocarburos insaturados con enlaces dobles entre átomos de carbono, se llaman **alquenos**, aquéllos con enlaces triples se llaman **alquinos** o **acetilenos**. Los hidrocarburos insaturados son muy similares en propiedades físicas a los hidrocarburos saturados. Los compuestos de bajo peso molecular son gases, mientras que los miembros más pesados de la serie homóloga son líquidos y sólidos. El Eteno, es el alqueno más simple, producido por la descomposición térmica del etano ($CH_3CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2$). Si los hidrocarburos de peso molecular más bajo predominan (metano y etano), entonces los depósitos se encontrarían en estado gaseoso. Si en el

hidrocarburo predominan componentes de peso molecular alto, entonces el depósito probablemente se encuentre en estado líquido (aceite o petróleo crudo)

Los cambios en la presión y temperatura tienen un pronunciado efecto sobre los depósitos de petróleo. Decreciendo la presión, las moléculas podrían moverse de forma individual a distintas partes. Esa es una de las diferencias entre el gas y el líquido, esto es, las moléculas del gas pueden viajar grandes distancias, por lo tanto reduciendo la presión en un depósito de petróleo usualmente tiende a gasificarse el sistema. Por la misma razón, decreciendo la temperatura las moléculas tienden a unirse o a estar más cerca entre ellas y como consecuencia el sistema tiende al estado líquido o a licuarse el gas.

Ambos, presión y temperatura, están sujetos a cambios dentro de la producción de aceite y gas, por lo tanto, los efectos en temperatura y presión y / o la relación de fases, son verdaderamente importantes. El comportamiento de fases de los hidrocarburos ha sido extensamente estudiado, y mucho se ha aprendido acerca de cómo se presenta. El diagrama de fases Presión-Temperatura (p-T) es muy utilizado para mostrar los efectos de presión y temperatura sobre los estados físicos de un sistema de hidrocarburos.

El objetivo de este capítulo es presentar un estudio detallado del comportamiento de fases para los hidrocarburos del petróleo.

Una porción físicamente distinta de materia que es uniforme en su composición y propiedades se llama **fase**¹. Por ejemplo el hielo, agua y vapor de agua constituyen 3 fases separadas de una sustancia pura y cada una es homogénea y físicamente definida de las otras por las diferencias que existen entre ellas, cuando se presenta más de una fase éstas están separadas por límites llamados interfases

Las fases presentes en la materia son. el sólido, el líquido y el gas. En fase sólida los cuerpos poseen volumen definido y forma propia a cierta temperatura y presión, y en la fase líquida se posee un volumen definido pero no forma propia, mientras que en la fase de gas se carece de ambas

Los líquidos y gases se denominan fluidos. Un líquido, en la medida que llene un recipiente adoptará la forma de éste, pero retendrá su volumen, mientras que un gas llenará siempre totalmente cualquier vasija en que se confine. No siempre la distinción entre las tres fases de la materia es tan clara como las definiciones anteriores podrían hacernos suponer. Por ejemplo, un líquido en su punto crítico es indistinguible de su vapor. Dentro de ciertos límites de temperatura y presión, una sustancia puede encontrarse en más de una fase a la vez, e incluso en todas las fases cuando las condiciones son muy especiales. Así, a 4.57 mm de Hg de presión y a 0.010°C, coexisten el hielo, el agua y el vapor en forma estable

También es conocido que un hielo puede ser cambiado a agua incrementando su temperatura y de agua a vapor, este cambio de fase se llama comportamiento de fases.

Los sistemas hidrocarburos presentan un comportamiento multifásico en altos rangos de presión y temperatura. Las fases más importantes que ocurren en las reservas de petróleo y de interés para el desarrollo de este capítulo, son, la fase líquida, como ejemplo petróleo crudo y condensado, y la fase gaseosa, como ejemplo gas natural; aunque no se descarta la existencia de una fase sólida, la cual no se tratará en este trabajo

Las condiciones bajo las cuales estas fases existen son de gran importancia práctica, las determinaciones experimentales o matemáticas de estas condiciones se expresan convenientemente en diferentes tipos de diagramas comúnmente llamados *diagramas de fase*.

El comportamiento de fase de los hidrocarburos puede ser explicado mediante el comportamiento de las moléculas que se encuentran formando las mezclas. Cuatro factores físicos son importantes como se muestra en la **figura 1.1**, 1) Presión, 2) Atracción Molecular, 3) Energía Cinética, 4) Repulsión Molecular

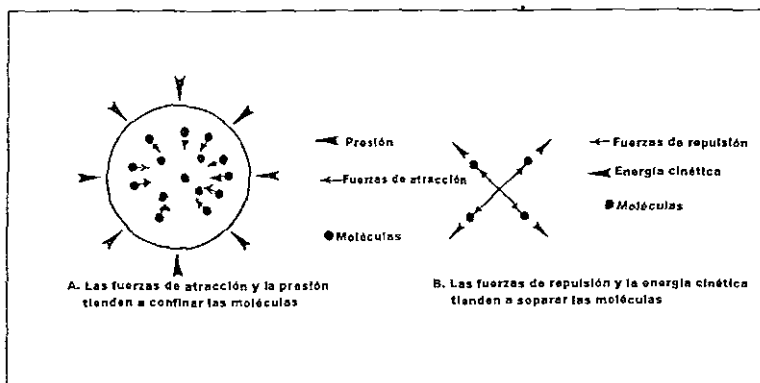


Fig 1.1. Fuerzas que gobiernan el comportamiento de los hidrocarburos

Para interpretar la figura 1.1, suponga que se tiene un fluido confinado en un recipiente. Ahora piense que ese fluido es un gas al cual se le está incrementando la presión, y por lo tanto las fuerzas moleculares se incrementan tanto, que el gas, sería comprimido o posiblemente cambiaría a un estado líquido. Pero si la presión decreciera el gas se expandiría y si existiera líquido, éste se evaporaría. Esos cambios de fase causados por los cambios de presión, son los comportamientos de fase regulares o normales

Dentro de ese recipiente es posible que el volumen del fluido se incremente, tanto como el recipiente lo permita, y al incrementar el volumen la presión disminuye debido al incremento de la distancia molecular.

Con respecto a las fuerzas de atracción molecular sobre las moléculas, éstas se incrementan conforme la distancia entre las moléculas disminuye, pudiéndose incrementar las fuerzas de atracción cuando las masas de las moléculas se incrementan. Por ejemplo, con moléculas pequeñas, metano o etano, se tiene menos atracción entre moléculas y si gran tendencia para desprenderse o separarse por su energía cinética y

permanecer como gas, mientras que moléculas grandes (pesadas), como de hexano y heptano, tienden a ser atraídas y permanecer en estado líquido.

La energía cinética o movimiento molecular, se incrementa con la temperatura, así los materiales a alta temperatura presentan una alta tendencia de separarse y así disminuir su densidad (cambio de líquido a gas o expansión del gas). Si la temperatura decrece la energía cinética disminuye, y todas las moléculas (igual las moléculas ligeras) tienden a permanecer juntas en estado líquido o de igual forma dentro del estado sólido. Este comportamiento es llamado también comportamiento de fase normal.

Cuando las moléculas se encuentran muy juntas, una fuerza de repulsión tiende a incrementar la resistencia a una compresión adicional.

Por último, cuando los hidrocarburos se encuentran en estado de reposo (no existe expansión, contracción del volumen, o cambios de estado), las fuerzas tienden a confinar las moléculas. De esta forma se considera que el material está en equilibrio.

En los yacimientos de petróleo, generalmente se considera que la temperatura permanece constante, por lo tanto, sólo la presión y el volumen son alterados durante las operaciones de producción del yacimiento.

Sistemas de componentes simples

El tipo más simple de sistemas de hidrocarburos es el que tiene un solo componente. La palabra **componente** se refiere al número de moléculas o átomos que presenta una sustancia. Este sistema tiene un solo tipo de moléculas, por lo que frecuentemente se le denomina con la palabra "puro".

La clara comprensión de la relación temperatura-presión-volumen de los componentes puros provee un avance para la comprensión de las fases de los componentes de petróleo. Las relaciones en términos experimentales en un componente puro están sujetas a cambios de presión y volumen a temperatura constante.

Suponiendo un componente puro en un cilindro con un pistón sin fricción y con una temperatura (T_1), considerando una presión inicial (p_i) en el sistema lo suficientemente baja para que éste se encuentre en estado de vapor. Esta condición

inicial se representa con el punto (E) en el diagrama de fase presión–volumen de la figura 1 2

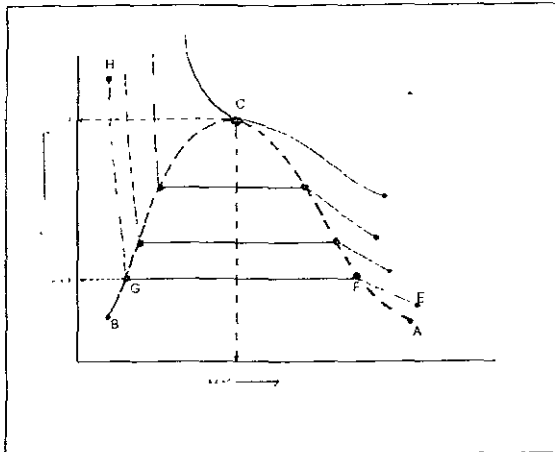


Fig 1 2 Diagrama presión vs Volumen, para un sistema de componentes simples

Considerando la secuencia experimental que sigue, en un componente puro se tiene

Paso 1

La presión se incrementa isotérmicamente forzando el pistón dentro del cilindro. Consecuentemente el volumen decrece hasta alcanzar el punto F del diagrama, donde se comienza a condensar el líquido, entonces la presión correspondiente se conoce como punto de rocío (P_r) y se define como la presión en la cual se forma la primera gota de líquido.

Paso 2

El pistón continúa incrementando la presión dentro del cilindro, lo cual causa que más líquido se condense. Este proceso de condensación se caracteriza por una presión constante (debido a que el volumen de gas disminuye y el volumen de líquido aumenta, es un equilibrio y hasta que casi todo el volumen de gas se condensa la presión cambia) representada por la línea FG. En el punto G un poco de gas permanece y la presión correspondiente se llama punto de burbujeo (P_b) y se define como la presión a la cual se detecta el primer signo de gas.

Una característica del sistema de componentes simples, para una temperatura dada es que la presión del punto de rocío y del punto de burbuja son iguales

Paso 3.

Cuando el pistón es ligeramente represionado dentro del cilindro, un incremento abrupto en la presión, punto H, es notado, sin un apreciable decremento en el volumen del líquido. Ese comportamiento evidentemente refleja la baja compresibilidad de los líquidos.

Repetiendo los pasos antes descritos a diferentes temperaturas, se construye una familia de curvas de igual temperatura (isotermas), ver figura 1.2. La curva discontinua que conecta los puntos de rocío (línea FC) representa los estados de saturación de gas. La curva discontinua que conecta los puntos de burbujeo (línea GC) representa la saturación de líquido, estas curvas se encuentran en el punto C que se conoce como punto crítico, la presión y volumen correspondientes a ese punto se conocen como presión crítica y volumen crítico, respectivamente.

Note que cuando la temperatura incrementa, la porción de línea recta de las isotermas disminuye hasta desaparecer y la isoterma simplemente muestra una tangente horizontal y un punto de inflexión en el punto crítico.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right) = 0 \text{ en el punto crítico} \quad (1.1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right) = 0 \text{ en el punto crítico} \quad (1.2)$$

El área cerrada AFCGB se llama región de dos fases. Con esta región definida, vapor y líquido pueden existir, fuera de esta región sólo existe una fase. El punto crítico (C) describe el estado crítico del componente puro y representa el estado límite para la existencia de dos fases, líquido y gas. En otras palabras, para un sistema de un solo componente **el punto crítico** se define como el más alto valor de temperatura y presión en el cual dos fases pueden coexistir. Una definición más general del punto crítico que es aplicable a un sistema de un solo componente o a un sistema multicomponente, es: *El punto crítico es aquél en el cual todas las propiedades intensivas del líquido y del gas son iguales*.

Una *propiedad intensiva* es aquella que tiene el mismo valor en alguna parte específica del sistema homogéneo como en todo el sistema. La presión, temperatura, densidad, y viscosidad, son ejemplos de propiedades intensivas

Las **propiedades físicas** de los fluidos son parámetros que caracterizan a un fluido y lo hacen diferente de otro. De acuerdo con estas características podemos determinar el comportamiento del fluido bajo las condiciones de presión y temperatura deseadas. En las **tablas 2(a)** y **2(b)** se presentan las propiedades físicas críticas para componentes hidrocarburos y no hidrocarburos, necesarias para realizar cálculos tales como equilibrio entre el líquido y el gas, conocer el factor de compresibilidad, densidad de la mezcla, etc. Capítulos posteriores profundizarán sobre estos temas para un mejor entendimiento

Otra forma de presentar los resultados del experimento anterior, se muestran gráficamente en la figura 1.3, en la cual la presión y temperatura del sistema son parámetros independientes.

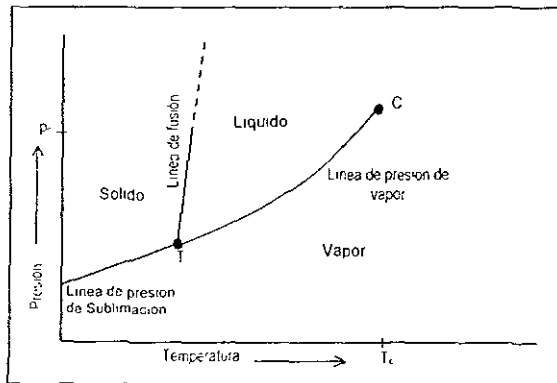


Fig 1.3 Diagrama de fase p vs T, para una sustancia pura

La figura muestra un diagrama típico de presión-temperatura de un componente simple (adicionalmente se presentan curvas que muestran la separación de la fase sólida y la fase líquida aunque no se tratará la fase sólida)

TABLE 2(a)

N.º	Componente	Fórmula	A	B	C	D	CONSTANTES CRÍTICAS			Número	
							Peso Molecular	Punto de Ebullición, °F 14.696 psia	Presión de vapor, psia 100°F		Punto de Congelación, °F 14.696 psia
1	Metano	CH ₄	16.043	-258.73	(5600°)	(-29.44°)	(1.00042°)	656.4	-116.67	0.0930	1
2	Etileno	C ₂ H ₄	30.070	-127.49	(850°)	(-109.01°)	(1.20971°)	706.5	57.92	0.0783	2
3	Propano	C ₃ H ₈	44.097	-43.75	188.04	(-30.73°)	(1.29420°)	616.0	206.06	0.0727	3
4	Butano	C ₄ H ₁₀	58.123	10.78	72.561	-245.28	(1.3245°)	527.9	274.46	0.0714	4
5	Hexano	C ₆ H ₁₄	86.173	31.08	51.706	-217.15	(1.33561°)	539.6	305.62	0.0703	5
6	Octano	C ₈ H ₁₈	114.231	82.12	20.445	-255.62	(1.35531°)	493.4	369.10	0.0679	6
7	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	170.33	96.92	15.574	-201.51	(1.35992°)	498.6	385.60	0.0675	7
8	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	226.44	49.10	36.69	2.17	(1.342°)	464	321.13	0.0673	8
9	Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	254.52	155.72	4.9397	-139.58	(1.37700°)	436.9	453.0	0.0688	9
10	Docosano	C ₂₂ H ₄₆	338.54	140.47	6.769	-244.62	(1.37387°)	436.6	435.83	0.0682	10
11	Tricosa	C ₂₃ H ₄₈	354.52	145.89	6.103	---	(1.37638°)	453.1	440.40	0.0682	11
12	Tricosa	C ₂₃ H ₄₆	354.52	121.52	9.659	147.72	(1.37126°)	446.8	420.13	0.0667	12
13	Tricosa	C ₂₃ H ₄₄	354.52	136.36	7.406	-199.38	(1.3773°)	453.5	440.29	0.0665	13
14	Tricosa	C ₂₃ H ₄₂	354.52	209.16	1.623	131.05	(1.38589°)	396.8	512.70	0.0691	14
15	Tricosa	C ₂₃ H ₄₀	354.52	194.09	2.272	180.89	(1.38714°)	396.5	495.00	0.0673	15
16	Tricosa	C ₂₃ H ₃₈	354.52	197.33	2.131	---	(1.39091°)	408.1	503.8	0.0646	16
17	Tricosa	C ₂₃ H ₃₆	354.52	200.25	2.013	-181.48	(1.39566°)	419.3	513.39	0.0665	17
18	Tricosa	C ₂₃ H ₃₄	354.52	174.54	3.494	-190.86	(1.39416°)	402.2	477.23	0.0666	18
19	Tricosa	C ₂₃ H ₃₂	354.52	176.89	3.293	-182.03	(1.38379°)	398.9	475.96	0.0668	19
20	Tricosa	C ₂₃ H ₃₀	354.52	186.91	2.774	-210.01	(1.38564°)	427.2	505.87	0.0662	20
21	Tricosa	C ₂₃ H ₂₈	354.52	177.58	3.375	12.81	(1.39168°)	428.4	496.44	0.0636	21
22	Octano	C ₈ H ₁₈	114.231	258.21	0.53694	70.18	(1.35996°)	369.7	584.22	0.0690	22
23	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	170.33	228.39	1.102	132.11	(1.39461°)	360.6	530.44	0.0676	23
24	Dodecano	C ₁₂ H ₂₄	170.33	210.63	1.709	161.27	(1.38624°)	372.4	519.46	0.0656	24
25	Dodecano	C ₁₂ H ₂₂	170.33	303.47	0.17853	64.28	(1.40746°)	331.8	610.68	0.0684	25
26	Dodecano	C ₁₂ H ₂₀	170.33	345.48	0.06083	21.58	(1.41335°)	305.2	652.00	0.0679	26
27	Dodecano	C ₁₂ H ₁₈	170.33	120.65	9.915	-138.91	(1.40286°)	653.8	461.20	0.0594	27
28	Dodecano	C ₁₂ H ₁₆	170.33	161.25	4.503	-224.40	(1.4121°)	548.9	499.35	0.0607	28
29	Dodecano	C ₁₂ H ₁₄	170.33	177.29	3.266	43.77	(1.42862°)	590.8	536.6	0.0586	29
30	Dodecano	C ₁₂ H ₁₂	170.33	213.68	1.606	-195.97	(1.42538°)	503.5	570.27	0.0600	30
31	Etileno (Etileno)	C ₂ H ₄	28.054	-154.73	(1400°)	(-272.47°)	(1.228°)	731.0	48.54	0.0746	31
32	Propeno (Propeno)	C ₃ H ₆	42.081	-53.84	227.7	(-301.45°)	(1.3130°)	668.6	197.17	0.0689	32
33	Buteno (Buteno)	C ₄ H ₈	56.108	20.79	62.1	(-301.63°)	(1.3495°)	583.5	295.48	0.0685	33
34	1-Buteno	C ₄ H ₈	56.108	38.69	45.55	218.06	(1.3655°)	612.1	324.37	0.0668	34
35	2-Buteno	C ₄ H ₈	56.108	33.58	49.67	157.96	(1.3563°)	587.4	311.66	0.0679	35
36	Isobuteno	C ₄ H ₈	56.108	19.59	63.02	-220.65	(1.3512°)	580.2	292.55	0.0662	36
37	1-Penteno	C ₅ H ₁₀	70.134	85.93	19.12	-265.30	(1.37426°)	511.8	376.93	0.0676	37
38	1-Butadieno	C ₄ H ₆	54.092	51.53	36.53	213.16	---	653°	(340°)	(0.065°)	38
39	1,3-Butadieno	C ₄ H ₆	54.092	24.06	59.46	-164.02	(1.3975°)	627.5	305.0	0.0654	39
40	Isopreno	C ₅ H ₈	68.119	93.31	16.68	-230.73	(1.42488°)	(558°)	(412°)	0.065°	40
41	Acetileno	C ₂ H ₂	26.038	120.49	---	(-114.5°)	---	890.4	95.34	0.0685	41
42	Hexano	C ₆ H ₁₄	98.114	176.18	3.225	41.95	(1.50396°)	710.4	552.22	0.0531	42
43	Tricosa	C ₂₃ H ₄₆	338.54	231.13	1.033	-139.00	(1.49942°)	595.5	605.57	0.0550	43
44	Tricosa	C ₂₃ H ₄₄	338.54	277.16	0.3716	138.966	(1.49826°)	523.0	651.29	0.0565	44
45	Tricosa	C ₂₃ H ₄₂	338.54	291.97	0.2643	-13.59	(1.50767°)	541.6	674.92	0.0557	45
46	Tricosa	C ₂₃ H ₄₀	338.54	282.41	0.3265	54.18	(1.49551°)	512.9	651.02	0.0567	46
47	Tricosa	C ₂₃ H ₃₈	338.54	281.07	0.3424	55.83	(1.4981°)	509.2	649.54	0.0570	47
48	Tricosa	C ₂₃ H ₃₆	338.54	293.25	0.2582	-23.1	(1.54937°)	587.8	(703°)	0.0534	48
49	Tricosa	C ₂₃ H ₃₄	338.54	306.34	0.1834	140.814	(1.49372°)	465.4	676.3	0.0572	49
50	Tricosa	C ₂₃ H ₃₂	338.54	319.47	4.629	-143.79	(1.33034°)	1174	463.08	0.059	50
51	Tricosa	C ₂₃ H ₃₀	338.54	372.9	2.312	-173.4	(1.36346°)	890.1	465.39	0.0581	51
52	Tricosa	C ₂₃ H ₂₈	338.54	312.68	---	(-337.00°)	(1.00036°)	507.5	-220.43	0.0532	52
53	Tricosa	C ₂₃ H ₂₆	338.54	44.010	-109.257	(-68.83°)	(1.00048°)	1071	87.91	0.0344	53
54	Acido Carbonico	H ₂ O	34.009	-76.497	394.59	(-121.88°)	(1.00060°)	1390	212.45	0.0461	54
55	Tricosa	SO ₂	64.060	14.11	85.46	(-103.86 °cm)	(1.00062°)	1143	315.8	0.0305	55
56	Tricosa	N ₂ O	44.010	-27.99	211.9	(-107.88°)	(1.00036°)	1646	270.2	0.0681	56
57	Tricosa	N ₂ O ₂	70.066	-317.8	---	---	(1.00028°)	546.9	-221.31	0.0517	57
58	Tricosa	H ₂	2.0159	-427.955	---	-235.26	(1.00013°)	188.1	399.9	0.05165	58
59	Tricosa	O ₂	31.9988	-297.332	---	-351.82	(1.00027°)	731.4	-181.43	0.0367	59
60	Tricosa	N ₂	28.013	-320.451	---	(-346.00°)	(1.00028°)	493.1	-232.51	0.0510	60
61	Tricosa	Cl ₂	70.906	-29.13	157.3	(149.73°)	(1.3878°)	1157	290.75	0.0280	61
62	Tricosa	H ₂ O	18.0153	212.000	0.9501	32.60	(1.33335°)	3198.8	705.16	0.0497	62
63	Tricosa	He	4.0026	-452.03	---	---	(1.00003°)	32.99	-450.31	0.2300	63
64	Tricosa	PCl ₅	36.461	-121.27	906.71	(-173.52°)	(1.00042°)	1205	124.77	0.0356	64

I	Gas Ideal 14.696 Psia 60°F		F Coeficiente de temperatura para la densidad TPE	G Factor de corrección u	H Factor de compresibilidad para el gas real, Z, 14.696 Psia, 60°F	I Gas ideal 14.696 Psia 60°F		J Calor específico 60°F 14.696 Psia Btu/(lbm°F)		numero		
	Letras p. 11 de la tabla	p. 11 de la tabla				Densidad Relativa (Gravidades específicas) Aire=1	ft ³ /lbm	ft ³ /gal. Liquid	Cp gas ideal		Cp Líquido	
1	17.51	(6.417)	-----	0.0104	0.993	0.5529	23.654	(59.135)	0.52669	-----	1	
2	17.616	17.126	-----	0.0919	0.9919	1.0302	12.62	37.476	0.40782	0.97225	2	
3	17.226	13.433	(-0.00122)	0.1522	0.9325	1.5226	6.6099	36.375	0.38852	0.61996	3	
4	(4.9227)	12.335	(-0.00115)	0.1552	0.9711	2.0058	6.5291	37.579	0.38669	0.57066	4	
5	(4.9227)	11.927	(-0.00105)	0.1955	0.9667	2.0058	6.5291	31.790	0.39459	0.57272	5	
6	5.252	13.853	-0.00069	0.2289	-----	2.4912	5.2596	27.393	0.38640	0.53331	6	
7	5.2512	13.712	-0.00066	0.2514	-----	2.4912	5.2596	27.674	0.38825	0.54363	7	
8	(4.9744)	14.504	(-0.00106)	0.1963	0.9582	2.4912	5.2596	26.163	0.39038	0.55021	8	
9	5.5344	15.571	-0.00075	0.2994	-----	2.9755	4.4035	24.371	0.38628	0.53327	9	
10	5.4546	15.713	-0.00076	0.2780	-----	2.9755	4.4035	24.152	0.38526	0.52792	10	
11	5.5772	15.451	-0.00075	0.2732	-----	2.9755	4.4035	24.561	0.37902	0.51876	11	
12	5.4512	15.809	-0.00076	0.2326	-----	2.9755	4.4035	24.006	0.38231	0.51367	12	
13	5.555	15.513	-0.00076	0.2489	-----	2.9755	4.4035	24.462	0.37762	0.51308	13	
14	5.7376	17.454	-0.00068	0.3494	-----	3.4598	3.7872	21.729	0.38447	0.52602	14	
15	5.6951	17.555	-0.00070	0.3293	-----	3.4598	3.7872	21.658	0.38041	0.52199	15	
16	5.7654	17.317	-0.00070	0.3232	-----	3.4598	3.7872	21.839	0.37882	0.51019	16	
17	5.8509	17.133	-0.00069	0.3165	-----	3.4598	3.7872	22.189	0.38646	0.51410	17	
18	5.6550	17.220	-0.00070	0.2871	-----	3.4598	3.7872	21.416	0.38594	0.51678	18	
19	5.647	17.445	-0.00073	0.3026	-----	3.4598	3.7872	21.386	0.39414	0.52440	19	
20	5.6722	17.228	-0.00067	0.2674	-----	3.4598	3.7872	22.300	0.38306	0.50138	20	
21	5.7967	17.304	-0.00068	0.2703	-----	3.4598	3.7872	21.930	0.37724	0.49920	21	
22	5.934	19.331	-0.00064	0.3977	-----	3.9441	3.3220	19.58	0.38331	0.52406	22	
23	5.8187	19.632	-0.00067	0.3564	-----	3.9441	3.3220	19.330	0.37571	0.51130	23	
24	5.8046	19.679	-0.00065	0.3035	-----	3.9441	3.3220	19.283	0.38222	0.48951	24	
25	6.0153	21.311	-0.00051	0.4145	-----	4.4284	2.9588	17.807	0.38246	0.52244	25	
26	6.1212	23.245	-0.00057	0.4948	-----	4.9127	2.6671	16.236	0.38179	0.52103	26	
27	6.257	11.209	-0.00073	0.1959	-----	2.4215	5.4110	33.656	0.27199	0.42182	27	
28	6.2319	13.397	-0.00069	0.2302	-----	2.9069	4.5090	28.325	0.30100	0.44126	28	
29	6.537	12.625	-0.00065	0.2095	-----	2.9069	4.5090	29.452	0.28817	0.43584	29	
30	6.4529	15.215	-0.00062	0.2358	-----	3.3902	3.6849	24.940	0.31700	0.44012	30	
31	-----	-----	-----	0.0665	0.9936	0.9686	13.527	-----	0.35697	-----	31	
32	(5.5205)	4.342	(-0.00173)	0.1356	0.9544	1.4529	9.0119	39.167	0.35718	0.57118	32	
33	(5.0127)	5.0112	(-0.00112)	0.1941	0.9999	1.9373	6.7636	33.694	0.35446	0.54533	33	
34	(5.2113)	5.2265	(-0.00105)	0.2029	0.9665	1.9373	6.7636	35.367	0.33754	0.52900	34	
35	(5.6095)	5.6653	(-0.00106)	0.2128	0.9567	1.9373	6.7636	34.395	0.35574	0.54215	35	
36	(5.6066)	5.0566	(-0.00117)	0.1999	0.9700	1.9373	6.7636	33.856	0.3769	0.54839	36	
37	(5.6473)	5.3834	(-0.00089)	0.2333	-----	2.4215	5.4110	29.729	0.36351	0.51782	37	
38	(5.5579)	5.4557	(-0.00101)	0.2150	0.969	1.8677	7.0156	38.465	0.34347	0.54029	38	
39	(5.723)	5.2737	(-0.00110)	0.2007	0.965	1.8677	7.0156	36.687	0.34220	0.53447	39	
40	(5.62)	5.7205	(-0.00082)	0.1568	-----	2.3526	5.5710	31.869	0.35072	0.51933	40	
41	(5.437)	(5.4842)	(-0.00173)	0.1919	0.9930	0.8990	14.574	-----	0.39754	-----	41	
42	(5.344)	7.3742	-0.00067	0.2993	-----	2.6971	4.8181	35.824	0.24296	0.40089	42	
43	(5.275)	7.2951	-0.00069	0.2633	-----	3.1814	4.1564	29.937	0.26370	0.40695	43	
44	(5.27)	7.2673	-0.00066	0.3027	-----	3.6657	3.5744	25.976	0.27792	0.41139	44	
45	(5.27)	7.3756	-0.00062	0.3942	-----	3.6657	3.5744	26.363	0.28964	0.41620	45	
46	(5.27)	7.2429	-0.00063	0.3257	-----	3.6657	3.5744	25.839	0.27427	0.40545	46	
47	(5.27)	7.2181	-0.00066	0.3216	-----	3.6657	3.5744	25.800	0.27471	0.40255	47	
48	(5.27)	7.5958	-0.00063	(10.2412)	-----	3.5561	3.6435	27.675	0.27110	0.41220	48	
49	(5.27)	7.2228	-0.00065	0.3269	-----	4.1500	3.1573	22.804	0.29170	0.42053	49	
50	(5.27)	6.6365	4.8267	-0.00066	0.5669	-----	1.1663	11.843	78.622	0.32316	0.59167	50
51	(5.27)	6.6156	6.9925	-0.00068	0.6438	-----	1.9906	8.232	54.527	0.33222	0.56610	51
52	(5.27)	6.5812	4.2561	0.0484	0.9959	0.9671	13.518	89.163	0.24847	-----	52	
53	(5.27)	6.8129	6.4532	(-0.00593)	0.2667	0.6943	1.5196	8.6229	58.807	0.19911	-----	53
54	(5.27)	6.6817	5.1505	(-0.00197)	0.0940	0.9346	1.1767	11.135	74.401	0.23827	0.50418	54
55	(5.27)	11.6507	5.4307	-----	0.2549	0.6202	2.2118	5.9236	69.012	0.14804	0.32460	55
56	(5.27)	5.1550	3.3007	-----	0.2557	0.9877	0.988	22.283	114.67	0.49677	1.1209	56
57	(5.27)	7.2930	3.9713	-----	-----	1.0000	1.0000	13.103	95.577	0.23988	-----	57
58	(5.27)	0.99252	3.4322	-----	-0.2202	1.0006	0.09560	169.25	111.54	3.4638	-----	58
59	(5.27)	9.5221	3.3605	-----	0.0216	0.9992	1.1048	11.859	112.93	0.21892	-----	59
60	(5.27)	6.7481	4.1513	-----	0.0372	0.9997	0.9672	13.546	91.413	0.24228	-----	60
61	(5.27)	11.875	5.9710	-----	0.0876	0.9875	2.4482	5.3519	63.554	0.11377	-----	61
62	(5.27)	8.3312	7.1689	-0.00009	0.3443	-----	0.62202	21.065	175.62	0.44457	0.99974	62
63	(5.27)	1.04207	3.8376	-----	0.1006	-----	0.1382	94.814	93.691	1.2404	-----	63
64	(5.27)	7.0917	5.1373	(-0.00300)	0.1259	0.9923	1.2589	10.496	73.869	0.19086	-----	64

Línea de presión de vapor

La línea TC de la figura 1.3, se conoce con el nombre de línea de presión de vapor. Esta línea separa las condiciones de presión y temperatura para las cuales la sustancia puede ser un líquido, de las condiciones de presión y temperatura para las cuales la sustancia puede ser un gas. Para los puntos de presión y temperatura que se encuentren por arriba de esta línea les corresponde un estado líquido. Similarmente, los puntos que se encuentren por debajo de la línea de presión de vapor representan las condiciones en que la sustancia es un gas. Los puntos de presión-temperatura que caen exactamente sobre la línea indican las condiciones para las cuales gas y líquido coexisten

Lo anterior se resume así

$p < p_v$ entonces el sistema se encuentra en fase vapor

$p > p_v$ entonces el sistema se encuentra en fase líquida

$p = p_v$ entonces vapor y líquido coexisten en equilibrio

donde:

p es la presión impuesta a la sustancia pura. Las expresiones son válidas si la temperatura del sistema se encuentra por debajo de la temperatura crítica.

Punto crítico

El límite superior de la línea de presión de vapor es el punto crítico, indicado por el punto C. La temperatura y presión representadas por ese punto son temperatura crítica, T_c , y presión crítica, p_c . Para un sistema componente simple, la temperatura crítica puede ser definida como la temperatura arriba de la cual el gas no puede ser licuado, independientemente de la presión que se aplique. Análogamente, la presión crítica de una sustancia pura es definida como la presión arriba de la cual el gas y líquido no pueden coexistir, independientemente de la temperatura. Estas definiciones de propiedades críticas no son válidas para sistemas de más de un componente.

Punto triple

El punto T sobre la línea de presión de vapor es conocido como punto triple. Ese punto representa la presión y temperatura en la cual sólido, líquido, y gas coexisten bajo condiciones de equilibrio.

Línea de presión de sublimación

En una temperatura por debajo de la temperatura correspondiente al punto triple, la línea de presión de vapor divide las condiciones bajo las cuales la sustancia es un sólido de las condiciones bajo las cuales la sustancia es un gas. Teóricamente, esa línea se extiende hasta una temperatura de cero absoluto y una presión de cero absoluto.

Punto de fusión

Los puntos de fusión forman una línea vertical que parte del punto triple hacia arriba. Esa línea separa el estado sólido del estado líquido en los cuales se podría encontrar una sustancia. Nuevamente, los puntos que caen exactamente en la línea indican que sólido y líquido coexisten. El límite superior de esta línea no ha sido experimentalmente bien definido.

Es conveniente hablar de las correlaciones o de la existencia de éstas, debido a que en posteriores capítulos serán de uso frecuente.

Las propiedades de los fluidos pueden determinarse por medio de un análisis de laboratorio conocido como PVT (presión, volumen y temperatura), los cuales se efectúan en muestras de fluidos sometidos a condiciones de interés; sin embargo, no siempre se dispone de ellos, ya sea porque no pueden obtenerse las muestras apropiadas, o porque no se justifican económicamente. En estos casos, las propiedades pueden determinarse utilizando correlaciones que son relaciones recíprocas desarrolladas empíricamente a partir de información disponible, como temperatura y presión, y otros parámetros medidos comúnmente en la superficie, como la relación gas-aceite, la densidad relativa del aceite, la densidad del gas, etc.

El uso de las correlaciones no siempre puede proporcionar resultados satisfactorios, ya que han sido desarrolladas en base a las propiedades de aceites provenientes de áreas geográficas definidas, aceite de otras regiones presentan características diferentes a las analizadas.

Carta de Cox

La presión ejercida por las moléculas del vapor en equilibrio con la fase líquida o sólida se conoce como presión de vapor. Es de gran importancia conocer la presión de vapor de los componentes, debido a que esta es utilizada en diversos procedimientos de cálculo, ayudando a definir el comportamiento de los hidrocarburos del petróleo y por esta razón Cox gráfico la presión de vapor como función de la temperatura para sustancias puras (figura 1.4) Observe que la presión de vapor se gráfica en escala logarítmica, mientras que la temperatura se gráfica en una escala normal.

Ejemplo de aplicación

1.1.Un propano puro se encuentra en una celda de laboratorio a 80°F y 200 psia Determine la fase en la cual se encuentra la sustancia.

Solución De la carta de Cox, obtenemos la presión de vapor con ayuda de la temperatura, por lo tanto, $p_v = 150$ psia, y comparando esta presión con la que se tiene en la celda tenemos que, $p > p_v$, lo que significa que el propano que se encuentra en la celda es propano licuado

La carta de presión de vapor que se presenta es la forma más rápida para estimar la presión de vapor a una temperatura determinada. Aunque para una aplicación computacional es más conveniente una ecuación, como la propuesta por **Lee y Kesler en 1975:**

$$p_v = p_c \text{ EXP}(A + \phi B) \quad (1.3)$$

donde

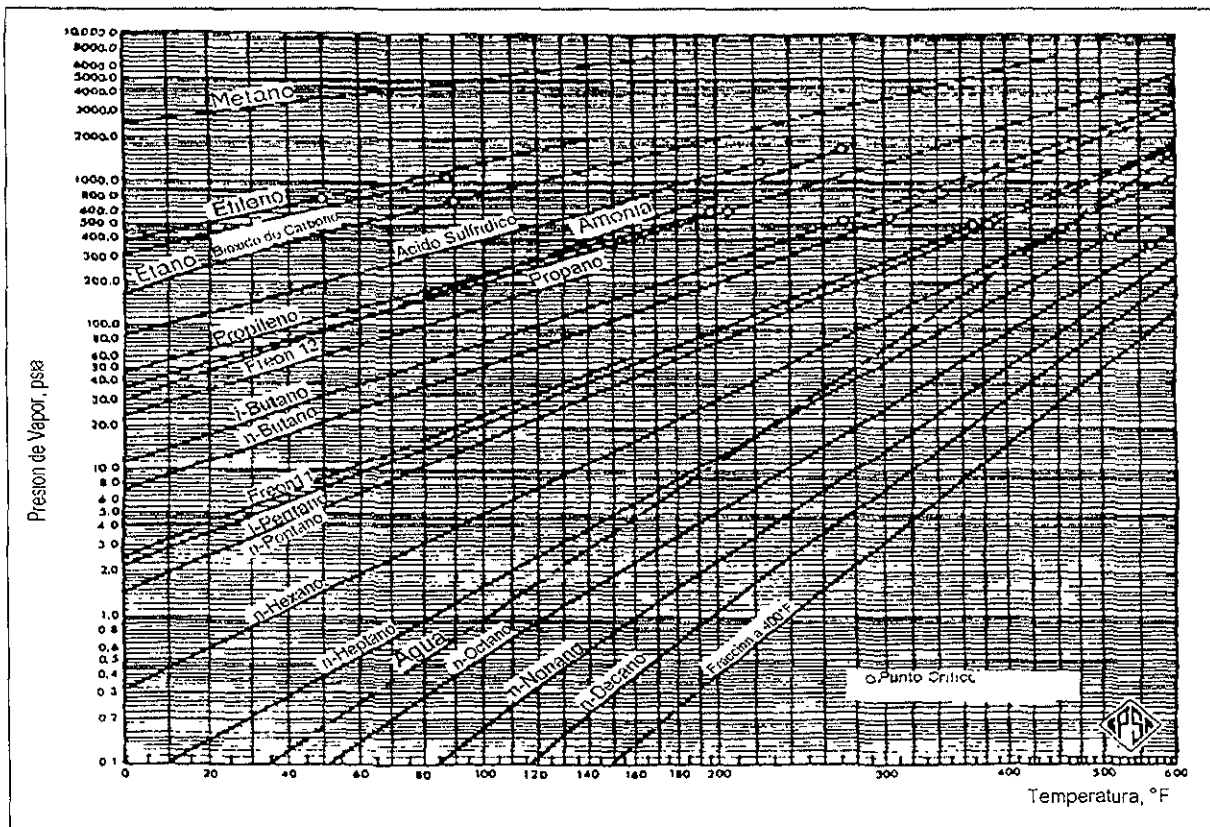


Fig 14 Carta de Cox

$$A = 5\,92714 - \left(\frac{6.09648}{T_r} \right) - 1.2886 \ln(T_r) + 0.16934(T_r)^6 \quad (1.4)$$

$$B = 15\,2518 - \left(\frac{15.6875}{T_r} \right) - 13.472 \ln(T_r) + 0.4357(T_r)^6 \quad (1.5)$$

El término T_r se conoce como temperatura reducida y se define como la relación entre la temperatura absoluta del sistema y la temperatura crítica de la fracción y o componente.

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (1.6)$$

donde

T_r = temperatura reducida

T = temperatura de la sustancia, °R

T_c = temperatura crítica de la sustancia, °R

p_c = presión crítica de la sustancia, psia

ω = factor acéntrico de la sustancia

El factor acéntrico es introducido por **Pitzer en 1955**, correlacionando los parámetros que caracterizan lo acéntrico o lo no-esférico de una molécula, y es definida por la siguiente expresión.

$$\omega = -\log\left(\frac{p_v}{p_c}\right) - 1 \quad (1.7)$$

donde p_v = presión de vapor de la sustancia a la temperatura $T = 0.7 T_c$, psia

Las densidades de una fase saturada para un componente, esto es, las densidades del gas y líquido coexistentes pueden ser graficadas como una función de la temperatura, como se muestra en la figura 1.5

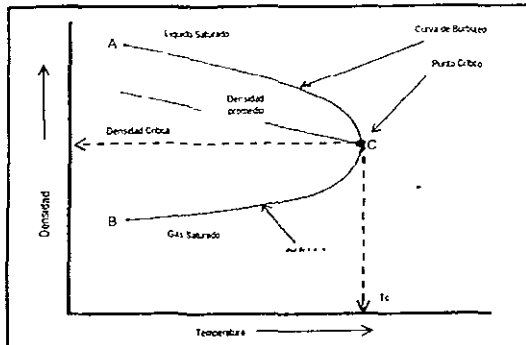


Fig 1.5 Diagrama Densidad vs Temperatura para un componente puro

En esta figura puede observarse que al incrementar la temperatura, la densidad del líquido decrece, mientras que la densidad del vapor se incrementa. En el punto crítico las densidades del vapor y del líquido convergen.

La figura 1.5, ilustra una útil observación conocida como la Ley del Diámetro Rectilíneo, donde el promedio aritmético de las densidades de las dos fases (líquido y vapor), es una función lineal de la temperatura. De la gráfica observamos que la línea recta y la línea curva se interceptan en un punto C, al cual le corresponde una temperatura y una densidad, identificadas con el nombre de temperatura crítica y densidad crítica. Matemáticamente lo anterior se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{\rho_v + \rho_L}{2} = a + bT \quad (1.8)$$

donde

ρ_v = densidad del vapor saturado, lb/pie³

ρ_L = densidad del líquido saturado, lb/pie³

T = temperatura, °R

a,b= intersección y pendiente de la línea recta

En el punto crítico la ecuación (1.8) se puede expresar en términos de la densidad crítica:

$$\rho_c = a + bT_c \quad (1.9)$$

donde ρ_c = densidad crítica de la sustancia, lb/pie³

Rackett en 1970 propone una ecuación general para el cálculo de la densidad del líquido " ρ_L " de un componente. Rackett expresa esta relación de la siguiente manera:

$$\rho_L = \frac{[(MW)p_c]}{[RT_c Z_c (1 + (1 - T_r)^{2.7})]} \quad (1.10)$$

donde:

ρ_L = densidad del líquido saturado de la sustancia, lb/pie³

MW = peso molecular de la sustancia

p_c = presión crítica de la sustancia, psia

T_c = temperatura crítica de la sustancia, °R

Z_c = factor de compresibilidad crítico del gas

R = constante universal de los gases, 10.73 pie³ -psia / lb-mol-°R

T_r = (T/T_c) , temperatura reducida

T = temperatura, °R

Spencer y Danner en 1973 modifican la correlación de Rackett, reemplazando el término de Z_c (factor de compresibilidad crítico del gas) por un factor único y constante para cada uno de los componentes Z_{RA} . La modificación propuesta es la siguiente:

$$\rho_L = \frac{[(MW)p_c]}{[RT_c Z_{RA} (1 + (1 - T_r)^{2.7})]} \quad (1.11)$$

Los valores de Z_{RA} se muestran en la tabla 3. Para cuando no se dispone de todos los valores de Z_{RA} necesarios, **Yamada y Gunn en 1973** sugieren la siguiente correlación para el cálculo de Z_{RA} :

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (1.12)$$

donde ω es el factor acéntrico del componente

Tabla 3
Valores de Z_{RA}

Bióxido de Carbono	0.2722	n- Pentano	0.2684
Nitrogeno	0.2900	n- Hexano	0.2635
Ácido Sulfídrico	0.2855	n- Heptano	0.2604
Metano	0.2892	i- Octano	0.2684
Etano	0.2808	n- Octano	0.2571
Propano	0.2766	n- Nonano	0.2543
i-Butano	0.2754	n- Decano	0.2507
n-Butano	0.2730	n- Undecano	0.2499
i-Pentano	0.2717		

Sistemas de dos componentes

Una característica de los sistemas de un solo componente es que a una temperatura dada dos fases pueden existir en equilibrio con una sola presión, y ésta es la presión de vapor. Para sistemas binarios, dos fases pueden existir en equilibrio a diferentes presiones y a la misma temperatura. La siguiente discusión tiene que ver con la descripción del comportamiento de fase de un sistema de dos componentes, lo que incluye conceptos aplicables a mezclas más complejas de aceite-gas.

Una de las características importantes de los sistemas binarios es la variación de sus propiedades físicas y termodinámicas con la composición. Por lo tanto, es necesario que se especifique la composición de la mezcla en términos de fracción mol o fracción peso. Se acostumbra a designar a uno de los componentes como el más volátil y el otro como el menos volátil, dependiendo de su presión de vapor a una temperatura dada.

Suponiendo que los experimentos descritos anteriormente se repiten, pero esta vez introducimos en el cilindro una mezcla binaria de una composición conocida, considerando que la presión inicial, p_1 , ejercida en el sistema a una temperatura, T_1 , es suficientemente baja para que el sistema se encuentre en estado gaseoso, esta condición inicial de presión y temperatura actuando en la mezcla se representa con el punto 1 en el diagrama presión-volumen de la figura 1.6. Como la presión se incrementa isotérmicamente se alcanza el punto 2, en donde se condensa una cantidad infinitesimal de líquido. La presión de este punto se llama presión del punto de rocío (p_r) de la mezcla, debe notarse que en la presión del punto de rocío la composición de la fase gaseosa es igual a la composición de la mezcla binaria. Incrementando la presión en el pistón dentro del cilindro, el volumen decrece y un notable incremento en la presión se puede observar y así, más y más líquido es condensado. Ese proceso de condensación continúa hasta el punto 3, donde restos de gas permanecen. La presión correspondiente al punto 3 es conocida como presión del punto de burbujeo, p_b . Puesto que en el punto de burbujeo la fase gaseosa es sólo un volumen infinitesimal, la composición de la fase líquida es idéntica a la de todo el sistema. Si el pistón continúa presionando dentro del cilindro, la presión aumenta hasta el punto 4 con su correspondiente decremento en el volumen.

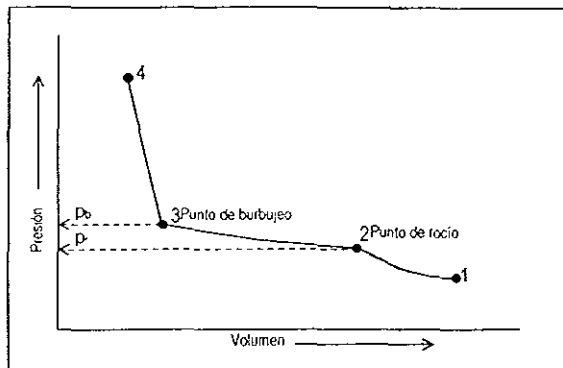


Fig.1.6 Diagrama Presión vs volumen de un sistema binario

Repitiendo este experimento a diferentes temperaturas incrementadas progresivamente, se consiguen las isothermas presentadas en el diagrama 1.7. Los puntos de burbujeo unidos por la curva son representados por la línea AC, que representa los puntos de presión y volumen para los cuales se formó la primera burbuja de gas. La curva de puntos de rocío (línea BC) describe los puntos de presión y volumen donde se formó la primera gota de líquido. Las dos curvas se unen en el punto crítico (punto C). La presión, temperatura y volumen correspondientes al punto crítico se les conoce como críticos y se distinguen como: p_c , T_c , V_c . Cualquier punto dentro de la envolvente de dos fases (línea ACB) representa un sistema consistente de dos fases, fuera de la envolvente de dos fases sólo existe una fase.

Si diferentes presiones de rocío y de burbujeo para varias isothermas son graficadas en función de la temperatura, un diagrama presión-temperatura similar al que se muestra en la figura 1.8 se puede obtener. La figura indica que las relaciones de presión-temperatura no pueden ser representadas por una simple curva de presión de vapor como en el caso de los sistemas de un solo componente, para este caso se obtiene la forma de la envolvente de fases ABC. Las líneas discontinuas dentro de la envolvente de fases son llamadas **líneas de calidad**; las que describen condiciones de presión y temperatura para las cuales existen volúmenes iguales de líquido. Obviamente, la curva de puntos de burbujeo y la curva de punto de rocío representan 100% y 0% de líquido, respectivamente.

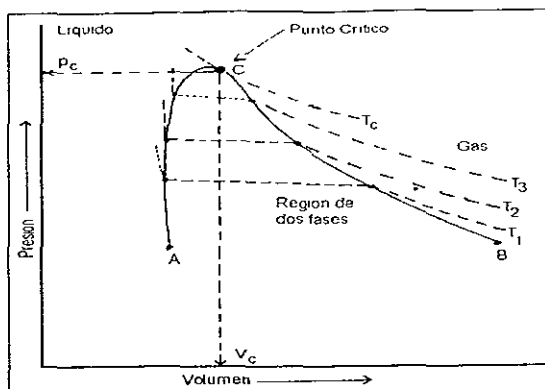


Fig 1.7. Diagrama Presión vs Volumen de un sistema de dos componentes

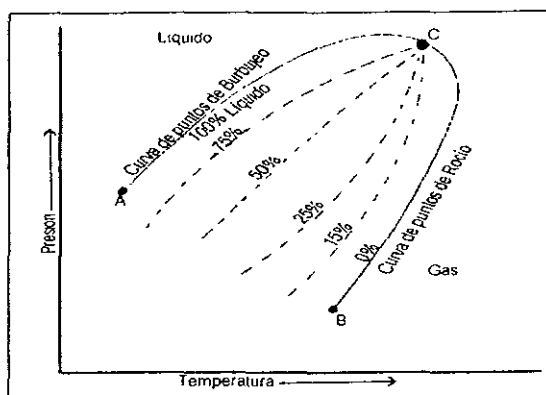


Fig.1.8. Diagrama típico Presión vs Temperatura de un sistema binario

La figura 1.9 muestra que para diferentes composiciones dentro de una mezcla binaria, la localización y forma de la envolvente de fases cambia; por ejemplo, no tendremos la misma envolvente de fases para una mezcla binaria compuesta por 97.50% de metano y 2.50% de etano que para una mezcla que se forma de 14.98% de metano y 85.02% de etano, la localización y forma de la envolvente es diferente; para el primer caso la envolvente es pequeña y se encuentra a la izquierda mientras que en el segundo caso la envolvente es más grande y se encuentra a la derecha (observe la figura)

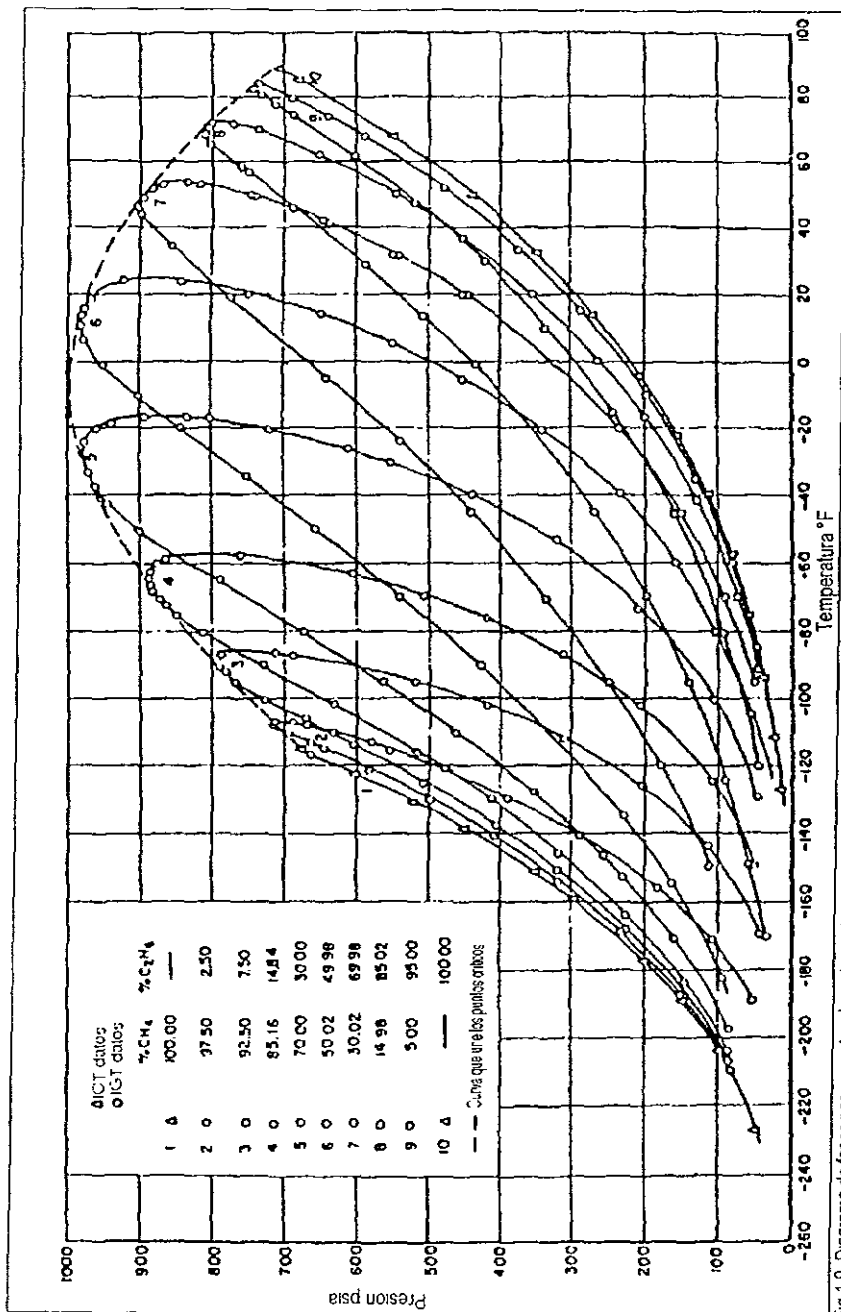


Fig 19 Diagrama de fases para mezclas de metano-etano

También podemos observar que dos de las líneas (1 y 10), representan las curvas de presión de vapor del metano y etano, respectivamente. La línea discontinua que une a las envolventes de fases muestra el punto crítico de cada envolvente. Además, nótese que cuando uno de los componentes de la mezcla binaria predomina, la envolvente tiende a ser angosta y las propiedades críticas se desplazan hacia el componente predominante. La envolvente de fases se agranda evidentemente cuando la composición de la mezcla se distribuye entre los dos componentes.

Sistemas de tres componentes

El comportamiento de fases de una mezcla consistente de tres componentes es convenientemente representada en diagramas triangulares, tal como lo muestra la figura 1.10 llamados diagramas ternarios. Cada ápice del triángulo corresponde al 100 % de un componente puro. Por convención se grafica el componente más ligero en la cabeza del triángulo y el componente más pesado en la parte inferior izquierda.

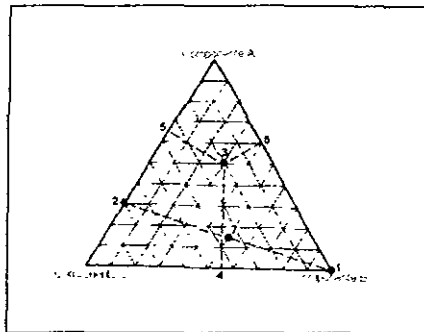


Fig.1.10. Diagrama Ternario

Los lados del triángulo representan dos componentes de la mezcla. Así, el lado izquierdo del triángulo representa todas las posibles mezclas de un componente ligero y un componente pesado. Los puntos adentro del triángulo representan mezclas de tres componentes. Para un diagrama simple, presión y temperatura son constantes, sólo la composición cambia.

El punto 1 sobre la figura 1.10 representa el componente puro B. El punto 2 representa una mezcla con el 30 % mol del componente A y 70% mol del componente C. El punto 3 representa una mezcla que consiste del 50% mol del componente A, 30% mol del componente B y 20% mol del componente C. La composición de la mezcla representada por el punto 3 se define mejor mediante el trazo de líneas perpendiculares imaginarias hacia los lados del diagrama triangular. El largo de línea 4-3 representa la composición del componente A en la mezcla, el largo de la línea 5-3 representa la composición del componente B en la mezcla, y el largo de la línea 6-3 representa la composición del componente C.

La línea 2-1 representa un proceso de interés para la ingeniería petrolera. Como se ha visto, el punto 2 representa la composición de una mezcla con un componente A y un componente C, sin un componente B presente. La línea 1-2 representa la composición de todas las mezclas formadas por la adición del componente B a la mezcla original que se tenía con el componente A y el componente C. De esa forma, el punto 7 representa una mezcla de partes iguales de la mezcla original del componente A y C con el componente B. La composición es 50% del componente B, 15% del componente A, y el 35% del componente C. La relación de los componentes A y C, 15:35, es la misma relación que se tenía de los componentes A y C en la mezcla original, 30:70.

La figura 1.11 muestra un diagrama típico de fases de una mezcla de tres componentes. El metano es el componente más ligero y es graficado en la parte superior del triángulo. Así, la línea de puntos de rocío se muestra a lo largo de la parte superior de la envolvente, y la línea de puntos de burbujeo se muestra a lo largo de la parte inferior. Debemos hacer notar que este diagrama es para una determinada presión y temperatura. Las líneas de enlace de equilibrio son rectas pero no horizontales. El punto 1 representa una mezcla de metano, propano y n-pentano, la cual muestra el equilibrio del gas y del líquido en la presión y temperatura determinadas e indicadas en el diagrama. El punto 2 representa la composición del gas en equilibrio y el punto 3 representa la composición del líquido en equilibrio. La cantidad de gas, en fracción del total de moles de la mezcla, es representada por el largo de la línea 1-3 dividido entre el largo de la línea 2-3. La cantidad de líquido es representada por el largo de la línea 1-2 dividida entre el largo de la línea 2-3.

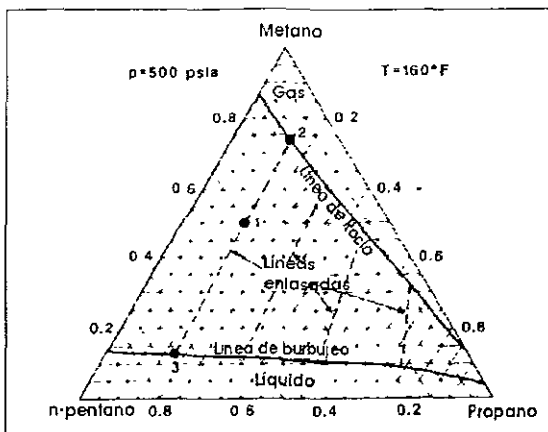


Fig 1.11 Diagrama Ternario de Fases para una mezcla de Metano, Propano y n-Pentano a 500 psia y 160°F

La figura 1.12 muestra varias posiciones de la envolvente de una mezcla de metano, propano y n-pentano, a una temperatura de 160°F y comenzando con la presión atmosférica e incrementando ésta hasta llegar a 2350 psia.

A presión atmosférica, toda la mezcla de esos componentes podría ser gas, ver figura 1.12(1). Considerando una presión por arriba de la presión de vapor del n-pentano y por debajo de la presión de vapor del propano, esto es, 200 psia. (figura 1.12(2)), la mezcla de metano y propano es gas. Pero la mezcla binaria de metano-n-pentano y propano-n-pentano, están dentro de la región de dos fases.

A la presión de vapor del propano, 380 psia y a 160°F, las líneas de puntos de burbujeo y de puntos de rocío de la envolvente convergen en el ápice del propano al 100%. (figura 1.12(3)). En una presión por encima de la presión de vapor del propano y menor que el punto crítico de la mezcla de metano y n-pentano, esto es, a 500 psia, ver figura 1.12(4), las mezclas binarias de metano-propano y metano-n-pentano exhiben un comportamiento en la región de dos fases, mientras que la mezcla binaria de propano-n-pentano es una mezcla que se encuentra totalmente en estado líquido. Al seguir incrementando la presión la medida o tamaño de la envolvente de fases cada vez es menor, figura 1.12(7), hasta que la presión crítica de la mezcla de metano-n-pentano se

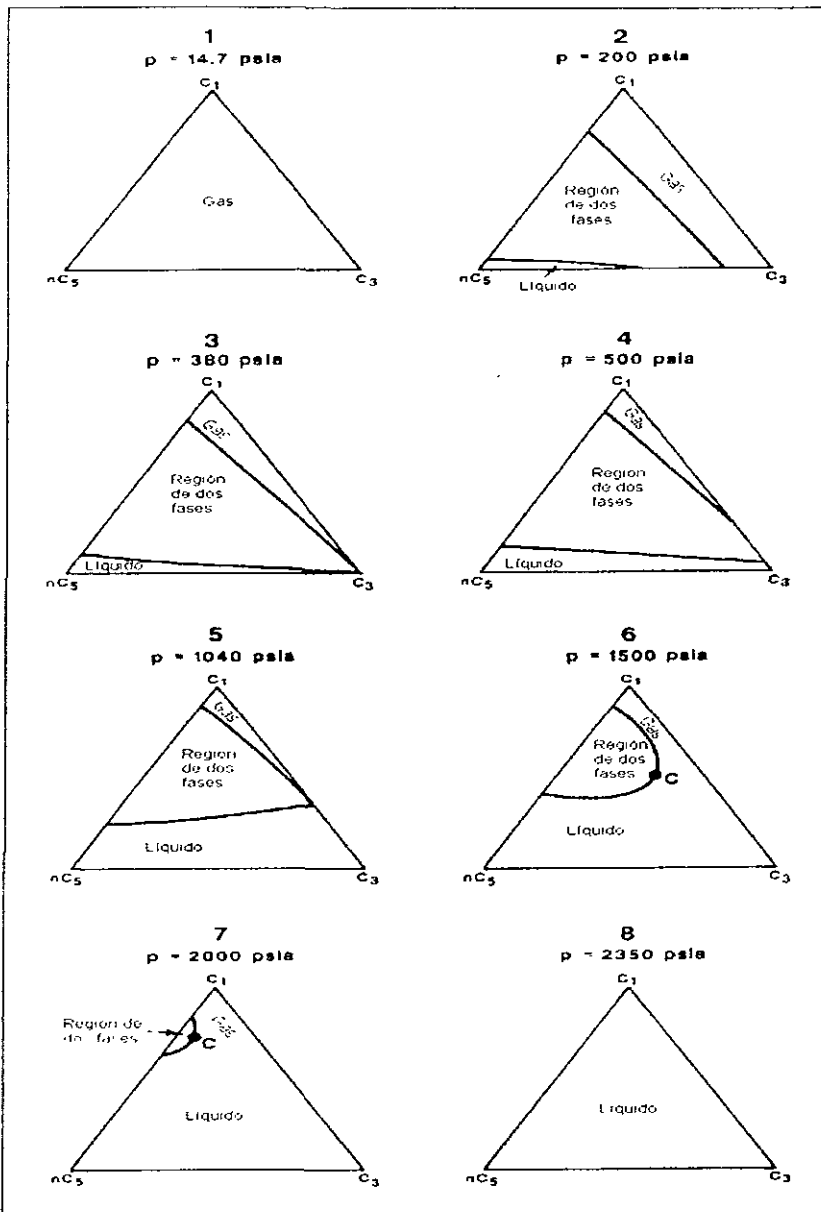


Fig 1 12 Diagrama Ternario de una mezcla de metano, propano y n-pentano a 160°F y varias presiones, mostrando los cambios típicos en la forma del diagrama como consecuencia de los cambios de presión

alcanza, a esa presión, 2350 psia y para otras presiones más altas, todas las mezclas de metano, propano y n-pentano se encuentran en una sola fase.

Los diagramas de fase para tres componentes son comúnmente utilizados en casos de análisis de recuperación mejorada, como el desplazamiento miscible de los hidrocarburos

Regla de fases

Gibbs (1876) deriva una simple relación entre el número de fases en equilibrio, el número de componentes, y el número de variables independientes que deben ser especificadas para describir el estado de un sistema completamente.

Gibbs propone la siguiente relación fundamental de la regla de fases.

$$F = C - P + 2 \quad (1.13)$$

donde:

F= es el número de variables requerido para determinar el estado de un sistema en equilibrio, o el número de grados de libertad

C= es el número de componentes independientes

P= es el número de fases

Una fase ha sido definida previamente como un sistema homogéneo de propiedades físicas y composición química uniformes. En un sistema que se tenga hielo, agua y vapor en equilibrio, quiere decir que existen 3 fases, esto es, $P=3$. El número de componentes independientes es sólo uno, esto es, $C=1$, ya que el sistema contiene sólo H_2O . Los grados de libertad F para el sistema incluyen la temperatura, la presión, y la composición (concentración) de las fases. Estas variables deben ser especificadas para definir el sistema completamente. La regla de fases, como se describe en la ecuación (1.13), es utilizada de diferentes formas. Indica el máximo número posible de fases en equilibrio que pueden coexistir y el número de componentes presentes. Debe señalarse que la regla de fases no determina la naturaleza, la composición exacta, o la cantidad total de la fase. Además, es aplicada sólo a sistemas en estado de equilibrio y no determina la velocidad con la cual el equilibrio es alcanzado

Ejemplos de aplicación

1.2 Para un sistema de un componente, determine el número de grados de libertad que se requieren para que el sistema exista en una sola fase.

Solución: Aplicando la ecuación 1.13, se tiene $F = 1 - 1 + 2 = 2$. Dos grados de libertad son necesarios de especificar para que el sistema exista en una sola fase. Éstos pueden ser presión y temperatura.

1.3 ¿Cuántos grados de libertad se necesitan para que un sistema de dos componentes se encuentre en dos fases?

Solución Ya que $C=2$ y $P=2$, aplicando la ecuación 1.13, $F = 2 - 2 + 2 = 2$. Dos grados de libertad son necesarios, y éstos pueden ser. presión y temperatura o presión y composición (en fracción mol), o alguna combinación de T, p y composición.

1.4. Para un sistema de tres componentes, determine el número de grados de libertad que deben ser especificados para que el sistema exista en una sola fase.

Solución: Utilizando la regla de fases, tenemos: $F = 3 - 1 + 2 = 4$. Así que cuatro grados de libertad deben ser especificados, y éstos pueden ser. presión, temperatura y la fracción mol de dos de los tres componentes.

Sistemas multicomponentes

El comportamiento de fases de un sistema de hidrocarburos multicomponente en la región de dos fases (líquido-gas), es muy similar al comportamiento que se presenta en los sistemas binarios. Sin embargo, los sistemas son más complejos con un gran número de diferentes componentes, y altos rangos de presión y temperatura

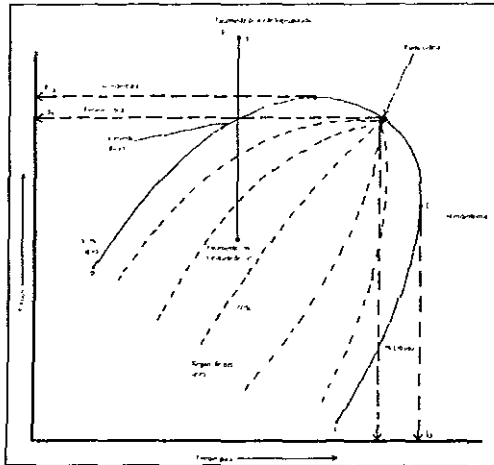


Fig.1.13. Diagrama Típico p-T para un sistema multicomponente

La figura 1-13 muestra un típico diagrama de fases presión-temperatura de un sistema multicomponente con una composición específica. Aunque para diferentes sistemas hidrocarburos podrían existir diferentes diagramas de fases, la configuración general es similar

Estos diagramas de fases, P-T, son esencialmente utilizados para.

- Clasificación de yacimientos
- Describir el comportamiento de fases de los yacimientos de petróleo

Para la mejor comprensión de los diagramas de P-T, es necesario identificar y definir los puntos importantes de un diagrama de P-T

- Cricondentérmica (T_{ct}). La cricondentérmica se define como la máxima temperatura a la que dos fases (gas y líquido) coexisten en equilibrio, a una temperatura por encima de

la cricondenterma no se puede formar líquido, no importando qué presión se tenga (punto E).

- Cricondenbara (p_{cb}) : La cricondenbara se define como la máxima presión a la que dos fases (gas y líquido) coexisten en equilibrio, a una presión mayor a la cricondenbara no se puede formar gas, no importando la temperatura que se presente (punto D)
- Punto Crítico El punto crítico de una mezcla multicomponente es referido como el estado de presión y temperatura en el cual todas las propiedades intensivas del gas y del líquido son iguales (punto C). La correspondiente presión y temperatura son llamadas presión crítica (p_c) y temperatura crítica (T_c) de la mezcla.
- Curvas de Calidad Las líneas discontinuas dentro de la envolvente de fases son las llamadas líneas de calidad. Éstas describen las condiciones de presión y temperatura en las cuales existen volúmenes iguales de líquido. Observe que las líneas de calidad convergen en el punto crítico (punto C).
- Curva de Burbujeo o Curva de Puntos de Burbujeo: La curva de burbujeo (línea BC) es definida como la curva que separa la región de una fase (fase líquida) de la región de dos fases.
- Curva de Rocío o Curva de Puntos de Rocío: La curva de rocío (línea AC) es definida como la curva que separa la región de una fase (fase gaseosa) de la región de dos fases
- Envolvente de Fases (región de dos fases): Es la región delimitada por la curva de rocío y la curva de burbujeo (línea BCA), en donde el gas y el líquido coexisten en equilibrio

Clasificación de yacimientos

Una apropiada clasificación de los yacimientos, requiere del conocimiento del comportamiento termodinámico de las fases presentes en el yacimiento y de las fuerzas responsables de los mecanismos de producción. En general, los yacimientos son convenientemente clasificados con base en su presión inicial y temperatura con respecto a la posición que éstos dos presenten dentro de un diagrama de fases P-T de

los fluidos del yacimiento. Por consiguiente, los yacimientos pueden ser clasificados esencialmente dentro de dos tipos:

- Yacimientos de aceite: Si la temperatura del yacimiento es menor que la temperatura crítica T_c de los fluidos del yacimiento.
- Yacimientos de gas: Si la temperatura del yacimiento es mayor que la temperatura crítica de los fluidos hidrocarburos.

Yacimientos de aceite

Depende de la presión inicial la subclasificación de los yacimientos de aceite, y éstos pueden ser:

1.- Yacimientos de aceite bajosaturados: Si la presión inicial, p_i , es mayor que la presión de burbujeo, p_b , de los fluidos del yacimiento.

2.- Yacimientos de aceite saturado: Cuando la presión inicial es igual a la presión de burbujeo de los fluidos del yacimiento.

La presión inicial también puede ser menor que la presión de burbujeo y estos yacimientos también serían yacimientos de aceite saturados, aunque en ocasiones algunos autores² clasifican a estos yacimientos como yacimientos con casquete de gas original, convirtiéndose en una tercera subclasificación.

Los yacimientos de aceite presentan diferentes características físicas y químicas, las cuales se agrupan para clasificarlos. En general, los yacimientos de aceite son clasificados como a continuación se describe:

Yacimientos de aceite y gas disuelto, de bajo encogimiento.

La envolvente de fases típica de este tipo de yacimientos se muestra en la figura 1.14. Estos yacimientos también son llamados yacimientos de aceite negro, porque la reducción en el volumen de aceite, al pasar de la presión y temperatura del yacimiento a las condiciones del tanque, es relativamente pequeña, normalmente menor al 30% del volumen que ocupa en el yacimiento.

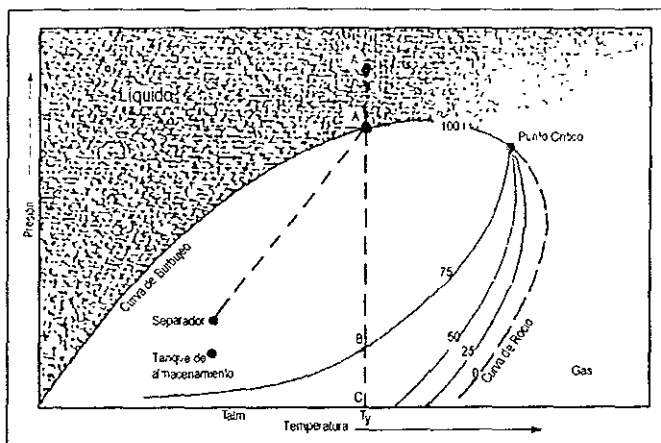


Fig 1.14 Diagrama de fases para un yacimiento de bajo encogimiento

El contenido de componentes intermedios, C_3 a C_6 es comparativamente bajo y alto el de componentes pesados. La temperatura del yacimiento es menor que la temperatura crítica de la mezcla. El punto crítico generalmente se encuentra a la derecha de la cricondenbara y las curvas de calidad se cargan preferentemente hacia la línea de puntos de rocío

En estos yacimientos se puede establecer una subdivisión de acuerdo a lo siguiente: si la presión inicial del yacimiento es mayor que la presión de burbujeo de sus fluidos, a la temperatura del yacimiento, se trata de un yacimiento bajo saturado (punto A' de la figura). Si la presión inicial del yacimiento es igual o menor que la presión de burbuja de los fluidos, el yacimiento es, o está, saturado (punto A).

Las condiciones de producción en superficie, en términos generales, se localizan en la región de dos fases. En la superficie se tienen relaciones gas-aceite bajas, las cuales se incrementan durante la producción, cuando la presión del yacimiento está por debajo de la presión de burbujeo del aceite, menores a $200 \text{ m}^3 / \text{m}^3$, son aceites oscuros de alta densidad (más de $0.85 \text{ gr} / \text{cm}^3$), siendo el gas generalmente pobre en licuables (menos de $30 \text{ bl} / 10^6 \text{ pie}^3$, esto es, menos de $168 \text{ m}^3 / 10^6 \text{ m}^3$).

En el tanque de almacenamiento, la densidad del aceite puede ir desde los 15°API hasta los 40°API . La densidad ($^\circ \text{API}$) disminuirá paulatinamente hasta el final de la vida del yacimiento.

El factor de volumen de estos aceites es de $2.0 \text{ m}^3/\text{m}^3$ o menor. En el laboratorio se llegan a determinar hasta 30 % mol de C_{7+} , un indicador de gran cantidad de hidrocarburos pesados en aceites negros.

Un ejemplo de la composición de aceites negros es la siguiente.

Componente	CO ₂	N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆	C ₇₊
% molar	0.91	0.16	36.47	9.67	6.95	1.44	3.93	1.44	1.41	4.33	32.29

En México, antes de que se desarrollara el Área Chiapas-Tabasco-Campeche, los yacimientos de este tipo contribuyeron con la mayor parte de la producción de crudo. La industria petrolera nacional se inició con la explotación de yacimientos de aceite pesado.

Yacimientos de aceite y gas disuelto de alto encogimiento.

El diagrama de fases típico de estos yacimientos se muestra en la Figura 1.15. También son llamados yacimientos de aceite volátil y como este nombre lo indica, sus fluidos tienden a volatilizarse o evaporarse significativamente (debido a que contienen pocos hidrocarburos pesados pero más intermedios) al reducirse la presión una vez que se alcanza la presión de burbujeo.

En el diagrama de fases se observa que la temperatura de la formación almacenadora, es menor, pero cercana a la temperatura crítica, su punto crítico está cerca de la cricondenbara y las líneas de calidad están más separadas de la línea del punto de rocío, esto indica que se tiene un alto contenido de componentes intermedios.

La temperatura cercana a la temperatura crítica, hace que el equilibrio de fases sea precario y que pequeños cambios en presión o temperatura, provoquen importantes modificaciones en los volúmenes de líquido y gas coexistentes.

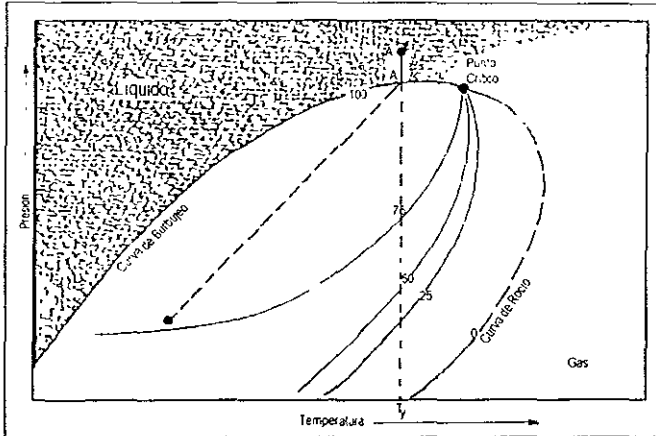


Fig 1 15. Diagrama de fases para un yacimiento de alto encogimiento

Las relaciones gas-aceite que se pueden presentar en la superficie, para este tipo de yacimientos, son del orden de 200 a 1000 m^3/m^3 , con una densidad del líquido producido entre 0.85 y 0.75 gr/cm^3 , el contenido de licuables en el gas depende de las condiciones y etapas de separación y puede ser tan alto como 70 bls / 10^6 pie³ (392 m^3/m^3) o más. Como en el caso anterior, se pueden presentar como yacimientos bajosaturados, si la presión en el yacimiento es mayor que la presión de burbujeo (punto A'), o saturados, si la presión en el yacimiento es igual o menor que la presión de burbujeo de los hidrocarburos (punto A). La RGA se va incrementando con la producción si la presión cae por debajo de la presión de burbujeo. La densidad del aceite en el tanque de almacenamiento puede ir desde los 45 hasta los 55°API (0.8251 gr/cm^3) y se incrementa durante la producción.

Las observaciones en laboratorio de los aceites volátiles, revelan un factor de volumen mayor de 2.0 m^3/m^3 . El aceite producido se reducirá a más de la mitad y muchas veces hasta un 75% del volumen, en su viaje al tanque de almacenamiento.

Es importante aclarar que existen autores que clasifican los yacimientos de aceite no solamente en yacimientos de alto y bajo encogimiento, sino que incluyen dos yacimientos más, que son yacimientos de aceite negro ordinario y yacimientos de aceite

que presentan una temperatura muy cercana a la temperatura crítica; aunque esta clasificación es innecesaria

Yacimientos de gas

Si la temperatura del yacimiento es mayor que la temperatura crítica de los hidrocarburos presentes en el yacimiento, éstos son clasificados como de gas natural, a su vez los gases naturales pueden ser clasificados de acuerdo con su diagrama de fases y a las condiciones que prevalecen en éstos, como a continuación se describe:

Yacimientos de gas y condensado.

La envolvente de fases de los fluidos de un yacimiento de gas y condensado es un poco más pequeña que la envolvente de yacimiento de aceite. Un ejemplo del diagrama de fases de este tipo de yacimientos se muestra en la figura 1.16

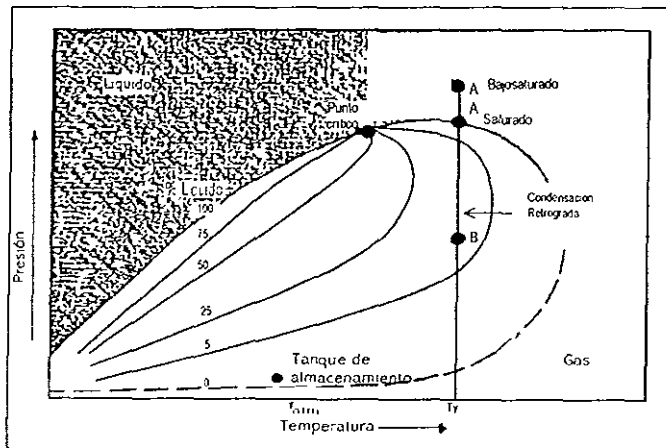


Fig.1.16. Diagrama de fases para un yacimiento de gas y condensado

La temperatura de este tipo de yacimientos se encuentra entre la temperatura crítica y la cricondenterma de la mezcla de hidrocarburos. El punto crítico generalmente cae a la izquierda de la cricondenbara y las líneas de calidad se cargan predominantemente hacia la curva de burbujeo. Cuando la presión del yacimiento es superior a la de rocío de la mezcla, los fluidos se encuentran inicialmente en estado gaseoso. Los fluidos que se producen, en su camino a la superficie, sufren una reducción en la temperatura y presión, penetrando rápidamente en la región de dos fases, obteniendo en la superficie relaciones gas-aceite que varían entre 1000 y 10 000 m^3/m^3 . El contenido de licuables del gas varía de acuerdo con las condiciones y número de etapas de separación, pero generalmente es de 50 a 70 bl/10⁶ pie³ (280 a 393 $m^3/10^6 m^3$) con densidad del líquido que varía entre 0.80 y 0.75 gr/cm^3 .

Cuando en el yacimiento se produce una reducción isotérmica de la presión y se cruza la presión de rocío, se entra a la región de dos fases, ocurriendo el fenómeno de condensación retrógrada de las fracciones pesadas e intermedias, que se depositan como líquidos en los poros de la roca; los hidrocarburos así depositados no logran fluir hacia los pozos, ya que raramente se alcanza la saturación crítica del líquido. El efecto dañino de permitir la condensación retrógrada, es que lo que se deposita son las fracciones pesadas de la mezcla y, por lo tanto, no sólo se pierde la parte de mayor valor en el yacimiento, sino que el fluido que se continúa extrayendo se empobrece en cuanto a su contenido de tales fracciones.

Como una forma práctica, cuando la RGA está arriba de 50 000 pie³/bl (8904 m^3/m^3), la cantidad de condensados en el yacimiento es muy pequeña y el fluido puede ser tratado como si fuera un gas húmedo.

La RGA para un gas y condensado se incrementará después de que la producción aumente y la presión llegue al punto de rocío del gas. La densidad del líquido se encuentra entre 45 y 60 °API (0.80 y 0.7389 gr/cm^3) incrementándose (la densidad °API) cuando la presión cae por debajo de la presión de rocío.

El comportamiento retrógrado ocurrirá a las condiciones del yacimiento para gases con menos de 1 % mol de C₇₊, pero para estos gases la cantidad de condensables es despreciable.

Los yacimientos de gas y condensado también son llamados de gas y condensado retrógrados, gas retrógrado, etc. Aunque a decir de algunos autores³, el uso de la palabra condensado origina mucha confusión. Inicialmente, el fluido es gas en el

yacimiento y después se tiene el comportamiento retrógrado, por lo tanto, el nombre correcto sería gas retrógrado

Los líquidos producidos en el tanque también se conocen con el nombre de condensados, al igual que los líquidos producidos en el yacimiento, por lo que mejor sería llamarles líquidos retrógrados

El gas en superficie es rico en hidrocarburos intermedios y se procesa para remover el propano líquido, butano, pentano e hidrocarburos pesados

Yacimientos de gas húmedo

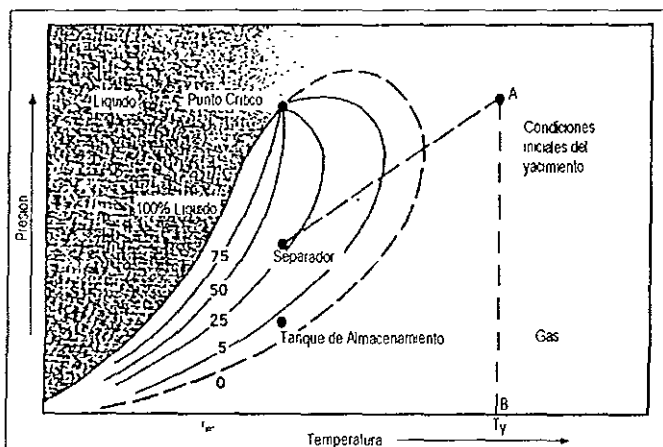


Fig.1.17. Diagrama de fases para un yacimiento de gas húmedo

De la figura 1.17 podemos observar que la temperatura de estos yacimientos es mayor que la cricondenterma de la mezcla, por tal causa no se tendrán nunca dos fases en el yacimiento, sino únicamente fase gaseosa, para cualquier tiempo de explotación (trayectoria A - B)

Los fluidos, al ser llevados a la superficie entran en la región de dos fases, con relaciones gas-aceite que varían entre 10 000 y 20 000 m^3/m^3 , el líquido recuperado tiene densidades menores de $0.75 \text{ gr}/\text{cm}^3$, el contenido de licuables del gas es generalmente bajo, menos de $30 \text{ bl}/10^6 \text{ pie}^3$ ($168 \text{ m}^3 / \text{m}^3$)

El gas húmedo produce líquidos en el tanque de almacenamiento con el mismo rango de densidades que los líquidos producidos por los yacimientos de gas y condensado. La densidad de los líquidos en el tanque de almacenamiento no cambia durante la vida del yacimiento.

El líquido en la superficie normalmente se denomina condensado y el gas del yacimiento normalmente se llama gas-condensado. Esto en ocasiones lleva a tener confusiones entre un gas húmedo y los gases retrógrados o gas y condensado.

Un ejemplo de la composición de gas húmedo es la siguiente:

Componente	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆	C ₇₊
% molar	82.28	9.52	4.64	0.64	0.96	0.35	0.29	0.29	1.03

Yacimiento de gas seco

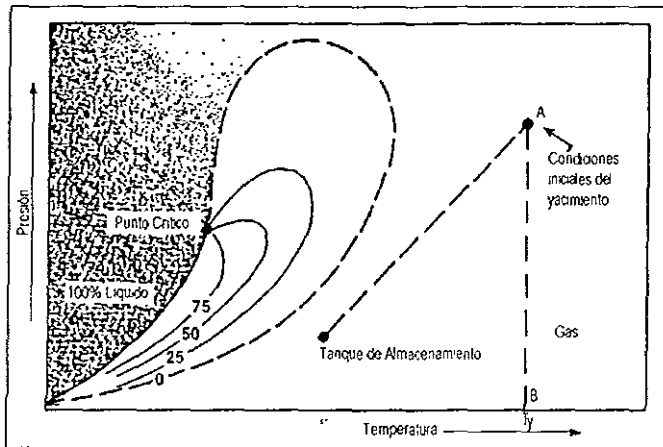


Fig.1 18. Diagrama de fases para un yacimiento de gas seco

Otro tipo de yacimiento es el de gas seco, cuyo diagrama de fases se presenta en la figura 1 18

En esta figura se observa que sólo existe gas en el yacimiento (trayectoria A - B) y que las condiciones de separación en superficie caen fuera de la envolvente, por lo que no se formará líquido en la superficie.

La palabra "seco", en este tipo de gases, indica que el yacimiento no contiene muchas moléculas pesadas para formar hidrocarburos líquidos en la superficie, aunque algo de agua se condensa en la superficie.

El contenido principal de estos yacimientos es metano, con pequeñas cantidades de etano, propano y más pesados. Nunca se entra a la región de dos fases, ni a las condiciones del yacimiento ni a las de superficie.

Teóricamente, los yacimientos de gas seco no deben producir líquido en la superficie, sin embargo, la diferencia entre el gas seco y un gas húmedo es arbitraria y generalmente un sistema de hidrocarburos que produzca con relaciones gas-aceite mayores a $20\ 000\ \text{m}^3/\text{m}^3$ se considera gas seco.

Un ejemplo de la composición de gas seco es la siguiente:

Componente	CO ₂	N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆	C ₇₊
% molar	1.67	0.32	71.02	15.74	7.51	0.89	1.94	0.34	0.27	0.27	0.03

Los yacimientos de gas seco son comúnmente llamados yacimientos de gas. Esto lleva a confusión debido a que también los yacimientos de gas húmedo son llamados de esa forma.

CAPÍTULO 2

Propiedades de los gases naturales

Tema	Pág.
Comportamiento de un gas ideal	41
Ley de Boyle	42
Ley de Charles	42
Ley combinada de los gases	43
La constante de los gases	44
Densidad de un gas ideal	45
Teoría cinética de los gases ideales	46
Principio de Avogadro	50
Mezcla de gases ideales	51
Ley de Dalton de las presiones parciales	51
Ley de Amagat de los volúmenes parciales	53
Propiedades de una mezcla de gases ideales	56
Peso molecular aparente	56
Gravedad específica del gas	56
Comportamiento de un gas real	58
Principio de estados correspondientes	61
Cálculo de las propiedades pseudo-críticas cuando la composición del gas no se conoce	71
Corrección por presencia de no-hidrocarburos	73
Cálculo de las propiedades pseudo-críticas del heptano plus(C ₇₊)	75
Coeficiente de compresibilidad isotérmico del gas	79
Factor de volumen del gas	82
Viscosidad del gas	84
Referencias	89

2

Propiedades de los gases naturales

Un gas puede ser definido como un fluido homogéneo de baja densidad y viscosidad, el cual carece de forma propia y volumen definido. Las propiedades de los gases difieren considerablemente de las propiedades de los líquidos, debido a que la distancia entre las moléculas de un gas es considerable, en tanto que la distancia entre las moléculas de un líquido es pequeña. Por esto, un cambio en la presión tiene gran efecto sobre la densidad de los gases, no así sobre la densidad de los líquidos

Para un estudio adecuado de los gases es conveniente clasificarlos en dos tipos:

a) Gases Ideales, y b) Gases no Ideales o Reales

Comportamiento de un gas ideal

Los gases ideales obedecen ciertas leyes como son. el volumen ocupado por las moléculas es insignificante en comparación con el volumen total, y esto es válido para todas las presiones y temperaturas, además, la atracción intermolecular es pequeña bajo cualquier condición. Así, resulta claro que un gas ideal es hipotético, ya que cualquier

gas debe contener moléculas que ocupan un volumen definido y ejercen atracciones entre sí

Ley de Boyle

Del experimento realizado por Boyle (1622), se observó que el volumen de cualquier cantidad definida de gas a temperatura constante variaba inversamente a la presión ejercida sobre él. Si se expresa matemáticamente, establece que a temperatura constante $V = 1/p$, o que

$$V = \frac{K_1}{p}$$

donde V es el volumen y p es la presión del gas, mientras que K_1 es el factor de proporcionalidad cuyo valor depende de la temperatura, el peso del gas, su naturaleza, y las unidades en que se exprese, p y V .

La ecuación anterior conduce a lo siguiente:

$$pV = K_1 \quad (2.1)$$

de la ecuación se deduce que, si en cierto estado la presión y el volumen del gas son p_1 y V_1 , mientras que en otro son p_2 y V_2 , a temperatura constante se cumple:

$$p_1 V_1 = K_1 = p_2 V_2$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (2.2)$$

Ley de Charles

El trabajo experimental atribuido a Charles permite descubrir que el volumen de una cantidad definida de gas a presión constante es directamente proporcional a la temperatura absoluta, es decir

$$V = K_2 T \quad (2.3)$$

donde K_2 es un factor de proporcionalidad determinado por la presión, la naturaleza del gas y las unidades de V .

Ley combinada de los gases

Las dos leyes mencionadas dan separadamente la variación del volumen de un gas con la presión y la temperatura. Si se desea obtener un cambio simultáneo, se procede así: considere una cantidad de gas a p_1 , V_1 y T_1 y suponga que se desea obtener el volumen del gas V_2 a p_2 y T_2 . Primero se comprime (o se expande) el gas desde p_1 a p_2 a temperatura constante T_1 . El volumen resultante V_x será entonces de acuerdo con la Ley de Boyle.

$$\begin{aligned} V_x &= p_1 \\ V_1 &= p_2 \\ V_x &= \frac{V_1 p_1}{p_2} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Si ahora el gas a V_x , p_2 y T_1 es calentado a presión constante p_2 desde T_1 a T_2 , el estado final a $p_2 T_2$ tendrá un volumen V_2 dado por la Ley de Charles, esto es:

$$\begin{aligned} V_2 &= \frac{T_2}{T_1} \\ V_x &= \frac{T_2}{T_1} \\ V_2 &= \left(\frac{V_x T_2}{T_1} \right) \end{aligned}$$

Si se sustituye en esta relación el valor de V_x obtenido en la ecuación (2.4), V_2 se transforma en

$$\begin{aligned} V_2 &= \left(\frac{V_x T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{p_1 V_1 T_2}{p_2 T_1} \right) \\ V_2 &= \left(\frac{p_1 V_1 T_2}{p_2 T_1} \right) \end{aligned}$$

y al reagrupar términos se observa que

$$\left(\frac{p_1 V_1}{T_1} \right) = \left(\frac{p_2 V_2}{T_2} \right) = \text{constante} = K \quad (2.5)$$

es decir, la relación pV / T para cualquier estado gaseoso es una constante. En consecuencia, se descartan los subíndices y se escribe para cualquier gas que obedece las Leyes de Boyle y Charles

$$pV = KT \quad (2.6)$$

La ecuación (2.6) es conocida como la ley combinada de los gases que nos da la relación entre la presión, el volumen y la temperatura de cualquier gas, tan pronto como sea evaluada la constante K

La constante de los gases

El valor numérico de la constante K en la ecuación (2.6) está determinado por el número de moles del gas problema y las unidades elegidas para medir p y V; pero es *totalmente independiente de la naturaleza del gas*. La ecuación (2.6) indica que, para una presión y temperatura dadas, un incremento en la cantidad de gas aumenta el volumen y por lo tanto también la magnitud de K. En otras palabras, K es directamente *proporcional al número de moles del gas*. Por conveniencia esta constante puede reemplazarse por la expresión $K = nR$, donde n es el número de moles del gas que ocupa un volumen V a una presión p y temperatura T, mientras que R es la *constante del gas por mol*, que es *universal para todos los gases*, y finalmente la ecuación (2.6) adquiere la forma.

$$pV = nRT \quad (2.7)$$

donde n es el número de moles de un gas y se define con la siguiente expresión,

$$n = \frac{m}{MW}$$

sustituyendo esta expresión en la ecuación (2.7), se obtiene:

$$pV = \left[\frac{m}{MW} \right] RT \quad (2.8)$$

donde

p = presión absoluta, psia

V= volumen, pie³

T= temperatura absoluta, °R

n = número de moles del gas, lb-mol

m = masa del gas, lb

MW= peso molecular , lb / lb-mol

R= constante universal de los gases (10.730 psia pie³ / lb-mol °R)

Todos los parámetros muestran unidades utilizadas en la ingeniería petrolera.

La ecuación (2.7) es la ecuación de los *gases ideales*, una de las más importantes, ya que establece una relación directa entre el volumen, temperatura, presión y el número de moles de un gas, y permite toda clase de cálculos cuando se conoce el valor de R.

Densidad de un gas ideal

La densidad se define como la masa de un volumen dado de una sustancia. Es la relación de masa a volumen, es decir, masa dividido por el volumen.

$$\rho_g = \frac{m}{V} = \frac{(pMW)}{RT} \quad (2.9)$$

donde ρ_g es la densidad del gas, lb/pe³

Esta ecuación proporciona resultados aceptables cuando los gases se encuentran sometidos a bajas presiones. Pero para el cálculo de propiedades físicas de los gases naturales a altas presiones, el uso de la ecuación (2.9) para gases ideales podría dar errores mayores al 500%, comparados con los errores que se presentan al utilizar esta ecuación pero en condiciones atmosféricas que van del 2 al 3%.

Ejemplos de aplicación:

2.1 Cierta cantidad de gas metano ocupa un volumen de 0.139 lts a una presión de 300 atm y temperatura de 200°C, se desea conocer el volumen a 600 atm de presión y 0°C.

Solución:

Datos

$$V_1 = 0.139 \text{ lts} \quad p_1 = 300 \text{ atm} \quad T_1 = 200^\circ\text{C} = 473^\circ\text{K}$$

$$V_2 = ? \quad p_2 = 600 \text{ atm} \quad T_2 = 0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$$

De la ecuación (2.5) despejar V_2 , que es el volumen que deseamos conocer.

$$\frac{(p_1 V_1)}{T_1} = \frac{(p_2 V_2)}{T_2} \quad V_2 = \frac{(p_1 V_1 T_2)}{(T_1 p_2)}$$

sustituyendo los datos obtenemos el siguiente resultado

$$V_2 = 0.04011 \text{ lts}$$

2.2 Calcule la densidad de un gas metano que se encuentra en un cilindro de 3.50 pies³ a 1500 psia y 70°F

Solución

Aplicando la ecuación (2.9)

$$\rho_g = \frac{(pMW)}{(RT)}$$

Sustituyendo los datos, obtenemos

$$\rho_g = \frac{\left[1500 \text{ psia} \cdot 16.04 \left(\frac{\text{lb}}{\text{lb-mol}} \right) \right]}{\left[10.730 \frac{\text{psia} \cdot \text{pie}^3}{\text{lb-mol} \cdot \text{R}} \cdot 530^\circ \text{R} \right]}$$

$$\rho_g = 4.23 \frac{\text{lb}}{\text{pie}^3}$$

Teoría cinética de los gases ideales

Se han mostrado los principios de conducta de los gases obtenidos por experimentación, pero la *teoría cinética* pretende poner en claro la conducta de estos gases por procedimientos teóricos.

El principio básico de la teoría cinético-molecular es que las moléculas de gas se mueven constantemente y en desorden. Siete postulados básicos se pueden deducir de este principio:

- 1 Todos los gases están formados por diminutas partículas llamadas moléculas o átomos
- 2 Las moléculas de un gas están ampliamente separadas unas de otras (a menos que el gas esté sometido a alta presión). El espacio entre las moléculas está vacío.
- 3 Las moléculas de un gas se mueven constantemente, su velocidad es alta, su trayectoria es recta, pero su dirección es al azar.
- 4 La velocidad de las moléculas de un gas aumenta cuando la temperatura sube y disminuye cuando la temperatura baja

- 5 Las moléculas de un gas se mueven a diferentes velocidades, pero a una temperatura dada la energía cinética media de todas las moléculas del gas es la misma.
- 6 Las moléculas chocan frecuentemente unas con otras y con las paredes del recipiente.
7. Cuando las moléculas del gas chocan, no hay pérdida de energía.

Al desconocer el tamaño de las moléculas y su interacción, este tratado teórico se limita a los gases ideales.

Un análisis matemático de este concepto de un gas nos lleva a condiciones fundamentales verificables directamente por la experiencia. Supongamos un recipiente cúbico lleno, con n moléculas de un gas todas iguales y con la misma masa y velocidad, m y u , respectivamente. Es posible descomponer la velocidad, u , en tres componentes según los ejes x , y , z , como se muestra en la figura 2.1. Si designamos a estos componentes u_x , u_y , u_z , entonces.

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \quad (2.10)$$

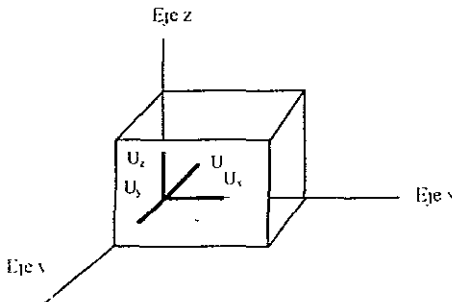


Figura 2.1. Descomposición de la velocidad en las direcciones de los ejes x , y , z

donde u es la *velocidad cuadrática media*. Asociemos ahora a cada uno de estos componentes una sola molécula de masa, m , capaz de desplazarse independientemente en cualquiera de las correspondientes direcciones x , y , z . El efecto final de estos movimientos independientes se obtiene por combinación de las velocidades de acuerdo con la ecuación (2.10)

Supongamos ahora que la molécula se desplaza en la dirección x hacia la derecha con la velocidad, u_x . Chocará con el plano y - z con el momento mu_x , y como la

colisión es elástica, rebotará con una velocidad, $-u_x$ y la cantidad de movimiento, $-mu_x$. En consecuencia, la variación de la cantidad de movimiento por molécula y colisión en dirección x es $mu_x - (-mu_x) = 2mu_x$. Antes de que pueda golpear de nuevo la misma pared debe recorrer el camino de ida y vuelta a la de enfrente. Al hacerlo recorre una distancia $2l$, donde l es la longitud de arista del cubo. Con esto deducimos que el número de choques con la pared derecha de la molécula que nos ocupa, en un segundo será $u_x / 2l$, por lo que el cambio de momento por segundo y molécula valdrá:

$$(2mu_x) * \left(\frac{u_x}{2l}\right) = \left(\frac{mu_x^2}{l}\right) \quad (2.11)$$

Igual variación se produce para esa misma molécula en el plano y-z de manera que el cambio total de la cantidad de movimiento por molécula y segundo en la dirección x, es dos veces la cantidad señalada en la ecuación (2.11) o:

$$\text{Cambio de momento / segundo / molécula, en la dirección } x = 2\left(\frac{mu_x^2}{l}\right) \quad (2.12)$$

Similares variaciones tienen lugar en las direcciones y,z, que expresamos por $2\left[\frac{mu_y^2}{l}\right]$ y $2\left[\frac{mu_z^2}{l}\right]$. De esto se deduce

$$\begin{aligned} \text{Variación del momento/molécula/segundo} &= 2\left(\frac{mu_x^2}{l}\right) + 2\left(\frac{mu_y^2}{l}\right) + 2\left(\frac{mu_z^2}{l}\right) \\ &= \left(\frac{2m}{l}\right) * (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) \\ &= \left(\frac{2m}{l}\right)u^2 \end{aligned} \quad (2.13)$$

Como existen n' moléculas en el cubo, la ecuación (2.13) al multiplicarse por ese número, dará:

$$\text{Cambio total de momento por segundo} = \frac{(2n' mu^2)}{l} \quad (2.14)$$

Pero la velocidad con que varía la cantidad de movimiento es la fuerza que actúa,

f Como la presión es la fuerza por unidad de área, se tiene:

$$p = \frac{f}{A} = \left(\frac{2mn'u^2}{3l^2} \right) \quad (2.15)$$

donde p es la presión, mientras que A es el área total sobre la cual se aplica la fuerza. Para este caso $A = 6l^2$, y por lo tanto

$$p = \left(\frac{mn'u^2}{3l^3} \right) \quad (2.16)$$

Pero l^3 es el volumen V del cubo, de manera que

$$p = \frac{(mn'u^2)}{3V}$$

$$pV = \frac{1}{3}(mn'u^2) \quad (2.17)$$

Según la ecuación (2.17) el producto de pV para un gas cualquiera debe ser igual a la tercera parte del producto de la masa de todas las moléculas (mn') por el cuadrado de la velocidad cuadrática media. Aunque esta ecuación se derivó con la suposición de una vasija cúbica, se ha demostrado que un resultado semejante se obtiene en todos los casos, es decir independientemente de la forma del recipiente, y por consecuencia la deducción anterior es completamente general.

Si aplicamos la teoría cinética a la Ley de Boyle, uno de los principales postulados fundamentales de esta teoría es la proporcionalidad directa entre la energía de las moléculas, esto es, $\frac{1}{2} mn'u^2$, y la temperatura absoluta, esto es:

$$\frac{1}{2} mn'u^2 = K_1 T \quad (2.18)$$

donde K_1 es un factor de proporcionalidad. Si ahora se multiplica y divide la ecuación (2.17) por 2, se tiene:

$$pV = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} mn'u^2 \right)$$

y de aquí, teniendo en cuenta la ecuación (2.18):

$$pV = \frac{2}{3} K_1 T \quad (2.19)$$

A temperatura constante la ecuación (2.19) es igual a $pV = \text{constante}$, es decir, la Ley de Boyle

Aplicando la misma teoría a la Ley de Charles, la cual se cumple a presión constante. Imponiendo esta condición a la ecuación (2.19), se obtiene:

$$V = \left[\frac{2(K_1)}{3p} \right]_T$$

$$V = K_2 T \quad (2.20)$$

La ecuación (2.20) es el enunciado de la Ley de Charles.

Principio de Avogadro

Es el principio de que *volúmenes iguales de todos los gases, a la misma presión y temperatura, contienen igual número de moléculas*. El número de moléculas por mol de cualquier gas es una constante física importante conocida como *número de Avogadro*, y está representada por el símbolo N . Se determina por diversos métodos y el mejor valor actual de esta cantidad es 6.0229×10^{23} moléculas por gramo-mol y 2.73×10^{26} moléculas por lb-mol.

Este principio se deduce fácilmente de la teoría cinética. Como los volúmenes y presiones son iguales: $p_1 V_1 = p_2 V_2$, para dos gases diferentes, teniendo en cuenta la ecuación (2.17), se tiene:

$$\frac{1}{3} (m_1 n_1 u_1^2) = \frac{1}{3} (m_2 n_2 u_2^2)$$

De nuevo, como la temperatura es también constante, la energía cinética por molécula debe ser la misma,

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2$$

Al colocar esta última relación en la precedente, se obtiene:

$$n_1 = n_2 \quad (2.21)$$

La ecuación (2.21) es el enunciado del principio de Avogadro

Mezcla de gases ideales

Para la ingeniería petrolera es importante el comportamiento de mezclas de gases, ya que los gases naturales se presentan como una mezcla y rara vez como componentes puros.

Es momento de introducir las leyes que gobiernan el comportamiento de las mezclas de gases ideales, para después entender de una forma más clara el comportamiento de una mezcla de gases reales

Ley de Dalton de las presiones parciales

La Ley de Dalton de las presiones parciales dice que a temperatura constante la presión ejercida por una mezcla de gases en un volumen definido, es igual a la suma de las presiones individuales que cada gas ejercería si ocupase solo el volumen total. En forma matemática:

$$p_{\text{total}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \quad (2.22)$$

donde las presiones individuales, p_1 , p_2 , p_3 , etc., se denominan presiones parciales de los gases respectivos. La presión parcial de cada componente puede concebirse como la presión que ejercería si estuviera aislado en el mismo volumen y a igual temperatura que en la mezcla. En función de las presiones parciales la ley de Dalton puede establecerse de nuevo, así *La presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de los componentes individuales de la mezcla.*

Considere una mezcla gaseosa compuesta de n_1 moles de un gas, n_2 moles de otro gas, y n_3 moles de un tercero. Imagine que el volumen total es V y la temperatura T . Si las condiciones de presión y temperatura no son extremas, las leyes de los gases ideales serían válidas para cada gas en la mezcla y se obtiene para las respectivas presiones parciales

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V} \quad (2.23a)$$

$$p_2 = \frac{n_2 RT}{V} \quad (2.23b)$$

$$p_3 = \frac{n_3 RT}{V} \quad (2.23c)$$

De acuerdo con la ley de Dalton, la presión total se convierte en

$$\begin{aligned} p &= \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \frac{n_3 RT}{V} \\ &= \frac{(n_1 + n_2 + n_3) RT}{V} \\ &= \frac{n_t RT}{V} \end{aligned} \quad (2.24)$$

donde $n_t = (n_1 + n_2 + n_3)$ = número total de moles del gas en la mezcla.

Partiendo de la ecuación (2.24) se observa que las leyes de los gases se pueden aplicar a las mezclas igualmente que a los gases puros y en forma idéntica, si dividimos las ecuaciones (2.23a) - (2.23c) entre la ecuación (2.24) se obtiene que

$$p_1 = \left(\frac{n_1}{n_t} \right) p + \dots \quad (2.25a)$$

$$p_2 = \left(\frac{n_2}{n_t} \right) p \quad (2.25b)$$

$$p_3 = \left(\frac{n_3}{n_t} \right) p \quad (2.25c)$$

$$y \quad p_i = \left(\frac{n_i}{n_t} \right) p \quad (2.25d)$$

Como las fracciones $\left(\frac{n_1}{n_t} \right)$, $\left(\frac{n_2}{n_t} \right)$, $y \cdot \left(\frac{n_3}{n_t} \right)$, representan los moles de un componente particular en la mezcla divididos por el número total de moles presentes, estas cantidades se llaman **fracciones molares** y se designan con los símbolos y_1 , y_2 , y_3 , . . . , etc., respectivamente. La suma de estas fracciones molares para un sistema debe ser igual a 1, es decir

$$y_1 + y_2 + y_3 + \dots + y_i = 1 \quad (2.26)$$

En función de estas definiciones, *la presión parcial de cualquier componente en una mezcla gaseosa es igual a la fracción molar de aquél multiplicado por la presión total.*

Esto es cierto cuando la ley de los gases ideales se aplica a cada uno de los constituyentes de la mezcla

$$p_i = y_i p \quad (2.27)$$

donde p_i es la presión parcial del componente i , psia

y_i es la fracción mol del componente i

Ley de Amagat de los volúmenes parciales

Esta ley dice que *en una mezcla cualquiera de gases, el volumen total puede ser considerado como la suma de los volúmenes parciales de los componentes de la mezcla*, es decir

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots \quad (2.28)$$

donde V es el volumen total mientras V_1 , V_2 , V_3 , etc., son parciales. El volumen parcial de un componente es aquél que ocuparía si estuviese presente solo a una temperatura dada y a la presión total de una mezcla. Empleando un argumento similar al empleado para las presiones parciales, es fácil demostrar que si las leyes de los gases son aplicables de nuevo, entonces

$$V_1 = y_1 V, \quad V_2 = y_2 V, \quad \text{etc} \quad (2.29)$$

$$V_i = y_i V \quad (2.30)$$

donde V_1 , V_2 , V_i , etc., son los volúmenes parciales, y_1 , y_2 , y_i , etc., las fracciones molares y V el volumen total a cualquier presión y temperatura. Las leyes de Dalton y Amagat son equivalentes y se cumplen igualmente bien con gases cuya conducta se aproxima a la ideal, es decir, cuando no se hallan próximos a las temperaturas de condensación o sometidos a presiones demasiado elevadas, ya que en ese caso exhiben atracciones intermoleculares considerables que no son generales sino específicas de la composición y naturaleza de las sustancias. En tales condiciones las ecuaciones anteriores presentan desviaciones. En general, la ley de los volúmenes parciales se mantiene algo mejor que la de las presiones parciales a presiones elevadas y temperaturas bajas.

Ya se ha definido lo que es una fracción molar, pero es conveniente también definir lo que es una fracción peso y una fracción volumen, puesto que serán de gran ayuda para resolver problemas dentro de la ingeniería petrolera.

Fracción Peso. La fracción peso de cualquier componente se define como la masa del componente dividida por el total de la masa.

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad (2.31)$$

donde w_i es la fracción en peso del componente i
 m_i , masa del componente i en la fase gaseosa
 m , masa total de la mezcla de gas

Fracción Volumen: La fracción volumen de un componente específico en la mezcla se define como el volumen de ese componente dividido por el total del volumen de la mezcla.

$$v_i = \frac{V_i}{V} = \frac{V_i}{\sum V_i} \quad (2.32)$$

donde v_i es la fracción volumen del componente i en la fase de gas
 V_i es el volumen ocupado por el componente i en la mezcla
 V es el volumen total de la mezcla

Es conveniente en muchos cálculos ingenieriles convertir la fracción mol a fracción peso o viceversa. El procedimiento para convertir la composición del gas en fracción mol a fracción peso, asume los siguientes pasos.

Paso 1. Se asume que el número total de moles de la fase de gas es igual a uno, esto es, $n = 1$.

Paso 2 Por lo tanto

$$\text{Si } y_i = \frac{n_i}{n}, \text{ entonces } n_i = y_i$$

Paso 3. Se sabe que el número de moles del componente es igual a la masa del componente dividida por el peso molecular de el componente, entonces la masa del componente puede ser expresada por

$$m_i = y_i MW_i$$

y

$$m = \sum m_i = \sum y_i MW_i$$

Paso 4 Retomando la definición de fracción peso, tenemos

$$w_i = \frac{m_i}{m}$$

entonces

$$w_i = \frac{y_i MW_i}{\sum y_i MW_i} \quad (2.33)$$

Similarmente se puede convertir la fracción peso a fracción mol, aplicando la siguiente relación,

$$y_i = \frac{w_i MW_i}{\sum w_i MW_i} \quad (2.34)$$

Ejemplos de aplicación:

2.3 Calcule la presión parcial que se ejerce sobre el etano en la siguiente mezcla de gases, la cual se encuentra a una presión de 800 psia. Asuma que el comportamiento es ideal.

Componente	y_i
C ₁ Metano	0.70
C ₂ Etano	0.20
C ₃ Propano	0.10
	1.00

Solución:

Aplicando la ecuación (2.25d), tenemos

$$p_i = \left(\frac{n_i}{n_t} \right) p$$

$$\left(\frac{n_i}{n_t} \right) = y_i$$

$$p_{C_2} = y_{C_2} p$$

$$p_{C_2} = (0.20)(800 \text{ psia}) = 160 \text{ psia}$$

2.4 Se tienen 0.22 lb de metano, 0.33 lb de etano, y 0.15 lb de propano. Calcular

a) La fracción en peso

b) La fracción mol

Solución

$$y_i = (w_i / MW_i) / \sum (w_i / MW_i)$$

Componente	M _i (lb)	w _i = M _i / ∑M _i	MW _i	w _i / MW _i	y _i
Metano (C ₁)	0.22	0.314	16.043	0.019	0.475
Etano (C ₂)	0.33	0.472	30.070	0.016	0.400
Propano (C ₃)	0.15	0.214	44.097	0.005	0.125
	∑ = 0.70			∑ = 0.040	∑ = 1.00

Propiedades de una mezcla de gases ideales

En la ingeniería petrolera es importante el estudio del comportamiento volumétrico y la evaluación de las propiedades básicas de una mezcla de gases naturales. Por tal motivo es apropiado definir las propiedades físicas de una mezcla de gases.

Peso molecular aparente

Considerando que una mezcla de gases está compuesta por moléculas de varias dimensiones e impurezas, el cálculo de su peso molecular no se puede decir que sea el exacto o el estrictamente correcto. Si se considera que una mezcla de gas muestra un comportamiento como el de un gas puro siendo posible la definición de su peso molecular, al cual se le denomina *peso molecular aparente* y es definido como

$$MW_a = \sum y_i MW_i \quad (2.35)$$

donde MW_a, peso molecular aparente de la mezcla

y_i, fracción mol del componente i

MW_i, peso molecular del componente i

Gravedad específica del gas

La gravedad específica del gas, se define como la relación de la densidad del gas con respecto a la densidad del aire a la misma presión y temperatura. La gravedad específica del gas también es conocida como densidad relativa del gas a pesar de que para algunos autores este último término no es muy correcto, ya que consideran que es

un término exclusivo de los líquidos, además de ser utilizado únicamente por el Sistema Internacional (SI)¹ Simbólicamente

$$\gamma_g = \frac{\rho_{gas}}{\rho_{aire}} \quad (2.36)$$

donde γ_g es la gravedad específica del gas

Asumiendo que el comportamiento de ambos (gas y aire), se puede representar mediante la ecuación de los gases ideales, entonces la gravedad específica puede ser representada por:

$$\gamma_g = \frac{\left(\frac{pMW_g}{RT} \right)}{\left(\frac{pMW_{aire}}{RT} \right)}$$

$$\gamma_g = \frac{MW_g}{MW_{aire}}$$

$$\gamma_g = \frac{MW_g}{28.96} \quad (2.37)$$

La ecuación (2.37) representa la gravedad específica de un gas en función de sus pesos moleculares aparentes, donde MW_g es el peso molecular aparente de la mezcla de gas que se tenga y 28.96 es el peso molecular aparente del aire.

Haciendo un análisis dimensional, observamos que la gravedad específica es adimensional.

Ejemplos de aplicación:

2.5 Calcular el peso molecular aparente de la mezcla de gases dada en el ejercicio 2.4.

$$y_i = (w_i / MW_i) / \sum (w_i / MW_i)$$

Componente	M, (lb)	$w_i = M_i / \sum M_i$	MW_i	w_i / MW_i	y_i	y_i, MW
Metano (C ₁)	0.22	0.314	16.043	0.019	0.475	7.620
Etano (C ₂)	0.33	0.472	30.070	0.016	0.400	12.280
Propano (C ₃)	0.15	0.214	44.097	0.005	0.125	5.512
	$\Sigma = 0.70$			$\Sigma = 0.040$	$\Sigma = 1.00$	$\Sigma = 25.4 \text{ lb / lb mol}$

$$MW_a = \sum y_i, MW_i = 25.4 \text{ lb / lb mol}$$

2.6. Calcule la gravedad específica del siguiente gas.

Componente	w_i
C ₁	0.65
C ₂	0.15
C ₃	0.10
n-C ₄	0.06
n-C ₅	0.04
	1.00

Solución:

Componente	MW _i	w_i / MW_i	y_i	$y_i MW_i$
C ₁	16.043	0.041	0.821	13.171
C ₂	30.070	0.005	0.101	3.037
C ₃	44.097	0.002	0.046	2.028
n-C ₄	58.123	0.001	0.021	1.221
n-C ₅	72.150	0.0005	0.011	0.794
		$\Sigma = 0.0495$	$\Sigma = 1.00$	$\Sigma = 20.251 \text{ lb / lb-mol}$

$$\gamma_g = \frac{MW_g}{28.96} = \frac{20.25}{28.96}$$

$$\gamma_g = 0.699$$

Comportamiento de un gas real

Es importante saber que sería imposible o casi imposible que los gases que se encuentren en un yacimiento al que se deseara explotar, se comporten como gases ideales. Ya que las condiciones bajo las que se encuentran son muy diferentes a las consideradas para un gas ideal.

Se ha demostrado experimentalmente que el utilizar la ecuación de los gases ideales para conocer el comportamiento de los gases reales da como resultado errores considerables, así que la mejor manera de ajustar la ecuación de los gases ideales a los gases reales es mediante la introducción de un factor de corrección, conocido como *Factor de compresibilidad* (Z)². Introduciendo este valor a la ecuación (2.7), se obtiene:

$$pV = ZnRT \tag{2 38}$$

donde Z es el factor de compresibilidad de los gases, también conocido como factor de desviación o factor Z

El factor de compresibilidad se define como la razón de volumen realmente ocupado por un gas a determinada presión y temperatura, al volumen que ocuparía si fuese perfectamente ideal. Para un gas ideal el factor de compresibilidad (Z) es igual a uno, para todas las temperaturas y presiones. Para el caso de los gases reales el factor de compresibilidad suele variar con ambas variables, y su desviación de la unidad es un índice de la separación del comportamiento ideal.

$$Z = \frac{V_{real}}{V_{ideal}} \tag{2 39}$$

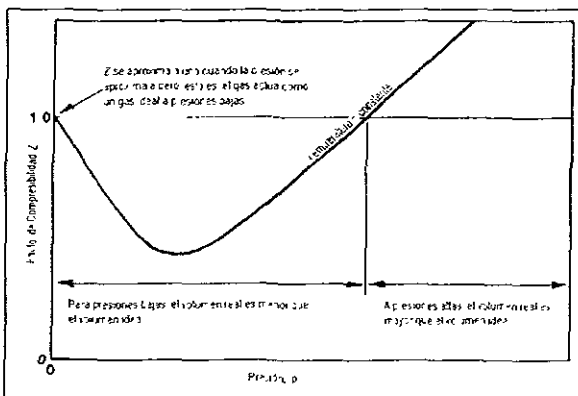


Fig 2 2 Forma típica del factor de compresibilidad (Z) en función de la presión a Temperatura constante

De acuerdo a la figura 2 2, el factor de compresibilidad no es constante, éste varía con cambios en la composición, presión y temperatura. A bajas presiones la distancia entre las moléculas es considerable, y el factor de compresibilidad tiende a uno comportándose como un gas ideal, a presiones intermedias existe atracción molecular lo cual hace que el volumen real sea menor que el ideal y el factor de compresibilidad sería menor a uno, y a presiones altas las fuerzas repulsivas actúan, es decir, el volumen real es mayor que el volumen ideal y el factor de compresibilidad es mayor a uno.

El factor de compresibilidad para distintos gases hidrocarburos se muestran en la figuras 2 3, 2 4, 2 5

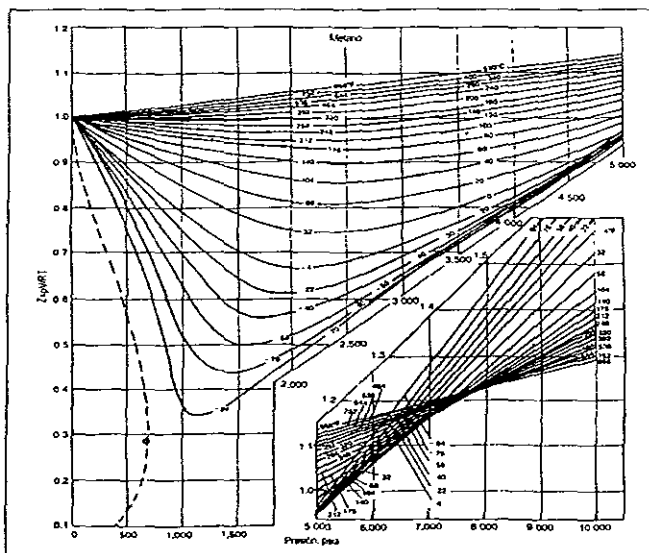


Fig 2.3. Factor de compresibilidad para el Metano

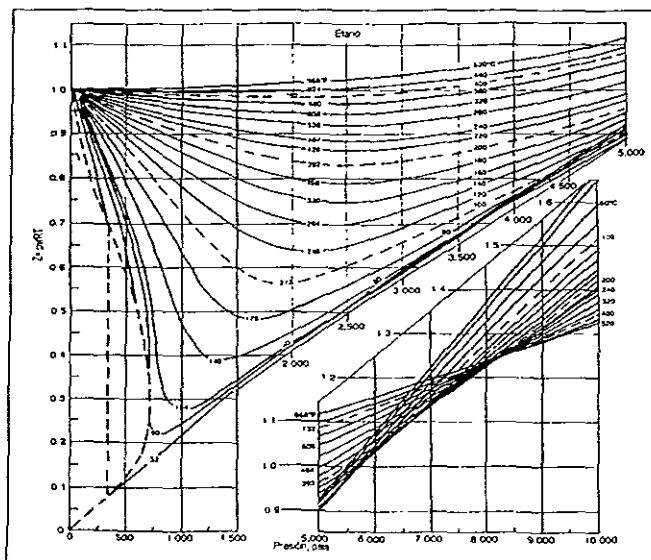


Fig.2 4. Factor de compresibilidad para el Etano

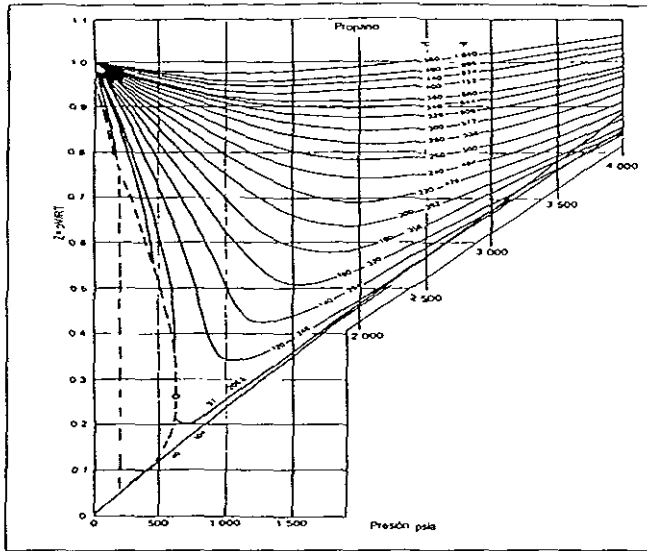


Fig.2.5. Factor de compresibilidad para el Propano

Principio de estados correspondientes

Si se observan las figuras anteriores, se notará que las isothermas del factor de compresibilidad son muy semejantes para los distintos gases y esto se debe a que según el *principio de estados correspondientes todos los gases puros tienen el mismo factor de compresibilidad a los mismos valores de presión y temperatura reducida*, siendo válido este principio para líquidos y gases, definiendo a la presión reducida y temperatura reducida, como

$$p_r = \frac{P}{P_c} \tag{2.40}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \tag{2.41}$$

donde p y T son la presión y temperatura del sistema o las condiciones bajo la cuales se encuentra el gas, respectivamente, y p_c y T_c son la presión y temperatura crítica del componente (o constantes críticas del componente ver tabla 2, capítulo 1).

Este principio es sólo parcialmente correcto, y sugiere que es posible obtener una corrección más exacta de los datos experimentales cuando las diversas sustancias están en sus estados correspondientes, es decir, a iguales valores de T_r y p_r . La figura 2.6 muestra una prueba de este principio para datos de compresibilidad de gases metano, propano, n-pentano y n-hexano. Algunas de las desviaciones entre las líneas correspondientes a una temperatura reducida constante pueden ser debido a errores experimentales o debido a que el principio es parcialmente exacto

El principio de estados correspondientes es más exacto si los gases presentan similares características moleculares y afortunadamente dentro de la ingeniería petrolera los gases que se manejan presentan características moleculares similares.

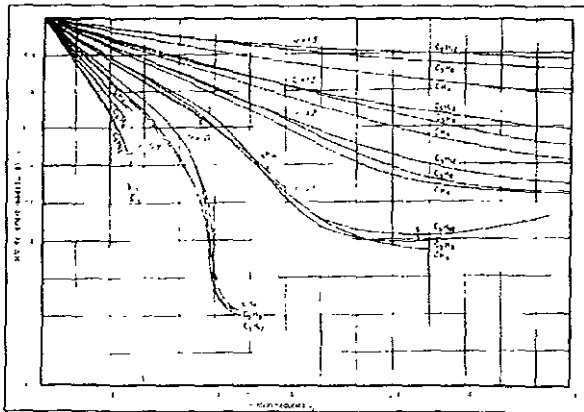


Fig 2.6 Factor de compresibilidad a presión y temperatura reducida para metano, etano y propano

El principio de estados correspondientes puede ser aplicado a una mezcla basándose en el hecho de que el factor de compresibilidad es una función universal de la presión y temperatura reducida. Así, el principio de estados correspondientes podría ser aplicado a una mezcla si valores exactos de las propiedades críticas son utilizados en la mezcla. **Kay en 1936** introduce el concepto de valores pseudo-críticos para una mezcla en vez de los valores críticos de los hidrocarburos. Kay propone la siguiente regla de

mezclado, conocida como la regla de mezclado de Kay, para el cálculo de las propiedades pseudo-críticas de una mezcla de gases hidrocarburos.

$$p_{pc} = \sum y_i p_{c_i} \quad (2.42)$$

$$T_{pc} = \sum y_i T_{c_i} \quad (2.43)$$

donde p_{pc} es la presión pseudo-crítica, psia

T_{pc} es la temperatura pseudo-crítica, °R

p_{c_i} es la presión crítica del componente i, psia

T_{c_i} es la temperatura crítica del componente i, °R

y_i es la fracción mol del componente i en la mezcla de gas

Un método alternativo al propuesto por Kay, cuando la composición del gas se conoce, es el método propuesto por Sutton, quien observa que con la regla de mezclado de Kay para el cálculo de las propiedades pseudo-críticas y con éstas el factor de compresibilidad, existen desviaciones para los gases que se encuentran a presiones altas (mayores a los 3000 psia) y con una gravedad específica mayor a 0.75, esto indica que el método de Kay no proporciona resultados correctos cuando se aplica a gases en presiones altas y con gravedad específica mayor a 0.75. Sutton sugiere que esas desviaciones pueden ser minimizadas al utilizar la regla de mezclado desarrollada por Stewart y otros en 1959

$$T_{pc} = \frac{(K')^2}{J'} \quad (2.44)$$

$$P_{pc} = \frac{T_{pc}}{J'} \quad (2.45)$$

donde

$$J' = J - E_J \quad (2.46)$$

$$K' = K - E_K \quad (2.47)$$

Y

$$J = \left(\frac{1}{3} \right) \sum_i y_i \left(\frac{T_{c_i}}{P_{c_i}} \right) + \left(\frac{2}{3} \right) \left[\sum_i y_i \left(\frac{T_{c_i}}{P_{c_i}} \right)^2 \right] \quad (2.48)$$

$$K = \sum_i y_i \left(\frac{T_{c_i}}{p_{c_i}^{1/2}} \right) \quad (2.49)$$

$$E_J = 0.6081F_J + 1.1325F_J^2 - 14.004F_J y_{c_i} + 64.434F_J y_{c_i}^2 \quad (2.50)$$

$$E_K = \left(\frac{T_c}{p_c^{1/2}} \right)_{c_i} \left[0.3129y_{c_i} - 4.8156y_{c_i}^2 + 27.3751y_{c_i}^3 \right] \quad (2.51)$$

Y

$$F_J = \left(\frac{1}{3} \right) \left[y \left(\frac{T_c}{p_c} \right) \right]_{c_i} + \left(\frac{2}{3} \right) \left[y \left(\frac{T_c}{p_c} \right)^{1/2} \right]_{c_i}^2 \quad (2.52)$$

Las unidades de la presión y la temperatura pseudocríticas están dadas en psia y °R, respectivamente.

Los estados reducidos para una mezcla de gas son llamados presión y temperatura *pseudo-reducida*, y se expresan con la siguiente relación:

$$p_{pr} = \frac{p}{p_{pc}} \quad (2.53)$$

$$T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}} \quad (2.54)$$

donde p_{pr} , presión pseudo-reducida de la mezcla de gas

T_{pr} , temperatura pseudo-reducida de la mezcla de gas

Estudios de factores de compresibilidad para varios gases naturales han mostrado que el factor de compresibilidad puede ser generalizado con suficiente precisión mediante el uso de presiones y temperaturas pseudo-reducidas.

Standing y Katz en 1942 presentaron una gráfica del factor de compresibilidad generalizado, ver figura 2.7, la figura representa el factor de compresibilidad en función de p_{pr} y T_{pr} , para gases que contengan pequeñas cantidades de gases no-hidrocarburos. Esta es una de las correlaciones más aceptadas en la industria petrolera.

La figura 2.8, es una gráfica de los factores de compresibilidad generalizados, presentada por **Yarborough**, siendo ésta una modificación de la gráfica de Standing y Katz, manejando valores mayores para p_{pr} y del factor de compresibilidad.

Partiendo de la ecuación (2.38), la densidad de un gas real se calcula de la siguiente forma

$$\rho_g = \frac{pMW_a}{ZRT} \quad (2.55)$$

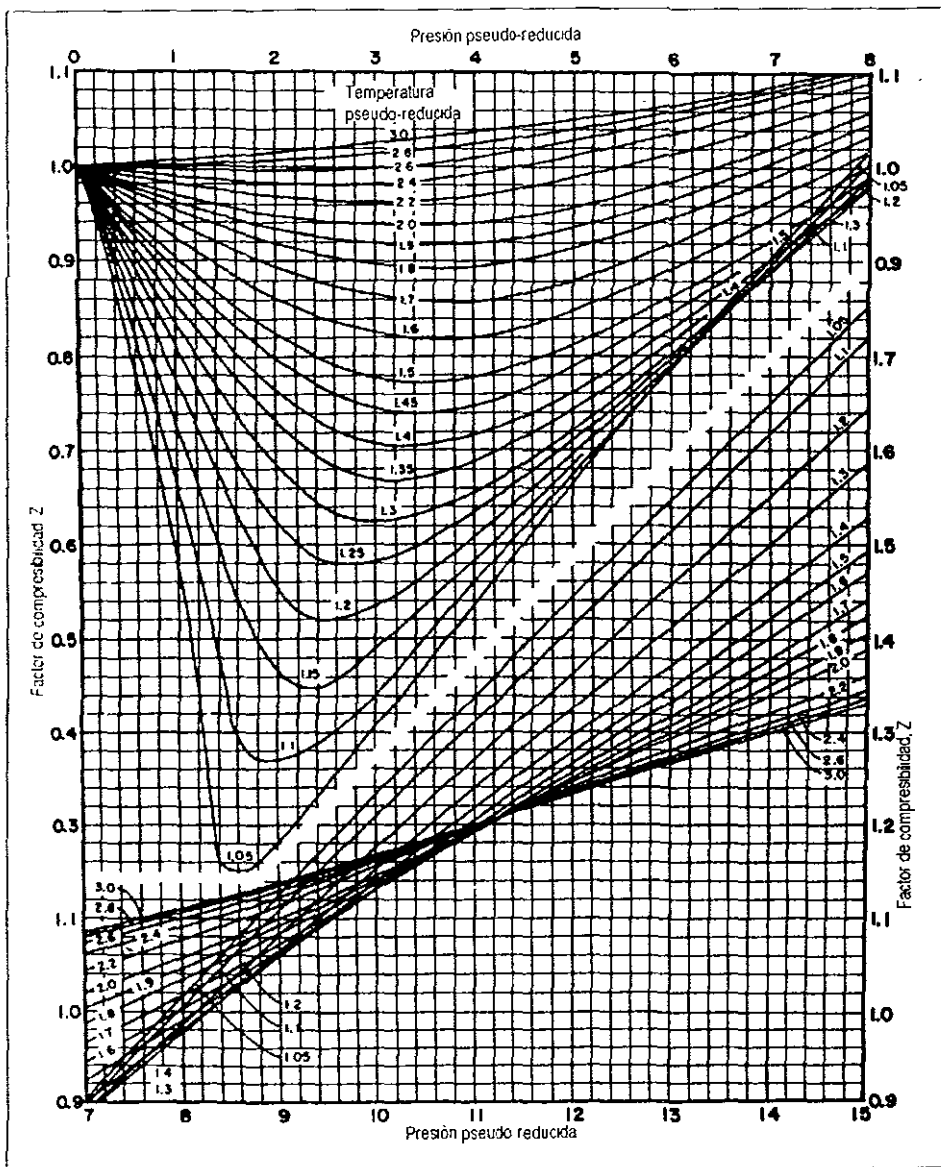


Fig 2 7. Factor de compresibilidad de los gases naturales (Standing y Katz)

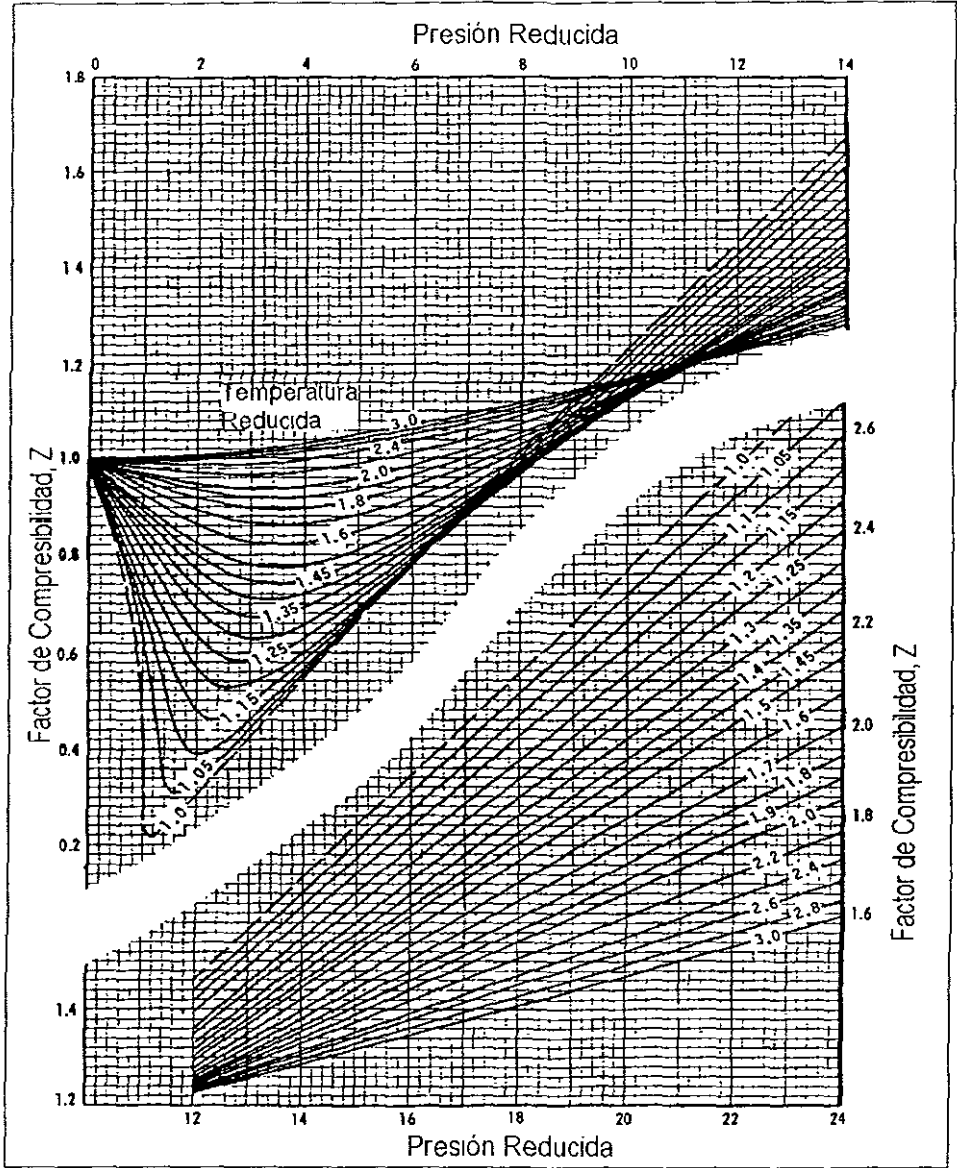


Fig 2 8. Factor de compresibilidad de los gases naturales (Yarborough)

Existen diversas maneras de calcular el factor de compresibilidad mediante expresiones matemáticas. Se propone el uso de los siguientes métodos para el cálculo del factor de compresibilidad.

Dranchunk, Purvis y Robinson en 1974, desarrollaron una correlación basada en la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin. Los ocho coeficientes de la ecuación propuesta se determinaron a partir de 1500 puntos localizados en la carta de Standing para el cálculo del factor de compresibilidad. La ecuación tiene la siguiente forma

$$Z = 1 + \left(A_1 + \frac{A_2}{T_{pr}} + \frac{A_3}{T_{pr}^3} \right) \rho_r + \left(A_4 + \frac{A_5}{T_{pr}} \right) \rho_r^2 + \left(\frac{A_5 A_6}{T_{pr}} \right) \rho_r^5 + \left[\left(\frac{A_7}{T_{pr}^3} \rho_r^2 \right) (1 + A_8 \rho_r^2) \text{EXP}(-A_8 \rho_r^2) \right] \quad (2.56)$$

donde

$A_1 = 0.31506237$	$A_5 = -0.61232032$
$A_2 = -1.0467099$	$A_6 = -0.10488813$
$A_3 = -0.57832729$	$A_7 = 0.68157001$
$A_4 = 0.53530771$	$A_8 = 0.68446549$

$$\rho_r = \frac{0.27 p_{pr}}{Z T_{pr}} \quad (2.57)$$

El procedimiento consiste en suponer un valor de Z y obtener p_r para ese valor supuesto con la ecuación (2.57). Posteriormente se calcula Z con la ecuación (2.56) y se compara con el supuesto. Si no coinciden estos valores, se hace para la siguiente iteración el valor de Z supuesto igual al valor de Z calculado. El procedimiento se repite hasta caer dentro de una tolerancia preestablecida (menor o igual a 0.001).

Otro método para determinar el factor de compresibilidad del gas a presiones mayores que 5000 psia y densidades mayores o iguales que 0.7, se recomienda el método desarrollado por **Hall K. R. y Yarborough**

$$Z = \frac{0.06125 p_r t \text{ EXP} \left[- \frac{1.2(1-t)^2}{y} \right]}{y} \quad (2.58)$$

donde $t = T_c / T$, T_c cambia a T_{pc} para mezclas de gases

p_r cambia a p_{pr} cuando se trata de mezclas de gases.

y , es una densidad reducida o pseudo-reducida dependiente de la temperatura, éste término se puede obtener mediante la solución de la siguiente ecuación:

$$F = 0.06125p_r(t) \text{EXP} \left[-1.2(1-t)^2 \right] + \left[\frac{y + y^2 + y^3 - y^4}{(1-y)^3} \right] - (14.76t - 9.76t^2 + 4.58t^3)y^2 + (90.7t - 242.2t^2 + 42.4t^3)y^{(2.18 + 2.82t)} \tag{2.59}$$

La ecuación (2.59), es una ecuación no-lineal, así que debe ser resuelta por un método de ensaye y error, como el propuesto por Newton Rapshon. El método de Newton Rapshon es sencillo y consiste en suponer un primer valor, en este caso para y , este valor se identifica como $y^{(0)}$. Utilizando el valor supuesto se evalúa la ecuación (2.59), y este valor se identificará como $F^{(0)}$, la condición es que $F^{(0)}$ no sea igual a cero. Se puede aproximar a F por medio de una serie de Taylor. Así

$$y = y^{(0)} - \frac{F^{(0)}}{dF^{(0)} dy} \tag{2.60}$$

La derivada es la siguiente

$$\frac{dF}{dy} = \left(\frac{1 + 4y + \frac{4y^2 - 4y^3 + y^4}{(1-y)^4}}{(1-y)^4} \right) - (29.52t - 19.52t^2 + 9.16t^3)y + (2.18 + 2.82t)(90.7t - 242.2t^2 + 42.4t^3)y^{(1.18 + 2.82t)} \tag{2.61}$$

Se recomienda que el valor inicial de y sea pequeño (podría utilizar el valor inicial de $y=0.001$). Compare el valor de $y^{(0)}$ con el valor de y obtenido de la ecuación (2.60), si estos dos valores difieren, se toma el valor de y calculado como el supuesto y se realiza otra iteración, hasta que el valor supuesto y calculado sean iguales.

Ejemplos de aplicación

2.7 Calcule el factor de compresibilidad de los siguientes gases con ayuda de las figuras 2.3, y 2.4. Con el fin de comprobar el principio de estados correspondientes

- 1) Metano
- 2) Etano

Los dos gases se encuentran a una presión reducida de 2.5 y una temperatura reducida de 1.8

Solución

- 1) Se sabe que el metano tiene una presión crítica y temperatura crítica de 667.8

psia y -116.63°F , respectivamente y como $p_r = p / p_c$ y $T_r = T / T_c$, entonces despejando p y T , se tiene

$$p = p_r p_c = (2.5)(667.8) = 1\,669.5 \text{ psia}$$

$$T = T_r T_c = (1.8)(-116.63 + 460) = 618.066 \text{ }^{\circ}\text{R con ayuda de la figura 2.3}$$

$$Z = 0.93$$

2) Se sabe que el etano tiene una presión crítica y temperatura crítica de 707.8 psia y 90.09°F , respectivamente y como $p_r = p / p_c$ y $T_r = T / T_c$, entonces despejando p y T , se tiene

$$p = p_r p_c = (2.5)(707.8) = 1\,769.5 \text{ psia}$$

$$T = T_r T_c = (1.8)(90.09 + 460) = 990.162 \text{ }^{\circ}\text{R con ayuda de la figura 2.4}$$

$$Z = 0.925$$

2.8. Se tiene la siguiente composición de un gas, asuma que se comporta como real y calcule:

- El factor de compresibilidad (Z).
- La densidad de la mezcla

Componente	y_i
C_1	0.75
C_2	0.08
C_3	0.06
n- C_4	0.04
n- C_5	0.03
C_6	0.02
C_7	0.02
	1.00

Si la presión del yacimiento es de 2500 psia y la temperatura de 180°F .

Solución

Componete	y _i	p _c (psia)	T _c (°R)	y _i p _c	y _i T _c
C ₁	0.75	666.4	343.33	499.8	257.49
C ₂	0.08	706.5	549.92	56.52	43.99
C ₃	0.06	616.0	666.06	36.96	39.96
n-C ₄	0.04	550.6	756.62	22.02	30.62
n-C ₅	0.03	488.6	845.8	14.66	25.37
C ₆	0.02	436.9	913.6	8.73	18.27
C ₇	0.02	396.8	972.7	7.93	19.45
				Σ = 646.61	Σ = 435.15

$p_{pc} = 646.61 \text{ psia}$ entonces $p_{pr} = 2500 / 646.61 = 3.86$

$T_{pc} = 435.15 \text{ °R}$ entonces $T_{pr} = 640 / 435.15 = 1.47$

Con ayuda de la gráfica 2.7, se obtiene

a) $Z = 0.755$

b) para calcular la densidad del gas aparte de necesitar el valor de Z se necesita calcular el valor del peso molecular aparente

Componete	MW _i	y _i MW _i
C ₁	16.043	12.032
C ₂	30.07	2.405
C ₃	44.097	2.645
n-C ₄	58.123	2.34
n-C ₅	72.150	2.164
C ₆	86.177	1.723
C ₇	100.204	2.004
		Σ = 25.297

como $\rho_g = (pMW_a) / (ZRT)$, sustituyendo los datos necesarios, se obtiene

$$\rho_g = [(2500)(25.297 \text{ lb} / \text{lb mol})] / [(0.755)(10.73 \text{ psia-pie}^3 / \text{lb-mol °R})(640 \text{ °R})]$$

$$\rho_g = 12.19 \text{ lb} / \text{pie}^3$$

Cálculo de las propiedades pseudo-críticas cuando la composición del gas no se conoce

En caso de que la composición del gas no se conozca, las propiedades pseudo-críticas (p_{pc} , T_{pc}), pueden ser calculadas mediante el uso de la gravedad específica del gas **Brow y otros en 1948** presentaron un método gráfico, ver figura 2 9, para el cálculo de estas propiedades cuando sólo se tuviera el dato de gravedad específica, obteniendo resultados con aproximaciones aceptables. Para 1977, Standing representa la correlación gráfica mediante una expresión matemática.

Caso 1 Sistemas de gases naturales o gases misceláneos

$$T_{pc} = 168 + 325(\gamma_g) - 12.5(\gamma_g)^2 \tag{2.62}$$

$$p_{pc} = 677 + 15.0(\gamma_g) - 37.5(\gamma_g)^2 \tag{2.63}$$

Caso 2 Sistemas de gases condensados

$$T_{pc} = 187 + 330(\gamma_g) - 71.5(\gamma_g)^2 \tag{2.64}$$

$$p_{pc} = 706 + 51.7(\gamma_g) - 11.1(\gamma_g)^2 \tag{2.65}$$

Las ecuaciones (2.62) y (2.63) son utilizadas para gases secos superficiales. Las ecuaciones (2.64) y (2.65) son utilizadas en cálculos donde el gas se encuentra en equilibrio con el aceite o con los condensados del yacimiento.

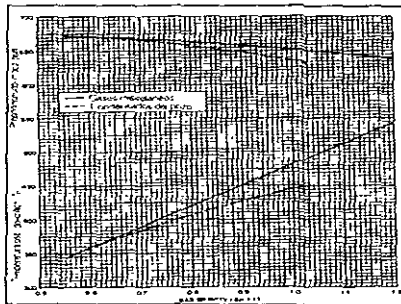


Fig.2.9. Propiedades Pseudo-críticas de los gases naturales

Otra manera de obtener las propiedades pseudo-críticas del gas cuando la composición no se conoce, es mediante la utilización de la correlación presentada en la

figura 2 10, al utilizar los valores de T_{pc} y p_{pc} en la obtención de los factores de compresibilidad se ha observado que para gases con gravedades específicas menores a uno, el error promedio en el cálculo del factor de compresibilidad es menor al 1.5% con respecto a los factores de compresibilidad que se obtienen en el laboratorio. Para gases con gravedades específicas mayores a uno el valor absoluto del error es mayor al 8%

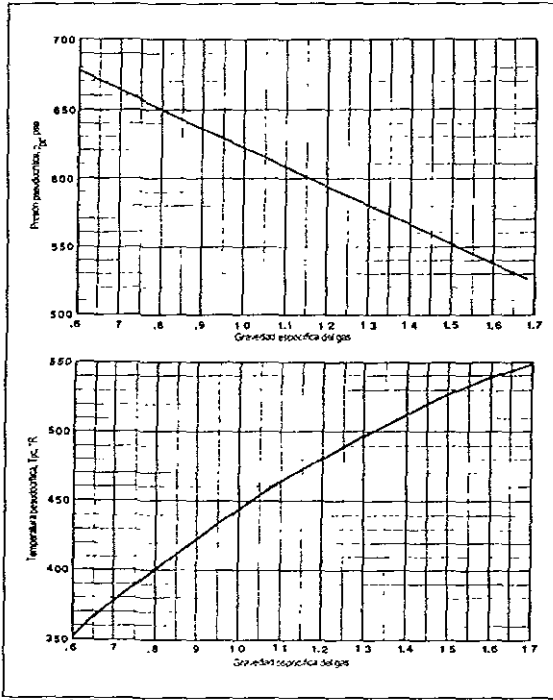


Fig 2 10. Propiedades Pseudo-críticas de los gases naturales

Sutton derivó las ecuaciones para las propiedades pseudo-críticas de gases naturales basado en la medición de 264 factores de compresibilidad, utilizando la correlación para calcular los factores de compresibilidad propuesta por Dranchuk Abou-Kassen y la corrección por presencia de no-hidrocarburos de Wichert Aziz. Las ecuaciones de Sutton son las siguientes:

$$p_{pc} = 756.8 - 131.0\gamma_g - 3.6\gamma_g^2 \tag{2 66}$$

$$T_{pc} = 169.2 + 349.5\gamma_g - 74.0\gamma_g^2 \tag{2 67}$$

La figura 2 10 se construyó con la utilización de estas dos ecuaciones. La presión está dada en psia y la temperatura en °R

Corrección por presencia de no-hidrocarburos

Los gases hidrocarburos frecuentemente son clasificados como gases dulces o gases ácidos dependiendo del contenido de H₂S. Pero ambos, gases dulces y gases ácidos, pueden contener CO₂ y N₂.

Las ecuaciones (262) a la (2 65) fueron desarrolladas para gases con un mínimo de contaminantes o no-hidrocarburos, tales como H₂S, CO₂, N₂, los límites son los siguientes: las mezclas de gases no deben contener más del 5% de N₂, 2% de CO₂ y H₂S. Cuando estos componentes dentro de una mezcla no rebasan los límites anteriores los resultados del cálculo de los factores de compresibilidad son aceptables, pero si se llegan a rebasar los límites anteriores, experimentalmente se ha comprobado que se pueden obtener errores mayores al 10% en el cálculo de los factores de compresibilidad. Si alguno o todos los contaminantes se encuentran presentes en el gas, los valores que se obtienen de las ecuaciones anteriores deben ser corregidos mediante el uso de la corrección propuesta por Wichert-Aziz.

En las ecuaciones (2 62) a la (2.65), el término γ_g es reemplazado por el término γ_{hc} (gravedad específica proporcional a los hidrocarburos presentes en la mezcla), donde γ_{hc} está dada por

$$\gamma_{hc} = \frac{\gamma_g - 0.9672y_{N_2} - 1.5195y_{CO_2} - 1.1765y_{H_2S}}{A} \quad (2.68)$$

y ahora la temperatura y presión pseudo-crítica de la mezcla, son

$$T_{pc1} = A(T_{pc}) + 227.3y_{N_2} + 547.6y_{CO_2} + 672.4y_{H_2S} \quad (2.69)$$

$$p_{pc1} = A(p_{pc}) + 493.0y_{N_2} + 1071y_{CO_2} + 1306y_{H_2S} \quad (2.70)$$

donde y_{N_2} , y_{CO_2} , y y_{H_2S} son las fracciones moles del nitrógeno, bióxido de carbono y ácido sulfúrico en la mezcla, respectivamente. T_{pc1} y p_{pc1} son las propiedades pseudo-críticas de la mezcla.

$$\text{El término } A \text{ está dado por } A = (1 - y_{N_2} - y_{CO_2} - y_{H_2S}) \quad (2.71)$$

Las propiedades pseudo-críticas T_{pc1} y p_{pc1} ahora deben ser corregidas por gases ácidos (CO_2 y H_2S) mediante el uso de la correlación de corrección propuesta por Wichert-Aziz. El factor de corrección de Wichert-Aziz está dado por

$$E = 120 \left[(y_{CO_2} + y_{H_2S})^{0.90} - (y_{CO_2} + y_{H_2S})^{1.6} \right] + 15 \left[(y_{H_2S})^{0.5} - (y_{H_2S})^4 \right] \quad (2.72)$$

La corrección a la presión y temperatura pseudo-críticas está dada por

$$T'_{pc} = T_{pc1} - E \quad (2.73)$$

$$p'_{pc} = \frac{[(p_{pc1})(T'_{pc})]}{[T_{pc1} + y_{H_2S}(1 - y_{H_2S})E]} \quad (2.74)$$

La determinación del factor de corrección (E) puede también obtenerse mediante la utilización de la figura 2.11.

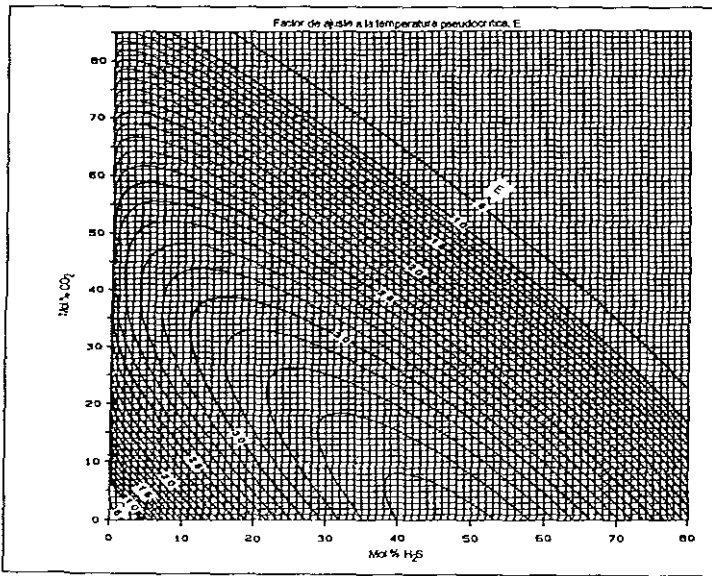


Fig 2.11. Factor de ajuste para componentes no-hidrocarburos para propiedades pseudo-reducidas de los gases naturales

Cuando la composición del gas se conoce, las propiedades pseudo-críticas del gas se deben calcular con las ecuaciones (2.42) y (2.43) como ya se mencionó, pero si el gas contiene gases no-hidrocarburos y/o gases ácidos, se debe realizar la corrección por gases ácidos utilizando la ecuación (2.72) y posteriormente utilizar los valores obtenidos de las ecuaciones (2.42), (2.43) y (2.72) en las ecuaciones (2.73) y (2.74).

Cálculo de las propiedades pseudo-críticas del heptano plus (C₇₊)

Como ya se sabe, en los yacimientos se encuentran mezclas de gases formados por muchos componentes hidrocarburos y no-hidrocarburos, los segundos deben su nombre a que no sólo se componen de carbono e hidrógeno

De acuerdo con la clasificación de los yacimientos, tres de ellos son considerados yacimientos de gas, en primer lugar se tiene a los yacimientos de gas y condensado, que contienen cierta cantidad de moléculas pesadas, mismas que por las condiciones de presión y temperatura que existen en el yacimiento se condensan.

En segundo lugar están los yacimientos de gas húmedo, que en comparación con los primeros contienen una menor cantidad de moléculas pesadas; y por último, los yacimientos de gas seco, que se componen en gran parte de metano.

De lo anterior se destaca que la existencia de moléculas pesadas en las mezclas de hidrocarburos tienen el mayor efecto sobre las características de los fluidos.

Estos componentes pesados normalmente en el laboratorio se combinan como una fracción, que recibe el nombre de **Heptano Plus (C₇₊)**.

Por su importancia, es momento de introducir el cálculo de las propiedades de C₇₊ (heptano y más pesados), a continuación se presentaran las correlaciones más recomendadas por diferentes autores

Sutton y Whitson evaluaron varios métodos para la estimación de propiedades pseudo-críticas del heptano plus y determinaron que la correlación más recomendada es la propuesta por **Kessler Lee**, las ecuaciones son las siguientes:

$$p_{pc} = \text{EXP} \left[8.3634 - \frac{0.0566}{\gamma_{C7.}} - \left(0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma_{C7.}} + \frac{0.11857}{\gamma_{C7.}^2} \right) 10^{-3} T_B + \left(14685 + \frac{3648}{\gamma_{C7.}} + \frac{0.47227}{\gamma_{C7.}^2} \right) 10^{-7} T_B^2 - \left(0.42019 + \frac{16977}{\gamma_{C7.}^2} \right) 10^{-10} T_B^3 \right] \quad (2.75)$$

$$T_{pc} = 341.7 + 811\gamma_{C7.} + (0.4244 + 0.1174\gamma_{C7.})T_B + \frac{(0.4669 - 3.2623\gamma_{C7.})10^5}{T_B} \quad (2.76)$$

donde T_B , es el punto de ebullición de C₇₊

γ_{C7+} , gravedad específica de C_{7+} .

Si el punto de ebullición no se conoce, éste puede ser estimado por la ecuación desarrollada por Whitson.

$$T_B \approx \left[(4.5579 MW_{C7+}^{0.15178}) \left(\gamma_{C7+}^{0.15427} \right) \right]^3 \tag{2.77}$$

donde MW_{C7+} es el peso molecular de C_{7+}

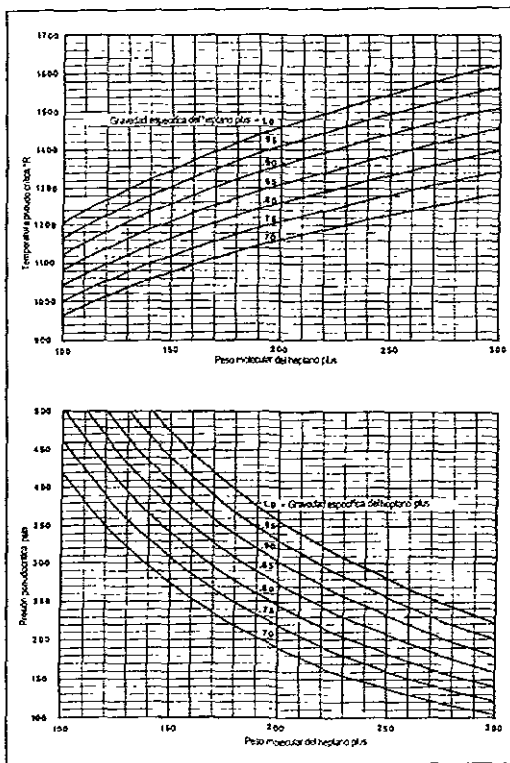


Fig 2.12 Propiedades Pseudo-críticas para C_{7+} .

Los valores de T_{pc} y p_{pc} también se pueden obtener mediante el uso de la figura 2 12, la cual fue construida con las ecuaciones anteriores Otro método recomendado y al parecer de Curtis H Whitson, la correlación posiblemente más utilizada y sencilla es la de Riazi-Daubert Riazi y Daubert presentaron ecuaciones simples para la estimación de las propiedades físicas tanto para componentes puros como para fracciones pesadas.

Las mismas ecuaciones son utilizadas para la estimación de todas las propiedades, sólo utilizan diferentes valores para las constantes de sus ecuaciones

La correlación fue comparada con el nomograma de Winn y Mobil para la presión crítica y la temperatura crítica, respectivamente. Las primeras afirmaciones fueron que los resultados eran iguales a los de los nomogramas. Riazi y Daubert sin ser demasiado complicados lograron mejores resultados que otros autores que propusieron ecuaciones para el cálculo de propiedades críticas del heptano plus, esto según Whitson

Las ecuaciones de Riazi y Daubert, son las siguientes

$$\theta = a (MW)^b \gamma^c \text{EXP} [d(MW) + e\gamma + f(MW)\gamma] \tag{2.78}$$

Tabla de constantes para la ecuación (2.78)

θ	a	B	c	d	e	f
T_c °R	544.4	0.2998	1.0555	-1.3478×10^{-4}	-0.61641	0.0
p_c psia	4.5203×10^4	-0.8063	1.6015	-1.8078×10^{-3}	-0.3084	0.0
V_c pie ³ /lb	1.206×10^{-2}	0.20378	-1.3036	-2.657×10^{-3}	0.5287	2.6012×10^{-3}
T_b °R	6.77857	0.401673	-1.58262	3.77409×10^{-3}	2.984036	-4.25288×10^{-3}

donde θ , es la propiedad física que se desea conocer y adicionalmente con esta correlación se podría conocer la volumen crítico y la temperatura de ebullición del heptano y más pesados.

Ejemplos de aplicación

2.9 Un gas presenta la siguiente composición. Determine el valor de Z, si a las condiciones del yacimiento se tiene una presión de 5709 lb/pg²_{man} y 293°F

Componente	Porcentaje en mol
H ₂ S	8.67
CO ₂	1.40
N ₂	0.45
C ₁	79.81
C ₂	5.28
C ₃	1.71
i-C ₄	0.55
n-C ₄	0.53
i-C ₅	0.24
n-C ₅	0.19
C ₆	0.24
C ₇₊	0.93

Las propiedades de C_{7+} son: $\gamma_{C_{7+}} = 0.759$ y $MW_{C_{7+}} = 132 \text{ lb} / \text{lb-mol}$

Solución

Componente	y_i	p_c (psia)	T_c (°R)	$y_i p_c$	$y_i T_c$
H_2S	0.0867	1300	672.45	112.710	58.301
CO_2	0.014	1071	547.91	14.994	7.670
N_2	0.0045	493.1	227.49	2.219	1.024
C_1	0.7981	666.4	343.33	531.854	274.012
C_2	0.0528	706.5	549.92	37.303	29.036
C_3	0.0171	616.0	666.06	10.534	11.390
$i-C_4$	0.0055	527.9	743.46	2.903	4.089
$n-C_4$	0.0053	550.6	765.62	2.918	4.058
$i-C_5$	0.0024	490.4	829.10	1.177	1.990
$n-C_5$	0.0019	488.6	845.80	0.928	1.607
C_6	0.0024	436.9	913.60	1.048	2.193
C_{7+}	0.0093	354.10*	1082.30*	3.293	10.065
				$\Sigma = 721.881$	$\Sigma = 405.435$

* Para calcular p_c y T_c de C_{7+} , se hizo uso de la ecuación (2.78), los resultados que se obtuvieron son los siguientes: $p_c = 354.10 \text{ psia}$ y $T_c = 1082.30 \text{ °R}$, también se puede utilizar la figura 2.12 obteniendo los siguientes valores: $p_c = 370.0 \text{ psia}$ y $T_c = 1090.0 \text{ °R}$.

Los valores obtenidos de p_{pc} y T_{pc} , después de haber calculado los valores para C_{7+} , son los siguientes: $p_{pc} = 721.881 \text{ psia}$ y $T_{pc} = 405.435 \text{ °R}$

Si observa la mezcla de gas notará que contiene gases no hidrocarburos, por lo tanto se realizará una corrección por presencia de gases no hidrocarburos; aplicando la ecuación (2.70) o utilizando la figura 2.10 para el cálculo del factor de corrección (E), y posteriormente utilizando el valor de (E) en las ecuaciones (2.71) y (2.72).

$E = 16.57$, y del gráfico $E = 16.5$.

$T'_{pc} = T_{pc} - E$, sustituyendo valores se tiene

$$T'_{pc} = 405.435 - 16.57 = 388.865$$

$p'_{pc} = [(p_{pc})(T'_{pc})] / [T_{pc} + y_{H_2S}(1 - y_{H_2S})E]$, sustituyendo valores se tiene

$$p'_{pc} = [(721.881)(388.865)] / [405.435 + 0.0867(1 - 0.0867)16.57] = 692.24$$

entonces

$$T_{pr} = (293 + 460) / 388.865 = 1.936$$

$$p_{pr} = (5709 + 14.7)^{**} / 692.24 = 8.268$$

**en este caso a la presión dato se le suma la presión atmosférica debido a que la presión dato es manométrica, y todas las ecuaciones y las soluciones se manejan con unidades de presión absoluta

Con ayuda de la figura 2 7, se obtiene el valor de Z

$$Z = 1.06$$

Coeficiente de compresibilidad isotérmico del gas

El coeficiente de compresibilidad isotérmico de un gas es el cambio en volumen que experimenta un volumen unitario, cuando éste sufre un cambio de presión de una unidad

$$C_g = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right] \quad (2.79)$$

De conformidad con la ecuación de estado

$$pV = ZnRT$$

Despejar a "V", entonces $V = \frac{ZnRT}{p}$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,cte} = ZnRT \left(\frac{1}{p^2} \right) + \left(\frac{nRT}{p} \right) \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)$$

Considerando que el proceso es isotérmico

$$\frac{\partial V}{\partial p} = \left(\frac{ZnRT}{p} \right) \left(-\frac{1}{p} \right) + \left(\frac{nRT}{p} \right) \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)$$

Dividiendo y multiplicando la ecuación por Z

$$\frac{\partial V}{\partial p} = \left(\frac{ZnRT}{p} \right) \left(-\frac{1}{p} \right) + \left(\frac{ZnRT}{p} \right) \left(\frac{1}{Z} \right) \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)$$

Se sabe que $V = \frac{ZnRT}{p}$, por lo que sustituyendo

$$\frac{\partial V}{\partial p} = V \left(-\frac{1}{p} \right) + V \left(\frac{1}{Z} \right) \frac{\partial Z}{\partial p}$$

dividiendo entre V ambos términos

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right) = -\frac{1}{p} + \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)$$

Multiplicando por (-1), se obtiene

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right) = \frac{1}{p} - \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)$$

Como $C_g = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]$, entonces

$$C_g = \frac{1}{p} - \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T \quad (2.80)$$

La ecuación (2.80) es el coeficiente de compresibilidad isotérmico para un gas real

Para un gas ideal, se sabe que $Z=1$ y $(\partial Z/\partial p)_T = 0$, por lo tanto

$$C_g = \frac{1}{p} \quad (2.81)$$

La ecuación (2.80) convenientemente se expresa en términos de la presión y temperatura pseudo-reducida por un simple reemplazo de "p" por " $p_{pc} p_{pr}$ ", debido a que $p_{pr} = p / p_{pc}$, por lo tanto la ecuación (2.80) resulta en

$$C_g = \frac{1}{p_{pc} p_{pr}} - \frac{1}{Z p_{pc}} \left[\frac{\partial Z}{\partial p_{pr}} \right]_{T_{pr}}$$

Multiplicando ambos términos por p_{pc}

$$C_g p_{pc} = C_r = \frac{1}{p_{pr}} - \frac{1}{Z} \left[\frac{\partial Z}{\partial p_{pr}} \right]_{T_{pr}} \quad (2.82)$$

El término C_r es llamado compresibilidad isotérmica pseudo-reducida, y se define con la siguiente relación

$$C_r = C_g p_{pc} \quad (2.83)$$

donde

C_r = compresibilidad isotérmica pseudo-reducida

C_g = coeficiente de compresibilidad isotérmico del gas, psi^{-1}

p_{pc} = presión pseudo-reducida, psi

La derivada parcial, $[\partial Z/\partial p_{pr}]_{T_{pr}}$, puede ser calculada de la pendiente de las isothermas del gráfico de Z vs p_{pr} . En presiones bajas, el factor de compresibilidad (Z) decrece, por lo tanto la derivada parcial de Z con respecto a p es negativa, y C_g es mayor que en el caso de un gas ideal. En presiones altas, el factor de compresibilidad

incrementa; la derivada parcial de Z con respecto a p es positiva, y C_g es menor que en el caso de un gas ideal.

Trube en 1957, presentó un método gráfico por medio del cual se obtiene el coeficiente de compresibilidad isotérmico pseudo-reducido, y a partir de éste se obtiene el coeficiente de compresibilidad del gas. Los gráficos, que muestran las figuras 2.13, y 2.14, son los presentados por Trube, donde el coeficiente de compresibilidad pseudo-reducido es una función de la temperatura y presión pseudo-reducida.

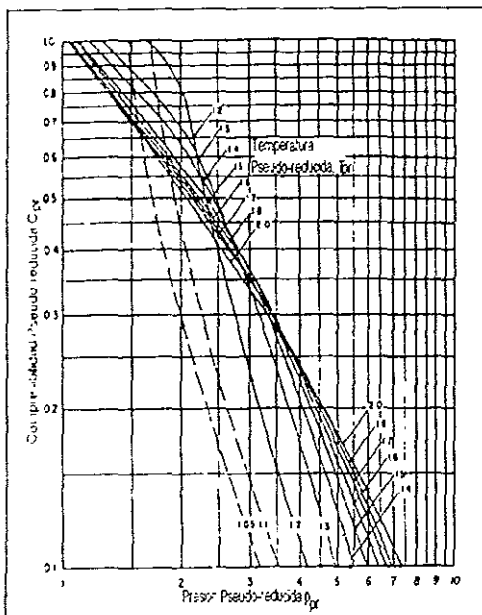


Fig 2.13. Compresibilidad Pseudo-reducida (Trube)

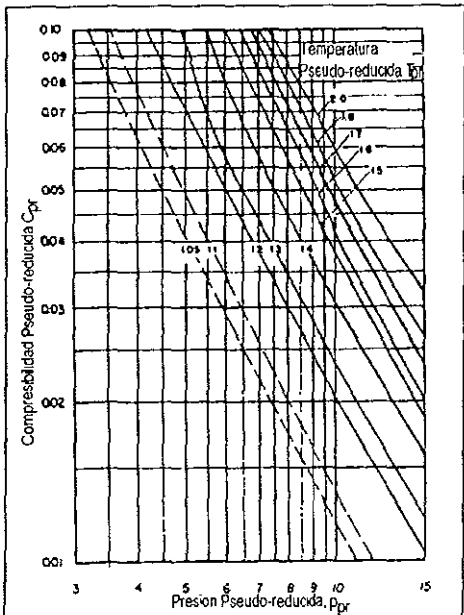


Fig 2.14. Compresibilidad Pseudo-reducida (Trube)

Factor de volumen del gas

Se define como el volumen de una masa de gas medida a las condiciones de presión y temperatura de interés (condiciones de yacimiento), dividido por el volumen de la misma masa de gas expresada a condiciones estándar

Abajo de la presión de burbujeo el gas disuelto se libera, por lo que se tiene presencia de gas en el yacimiento, a medida que la presión disminuye, el factor de volumen del gas aumenta porque el volumen de gas a condiciones de yacimiento se incrementa. El máximo valor del factor de volumen del gas es 1, esto es si las condiciones de presión y temperatura del yacimiento son iguales a las condiciones estándar.

Partiendo de la ecuación de estado para los gases reales se tiene que:

$$pV = ZnRT$$

$$p_s V_s = Z_s nRT_s \quad \& \text{ c.s.}$$

$$p_y V_y = Z_y nRT_y \quad \& \text{ c.y.}$$

despejando V_s y V_y

$$V_s = \frac{Z_s nRT_s}{p_s}$$

$$V_y = \frac{Z_y nRT_y}{p_y}$$

$$B_g = \frac{V_{c,y}}{V_{c,s}}$$

por lo tanto

$$B_g = \left[\frac{Z_y nRT_y}{p_y} \right] \left[\frac{p_s}{Z_s nRT_s} \right] = \frac{Z_y nRT_y p_s}{Z_s nRT_s p_y}, \text{ donde } Z_s = 1$$

sustituyendo $p_s = 14.7 \text{ psia}$ y $T_s = 60^\circ\text{F}$ se tiene que

$$B_g = \frac{0.02825Z(T + 460)}{p} \quad (\text{pie}^3 / \text{pie}^3 \text{ estándar}) \tag{2.84}$$

donde

$p =$ Presión en psia

T= Temperatura en °F

El factor de volumen del gas también puede ser expresado en bl / pie³ estándar, introduciendo las unidades de campo adecuadas, se tiene

$$B_g = \frac{0.005035ZT}{p} \text{ (bl / pie}^3 \text{ estándar)} \tag{2.84a}$$

El recíproco del factor de volumen del gas es conocido como factor de expansión del gas (E_g)

$$E_g = 35.37 \frac{p}{ZT} \text{ (pie}^3 \text{ estándar / pie}^3 \text{)} \tag{2.85}$$

Ejemplo de aplicación

2.10 Un yacimiento de gas, está formado por el 96% de C₁ y 4% de C₂. No se producen líquidos en la superficie. El yacimiento se encuentra a 6000 psia y 245°F. Calcule:

- a) El factor de volumen de gas.
- b) El coeficiente de compresibilidad isotérmico.

Solución:

La temperatura y presión pseudo-reducida de la mezcla, son:

Componente	% mol	y _i	p _c (psia)	T _c °R	y _i p _c	y _i T _c
C ₁	96	0.96	666.4	343.33	639.744	329.596
C ₂	4	0.04	706.5	549.72	28.260	21.988
					Σ = 668.004	Σ = 351.584

p_{pc} = 668.004 psia

T_{pc} = 351.584°R

p_{pr} = 6000 / 668.004 = 8.98

T_{pr} = (245 + 460) / 351.584 = 2.00

con ayuda de la figura 2.7, se obtiene Z = 1.095, y sustituyendo los datos necesarios en la ecuación (2.84), se tiene

B_g = 0.02825 Z (T + 460) / p

B_g = 0.02825[(1.095)(705)] / 6000 = 0.003634 (pie³ / pie³ estándar)

b) Con ayuda de la figura 2 14, utilizando los valores de $T_{pr} = 2.00$ y $p_{pr} = 8.96$, se obtiene

$$C_{pr} = 0.074,$$

$$C_{pr} = C_g p_{pc}$$

y

$$C_g = C_{pr} / p_{pc} = 0.074 / 669.6 = 0.0001105 \text{ psi}^{-1}$$

Viscosidad del gas

La viscosidad se define como *la resistencia que una parte del fluido ofrece al desplazamiento de la otra*. La viscosidad se produce por efecto de corte de una capa de fluido al desplazarse sobre otra, y es muy distinta de la atracción intermolecular. Puede pensarse que está causada por la fricción interna de las moléculas y está presente tanto en gases ideales como en los reales y líquidos.

En el sistema cgs, la viscosidad se expresa en poises, pero como esta unidad es bastante grande se acostumbra a expresar en centipoises (gr/cm.seg) o micropoises, es decir 10^{-6} poises

La viscosidad del gas disminuye conforme la presión va disminuyendo, ya que las moléculas se separan cada vez más y el movimiento de éstas es más fácil.

La viscosidad de un gas puro depende de la presión y temperatura, pero para una mezcla de gases, esta es función de la composición de la mezcla. Existen diferentes métodos para la determinación de la viscosidad de los gases, a continuación se enunciarán algunos.

Carr, Riki Kobayashi y David B. Burrows en 1954, desarrollaron una correlación gráfica como función de la temperatura, presión y gravedad específica. El procedimiento se resume en los siguientes pasos

- 1) Calcule la presión y temperatura pseudo-crítica y el peso molecular aparente de la mezcla
- 2) Obtenga la viscosidad del gas natural a 1atm y a la temperatura de interés de la figura 2 15

Esta viscosidad se denomina con el símbolo μ_1 , en caso de que la mezcla contenga componentes no-hidrocarburos, debe ser corregida por presencia de estos

componentes utilizando las figuras pequeñas del extremo superior derecho y extremo inferior izquierdo de la figura 2.15. La presencia de no-hidrocarburos en la mezcla tiende a incrementar la viscosidad del gas. El efecto que los componentes no-hidrocarburos presentan sobre la viscosidad, puede ser expresado con la siguiente ecuación

$$\mu_1 = (\mu_1)_{sin\ correccion} + (\Delta\mu)_{H_2} + (\Delta\mu)_{CO_2} + (\Delta\mu)_{H_2S} \tag{2.86}$$

donde

μ_1 = viscosidad corregida a 1 atm de presión y temperatura del yacimiento, cp.

$(\Delta\mu)_{H_2}$ = corrección a la viscosidad por presencia de N_2

$(\Delta\mu)_{CO_2}$ = corrección a la viscosidad por presencia de CO_2 .

$(\Delta\mu)_{H_2S}$ = corrección a la viscosidad por presencia de H_2S .

$(\mu_1)_{sin\ correccion}$ = viscosidad sin corrección, cp.

3) Calcule la presión y temperatura pseudo-reducida.

4) Para la presión y temperatura pseudo-reducida calculadas obtener la relación de viscosidad (μ_g/μ_1) con ayuda de la figura 2.16. El término μ_g , representa la viscosidad del gas a las condiciones requeridas.

5) La viscosidad, μ_g , en la presión y temperatura de interés se calcula mediante la multiplicación de la viscosidad a 1 atm y temperatura del sistema, μ_1 , por la relación de viscosidad

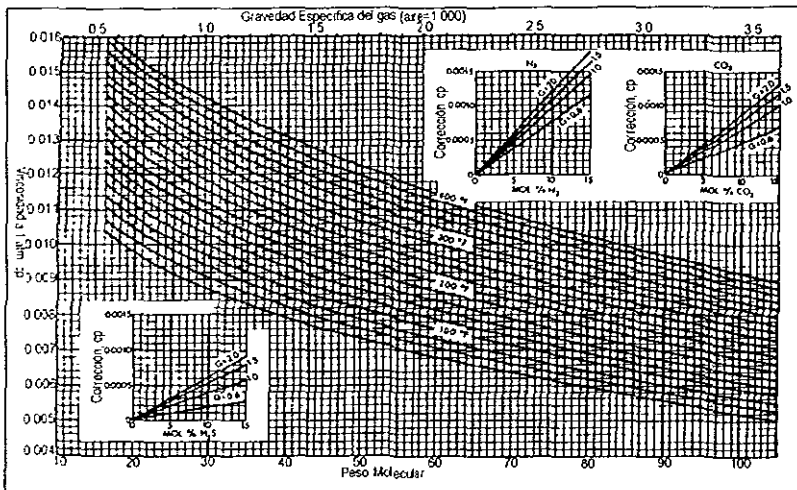


Fig 2.15 Correlación de Carr, Riki Kobayashi y David B. Burrows, viscosidad a 1 atm

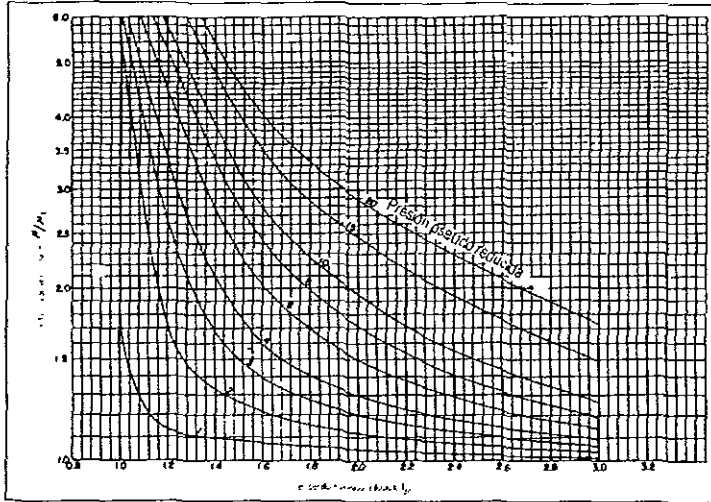


Fig 2 16. Correlación de Carr, relación de viscosidades

Lee, González y Eakin en 1966, presentaron una relación semi-empírica. Los autores expresaron la viscosidad del gas en términos de la temperatura del yacimiento, densidad del gas, y el peso molecular. La relación que propusieron es la siguiente:

$$\mu_g = 10^{-4}(K) \text{EXP} \left[X \left(\frac{P_g}{62.4} \right)^Y \right] \quad (2.87)$$

donde

$$K = \frac{(9.4 + 0.02MW_a)T^{1.5}}{209 + 19MW_a + T} \quad (2.88)$$

$$X = 3.5 + \left(\frac{986}{T} \right) + 0.01MW_a \quad (2.89)$$

$$Y = 2.4 - 0.2X \quad (2.90)$$

P_g = densidad del gas a temperatura y presión del yacimiento, lb/pie³

T = temperatura del yacimiento, °R

MW_a = peso molecular aparente

μ_g = viscosidad del gas, cp

Al comparar los resultados obtenidos de esta correlación con los resultados de laboratorio, se observa una desviación del 2.7% al 8.99% como máximo en el cálculo de la viscosidad. Esta correlación no considera correcciones por presencia de gases no-hidrocarburos, por lo tanto, no debe utilizarse en mezclas de gases que presenten cantidades considerables de no-hidrocarburos y gases ácidos.

Otro método es el propuesto por **Herning y Zipperer**, quienes indican se puede conocer la viscosidad de una mezcla, cuando se conoce la composición de la mezcla y la viscosidad de cada componente a la presión y temperatura de interés

$$\mu_g = \frac{\sum \mu_{gi} y_i \sqrt{MW_i}}{\sum y_i \sqrt{MW_i}} \quad (2.91)$$

donde

μ_g = viscosidad del gas a condiciones de presión y temperatura de interés

μ_{gi} = viscosidad de cada componente i presente en la mezcla

y_i = fracción mol de componente i

MW_i = peso molecular del componente i

Ejemplos de aplicación

2.11. Calcule la viscosidad a 150°F y 2012 psia para la composición del siguiente gas

Componente	Fracción mol
N ₂	0.158
C ₁	0.739
C ₂	0.061
C ₃	0.034
i-C ₄	0.002
n-C ₄	0.006

Solución

Aplicando el método de Carr-Kobayashi-Burrows, se tiene:

Componente	MW _i	T _{ci}	p _{ci}
N ₂	28.013	227.49	493.1
C ₁	16.043	343.33	666.4
C ₂	30.070	549.92	706.5
C ₃	44.097	666.06	616.0
i-C ₄	58.123	743.46	527.9
n-C ₄	58.123	765.62	550.6

Calculando $T_{pc} = \sum y_i T_{ci} = 351.936 \text{ } ^\circ\text{R}$

$$T_{pr} = (460 + 150) / 351.936 = 1.733$$

$$p_{pc} = \sum y_i p_{ci} = 638.7793 \text{ psia}$$

$$p_{pr} = 2012 / 638.7793 = 3.1497$$

$$MW_a = \sum y_i MW_i = 20.08 \text{ y}$$

$$\gamma_g = 20.08 / 28.96 = 0.6933$$

Viscosidad a 150°F, 1 atm (de la figura 2.15) = 0.0116 cp

Corrección por N₂ (de la figura 2.15) = + 0.0013cp

Viscosidad, μ_1 = 0.0129 cp

Relación de Viscosidad, μ / μ_1 (figura 2.16) = 1.32

Viscosidad, $\mu = (1.32) (0.0129) = 0.0170 \text{ cp}$

Referencias

- 1 Howard B Bradley " Petroleum Engineering Handbook", Society Of Petroleum Engineers, Richardson, Tx, USA 1987
- 2 Wichert, E. and Aziz, K: "Calculate Z's for Sour Gases", Hyd. Proc., may 1972, 51, pp 119-122
3. Sanjay Kumar: "Gas Production Engineering". Vol. 4 Gulf Publishing Company. Houston Texas, 1987
- 4 Brown, et al.: "Natural Gasoline and the Volatile Hydrocarbons", Tulsa. NGAA, 1948
- 5 Carr, N. Kabayashi, R. And Burrows, D.: "Viscosity of Hydrocarbon Gases Under Pressure". Trans AIME, 1954. Vol. 201, pp.270-275.
- 6 Dranchuk, P.M. Purvis, R.A, and Robinson, D. B.: "Computer Calculations of Natural Gas Compressibility Factors Using the Standing and Katz Correlation". Inst of Petroleum Technical Series, No. Ip 74-008,1974.
- 7 Hall, K R and Yarborough, L.: "A New Equation of State for Z-Factor Calculations", Oil and Journal, June 18, 1973, pp. 82-92
- 8 Lee, A L , Gonzalez, M.H. and Eakin, B. E "The Viscosity of Natural Gases"; Journal of Petroleum Technology, August 1966, pp. 997-1000
- 9 Suttton, R.P.: "Compressibility Factors for High-Molecular-Weigth Reservoir Gases" Paper SPE 14265, Presented at the 60th. Annual Tecnical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Las Vegas, September 22-25, 1985
10. Trube, A.S "Compressibility of Natural Gases". Trans. AIME, Vol. 210, 1957, pp. 355-357
- 11 Yarborough, L. and Hall, K R. "How to solve equation of state for Z-factors", Oli and Gas Journal, february 18, 1974, pp. 86-88.

CAPÍTULO 3

Propiedades del aceite

Tema	Pág
Densidad relativa del aceite y densidad en °API	91
Determinación de la densidad del aceite, conocida su composición	92
Determinación de la densidad del aceite cuando su composición no se conoce	103
Coefficiente de compresibilidad isotérmico para aceites crudos	106
Densidad de un aceite bajosaturado	112
Relación de solubilidad	113
Presión de burbujeo	118
Factor de volumen del aceite	122
Factor de volumen total	127
Coefficiente de compresibilidad isotérmico para presiones por debajo de la presión de burbujeo	129
Viscosidad del aceite	132
Tensión interfacial	139
Referencias	141

3

Propiedades del aceite

El petróleo no es un compuesto químico definido, sino una mezcla de varios componentes químicos, y cambia, en su constitución, de un lugar a otro.

El petróleo es, ciertamente, una de las sustancias más valiosas que proporciona la tierra. También se le suele llamar “**aceite**” o “aceite mineral”. El vocablo “aceite” se aplica a una gran variedad de sustancias que tienen la característica común de ser líquidos grasos.

El petróleo es una sustancia que se encuentra en las entrañas de la tierra y se compone principalmente de carbono e hidrógeno. Es, por tanto, un hidrocarburo y no un mineral, ya que procede de sustancias orgánicas.

Es importante tanto para el ingeniero de yacimientos como para el ingeniero de producción conocer con exactitud las propiedades de los fluidos, en este caso del aceite. Las propiedades de los fluidos son utilizadas por el ingeniero de yacimientos para estimar las reservas de los hidrocarburos y el comportamiento del flujo de fluidos en medios porosos. Estas propiedades generalmente se determinan en el laboratorio mediante un análisis de muestras de fluidos tomadas en el fondo de los pozos o mediante un reconocimiento apropiado de muestras tomadas en la superficie. El conjunto de pruebas necesarias para determinar estas propiedades se denomina

Análisis PVT, y consiste en determinar las relaciones entre presión, volumen y temperatura para una mezcla de hidrocarburos (líquido y gas) en particular. Si no existe un análisis PVT, ya sea porque no se obtuvieron muestras representativas de los fluidos o porque el horizonte productor no lo justifica económicamente, las propiedades físicas de los fluidos deben ser determinadas por analogía o mediante el uso de correlaciones empíricas, conocidas como *correlaciones PVT* cuando se trata de aceites negros, o bien, *análisis composicional* cuando se trata de aceites volátiles y condensados. Y como mero recordatorio, las relaciones que describen el comportamiento PVT para los gases son las ecuaciones de estado

Las *correlaciones PVT*, son expresiones matemáticas que se obtienen a partir de pruebas de laboratorio y experiencia de campo, cuyo objetivo es determinar las propiedades físicas de los fluidos. Se han publicado un gran número de correlaciones, para predecir las propiedades de los fluidos; pero desafortunadamente no existe ninguna que pueda ser aplicada en todos los casos. La correcta aplicación de cada una de ellas radica en el conocimiento de sus limitaciones, alcances, e información de los datos utilizados para su desarrollo.

Densidad relativa del aceite y densidad en °API

La densidad relativa del aceite, γ_o , se define como *la razón de la densidad del aceite a la densidad del agua*, ambas medidas a la misma presión y temperatura

$$\gamma_o = \frac{\rho_o}{\rho_w} \quad (3.1)$$

La densidad relativa, es adimensional y normalmente se reporta como 60°/60°, esto significa que las densidades del aceite y del agua fueron medidas a 60°F y presión atmosférica.

El Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute API) adoptó una escala especial para expresar la densidad relativa del aceite de los productos del petróleo

$$^{\circ} \text{API} = \frac{1415}{\gamma_o} - 1315 \quad (3.2)$$

donde γ_o es la densidad relativa del aceite, la cual esta referida a la del agua a 60°F De esta manera, si un líquido tiene una densidad relativa de 1 tendrá 10°API independientemente de la temperatura.

Numerosos métodos para el cálculo de la densidad del aceite han sido propuestos, tales como las ecuaciones de estado (capítulo 5) y las correlaciones, a continuación se presentaran las correlaciones más utilizadas.

Determinación de la densidad del aceite, conocida su composición

Método de solución ideal.

Considere que el líquido se encuentra en el punto de burbujeo o en contacto con el gas, el primer paso para determinar la densidad del líquido, es determinar la densidad en condiciones estándar, lo siguiente sería ajustar esa densidad a condiciones de yacimiento.

Pero hay dos problemas asociados con ese procedimiento. El primero, el metano y el etano a condiciones estándar no son líquidos, así que para esas condiciones no existe la densidad del líquido para esos dos componentes. Segundo, una mezcla de hidrocarburos puede ser líquida a condiciones de yacimiento, pero a condiciones estándar parte de esta se puede evaporar.

La solución para el primer problema es utilizar una densidad aparente del líquido para el metano y el etano. Esta densidad aparente del líquido fue derivada de un estudio con diferentes mezclas que contenían en diferentes proporciones metano y etano con hidrocarburos más pesados.

La determinación experimental de la densidad de una mezcla en diferentes presiones y temperaturas fue ajustada a las condiciones estándar utilizando un apropiado factor de compresibilidad y de expansión. Así, la densidad aparente del líquido es ficticia. Sin embargo, representa al metano y etano en la mezcla.

La figura 3.1 proporciona las densidades aparentes del líquido para el metano y el etano. Nótese que la densidad aparente del líquido varía con la densidad de la mezcla total.

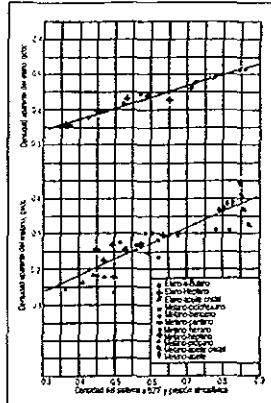


Fig.3.1. Densidad aparente para metano y etano

La solución del segundo problema se da mediante la creación, por cálculo, de un pseudolíquido en condiciones estándar, este tiene la misma composición que el líquido del yacimiento, pero que en condiciones estándar parte de esa mezcla es gas. La densidad de ese pseudolíquido se conoce como la densidad del pseudolíquido y esta se calcula por un procedimiento de solución ideal.

La densidad del pseudolíquido se ajusta a la presión del yacimiento utilizando el coeficiente de compresibilidad isotérmico y el ajuste a la temperatura del yacimiento es por medio del coeficiente de expansión isobárico. Por conveniencia estos dos ajustes se llevan a cabo mediante la utilización de 2 gráficas (gráficas de Standing) Esas correlaciones están dadas en las figuras 3.2 y 3.3.

Ahora, utilice la figura 3.1 suponiendo un valor para la densidad en condiciones estándar y con esto obtener los valores de la densidad aparente del metano y etano. Esas densidades deben ser utilizadas para calcular la densidad total de la mezcla.

Después se debe de utilizar otro valor supuesto para obtener nuevamente valores de densidad aparente para el metano y el etano, y así poder calcular la densidad total de la mezcla por segunda vez.

Las dos densidades de la mezcla se grafican como se muestra en la figura 3.4 y en donde se intercepte a la línea recta con pendiente uno, ese es el valor correcto de la densidad.

Cuando no-hidrocarburos se encuentran presentes, la fracción mol del nitrógeno se suma a la fracción mol del metano, la fracción mol del CO₂ se suma al etano, y la fracción mol de H₂S al propano.

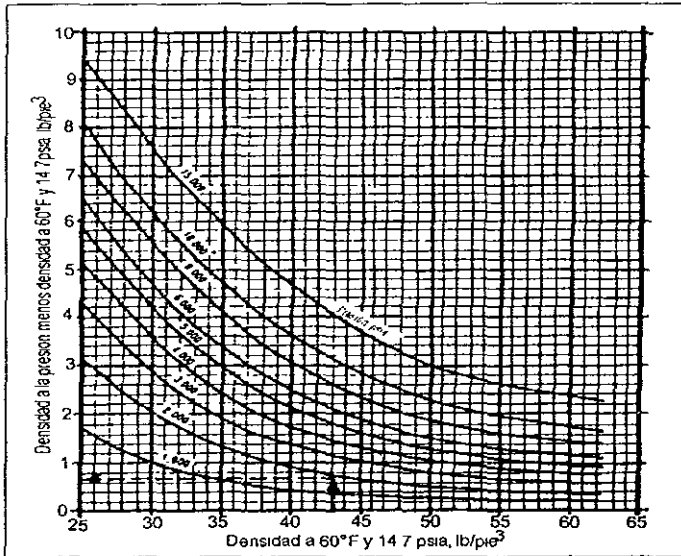


Fig 3 2. Corrección por compresibilidad a la densidad

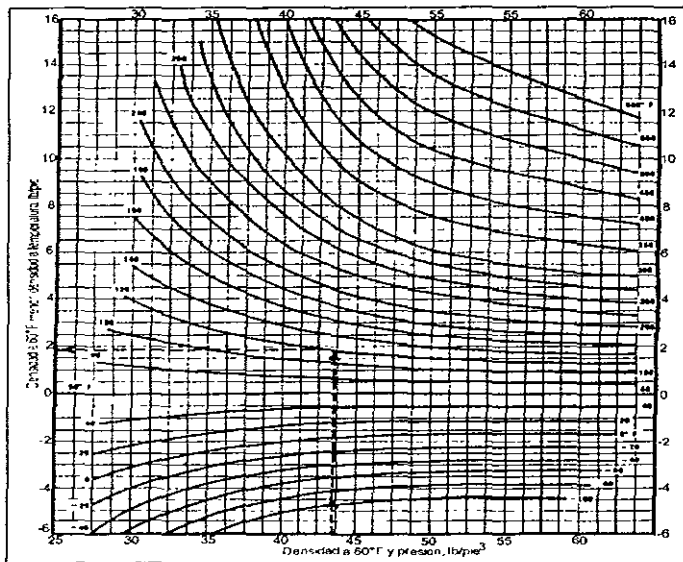


Fig.3.3. Corrección por expansión a la densidad

Ejemplo de aplicación

3.1. Calcule la densidad del líquido, con ayuda de los datos que se proporcionan a continuación: Presión de burbujeo = 2635 psia, Temperatura = 220°F

Componente	Mol en %	Componente	Mol en %
CO ₂	0.91	n-C ₄	3.93
N ₂	0.16	i-C ₅	1.44
C ₁	36.47	n-C ₅	1.41
C ₂	9.67	C ₆	4.33
C ₃	6.95	C ₇₊	33.29
i-C ₄	1.44		Σ=100.00

Propiedades de C₇₊: γ_{C7+} = 0.8515, MW_{C7+} = 218 lb/lb-mol

Solución.

1) Calcule la densidad del pseudolíquido, bajo la suposición de que la mezcla se encuentra en estado líquido a condiciones estándar. Se supondrá un valor para poder hacer uso de la figura 3.1, el valor supuesto es de 43.70 lb/pie³ que corresponde a 0.70 gr/cm³

Entonces la densidad aparente para el metano es = 0.32 gr/cm³ = 19.98 lb/pie³ y para el etano es = 0.47 gr/cm³ = 29.34 lb/pie³

Componente	x _i	MW _i	m = x _i MW _i	ρ _{oi} en cs	V = x _i MW _i / ρ _{oi} en cs
C ₁	0.3663	16.043	5.8766	19.98	0.2941
C ₂	0.1058	30.070	3.1814	29.34	0.1084
C ₃	0.0695	44.097	3.0647	31.62	0.0969
i-C ₄	0.0144	58.123	0.8370	35.11	0.0238
n-C ₄	0.0393	58.123	2.2842	36.42	0.0627
i-C ₅	0.0144	72.150	1.0390	38.96	0.0267
n-C ₅	0.0141	72.150	1.0173	39.36	0.0258
C ₆	0.0433	86.177	3.7315	41.40	0.0901
C ₇₊	0.3329	218.000	72.5722	53.11	1.3665
	1.000		Σ = 93.6039 lb		Σ = 2.0950 pie ³

El primer valor para la densidad del pseudolíquido es:

$$\frac{93.6039}{2.0950} = 44.68 \text{ lb/pie}^3$$

Para el segundo cálculo de la densidad del pseudolíquido suponga otro valor, en este caso utilice el valor de 46 82 lb/pie³, que corresponde a 0 75 gr/cm³.

Componente	m = x _i MW _i	ρ _{oi} g cs	V = x _i MW _i / ρ _{oi} cs
C ₁	5.8766	21.21	0.2771
C ₂	3.1814	30.24	0.1052
C ₃₊	84.5459		1.6925
	Σ = 93 6039 lb		Σ = 2 048 pie ³

El segundo valor calculado es

$$\frac{93.6039 \text{ lb}}{2.0748 \text{ pie}^3} = 45.11 \text{ lb/pie}^3$$

Por último construya una gráfica como la de la figura 3.4, utilice los valores de la densidad del pseudolíquido para graficarlas, estas dos densidades se unen mediante una línea, y cuando esta línea cruza a la línea de pendiente uno, se ha encontrado el valor correcto de la densidad del pseudolíquido.

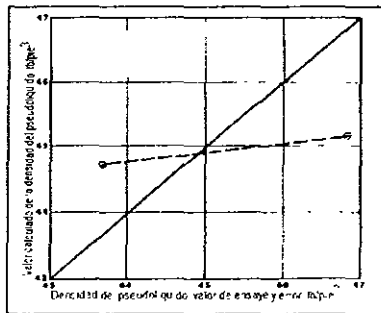


Fig.3.4. Cálculo de los valores de la densidad del pseudo líquido (por ensaye y error)

De la figura 3.4, se obtiene el valor de 44.85 lb/pie³ a 60°F y 14.7 psia
 Ahora, debe corregir el valor de la densidad por presión y temperatura

De la figura 3.2, se obtiene Δρ_p = 0.91 lb/pie³

$$\rho_{p,60} = \rho_{cs} + \Delta\rho_p = 44.85 + 0.91 = 45.76 \text{ lb /pie}^3$$

De la figura 3.3, se obtiene Δρ_T = 4.79 lb /pie³

La densidad a 2635 pisa y 220°F es

$$\rho_o = 45.76 - 4.79 = 40.97 \text{ lb /pie}^3$$

M. B. Standing y Katz en 1942, propusieron una correlación gráfica para la determinación de la densidad de una mezcla de hidrocarburos, esta correlación fue desarrollada mediante la evaluación experimental, composicional, y los datos de densidad de 15 aceites que contenían el 60 % mol de metano. Esta correlación se basa en el método de solución ideal.

Después de realizar varias pruebas el error promedio de esta correlación es del 1.2% y el máximo error es del 4% para los 15 aceites con los que se trabajaron. Esta correlación originalmente no considera un procedimiento para la presencia de no-hidrocarburos en la mezcla.

Los autores expresan la densidad de la mezcla de hidrocarburo líquido como una función de la presión y la temperatura, mediante las siguientes relaciones:

$$\rho_o = \rho_{cs} + \Delta\rho_p - \Delta\rho_T \tag{3.3}$$

donde ρ_o , es la densidad del aceite a la presión y temperatura de interés (o del yacimiento), lb/pie³

ρ_{cs} , es la densidad del aceite a condiciones estándar, esto es, 14.7 psia y 60°F, lb/pie³

$\Delta\rho_p$, es una corrección a la densidad por compresibilidad del aceite, lb/pie³

$\Delta\rho_T$, es una corrección a la densidad por la expansión del aceite, lb/pie³

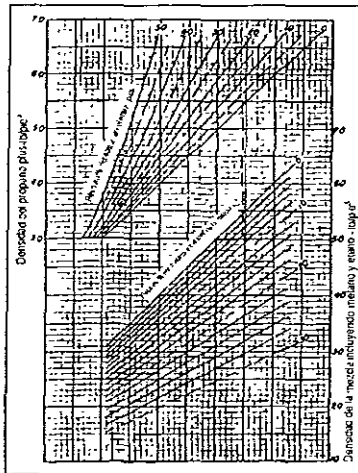


Fig 3.6. Correlación de Standing para cálculo de la densidad

M. B. Standing y Katz, correlacionaron gráficamente la densidad del líquido a condiciones estándar (ver figura 3.6), con los siguientes parámetros.

- La densidad de la fracción propano-plus
- El peso en por ciento del metano
- El peso en por ciento del etano

Los pasos a seguir para este procedimiento son:

1) Calcule el peso total y de cada uno de los componentes en una lb mol, con las siguientes relaciones,

$$m_i = x_i MW_i \quad (3.4)$$

$$m_t = \sum x_i MW_i \quad (3.5)$$

donde m_i es la masa del componente i en la mezcla, lb / lb mol

X_i , fracción mol (fase líquida) del componente i en la mezcla

MW_i , peso molecular del componente i

M_t , peso total en una lb-mol de la mezcla, lb / lb mol

2) Calcule el peso en porcentaje del metano en el total del sistema y el peso en porcentaje del etano en el etano-plus, con las siguientes expresiones,

$$(m_{c_1})_{c_1} = \left[\frac{m_{c_1}}{m_t} \right] 100 \quad (3.6)$$

$$(m_{c_2})_{c_2} = \left[\frac{m_{c_2}}{m_t - m_{c_1}} \right] 100 \quad (3.7)$$

donde $(m_{c_1})_{c_1}$, peso en porcentaje del metano en el total del sistema

m_{c_1} , peso del metano en una lb-mol de la mezcla

$(m_{c_2})_{c_2}$, peso en porcentaje del etano en el etano plus

m_{c_2} , peso del etano en una lb-mol de la mezcla

3) Calcule la densidad de la fracción propano plus en condiciones estándar utilizando las siguientes expresiones,

$$\rho_{c_3} = \frac{m_{c_3}}{V_{c_3}} \quad (3.8)$$

$$m_{c_3} = \sum_{i=c_3} m_i \quad (3.9)$$

$$V_{C_3} = \sum_i V_i = \sum_{i=C_3} \frac{m_i}{\rho_{oi}} \quad (3.10)$$

donde ρ_{C_3+} , densidad del propano y de las fracciones más pesadas, lb/pie³

m_{C_3+} , peso del propano y fracciones más pesadas, lb/lb-mol

V_{C_3+} , volumen de la fracción propano plus, pie³ / lb-mol

V_i , volumen del componente i en una lb-mol de la mezcla

ρ_{oi} , densidad del componente i en condiciones estándar, lb/pie³. (tabla 2, capítulo 1)

4) Utilizando la figura 3.6, se inicia en la gráfica con el valor de ρ_{C_3+} del lado izquierdo como lo indica la gráfica, y con una línea horizontal intercepte el valor adecuado de $(m_{C_2})_{C_2+}$, después deje caer la línea de forma vertical, para poder interceptar el valor correcto de $(m_1)_{C_1+}$. Y así obtener la densidad del aceite en condiciones estándar del lado derecho de la gráfica.

5) Ahora debe corregir la densidad en condiciones estándar, para que esta densidad pueda estar a las condiciones del yacimiento (o condiciones deseadas), la primera corrección (corrección por compresibilidad) logra que la densidad se encuentre a la presión deseada, $\Delta\rho_p$, de la figura 3.2

6) La segunda corrección que debe hacer es a la densidad ahora a 60°F y a la presión deseada por el factor de expansión termal, $\Delta\rho_T$, de la figura 3.3

Más tarde M. B. Standing y Katz (1977), tuvieron la necesidad de desarrollar expresiones matemáticas que describieran sus gráficas, y así mediante expresiones matemáticas se tiene la facilidad de calcular ρ_{cs} , $\Delta\rho_p$ y $\Delta\rho_T$

Las expresiones matemáticas son las siguientes

$$\rho_{cs} = \rho_{C_2} \left[1 - 0.012(m_{C_1})_{C_1} - 0.000158(m_{C_1})_{C_1}^2 \right] + 0.0133(m_{C_1})_{C_1} + 0.00058(m_{C_1})_{C_1}^2 \quad (3.11)$$

$$\rho_{C_2} = \rho_{C_1} \left[1 - 0.01386(m_{C_2})_{C_2} - 0.000082(m_{C_2})_{C_2}^2 \right] + 0.379(m_{C_2})_{C_2} + 0.0042(m_{C_2})_{C_2}^2 \quad (3.12)$$

donde ρ_{C_2+} , es la densidad de la fracción etano plus.

$$\Delta\rho_p = \left[0.167 + (16.181)\rho_{cs}^{0.0425\rho_{cs}}\right] \left(\frac{P}{1000}\right) - 0.01 \left[0.299 + (263)\rho_{cs}^{0.0603\rho_{cs}}\right] \left(\frac{P}{1000}\right)^2 \quad (3.13)$$

$$\Delta\rho_T = \left[0.0133 + 152.4(\rho_{cs} + \Delta\rho_p)^{2.45}\right] (T - 520) - \left[8.1(10^{-6}) - (0.0622)\rho_{cs}^{0.764(\rho_{cs} + \Delta\rho_p)}\right] (T - 520)^2 \quad (3.14)$$

donde T es la temperatura en °R.

Como se puede observar inicialmente Standing y Katz no consideraron el manejo de componentes no-hidrocarburos (H_2S , CO_2 y N_2), pero **Pedersen y otros en 1984** proponen la siguiente corrección

Paso 1. Calcular la densidad de la fracción (H_2S+C_{3+}) en condiciones estándar de la siguiente expresión

$$\rho_{(H_2S-C_3)} = \frac{\sum(x_i MW_i)}{\sum\left(\frac{x_i MW_i}{\rho_{oi}}\right)} \text{ lb/pt}^3 \quad (3.15)$$

donde el subíndice i se refiere a H_2S , C_3 y componentes más pesados.

Paso 2. Calcule el peso en porcentaje del etano en el (H_2S+C_{2+}) con lo siguiente

$$(m_{C_2})_{H_2S-C_2} = \left[\frac{x_{C_2} MW_{C_2}}{\sum_i (x_i MW_i)} \right] 100 \quad (3.16)$$

donde x_{C_2} , fracción mol del etano

MW_{C_2} , peso molecular del etano

i, se refiere a H_2S , C_2 y componentes más pesados

Paso 3. Calcule la densidad de (H_2S+C_{2+}) en condiciones estándar con la siguiente relación

$$\rho_{(H_2S-C_2)} = \rho_{(H_2S-C_3)} - A_0 - A_1 a_1 - A_2 a_2 \quad (3.17)$$

$$\text{donde } A_0 = 0.1971(m_{C_2})_{(H_2S-C_2)}$$

$$A_1 = -0.1612(m_{C_2})_{(H_2S-C_2)}$$

$$A_2 = 0.0091(m_{C_2})_{(H_2S-C_2)}$$

$$a_1 = 3.3 - 0.0801\rho_{(H_2S-C_3)}$$

$$a_2 = 1 + [0.24038\rho_{H_2S \cdot C_2} - 6.9] [0.0401\rho_{H_2S \cdot C_2} - 2.15]$$

Paso 4 En base al concepto de volúmenes aditivos y una densidad de 51.26 lb/pie³ para el CO₂, la densidad de (CO₂+H₂S+C₂₊) se calcula en condiciones estándar utilizando los conceptos anteriores y la densidad de (H₂S+C₂₊), que es calculada en el paso anterior

$$\rho_{CO_2 \cdot H_2S \cdot C_2} = \frac{x_{CO_2}MW_{CO_2} + \sum x_i MW_i}{\rho_{CO_2} MW_{CO_2} + \frac{\sum x_i MW_i}{\rho_{H_2S \cdot C_2}}} \tag{3.18}$$

donde el índice i se refiere a H₂S, C₂ y componentes más pesados.

Paso 5. Calcule el peso en porcentaje de C₁+N₂ en el total de la mezcla, con la siguiente expresión

$$(m_{C_1 \cdot N_2})_{C_1} = \left[\frac{x_{C_1} MW_{C_1} + x_{N_2} MW_{N_2}}{\sum_{i=1} x_i MW_i} \right] 100 \tag{3.19}$$

donde

x_{C1}, fracción mol del metano en la mezcla

MW_{C1}, peso molecular del metano

x_{N2}, fracción mol del nitrógeno en la mezcla

MW_{N2}, peso molecular del nitrógeno

$\sum_{i=1} x_i MW_i$, peso total de los hidrocarburos del sistema, lb / lb-mol

Paso 6. Calcule la densidad del aceite a condiciones estándar, lb/pie³, con la siguiente ecuación

$$\rho_{es} = \rho_{CO_2 \cdot H_2S \cdot C_2} - B_0 + B_1 b_1 \tag{3.20}$$

donde B₀ = 5 507112 - 5.95976b₂ + 0.46195b₃ - 0.37627b₄

B₁ = 8 86573 - 9.37092b₂ + 0 41677b₃ + 0.07257b₄

b₁ = -0 65 + 0 01603ρ_{CO₂·H₂S·C₂}

b₂ = 1 - 0 1(m_{C₁·N₂})_{C₁}

b₃ = 1 + 0.015(m_{C₁·N₂})_{C₁}² - 0 3(m_{C₁·N₂})_{C₁}

$$b_4 = 1 - 0.6(m_{C_1, N_2})_{C_1} + 0.075(m_{C_1, N_2})_{C_1}^2 - 0.0025(m_{C_1, N_2})_{C_1}^3$$

Paso 7 La densidad del aceite a condiciones estándar debe ser corregida, para poder obtener la densidad a las condiciones deseadas mediante las ecuaciones (3.13) y (3.14) o mediante las figuras 3.2 y 3.3.

Ejemplo de aplicación

3.2 Calcule la densidad del aceite con una presión de burbujeo de 3280psia y 218°F de temperatura. La composición y todos los datos necesarios se presentan en la tabla

Componente	Fración mol del líquido x_i	Peso molecular MW _i	Peso de cada componente $m_i = x_i \text{ MW}_i$ (lbm)	Densidad en condiciones estándar ρ_i^* (lb / pie ³)	Volumen del líquido de cada componente $V_i = m_i / \rho_i$ (pie ³)
C ₁	0.4404	16.043	7.046		
C ₂	0.0432	30.070	1.296		
C ₃	0.0405	44.097	1.786	31.66	0.0564
C ₄	0.0284	58.123	1.650	35.77	0.0461
C ₅	0.0174	72.150	1.256	39.16	0.0321
C ₆	0.0290	86.177	2.500	41.43	0.0603
C ₇₊	0.4011	287**	115.1	56.6**	2.032
	$\Sigma = 1.000$		$\Sigma = 130.69$		$\Sigma = 2.227$

* medida a 60°F y 14.7 psia(tabla 2, Capítulo 1)

** Datos $\gamma_{C_7+} = 0.9070$, $\rho_{C_7+} = (0.9070) (62.4)$

1) $(m_{C_1})_{C_1+} = (7.046 / 130.69) 100 = 5.39$

$(m_{C_2})_{C_2+} = [1.296 / (130.69 - 7.046)] \times 100 = 1.048$

2) $\rho_{C_3+} = (130.69 - 7.046 - 1.296) / 2.227 = 54.94 \text{ lb / pie}^3$

3) De la figura 3.6, se obtiene $\rho_{cs} = 50.8 \text{ lb / pie}^3$

4) De la figura 3.2, se obtiene $\Delta\rho_p = 0.89 \text{ lb / pie}^3$

Por lo tanto la densidad a 3280 psia y 60°F se calcula con la siguiente expresión:

$$\rho_{p60} = \rho_{cs} + \Delta\rho_p = 50.8 + 0.89 = 51.7 \text{ lb / pie}^3$$

5) De la figura 3.3, se obtiene $\Delta\rho_T = 3.57 \text{ lb / pie}^3$

6) La densidad a 3280 psia y 218°F es

$$\rho_o = 51.7 - 3.57 = 48.1 \text{ lb / pie}^3$$

Determinación de la densidad del aceite cuando su composición no se conoce

Varias correlaciones para el cálculo de la densidad, cuando se carece de una análisis composicional han sido propuestas. Estas correlaciones emplean datos como la gravedad específica del gas (γ_g), la densidad relativa del aceite (γ_o), la relación de solubilidad del gas (R_s), para correlacionarlos y así estimar la densidad del líquido a condiciones del yacimiento.

La densidad, en general se define como *la relación de masa a volumen*. De acuerdo con esto, la densidad de un aceite saturado en condiciones estándar puede ser definida matemáticamente por la siguiente relación:

$$\rho_{cs} = \frac{\text{Peso del aceite en el tanque de almacenamiento} + \text{Peso del gas en solución}}{\text{Vol. del aceite en el tanque de almacenamiento} + \text{Incremento del Vol. en el tanque de almacenamiento debido al gas en solución}}$$

o también:

$$\rho_{cs} = \frac{m_o + m_g}{(V_o)_{cs} + (\Delta V_o)_{cs}}$$

donde ρ_{cs} = densidad del aceite en condiciones estándar, lb/pie³

$(V_o)_{cs}$ = volumen del aceite en condiciones estándar, pie³/bls

m_o = peso total de un barril de aceite en el tanque almacenamiento,

lb/bl_(de líquido en el tanque de almacenamiento)

m_g = peso del gas en solución, lb/bl_(de líquido en el tanque de almacenamiento)

$(\Delta V_o)_{cs}$ = incremento del vol. de aceite en el tanque de almacenamiento debido a el gas en solución, pie³/bl_(de líquido en el tanque de almacenamiento)

Katz (1942), expresa la densidad del aceite en condiciones estándar con la siguiente relación:

$$\rho_{cs} = \frac{m_o + m_g}{(V_o)_{cs} + \frac{m_g}{\rho_{ga}}} \quad (3.21)$$

donde ρ_{ga} , es una densidad aparente del gas disuelto a condiciones estándar. Katz correlaciono la densidad aparente del gas, en lb/pie³, con la gravedad específica del gas, y la densidad en °API del aceite en el tanque de almacenamiento, esto se muestra en la figura 3.6. Finalmente para calcular ρ_{cs} , se tiene

$$m_g = \left(\frac{R_s}{379.4} \right) (28.96)(\gamma_g), \text{ lb de solubilidad del gas/ bl (de líquido en el tanque de almacenamiento)}$$

$$m_o = (5.615)(62.4)(\gamma_o), \text{ lb de aceite/ bl (de líquido en el tanque de almacenamiento)}$$

donde R_s = Relación de solubilidad, pie³/bl (de líquido en el tanque de almacenamiento)

γ_g = Gravedad específica del gas

γ_o = Densidad relativa del aceite

Sustituyendo las expresiones anteriores en la ecuación 3.21, se tiene

$$\rho_{cs} = \frac{(5.165)(62.4)(\gamma_o) + (R_s/379.4)(28.96)(\gamma_g)}{5.615 + (R_s/379.4)(28.96)(\gamma_g/\rho_{ga})}$$

o

$$\rho_{cs} = \frac{350.376(\gamma_o) + (R_s \gamma_g / 13.1)}{5.615 + (R_s \gamma_g / 13.1 \rho_{ga})} \tag{3.22}$$

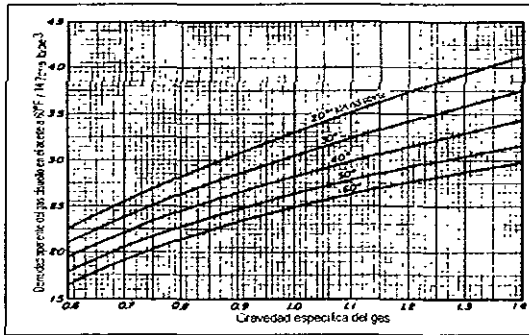


Fig 3.6. Correlación de Katz, densidad aparente del gas en solución

Las correcciones para ajustar la densidad en condiciones estándar a condiciones de yacimiento se hace con la ayuda de las figuras 3.2 y 3.3.

Standing (1981), mostró que la densidad aparente del gas disuelto en el aceite, representada por Katz gráficamente, se puede aproximar mediante la siguiente relación matemática

$$\rho_{ga} = (38.52)10^{(-0.00326 \text{ API})} + [94.75 - 33.93 \text{ Log (API)}] \text{ Log } (\gamma_g) \quad (3.23)$$

donde °API, es la densidad relativa del aceite en °API

Otra correlación es la propuesta por **M. B. Standing (1981)**, quien correlaciona diferentes parámetros como son la solubilidad del gas R_s , la densidad relativa del aceite γ_o , la gravedad específica del gas γ_g y la temperatura del sistema T ; para calcular la densidad del aceite a las condiciones deseadas, la expresión es la siguiente

$$\rho_o = \frac{62.4\gamma_o + 0.0136R_s\gamma_g}{0.972 + 0.000147[R_s(\gamma_g \gamma_o)^{0.5} + 1.25(T - 460)]^{1.175}} \quad (3.24)$$

Ejemplo de aplicación

3.3 Un sistema de aceite crudo presenta una presión de burbujeo de 4000 psia y una temperatura de 180°F, y 50°API, si la solubilidad del gas a la presión de burbujeo y temperatura del sistema es de 650 pie³ccs/blccs y la gravedad específica del gas en solución es de 0.7. Calcule la densidad del aceite utilizando la correlación propuesta por Katz.

Solución:

1) Calcule la densidad aparente del gas disuelto, ρ_{ga} , con ayuda de la figura 3.6

$$\rho_{ga} = 21 \text{ lb/pie}^3$$

2) Calcule la densidad relativa del aceite en el tanque de almacenamiento

$$\gamma_o = \frac{141.5}{\text{°API} + 131.5} = \frac{141.5}{50 + 131.5} = 0.7796$$

3) Aplique la ecuación (3.22) y calcule la densidad del líquido a condiciones estándar

$$\rho_{cs} = \frac{350.376(0.7796) + \frac{(650)(0.7)}{13.1}}{5.615 + \frac{(650)(0.7)}{13.1(21)}} = 42.356$$

4) Determine la corrección por presión de la figura 3.2 y ajuste ρ_{cs} a la presión del yacimiento

$$\Delta\rho_p = 1.55 \text{ lb/pie}^3, \rho_{p, 60^\circ\text{F}} = 42.356 + 1.155 = 43.906 \text{ lb/pie}^3$$

5) Determine la corrección por expansión isobárica de la figura 3.3 y ajuste

$\rho_{p, 60^\circ\text{F}}$ a la temperatura del yacimiento

$$\Delta\rho_T = 3.25 \text{ lb/pie}^3, \rho_{400 \text{ psia}, 180^\circ\text{F}} = 43.906 - 3.25 = 40.656 \text{ lb/pie}^3$$

Coefficiente de compresibilidad isotérmico para aceites crudos

El coeficiente de compresibilidad isotérmico es requerido para resolver infinidad de problemas en la ingeniería de yacimientos, incluyendo problemas de movimiento de los fluidos y para determinar las propiedades físicas del aceite

En general, la compresibilidad isotérmica de un fluido o factor de compresibilidad isotérmico, C en psi^{-1} , se define como el cambio en volumen que experimenta un volumen unitario, cuando éste sufre un cambio de presión de una unidad

$$C = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]$$

Para un sistema de aceite bajosaturado, la compresibilidad isotérmica está dada por la siguiente expresión:

$$C_o = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T \quad (3.25)$$

Para los sistemas de aceite que se encuentren por debajo de la presión de burbujeo o saturados, un término que indique la cantidad de gas que se ha desprendido o separado del líquido (aceite) debe ser adicionado a la ecuación (3.25)

El comportamiento típico de la compresibilidad isotérmica del aceite contra la presión se muestra en la figura 3.7, para sistemas de aceites bajosaturados.

Generalmente la compresibilidad isotérmica de estos sistemas es constante excepto cuando se encuentran cerca de la presión de burbujeo, los valores de C_o rara ocasión rebasan $35 \times 10^{-6} \text{ psi}^{-1}$. La ecuación (3.25) solo puede ser aplicada en presiones mayores a la presión de burbujeo

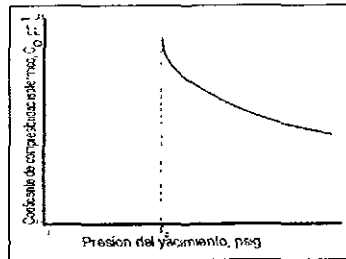


Fig 3.7 Compresibilidad isotérmica del aceite vs presión a temperatura constante

La ecuación (3.25) se puede expresar de la siguiente forma:

$$C_o = - \left[\frac{\partial \ln V}{\partial p} \right]_T \tag{3.26}$$

o

Haciendo una sustitución directa del factor de volumen del aceite dentro de la ecuación (3.25), se tiene.

$$C_o = - \frac{1}{B_o} \left[\frac{\partial B_o}{\partial p} \right]_T \tag{3.27}$$

La ecuación (3.25) puede ser integrada si se asume que C_o permanece constante con los cambios en la presión

$$C_o \int_{p_1}^{p_2} dp = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{\partial V}{V}$$

$$C_o(p_2 - p_1) = - \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{3.28}$$

También la compresibilidad isotérmica del aceite puede ser expresada en términos de la densidad

Hay que recordar que por definición:

$$V = \frac{1}{\rho_o} \tag{3.29}$$

La derivada parcial de esa ecuación con respecto a la presión, resulta.

$$\left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T = - \frac{1}{\rho_o^2} \left(\frac{\partial \rho_o}{\partial p} \right)_T \tag{3.30}$$

Sustituyendo la ecuación (3.29) y (3.30) en la ecuación (3.25), se tiene.

$$C_o = - \left[\frac{1}{\rho_o} \right] \left[- \frac{1}{\rho_o^2} \left(\frac{\partial \rho_o}{\partial p} \right)_T \right]$$

$$C_o = \frac{1}{\rho_o} \left(\frac{\partial \rho_o}{\partial p} \right)_T \tag{3.31}$$

Algunas correlaciones para el cálculo de la compresibilidad isotérmica de un aceite bajosaturado se presentan a continuación.

Trube en 1957, presenta una correlación para el cálculo de la compresibilidad pseudo-reducida, C_r , de los aceites bajosaturados. Trube correlaciona gráficamente esta propiedad con la presión y temperatura pseudo-reducida, como se muestra en la figura 3.8 El autor define matemáticamente a C_r con la siguiente expresión:

$$C_r = C_o p_{pc} \tag{3.32}$$

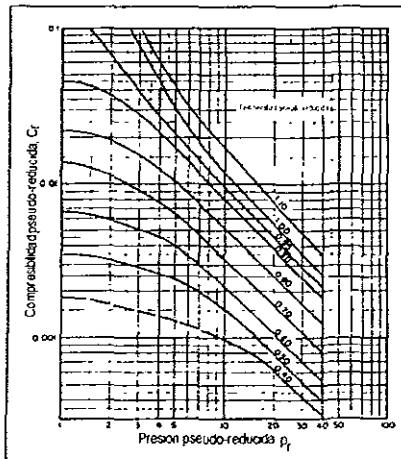


Fig.3.8. Compresibilidad pseudo-reducida, (yacimientos bajosaturados)

Adicionalmente, Trube presenta dos correlaciones gráficas, que se muestran en las figuras 3.9 y 3.10, para estimar las propiedades pseudo-críticas del aceite. El procedimiento de cálculo propuesto por Trube, se resume en los siguientes pasos:

1) Calcule la densidad relativa del aceite con ayuda del gradiente de presión, el cual debe ser dato.

$$(\gamma_o)_T = \frac{dp}{dh} \frac{dh}{0.433} \quad (3.33)$$

donde

$(\gamma_o)_T$ = densidad relativa del aceite a presión de yacimiento y temperatura T
 dp/dh = gradiente de presión, psia/pie

2) Ajuste el cálculo de la gravedad específica (ecuación 3.33) a 60°F, utilizando la siguiente ecuación:

$$(\gamma_o)_{60} = (\gamma_o)_T + 0.00046(T - 520) \quad (3.34)$$

donde $(\gamma_o)_{60}$ = Ajuste de la densidad relativa a 60°F

T = temperatura del yacimiento, °R

3) Determine la presión de burbujeo p_b a la temperatura del yacimiento. La siguiente correlación para el cálculo de la p_b fué propuesta por Standing (1981), esta correlación se utiliza en caso de que el valor de la presión de burbujeo no se conozca.

$$p_b = 18.2 \left[\left(\frac{R_s}{\gamma_g} \right)^{0.83} \left(\frac{10^{0.00091(T-460)}}{10^{0.0125 \cdot \text{°API}}} \right) - 1.4 \right] \quad (3.35)$$

donde R_s = relación de solubilidad del gas, pies² cc / bf cc

γ_g = gravedad específica del gas en solución

T = temperatura, °R

°API = densidad relativa del aceite en °API y a condiciones del tanque de almacenamiento

4) Ajuste el calculo de p_b a 60°F, mediante la siguiente expresión:

$$(\rho_b)_{60} = \frac{1.134 p_b}{10^{0.00091(T-460)}} \quad (3.36)$$

donde $(\rho_b)_{60}$ = presión de burbujeo a 60°F, psi

P_b = presión de burbujeo a la temperatura del yacimiento, psia

T = temperatura del yacimiento, °R

5) Con ayuda de la figura 3.9 y los valores calculados de $(\rho_o)_{60}$ y $(\gamma_o)_{60}$, determine el valor de la temperatura pseudo-crítica (T_{pc}) del aceite.

6) Ahora utilice el valor de T_{pc} y la figura 3.10 para determinar el valor de la presión pseudo-crítica (p_{pc}) del aceite.

7) Calcule la presión y temperatura pseudo-reducida, con las siguientes expresiones:

$$T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}}$$

$$p_{pr} = \frac{p}{p_{pc}}$$

8) Determine C_r , utilizando la gráfica 3.8 y los valores de p_{pr} y T_{pr} .

9) Calcule C_o con la ecuación 3.32

$$C_o = \frac{C_r}{p_{pc}}$$

Es importante mencionar que Trube no especifica los datos que utilizó para desarrollar su correlación y tampoco habla acerca de su exactitud, pero se ha podido comprobar que esta correlación da un error del 7.9% entre los valores calculados y los medidos

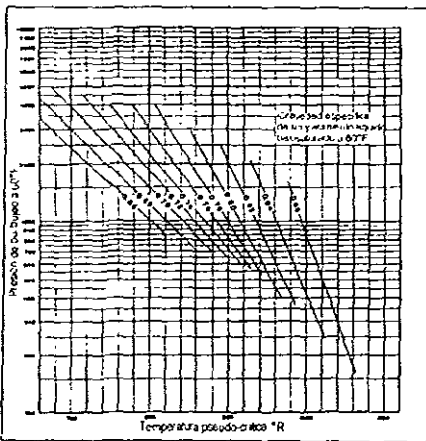


Fig 3 9. Correlación de Trube, temperatura pseudo crítica

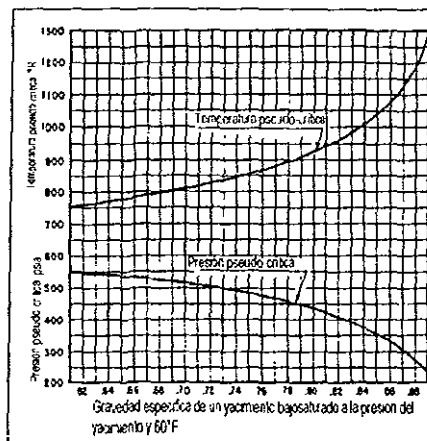


Fig 3 10. Correlación de Trube, propiedades pseudo-críticas

Otra correlación para el cálculo de la compresibilidad isotérmica de aceites bajosaturados es la propuesta por M.E. Vásquez y H.D. Beggs

M. E. Vásquez y H. D. Beggs(1980), utilizaron 4036 datos experimentales y un modelo de regresión lineal para correlacionar R_s , T , °API, γ_g y p , y así poder calcular la compresibilidad isotérmica del aceite bajosaturado. La expresión propuesta es la siguiente

$$C_o = \frac{-1433 + 5R_s + 172(T - 460) - 1180\gamma_{gs} + 12.61^\circ \text{API}}{10^5 p} \quad (3.37)$$

Donde la gravedad específica del gas depende de las condiciones bajo las cuales se encuentre el aceite en el separador, Vásquez y Beggs proponen que la gravedad específica del gas se obtenga de un separador a 100 psig (lb/pg² manométricas) de presión, escogiéndose esta medida por representar las condiciones promedio de separación en el campo. Los autores proponen la siguiente expresión para el ajuste de la gravedad específica del gas

$$\gamma_{gs} = \gamma_g \left[1 + 5.91 \times 10^{-5} (^\circ \text{API})(T_{sep} - 460) \text{Log} \left(\frac{p_{sep}}{114.7} \right) \right] \quad (3.38)$$

donde γ_{gs} = gravedad específica del gas a la presión del separador de referencia

γ_g = gravedad específica a las condiciones actuales del separador

p_{sep} = presión actual del separador, psia

T_{sep} = temperatura actual del separador, °R

Ejemplo de aplicación

3.4. Considere los siguientes datos:

°API = 45, $R_s = 600 \text{ pie}^3 \text{ @cs/bl@cs}$, $\gamma_g = 0.8$, $T_y = 212^\circ \text{F}$, $p_y = 2000 \text{ psia}$

Calcule C_o a 2000 psia, 3000 psia y 4000 psia. Utilizando la correlación propuesta por Vásquez y Beggs. Asuma que la presión de separación promedio es de 114.7 psia

Solución:

Utilizando las ecuaciones (3.37) y (3.38), se tiene

$$\gamma_{gs} = 0.8(1 + 5.912 \times 10^{-5} (45^\circ \text{API})(212^\circ \text{F}) \text{Log}(114.7/114.7))$$

$$\gamma_{gs} = 0.8(1 + 0) = 0.8$$

ahora calculando C_o , se tiene

$$C_o = \frac{-1433 + 5(600) + 17.2(212) - 1180(0.8) + 2.61(45)}{10^5(p)}$$

$$C_o = 10^{-5} \frac{4836.85}{p}$$

p	$C_o \cdot 10^{-6} \text{ psia}^{-1}$
2000	24.184
3000	16.123
4000	12.092

Densidad de un aceite bajo saturado

Integrando de la ecuación (3.31), se tiene

$$C_o \int_{p_b}^p dp = \int_{\rho_{ob}}^{\rho_o} \frac{d\rho_o}{\rho_o} \tag{3.39}$$

Evaluando C_o en una presión promedio,, se tiene

$$C_o(p - p_b) = \ln \frac{\rho_o}{\rho_{ob}}$$

o

$$\rho_o = \rho_{ob} \text{EXP}[C_o(p - p_b)] \tag{3.40}$$

donde ρ_{ob} = densidad del aceite a la presión de burbujeo, lb/pie³

C_o = compresibilidad isotérmica del aceite, evaluada en una presión promedio, psia⁻¹

p = presión promedio, psia

Para el cálculo de C_o en la ecuación (3.39) se puede introducir la expresión propuesta por Vásquez y Beggs, con lo que se tiene:

$$\rho_o = \rho_{ob} \text{EXP} \left[A \ln \frac{p}{p_b} \right] \tag{3.41}$$

donde $A = 10^{-5}[-1433 + 5R_s + 17.2(T - 460) - 1180\gamma_{gs} + 12.61^\circ \text{API}]$

T, temperatura en °R

Relación de solubilidad

La relación de solubilidad o la solubilidad del gas en el aceite (R_s), se define como *el número de pies cúbicos de gas que pueden disolverse en un barril de aceite, ambos a condiciones estándar (60°F y 14.7 psia), cuando son llevados a las condiciones de presión y temperatura existentes en el yacimiento.*

Se dice que un crudo está saturado con gas natural cuando tiene en solución la máxima cantidad de gas que le es posible, y en este caso, al reducir un poco la presión ocurre liberación de gas. Si el crudo tiene una cantidad de gas inferior a la que puede admitir a ciertas condiciones de presión y temperatura se dice que el crudo está bajosaturado (no saturado), o sea que tiene una deficiencia de gas.

En un crudo, si se dispone de suficiente gas y si el aceite se somete a altas presiones y temperaturas, puede decirse que el gas es infinitamente soluble en el aceite. Lo que limita la solubilidad del gas en el aceite en el yacimiento, son las condiciones de presión y temperatura que ahí existen y por supuesto la cantidad de gas disponible. Por esta razón, se encuentran yacimientos con casquete de gas inicial (exceso de gas a las condiciones de presión y temperatura existentes) y yacimientos bajosaturados (no saturados).

La figura 3.11 muestra el comportamiento típico de la solubilidad del gas en el aceite contra la presión a temperatura constante

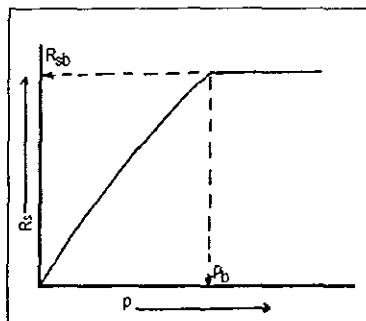


Fig.3.11. Diagrama relación de solubilidad vs presión para un yacimiento bajosaturado

Obsérvese que R_s aumenta con la presión hasta llegar a la presión de burbujeo, a partir de la cual se mantiene constante. La razón de esto, es que al llegar al punto de burbujeo no existe más gas disponible para entrar en solución con el aceite.

Así, por encima de la presión de burbujeo el aceite está bajosaturado, ya que una disminución de presión no causa liberación de gas (R_s es constante); sin embargo, por debajo de la presión de burbujeo el aceite está saturado, ya que una disminución de presión origina una liberación de gas debido a que R_s disminuye.

Los siguientes factores afectan la solubilidad del gas en el aceite:

Presión: Al aumentar la presión aumenta R_s .

Temperatura: Al aumentar la temperatura disminuye R_s .

Densidad del aceite: Al disminuir la densidad del aceite aumenta R_s .

Densidad del gas: Al aumentar la densidad del gas aumenta R_s .

Tipo de liberación. La manera como se separa el gas del aceite produce diferentes valores de R_s . Existen dos tipos de liberación: a) **Instantánea** y b) **Diferencial**.

Durante la *liberación instantánea (Flash)*, la composición del sistema no cambia, el gas liberado permanece en contacto (equilibrio) con el aceite hasta que todo el gas se separe. Por ejemplo, la separación aceite-gas que ocurre en el separador. En cambio, durante la *liberación diferencial* el gas liberado en cada disminución de presión se separa del aceite y por lo tanto la composición del sistema cambia. Normalmente, aunque no en general, los valores de R_s por liberación diferencial son mayores que por

liberación instantánea. Se presentan a continuación algunas correlaciones para el cálculo de R_s ,

M. B. Standing en 1947, presenta una correlación gráfica para determinar a R_s , como función de la presión, gravedad específica del gas, la densidad relativa del aceite en °API, y la temperatura del sistema. La correlación se desarrollo con un total de 22 mezclas de aceite y gas producidas en California, para un total de 105 datos experimentales con un error promedio del 4.8%. Para esta correlación, Standing determinó en 1981 la siguiente expresión matemática:

$$R_s = \gamma_g \left[\left(\frac{p}{18.2} + 1.4 \right) 10^{0.0125^\circ \text{API} - 0.00091(T - 460)} \right]^{1.2048} \quad (3.42)$$

donde T, temperatura en °R

p, presión en psia

J. A. Lasater en 1958, desarrolló una correlación gráfica para la determinación de R_s a la presión de burbujeo. Se basa en 158 mediciones experimentales de la presión de burbujeo de 137 sistemas independientes, producidos en Canadá, en el Centro y Oeste de los Estados Unidos y América del Sur. El error promedio de la correlación es del 3.8% y el máximo error encontrado es del 14.7%. La figura 3.12 muestra la correlación gráfica de Lasater. En 1980, Vásquez y Beggs comprueban que la correlación de Lasater es más correcta que la de Standing, para aceites con densidades relativas más altas. La correlación de Standing presenta mejores resultados si se aplica en aceites de menos de 15°API.

M. E. Vásquez y H. D. Beggs en 1980, presentan una importante correlación empírica para la estimación de R_s . Para establecer esta correlación se utilizaron más de 5008 datos de R_s , B_o , y μ_o , a varias presiones y temperaturas, y un análisis de regresión. Como el valor de la densidad relativa del gas es un parámetro de correlación importante, se decidió usar un valor de dicha densidad relativa normalizado a una presión de separación de 100 lb/pg² manométricas (como anteriormente se menciona).

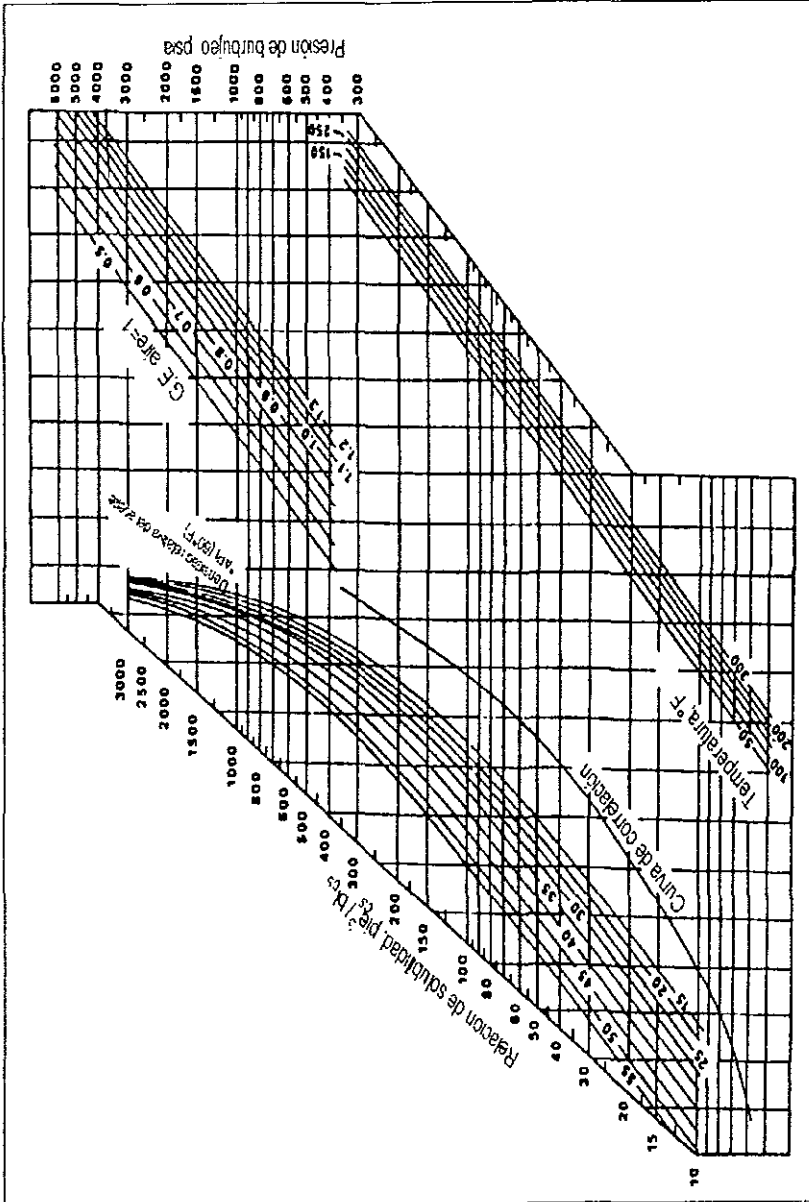


Fig 3.12. Correlación de Lasater, relación de solubilidad.

$$R_s = C_1 \gamma_{gs} p^{C_2} \text{EXP} \left[C_3 \left(\frac{\text{°API}}{T} \right) \right] \tag{3.43}$$

El error promedio es del 0.7% y la γ_{gs} , normalizado a una presión de separación de 100 lb/pg² manométricas, se calcula con la ecuación (3.38).

Los valores de los coeficientes son los siguientes:

Coefficiente	°API ≤ 30	°API > 30
C ₁	0.0362	0.0178
C ₂	1.0937	1 1870
C ₃	25.7240	23.9310

O. Glaso en 1980, propuso una correlación para la estimación de R_s como función de la densidad relativa del aceite en °API, la presión, la temperatura, y la gravedad específica del gas. La correlación fue establecida utilizando 45 muestras de aceites producidos en el mar del norte, donde predominan los aceites de tipo volátil. Glaso obtiene un error promedio del 1.28% con una desviación estándar del 6.98%. La relación propuesta es la siguiente:

$$R_s = \gamma_g \left[\left(\frac{\text{°API}^{0.889}}{(T - 460)^{0.172}} \right) (p_b) \right]^{1.2255} \tag{3.44}$$

donde p_b se define con la siguiente expresión:

$$p_b = 10^{[2.8869 - (14.1811 - 3.3093 \text{Log}(p))^{0.5}]} \tag{3.45}$$

Sutton y Farashad concluyen que la correlación de Glaso es la más exacta y la que predice mejor R_s , pero para valores superiores a 1400 pie³_{cs}/bl_{cs} de R_s , la correlación no proporciona los datos adecuados.

Ejemplo de aplicación

3.5 Calcule R_s para un aceite de 38°API con una presión de burbujeo de 3811 psia y 180°F. La gravedad específica promedio del gas es de 0.732. Utilice las siguientes correlaciones:

- a) Standing
- b) Lasater
- c) Vásquez-Beggs
- d) Glaso

Solución.

a) Sustituyendo los datos en la ecuación (3.52), se tiene

$$R_s = 0.732 \left[\left(\frac{3811}{18.2} + 1.4 \right) 10^{0.0125 \cdot 38 - 0.00091 \cdot 180} \right]^{1.2048} = 1094.54 \text{ pie}^3 / \text{bl}_{cs}$$

b) Con ayuda de la figura 3.14, se obtiene el valor de R_s

$$R_s = 1100 \text{ pie}^3 / \text{bl}_{cs}$$

c) Aplicando la ecuación (3.53), asumiendo que la presión del separador es de 100 psig, entonces $\gamma_{gs} = 0.732$

Aplicando la ecuación (3.53), se tiene

$$R_s = 0.0178 \times 0.732 \times 3811^{1.1870} \text{EXP} \left[23.931 \left(\frac{38}{180 + 460} \right) \right] = 960.98 \text{ pie}^3 / \text{bl}_{cs}$$

d) Aplicando la ecuación (3.54) y (3.55), se tiene

$$p_b = 10^{[2.8869 + (14.181 - 3.3093 \text{Log}(3811))^{0.5}]} = 22.9269$$

$$R_s = 0.732 \left[\left(\frac{38^{0.989}}{180^{0.172}} \right) 22.9269 \right]^{11.2255} = 935.356 \text{ pie}^3 / \text{bl}_{cs}$$

Presión de burbujeo

La presión de burbujeo o presión del punto de burbujeo, se define como *la presión a la cual se forma la primera burbuja de gas al pasar un sistema del estado líquido al estado de dos fases, donde la fase líquida está en equilibrio con una cantidad infinitesimal de gas libre.*

A presiones por abajo de la presión de burbujeo se forman dos fases en equilibrio, fase líquida (crudo con gas en solución) y fase gaseosa (gas natural). La fase líquida está constituida por crudo saturado con gas natural, por eso a estas presiones se

les llama de saturación. Comúnmente, la presión de saturación se utiliza como sinónimo de presión de burbujeo, p_b

A continuación se presentan algunas correlaciones que permiten el cálculo de la presión de burbujeo, cuando se conoce la relación de solubilidad, la densidad relativa del aceite, la gravedad específica del gas producido y la temperatura del yacimiento

Standing en 1947 presenta una correlación gráfica para el cálculo de la presión de burbujeo, pero en 1981 expresa esa correlación gráfica en forma de una expresión matemática, la expresión matemática es la siguiente

$$p_b = 182 \left[\left(\frac{R_s}{\gamma_g} \right)^{0.83} \times 10^a - 14 \right] \quad (3.46)$$

$$a = 0.00091(T - 460) - 0.125(^{\circ}\text{API})$$

donde p_b , presión de burbujeo, psia

T, temperatura del yacimiento, °R

Lasater en 1958, presentó una correlación gráfica para el cálculo de la presión de burbujeo, y posteriormente representó su correlación matemática mediante expresiones analíticas.

Se ha determinado que esta correlación es más precisa que la de Standing, cuando se aplica a crudos ligeros. Chierici recomienda utilizar la correlación de Standing para aceites de menos de 15°API y la de Lasater para aceites más ligeros.

Las muestras de aceites en las que se basó Lasater para desarrollar su correlación, estaban esencialmente libres de componentes no hidrocarburos. Lasater encuentra una correlación entre el denominado "factor de presión de burbujeo" ($p_b \gamma_g / T$), y la fracción molar del gas en el sistema y_g

Para el cálculo de y_g , se requiere conocer la relación de solubilidad a $p \geq p_b$, R_{sb} , la densidad relativa del aceite, γ_o , y el peso molecular efectivo del aceite, M_o , a condiciones normales. La siguiente ecuación permite determinar y_g ,

$$y_g = \frac{R_{sb}}{R_{sb} + \frac{3793}{350 \gamma_o}} \quad (3.47)$$

Debido a que el peso molecular efectivo del aceite es una cantidad desconocida, Lasater relacionó el peso molecular efectivo a la densidad relativa del aceite en °API.

El procedimiento para determinar p_b , es el siguiente:

1. Determinar el peso molecular efectivo del aceite, M_o , a partir de los °API del aceite mediante las ecuaciones (3.50) ó (3.51).
2. Calcular la fracción molar del gas en el sistema, y_g , mediante la ecuación (3.47).
3. Determinar el "factor de la presión de burbujeo", $p_f = p_b \gamma_g / T$, mediante las ecuaciones (3.48) ó (3.49).
4. Calcular la presión de burbujeo, $p_b = p_f (T/\gamma_g)$, donde T en °R

Las siguientes ecuaciones desarrolladas por Beggs, permiten determinar el peso molecular efectivo del aceite y/o el factor de presión de burbujeo:

$$\text{Para } \gamma_g \leq 0.60: \quad \frac{p_b \gamma_g}{T} = 0.679 \text{EXP}(2.786 \gamma_g) - 0.323 \quad (3.48)$$

$$\text{Para } \gamma_g > 0.60: \quad \frac{p_b \gamma_g}{T} = 8.26 \gamma_g^{3.56} + 1.95 \quad (3.49)$$

$$\text{Para } ^\circ\text{API} \leq 40: \quad M_o = 630 - 10^\circ\text{API} \quad (3.50)$$

$$\text{Para } ^\circ\text{API} > 40: \quad M_o = 73110^\circ\text{API}^{-1.562} \quad (3.51)$$

M. E. Vásquez y H.D. Beggs, proponen la siguiente correlación

$$p_b = \left[\frac{R_{sb}}{C_1 \gamma_{gs} \text{EXP}\left(\frac{C_3 (^\circ\text{API})}{T + 460}\right)} \right]^{C_2} \quad (3.52)$$

Los datos fueron separados en dos grupos debido a la volatilidad de los crudos. El primer grupo contenía crudos con densidades $\leq 30^\circ\text{API}$, el segundo, crudos con densidades $> 30^\circ\text{API}$

°API	C ₁	C ₂	C ₃
°API ≤ 30	0.0362	1.0937	25.724
°API > 30	0.0178	1.1870	23.931

Correlación de O. Glaso Como se ha mencionado, Glaso trabajo con aceites producidos del Mar del Norte, donde predominan los aceites de tipo volátil; sin embargo, para la utilización de la correlación en otro tipo de crudos, sugiere aplicar factores de ajuste, basados en la densidad y la viscosidad del aceite residual obtenido por separación diferencial. También propuso ecuaciones para obtener factores de corrección para aplicarse a los valores predichos de presión en el punto de burbujeo, de acuerdo a la presencia de bióxido de carbono, nitrógeno y ácido sulfídrico en los gases obtenidos en la superficie. En esta correlación se obtuvo un error promedio del 1.28%.

La correlación propuesta es la siguiente.

$$p_b = 10^{[17669 \cdot 17447 \log F - 0.30218(\log F)^2]} \quad (3.53)$$

donde

$$F = \left(\frac{R_{sb}}{\gamma_g} \right)^{0.816} \frac{T^{0.172}}{^\circ \text{API}^{0.989}} \quad (3.54)$$

Adicionalmente, Glaso desarrolla las siguientes ecuaciones para corregir la presión de burbujeo por la presencia de gases no-hidrocarburos.

$$C_{N_2} = 1 + \left[(-2.65 \times 10^{-4} (^\circ \text{API}) + 5.5 \times 10^{-3}) T + (0.0937 (^\circ \text{API}) - 0.8295) \right] y_{N_2} \\ + \left[(1954 \times 10^{11} (^\circ \text{API})^{4.699}) T + (0.027 (^\circ \text{API}) - 0.8295) \right] y_{N_2}^2 \quad (3.55)$$

$$C_{CO_2} = 1 - 693.8 y_{CO_2} T^{-1.553} \quad (3.56)$$

$$C_{H_2S} = 1 (0.9035 + 00015 (^\circ \text{API})) y_{H_2S} + 0.019 (45 - ^\circ \text{API}) y_{H_2S}^2 \quad (3.57)$$

Estas correlaciones son simplemente factores de multiplicación aplicados a la presión de burbujeo calculada, por lo tanto, cualquier factor de corrección puede ser utilizado con cualquier correlación de p_b , esto es

$$p_{bN_2} = C_{N_2} p_b$$

$$p_{bCO_2} = C_{CO_2} p_b$$

$$p_{bH_2S} = C_{H_2S} p_b$$

De acuerdo con Osteman, estas correlaciones son necesarias, despreciar su uso, puede resultar en errores del 30% o más de la presión de burbujeo.

Ejemplo de aplicación

3.8. Dados los siguientes datos:

$$R_{sb} = 500 \text{ pie}^3 \text{ csg/bbl}_{cs}, T = 200^\circ \text{F}, \gamma_g = 0.80, 30^\circ \text{API}$$

- a) Utilice la correlación de Lasater para estimar p_b
- b) Utilice la correlación de Vásquez y Beggs.

Solución

$$a) M_o = 630 - 10(30) = 330$$

$$y_g = \frac{500}{500} \frac{379.3}{379.3 + \frac{350(0.876)}{330}} = 0.587$$

$$\frac{p_b \gamma_g}{T_y} = 0.679 \text{ EXP}[2.786(0.587)] - 0.323 = 3.161$$

$$p_b = \frac{3.161 \times 660}{0.80} = 2608 \text{ psia}$$

b) Sustituyendo los datos en la ecuación (3.62), se tiene

$$p_b = \left[\frac{500}{0.0362(0.80) \text{ EXP} \left[\frac{25.724(30)}{680} \right]} \right]^{1.0937} = 2562 \text{ psia}$$

Factor de volumen del aceite

El factor de volumen del aceite (B_o), se define como *el volumen que ocupa a condiciones del yacimiento un barril de aceite a condiciones estándar más su gas en solución*

También, puede definirse como el cambio en volumen que experimenta la fase líquida al pasar de las condiciones de yacimiento a las condiciones de superficie como consecuencia de la expansión y/o liberación del gas en solución. Evidentemente B_o

siempre es mayor o igual a la unidad. El factor de volumen del aceite puede ser expresado matemáticamente como

$$B_o = \frac{(V_o)_{p,T}}{(V_o)_{cs}} \quad (3.58)$$

donde B_o , es el factor de volumen del aceite, bl/ccy / bl/ccs

$(V_o)_{p,T}$, volumen de aceite medido a las condiciones que prevalecen en el yacimiento

$(V_o)_{cs}$, volumen de aceite medido a condiciones estándar

La figura 3.13 muestra el comportamiento típico de B_o contra presión a temperatura constante. Debido a que no se libera gas en solución cuando la presión disminuye desde su valor inicial (p_i) hasta la presión de burbujeo (p_b), el fluido del yacimiento permanece en estado monofásico (aceite bajosaturado), sin embargo, como los líquidos son ligeramente compresibles, el volumen aumenta de la p_i a la p_b .

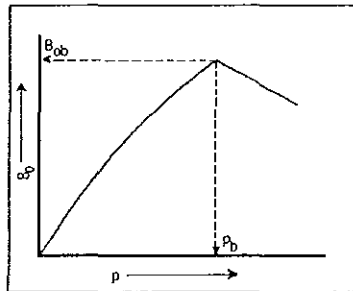


Fig 3.13. Diagrama del factor de volumen del aceite vs presión

Por abajo de la presión de burbujeo, la expansión continúa, pero su efecto sobre el aumento en volumen es insignificante comparado con un efecto mucho mayor, que es la reducción en el volumen líquido debido a la liberación del gas en solución. Cuando la presión se reduce a la presión atmosférica y a la temperatura de 60°F, el valor de B_o es igual a uno. Siendo B_o proporcional a R_s los factores que afectan a R_s afectan a B_o .

Las siguientes correlaciones permiten determinar B_o a la presión de burbujeo y a presiones menores que p_b .

Standing en 1947, presentó una correlación gráfica para la estimación del factor de volumen del aceite, correlacionando R_s , °API, γ_g , y la temperatura del yacimiento. La correlación gráfica se muestra en la figura 3.14, originalmente la correlación se estableció para 22 diferentes aceites producidos en California y 105 mediciones experimentales. El error promedio es del 1.2%.

M. B. Standing (1981), muestra que la carta para B_o que había construido podía ser representada matemáticamente por la siguiente ecuación:

$$B_o = 0.9759 + 0.000120 \left[R_s \left(\frac{\gamma_g}{\gamma_o} \right)^{0.5} + 1.25(T - 460) \right]^{1.2} \tag{3.59}$$

donde T, temperatura en °R

γ_o , densidad relativa del aceite en el tanque de almacenamiento

γ_g , gravedad específica del gas en solución

M. E. Vásquez y H. D. Beggs en 1980, desarrollaron una relación que permite determinar B_o como una función de R_s , γ_o , γ_g , y T. La correlación propuesta está basada en 6000 datos de B_o a varias presiones y temperaturas. Como el valor de la gravedad específica del gas es importante se decidió usar un valor de dicha gravedad específica normalizado a una presión de separación de 100 lb/pg² manométrica (ver ecuación 3.38). Vásquez y Beggs proponen la siguiente ecuación, el error promedio es del 4.7%

$$B_o = 1.0 + C_1 R_s + (T - 520) \left(\frac{°API}{\gamma_{gs}} \right) [C_2 + C_3 R_s] \tag{3.60}$$

donde R_s , relación de solubilidad, pies³ ccs/blccs

T, temperatura, °R

γ_{gs} , gravedad específica del gas, ecuación 3.38

Los valores de los coeficientes C_1 , C_2 y C_3 , son los siguientes:

Coefficientes	°API ≤ 30	°API ≥ 30
C_1	4.677×10^{-4}	4.670×10^{-4}
C_2	1.751×10^{-5}	1.100×10^{-5}
C_3	-1.811×10^{-9}	1.337×10^{-9}

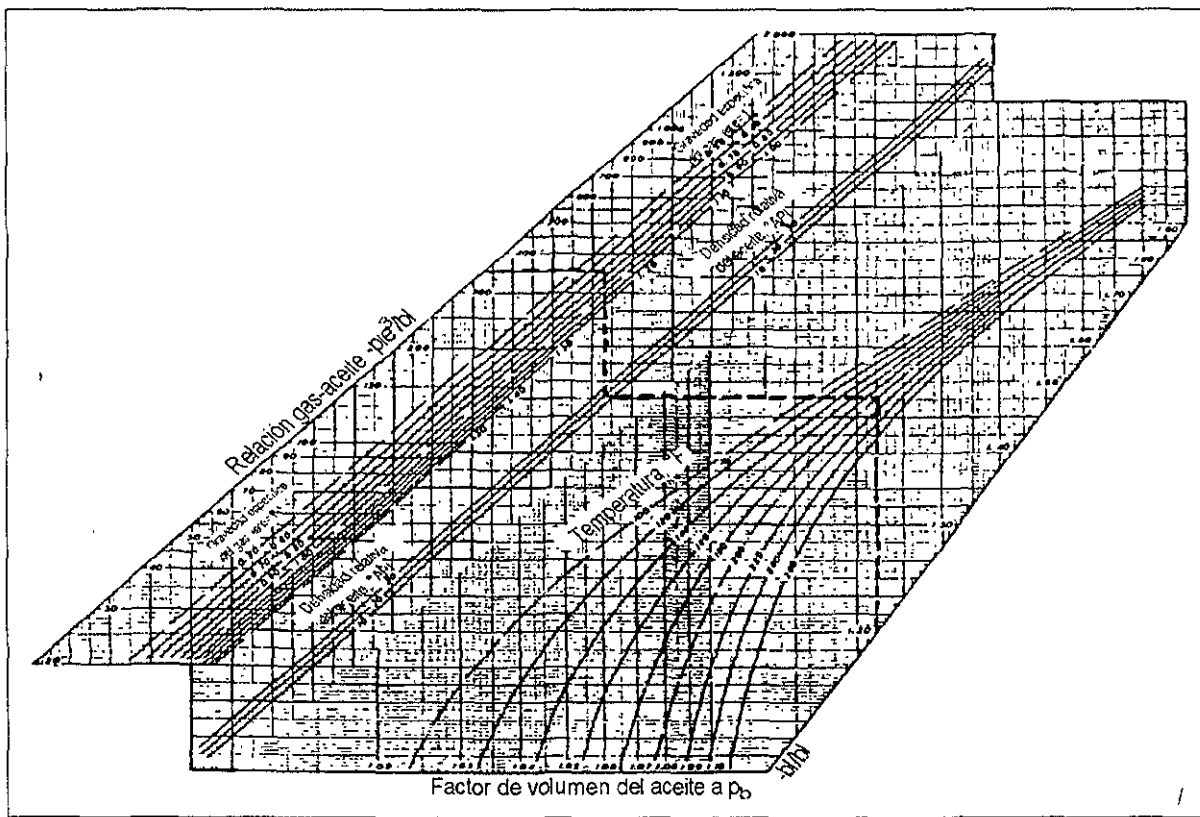


Fig.3 14. Correlación de Standing , factor de volumen del aceite.

O. Glaso en 1980, desarrolla una correlación utilizando muestras de aceite producido en el Mar del Norte, donde predominan los aceites volátiles, el valor promedio que reporta la correlación es del -0.43% con una desviación del 2.18%, la expresión es la siguiente

$$B_o = 10 + 10^A \quad (3.61)$$

donde $A = -6.58511 + 2.91329 \text{Log} B_{ob}^* - 0.27683 (\text{Log} B_{ob}^*)^2$

$$B_o^* = R_s \left(\frac{\gamma_g}{\gamma_o} \right)^{0.526} + 0.968 (T - 460) \quad (3.62)$$

Sutton y Farshad (1984), concluyen que la correlación propuesta por Glaso presenta mayor exactitud que la correlación de Standing y Vásquez y Beggs.

Los valores de B_o por abajo del punto de burbujeo están afectados tanto por la solubilidad como por la compresibilidad, mientras que por arriba del punto de burbujeo la solubilidad es constante, así que sólo influye la compresibilidad.

Por lo tanto, si se conoce la compresibilidad del aceite puede determinarse B_o a presiones mayores que la presión de burbujeo ($p > p_b$) mediante la siguiente ecuación:

$$B_o = B_{ob} \text{EXP} \left[C_o (p_b - p) \right] \quad (3.63)$$

Ejemplo de aplicación

3.6. Calcule el factor de volumen del aceite (B_o), de aceite que se encuentra a la presión de burbujeo de 3410 psia y 242°F, tiene una densidad relativa en °API de 36.6°. La relación de solubilidad y la gravedad específica es de 688 pie³_{sc}/bl_{sc} y 0.710 respectivamente

Solución.

Aplicando las diferentes correlaciones se tiene.

a) Correlación de Standing

aplicando la ecuación 3.59, se tiene

$$B_o = 0.9759 + 0.000120 \left[688 \left(\frac{0.710}{0.842} \right)^{0.5} + 1.25(242) \right]^{1.2} = 1.4162 b_{l_{cy}} / b_{l_{cs}}$$

b) Correlación de Vásquez-Beggs

aplicando la ecuación 3.60, se tiene

$$B_o = 10 + (4670 \times 10^{-4})(688) + (702 - 520) \left(\frac{36.6}{0.710} \right) (11 \times 10^{-5}) \\ + (1.337 \times 10^{-9})(688) = 1.4244 b_{l_{cy}} / b_{l_{cs}}$$

c) Correlación de Glaso

aplicando la ecuación 3.62 y 3.61, se tiene

$$B_{ob} = 688 \left(\frac{0.710}{0.842} \right)^{0.526} + 0.968(242) = 863.235$$

$$A = -6.58511 + 2.91329 \text{Log}(863.235) - 0.27683 [\text{Log}(863.235)]^2 = -0.41782$$

$$B_o = 1.0 + 10^{-0.41782} = 1.3821 b_{l_{cy}} / b_{l_{cs}}$$

Factor de volumen total

El factor de volumen total o bifásico, B_t , se define como *el volumen que ocupa a condiciones de yacimiento un barril de aceite a condiciones estándar más su gas originalmente en solución (gas disuelto más gas libre)*.

En otras palabras, este factor incluye el volumen líquido, B_o , más el volumen de la diferencia entre la relación de solubilidad inicial, R_{si} , y la relación de solubilidad a las condiciones actuales del yacimiento, R_s . Si el factor de volumen del gas B_g en $b_{l_{cs}}/pie^3_{sc}$, para el gas en solución, el factor de volumen total puede determinarse mediante la siguiente ecuación;

$$B_t = B_o + (R_{si} - R_s)B_g \quad (3.64)$$

La figura 3.15 ilustra el comportamiento típico de B_o y B_t contra presión a temperatura constante.

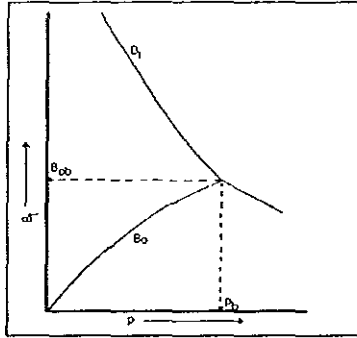


Fig.3.15. Factor de volumen total vs presión

Por arriba de la presión de burbujeo, $R_{si} = R_s$, y el factor de volumen total es igual al factor de volumen del aceite, $B_t = B_o$. Sin embargo, por debajo de la presión de burbujeo a medida que la presión disminuye, B_o disminuye pero B_t aumenta debido a que el término $(R_{si} - R_s)B_g$ aumenta, puesto que B_g aumenta y R_s disminuye, mientras que R_{si} es un valor constante.

A continuación se presentarán algunas correlaciones que permiten calcular B_t .

O. Glaso, fueron utilizadas 45 muestras de aceite para el desarrollo de la correlación, la expresión propuesta por Glaso, es la siguiente:

$$B_t = 10^{[8.0135 \times 10^{-2} + 4.7257 \times 10^{-1} \log F + 1.7351 \times 10^{-1} (\log F)^2]} \tag{3.65}$$

donde $F = R_s \left(\frac{(T - 460)^{0.5}}{\gamma_g^{0.3}} \right) p^{-1.1089} \gamma_o^{2.9} 10^{-0.00027R_s}$

M.A. Al-Marhoun en 1988 propone esta correlación basada en 1556 determinaciones experimentales del factor de volumen total, utilizando un modelo de regresión no-lineal múltiple. La ecuación empírica es la siguiente:

$$B_t = 0.314693 + 0.106253 \times 10^{-4} F + 0.18883 \times 10^{-10} F^2 \tag{3.66}$$

donde $F = R_s^{0.644516} \gamma_g^{1.07934} \gamma_o^{0.724874} p^{-0.76191} T^{2.00621}$

Ejemplo de aplicación

3.7. Dados los siguiente datos pVT.

$$p_b=2744 \text{ psia } R_{sb}=603 \text{ pie}^3/\text{bl}_{cs} \quad T=600^\circ\text{R} \quad \text{API}=36.4^\circ \quad \gamma_g=0.6744$$

$$p=2000 \text{ 7psia } R_s=443.9 \text{ pie}^3/\text{bl}_{cs} \quad B_o=1.1752 \text{ bl}_{cy} / \text{bl}_{cs}$$

Calcule B_t , a 2000 7 psia utilizando

a) la correlación de Glaso

b) la correlación de Marhoun

Solución:

a) aplicando la ecuación 3.65, se tiene:

$$F = 443.9 \left(\frac{140^{0.5}}{0.6744^{0.3}} \right) 2000.7^{-1.1069} 0.8427^{2.9 \times 10^{-0.0027 \cdot 443.9}} = 0.88598$$

$$B_t = 10^{[0.080135 - 0.47257 \cdot \text{Log}(88598) - 0.1735 \cdot \{\text{Log}(0.88598)\}^2]} = 1.13702$$

b) aplicando la ecuación 3.66, se tiene:

$$F = 443.9^{0.644516} 0.6744^{-1.07934} 0.8427^{0.724874} 2000.7^{-0.76191} 140^{2.00621} = 78590.679$$

$$B_t = 0.314693 + 0.106253 \times 10^{-4} (78590.679) + 0.18883 \times 10^{-10} (78590.679)^2$$

$$B_t = 1.26637$$

Coefficiente de compresibilidad isotérmico para presiones por debajo de la presión de burbujeo.

Cuando la presión del yacimiento es menor a la presión de burbujeo, la situación es diferente la compresibilidad isotérmica ya no se representa por la ecuación (3.25) un término adicional es necesario, el cual represente al gas en solución. La figura 3.16 muestra, que el volumen líquido del yacimiento decrece conforme la presión disminuye. Sin embargo, el volumen del yacimiento que originalmente era líquido incrementa debido a la liberación del gas. El cambio en el volumen del líquido puede ser representado por.

$$\left(\frac{\partial B_o}{\partial p}\right)_T \tag{3.67}$$

El cambio en la cantidad de gas disuelto es

$$\left(\frac{\partial R_s}{\partial p}\right)_T \tag{3.68}$$

y el cambio en el volumen de gas libre es:

$$-\left(\frac{\partial R_s}{\partial p}\right)_T \tag{3.69}$$

Así, para yacimientos que se encuentren por debajo de la presión de burbujeo, el cambio total en volumen es la suma del cambio en volumen del líquido y del cambio en volumen del gas libre.

$$\left[\left(\frac{\partial B_o}{\partial p}\right)_T - B_g\left(\frac{\partial R_s}{\partial p}\right)_T\right] \tag{3.70}$$

donde B_g se introduce con el objeto de convertir el volumen de gas liberado a condiciones de yacimiento.

Consecuentemente, el cambio fraccional en volumen con respecto a la presión es,

$$C_o = -\frac{1}{B_o}\left[\left(\frac{\partial B_o}{\partial p}\right)_T - B_g\left(\frac{\partial R_s}{\partial p}\right)_T\right] \tag{3.71}$$

Nótese que la ecuación (3.71) se transforma en la ecuación (3.25) para presiones mayores que la presión de burbujeo debido a que R_s es constante con respecto a la presión. Debe tenerse cuidado en la evaluación de la ecuación (3.71) debido a que B_g se calcula en una variedad de unidades.

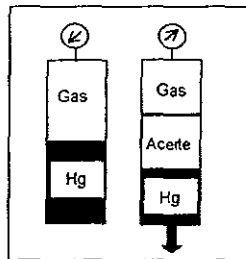


Fig.3.16. Ilustración del coeficiente de compresibilidad isotérmico a presiones por debajo de la presión de burbujeo

La figura 3.17 presenta la gráfica completa de C_o contra presión a temperatura constante. Como puede observarse, existe una discontinuidad a la presión de burbujeo debido a que la liberación de la primera burbuja de gas causa un cambio drástico en el valor de la compresibilidad.

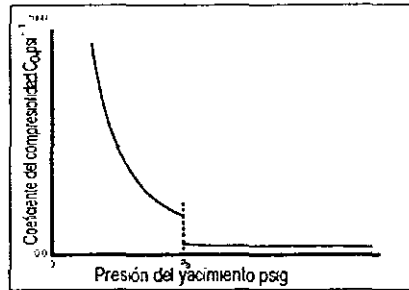


Fig.3.17. Forma típica del coeficiente de compresibilidad isotérmico en función de la presión a temperatura constante

Las siguientes correlaciones permiten determinar la compresibilidad isotérmica del aceite a presiones menores que la presión del punto de burbujeo

W.D.McCain Jr. Rollins y A.J.Villena-Lanzin, proponen la siguiente correlación

$$\ln C_o = -7.573 - 1.450 \ln p - 0.383 \ln p_b - 1.402 \ln T + 0.256 \ln \text{°API} + 0.449 \ln R_{sb} \quad (3.72)$$

donde p , presión del yacimiento, psia

p_b , presión de burbujeo, psia

T , temperatura del yacimiento, °R

°API, densidad relativa en grados API

R_{sb} , relación de solubilidad a la presión de burbujeo

C_o , compresibilidad isotérmica del aceite en psia^{-1}

Si no se dispone de la presión de burbujeo, p_b , la siguiente correlación puede ser utilizada

$$\ln C_o = -7.663 - 1.497 \ln p - 1.115 \ln T + 0.533 \ln \text{°API} + 0.184 \ln R_{sb} \quad (3.73)$$

Y si p_b y R_{sb} no fueran conocidos o disponibles, la siguiente correlación puede ser utilizada.

$$\ln C_o = -7.114 - 1.394 \ln p - 0.981 \ln T + 0.77 \ln \text{API} + 0.446 \ln \gamma_g \quad (3.74)$$

Una manera alterna de determinar la compresibilidad de un crudo a presiones menores que la presión de burbujeo, es a partir de la ecuación (3.71), así, dado que $(\partial B_o / \partial p)_T$ puede escribirse como (regla de la cadena),

$$\left(\frac{\partial B_o}{\partial p} \right)_T \approx \left(\frac{\partial B_o}{\partial R_s} \right)_T \left(\frac{\partial R_s}{\partial p} \right)_T$$

M.B. Standing propone la siguiente correlación.

$$\left(\frac{\partial B_o}{\partial R_s} \right)_T = 14.4 \times 10^{-5} \left(\gamma_g / \gamma_o \right)^{0.5} \left[R_s \left(\gamma_g / \gamma_o \right)^{0.5} + 1.25 T \right]^{0.2} \quad (3.75)$$

$$\left(\frac{\partial R_s}{\partial p} \right)_T = \frac{R_s}{0.83 p} + 21.15 \quad (3.76)$$

Viscosidad del aceite

En general, la viscosidad de un fluido es una medida de la fricción interna o resistencia que ofrecen sus moléculas a fluir.

En el caso del aceite la viscosidad puede ser clasificada dentro de tres categorías

a) Viscosidad de un aceite muerto: Se define como la viscosidad de un aceite sin gas en solución, a presión atmosférica y temperatura del sistema.

b) Viscosidad de un aceite saturado: Se define como la viscosidad del aceite a la presión de burbujeo y temperatura del yacimiento

c) Viscosidad de un aceite bajosaturado: Se define como la viscosidad del aceite a una presión por arriba de la presión de burbujeo y temperatura del yacimiento.

La figura 3.18, muestra el comportamiento típico de la viscosidad del aceite contra la presión a temperatura constante.

Observe que a presiones arriba de la presión de burbujeo, la viscosidad del aceite decrece casi linealmente como la presión decrece. A presiones bajas las moléculas se encuentran más separadas entre sí, y por lo tanto se mueven con mayor facilidad. Sin

embargo, conforme la presión decrece por debajo de la presión de burbujeo, la composición del líquido cambia. El gas que se desprende se lleva pequeñas moléculas de líquido, haciendo que la composición que permanece en el yacimiento sea diferente, esos cambios en la composición causan grandes incrementos en la viscosidad del aceite.

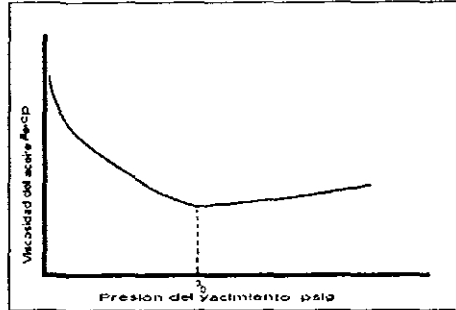


Fig.3.18. Comportamiento típico de la viscosidad del aceite en función de la presión a temperatura constante

La unidad de medida de la viscosidad dinámica o absoluta, μ , normalmente referida como viscosidad es el *centipoise* o *poise*. Una relación entre varios sistemas de unidades está dada por;

$$1\text{cp} = 0.01 \text{ poise} = 0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 6.72 \times 10^{-4} \text{ lb}/\text{pie}\cdot\text{seg}$$

La viscosidad cinemática de un fluido, ν , es la viscosidad absoluta, dividida por la densidad, ρ . Esto es;

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

Las siguientes correlaciones permiten determinar *la viscosidad del aceite crudo sin gas en solución (muertos)*, μ_{od} , a presión atmosférica y temperatura del yacimiento.

Beal en 1946 publicó una correlación gráfica para determinar la viscosidad del aceite. En el desarrollo de esta correlación se utilizó un total de 753 datos de viscosidad de crudos sin gas en solución a 100°F obtenidos de 492 campos diferentes, 358 de los cuales correspondían a los Estados Unidos. La correlación gráfica se muestra en la

figura 3 19 Standing en 1981, expresa la correlación gráfica de Beal mediante una expresión matemática, que se presenta a continuación:

$$\mu_{od} = \left(0.32 + \frac{1.8 \times 10^7}{\text{API}^{4.53}} \right) \left(\frac{360}{T - 260} \right)^a \tag{3.77}$$

$$a = 10^{\left(0.43 + \frac{8.33}{\text{API}} \right)}$$

donde μ_{od} , viscosidad del aceite muerto a 14.7 psia y temperatura del yacimiento, cp
 T, temperatura en °R

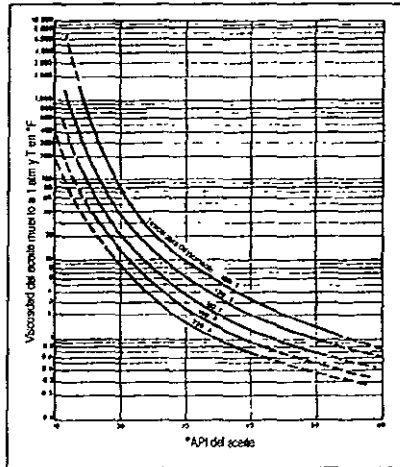


Fig.3.19. Correlación de Beal, viscosidad del aceite muerto

H.D. Beggs y J. R. Robinson en 1975 desarrollaron una correlación basada en 460 datos de viscosidades de aceites sin gas en solución obtenidos de 600 muestras diferentes

$$\mu_{od} = 10^X - 1 \tag{3.78}$$

donde $X = Y(T-460)^{-1.163}$

$$Y = 10^Z$$

$$Z = 3.0324 - 0.02023 \cdot \text{API}$$

El error promedio reportado fue del -0.64% con una desviación estándar de 13.53%, al aplicar esta correlación a los datos con los que se realizó dicha ecuación.

Sutton y Farshad en 1986 reportan que el error es del 114.3% al aplicar esta correlación a 93 casos de la literatura.

Glazo en 1980 propone una expresión generalizada para calcular la viscosidad de un aceite muerto. La correlación fue desarrollada con base en 26 crudos. La expresión es la siguiente.

$$\mu_{od} = [3.14 \times 10^{10}] (T - 460)^{3.44} [\text{Log}(\text{° API})]^{10.313 [\text{Log}(T - 460)] - 36.447} \quad (3.79)$$

La ecuación (3.79) puede ser utilizada en un rango de 50-300°F para aceites con °API de 20-48.1. Sutton y Farshad (1986) concluyen que la correlación de Glazo es más exacta que las dos anteriores.

La viscosidad de aceites con gas en solución (vivos), μ_{ob} , a presiones menores que la presión de burbujeo ($p < p_b$) se determinan a partir de las siguientes correlaciones.

J. N. Chew y C. A. Conally Jr., en 1959, publicaron una correlación para predecir la viscosidad de un aceite vivo, la cual está basada en 457 datos recopilados en Canadá, Estados Unidos y América del Sur. Esta correlación se presenta en forma gráfica, figura 3.20. Standing en 1981, expresa esta correlación en forma matemática de la siguiente forma,

$$\mu_{ob} = 10^a (\mu_{od})^b \quad (3.80)$$

$$a = R_s [(2.2 \times 10^{-7}) R_s - 7.4 \times 10^{-4}]$$

$$b = \frac{0.68}{10^{8.62 \times 10^{-3} R_s}} + \frac{0.25}{10^{1.1 \times 10^{-3} R_s}} + \frac{0.062}{10^{3.74 \times 10^{-3} R_s}}$$

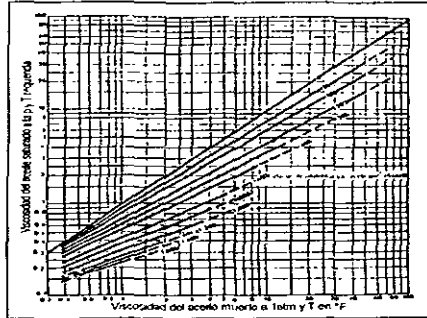


Fig 3 20. Correlación de viscosidad,(Chew y Cannally)

H. D. Beggs y J. R. Robinson. Esta correlación está basada en la medición de 2073 viscosidades de aceites saturados. La expresión matemática que ellos proponen es la siguiente:

$$\mu_{ob} = a(\mu_{od})^b \tag{3.81}$$

donde $a = 10.715(R_s + 100)^{-0.515}$

$$b = 5.44(R_s + 150)^{-0.338}$$

T. Kartoatmodjo y Z. Schmidt. Un total de 5392 datos obtenidos de 740 muestras diferentes de aceites del Sudeste Asiático (Indonesia), Norte de América, Medio oriente y América Latina, fueron utilizados en el desarrollo de esta correlación.

La correlación es la siguiente:

$$\mu_{ob} = -0.06821 + 0.9824A + 4034 \times 10^{-5} A^2 \tag{3.82}$$

donde $A = (0.2001 + 0.8428 \times 10^{0.00085R_s}) \mu_{od}^{(0.43 + 0.5165b)}$

$$b = 10^{0.0008R_s}$$

La viscosidad de los crudos a presiones mayores que la presión de burbujeo (crudos bajosaturados), se determina conociendo la viscosidad en el punto de burbujeo, mediante las siguientes correlaciones

En 1946 Beal propone una correlación gráfica basada en 52 datos de viscosidades de 26 muestras de aceites. La correlación gráfica se muestra en la figura 3 21. En 1981 Standing representa la correlación gráfica de Beal mediante la siguiente expresión matemática:

$$\mu_o = \mu_{ob} + 0.001(p - p_b) \left(0.024\mu_{ob}^{1.6} + 0.038\mu_{ob}^{0.56} \right) \tag{3.83}$$

El error promedio de la correlación es del 2 7%.

M. E. Vásquez y H. D. Beggs. La correlación es la siguiente:

$$\mu_o = \mu_{ob} \left(\frac{p}{p_b} \right)^m \tag{3.84}$$

$$m = 2.6p^{1.87} \text{EXP}(-11513 - 8.98 \times 10^{-5} p)$$

Correlación de T. Kartoatmodjo y Z. Schmidt.

La correlación es la siguiente:

$$\mu_o = 100081\mu_{ob} + 1127 \times 10^3 (p - p_b) \left(-65.17 \times 10^{-4} \mu_{ob}^{1.8148} + 0.038\mu_{ob}^{1.59} \right) \tag{3.85}$$

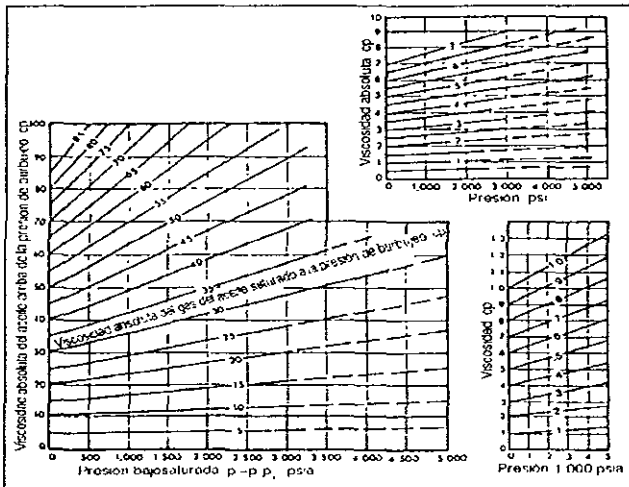


Fig 3 21 Correlación de Beal, para la viscosidad a presiones por arriba de la presión de burbujeo

Ejemplo de aplicación

3.9 Dados los siguientes datos pVT

$$p=4474.7\text{psia} \quad p_b=2744.7\text{psia} \quad T=600^\circ\text{R}$$

$$R_s=603\text{pie}^3\text{cs}/\text{bl}_{\text{cs}} \quad \text{API}=35^\circ \quad \gamma_g=0.774$$

Calcule la viscosidad del aceite a 4474.7psia, mediante:

- a) La correlación de Beal y Chew-Connally
- b) La correlación Beggs-Robinson
- c) La correlación de Glaso

Solución:

a) Solución mediante la correlación de Beal y Chew-Connally

1) Calcular el coeficiente a, para sustituirlo en la ecuación (3.77), y calcular la viscosidad de un aceite muerto

$$a = 4\ 6558$$

$$\mu_{\text{od}} = \left(0.32 + \frac{1.8 \times 10^7}{(35)^{4.53}} \right) \left(\frac{360}{600 - 260} \right)^{4.6558} = 2.7956 \text{ cp}$$

2) Calcular los coeficientes a y b para sustituirlos en la ecuación (3.80), y así calcular la viscosidad de un aceite saturado

$$a = 603[(2.2 \times 10^{-7})603 - 7.4 \times 10^{-4}] = -0.3662$$

$$b = \frac{0.68}{10^{8.62 \times 10^{-5}(603)}} + \frac{0.25}{10^{1.1 \times 10^{-3}(603)}} + \frac{0.062}{10^{3.74 \times 10^{-3}(603)}} = 0.6579$$

$$\mu_{\text{ob}} = 10^{0.3662} (2.7956)^{0.6579} = 0.8463 \text{ cp}$$

3) Calcule la viscosidad de un aceite bajosaturado con la ecuación (3.83)

$$\mu_o = 0.8463 + 0.001(4474.7 - 2744.7)(0.024(.8463)^{1.6} + 0.038(.8463)^{0.56}) = 0.9379 \text{ cp}$$

b) Solución mediante la correlación de Beggs-Robinson

1) Calcule los coeficientes X, Y y Z, para sustituirlos en la ecuación (3.78), y así determinar la viscosidad de un aceite muerto

$$Z = 3\ 0324 - 0.02023(35) = 2.32435$$

$$Y = 10^{2.32435} = 211.0328$$

$$X = 211.0328 (600 - 460)^{-1.163} = 0.6736$$

$$\mu_{od} = 3\,7162 \text{ cp}$$

2) Calcular los coeficientes a y b para sustituirlos en la ecuación (3.81), y calcular la viscosidad de un aceite saturado

$$a = 0.36627$$

$$b = 0.57975$$

$$\mu_{ob} = 0.36627(3.7162)^{0.57975} = 0.7840 \text{ cp}$$

3) Calcule el coeficiente, m, para sustituirlo en la ecuación (3.84) y calcular la viscosidad de un aceite bajosaturado

$$m = 2.6(4474.7)^{1.187} \text{EXP}(-11\,513 - 8.98 \times 10^{-5}(4474.7)) = 0.37487$$

$$\mu_o = 0.7840 (4474.7 / 2744.7)^{0.37487} = 0.9416 \text{ cp}$$

c) Solución mediante la correlación de Glaso

1) Utilice la ecuación (3.79) para calcular la viscosidad de un aceite muerto

$$\mu_{od} = \left[3.14 \times 10^{10} \right] (600 - 460)^{-3.444} \left[\text{Log}(35) \right]^{10.313 \left[\text{Log}(600 - 460) \right] - 35.447} = 2.5415 \text{ cp}$$

2) Calcule los coeficientes a y b para sustituirlos en la ecuación (3.80) y así obtener la viscosidad de un aceite saturado

$$a = 603 \left[(2.2 \times 10^{-7}) 603 - 7.4 \times 10^{-4} \right] = -0.3662$$

$$b = \frac{0.68}{10^{8.62 \times 10^{-3}(603)}} + \frac{0.25}{10^{1.1 \times 10^{-3}(603)}} + \frac{0.062}{10^{3.74 \times 10^{-3}(603)}} = 0.6579$$

$$\mu_{ob} = 10^{0.3662} (2.5415)^{0.6579} = 0.79489 \text{ cp}$$

3) Calcule la viscosidad de un aceite bajosaturado aplicando la ecuación (3.83)

$$\mu_o = 0.7949 + 0.001(4474.7 - 2744.7)(0.024(.7949)^{1.6} + 0.038(.7949)^{0.56}) = 0.8814 \text{ cp}$$

Tensión interfacial

La tensión interfacial, σ_{go} en dina/cm, se define como *la fuerza por unidad de longitud en la interfase entre dos fluidos inmiscibles*. La tensión interfacial entre un gas y un hidrocarburo líquido varía aproximadamente entre 35 dina/cm a bajas presiones y a altas densidades del aceite, y 0 dina/cm a la presión crítica cuando ocurre solubilidad completa. Esta propiedad es requerida para estimar fuerzas de presión capilar en

cálculos de ingeniería de yacimientos y es un parámetro utilizado en algunas correlaciones en cálculos de flujo multifásico en tuberías.

La siguiente correlación permite determinar la tensión interfacial gas-aceite.

Correlación de O. Baker y W. Swerdloff.

Esta correlación se presenta en forma gráfica, la cual permite determinar la tensión interfacial del aceite libre de gas a presión atmosférica, σ_{od}

Las siguientes expresiones representan la correlación gráfica:

$$\sigma_{68} = 39 - 0.2571(^{\circ}\text{API}) \quad (3.86)\text{a}$$

$$\sigma_{100} = 375 - 0.2571(^{\circ}\text{API}) \quad (3.86)\text{b}$$

donde σ_{68} , tensión interfacial a 68°F, dina/cm

σ_{100} , tensión interfacial a 100°F, dina/cm

Debido a que el efecto de la temperatura sobre σ_{od} es desconocido, la extrapolación más allá del rango de temperatura de 100°F a 68°F no es recomendable. Por lo tanto, se sugiere que si la temperatura es mayor a 100°F, se utilice el valor de 100°F. De igual manera, si la temperatura es menor a 68°F, debe utilizar el valor de 68°F. Para temperaturas intermedias, utilizar la siguiente interpolación lineal entre los valores obtenidos a 68 y 100°F;

$$\sigma_T = \sigma_{68} - \frac{(T - 68)(\sigma_{68} - \sigma_{100})}{32} \quad (3.87)$$

donde σ_T , es la tensión interfacial en el rango de 68°F < T < 100°F.

El efecto del gas que entra en solución cuando la presión aumenta sobre la mezcla gas-aceite, es reducir la tensión interfacial

La tensión interfacial del aceite libre del gas, σ_{od} , se corrige por efectos del gas disuelto mediante la siguiente ecuación.

$$F_c = 1.0 - 0.024p^{0.45} \quad (3.88)$$

donde p está en psia

Luego, la tensión interfacial gas-aceite a cualquier presión, está dada por:

$$\sigma_{g0} = F_c \sigma_T \quad (3.89)$$

La tensión interfacial gas-aceite es cero a la presión de miscibilidad, y para la mayoría de los sistemas esto ocurre a cualquier presión mayor de 5000 psia.

Referencias

- 1 Standing, M.B.: "Volumetric and Phase Behavior of Oil Field Hydrocarbon Systems", 9th ed. Dallas Society of Petroleum Engineers, 1981.
- 2 Katz, D.L.: "Handbook of Natural Gas Engineering", McGraHill Book Company New York , 1959.
- 3 Baker D. and Swerdloff, W.: "Calculations of Surface Tension Parachor Values", OGJ, December 5, 1955. Vol.43, pg.141.
4. Beggs, H.D. and Robinson, J.R.: "Estimating The Viscosity of Crude Oil Systems", JPT, September 1975, pg 1140-1141
5. Chew, J. and Cannally, Jr , C.A: "A Viscosity Correlation for Gas-Saturated Crude Oils". Trans. AIME, 1959, Vol.216, pg. 23-25.
6. Glaso, O.: "Generalized Pressure-Volumen-Temperature Correlations", JPT, May 1980, pg.785-795
7. Lasater, J.A: "Bubble-Point Pressure Correlation", Trans. AIME, 1958, Vol.213, pg 379-381.
- 8 Pedersen, K.S., Thomassen, P., and Fredenslund, A: "Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbon", Ind. Eng. Process Des. Dev , 1986, Vol.23, pg. 566-573.
9. Sutton, R.P and Farashad, F.F.: "Evaluation of Empirically Derived PVT Properties for Gulf of Mexico Crude Oils", Paper SPE 13172, Presented at the 59th Annual Technical Conference, Houston, Texas, 1984.
- 10 Trube, A S.: "Compressibility of Undersaturated Hydrocarbon Reservoir Fluids", Trans. AIME 1957, Vol.210, pg.341-344.
- 11 Vasquez, M. and Beggs, H.D: "Correlations for Fluid Physical Property Prediction", JPT, June 1980, pg.968-970.
- 12 Beal, C.: "The Viscosity of Air, Water, Natural Gas, Crude Oils and its Associated Gases at oil Field Temperatures and Pressures", Trans. AIME 1946, Vol 165, pg 94-112.
- 13 Tarek Ahmed: "Hydrocarbon Phase Behavior", Gulf Publishing Company 1989

CAPÍTULO 4

Equilibrio de fases gas-líquido

Tema	Pág.
Constante de equilibrio	142
Ley de Raoult y Dalton	143
Constante de equilibrio para soluciones reales	146
Método de presión de convergencia	148
Constantes de equilibrio para la fracción heptano plus	153
Flasheo	157
Aplicaciones de las constantes de equilibrio en la ingeniería petrolera	159
Determinación de la presión de rocío	160
Determinación de la presión de burbujeo	161
Referencia	164

4

Equilibrio de las fases gas-líquido

El área delimitada por la curva de puntos de burbujeo y la curva de puntos de rocío sobre un diagrama de presión-Temperatura de un sistema multicomponente, define las condiciones en las cuales gas y líquido coexisten en equilibrio, conocida ésta región con el nombre de *envolvente de fases*. Dentro de esta región para diferentes puntos la cantidad y composición del gas y líquido varía. El propósito de este capítulo es presentar métodos para calcular la composición y cantidad de gas y líquido en equilibrio a una presión y temperatura específica. Estos métodos son muy útiles para la ingeniería de yacimientos y para los ingenieros encargados de la producción.

Constante de equilibrio

La distribución de un componente en un sistema que se encuentre entre gas y líquido, es expresada por la *constante de equilibrio*, **K**. La constante de equilibrio es definida como el cociente de la fracción mol del componente en la fase de gas, **y**, y la fracción mol del componente en la fase de líquido, **x**, matemáticamente se expresa de la siguiente forma;

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (4.1)$$

donde K_i , constante de equilibrio del componente i

y_i , fracción mol del componente i en la fase de gas

x_i , fracción mol del componente i en la fase líquida

Las constantes de equilibrio de los varios componentes del petróleo son función de la presión, temperatura y la composición del sistema. A presiones bajas, los efectos de la composición son pequeños, pero a presiones mayores a 1000 psia, la composición del sistema tiene efectos considerables sobre las constantes de equilibrio. La palabra "constante"¹ es un término inapropiado, pero es muy utilizado dentro de la industria petrolera. Muskat, propuso el término de "cocientes de equilibrio", lo que indica que este cociente no sólo es función de la presión y temperatura.

Ley de Raoult y Dalton

Raoult y Dalton introducen conceptos simples que permiten predecir las constantes de equilibrio, en soluciones ideales y a presiones por debajo de los 100 psia.

Ley de Raoult, esta ley dice que la presión parcial, p_i , de un componente en un sistema multicomponente, es igual al producto de su fracción mol en la fase líquida y la presión de vapor del componente, p_{vi} , esto es,

$$p_i = x_i p_{vi} \quad (4.2)$$

Ley de Dalton, esta ley dice que la presión parcial de un componente es igual al producto de su fracción mol en la fase de gas y la presión total del sistema, p , esto es;

$$p_i = y_i p \quad (4.3)$$

En equilibrio y conforme a las leyes anteriores, la presión parcial que ejerce un componente en la fase de gas debe ser igual a la presión parcial que ejerce ese mismo componente pero en la fase líquida. Por lo tanto, combinando (4.2) y (4.3), se tiene;

$$x_i p_{vi} = y_i p$$

Rearreglando esta relación e introduciendo el concepto de constante de equilibrio, se obtiene,

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{p_{vi}}{p} = K_i \quad (4.4)$$

La ecuación (4.4) muestra que para una solución ideal y sin tomar en cuenta la composición de la mezcla de hidrocarburos, la constante de equilibrio es sólo función de la presión y temperatura del sistema.

Para determinar los valores de y_i y x_i , la ecuación (4.4) debe ser combinada con otra ecuación que relacione esas dos cantidades (y_i , x_i), y esto se logra si la ecuación se desarrolla considerando un balance de materia. Por lo tanto, es oportuno introducir y definir ciertos términos de utilidad.

Ya que n representa el número total de moles en la mezcla,

n_L representa el número total de moles en la fase líquida,

n_g representa el número total de moles en la fase de gas;

y

z_i representa la fracción mol del componente i en el total de la mezcla incluyendo ambas fases (gas y líquido),

x_i representa la fracción mol del componente i en la fase de líquido,

y_i representa la fracción mol del componente i en la fase de gas,

Por definición

$$n = n_L + n_g \quad (4.5)$$

La ecuación (4.5) indica que el número total de moles en la mezcla es igual al número total de moles en la fase líquida más el número total de moles en la fase de gas.

Aplicando balance de materia al componente i , resulta;

$$z_i n = x_i n_L + y_i n_g \quad (4.6)$$

donde

$z_i n$ representa el número de moles del componente, i , en el total de la mezcla,

$x_i n_L$ representa el número de moles del componente, i , en el líquido, y

$y_i n_g$ representa el número de moles del componente, i , en el gas.

Aplicando la definición de fracción mol, se puede escribir

$$\sum_i z_i = 1 \quad (4.7a)$$

$$\sum_i x_i = 1 \quad (4.7b)$$

$$\sum_i y_i = 1 \quad (4.7c)$$

Es conveniente representar los cálculos del equilibrio de fases bajo la base de que la mezcla de hidrocarburos es de un mol, esto es, $n=1$. Asumiendo lo anterior, las ecuaciones (4.5) y (4.6) se reducen a;

$$n_L + n_g = 1 \quad (4.8)$$

$$x_i n_L + y_i n_g = z_i \quad (4.9)$$

Combinando las ecuaciones (4.4) y (4.9) para eliminar el término de y_i de la ecuación (4.9), se tiene

$$x_i n_L + (x_i K_i) n_g = z_i$$

Resolviendo para los puntos x_i

$$x_i = \frac{z_i}{n_L + n_g K_i} \quad (4.10)$$

La ecuación (4.9) también puede resolverse para y_i , eliminando x_i , teniendo como resultado;

$$y_i = \frac{z_i K_i}{n_L + n_g K_i} \quad (4.11)$$

Combinando la ecuación (4.10) con la ecuación (4.7b) y la ecuación (4.11) con la ecuación (4.7c), resulta,

$$\sum_i x_i = \sum_i \frac{z_i}{n_L + n_g K_i} = 1 \quad (4.12)$$

$$\sum_i y_i = \sum_i \frac{z_i K_i}{n_L + n_g K_i} = 1 \quad (4.13)$$

Puesto que

$$\sum_i y_i - \sum_i x_i = 0$$

Por lo tanto

$$\sum_i \frac{z_i K_i}{n_L + n_g K_i} - \sum_i \frac{z_i}{n_L + n_g K_i} = 0$$

o

$$\sum_i \frac{z_i (K_i - 1)}{n_L + n_g K_i} = 0$$

Reemplazando n_L con $(1 - n_g)$, se tiene

$$f(n_g) = \sum_i \frac{z_i (K_i - 1)}{n_g (K_i - 1) + 1} = 0 \quad (4.14)$$

Constante de equilibrio para soluciones reales

La constante de equilibrio indica la distribución de un componente entre la fase líquida y gaseosa y es calculada mediante la ecuación (4.4), en términos de la presión de vapor y la presión del sistema, se debe tener en cuenta que las constantes de equilibrio que se obtengan de esta ecuación no son adecuadas, ya que para la obtención de la ecuación (4.4) se hicieron las siguientes suposiciones:

- En la fase de gas, el gas es ideal y se describe mediante la ley de Dalton.
- En la fase líquida, la solución es ideal y se describe mediante la ley de Raoult.

Las suposiciones anteriores hacen que la solución no sea real y los resultados sean incorrectos a presiones altas

Para una solución real, las constantes de equilibrio no son solo función de la presión y temperatura, sino también función de la composición de la mezcla de hidrocarburos. Matemáticamente, lo anterior se puede expresar de la siguiente forma:

$$K_i = K(p, T, z_i)$$

Numerosas correlaciones han sido propuestas para el cálculo de las constantes de equilibrio. Algunas de éstas son presentadas a continuación.

En 1986, Wilson propone una expresión termodinámica para estimar los valores de K_i . La expresión propuesta es la siguiente,

$$K_i = \frac{P^{ci}}{p} \text{EXP} \left[5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T^{ci}}{T} \right) \right] \quad (4.15)$$

donde ω_i , factor acéntrico del componente i

Esta correlación presenta buenos resultados cuando se trabaja a presiones bajas

En 1979, Standing derivó un conjunto de ecuaciones que se ajustaban a los datos obtenidos por Katz y Hachmuth (1937) a presiones menores a 1000 psia y temperaturas por debajo de 200°F.

Ver apéndice A

La correlación se basa en las observaciones de Hoffmann (1953), Brinkman y Sicking (1960), Kehn (1964), Dykstra y Muller (1965) que grafican $\log(K,p)$ contra F_i . F_i es el factor de caracterización del componente y se define mediante la siguiente expresión:

$$F_i = b_i \left[\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T} \right] \quad (4.16)$$

con

$$b_i = \frac{\text{Log} \left(\frac{P_{ci}}{14.7} \right)}{\left[\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T_{ci}} \right]} \quad (4.17)$$

donde

F_i , factor de caracterización del componente i

T_{bi} , punto de ebullición normal del componente i , °R

La ecuación de la línea recta está dada por:

$$\text{Log}(K,p) = a + cF_i \quad (4.18)$$

o bien

$$K_i = \frac{1}{p} 10^{a+cF_i} \quad (4.19)$$

donde los coeficientes a y c son la intersección y pendiente, respectivamente

Para un total de 6 isobaras graficadas de $\text{Log}(K,p)$ contra F_i , para 18 conjuntos de valores de constantes de equilibrio, Standing correlacionó los coeficientes a y c con la presión, obteniendo

$$a = 1.2 + 0.00045p + (15 \times 10^{-8}) p^2 \quad (4.20)$$

$$c = 0.89 - 0.00017p - (3.5 \times 10^{-8}) p^2 \quad (4.21)$$

Standing hace notar que la predicción de las constantes de equilibrio de N_2 , CO_2 , H_2S y C_1 hasta C_6 , puede mejorar si en la correlación se incluyen los parámetros b_i y T_{bi} , propuestos por el autor;

Componente	b_i	$T_{b,i}^{\circ}R$
N ₂	470	109
CO ₂	652	194
H ₂ S	1136	331
C ₁	300	94
C ₂	1145	303
C ₃	1799	416
i-C ₄	2037	471
n-C ₄	2153	491
i-C ₅	2368	542
n-C ₅	2480	557
C ₆	2738	610

*Agrupamiento del Hexano

Katz y Hachmuth (1937) proponen una regla para la predicción de la constante de equilibrio cuando se manejan fracciones agrupadas o pesadas en cálculos flash, la regla consiste en tomar un 15% más del valor obtenido de la constante de equilibrio para C₇.

Adicionalmente, *Standing* propone un método para la determinación del valor de "K" para las fracciones pesadas. Los siguientes pasos son propuestos para el cálculo de los parámetros b y T_b de la fracción heptano plus

1) Determine mediante la siguiente expresión el número de átomos de carbono "n":

$$n = 7.30 + 0.00075(T - 460) + 0.0016p \quad (4.22)$$

2) Calcule b y T_b mediante las siguientes expresiones:

$$b = 1013 + 324n - 4.256n^2 \quad (4.23)$$

$$T_b = 301 + 59.85n - 0.971n^2 \quad (4.24)$$

Utilizando la ecuación (4.16) y los valores de b y T_b se puede calcular el valor de F_i para C₇₊.

Método de presión de convergencia

Experimentalmente se gráfica la presión contra las constantes de equilibrio en escala log-log. La figura 4.1 muestra las constantes de equilibrio de mezclas típicas del petróleo a varias temperaturas.

La forma de las curvas de la figura es característica de las mezclas multi-componentes. A presiones bajas, la pendiente de cada curva es aproximadamente

-1.0 Una pendiente de -1.0 para una constante de equilibrio ideal se predice mediante la ecuación (4.4). A presiones cercanas a la presión de vapor del componente, y a temperatura de las gráficas cada curva atraviesa el valor de la unidad.

A presiones altas, se deja ver que las soluciones no se comportan como ideales. Las curvas de cada componente se apartan de la pendiente de -1.0. Las curvas tienden a convergir hacia la constante de equilibrio de 1.0. Para diferentes mezclas se exhiben diferentes presiones de convergencia.

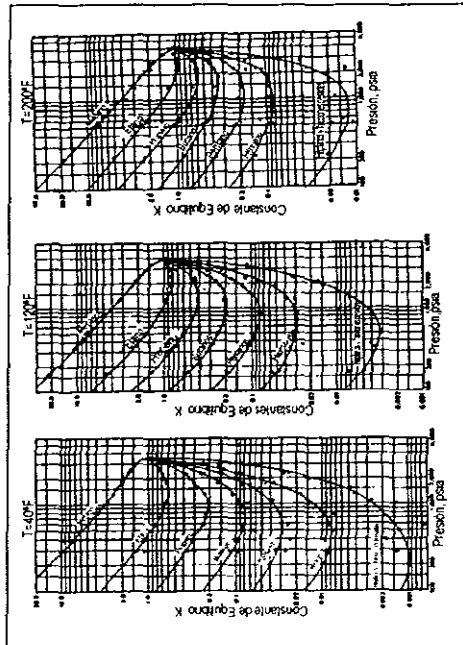


Fig. 4.1 Constantes de equilibrio para gases retrógrados a varias temperaturas y presiones

El valor de la presión para el cual las constantes de equilibrio convergen a uno se conoce como **presión de convergencia**. Si una mezcla se encuentra en su temperatura crítica, las curvas realmente convergen a uno en su presión crítica.

The Natural Gas Processors Suppliers Association (NGPSA), correlacionaron una considerable cantidad de constantes de equilibrio como función de la temperatura, presión, componente, y presión de convergencia. Específicamente se tienen gráficas para presiones de convergencia de 800, 1000, 1500, 2000, 3000, 5000, y 10 000 psia.

El problema que se presenta al utilizar las gráficas de la NGPSA, es que la presión de convergencia debe ser conocida con el fin de seleccionar la gráfica apropiada. A continuación se discuten algunos métodos para determinar la presión de convergencia.

En 1953 Hadden desarrolló un proceso iterativo para calcular la presión de convergencia. El procedimiento es basado en el concepto de pseudo o equivalente binario, utilizando la carta de presión de convergencia que se muestra en la figura 4.2. El método se resume con los siguientes pasos.

- 1 Estime un valor de la presión de convergencia.
2. Seleccione las gráficas apropiadas conforme a la presión de convergencia y lea las constantes de equilibrio para cada componente presente en la mezcla.
- 3 Lleve a cabo el procedimiento de cálculo flash utilizando los valores de "k," y la composición de la mezcla.
4. Identifique el componente hidrocarburo más ligero (generalmente el metano).
5. Convertir, la fracción mol de la fase líquida, (x_i), en fracción peso.
6. Excluir el componente más ligero identificado en el paso 4, y normalizar la fracción peso de los componentes restantes
- 7 Con la fracción peso normalizada calcule la presión y temperatura crítica de los componentes agrupados, haga uso de las siguientes expresiones;

$$T_c = \sum_{i=2} w_i T_{ci}$$

$$P_c = \sum_{i=2} w_i P_{ci}$$

donde w_i es la fracción peso normalizada del componente i .

8. Utilice la figura 4.2, trace un punto crítico de localización con ayuda las propiedades calculadas en el paso 7, una este punto con el componente más ligero, siga la tendencia de las líneas de la carta.
9. Ahora lea el nuevo valor de la presión de convergencia.
- 10 Si el valor leído difiere del valor estimado, repita los pasos del 2 al 9

En 1977, **Standing** sugiere que la presión de convergencia puede ser aproximada correlacionando linealmente el peso molecular de la fracción heptano plus. **Whitson y Torp** en 1981 expresan esa relación con la siguiente ecuación:

$$p_k = 60(MW_{c,i}) - 4200 \quad (4.25)$$

Whitson y Torp en 1981 reformulan la correlación de Wilson para obtener mejor exactitud en los resultados, a altas presiones. La ecuación de Wilson es modificada incorporando la presión de convergencia a la correlación, obteniendo la siguiente expresión

$$K_i = \left[\frac{p_{ci}}{p_k} \right]^A \left[\frac{p_{ci}}{p} \right] \text{EXP} \left[5.37 A (1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \quad (4.26)$$

$$\text{donde } A = 1 - \left[\frac{p - 14.7}{p_k - 14.7} \right]^{0.6}$$

donde p , presión del sistema, psia

p_k , presión de convergencia, psia

T , temperatura del sistema, °R

ω_i , factor acéntrico del componente i

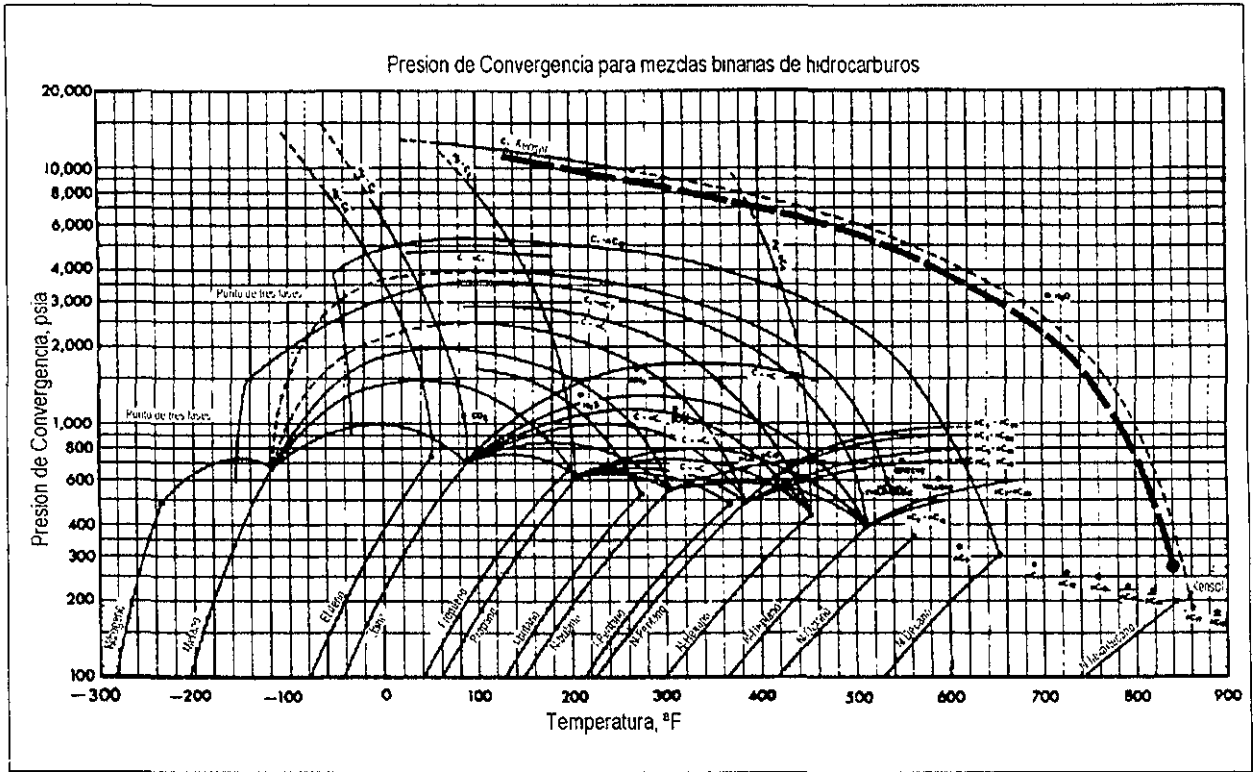


Fig.4.2 Presión de convergencia de los hidrocarburos

Constantes de equilibrio para la fracción heptano plus

Las constantes de equilibrio para las fracciones pesadas o heptano plus, normalmente se obtienen de forma diferente a las constantes de equilibrio correspondientes a otros componentes.

Varias técnicas han sido propuestas para la determinación del valor de "K" del heptano plus. Algunas de esas técnicas se presentan a continuación:

Winn en 1954 propone la siguiente expresión para determinar las constantes de equilibrio de las fracciones pesadas con un punto de ebullición superior a 210°F.

$$K_{C_7} = \frac{K_{C_7}}{\left(K_{C_2} K_{C_7}\right)^b} \quad (4.27)$$

donde K_{C_7} , valor de la constante de equilibrio para el heptano plus.

K_{C_7} , valor de la constante de equilibrio para el heptano a presión y temperatura del sistema.

K_{C_2} , valor de la constante de equilibrio para el etano a presión y temperatura del sistema

b, exponente de volatilidad, y es igual a:

$$b = a_1 + a_2(T_b - 460) + a_3(T_b - 460)^2 + a_4(T_b - 460)^3 + \frac{a_5}{(T_b - 460)} \quad (4.28)$$

donde T_b , punto de ebullición, °R

a_1 - a_5 , coeficientes con los siguientes valores:

$$a_1 = 1.6744337 \quad a_2 = -3.4563079 \times 10^{-3} \quad a_3 = 6.1764103 \times 10^{-6}$$

$$a_4 = 2.4406839 \times 10^{-9} \quad a_5 = -2.9289623 \times 10^2$$

Katz en 1957 sugiere que la constante de equilibrio para el heptano plus puede ser aproximada a 0.15 veces la constante de equilibrio del heptano, y que ésta presenta una buena aproximación. Lo anterior se expresa de la siguiente forma:

$$K_{C_7} = 0.15(K_{C_7}) \quad (4.29)$$

Ejemplos de aplicación

4.1 Una mezcla de hidrocarburos con la siguiente composición es flasheada a 1000 psia y 150°F

Componente	z_i	Componente	z_i
CO ₂	0.009	i-C ₄	0.023
N ₂	0.003	n-C ₄	0.023
C ₁	0.535	i-C ₅	0.015
C ₂	0.115	n-C ₅	0.015
C ₃	0.088	C ₆	0.015
		C ₇₊	0.159

Si el peso molecular y la gravedad específica de C₇₊ es de 198.71 y 0.8527, respectivamente, calcule las constantes de equilibrio utilizando:

- Correlación de Wilson
- Correlación de Standing

a) Solución mediante la correlación de Wilson

1. Calcule el factor acéntrico^{*}, la presión y temperatura crítica^{**} de C₇₊.

$$T_c = 1294.1 \quad p_c = 263.67 \text{ psia} \quad \omega = 0.5346$$

2. Aplicar la ecuación (4.15) para obtener el valor de K_i

Componente	p_c , psia	T_c , °R	ω	K_i
CO ₂	1071	547.9	0.2667	2.1405
N ₂	493.1	227.49	0.0372	16.2089
C ₁	666.4	343.33	0.0104	7.1429
C ₂	706.5	549.92	0.0979	1.2626
C ₃	616.0	666.06	0.1522	0.3488
i-C ₄	527.9	734.46	0.1852	0.1440
n-C ₄	550.6	765.62	0.1995	0.1064
i-C ₅	490.4	829.1	0.2280	0.0459
n-C ₅	488.6	845.8	0.2514	0.0363
C ₆	436.9	913.6	0.2994	0.01355
C ₇₊	264.19	1294.1	0.5296	2.6382×10^{-5}

*Ver apéndice A

**Ver capítulo 2

b) Solución mediante la correlación de Standing

- 1 Calcule los coeficientes a y c mediante las ecuaciones (4.20) y (4.21), obteniendo
 $a = 1.8$
 $c = 0.685$
- 2 Calcule el número de átomos de carbono n mediante la ecuación (4.22), obteniendo
 $n = 10.025$
- 3 Determine el parámetro b y el punto de ebullición T_b , para el componente hidrocarburo C_{7+} , mediante las ecuaciones (4.23) y (4.24)
 $b = 3833.369$
 $T_b = 803.41^\circ R$
- 4 Aplicando la ecuación (4.19), se obtiene

Componente	b_i	T_{bi}	F_i Ecuación (4.16)	K_i Ecuación (4.19)
CO ₂	652	194	2.292	2.344
N ₂	470	109	3.541	16.810
C ₁	300	94	2.700	4.462
C ₂	1145	303	1.902	1.267
C ₃	1799	416	1.375	0.552
i-C ₄	2037	471	0.985	0.298
n-C ₄	2153	491	0.855	0.243
i-C ₅	2368	542	0.487	0.136
n-C ₅	2480	557	0.387	0.116
C ₆	2738	610	0	0.063
C ₇₊	3833.369	803.41	-1.513	0.0058

4.2. La composición de gas y líquido de un aceite negro a 1300 psia y 160°F calculada con la ecuación (4.12), se da a continuación. Las constantes de equilibrio fueron calculadas a una presión de convergencia de 5000 psia. ¿Qué valor de presión de convergencia debería ser utilizado para esa mezcla a 160°F?

Componente	x_i	y_i
C ₁	0.2752	0.8705
C ₂	0.0730	0.0806
C ₃	0.0390	0.0217
i-C ₄	0.0151	0.0052
n-C ₄	0.0442	0.0122
i-C ₅	0.0178	0.0029
n-C ₅	0.0247	0.0033
C ₆	0.0259	0.0018
C ₇₊	0.4851	0.0018
	1.0000	1.0000

Solución

1. La composición del líquido debe ser expresada en fracción peso

Componente	x_i	MW _i	$x_i MW_i$	$x_i MW_i / \sum x_i MW_i$
C ₁	0.2752	16.43	4.415	0.0350
C ₂	0.0730	30.070	2.195	0.0174
C ₃	0.0390	44.097	1.720	0.0136
i-C ₄	0.0151	58.123	0.878	0.0069
n-C ₄	0.0442	58.123	2.569	0.0204
i-C ₅	0.0178	72.150	1.284	0.0102
n-C ₅	0.0247	72.150	1.782	0.0141
C ₆	0.0259	86.117	2.230	0.0177
C ₇₊	0.4851	225	109.148	0.8647
	1.0000		$\sum x_i MW_i = 126.221$	1.0000

2. Excluya el componente más ligero y normalice la fracción peso de los componentes restantes.

Componente	w_i	T_{ci}	$w_i T_{ci}$	p_{ci}	$w_i p_{ci}$
C ₂	0.0180	549.50	9.9	706.5	12.7
C ₃	0.0141	666.64	9.4	616.0	8.7
i-C ₄	0.0072	734.46	5.3	527.9	3.8
n-C ₄	0.0211	765.62	16.1	550.6	11.6
i-C ₅	0.0106	829.18	8.7	490.6	5.2
n-C ₅	0.0146	845.80	12.4	488.6	7.1
C ₆	0.0183	913.60	16.7	436.9	8.0
C ₇₊	0.8961	1344*	1204.5	230*	206.1
			$\Sigma = 1283$		$\Sigma = 263.2$

*Ecuación 2.78.

$$T_c = 1283 \text{ }^\circ\text{R}$$

$$p_c = 2632 \text{ psia}$$

3. Con los valores obtenidos de presión y temperatura promedio críticas utilice el gráfico de la figura 4.2 e interpole este valor con el del metano y por último lea el valor para p_K (presión de convergencia), donde $p_K = 10,000$ psia. Así que una presión de convergencia de 10,000 psia debería ser utilizada para la mezcla anterior. Obtenga nuevos valores de K_i con esta presión de convergencia y realice nuevamente una separación flash.

Flasheo

El cálculo flash es parte integral de los cálculos que se realizan en la ingeniería de yacimientos y de producción. Ya que es importante conocer la cantidad (en moles) de gas y líquido que se tiene ya sea en el yacimiento o en una celda a cierta presión y temperatura. Dichos cálculos permiten determinar la composición de las fases existentes en la mezcla de hidrocarburos.

El procedimiento para llevar a cabo el cálculo flash se resume en los siguientes pasos,

1. Calcular n_g

La ecuación (4.14) se puede resolver para n_g , aplicando el método iterativo de Newton Raphson. Para aplicar este método aplique lo siguiente:

- Asuma un valor de n_g . Si lo desea aplique la siguiente expresión para obtener el valor supuesto de n_g

$$n_g = \frac{A}{A - B}$$

donde $A = \sum_i [z_i (K_i - 1)]$

$$B = \sum_i \left[\frac{z_i (K_i - 1)}{K_i} \right]$$

- Evalúe la función $f(n_g)$, que está dada por la ecuación (4.14) utilice el valor supuesto de n_g

- Si el valor de $f(n_g)$ es menor o igual que la tolerancia (Tolerancia de 10^{-15}), entonces asuma que el valor de n_g es el valor correcto.
- Si el valor de $f(n_g)$ es mayor que la tolerancia o no cumple con ésta, entonces debe calcular un nuevo valor para n_g mediante la siguiente expresión;

$$(n_g)_n = n_g - \frac{f(n_g)}{f'(n_g)}$$

donde $(n_g)_n$ es el nuevo valor de n_g

$f'(n_g)$, primera derivada de $f(n_g)$ con respecto a n_g , dada por

$$f'(n_g) = - \sum_i \left[\frac{z_i (K_i - 1)^2}{(n_g (K_i - 1) + 1)^2} \right]$$

- El procedimiento descrito se repite hasta que el valor $f(n_g)$ cumpla con la tolerancia y se encuentre el valor correcto de n_g .
2. Calcular n_L
Calcule el número de moles de la fase líquida mediante la ecuación (4.8)
 3. Calcular la fracción mol de la fase líquida x_i , aplicando la ecuación (4.10)
 4. Calcular la fracción mol de la fase de gas y_i , aplicando la ecuación (4.11)

Ejemplo de aplicación

4.3. Una mezcla de hidrocarburos con la siguiente composición es flasheada en un separador a 50 psia y 100°F.

Componente	z_i
C ₃	0.20
i-C ₄	0.10
n-C ₄	0.10
i-C ₅	0.20
n-C ₅	0.20
C ₆	0.20

Asuma un comportamiento ideal, y realice el cálculo flash

Solución:

1. Determine la presión de vapor con ayuda de la carta de Cox (ver capítulo 1) y calcule las constantes de equilibrio con la ecuación (4 4)

Componente	z_i	p_w a 100°F	K_i
C ₃	0.20	190	3.80
i-C ₄	0.10	72.2	1 444
n-C ₄	0 10	51.6	1 032
i-C ₅	0.20	20.44	0.4088
n-C ₅	0.20	15.57	0 3114
C ₆	0.20	4.956	0 09912

2. Utilice el método iterativo de Newton Raphson para resolver la ecuación (4 14), y así obtener n_g

Iteración	n_g	$f(n_g)$
0	0.08196579	0.03073
1	0.1079687	0 0008894
2	0.1086363	7.60×10^{-7}
3	0 1086368	1.49×10^{-8}
4	0.1086368	0 0

3. Calculando n_L

$$n_L = 1 - 0.1086368 = 0.8913632$$

4. Por último calcular x_i y y_i

Componente	x_i (ecuación 4 10)	y_i (ecuación 4 11)
C ₃	0.1534	0.5827
i-C ₄	0.0954	0 1378
n-C ₄	0.0997	0.1028
i-C ₅	0.2137	0.0874
n-C ₅	0 2162	0 0673
C ₆	0 2216	0 0220

Aplicación de las constantes de equilibrio en la ingeniería petrolera

Después de realizar una inmensa cantidad de estudios se ha determinado que las constantes de equilibrio son de gran importancia para ayudar a resolver problemas de la ingeniería petrolera. Algunas de las aplicaciones de éstas son mostradas a continuación

Determinación de la presión de rocío

La presión de rocío, p_r , se define como la presión a la cual una cantidad infinitesimal de líquido se encuentra en equilibrio con una gran cantidad de gas. Considerando una libra-mol de la mezcla de hidrocarburo, se tiene:

$$n_L = 0$$

$$n_g = 1$$

Bajo esas condiciones, la composición de la fase de gas, y_i , es igual a z_i .

Aplicando esas condiciones a la ecuación (4.12), se tiene:

$$\sum_i \frac{z_i}{K_i} = 1 \quad (4.30)$$

donde z_i es la composición total del sistema bajo esas consideraciones.

La solución de la ecuación (4.30), para determinar la presión de rocío, requiere de un proceso de ensayo y error. El proceso se resume con los siguientes pasos.

1. Asuma un valor para p_r . Un valor inicial para p_r , se puede obtener mediante la combinación de la ecuación (4.15) y la ecuación (4.30), resultando:

$$\sum_i \left[\frac{z_i}{\frac{p_r}{p_c} \text{EXP} \left[5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right]} \right] = 1$$

resolviendo para p_r , se obtiene:

$$\text{valor inicial } p_r = \frac{1}{\sum_i \left[z_i \cdot \left[\frac{p_c}{p_r} \text{EXP} \left[5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \right] \right]} \quad (4.31)$$

2. Utilice la presión de rocío que se obtiene de la ecuación (4.31) o asuma un valor para ésta, y calcule las constantes de equilibrio para cada componente, K_i .
3. Realice la sumatoria dada por la ecuación (4.30)
4. Si el resultado de la sumatoria es menor a uno debe repetir los pasos 2 y 3 y suponer un valor mayor para p_r , por el contrario, si la sumatoria es mayor a uno debe suponer un valor menor para p_r . El valor correcto de p_r se obtiene cuando la sumatoria es igual a uno

Determinación de la presión de burbujeo

Una mezcla de hidrocarburos en su punto de burbujeo es esencialmente líquido, excepto por un cantidad infinitesimal de gas. Considerando una libra-mol de la mezcla de hidrocarburo, se tiene,

$$n_L = 1$$

$$n_g = 0$$

Obviamente, bajo las anteriores suposiciones, $x_i = z_i$. Aplicando las consideraciones anteriores la ecuación (4.13) se reduce a;

$$\sum_i (z_i K_i) = 1 \quad (4.32)$$

La solución de la ecuación (4.32), para determinar la presión de burbujeo, requiere de un proceso de ensayo y error. Asuma un valor de p_b y determine las constantes de equilibrio para cada componente, realice la sumatoria dada por la ecuación (4.32), si el resultado de la sumatoria es menor a uno, debe suponer un valor mayor para p_b ; por el contrario si la sumatoria es mayor a uno, debe suponer un valor menor para p_b . El valor correcto de p_b se obtiene cuando la sumatoria es igual a uno.

La ecuación de Wilson puede ser utilizada para obtener un valor inicial más adecuado para comenzar el proceso iterativo

$$\sum_i \left[z_i \frac{p_{oi}}{p_b} \text{EXP} \left[5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{oi}}{T} \right) \right] \right] = 1$$

o bien;

$$p_b = \sum_i \left[z_i p_{oi} \text{EXP} \left[5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{oi}}{T} \right) \right] \right] \quad (4.33)$$

Ejemplo de aplicación

4.4. Un yacimiento de aceite a 200°F, presenta la composición que a continuación se muestra. Calcule la presión de burbujeo del aceite.

Componente	z_i
C ₁	0.42
C ₂	0.05
C ₃	0.05
i-C ₄	0.03
n-C ₄	0.02
i-C ₅	0.01
n-C ₅	0.01
C ₆	0.01
C ₇₊	0.40

* $MW_{C7+}=216.0$, $\gamma_{C7+}=0.8605$, $T_b=977^\circ R$

Solución:

- 1 Calcule las propiedades críticas de la fracción heptano plus (C₇₊), aplicando la correlación de Riazi y Daudert (ver capítulo 2) y el factor acéntrico mediante la correlación de Edmister (ver apéndice A)

$$p_c = 242.341$$

$$T_c = 1330.193$$

$$\omega = 0.4429, \text{ con } T_b = 977^\circ R$$

- 2 Estime la presión de burbujeo mediante la ecuación (4.33), $p_b = 3914.75$ psia
- 3 Calcule la presión de convergencia utilizando la correlación de Standing (ecuación (4.25)) $p_K = 60(216) - 4200 = 8760$ psia
- 4 Aplique la correlación de Whitson y Torp (ecuación (5.26)) para calcular las constantes de equilibrio

Comp	z_i	p_c	T_c	ω_i	K_{1a}	$z_i K_i$	$K_{1a, pb=4000}$	$z_i K_i$
					$pb=3914.75$			
C ₁	0.42	666.4	343.33	0.0104	2.2612	0.9497	2.2125	0.9292
C ₂	0.05	706.5	549.92	0.0979	1.2414	0.0620	1.2300	0.0615
C ₃	0.05	616.0	666.06	0.1522	0.7899	0.0394	0.7901	0.0395
i-C ₄	0.03	527.9	743.46	0.1852	0.5586	0.0167	0.5628	0.0168
n-C ₄	0.02	550.6	765.62	0.1995	0.5205	0.0104	0.5252	0.0105
i-C ₅	0.01	490.4	829.10	0.2280	0.3866	3.866E-3	0.3925	3.925E-3
n-C ₅	0.01	488.6	845.80	0.2514	0.3572	3.572E-3	0.3633	3.633E-3
C ₆	0.01	436.9	913.60	0.2994	0.2527	2.527E-3	0.2588	2.588E-3
C ₇₊	0.40	242.34	1330.19	0.4429	0.0275	0.011	0.0295	0.0118
					$\Sigma=1.0991$			$\Sigma=1.0795$

Comp.	K_{1a} pb=4350	$z_i K_i$	K_{1a} pb=4400	$z_i K_i$
C ₁	2.0327	0.8537	2.0095	0.8439
C ₂	1.1886	0.0594	1.1833	0.0592
C ₃	0.7931	0.0396	0.7938	0.0396
i-C ₄	0.5816	0.0174	0.5845	0.0175
n-C ₄	0.5460	0.0109	0.5492	0.0109
i-C ₅	0.4184	4.184E-3	0.4223	4.223E-3
n-C ₅	0.3898	3.898E-3	0.3938	3.938E-3
C ₆	0.2860	2.860E-3	0.2901	2.901E-3
C ₇₊	0.0393	0.0157	0.0409	0.01636
		$\Sigma=1.0078$		$\Sigma=0.9987$

Por lo tanto la presión de burbujeo se encuentra a 4350 psia

Referencias

- 1 Standing, M. B. : "Volumetric and Phase Behavior of Oil Field Hydrocarbon Systems, 9th, Edition Dallas, Texas, Society of Petroleum Engineers, 1981.
2. Dykstra, H. and Mueller, T.D. . "Calculation of Phase Composition and Properties for Lean-or-Enriched-Gas Drive", SPEJ, Sept. 1965, pg.239-246.
- 3 Hadden, J T : "Convergence Pressure in Hydrocarbon Vapor-Liquid", Chem. Eng Progr Symposium Ser, 1953, Vol.49, No. 7, pg.53.
- 4 Katz, D L and Hachmuth, K H. . "Vaporization Equilibrium Constants in Crude Oil-Natural Gas System", Ind. Eng. Chem., 1937. Vol. 29, pg.1072.
- 5 Katz, D., et al : "Handbook of Natural Gas Engineering", Mc.Graw Hill, Book Company, New York, 1959.
- 6 Ahmed Tarek : "Hydrocarbon Phase Behavior", Gulf Publishing Company, 1989. Capítulo 4.
- 7 Whitson, C. H. and Torp, S.B. : "Evaluating Constant Volume Depletion Data", Paper, SPE 10067, presented at the SPE 56th. Annual Fall Technical Conference, San Antonio, Oct 5-7, 1981.
- 8 Wilson, G. : "A Modified Redlich-Kwong EOS. Application to General Physical Data Calculations", Paper 15c, presented at the Annual AIChE National Meeting held in Cleveland, Ohio, May 4-7, 1968.
- 9 William D McCain Jr. : "The properties of Petroleum Fluids", PenWell Publishing Company, 1990, Capítulo 12

CAPÍTULO 5

Ecuaciones de estado

Tema	Pág.
Ecuación de estado de Van der Waals.	166
Ecuación de estado de Redlich y Kwong	171
Ecuación de estado de Redlic y Kwong modificada.	173
Modificaciones a la ecuación de estado de Soave-Redlic-Kwong	177
Ecuación de estado de Peng y Robinson	179
Modificaciones a la ecuación de estado de Peng-Robinson	180
Aplicaciones de las ecuaciones de estado en la ingeniería petrolera	184
Determinación de las constantes de equilibrio	184
Determinación de la presión de rocío	185
Determinación de la presión de burbujeo	187
Referencias	195

5

Ecuaciones de estado

Todos los fluidos siguen ciertas leyes físicas que definen el estado bajo el cual se encuentran estos fluidos, dadas las condiciones físicas. Esas leyes son representadas matemáticamente mediante ecuaciones conocidas como ecuaciones de estado. Las ecuaciones de estado son expresiones analíticas que relacionan presión, volumen y temperatura. Una adecuada descripción de la relación PVT para los fluidos hidrocarburos es esencial en la determinación del comportamiento de fases y volumétrico de los yacimientos de petróleo, así mismo facilita la predicción de la interpretación de separación superficial de los hidrocarburos.

La más conocida y simple ecuación de estado, es la ecuación de los gases ideales, que se expresa de la siguiente forma,

$$p = \frac{RT}{V} \quad (5.1)$$

donde V, es el volumen de gas en pies³ por mol de gas.

La relación PVT anterior presenta grandes limitaciones, debido a las suposiciones que se hicieron para obtener esta ecuación. A lo largo del tiempo, numerosas ecuaciones de estado han sido desarrolladas con el fin de obtener un adecuado comportamiento de los fluidos reales en rangos de presión y temperatura mayores.

Como se mencionó anteriormente, hay un sin número de ecuaciones de estado, es más, se podría hacer un libro al respecto, pero el objetivo principal de este capítulo es realizar un resumen de éstas, y presentar sólo las más importantes, por ser las más utilizadas dentro de la industria petrolera.

Ecuación de estado de Van der Waals

Para el desarrollo de la ecuación de estado de los gases ideales (ecuación 5.1), se hacen dos suposiciones.

- 1 El volumen de las moléculas del gas es insignificante comparado con el volumen y la distancia entre las moléculas del contenedor.
- 2 No hay fuerzas de atracción o repulsión entre las moléculas o paredes del contenedor

Van der Waals en 1873, intenta eliminar esas dos suposiciones mediante el desarrollo de una ecuación empírica para gases reales. En el intento de eliminar la primera suposición, Van der Waals destaca que las moléculas del gas ocupan una fracción significativa del volumen a altas presiones, proponiendo que ese volumen de las moléculas se denote con un parámetro b , y que éste se le sustraiga al volumen molar V de la ecuación (5.1), obteniendo:

$$p = \frac{RT}{V - b} \quad (5.2)$$

donde el parámetro b es conocido como el co-volumen y se considera el reflejo del volumen de las moléculas, y V representa el volumen real en pies³ por mol de gas.

Eliminando la segunda suposición, Van der Waals sustrajo un término de corrección a la ecuación (5.2) denotado como a/V^2 , éste representa las fuerzas de atracción entre las moléculas, matemáticamente la expresión resultante es la siguiente:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (5.3)$$

donde p , es la presión del sistema, psia

T , temperatura del sistema, °R

R , constante universal de los gases, 10.73 psia-pie³/lb-mol-°R

V , volumen, pie^3/mol

Las constantes a y b , son constantes que caracterizan las propiedades moleculares de componentes individuales. El símbolo a es una medida de las fuerzas de atracción intermolecular. La ecuación (5.3) muestra las siguientes características importantes:

- A presiones bajas y grandes volúmenes, el parámetro b se hace imperceptible en comparación con V y el término de fuerzas de atracción a/V^2 se hace insignificante, por lo tanto la ecuación de Van der Waals se reduce a la ecuación de los gases ideales.
- A presiones altas, esto es, $p \rightarrow \infty$, el volumen V se hace muy pequeño aproximándose a b , que es el volumen real molar.

La ecuación de estado de Van der Waals o cualquier otra ecuación de estado puede ser expresada de una forma más generalizada mediante lo siguiente:

$$p = p_{\text{repulsiva}} - p_{\text{atractiva}} \quad (5.4)$$

donde el término de $p_{\text{repulsiva}}$ es representado por el término $RT/(V-b)$ y el término $p_{\text{atractiva}}$ es descrito por a/V^2 .

En la determinación de las constantes a y b para cualquier sustancia pura, Van der Waals observó que en la isoterma crítica la pendiente es horizontal y se tiene un punto de inflexión en el punto crítico, como se muestra en la figura 5.1.

Esas observaciones pueden ser representadas matemáticamente de la siguiente forma

$$\left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_{T_c} = 0, \quad \left[\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right]_{T_c} = 0 \quad (5.5)$$

Derivando la ecuación (5.3) con respecto al volumen en el punto crítico, el resultado es.

$$\left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad (5.6)$$

$$\left[\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right]_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \quad (5.7)$$

Resolviendo las ecuaciones (5.6) y (5.7) simultáneamente para obtener los parámetros a y b, se tiene

$$b = \left(\frac{1}{3}\right)V_c \quad (5.8)$$

$$a = \left(\frac{9}{8}\right)RT_c V_c \quad (5.9)$$

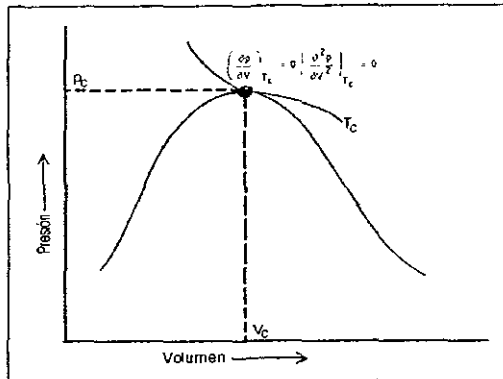


Fig 5.1. Relación ideal Presión-Volumen para un componente puro

Obsérvese que la ecuación (5.8) sugiere que el volumen de las moléculas b, es aproximado a 0.333 del volumen crítico de la sustancia. Estudios experimentales revelan que b se encuentra dentro de un rango de 0.24-0.28 del volumen crítico.

Aplicando la ecuación (5.3) en el punto crítico, esto es, $T=T_c$, $p=p_c$, $V=V_c$, y combinándola con las ecuaciones (5.8) y (5.9), se obtiene

$$p_c V_c = (0.375)RT_c \quad (5.10)$$

La ecuación (5.10) muestra que sin tomar en cuenta el tipo de sustancia, la ecuación de estado de Van der Waals proporciona un factor de compresibilidad crítico universal Z_c de 0.375. Estudios experimentales muestran que Z_c se encuentra en un rango de 0.23 a 0.31

La ecuación (5.10) puede ser combinada con las ecuaciones (5.8) y (5.9), proporcionando así una expresión más adecuada para el cálculo de los parámetros a y b

$$a = 0.421875 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (5.11)$$

$$b = 0.125 \frac{R T_c}{P_c} \quad (5.12)$$

donde p_c , presión crítica, psia

T_c , Temperatura crítica, °R

La ecuación (5.3) puede también ser expresada en forma de una ecuación cúbica en términos del volumen V , como se muestra a continuación:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V - \left(\frac{ab}{p}\right) = 0 \quad (5.13)$$

La ecuación (5.13) es conocida como la ecuación de estado cúbica de Van der Waals.

Tal vez la característica más importante de la ecuación (5.13) es que describe el fenómeno de condensación y el cambio de fase de gas a líquido debido a la compresión del gas. Las características importantes encontradas en la ecuación de estado de Van der Waals se discuten con ayuda de la figura 5.2

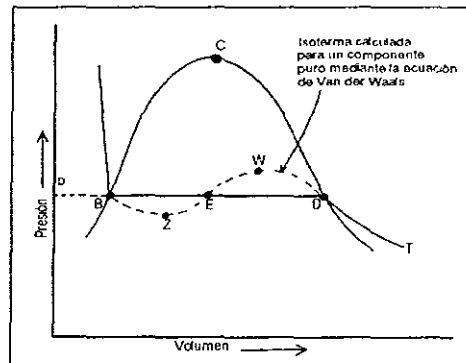


Fig.5.2 Comportamiento volumétrico de un componente puro, haciendo uso de la ecuación de Van der Waals

La figura 5.2 muestra el comportamiento de una sustancia pura p vs V .

Suponga que la sustancia se mantiene a una temperatura constante (T) por debajo de la temperatura crítica. A esa temperatura, la ecuación (5.13) tiene tres raíces

reales (volúmenes) para cada presión específica (p). La solución clásica de la ecuación (5.13) a temperatura constante (T) se muestra gráficamente, (curva DWEZB de la figura 5.2) Los tres valores de V son las intersecciones B, E y D con la línea horizontal, correspondientes a un valor fijo de presión. La línea discontinua (DWEZB) muestra la transición continua de la fase de gas a líquido, aunque en realidad, la transición es abrupta y discontinua para las dos fases que existen a lo largo de la línea DB. Examinando la solución gráfica de la ecuación (5.13), observe que la raíz más grande se encuentra exactamente en el punto D, correspondiente a un volumen de gas mientras que la raíz positiva más pequeña se encuentra en el punto B, que corresponde a un volumen de líquido. La tercer raíz, punto E, no tiene un significado físico. Observe que estos valores llegarán a ser iguales cuando la temperatura (T) se aproxime o sea igual a la temperatura crítica (T_c) de la sustancia.

La ecuación (5.13) se puede expresar de una forma más adecuada en términos del factor de compresibilidad (Z). Reemplazando el volumen molar de la ecuación (5.13) por ZRT/p , obteniendo así la siguiente expresión

$$Z^3 - (1+B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (5.14)$$

$$\text{donde } A = \frac{ap}{R^2T^2} \quad (5.15)$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad (5.16)$$

La ecuación (5.14) en la región de una fase produce una raíz real y tres raíces reales en la región de dos fases (donde la presión del sistema es igual a la presión de vapor de la sustancia), y en este caso la raíz más grande corresponde al factor de compresibilidad del gas Z^g , mientras que la raíz positiva más pequeña corresponde al factor de compresibilidad del líquido Z^l .

A pesar de la simplicidad de la ecuación de Van der Waals, ésta proporciona una adecuada descripción, al menos cualitativa, del comportamiento pVT de la sustancia dentro de las dos fases (líquido y gas).

Con el rápido desarrollo de las ecuaciones de estado, éstas se han vuelto una herramienta muy poderosa en el cálculo de propiedades físicas y del equilibrio entre fases. Muchas ecuaciones de estado son modificaciones de la ecuación básica de Van

der Waals y aunque existen ecuaciones de estado muy complejas con más de 50 parámetros, la mayoría de los autores prefieren la simplicidad de Van der Waals con dos o tres parámetros que manejar, y a pesar de ser ecuaciones no tan complejas y modificaciones de la ecuación de Van der Waals, proporcionan mejores resultados

Todas las ecuaciones de estado son generalmente desarrolladas inicialmente para componentes puros y posteriormente se extienden a mezclas, mediante la utilización de reglas de mezclado. Las reglas de mezclado son un medio para el cálculo de parámetros de la mezcla equivalentes a los parámetros de un componente puro.

Ecuación de estado de Redlich y Kwong

Otto Redlich y J.N.S. Kwong en 1948, demostraron que mediante un simple ajuste al término de presión debido a las fuerzas de atracción molecular (a/V^2) de Van der Waals, se obtiene un considerable mejoramiento en la predicción de las propiedades físicas y comportamiento volumétrico de la fase de gas. Los autores proponen reemplazar el término (a/V^2) por un término más generalizado dependiente de la temperatura. La ecuación propuesta es la siguiente:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/T^{0.5}}{V(V+b)} \quad (5.17)$$

Redlich y Kwong, para el desarrollo de la ecuación consideraron que la presión del sistema podría ser muy grande, esto es, $p \rightarrow \infty$, donde el volumen molar (V) de la sustancia sufre un encogimiento aproximado del 26% del volumen crítico, esto sin considerar la temperatura del sistema. De acuerdo con lo anterior, los autores construyeron la ecuación (5.17) satisfaciendo la siguiente condición:

$$b = 0.26V_c \quad (5.18)$$

Aplicando las condiciones críticas (ecuación (5.5)), sobre la ecuación (5.17), y resolviéndola de forma similar a la ecuación de estado de Van der Waals, se obtiene.

$$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c} \quad (5.19)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (5.20)$$

Igualando la ecuación (5.20) con la ecuación (5.18), se obtiene:

$$p_c V_c = 0.333RT_c \quad (5.21)$$

La ecuación (5.21) muestra que la ecuación de estado de Redlich y Kwong produce un factor de compresibilidad crítico universal (Z_c) de 0.333, para toda sustancia. Estudios experimentales muestran que Z_c se encuentra en un rango de 0.23 a 0.31.

Reemplazando el volumen molar V de la ecuación (5.17) por ZRT/p , se obtiene;

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (5.22)$$

$$\text{donde } A = \frac{ap}{R^2 T^{2.5}} \quad (5.23)$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad (5.24)$$

Como la ecuación de Van der Waals, la ecuación (5.22) produce una raíz real en la región de una fase (fase de gas o fase de líquido), o tres raíces reales en la región de dos fases. Para este último caso, la raíz mayor corresponde al factor de compresibilidad del gas Z^g , mientras que la raíz positiva más pequeña corresponde al factor de compresibilidad de la fase líquida Z^l .

Redlich y Kwong extienden la aplicación de su ecuación de estado para hidrocarburos líquidos y mezclas de gases, empleando la siguiente regla de mezclado.

$$a_m = \left[\sum_{i=1}^n x_i a_i^{0.5} \right]^2 \quad (5.25)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n [x_i b_i] \quad (5.26)$$

donde n , número de componentes en la mezcla

a_i , parámetro de Redlich-Kwong para el componente i -ésimo, dado por la ecuación (5.19)

b_i , parámetro de Redlich-Kwong para el componente i -ésimo, dado por la ecuación (5.20)

a_m , parámetro a , para la mezcla

b_m , parámetro b , para la mezcla

x_i , fracción mol del componente i en la fase líquida

Para calcular a_m y b_m dada una mezcla de gases, reemplace el término x_i de las ecuaciones (5.25) y (5.26) por el término y_i (fracción mol en la fase de gas). El factor de compresibilidad para la fase de gas o de líquido, se obtiene de la ecuación (5.22), con ayuda de los coeficientes A y B, que se obtienen de las ecuaciones (5.23) y (5.24).

Ecuación de estado de Redlich y Kwong modificada

La ecuación de Otto Redlich y J.N.S. Kwong fue modificada en 1970 por David Zudkevitch y Joseph Joffe y en 1971 por Giorgio Soave.

El presente trabajo sólo mostrara la modificación publicada en 1972 que realizó Giorgio Soave, debido a que fue la modificación con mayor éxito por la exactitud de sus resultados en comparación con los resultados obtenidos experimentalmente.

Soave reemplaza el término $a/T^{0.5}$ de la ecuación (5.17) por un término más general dependiente de la temperatura denotado por a_T , obteniendo así la siguiente expresión.

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a_T}{V(V + b)} \quad (5.27)$$

donde $a_T = a \alpha$ (5.28)

α , es un factor adimensional que es la unidad cuando $T = T_c$. Para temperaturas diferentes a la temperatura crítica, el parámetro α es definido por la siguiente expresión;

$$\alpha = \left(1 + m(1 - T_r^{0.5})\right)^2 \quad (5.29)$$

donde

$$m = 0.480 + 1574\omega - 0.176\omega^2 \quad (5.30)$$

donde T_r , temperatura reducida

ω , factor acéntrico

Para cualquier componente puro, las constantes a y b de la ecuación (5.27) se obtienen de forma similar a las constantes de la ecuación clásica de Van der Waals, imponiendo a la ecuación (5.27) las condiciones críticas (ecuación (5.5)), obteniendo,

$$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (5.31)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (5.32)$$

La ecuación (5.27) puede re-escribirse en forma de una ecuación cúbica, obteniendo la siguiente expresión;

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (5.33)$$

$$\text{donde } A = \frac{a_T p}{R^2 T^2} \quad (5.34)$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad (5.35)$$

Para utilizar la ecuación (5.33) con mezclas, se requiere aplicar una regla de mezclado. Soave adopta la siguiente regla de mezclado para la obtención de los parámetros a y b

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (5.36)$$

$$a_T = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{Tij} \quad (5.37)$$

donde

$$a_{Tij} = (a_{Ti} a_{Tj})^{1/2} (1 - \delta_{ij}) \quad (5.38)$$

esto es, sustituyendo la ecuación (5.38) en la ecuación (5.37), se obtiene,

$$a_T = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{Ti} a_{Tj})^{1/2} (1 - \delta_{ij}) \quad (5.39)$$

El parámetro δ_{ij} es un factor de corrección determinado empíricamente llamado **coeficiente de interacción binaria**, el cual caracteriza la forma binaria del componente i y j en la mezcla de hidrocarburos.

El coeficiente de interacción binaria es utilizado para modelar la interacción intermolecular, haciendo un ajuste empírico directo al término a_{Tij} . Éstos dependen de la diferencia entre las dimensiones de las moléculas en un sistema binario y son caracterizados por las siguientes propiedades

- La interacción entre componentes hidrocarburos se incrementa tanto como la relativa diferencia entre sus pesos moleculares incrementa.

$$\delta_{k-1} > \delta_k$$

- Los componentes hidrocarburos de igual peso molecular, tienen un coeficiente de interacción binario de cero

$$\delta_{ij} = 0$$

- Los coeficientes de interacción binaria son una matriz simétrica

$$\delta_{ij} = \delta_{ji}$$

Introduciendo el coeficiente de interacción binaria en mezclas que presentan componentes no hidrocarburos, las predicciones del comportamiento de fase y volumétrico mejoran notablemente, al aplicar las ecuaciones de estado con este fin.

Para calcular a_T y b dada una mezcla de gases, reemplace el término x_i de las ecuaciones (5.36) y (5.37) o (5.39) por el término y_i (fracción mol en la fase de gas). El factor de compresibilidad para la fase de gas o de líquido se obtiene de la ecuación (5.33), con ayuda de los coeficientes A y B , que se obtienen de las ecuaciones (5.34) y (5.35)

Es tiempo apropiado de introducir y definir el concepto de *fugacidad* y *coeficiente de fugacidad* de un componente.

La **fugacidad (f)** es una medida de la energía molar de Gibbs de un gas real. Con esta definición se hace evidente que la fugacidad tiene unidades de presión, de hecho la fugacidad puede entenderse como una presión de vapor modificada para representar correctamente la tendencia de escape de las moléculas de una fase a otra. En forma matemática, la fugacidad de un componente se define mediante la siguiente expresión:

$$f = p \text{EXP} \left[\int_0^p \left(\frac{Z-1}{p} \right) dp \right] \quad (5.40a)$$

$$\text{ó} \quad \ln \frac{f}{p} = \int_0^p \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp \quad (5.40b)$$

donde

f , fugacidad, psia

p , presión, psia

Z , factor de compresibilidad

El cociente (f/p), se conoce con el nombre de coeficiente de fugacidad (ϕ) y se calcula mediante la ecuación (5.40a):

$$\phi = \text{EXP} \left[\int_0^p \left(\frac{Z-1}{p} \right) dp \right]$$

Soave aplica esta relación termodinámica a la ecuación (5.27) para determinar el coeficiente de fugacidad de un componente puro, obteniendo la siguiente expresión:

$$\ln(\phi) = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right) \quad (5.41)$$

La ecuación (5.41) nos permite conocer el coeficiente de fugacidad para un componente puro, si deseamos conocer el coeficiente de fugacidad de un componente k en la mezcla, la siguiente expresión puede ser utilizada:

$$\ln \left(\frac{f_k}{x_k p} \right) = \frac{b_k}{b} (Z^L - 1) - \ln(Z^L - B) - \left[\frac{A}{B} \right] \left[\frac{2 \sum x_i a_{ik}}{a_T} - \frac{b_k}{b} \right] \ln \left[1 + \frac{B}{Z^L} \right] \quad (5.42)$$

donde $\left(\frac{f_k}{x_k p} \right) = \psi_k^L$

Los parámetros b , A , B , a_T , b_k , se determinan con ayuda de las ecuaciones (5.31), (5.32), (5.34)-(5.39). La ecuación (5.42) puede ser utilizada para determinar el coeficiente de fugacidad de algún componente en la fase de gas, utilizando solamente la composición de la fase gaseosa en lugar de la composición en la fase líquida.

Las relaciones anteriores, son útiles en la ingeniería petrolera para el comportamiento de fases de una mezcla de hidrocarburos líquidos que a una cierta presión y temperatura se pueden encontrar en equilibrio con su gas.

En el equilibrio termodinámico se introduce el componente de fugacidad de cada fase. Físicamente, la fugacidad de un componente en una fase con respecto a la fugacidad de un componente en una segunda fase es una medida del potencial para la transferencia del componente entre fases. La fase con el componente de fugacidad baja acepta el componente de la segunda fase. En la región de dos fases, componentes de fugacidades iguales dan como resultado un cero de transferencia. Un cero de transferencia para todos los componentes en un sistema de hidrocarburos, implica un

equilibrio termodinámico. Por lo tanto, la condición del equilibrio termodinámico puede ser expresada matemáticamente por

$$f_i^g = f_i^l \quad 1 \leq i \leq n \quad (5.43)$$

donde f_i^g , fugacidad del componente en la fase de gas, psi

f_i^l , fugacidad del componente en la fase de líquido, psi

n , número de componentes en el sistema

El coeficiente de fugacidad del componente i en la mezcla de líquidos hidrocarburos o en la mezcla de gases hidrocarburos, es una función de la presión del sistema, fracción mol, y la fugacidad del componente, y se define por la siguiente expresión

$$\phi_i^g = \frac{f_i^g}{y_i p} \quad (5.44)$$

$$\phi_i^l = \frac{f_i^l}{x_i p} \quad (5.45)$$

donde ϕ_i^g , coeficiente de fugacidad del componente i en la fase de gas

ϕ_i^l , coeficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida

Aplicando este concepto a las constantes de equilibrio (ver capítulo 4), se obtiene:

$$K_i = \frac{f_i^l(x, p)}{f_i^g(y, p)} = \frac{\phi_i^l}{\phi_i^g} = \frac{y_i}{x_i} \quad (5.46)$$

donde $f_i^l = f_i^g$ en completo equilibrio.

Modificaciones a la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong

Groboski y Daubert en 1978, propusieron una nueva expresión para el cálculo del parámetro "m" de la ecuación (5.30), con el fin de mejorar la predicción de la presión de vapor mediante la aplicación de esta ecuación de estado. La expresión se obtuvo de un análisis extensivo, a los datos experimentales de componentes puros de peso molecular bajo, la expresión es la siguiente,

$$m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2 \quad (5.47)$$

Sim y Daubert en 1980, concluyen que la ecuación (5.47) no es muy adecuada, ya que sólo toma en cuenta componentes de peso molecular bajo, así que desarrollan otras dos expresiones, con base en los factores acéntricos para fracciones pesadas, y dependiendo de la correlación utilizada para el cálculo del factor acéntrico se obtiene.

- Si el factor acéntrico es determinado con la correlación de Edmister, la expresión es la siguiente.

$$m = 0.431 + 157\omega_1 - 0.161\omega_1^2 \quad (5.48)$$

- Si el factor acéntrico es determinado con la correlación de Lee y Kester, la expresión es la siguiente

$$m = 0.315 + 160\omega_1 - 0.166\omega_1^2 \quad (5.49)$$

En 1985, Elliot y Daubert establecieron que un coeficiente de interacción óptimo podría reducir el error en todas las propiedades termodinámicas de la mezcla. Los autores, en su evaluación para un óptimo coeficiente de interacción binaria para mezclas asimétricas, obtuvieron:

- Para sistemas que presenten N₂

$$\delta_{ij} = 0.107089 + 2.9776\delta_{ij}' \quad (5.50)$$

- Para sistemas que presenten CO₂

$$\delta_{ij} = 0.08058 - 0.77215\delta_{ij}' - 18407(\delta_{ij}')^2 \quad (5.51)$$

- Para sistemas que presenten H₂S

$$\delta_{ij} = 0.07654 + 0.017921\delta_{ij}' \quad (5.52)$$

- Para mezclas de metano con componente de 10 o más átomos

$$\delta_{ij} = 0.17985 + 2.6958\delta_{ij}' + 10.853(\delta_{ij}')^2 \quad (5.53)$$

donde $\delta_{ij}' = \frac{-(\epsilon_i - \epsilon_j)^2}{2\epsilon_i\epsilon_j}$ (5.54)

y

$$\epsilon_i = \frac{[a_i \ln(2)]^{1.2}}{b_i}, \text{ donde } a_i \text{ y } b_i \text{ fueron definidos en las ecuaciones (5.31) y (5.32)}$$

Ecuación de estado de Peng y Robinson

Ding Yu Peng y Donald B. Robinson en 1975, realizaron una evaluación a la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, y con esto concluyen que se debe de realizar una mejora a esta ecuación, para obtener mayor exactitud en el cálculo de las densidades del líquido y de otras propiedades, especialmente cuando se encontraban cerca del punto crítico. Peng-Robinson propone la siguiente expresión.

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_T}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (5.55)$$

donde $a_T = a \alpha$

Imponiendo las condiciones críticas a la ecuación (5.55) y resolviendo para los parámetros a y b , se obtiene.

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (5.56)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{p_c} \quad (5.57)$$

Esta ecuación predice un factor de compresibilidad crítico universal de 0.307, mientras que Soave-Redlich-Kwong predice un factor de compresibilidad crítico universal de 0.333. Peng-Robinson adopta la misma expresión de Soave (ver ecuación (5.29)) para el cálculo del parámetro " α ".

$$\alpha = \left(1 + m(1 - T_r^{0.5})\right)^2 \quad (5.58)$$

$$\text{donde } m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (5.59a)$$

Siendo modificada la expresión de " m " en 1978 con la siguiente expresión.

$$m = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.1644\omega^2 + 0.016667\omega^3 \quad (5.59b)$$

Introduciendo el factor de compresibilidad en la ecuación (5.55) y reorganizando, se obtiene

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (5.60)$$

Una mezcla asimétrica se define como aquella en la cual dos componentes presentan diferentes comportamientos químicos, por ejemplo mezclas que presenten nitrógeno o dióxido de carbono.

Los parámetros A y B se obtienen de las ecuaciones (5.34) y (5.35). En caso de tener mezclas, Peng Robinson considera la misma regla de mezclado que utiliza Soave-Redlich-Kwong, ver ecuaciones (5.36)-(5.39).

Aplicando la relación termodinámica de fugacidad a la ecuación (5.55), se obtiene

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = Z - 1 - \ln(Z - B) - \left[\frac{A}{2\sqrt{2}B}\right] \ln\left[\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B}\right] \quad (5.61)$$

La ecuación (5.61) es una expresión que nos permite conocer el coeficiente de fugacidad para un componente puro, si deseamos conocer el coeficiente de fugacidad de un componente k en la mezcla, la siguiente expresión puede ser utilizada:

$$\ln\left(\frac{f_k}{x_k p}\right) = \frac{b_k}{b} (Z^L - 1) - \ln(Z^L - B) - \left[\frac{A}{2\sqrt{2}B}\right] \left[\frac{2\sum_i x_i a_k}{a_T} - \frac{b_k}{b}\right] \ln\left[\frac{Z^L + 2.414B}{Z^L - 0.414B}\right] \quad (5.62)$$

donde $\left(\frac{f_k}{x_k p}\right) = \phi_k^L$

Los parámetros b, A, B, a_T , b_k , se determinan con ayuda de las ecuaciones (5.56), (5.57) y (5.34)-(5.39). La ecuación (5.62) puede ser utilizada para determinar el coeficiente de fugacidad de algún componente en la fase de gas, utilizando solamente la composición de la fase gaseosa en lugar de la composición en la fase líquida.

Modificaciones a la ecuación de estado de Peng-Robinson

Para obtener una apropiada predicción del equilibrio de fases en mezclas multicomponentes que presenten N_2 , CO_2 y CH_4 , Nikos et al. En 1986 propusieron una correlación generalizada, para la evaluación del coeficiente de interacción binaria, δ_{ij} , para la ecuación de estado de Peng-Robinson, en función de la presión, temperatura, y factor acéntrico de los hidrocarburos. La correlación propuesta es la siguiente:

$$\delta_{ij} = k_2 T_{ij}^2 + k_1 T_{ij} + k_0 \quad (5.63)$$

Es conveniente calcular con esta correlación el coeficiente de interacción binaria para mezclas binarias con metano, debido a que cuando se calcula la densidad del líquido mediante ecuaciones de estado, los resultados presentan desviaciones considerables por la presencia de grandes cantidades de metano: esto es, para yacimientos de aceites muy volátiles o de gas y condensados.

donde i se refiere al principal componente, esto es, N_2 , CO_2 ó CH_4 ; y j se refiere al otro componente hidrocarburo de la mezcla binaria T_{ij} es la temperatura reducida. Los coeficientes k_0 , k_1 y k_2 dependen del factor acéntrico, y se calculan mediante los siguientes pasos

Para sistemas nitrógeno-(otros) hidrocarburos.

$$k_0 = 0.175178 - 0.743 \log(\omega_i) - 0.862066 [\log(\omega_i)]^2 \quad (5.64)$$

$$k_1 = -0.584474 + 1328 \log(\omega_i) + 2.035767 [\log(\omega_i)]^2 \quad (5.65)$$

$$k_2 = 2.257079 + 7.869765 \log(\omega_i) + 13.50466 [\log(\omega_i)]^2 + 8.3864 [\log(\omega_i)]^3 \quad (5.66)$$

Los autores también sugieren la siguiente corrección por presión

$$\delta_i = \delta_i (104 - 4.2 \times 10^{-5} p) \quad (5.67)$$

donde p , presión psia.

La constante 4.2×10^{-5} , se convierte en 2.8957×10^{-4} cuando se expresa en unidades del SI.

δ_i , es el parámetro de corrección para la presión de una mezcla binaria.

Para sistemas metano-(otros) hidrocarburos:

$$k_0 = -0.01664 - 0.37283 \log(\omega_i) + 1.31757 [\log(\omega_i)]^2 \quad (5.68)$$

$$k_1 = -0.48147 + 3.35342 \log(\omega_i) - 10783 [\log(\omega_i)]^2 \quad (5.69)$$

$$k_2 = -0.4114 - 3.5072 \log(\omega_i) - 0.78798 [\log(\omega_i)]^2 \quad (5.70)$$

Para sistemas bióxido de carbono-(otros) hidrocarburos:

$$k_0 = 0.402536 + 0.1748927 \log(\omega_i) \quad (5.71)$$

$$k_1 = -0.94812 - 0.6009864 \log(\omega_i) \quad (5.72)$$

$$k_2 = -0.741843368 + 0.441775 \log(\omega_i) \quad (5.73)$$

Para el parámetro de interacción del CO_2 , se sugiere la siguiente corrección por presión.

$$\delta_i = \delta_i (1044269 - 4.375 \times 10^{-5} p) \quad (5.74)$$

donde la constante 4.375×10^{-5} se convierte en 3.0164×10^{-4} cuando se expresa en unidades del SI

La correlación anterior deberá ser utilizada con precaución, en caso de que la temperatura reducida (T_r) sea mayor a 1

El rango de aplicación para esta correlación generalizada, es:

Para el metano, $T_r \leq 0.9$ y $\omega \leq 0.49$ (C_{10}), para CO_2 , $T_r \leq 0.9$ y $0.2 \leq \omega \leq 0.741$ (C_{16}), y para N_2 , $T_r \leq 0.9$ y 0.154 (C_3) $\leq \omega \leq 0.741$ (C_{16})

Stryjek y Vera en 1986, realizaron una mejora al término "m" de la ecuación de Peng-Robinson, reproduciendo la presión de vapor para componentes puros en un rango de temperatura reducida de 0.7-1 proponiendo la siguiente expresión.

$$m_0 = 0.378893 + 1.489715 - 0.17131848\omega^2 + 0.019654\omega^3 \quad (5.75)$$

Para reproducir la presión de vapor a temperaturas reducidas menores de 0.7, Stryjek y Vera realizaron una modificación posterior en el parámetro m, introduciendo un nuevo parámetro m_1 , que caracteriza a cada componente, la expresión propuesta es la siguiente

$$m = m_0 + m_1(1 + T_r^{0.5})(0.7 - T_r) \quad (5.76)$$

donde T_r , es la temperatura reducida del componente

m_0 , parámetro que se define por la ecuación (5.75)

m_1 , parámetro de ajuste

El valor del parámetro de m_1 , se obtiene de la tabla 5-1

Tabla 5-1.

Componente	m_1	Componente	m_1
Nitrógeno	0.01996	Nonano	0.04104
Bióxido de Carbono	0.04285	Decano	0.04510
Agua	-0.06635	1-decano	0.02919
Metano	-0.00159	2-decano	0.05426
Etano	0.02669	Tridecano	0.04157
Propano	0.03136	Tetradecano	0.02686
Butano	0.03443	Pentadecano	0.01892
Pentano	0.03946	Hexadecano	0.02665
Hexano	0.05104	Heptadecano	0.04048
Heptano	0.04648	Octadecano	0.08291
Octano	0.04464		

Para poder utilizar la ecuación de estado de Peng-Robinson se debe de disponer de datos como la presión y temperatura crítica, y del factor acéntrico de cada componente puro. Esas propiedades son bien conocidas para los componentes puros, pero cuando se trata de fracciones pesadas como el heptano plus, se tiene un ligero problema, ya que estas propiedades no son bien conocidas. El proceso usual es realizar una suma de todos los componentes en la mezcla, pero este proceso no es muy correcto, ya que una mala caracterización de la fracción heptano plus puede acarrear severos problemas. Así que Ahmed Tarek en 1988 realizó una revisión a este procedimiento basándose en la ecuación de Peng-Robinson, para la obtención de los parámetros a , b y α de C_{7+} . Ahmed generó 49 valores de densidad para C_{7+} , en base a la correlación de Riazi y Daubert. Los valores fueron generados para 10 temperaturas y 10 presiones en un rango de 60°F-300°F y 14.7psia-7000psia, respectivamente. La expresión resultante, después de aplicar un modelo de regresión lineal, es la siguiente:

Para obtener el parámetro α de C_{7+} ,

$$\alpha = \left[1 + m \left[1 - \left(\frac{520}{T} \right)^{0.5} \right] \right]^2 \quad (5.77)$$

donde m se define por la siguiente expresión

$$m = \left[\frac{(MW \gamma)_{C_7}}{c_0 + c_1 (MW \gamma)_{C_7}} \right] + c_2 MW_{C_7} + c_3 MW_{C_7}^2 + \frac{c_4}{MW_{C_7}} + c_5 \gamma_{C_7} + c_6 \gamma_{C_7}^2 + \frac{c_7}{\gamma_{C_7}} \quad (5.78)$$

donde MW_{C_7+} , peso molecular de C_{7+} ,

γ_{C_7+} , gravedad específica de C_{7+} ,

c_0 - c_8 , son los coeficientes de la ecuación (5.78), dados en la tabla 5-2

Tabla 5-2

Coficiente	a	b	m
c_0	-2 433525X10 ⁷	-6 8453198	-36 91776
c_1	8 3201587X10 ³	1 730243X10 ⁻²	-5 2393763X10 ⁻²
c_2	-0 18444102X10 ²	-6 2055064X10 ⁻⁶	1 7316235X10 ⁻²
c_3	3 6003101X10 ⁻²	9 0910383X10 ⁻⁹	-1 3743308X10 ⁻⁵
c_4	3 4992796X10 ⁷	13 378898	12 718844
c_5	2 838756X10 ⁷	7 9492922	10 246122
c_6	-1 1325365X10 ⁷	-3 1779077	-7 6697942
c_7	6 418828X10 ⁹	1 7190311	-2 6078099

Para obtener el parámetro a y b de C_{7+} , se tiene

$$a \text{ ó } b = \left[\sum_{i=0}^3 c_i \left(\frac{MW}{\gamma} \right)_{C_{7+}}^i \right] + \frac{c_4}{(MW/\gamma)_{C_{7+}}} + \left[\sum_{i=5}^6 c_i \gamma_{C_{7+}}^{i-4} \right] + \frac{c_7}{\gamma_{C_{7+}}} \quad (5.79)$$

Los coeficientes c_0 - c_7 , están dados en la tabla 5-2

Aplicaciones de las ecuaciones de estado en la ingeniería petrolera

Determinación de las constantes de equilibrio

A continuación se describirá un procedimiento para la determinación de las constantes de equilibrio con ayuda de las ecuaciones de estado. Para este tipo de cálculos es necesario contar con datos como la presión y temperatura del sistema, y la composición de la mezcla. El procedimiento se resume en los siguientes pasos.

1. Suponga un valor inicial para las constantes de equilibrio de cada componente en la mezcla a una presión y temperatura específica. La correlación de Wilson (ver capítulo 4) podría ser utilizada para proporcionar los valores iniciales.

$$K_i^s = \frac{P_{ci}}{p} \text{EXP} \left[5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right], \text{ donde } K_i^s, \text{ es la constante de equilibrio supuesta.}$$

2. Lleve a cabo el cálculo flash (ver capítulo 4), utilizando las constantes de equilibrio asumidas (paso 1), y la composición de la mezcla
3. Utilice la composición de la fase líquida x_i , (x_i se obtiene del cálculo flash), determine el coeficiente de fugacidad ϕ_i^L para cada componente en la fase líquida
4. Repita el procedimiento del paso 3, pero con la composición de la mezcla en la fase de gas y_i , para determinar ϕ_i^g
5. Calcule nuevamente las constantes de equilibrio aplicando la ecuación (5.46), esto es:

$$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^g}$$

6. Compruebe si la solución es correcta, aplicando la siguiente relación

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{K_i}{K_i^s} - 1 \right]^2 \leq \varepsilon$$

donde ε , tolerancia del error, esto es, 0.0001

n , número de componentes en la mezcla

Si las condiciones anteriores se cumplen, la solución es correcta. Si las condiciones anteriores no se cumplen, entonces debe repetir los pasos del 1 al 6, utilizando las constantes de equilibrio calculadas, como los valores iniciales.

Determinación de la presión de rocío

La saturación del gas se presenta cuando a una presión y temperatura determinada, una cantidad infinitesimal de líquido permanece en equilibrio con el gas. Esa presión es referida como la presión de rocío, y se describe matemáticamente por las siguientes condiciones:

$$y_i = z_i \quad 1 \leq i \leq n \quad (5.80)$$

$$n_g = 1$$

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{z_i}{K_i} \right] = 1 \quad (5.81)$$

Aplicando la definición de K_i en términos del coeficiente de fugacidad a la ecuación (5.81), se obtiene

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{z_i \phi_i^g}{\phi_i^L} \right] = \sum_{i=1}^n \left[\frac{z_i f_i^g}{z_i p_r \phi_i^L} \right] = 1, \text{ o bien}$$

$$p_r = \sum_{i=1}^n \left[\frac{f_i^g}{\phi_i^L} \right], \text{ reorganizando esta ecuación, se obtiene}$$

$$f(p_r) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{f_i^g}{\phi_i^L} \right] - p_r = 0 \quad (5.82)$$

donde p_r , es la presión de rocío, psia

f_i^g , fugacidad del componente i en la fase de gas, psia

ϕ_i^L , coeficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida

La ecuación (5.82) puede resolverse para la determinación de la presión de rocío, aplicando el método iterativo de Newton-Raphson. Utilizando este proceso iterativo es necesario obtener la derivada de la ecuación (5.82) con respecto a la presión. La derivada de la ecuación, es la siguiente:

$$\frac{\partial f}{\partial p_r} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\phi_i^L (\partial f_i^g / \partial p_r) - f_i^g (\partial \phi_i^L / \partial p_r)}{(\phi_i^L)^2} \right] - 1 \quad (5.83)$$

Esas derivadas pueden determinarse numéricamente como sigue:

$$\frac{\partial f_i^g}{\partial p_r} = \left[\frac{f_i^g(p_r + \Delta p_r) - f_i^g(p_r - \Delta p_r)}{2\Delta p_r} \right] \quad (5.84)$$

y

$$\frac{\partial \phi_i^L}{\partial p_r} = \left[\frac{\phi_i^L(p_r + \Delta p_r) - \phi_i^L(p_r - \Delta p_r)}{2\Delta p_r} \right] \quad (5.85)$$

donde Δp_r , es un incremento de presión

$f_i^g(p_r + \Delta p_r)$, es la fugacidad del componente i en $(p_r + \Delta p_r)$

$f_i^g(p_r - \Delta p_r)$, es la fugacidad del componente i en $(p_r - \Delta p_r)$

$\phi_i^L(p_r + \Delta p_r)$, es el coeficiente de fugacidad del componente i en $(p_r + \Delta p_r)$

$\phi_i^L(p_r - \Delta p_r)$, es el coeficiente de fugacidad del componente i en $(p_r - \Delta p_r)$

ϕ_i^L , coeficiente de fugacidad del componente i a la presión de rocío (p_r)

El procedimiento para determinar la presión de rocío, se resume con los siguientes pasos.

- 1 Suponga un valor inicial de la presión de rocío, p_r^s .
- 2 Utilizando el valor supuesto de p_r , calcule las constantes de equilibrio para los componentes presentes en la mezcla, mediante la correlación de Wilson.
- 3 Calcule la composición de la fase líquida, aplicando la definición matemática de K_i , para obtener: $x_i = \frac{z_i}{K_i}$, note que $y_i = z_i$.
- 4 Utilizando la composición de la fase de gas z_i y la composición de la fase líquida x_i , calcule f_i^g y ϕ_i^L a la presión de rocío (p_r), ($p_r + \Delta p_r$), ($p_r - \Delta p_r$)
- 5 Evalúe la ecuaciones (5.82) y (5.83)

- 6 Utilizando los valores de la función $f(p_i)$ y de la derivada $\partial f / \partial p_i$, (calculadas en el paso 5), calcule una nueva presión de rocío aplicando la fórmula de Newton-Raphson:

$$p_i = p_i^s - \frac{f(p_i)}{[\partial f / \partial p_i]}$$

- 7 El valor calculado de p_i debe ser comparado con el valor de p_i^s , aplicando la siguiente condición

$$|p_i - p_i^s| \leq 5 \text{ psia}$$

Si la condición se cumple, la presión de rocío calculada es correcta. De otra manera los pasos del 1 al 7 deberán ser repetidos, utilizando el valor calculado de p_i como valor inicial.

Determinación de la presión de burbujeo

La presión de burbujeo p_b , es definida como la presión a la cual la primera burbuja de gas se forma. Si recuerda la presión de burbujeo, se define matemáticamente mediante la siguiente expresión;

$$x_i = z_i \quad 1 \leq i \leq n \quad (5.86)$$

$$n_L = 1$$

$$\sum_{i=1}^n [z_i K_i] = 1 \quad (5.87)$$

Introduciendo el concepto de coeficiente de fugacidad en la ecuación (5.87), se obtiene,

$$p_b = \sum_{i=1}^n \left[\frac{f_i^L}{\phi_i^g} \right]$$

$$f(p_b) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{f_i^L}{\phi_i^g} \right] - p_b = 0 \quad (5.88)$$

Derivando la función (5.88) con respecto a la presión de burbujeo, se obtiene:

$$\frac{\partial f}{\partial p_b} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\phi_i^g (\partial f_i^L / \partial p_b) - f_i^L (\partial \phi_i^g / \partial p_b)}{(\phi_i^g)^2} \right] - 1 \quad (5.89)$$

El proceso iterativo para el cálculo de p_b es similar al proceso de cálculo de p_r .

Ejemplos de aplicación

5.1 El componente puro butano se encuentra en la región de dos fases a 120°F. Calcule la densidad de las fases mediante las siguientes ecuaciones de estado:

- a) Van der Waals
- b) Redlich-Kwong
- c) Soave-Redlich-Kwong
- d) Peng-Robinson

Solución:

Paso 1 De la tabla 2 (capítulo 1) obtenga los valores de las constantes críticas, ya que serán necesarios para determinar los parámetros a, b.

$$T_c = 765.62 \text{ }^\circ\text{R} \quad p_c = 550.6 \text{ psia} \quad \omega = 0.1995 \quad MW = 58.123 \text{ lb-mol}$$

a) Ecuación de estado de Van der Waals

Paso 2 Determine la presión de vapor, mediante la carta de Cox (capítulo 1), ya que en esta presión líquido y gas coexisten en equilibrio.

$$p_v = 70 \text{ psia}$$

Paso 3. Calcule los parámetros a y b sustituyendo los datos en las ecuaciones (5.11) y (5.12), y los coeficientes A y B utilizando las ecuaciones (5.15) y (5.16).

$$a = 0.421875 \frac{(10.732 \times 765.62)^2}{550.6} = 51709.88$$

$$b = 0.125 \frac{10.732 \times 765.62}{550.6} = 1.8650$$

$$A = \frac{(51709.88 \times 70)}{(10.732 \times 580)^2} = 0.09346$$

$$B = \frac{1.8650 \times 70}{10.732 \times 580} = 0.02098$$

Paso 4. Sustituya los valores de A y B en la ecuación (5.14) y resuelva el polinomio de tercer grado.

$$Z^3 - 1.02098Z^2 + 0.09346Z - 1.9605 \times 10^{-3}$$

Al resolver el polinomio de tercer grado se obtienen tres raíces reales positivas. Seleccionando el factor de compresibilidad para el gas y para el líquido de acuerdo con lo antes mencionado

$$1^{\text{er}} \text{ raíz} = Z^g = 0.92191$$

$$2^{\text{da}} \text{ raíz} = 0.06768$$

$$3^{\text{er}} \text{ raíz} = Z^L = 0.03145$$

Paso 5. Calcule la densidad de las fases.

$$\rho_g = \frac{(70)(58.123)}{(0.92191)(10.732)(580)} = 0.7090 \text{ lb/pie}^3$$

$$\rho_L = \frac{(70)(58.123)}{(0.03145)(10.732)(580)} = 20.7834 \text{ lb/pie}^3$$

b) Ecuación de estado de Redlich-Kwong

- Calcule los parámetros a, b sustituyendo los datos en las ecuaciones (5.19) y (5.20), y los coeficientes A y B utilizando las ecuaciones (5.23) y (5.24)

$$a = 1450320.336$$

$$A = 0.10880$$

$$b = 1.22929$$

$$B = 0.01454$$

- Sustituya los valores de A y B en la ecuación (5.22) y resuelva el polinomio de tercer grado

Al resolver el polinomio de tercer grado se obtienen tres raíces reales positivas. Seleccionando el factor de compresibilidad para el gas y para el líquido de acuerdo con lo antes mencionado

$$1^{\text{er}} \text{ raíz} = Z^g = 0.8971326$$

$$2^{\text{da}} \text{ raíz} = 0.081133$$

$$3^{\text{er}} \text{ raíz} = Z^L = 0.021734$$

Paso 5. Calcule la densidad de las fases.

$$\rho_g = \frac{(70)(58.123)}{(0.8971326)(10.732)(580)} = 0.7286 \text{ lb/pie}^3$$

$$\rho_L = \frac{(70)(58.123)}{(0.021734)(10.732)(580)} = 30.0744 \text{ lb/pie}^3$$

c) Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong

- Calcule los parámetros a, b sustituyendo los datos en las ecuaciones (5.31) y (5.32), y los coeficientes A y B utilizando las ecuaciones (5.34) y (5.35).

$$a=52415.2064 \quad A=0.11500$$

$$b=1.29243 \quad B=0.01454$$

- Sustituya los valores de A y B en la ecuación (5.33) y resuelva el polinomio de tercer grado.

Al resolver el polinomio de tercer grado se obtienen tres raíces reales positivas. Seleccionando el factor de compresibilidad para el gas y para el líquido de acuerdo con lo antes mencionado.

$$1^{\text{er}} \text{ raíz} = Z^g = 0.884521$$

$$2^{\text{da}} \text{ raíz} = Z^L = 0.130018$$

$$3^{\text{er}} \text{ raíz} = -0.0145$$

Paso 5 Calcule la densidad de las fases

$$\rho_g = \frac{(70)(58.123)}{(0.884521)(10.732)(580)} = 0.73897 \text{ lb/pe}^3$$

$$\rho_L = \frac{(70)(58.123)}{(0.130018)(10.732)(580)} = 5.02729 \text{ lb/pe}^3$$

d) Ecuación de estado de Peng-Robinson

- Calcule los parámetros a y b sustituyendo los datos en las ecuaciones (5.56) y (5.57), y los coeficientes A y B utilizando las ecuaciones (5.34) y (5.35).

$$a=56065.5228 \quad A=0.119636$$

$$b=1.161013 \quad B=0.013056$$

- Sustituya los valores de A y B en la ecuación (5.60) y resuelva el polinomio de tercer grado

Al resolver el polinomio de tercer grado se obtienen tres raíces reales positivas. Seleccionando el factor de compresibilidad para el gas y para el líquido de acuerdo con lo antes mencionado

$$1^{\text{er}} \text{ raíz} = Z^g = 0.88344$$

$$2^{\text{da}} \text{ raíz} = 0.085002$$

$$3^{\text{er}} \text{ raíz} = Z^L = 0.01850$$

Paso 5 Calcule la densidad de las fases

$$\rho_g = \frac{(70)(58.123)}{(0.88344)(10.732)(580)} = 0.7398 \text{ lb/pe}^3$$

$$\rho_L = \frac{(70)(58.123)}{(0.01850)(10.732)(580)} = 35.332 \text{ lb/pe}^3$$

5.2 Una mezcla de hidrocarburos presenta dos fases en equilibrio a 4000 psia y 160°F. La mezcla tiene la siguiente composición:

Componente	x_i	y_i
C ₁	0.45	0.85
C ₂	0.20	0.05
C ₃	0.15	0.05
n-C ₄	0.10	0.03
n-C ₅	0.10	0.02

Calcule la densidad de la fase líquida mediante las siguientes ecuaciones de estado:

- Ecuación de Redlich-Kwong
- Ecuación de Soave-Redlich-Kwong
- Ecuación de Peng-Robinson

Utilice los coeficientes de interacción binaria que se proporcionan a continuación:

Coeficientes de interacción binaria				
C _{1,1} =0.000	C _{2,1} =0.027	C _{3,1} =0.017	C _{4,1} =0.027	C _{5,1} =0.029
C _{1,2} =0.027	C _{2,2} =0.000	C _{3,2} =0.05	C _{4,2} =0.01	C _{5,2} =0.009
C _{1,3} =0.017	C _{2,3} =0.05	C _{3,3} =0.000	C _{4,3} =0.003	C _{5,3} =0.0028
C _{1,4} =0.027	C _{2,4} =0.01	C _{3,4} =0.003	C _{4,4} =0.000	C _{5,4} =0.017
C _{1,5} =0.029	C _{2,5} =0.009	C _{3,5} =0.028	C _{4,5} =0.017	C _{5,5} =0.000

Solución

a) Ecuación de Redlich-Kwong

Paso 1. Calcule los parámetros a_i y b_i , haciendo uso de las ecuaciones (5.19) y (5.20).

Componente	p_{ci}	T_{ci}	ω_i
C_1	666.4	343.33	0.0104
C_2	706.5	549.92	0.0979
C_3	616.0	666.06	0.1522
n- C_4	550.6	765.62	0.1995
n- C_5	488.6	845.8	0.2514

Componente	a_i	b_i
C_1	161365.7514	0.4790445159
C_2	494200.966	0.7237464662
C_3	915102.2847	1.005383488
n- C_4	1450320.336	1.292933447
n- C_5	2096441.309	1.609582812

Paso 2 Aplicando la regla de mezcla para calcular los parámetros a_m y b_m , haciendo uso de las ecuaciones (5.25) y (5.26), se obtiene:

$$a_m = 533012.5733$$

$$b_m = 0.801378474$$

donde a_m y b_m , representan a los parámetros a y b pero de la mezcla.

Paso 3. Calcular los coeficientes A y B , mediante las ecuaciones (5.23) y (5.24)

$$A = 1.93400$$

$$B = 0.48175$$

Paso 4. Resolviendo el polinomio de tercer grado que se obtiene de la ecuación (5.22), se observa que sólo tiene una raíz real que corresponde al factor de compresibilidad de la fase líquida.

$$Z^3 - Z^2 + 1.220169 Z - 0.931607$$

$$Z^L = 0.8517$$

Paso 5. Calculando la densidad de la fase líquida, se tiene

$$Mw_s = 32.8757$$

$$\rho_g = \frac{(4000)(328757)}{(0.8517)(10.732)(620)} = 23\,2047 \text{ lb/pie}^3$$

b) Ecuación de Soave-Redlich-Kwong

Paso 1. Calcule los parámetros a_i , b_i y α_i haciendo uso de las ecuaciones (5.29)-(5.32).

Componente	a_i	b_i	α_i	a_{Ti}
C_1	8708.743268	0.4790445159	0.6878155977	5990.009456
C_2	21074.33273	0.7237464662	0.923351865	19459.02443
C_3	35457.8961	1.005383488	1.050998383	37266.19147
$n-C_4$	52415.20658	1.292933447	1.163782985	60999.92557
$n-C_5$	72085.65818	1.609582812	1.264160997	91127.87749

Paso 2 Aplicando la regla de mezcla para calcular los parámetros a_{Tm} y b_m , haciendo uso de las ecuaciones (5.36) y (5.39), se obtiene:

$$a_{Tm} = 21122.0408$$

$$b_m = 0.801378474$$

donde a_{Tm} y b_m representan a los parámetros a_T y b pero de la mezcla

Paso 3. Calcular los coeficientes A y B, mediante las ecuaciones (5.34) y (5.35)

$$A = 1.9083$$

$$B = 0.4818$$

Paso 4 Resolviendo el polinomio de tercer grado que se obtiene de la ecuación (5.33), se observa que sólo tiene una raíz real que corresponde al factor de compresibilidad de la fase líquida.

$$Z^3 - Z^2 + 1.1944 Z - 0.9194$$

$$Z^L = 0.8575$$

Paso 5 Calculando la densidad de la fase líquida, se tiene

$$Mw_s = 32\,8757$$

$$\rho_g = \frac{(4000)(328757)}{(0.8575)(10.732)(620)} = 23.0477 \text{ lb/pie}^3$$

c) Ecuación de Peng-Robinson

Paso 1 Calcule los parámetros a_i , b_i y α_i haciendo uso de las ecuaciones (5.56)- (5.58) y (5.59b).

Componente	a_i	b_i	α_i	a_{Ti}
C_1	9315.240302	0.430166936	0.7467879149	6956.508881
C_2	22541.99803	0.6499016051	0.9363377522	21106.92376
C_3	37927.26604	0.9028028094	1.042818536	39551.25605
$n-C_4$	56065.52286	1.161013645	1.138538958	63832.78197
$n-C_5$	77105.87023	1.445354834	1.225098361	94462.27525

Paso 2. Aplicando la regla de mezcla para calcular los parámetros a_{Tm} y b_m , haciendo uso de las ecuaciones (5.36) y (5.39), se obtiene:

$$a_{Tm} = 22863.3476$$

$$b_m = 0.71961272$$

donde a_{Tm} y b_m representan a los parámetros a_T y b pero de la mezcla.

Paso 3. Calcular los coeficientes A y B, mediante las ecuaciones (5.34) y (5.35)

$$A = 2.0656$$

$$B = 0.4326$$

Paso 4. Resolviendo el polinomio de tercer grado que se obtiene de la ecuación (5.60), se observa que sólo tiene una raíz real que corresponde al factor de compresibilidad de la fase líquida.

$$Z^3 - 0.5674 Z^2 + 0.638971 Z - 0.6255$$

$$Z^L = 0.7786$$

Paso 5. Calculando la densidad de la fase líquida, se tiene

$$Mw_s = 32.8757$$

$$\rho_g = \frac{(4000)(32.8757)}{(0.7786)(10.732)(620)} = 25.3833 \text{ lb/pe}^3$$

Referencias

1. Ahmed Tarek : "A Practical Modification of the Peng- Robinson Equation of State", Paper SPE 18532, Presented at the SPE Eastern Regional Meeting, Charleston, West Virginia, Nov. 1-4, 1988.
2. Ahmed Tarek. : "Hydrocarbon Phase Behavior", Gulf Publishing Company, 1989, Capítulo 6.
3. Edmister, W , and Lee, B. : "Applied Hydrocarbon Thermodynamics", Vol. 1, 2th edition, Gulf Publishing Company, Houston, 1986, pg.52.
4. Nikos, V., et al., "Phase Behavior of Systems Comprising North Sea Reservoir Fluids and Injection Gases", JPT, November 1986, pp 1221-1233.
5. Peng, D., and Robinson, D. : "A New Two Constant Equation of State", Ind. Eng. Chem. Fund.,1976, Vol. 15, No. 1, pg.59-64.
6. Redlich, O and Kwong, J. : "On the Thermodynamics of Solutions. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions", Chemical Reviews, Vol 44, pg 533-247.
7. Slot, Petersen, C. : "A Systematic and Consistent Approach to Determine Binary Interaction Coefficients for the Peng.Robinson EOS.", Paper SPE 16941, Presented at the 62nd, Annual Technical Conference of the SPE, held in Dallas, Texas, September 27-30, 1987
8. Soave, G. : "Equilibrium Constant from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", Chem. Eng. Sci., 1972, Vol. 27, pg. 1197-1203.

APENDICE A

Cálculo del factor acéntrico mediante la correlación propuesta por Edmister

Edmister en 1958 propuso una correlación para estimar el factor acéntrico de componentes puros y fracciones del petróleo. Para el uso de esta correlación es necesario contar con la temperatura de ebullición, temperatura crítica y presión crítica. La expresión propuesta es la siguiente.

$$\omega = \frac{3[\log(p_c/1470)]}{7[(T_c/T_b) - 1]} - 1$$

donde ω , factor acéntrico

p_c , presión crítica, psia

T_c , temperatura crítica, °R

T_b , temperatura de ebullición, °R

Cálculo del factor acéntrico mediante la correlación propuesta por Kester-Lee:

$$K = \frac{(T_b)^{13}}{\gamma}$$

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

donde K , es un factor de caracterización

θ , es un punto reducido de ebullición

γ , gravedad específica

Kesler y Lee propusieron las siguientes dos expresiones para el cálculo del factor acéntrico:

Para $\theta > 0.8$:

$$\omega = -7.904 + 0.1352K - 0.007465K^2 + 8.359 \theta + \frac{(1408 - 0.01063K)}{\theta}$$

Para $\theta < 0.8$:

$$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{p_c}{14.696}\right) - 5.92714 + \left(\frac{6.09648}{\theta}\right) + 1.28862 \ln \theta - 0.169347 \theta^6}{15.2518 - \left(\frac{15.6875}{\theta}\right) - 13.4721 \ln \theta + 0.43577 \theta^6}$$