



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

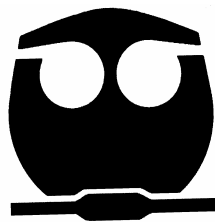
*Desarrollo de un módulo computacional  
en MatLab para la caracterización de  
sistemas aceite – gas*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

PABLO AGUSTÍN LÓPEZ LEGARRETA



MÉXICO D.F.

2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda
Vocal	Prof. Reynaldo Sandoval González
Secretario	Prof. Rafael Herrera Nájera
1er. Suplente	Prof. José Fernando Barragán Aroche
2º. Suplente	Prof. Martín Rivera Toledo

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química,  
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor: Enrique Rodolfo Bazúa Rueda

Sustentante: Pablo Agustín López Legarreta

A mis padres, por su apoyo y amor incondicionales.

A mi hermana, mi permanente compañía.

A Tita y Tía Delia, por su hospitalidad y cariño.

A mi abuela Carmen, por su legado.

A mis amigos y compañeros, por haber hecho de mi paso por la universidad una etapa inolvidable.

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Enrique Bazúa, por su paciencia y por la dirección de este trabajo.

A Humberto Hinojosa por su disposición y apoyo.

A todos mis maestros, por su siempre positiva contribución en mi formación personal y académica.

A la UNAM, el más importante proyecto educativo y cultural de nuestro país, de la que me siento parte.

# Índice

Objetivos	2
1. Antecedentes	3
2. Caracterización de sistemas aceite-gas	6
2.1 Función distribución molar y pseudocomponentes	8
2.2 Densidad Relativa	13
2.3 Temperatura de ebullición	16
2.4 Ejemplos	18
3. Cálculo de propiedades críticas	21
3.1 Temperatura Crítica	21
3.2 Presión Crítica	22
3.3 Volumen Crítico	24
3.4 Algoritmo de Twu	24
3.5 Factor Acéntrico	26
3.6 Ejemplos	28
4. Curva TBP	30
5. Evaluación de Resultados	33
Conclusiones	43
Bibliografía	44
Apéndices	45

## **Objetivos:**

El trabajo de esta tesis es parte de un proyecto que tiene como propósito final la predicción del comportamiento de diferentes crudos mexicanos mediante ecuaciones de estado cúbicas. El primer paso para este tipo de cálculos es la definición de los componentes y sus propiedades, o en otras palabras, la caracterización del crudo a analizar.

En este trabajo se creó una herramienta en Matlab que nos permite utilizar diferentes rutinas de caracterización con un mínimo de información acerca del crudo que permita obtener las propiedades necesarias de cada pseudocomponente para llevar a cabo cálculos de equilibrio líquido-vapor.

El programa desarrollado en este trabajo se acopla fácilmente a las rutinas de cálculo del equilibrio de fases que predicen el comportamiento del crudo caracterizado para comparar con datos experimentales del crudo.

Para probar el desempeño del programa se tomó información de varios crudos mexicanos y se comparan los resultados con datos experimentales.

Este programa está disponible para alumnos o maestros que necesiten una herramienta de caracterización para la solución de un problema en particular.

## **Capítulo 1.**

### **Antecedentes:**

El petróleo es un líquido viscoso cuyo color varía entre amarillo y pardo oscuro hasta negro con reflejos verdes. Además tiene un olor característico, no es miscible en agua y es menos denso que ésta. Sin embargo, algunos crudos pesados de los nuevos yacimientos mexicanos son ligeramente más densos que el agua. El petróleo es una mezcla de hidrocarburos, que son compuestos que contienen en su estructura molecular carbono e hidrógeno principalmente. El número de átomos de carbono y la forma en que están colocados dentro de las moléculas de los diferentes compuestos proporciona al petróleo diferentes propiedades físicas y químicas. Así se tiene que los compuestos que tienen de uno a cuatro átomos de carbono son gaseosos, los que tienen entre cinco y 20 son líquidos, y los de más de 20 son sólidos a temperatura ambiente.

El petróleo crudo varía mucho en su composición, lo cual depende del tipo de yacimiento donde provenga. Mientras mayor sea su contenido de carbono en relación con el de hidrógeno, mayor será la cantidad de productos pesados en ese crudo y constituyentes de mayor masa molar.

Por su composición y la distribución de los componentes, los “fluidos de yacimiento” se han clasificado en gas seco, gas húmedo, gas condensado, aceite volátil y aceite negro. El principal criterio para esta clasificación es la ubicación de la temperatura del yacimiento con respecto a la temperatura crítica y la cricondenterma (temperatura más alta a la que existe equilibrio entre las fases líquida y gas) (Ver figura 1.1).

Se considera un gas seco cuando la temperatura del yacimiento es mayor que la cricondenterma y las condiciones de la superficie y de transporte se encuentran afuera del envolvente de fases líquido-vapor (en la región gaseosa); se denomina gas húmedo cuando la temperatura del yacimiento es mayor a la cricondenterma pero las condiciones de la superficie se encuentran en la región de dos fases; se le llama gas condensado cuando la temperatura del yacimiento es menor que la cricondenterma pero mayor que la temperatura crítica del fluido; y se considera un aceite cuando la temperatura del yacimiento es menor que la temperatura crítica. (Ver figura 1.2).



La diferencia entre un aceite volátil y un aceite negro es un poco más arbitraria. Las diferencias más significativas están en la producción de gas al llevar el fluido a la superficie, un aceite volátil típicamente tiene un GOR (por las siglas en inglés de “gas/oil ratio”, relación entre gas y aceite producido en la superficie) entre 1,000 y 3,000 scf/STB (pies cúbicos estándar de gas producido, por barril estándar de aceite), mientras que para un aceite negro son menores de 1,000. También los aceites volátiles suelen ser más ligeros (densidades mayores a 35°API).

En la tabla 1.1 se muestran composiciones típicas tomadas del libro de Whitson<sup>1</sup>.

Tabla 1.1 Composición promedio de los diferentes tipos de crudos<sup>1</sup>.

Composición (%mol)					
Componente	Gas Seco	Gas Húmedo	Gas Condensado	Aceite Volátil	Aceite Negro
CO <sub>2</sub>	0.1	1.41	2.37	0.93	0.02
N <sub>2</sub>	2.07	0.25	0.31	0.21	0.34
C <sub>1</sub>	86.12	92.46	73.19	58.77	34.62
C <sub>2</sub>	5.91	3.18	7.8	7.57	4.11
C <sub>3</sub>	3.58	1.01	3.55	4.09	1.01
<i>i</i> -C <sub>4</sub>	1.72	0.28	0.71	0.91	0.76
<i>n</i> -C <sub>4</sub>		0.24	1.45	2.09	0.49
<i>i</i> -C <sub>5</sub>	0.5	0.13	0.64	0.77	0.43
<i>n</i> -C <sub>5</sub>		0.08	0.68	1.15	0.21
C <sub>6(s)</sub>		0.14	1.09	1.75	1.61
C <sub>7+</sub>		0.82	8.21	21.76	56.4

#### Herramienta computacional Matlab:

Como ya se mencionó, el ambiente computacional en el que se crearon los programas es Matlab, que es un software desarrollado originalmente con el propósito del trabajo con matrices, pero que gracias a su versatilidad y potencia para hacer cálculos se ha convertido en una herramienta de gran uso entre la comunidad estudiantil e ingenieril. Matlab usa tres ventanas de exhibición: la ventana de comandos es donde se introducen comandos, datos y se imprimen los resultados; la ventana de gráficos es la que nos muestra curvas o gráficas basadas en datos calculados por Matlab y la ventana de edición, donde se pueden elaborar guiones de comandos editables que se pueden guardar en archivos con extensión .m.

Se eligió este software debido a que es de fácil acceso para la comunidad universitaria, además de utilizar un lenguaje de programación muy sencillo.

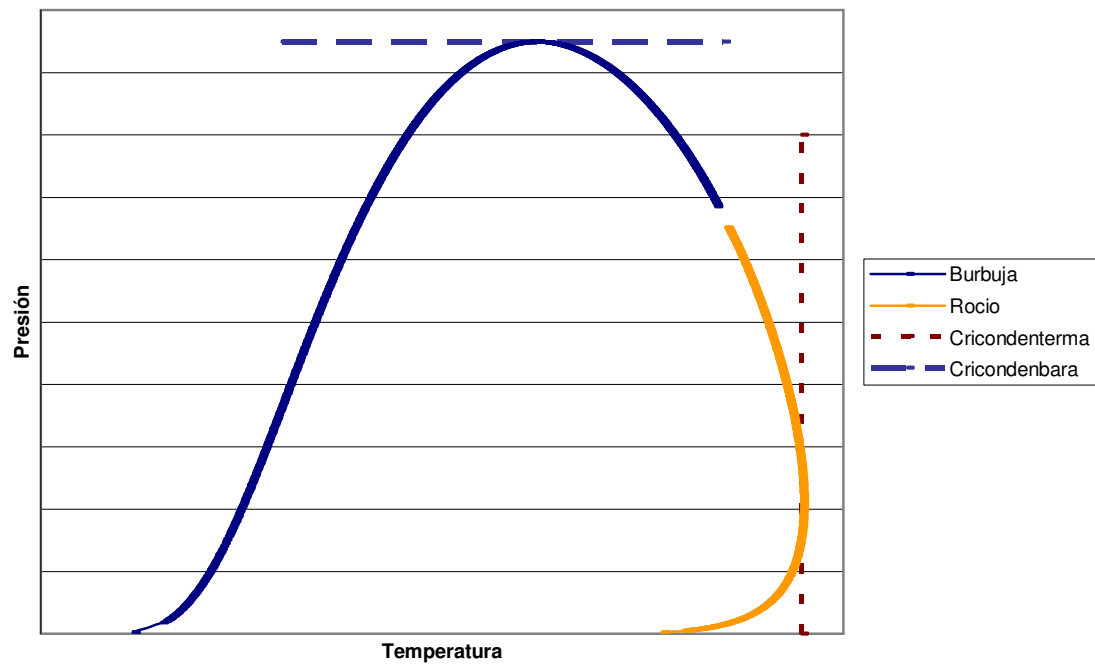


Figura 1.1. Envoltente P T

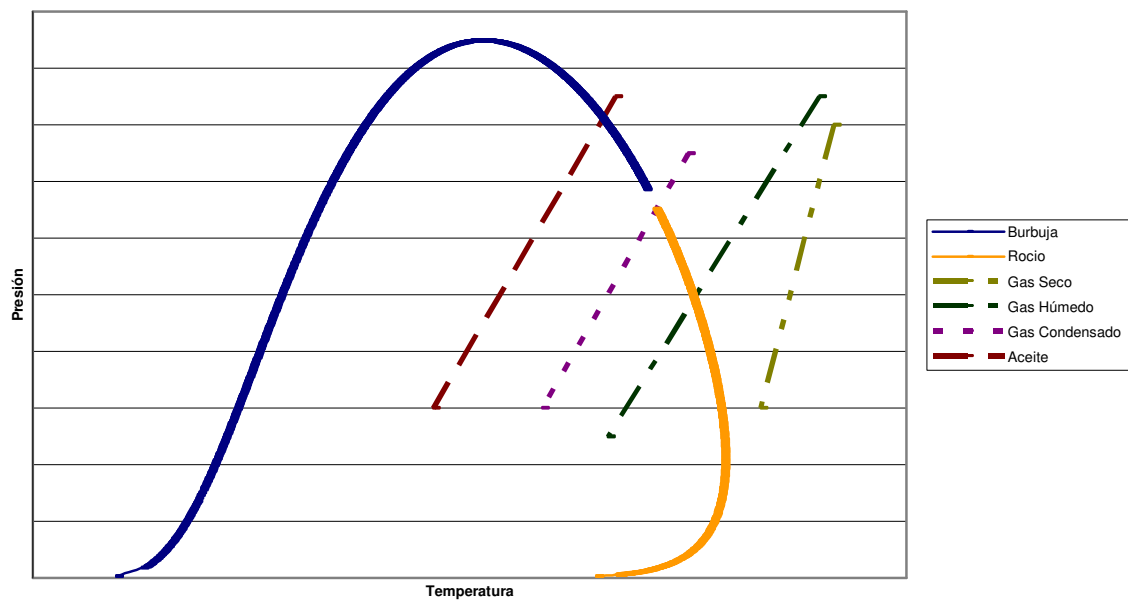


Figura 1.2. Tipos de crudos

## Capítulo 2.

### Caracterización de sistemas aceite-gas

Como ya mencionamos anteriormente, la finalidad de este trabajo es la predicción del comportamiento de sistemas aceite-gas mediante ecuaciones de estado cúbicas. Para poder utilizar estas ecuaciones, son fundamentales algunas propiedades, como la temperatura y presión críticas ( $T_c$  y  $P_c$ ), factor acéntrico ( $\omega$ ) y el peso molecular (PM) de cada componente.

Determinar éstas propiedades para cada uno de los componentes del sistema resulta prácticamente imposible debido a la cantidad de compuestos existentes en un crudo, por lo que recurrimos a una caracterización aproximada de la mezcla.

Para esta caracterización se divide el crudo en tres grupos de componentes:

- **Componentes Definidos:** Son los más ligeros y fáciles de identificar, como el  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  hasta el pentano. Para un sistema en particular contamos con la fracción mol de cada uno de ellos y todas sus propiedades son conocidas. Para este trabajo se obtuvieron de las tablas dadas por Whitson<sup>1</sup>. y se incluyen en la tabla 1 del apéndice A.
- **SCN (Single Carbon Number):** Para los hidrocarburos de seis o más átomos de carbono se utiliza una agrupación por familias que tengan el mismo número de átomos de carbono, por ejemplo los C10, C16, C20, etc. Para cada familia se asignan propiedades representativas que caractericen en forma global a los componentes de la familia. Las propiedades de los SCN se encuentran reportadas por Whitson o por Danesh y se incluyen en la tabla 2 del apéndice A.
- **Fracción Pesada:** Esta parte del crudo es de particular importancia y merece atención especial. Se trata de los componentes más pesados de los que la única información que tenemos son sus propiedades globales como su peso molecular promedio (PM), su fracción mol ( $z_{C+}$ ) y su densidad relativa ( $\gamma_{C+}$ ) (conocida en el medio petrolero como peso o gravedad específica).

Al contar con toda la información de los componentes ligeros y de los SCN pueden ser utilizados sin problemas en una ecuación de estado. Sin embargo, para poder incluir a la fracción pesada en el cálculo y la predicción del comportamiento del crudo, es necesario separar esta fracción en pseudocomponentes, determinar por alguna correlación las propiedades de cada pseudocomponente y utilizar ciertos algoritmos para determinar el valor numérico de las propiedades que describan el comportamiento líquido-vapor del sistema.

A la separación de la fracción pesada en pseudocomponentes la llamamos “caracterización de la fracción pesada.” Esta caracterización se divide en dos pasos:

- El primer paso es obtener las propiedades básicas de cada uno de los pseudocomponentes que definamos, que son el peso molecular ( $PM_i$ ), la fracción mol ( $z_i$ ), y la densidad relativa ( $\gamma_i$ ).
- En el segundo paso, las propiedades obtenidas en el primer paso se sustituyen en correlaciones para obtener las propiedades que requiere la ecuación de estado, como son las propiedades críticas y el factor acéntrico. La metodología y correlaciones de este paso están descritas en el capítulo 3.

Como ya mencionamos anteriormente, las únicas propiedades de la fracción pesada con las que contamos son su peso molecular promedio, la densidad relativa promedio y la fracción mol, por lo que es necesario establecer un procedimiento para ir obteniendo la totalidad de las propiedades de los pseudocomponentes que representarán a la fracción pesada. El procedimiento en que se basa este trabajo es el sugerido por Whitson<sup>1</sup> y consiste en proponer una distribución continua de componentes por medio de una función de probabilidades. En este trabajo se utiliza la función gamma. El procedimiento propuesto por Whitson consiste de los siguientes pasos:

- El primer paso es la obtención de la distribución molar, que se hace por medio de una función gamma de probabilidad. Este procedimiento nos arroja la fracción mol y el peso molecular de cada uno de los pseudocomponentes.
- El siguiente paso es el cálculo de la densidad relativa (gravedad específica) de cada pseudocomponente. En este paso se dispone de varios métodos propuestos

por diferentes autores que se basan en la propuesta de un factor de caracterización que defina la naturaleza del crudo.

- El último paso de la primera parte del método son las rutinas que nos permiten calcular el punto de burbuja de los pseudocomponentes (su temperatura de ebullición).
- Posteriormente, ya contando con toda la información obtenida de los pasos anteriores se procede al cálculo de propiedades críticas. Este paso se encuentra desarrollado en el capítulo 3.

El diagrama de flujo que ilustra la estructura del programa se encuentra en el apéndice C. En los siguientes apartados se desarrolla cada uno de los pasos anteriores.

## 2.1 Función distribución molar y pseudocomponentes.

La caracterización de la fracción pesada parte de datos del crudo que pueden ser medidos experimentalmente, como son la densidad relativa, el peso molecular promedio y la fracción mol, (todo esto de la fracción pesada). Para obtener los pseudocomponentes se propone una función de distribución molar. Para este trabajo se utilizó la función de probabilidad gamma (ref):

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} e^{-\frac{(M-\eta)}{\beta}}}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \quad (2.1)$$

Esta función establece la probabilidad de encontrar en la mezcla compuestos con un cierto peso molecular  $M$ . La forma de esta función está caracterizada por tres parámetros:  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\eta$ . El parámetro  $\alpha$  se refiere a la forma de la curva que nos muestra la distribución del peso molecular con respecto a la fracción mol;  $\eta$  se refiere al peso molecular mínimo considerado en nuestra fracción pesada y  $\beta$  sirve para representar el peso molecular promedio de la fracción pesada por medio de la ecuación:

$$\beta = \frac{M_{c+} - \eta}{\alpha} \quad (2.2)$$

En la figura 2.1 se muestra esta función para diferentes valores de los parámetros.

Para una fracción pesada en particular se debe escoger valores para los parámetros  $\alpha$  y  $\eta$ . En caso de no contar con información adicional que nos sirva para determinar valores para estos parámetros, Whitson<sup>1</sup> recomienda que se le asigne el valor de uno a  $\alpha$ . En este caso la función de distribución adopta la forma exponencial. El valor de  $\eta$  se escoge en función del último SCN en el crudo en cuestión, tomando en cuenta que la fracción pesada comienza después de este componente.

Para completar el primer paso y obtener el peso molecular y la fracción mol para cada pseudocomponente se tienen dos alternativas: el método de los intervalos y el método de cuadratura de Gauss, que se explican en los siguientes apartados.

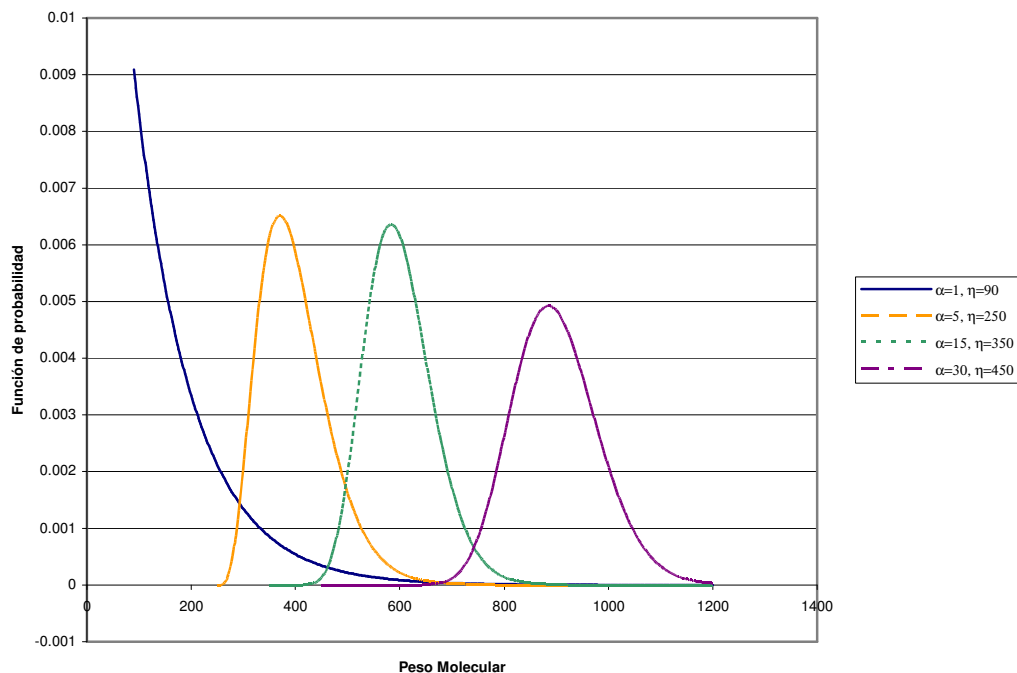


Figura 2.1. Variación de parámetros  $\alpha$  y  $\eta$

### 2.1.1 Método de los intervalos.

En este paso se parte de la función de distribución gamma, que es una función de probabilidad que nos muestra las proporciones en las que se encuentran los compuestos con similares pesos moleculares en la mezcla. Esta función está dada por la ecuación (2.1). Para aplicar este procedimiento se debe asignar valores a los parámetros  $\alpha$  y  $\eta$  de la función de distribución. El parámetro  $\beta$  se calcula con la ecuación (2.2). De esta manera se garantiza que los pseudocomponentes que se establezcan tendrán un peso molecular promedio igual al de la fracción pesada. En seguida se escoge el número de pseudocomponentes que se desea para representar a la fracción pesada. La función de distribución se divide en tantos intervalos como pseudocomponentes. El primer intervalo va del peso molecular igual a  $\eta$  hasta un peso molecular igual a  $\eta + 14$ . Los siguientes intervalos se forman de la misma manera incrementando en 14 el peso molecular. El último intervalo tendrá la cola de la función de distribución. Este procedimiento se ilustra en figura 2.2. El modelo se calcula de la siguiente forma:

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} e^{-\frac{(M-\eta)}{\beta}}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad (2.1)$$

Donde:

$$\beta = \frac{M_{c+} - \eta}{\alpha} \quad (2.2)$$

Y la función gamma puede ser estimada como:

$$\Gamma(x+1) = 1 + \sum_{i=1}^8 A_i x^i \quad (2.3)$$

Donde

$$A_1 = -0.577191652$$

$$A_2 = 0.988205891$$

$$A_3 = -0.897056937$$

$$A_4 = 0.918206857$$

$$A_5 = -0.756704078$$

$$A_6 = 0.482199394$$

$$A_7 = -0.193527818$$

$$A_8 = 0.03586834$$

Integrando la función de probabilidad:

$$\Xi_i = \int_{M_i}^{M_{i+1}} p(M) dM \quad (2.4)$$

$$\Theta_i = \int_{M_i}^{M_{i+1}} M \cdot p(M) dM \quad (2.5)$$

Se obtienen las propiedades de cada pseudocomponente que se buscan con las siguientes ecuaciones:

$$z_i = z_{c+} \Xi_i \quad (2.6)$$

$$M_i = \frac{\Theta_i}{\Xi_i} \quad (2.7)$$

Estas ecuaciones están basadas en el hecho que la las integrales en todo el intervalo de pesos moleculares cumple con las siguientes relaciones:

$$\int_{\eta_i}^{\infty} p(M) dM = 1 \quad (2.8)$$

$$\int_0^{\infty} M \cdot p(M) dM = M_{c+} = \alpha\beta + \eta \quad (2.9)$$



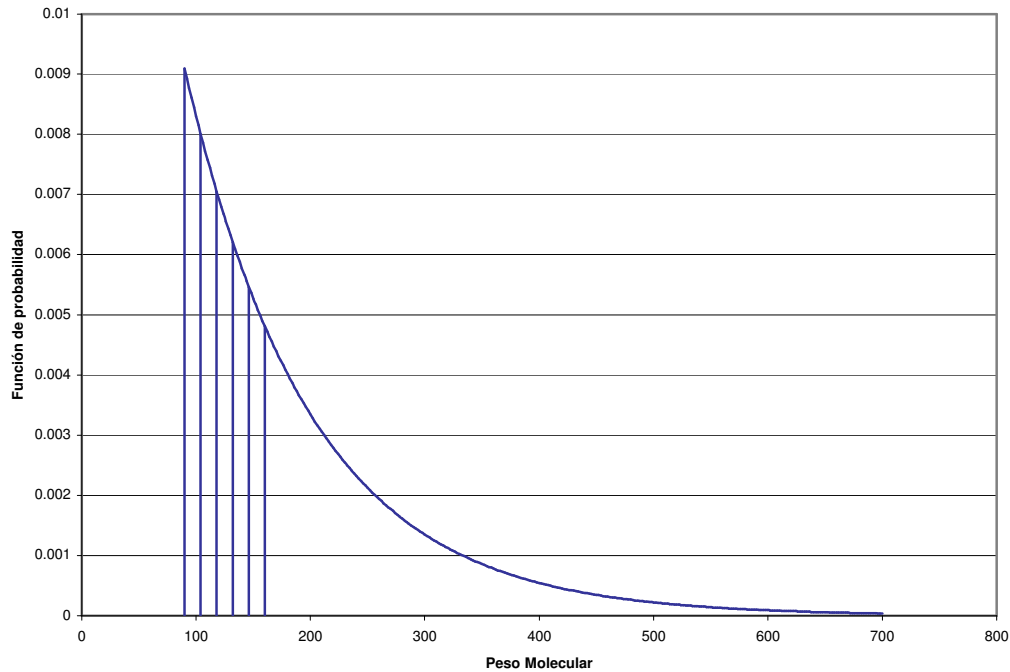


Figura 2.2. Procedimiento de asignación de intervalos

### 2.1.2 Método de Cuadratura

Como segunda opción se puede utilizar un método de cuadratura de Gauss a este mismo modelo de distribución gamma: El programa desarrollado en este trabajo tiene la posibilidad de hacer este cálculo cuando se desean 2, 3, 4, 5 o 6 pseudocomponentes. De la misma manera devuelve los datos de peso molecular y fracción mol de cada uno de los pseudocomponentes.

El método de cuadratura de Gauss es un método numérico para evaluar integrales definidas mediante la asignación de nodos representativos ( $X_i$ ) y factores de peso ( $W_i$ ). El número de pseudocomponentes que se elija será también el número de nodos y factores de peso que se utilizarán (en forma de coordenadas). La fracción mol y el peso molecular de cada pseudocomponente se calculan de la siguiente manera:

$$z_i = z_{C+} [W_i f(X_i)] \quad (2.10)$$

$$M_i = \eta + \beta^* X_i \quad (2.11)$$

Donde:

$$f(X) = \frac{(X)^{\alpha-1} (1 + \ln \delta)^\alpha}{\Gamma(\alpha) \delta^X} \quad (2.12)$$

$$\beta^* = \frac{2.5M_{C+} - \eta}{X_N} \quad (2.13)$$

$$\delta = \exp\left(\frac{\alpha\beta^*}{M_{C+} - \eta} - 1\right) \quad (2.14)$$

Los valores de  $X_i$  y  $W_i$  para valores de  $N$  iguales a 2, 3, 4, 5 y 6 son los propuestos por Abramowitz<sup>2</sup> y se encuentran reportados en la tabla 3 del apéndice A.

## 2.2 Densidad Relativa

Contando ya con los pesos moleculares de cada pseudocomponente, se entra al siguiente paso, que es el cálculo de la densidad relativa de cada uno de ellos.

Para este efecto se tienen disponibles 4 métodos, que son los propuestos por Soreide, Watson, Jacobi y Yarborough. Cada uno de los métodos cuenta con una correlación diferente, aunque al final de cuentas todos deben satisfacer el balance propuesto en la ecuación que sigue:

$$(y_{C+})_{\text{exp}} = \frac{z_{C+} M_{C+}}{\sum_{i=1}^n \frac{z_i M_i}{\gamma_i}} \quad (2.15)$$

Donde  $z_i$ ,  $M_i$  y  $\gamma_i$  son la fracción mol, el peso molecular y la densidad relativa de cada pseudocomponente. Las dos primeras cantidades se obtuvieron en el inciso anterior y la densidad relativa se obtiene como se explica a continuación.

### 2.2.1 Método de Watson

El método de Watson considera el factor UOP (o de Watson,  $K_w$ ), y éste varía según la naturaleza de la mezcla. Para sistemas con gran contenido de compuestos parafínicos, el factor oscila entre 12.5 y 13.5, en el caso de sistemas con mayor concentración de compuestos nafténicos, se sitúa entre 11 y 12.5, mientras que cuando gran cantidad de los compuestos son de tipo aromático, el factor toma valores de entre 8.5 y 11. Para la fracción pesada en cuestión se escoge un primer estimado para  $K_w$ , utilizando las propiedades promedio de esta fracción pesada, con la siguiente ecuación:

$$K_w = 4.5579M^{0.15178}\gamma^{-0.84573} \quad (2.16)$$

La densidad relativa de cada pseudocomponente se calcula con la siguiente correlación dada por Watson:

$$\gamma_i = 6.0108M_i^{0.17947}K_w^{-1.18241} \quad (2.17)$$

Estas densidades relativas deben satisfacer el balance propuesto por la ecuación (2.15). En caso de que no se cumpla se debe proponer un nuevo valor de  $K_w$ .

### 2.2.2 Método de Soreide

El método de Soreide es similar al de Watson. Está basado también en un factor de caracterización que llamaremos  $C_f$ . Para crudos parafínicos adopta valores alrededor de 0.27 y crece en la medida que el crudo tiene una mayor aromaticidad. Usualmente el valor de  $C_f$  estará en el intervalo de 0.27 a 0.31.

Para la fracción pesada en cuestión se escoge un primer estimado para  $C_f$  y la densidad relativa de cada pseudocomponente se calcula con la siguiente correlación dada por Soreide:

$$\gamma_i = 0.2855 + C_f(M_i - 66)^{0.13} \quad (2.18)$$

Estas densidades relativas deben satisfacer el balance propuesto por la ecuación (2.15). En caso de que no se cumpla se debe proponer un nuevo valor de  $C_f$ . El programa desarrollado en este trabajo escoge como estimado inicial de  $C_f$  el valor de 0.29

### 2.2.3 Método de Jacobi

El método de Jacobi considera un factor que depende de la aromaticidad de la mezcla y que varía entre 0 y 1. En los resultados obtenidos con este método se puede observar que los valores de densidad relativa aumentan más rápidamente a menores pesos moleculares, mientras que cuando el peso molecular es mayor, la función se aplana. Esto se puede ver con mayor claridad en la tabla 2.2. La ecuación a resolver para este caso es:

$$\gamma_i = 0.8468 - \frac{15.8}{M_i} + Ja \left( 0.2456 - \frac{1.77}{M_i} \right) \quad (2.19)$$

Estas densidades relativas deben satisfacer el balance propuesto por la ecuación (2.15). En caso de que no se cumpla se debe proponer un nuevo valor de  $Ja$ . El programa desarrollado en este trabajo escoge como estimado inicial de  $Ja$  el valor de 0.5.

### 2.2.4 Método de Yarborough

El último método disponible para calcular la densidad relativa es el de Yarborough, que es de hecho una modificación hecha al método de Jacobi y se basa en el número de átomos de carbono que tienen en promedio los compuestos de ciertos rangos de peso molecular. En esta correlación se observa el mismo comportamiento que se menciona en la de Jacobi: rápido crecimiento de los valores de densidad relativa a pesos moleculares bajos, y una estabilización conforme aumenta el peso molecular. La función que se utiliza en este método es la siguiente:

$$\gamma_i = \exp[A_0 + A_1 i^{-1} + A_2 i + A_3 \ln(i)] \quad (2.20)$$

Donde  $i$  se refiere al número de átomos de carbono y las constantes varían en función del factor de Yarborough según la siguiente tabla:

Tabla 2.1. Constantes para la correlación de densidad relativa de Yarborough.

$Y_a$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
0	-7.43855E-02	-1.72341E+00	1.38058E-03	-3.34169E-03
0.1	-4.25800E-01	-7.00017E-01	-3.30947E-05	8.65465E-02
0.2	-4.47553E-01	-7.65111E-01	1.77982E-04	1.07746E-01
0.3	-4.39105E-01	-9.44068E-01	4.93708E-04	1.19267E-01
0.4	-2.73719E-01	-1.39960E+00	3.80564E-03	5.92005E-02
0.6	-7.39412E-03	-1.97063E+00	5.87273E-03	1.67141E-02
0.8	-3.17618E-01	-7.78432E-01	2.58616E-03	1.08382E-01

Estas densidades relativas deben satisfacer el balance propuesto por la ecuación (2.15). En caso de que no se cumpla se debe proponer un nuevo valor de  $Y_a$ . Para valores intermedios de  $Y_a$  se interpola entre los datos de la tabla 2.1. El programa desarrollado en este trabajo escoge como estimado inicial de  $Y_a$  el valor de 0.0.

### 2.3 Temperatura de ebullición

Ahora que se cuenta con las propiedades básicas de todos los pseudocomponentes, el siguiente paso es el cálculo de la temperatura de ebullición de cada pseudocomponente, que es indispensable para poder estimar las propiedades críticas.

Para esto el programa cuenta con cinco métodos que son los de Soreide, Kesler-Lee, Riazi-Daubert, API (American Petroleum Institute) y Watson.

#### 2.3.1 Método de Soreide

El método desarrollado por Soreide comprende una ecuación directa que relaciona la temperatura de ebullición con el peso molecular y la densidad relativa de la siguiente manera:

$$T_b = 1928.3 - (1.695 * 10^5) M^{-0.03522} \gamma^{3.266} \exp[-(4.922 * 10^{-3}) M - 4.7685 \gamma + (3.462 * 10^{-3}) M \gamma]$$

(2.21)

En esta ecuación se sustituyen las propiedades de cada pseudocomponente para encontrar su temperatura de ebullición.

Los demás métodos son igualmente ecuaciones basadas en el peso molecular y la densidad relativa para el cálculo de la temperatura de ebullición.

### 2.3.2 Método de Kesler-Lee:

$$\begin{aligned}
 M = & [-12,272.6 + 9,486.4\gamma + (4.6523 - 3.3287\gamma)T_b] \\
 & + \left\{ (1 - 0.77084\gamma - 0.02058\gamma^2) * \frac{\left(1.3437 - \frac{720.79}{T_b}\right) * 10^{-7}}{T_b} \right\} \\
 & + \left\{ (1 - 0.80882\gamma + 0.02226\gamma^2) * \frac{\left(1.8828 - \frac{181.98}{T_b}\right) * 10^{12}}{T_b^3} \right\}
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

### 2.3.3 Método de Riazi-Daubert:

$$M = (4.5673 * 10^{-5}) T_b^{2.1962} \gamma^{-1.0164} \tag{2.23}$$

### 2.3.4 Método del API:

$$M = (2.0438 * 10^2) T_b^{0.118} \gamma^{1.88} \exp(0.00218T_b - 3.07\gamma) \tag{2.24}$$

### 2.3.5 Método de Watson:

En este método se utiliza el factor de caracterización  $K_w$  que se obtuvo en el cálculo de la densidad relativa. La temperatura de ebullición se obtiene con la siguiente ecuación:

$$T_b = (K_w \gamma)^3 \quad (2.25)$$

### 2.4 Ejemplos

A continuación se muestran algunos resultados obtenidos con los diferentes métodos para el peso molecular y la densidad relativa para un crudo del que se tiene la siguiente información:  $\alpha=1$ ,  $\eta=90$ ,  $\gamma_{C7+}=0.832$ ,  $M_{C7+}=200$ ,  $n=5$ . Se utilizó el método de intervalos considerando cinco pseudocomponentes y se comparan los diferentes métodos de cálculo de las densidades relativas. Los resultados se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Densidades relativas calculadas por diferentes correlaciones para una fracción pesada caracterizada con cinco pseudocomponentes.

Componente	Peso Molecular (PM)	Sg (Soreide)	Sg (Watson)	Sg (Jacobi)	Sg (Yarborough)
1	96.85	0.73522	0.72328	0.74671	0.75141
2	110.85	0.75763	0.74102	0.76795	0.78099
3	124.85	0.77461	0.75701	0.78443	0.80571
4	138.85	0.78836	0.77159	0.79759	0.82691
5	256	0.8551	0.86113	0.85128	0.84546

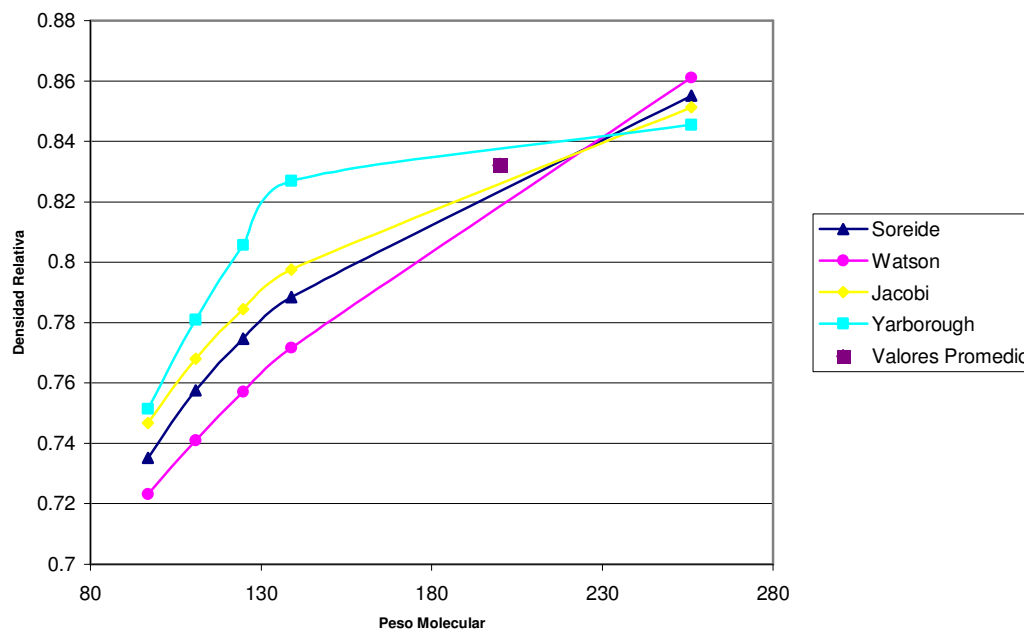


Figura 2.2. Densidades relativas para los cinco pseudocomponentes que caracterizan una fracción pesada con:  $\alpha=1$ ,  $\eta=90$ ,  $\gamma_{C7+}=0.832$ ,  $M_{C7+}=200$  (Tabla 2.2).

Como sabemos, las propiedades promedio de la fracción pesada utilizadas en los cálculos son las mismas. Esto se puede ver en la figura 2.2, ya que las correlaciones que arrojan los valores más altos en los pesos moleculares menores, son las que nos dan los resultados más bajos para los pesos moleculares mayores y viceversa.

A continuación se muestra el mismo crudo del ejemplo anterior, los pesos moleculares y densidades relativas obtenidas por el método de Soreide, y las temperaturas de ebullición con los diferentes métodos que ofrece el programa:



Tabla 2.3 Temperaturas de ebullición de los cinco pseudocomponentes que caracterizan a una fracción pesada con las propiedades:  $\alpha=1$ ,  $\eta=90$ ,  $\gamma_{C7+}=0.832$ ,  $M_{C7+}=200$

Componente	Sg	Tb (Soreide)	Tb (Kesler-Lee)	Tb (Riazi-Daubert)	Tb (API)	Tb (Watson)
1	0.73522	668.28	652.34	658.89	610.84	686.89
2	0.75763	715.53	698.66	710.47	673.18	751.65
3	0.77461	760.31	742.65	757.74	728.27	803.3
4	0.78836	802.28	784.22	801.81	777.67	846.87
5	0.8551	1070.5	1053.1	1100	1065.2	1080.7

Figura 2.3 Comparación de los diferentes métodos para la temperatura de burbuja

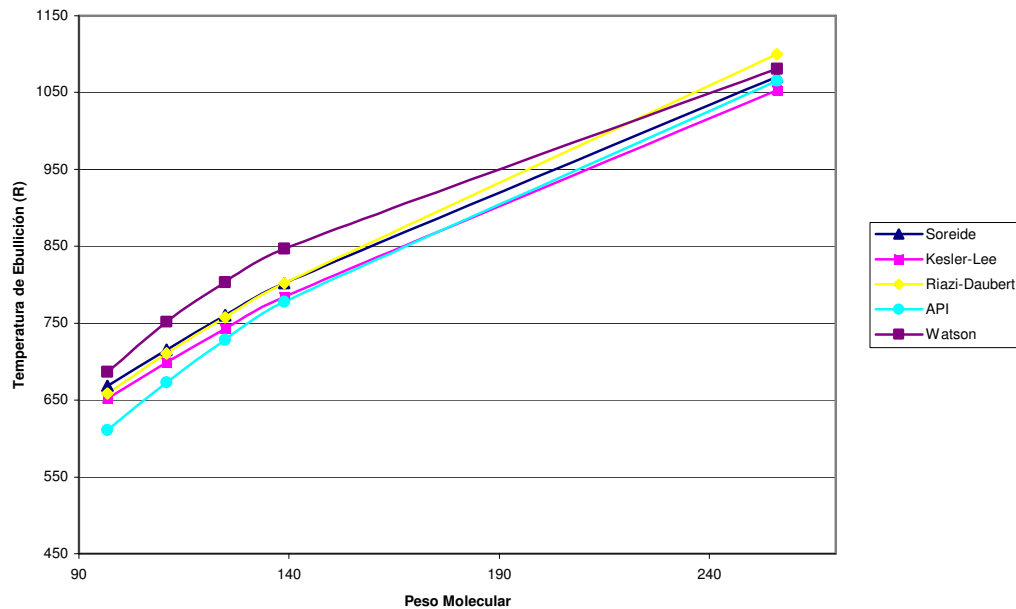


Figura 2.3. Temperaturas de burbuja para los cinco pseudocomponentes que caracterizan una fracción pesada con:  $\alpha=1$ ,  $\eta=90$ ,  $\gamma_{C7+}=0.832$ ,  $M_{C7+}=200$  (Tabla 2.3).

Los valores de la temperatura de ebullición no tienen el mismo comportamiento que los de densidad relativa, pero se pueden observar ciertos comportamientos típicos de cada una de las correlaciones.

El método de Watson presenta los valores más altos para los pesos moleculares menores, mientras que el método del API es el que da los valores menores para casi todos los pesos moleculares.

## Capítulo 3

### Cálculo de propiedades críticas

Para el cálculo del comportamiento de un sistema, es imprescindible contar con las propiedades críticas de los componentes que lo forman, o en este caso, los pseudocomponentes que calculamos anteriormente.

La temperatura crítica ( $T_c$ ), presión crítica ( $P_c$ ), volumen crítico ( $v_c$ ) y factor acéntrico ( $\omega$ ) son datos necesarios para la utilización de una ecuación de estado para la predicción del comportamiento del crudo.

Para éste fin, se tiene una amplia gama de métodos y correlaciones, independientes para cada una de las propiedades, además de un algoritmo que calcula las propiedades críticas en un solo paso.

#### 3.1 Temperatura Crítica

En el caso de la temperatura crítica, se tienen cinco correlaciones, que son las propuestas por Roess, Kesler-Lee, Cavett, Riazi-Daubert y Nokay. Todas estas ecuaciones están basadas en la temperatura de ebullición ( $T_b$ ) y la densidad relativa ( $\gamma$ ) de cada pseudocomponente.

En los siguientes apartados se presentan las correlaciones para el cálculo de las propiedades de cada pseudocomponente.

##### 3.1.1 Método de Roess:

$$T_c = 645.83 + 1.6667\gamma(T_{bF} + 100) - 0.7127 * 10^{-3} [\gamma(T_{bF} + 100)]^2 \quad (3.1)$$

Donde  $T_{bF}$  es la temperatura de ebullición en °F y  $T_c$  es la temperatura crítica en °F.

##### 3.1.2 Método de Kesler-Lee:

$$T_c = 341.7 + 811\gamma + (0.4244 + 0.1174\gamma)T_b + \frac{(0.4669 - 3.2623\gamma) * 10^5}{T_b} \quad (3.2)$$

Donde  $T_b$  es la temperatura de ebullición en R y  $T_c$  es la temperatura crítica en R.

### 3.1.3 Método de Cavett:

$$\begin{aligned}
 T_c = & 768.07121 + 1.7133693T_{bF} - (0.10834003 * 10^{-2})T_{bF}^2 \\
 & - (0.89212579 * 10^{-2})\gamma_{API}T_{bF} + (0.38890584 * 10^{-6})T_{bF}^3 \\
 & + (0.5309492 * 10^{-5})\gamma_{API}T_{bF}^2 + (0.327116 * 10^{-7})\gamma_{API}^2T_{bF}^2
 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Donde  $T_{bF}$  es la temperatura de ebullición en °F,  $T_c$  es la temperatura crítica en °F y  $\gamma_{API}$  es la densidad relativa en °API

### 3.1.4 Método de Riazi-Daubert:

$$T_c = 24.27871T_b^{0.58848}\gamma^{0.3596} \quad (3.4)$$

Donde  $T_b$  es la temperatura de ebullición en R y  $T_c$  es la temperatura crítica en R.

### 3.1.5 Método de Nokay:

$$T_c = 19.078T_b^{0.62164}\gamma^{0.2985} \quad (3.5)$$

Donde  $T_b$  es la temperatura de ebullición en R y  $T_c$  es la temperatura crítica en R.

## 3.2 Presión Crítica

Para el cálculo de la presión crítica se cuenta con tres correlaciones, de Kesler-Lee, Cavett y Riazi-Daubert. De la misma forma están basadas en la temperatura de

ebullición y densidad relativa de la mezcla, y para el caso de Cavett, pide estos datos en grados Fahrenheit y API, respectivamente.

### 3.2.1 Método de Kesler-Lee:

$$\ln(P_c) = 8.3634 - \frac{0.0566}{\gamma} - \left[ \left( 0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2} \right) * 10^{-3} \right] T_b$$

$$+ \left[ \left( 1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2} \right) * 10^7 \right] T_b^2 - \left[ \left( 0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma^2} \right) * 10^{-10} \right] T_b^3 \quad (3.6)$$

Donde  $P_c$  es la presión crítica en psia y  $T_b$  es la temperatura de ebullición en R.

### 3.2.2 Método de Cavett:

$$\log(P_c) = 2.8290406 + (0.94120109 * 10^{-3}) T_{bF} - (0.30474749 * 10^{-5}) T_{bF}^2 - (0.2087611 * 10^{-4}) \gamma_{API} T_{bF}$$

$$+ (0.15184103 * 10^{-8}) T_{bF}^3 + (0.11047899 * 10^{-7}) \gamma_{API} T_{bF}^2$$

$$- (0.48271599 * 10^{-7}) \gamma_{API}^2 T_{bF} + (0.13949619 * 10^{-9}) \gamma_{API}^2 T_{bF}^2 \quad (3.7)$$

Donde  $P_c$  es la presión crítica en psia,  $T_{bF}$  es la temperatura de ebullición en °F, y  $\gamma_{API}$  es la densidad relativa en °API.

### 3.2.3 Método de Riazi-Daubert

$$P_c = (3.12281 * 10^9) T_b^{-2.3125} \gamma^{2.3201} \quad (3.8)$$

Donde  $P_c$  es la presión crítica en psia y  $T_b$  es la temperatura de ebullición en R.

### 3.3 Volumen Crítico

Para la estimación del volumen crítico el programa ofrece dos opciones, la correlación propuesta por Hall-Yarborough y la de Riazi Daubert. La primera se basa en el peso molecular y la densidad relativa de las fracciones, mientras que la segunda se refiere a la temperatura de ebullición y la densidad relativa.

#### 3.3.1 Método de Hall-Yarborough:

$$v_c = 0.025M^{1.15}\gamma^{-0.7935} \quad (3.9)$$

#### 3.3.2 Método de Riazi-Daubert:

$$v_c = (7.0434 * 10^{-7})T_b^{2.3829}\gamma^{-1.683} \quad (3.10)$$

### 3.4 Algoritmo de Twu

Como otra opción se presenta también el algoritmo de Twu, que es un método que calcula las tres propiedades mencionadas anteriormente (temperatura, presión y volumen críticos) basado en un modelo de perturbación-expansión tomando las parafinas normales como referencia y después ajustando las propiedades mediante la diferencia entre la gravedad específica de la parafina y de la fracción de crudo.

Las ecuaciones utilizadas en este algoritmo se presentan a continuación:

### 3.4.1 Propiedades de las parafinas:

$$T_{cP} = \frac{T_b}{0.533272 + (0.191017 * 10^{-3})T_b + (0.779681 * 10^{-7})T_b^2 - (0.284376 * 10^{-10})T_b^3 + \frac{0.959468 * 10^2}{(0.01T_b)^{13}}} \quad (3.11)$$

$$\alpha = 1 - \frac{T_b}{T_{cP}} \quad (3.12)$$

$$P_{cP} = (3.83354 + 1.19629\alpha^{0.5} + 34.8888\alpha + 36.1952\alpha^2 + 104.193\alpha^4)^2 \quad (3.13)$$

$$v_{cP} = [1 - (0.419869 - 0.505839\alpha - 1.56436\alpha^3 - 9481.7\alpha^{14})]^{-8} \quad (3.14)$$

$$\gamma_p = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12} \quad (3.15)$$

### 3.4.2 Temperatura Crítica:

$$\Delta\gamma_T = \exp[5(\gamma_p - \gamma)] - 1 \quad (3.16)$$

$$f_T = \Delta\gamma_T \left[ \frac{-0.362456}{T_b^{0.5}} + \left( 0.0398285 - \frac{0.948125}{T_b^{0.5}} \right) \Delta\gamma_T \right] \quad (3.17)$$

$$T_c = T_{cP} \left( \frac{1 + 2f_T}{1 - 2f_T} \right)^2 \quad (3.18)$$

### 3.4.3 Volumen Crítico:

$$\Delta\gamma_v = \exp[4(\gamma_p^2 - \gamma^2)] - 1 \quad (3.19)$$

$$f_v = \Delta\gamma_v \left[ \frac{0.466590}{T_b^{0.5}} + \left( -0.182421 + \frac{3.01721}{T_b^{0.5}} \right) \Delta\gamma_v \right] \quad (3.20)$$

$$v_c = v_{cP} \left( \frac{1 + 2f_v}{1 - 2f_v} \right)^2 \quad (3.21)$$

### 3.4.4 Presión Crítica:

$$\Delta\gamma_p = \exp[0.5(\gamma_p - \gamma)] - 1 \quad (3.22)$$

$$f_p = \Delta\gamma_p \left[ \left( 2.53262 - \frac{46.1955}{T_b^{0.5}} - 0.00127885T_b \right) + \left( -11.4277 + \frac{252.14}{T_b^{0.5}} + 0.00230535T_b \right) \Delta\gamma_p \right] \quad (3.23)$$

$$P_c = P_{cP} \left( \frac{T_c}{T_{cP}} \right) \left( \frac{v_{cP}}{v_c} \right) \left( \frac{1 + 2f_p}{1 + 2f_p} \right)^2 \quad (3.24)$$

### 3.5 Factor Acéntrico

La última de las propiedades que calcula el programa es al del factor acéntrico, que está definido como:

$$\omega \equiv -\log \left( \frac{P_v^*}{P_c} \right) \quad (3.11)$$

Donde  $P^*_v$  es la presión de vapor a la temperatura  $T = 0.7T_c$  ( $T_r = 0.7$ )

Para este fin se cuenta con dos correlaciones, la de Kesler-Lee y la de Edmister. La de Edmister está pensada exclusivamente para hidrocarburos puros, por lo que no debe ser usada para caracterizar fracciones pesadas de un crudo.

### 3.5.1 Kesler-Lee:

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} < 0.8$$

$$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{P_c}{14.7}\right) + A_1 + A_2 T_{br}^{-1} + A_3 \ln(T_{br}) + A_4 T_{br}^6}{A_5 + A_6 T_{br}^{-1} + A_7 \ln(T_{br}) + A_8 T_{br}^6} \quad (3.12)$$

Donde:

$$A_1 = -5.92714$$

$$A_2 = 6.09648$$

$$A_3 = 1.28862$$

$$A_4 = -0.169347$$

$$A_5 = 15.2518$$

$$A_6 = -15.6875$$

$$A_7 = -13.4721$$

$$A_8 = 0.43577$$

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} > 0.8$$

$$\omega = -7.904 + 0.1352K_w - 0.007465K_w^2 + 8.359T_{br} + \frac{1.408 - 0.01063K_w}{T_{br}} \quad (3.13)$$



### 3.5.2 Edmister:

$$\omega = \frac{3 \log\left(\frac{P_c}{14.7}\right)}{7 \left(\frac{T_c}{T_b}\right) - 1} - 1 \quad (3.14)$$

### 3.6 Ejemplos.

A continuación se presentan algunos resultados obtenidos con los diferentes métodos disponibles para calcular las propiedades críticas para un mismo crudo ( $\alpha=1$ ,  $\eta=90$ ,  $\gamma_{C+}=0.832$ ,  $M_{C+}=200$ ,  $n=5$  con el método de Intervalos y los métodos de Soreide para obtener la densidad relativa y la temperatura de ebullición)

Tabla 3.1. Comparación de los diferentes métodos de temperatura crítica.

Componente	Tc Roess	Tc Kesler-Lee	Tc Cavett	Tc Riazi-Daubert	Tc Nokay	Tc Twu
1	987.3	990.22	987.8	999.12	992.58	996.46
2	1043.4	1043.3	1041.6	1051.4	1045	1050.3
3	1094.4	1090.8	1090.9	1098.4	1092.3	1098.8
4	1140.6	1133.4	1135.6	1140.8	1135.4	1142.6
5	1395.6	1380	1395.3	1392	1391.7	1396.6

Como podemos ver en la tabla 3.1, generalmente los valores más grandes de la temperatura crítica se obtienen con el método de Twu, pero podemos ver que la variación entre los resultados arrojados por todos los métodos es relativamente pequeña.

Tabla 3.2. Comparación de los diferentes métodos de presión crítica.

Componente	Pc Kesler-Lee	Pc Cavett	Pc Riazi-Daubert	Pc Twu
1	453.24	452.4	448.65	442.73
2	421.97	427.3	410.72	411.4
3	390.74	400.65	375.76	381.73
4	362.25	374.53	345.69	355.24
5	219.69	221.7	214.23	224.24

Como se muestra en la tabla 3.2, podemos ver que en el caso de la presión crítica los valores tienen variaciones un poco mayores, siendo el método de Cavett el que arroja los valores más elevados, y el método de Riazi-Daubert los menores valores.

Tabla 3.3. Comparación de los diferentes métodos para el volumen crítico.

Componente	Vc Hall-Yarborough	Vc Riazi Daubert	Vc Twu
1	6.1371	6.3708	6.3845
2	6.9991	7.1277	7.1293
3	7.8851	7.9354	7.9162
4	8.7866	8.7561	8.7198
5	16.648	15.186	15.268

Para las correlaciones del volumen crítico los resultados son también muy parecidos siendo los métodos de Twu y de Riazi-Daubert los que nos arrojan valores más semejantes. Esto se ilustra en la tabla 3.3

## Capítulo 4.

### Curva TBP

La herramienta computacional desarrollada en este trabajo cuenta con otra opción para obtener las propiedades básicas de cada pseudocomponente (Peso molecular, densidad relativa y fracción mol) cuando no se dispone de los datos necesarios para iniciar el programa (peso molecular promedio, densidad promedio o alguno de los parámetros  $\alpha$  o  $\eta$ ).

Para poder utilizar esta opción es necesario contar con una curva TBP (True Boiling Point)

Una curva TBP se obtiene de una destilación en la que el crudo es separado en “cortes” utilizando intervalos de temperaturas de ebullición. Esto es, se asigna un cierto intervalo de temperaturas y se cuantifica el porcentaje del volumen total que fue destilado en este intervalo. Cada una de estas fracciones es usualmente considerada un pseudocomponente, y se procede a asignarle propiedades como  $T_c$ ,  $P_c$  y  $\omega$ . Cabe destacar que al ser este un experimento que se realiza a la totalidad del crudo, en este caso no existen componentes ligeros definidos ni SCN y el crudo será representado en su totalidad por pseudocomponentes.

El procedimiento está dividido en dos etapas. La primera etapa toma la información de la curva TBP y se obtienen la temperatura de ebullición promedio, la densidad relativa, el peso molecular y la fracción mol de cada pseudocomponente. En la segunda etapa se obtienen las propiedades críticas como se describe en el capítulo 3.

En el caso de nuestro programa, se realiza un ajuste a esta curva TBP para así poder interpolar y designar un número de pseudocomponentes deseado, independientemente del número de puntos que tenga la curva TBP. El ajuste se puede realizar de dos maneras diferentes: con un ajuste polinomial, o bien usando un spline, que es un método que utiliza polinomios de tercer grado definidos por segmentos, lo que evita oscilaciones al momento de la interpolación.

Ya contando con este ajuste, se define el número de pseudocomponentes y se divide el 100% del volumen entre el número de pseudocomponentes, se procede a un método sencillo de integración definida en cada intervalo de donde se obtienen las temperaturas de ebullición medias de cada uno de los “cortes” o pseudocomponentes.

Se obtiene también, integrando la totalidad de la curva desde 0 hasta 100% de volumen destilado, el punto de ebullición medio para la totalidad de la mezcla, y con este valor poder obtener el Factor de Caracterización Universal para Productos del Petróleo (Universal Oil Products Characterization Factor, UOP) o de Watson, para el crudo en cuestión, que está definido de la siguiente forma:

$$K_w = \frac{T_b^{1/3}}{\gamma} \quad (4.1)$$

Éste factor es válido para la totalidad de la mezcla y se utiliza para cada pseudocomponente. Tomando esta consideración, la ecuación (4.1) se utiliza a continuación para obtener la densidad relativa de cada uno de los pseudocomponentes

$$\gamma_i = \frac{T_{bi}^{1/3}}{K_w} \quad (4.2)$$

Una ecuación que relaciona el factor de caracterización de Watson y la densidad relativa es la ecuación (2.12) que se utilizo en el capítulo 2.

$$\gamma = 6.0108M^{0.17947} K_w^{-1.18241} \quad (2.12)$$

Esta ecuación se utiliza ahora para obtener el peso molecular de cada uno de los pseudocomponentes despejando de la ecuación anterior:

$$M_i = 4.56899 \cdot 10^{-5} \gamma_i^{5.57196} K_w^{6.58834} \quad (4.3)$$

El último paso es el de obtener la fracción mol. Esto se hace con la fracción volumen, peso molecular y densidad relativa de cada pseudocomponente y utilizando el peso molecular y la densidad relativa promedio de todo el crudo. Para este cálculo se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$fv = \frac{1}{N} \quad (4.4)$$

$$fm_i = \frac{\gamma_i fv}{\gamma} \quad (4.5)$$

$$z_i = \frac{fm_i M}{M_i} \quad (4.6)$$

Donde:

$fv$  = Fracción volumen

$N$  = Número de Pseudocomponentes

$fm_i$  = Fracción masa del componente  $i$

Ya contando con los datos básicos de los pseudocomponentes ( $M_i$ ,  $z_i$ ,  $\gamma_i$  y  $T_{bi}$ ) se puede proceder a la obtención de las propiedades críticas de cada pseudocomponente, como se explica en el capítulo 3, y así obtener la caracterización completa del crudo en cuestión.

## Capítulo 5

### Evaluación de resultados

#### 5.1 Caracterización

Para poder evaluar el funcionamiento del programa se utilizaron tres crudos reales, de los que se cuenta con información de composición (la cual se muestra en las tablas 1, 2 y 3 del apéndice B, respectivamente) y con resultados de algunos experimentos PVT.

Se utilizaron dos diferentes caminos de caracterización y se utilizaron los programas creados en el trabajo de tesis del Ing. Daniel Maldonado Parra (Desarrollo de un módulo computacional para el cálculo de equilibrio líquido-vapor de sistemas aceite-gas) para crear diagramas de presión y temperatura para comparar con datos de saturación tomados de los análisis de los crudos disponibles.

Para esta comprobación se utilizó la ecuación de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), que es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (5.1)$$

Donde:

$$a_i = \Omega_a \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \alpha_i \quad ; \quad \Omega_a = 0.45723553 \quad (5.2)$$

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad ; \quad \Omega_b = 0.077796074 \quad (5.3)$$

$$\alpha_i = 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \quad (5.4)$$

$$m_i = 0.378893 + 1.4897153\omega_i - 0.17131848\omega_i^2 + 0.0196554\omega_i^3 \quad (5.5)$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad (5.6)$$

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j a_{ij} \quad (5.7)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad ; \quad k_{ij} = k_{ji} \quad ; \quad k_{ii} = 0 \quad (5.8)$$

Los procedimientos detallados para utilizar las ecuaciones de estado y algunos algoritmos de solución se encuentran explicados en el capítulo 2 de la tesis antes mencionada.

La figura 5.1.1 representa los envolventes creados para el crudo 1 para dos caminos de caracterización y muestra también el dato real del crudo caracterizado. Para lograr una mejor descripción del crudo, se ajustaron los parámetros de interacción binaria ( $k_{ij}$ ) del metano con los pseudocomponentes hasta obtener una curva que representara mejor el crudo (figura 5.1.2).

En el camino 1 se utilizaron:

Desdoblar	Cuadratura
Peso específico	Soreide
Temperatura de ebullición	Soreide
Temperatura crítica	Kesler-Lee
Presión crítica	Kesler-Lee
Volumen crítico	Hall-Yarborough
Factor acéntrico	Kesler-Lee

En el camino 2 se utilizaron:

Desdoblar	Cuadratura
Peso específico	Jacobi
Temperatura de ebullición	API
Temperatura crítica	Nokay
Presión crítica	Riazi-Daubert
Volumen crítico	Hall Yarborough
Factor acéntrico	Kesler-Lee

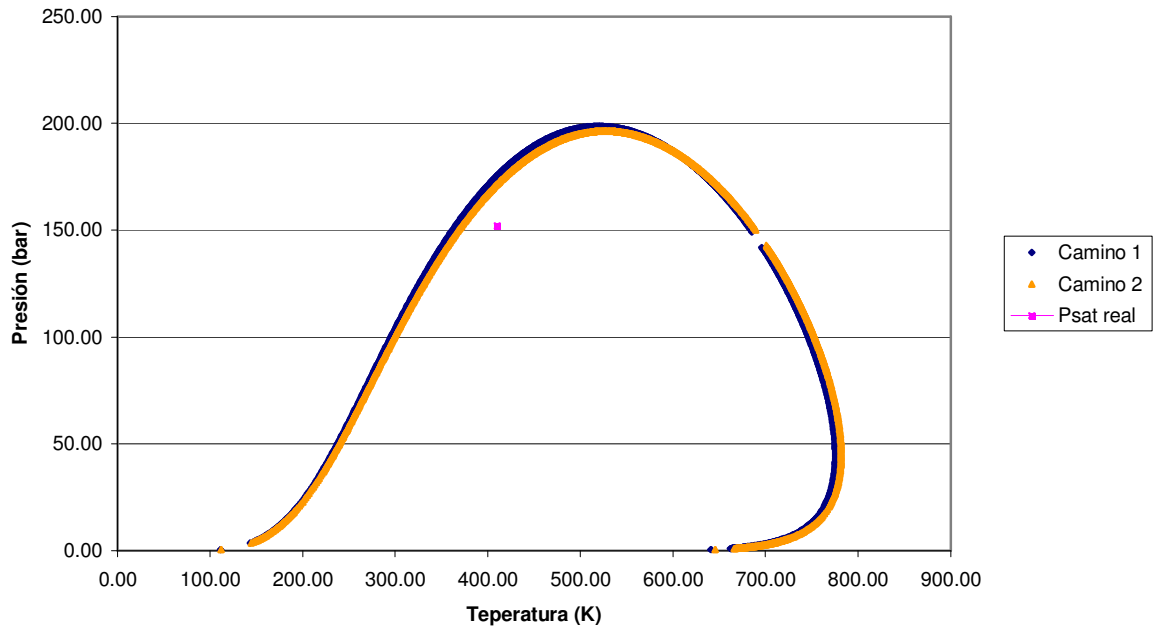


Figura 5.1.1. Envoltente P T.

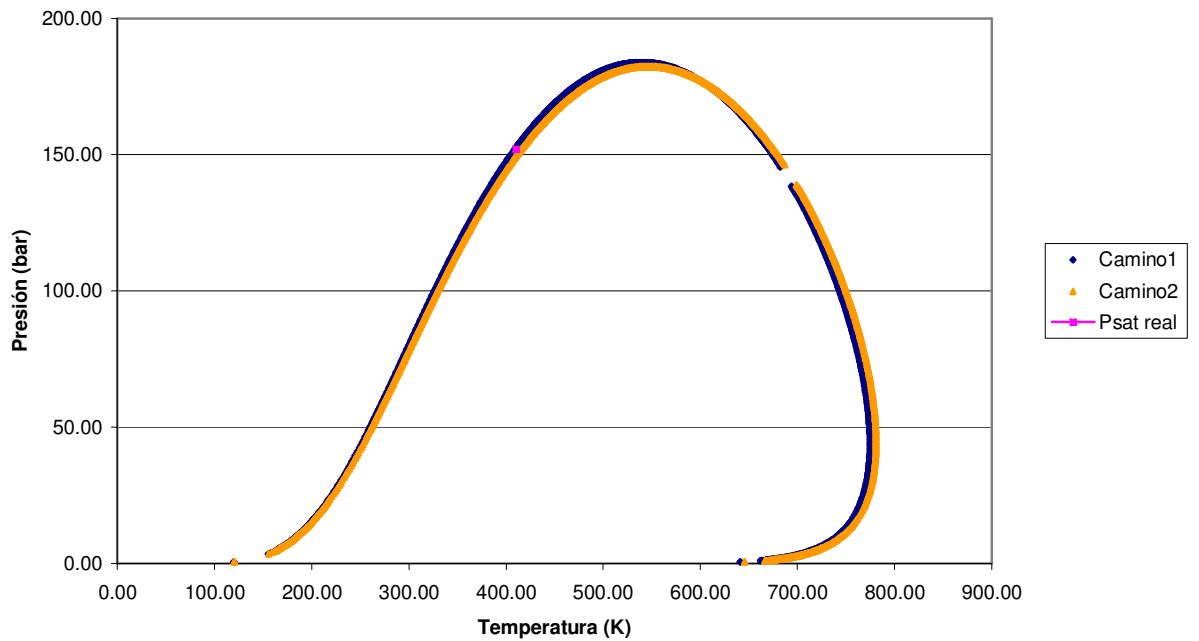


Figura 5.1.2. Envoltente ajustada.

Viendo que los resultados, después del ajuste del parámetro de interacción  $k_{ij}$ , con las dos diferentes caracterizaciones eran muy parecidos, se decidió utilizar una sola caracterización para realizar la reproducción de los experimentos para los tres crudos. Los métodos que se utilizaron fueron:



Desdoblar	Cuadratura
Peso específico	Soreide
Temperatura de ebullicion	Soreide
Temperatura crítica	Kesler-Lee
Presión crítica	Kesler-Lee
Volumen crítico	Hall-Yarborough
Factor acéntrico	Kesler-Lee

Se decidió intentar reproducir un experimento de expansión a composición constante (ECC) para los tres crudos.

En una ECC se conserva la temperatura constante de una muestra de crudo y se comienza la expansión, midiendo el volumen de la muestra. Al llegar a la presión de saturación se continúa expandiendo, obteniendo una mayor cantidad de crudo en fase gaseosa. El volumen obtenido en la presión de saturación se toma como referencia y se dividen todos los demás entre este volumen, obteniendo así datos de volumen relativo para cada presión a una temperatura constante.

## 5.2 Comparación del crudo #1

El primer crudo es un crudo de 38.7°API, del cual se caracterizó la fracción C<sub>11+</sub>. Su composición detallada se encuentra en la tabla 1 del apéndice B.

La primera envolvente que se obtuvo fue la que se muestra en la gráfica 5.2.1, y al ajustar los parámetros de interacción binaria se obtuvo la gráfica 5.2.2:

El valor de  $k_{ij}$  que se utilizó para ajustar la figura 5.2.2 fue de -0.1.

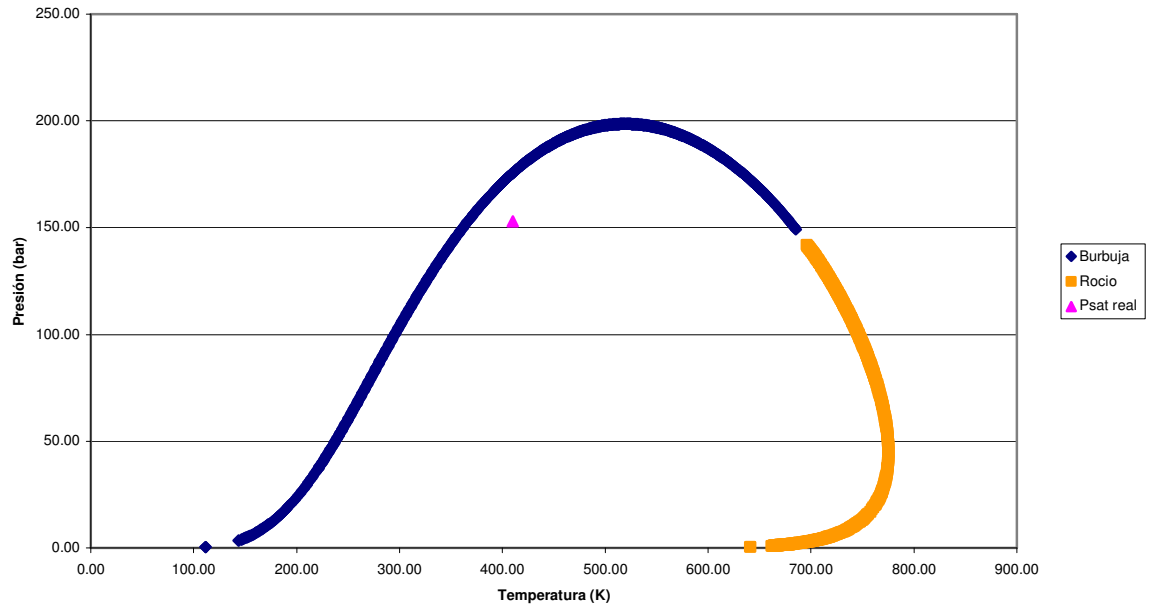


Figura 5.2.1. Envoltente P T.

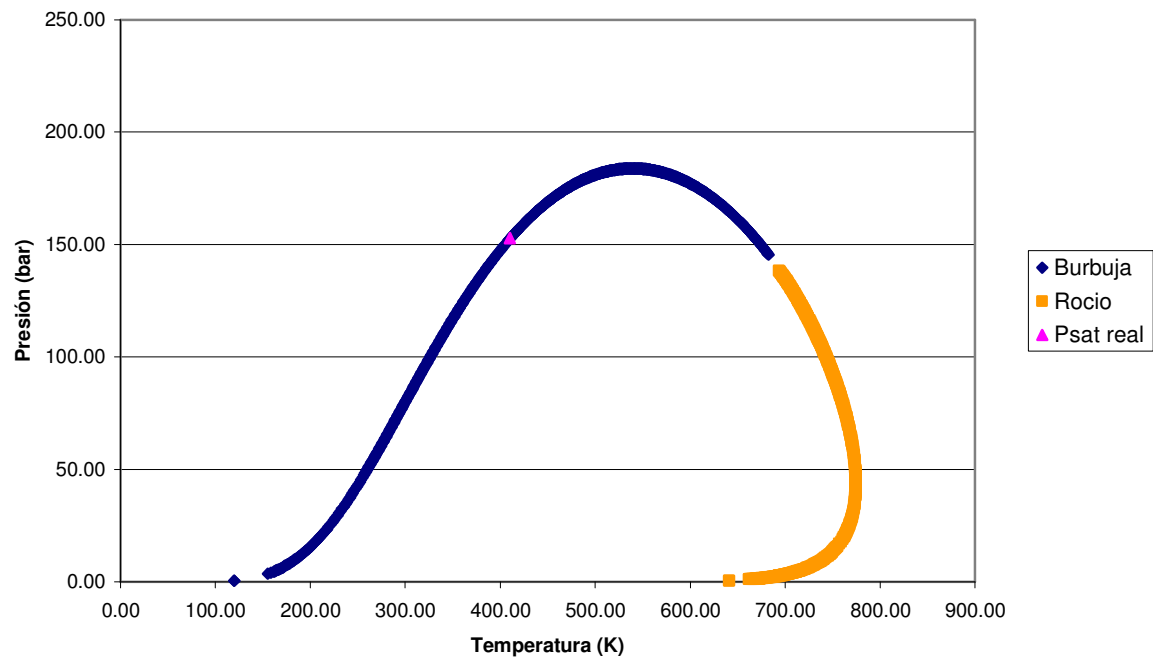


Figura 5.2.2. Envoltente ajustada con el valor de  $k_{ij}=-0.1$ .

Una vez ajustada la presión de saturación, se realizaron varios cálculos de flash a temperatura y presión constante para obtener el volumen estimado de la muestra y poder comparar con los datos del experimento CCE a la temperatura del yacimiento.

El resultado se muestra en la gráfica 5.2.3

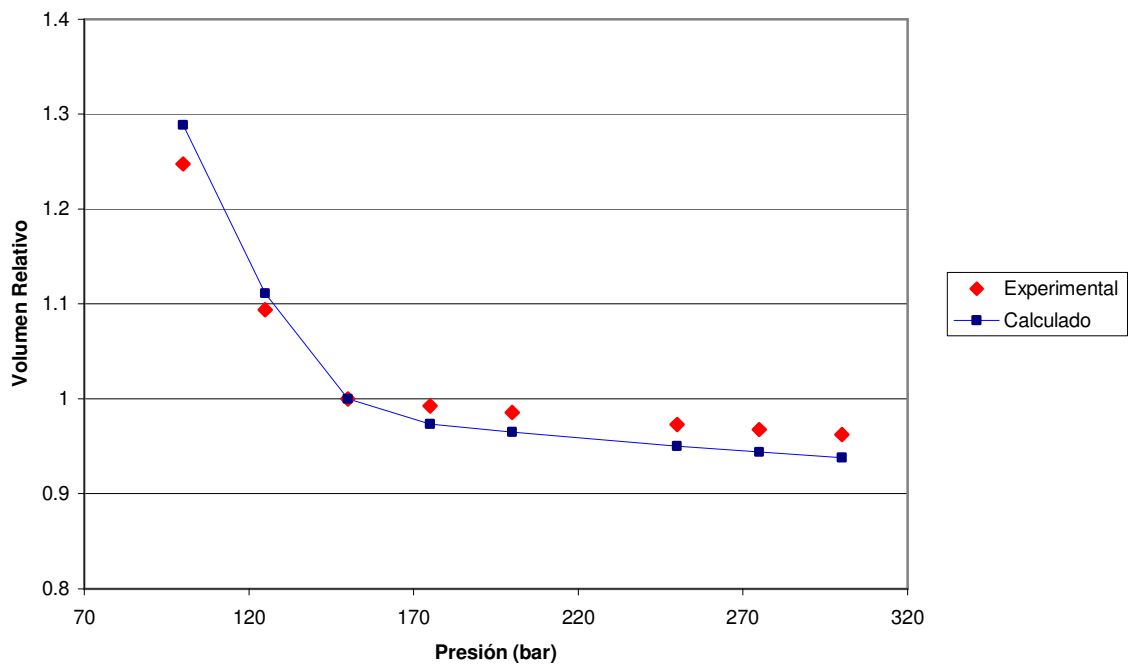


Figura 5.2.3. Expansión a composición y temperatura constantes a 410K

### 5.3 Comparación del crudo #2

El segundo crudo tiene una densidad de 12°API, y se caracterizó la fracción  $C_{36+}$ . Su composición detallada se puede ver en la tabla 2 del apéndice B.

En la Figura 5.3.1 se muestra la envolvente antes del ajuste del parámetro  $k_{ij}$  y en la Figura 5.3.2 después del ajuste del parámetro de interacción. El parámetro para este crudo tiene un valor de -0.1.

En la Figura 5.3.3 se muestra la predicción del experimento CCE para este crudo.

Figura 5.3.1 Envolverte P T

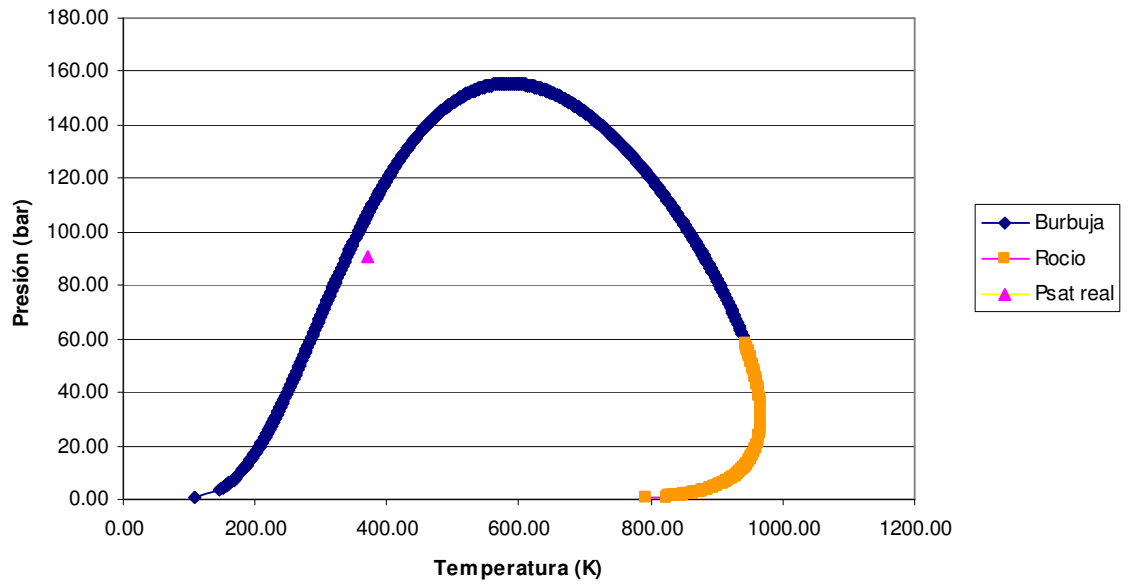


Figura 5.3.1. Envolverte P T

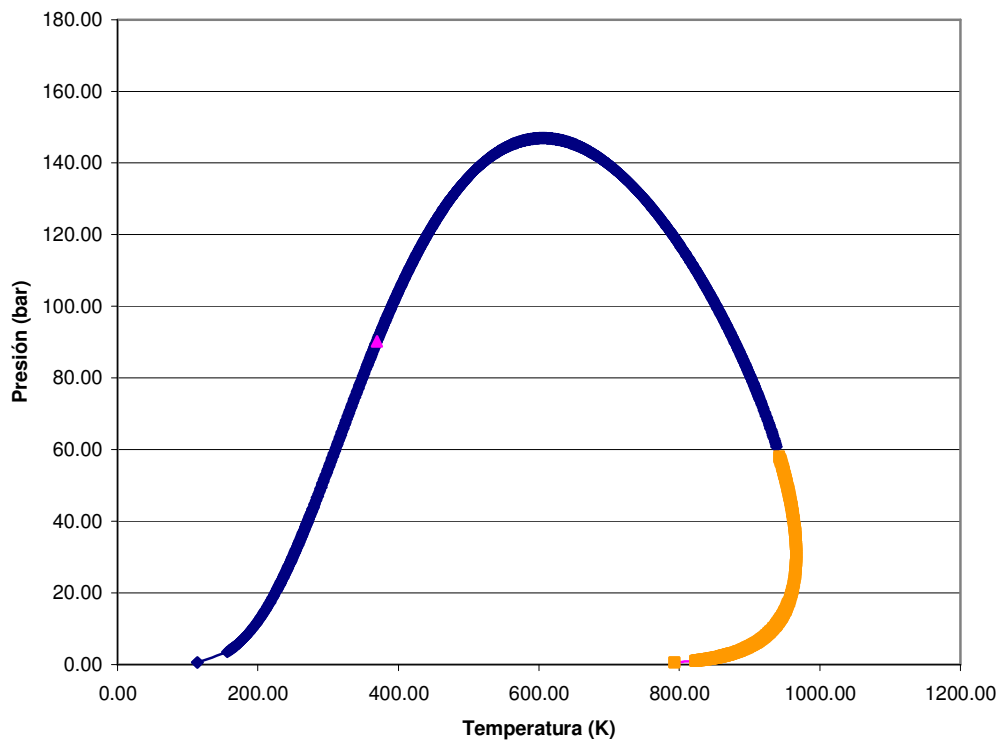


Figura 5.3.2. Envolverte ajustada con el valor de  $k_{ij}=-0.1$ .

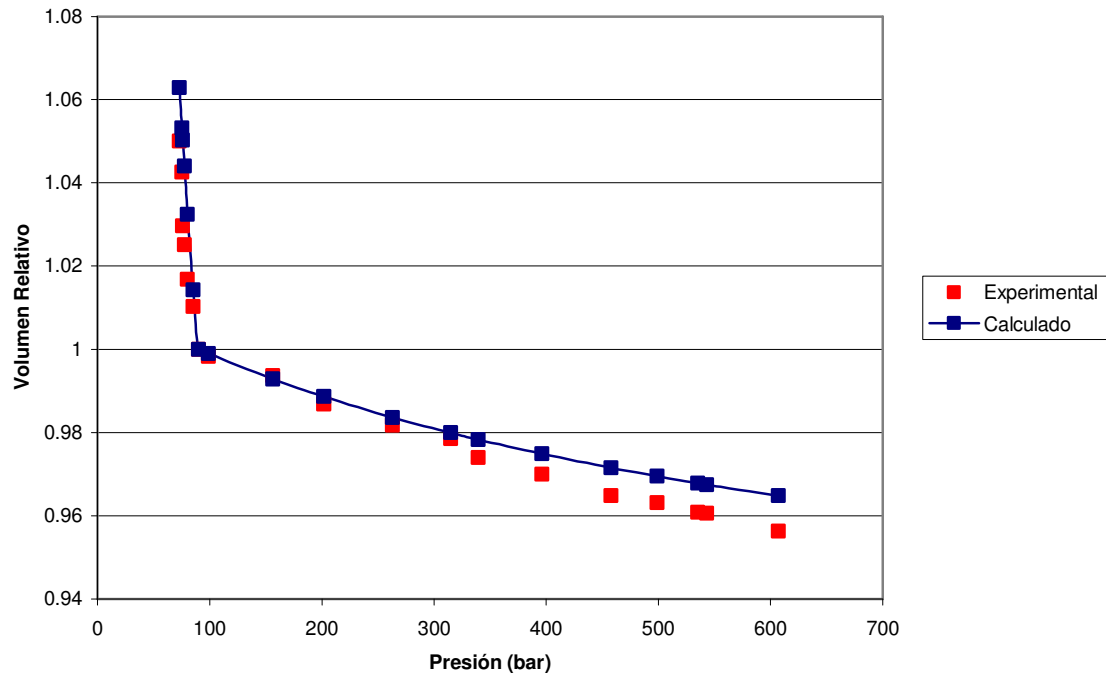


Figura 5.3.3. Expansión a composición y temperatura constante a 369K.

#### 5.4 Comparación del crudo #3

El tercer crudo tiene una densidad de 12.4°API y se caracterizó la fracción  $C_{30+}$ . Su composición detallada puede verse en la tabla 3 del apéndice B. El valor de  $k_{ij}$  utilizado para ajustar este crudo fue 0.075.

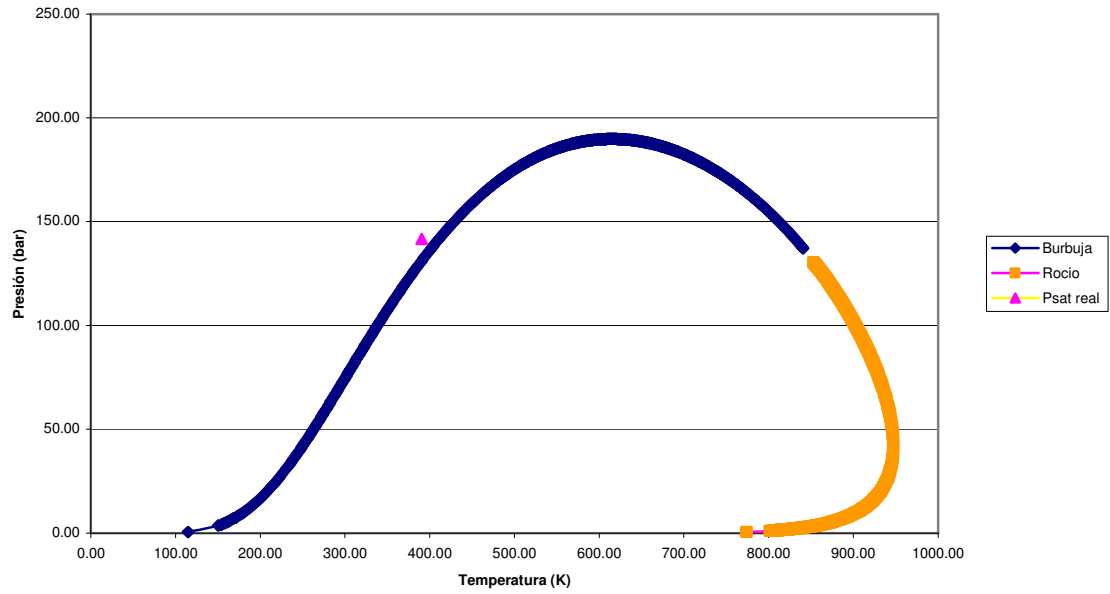


Figura 5.4.1. Envoltura P T.

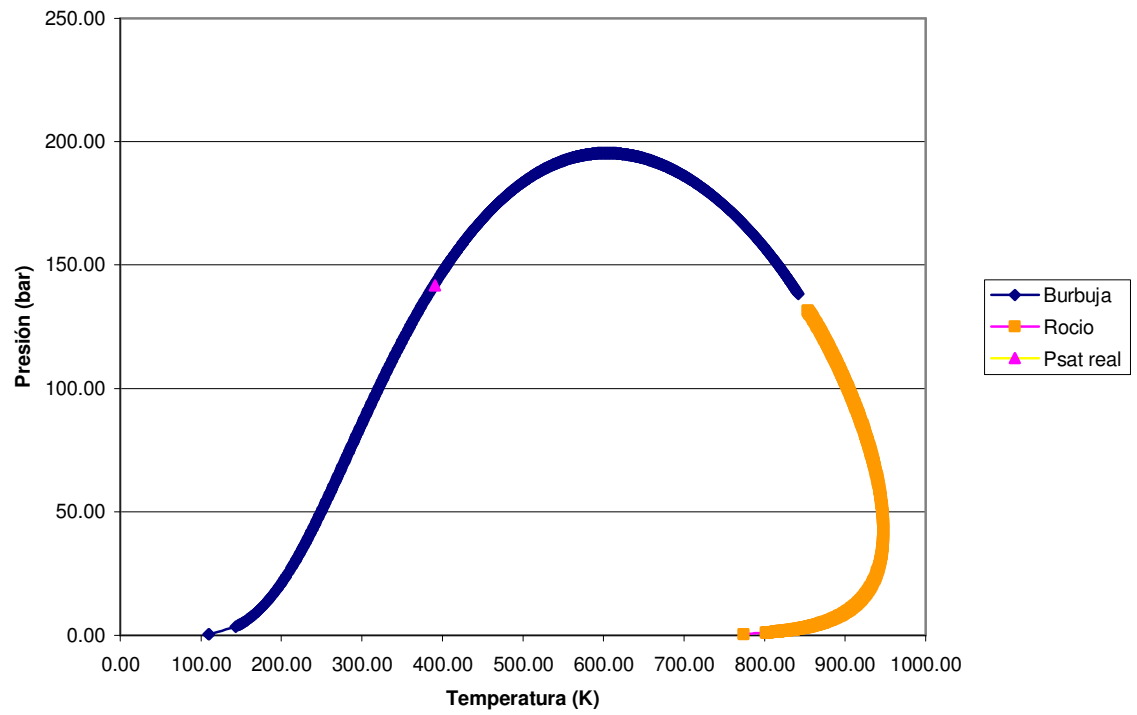


Figura 5.4.2. Envoltura ajustada con el valor de  $k_{ij}=0.075$ .

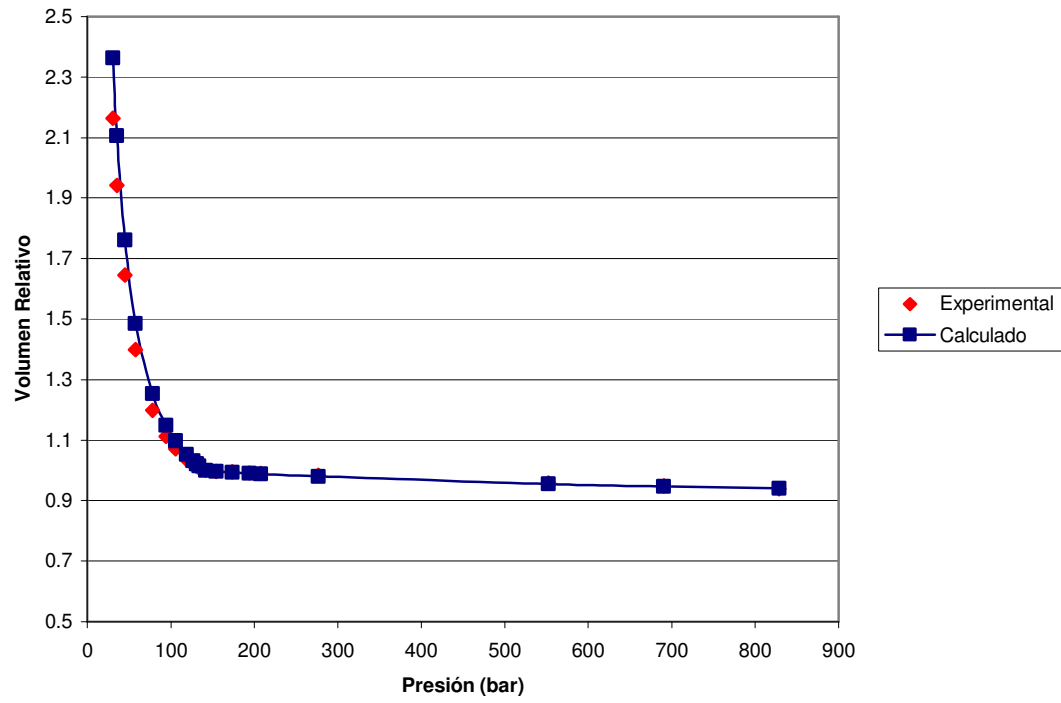


Figura 5.4.3. Expansión a composición y temperatura constante a 390K.

## **Capítulo 6**

### **Conclusiones**

Se creó una herramienta de caracterización en Matlab que es fácil de utilizar y está disponible para todos los alumnos y maestros de la Facultad de Química que necesiten hacer uso de ella.

Basado en los experimentos reproducidos en el capítulo anterior, podemos asegurar que la caracterización nos arrojó resultados confiables, ya que en los tres casos estudiados los resultados fueron muy cercanos a los datos reales obtenidos experimentalmente.

Aunque los resultados varían según los métodos de caracterización que se utilicen, las diferencias no son muy significativas, y al ajustar los cálculos mediante los parámetros de interacción binaria éstas diferencias se minimizan.

Se comprobó la utilidad y funcionalidad de la herramienta creada por el Ing. Daniel Maldonado Parra en el ambiente de Matlab.



## **Bibliografía:**

- <sup>1</sup> Whitson, Curtis H., Brulé, Michael R., Phase Behavior, Society of Petroleum Engineers Inc., Richardson, Texas, 2002.
- <sup>2</sup> Abramowitz, M., Stegun, I.A., Handbook of Mathematical Functions, Dover Publications Inc., New York City, 1972.
- <sup>3</sup> Maldonado Parra, Daniel, Desarrollo de un módulo computacional para el cálculo de equilibrio líquido-vapor de sistemas aceite-gas, Tesis de Ingeniería Química, UNAM, México D.F. 2006.

## Apéndice A

Tabla 1. Propiedades de los componentes ligeros.

Componente	M	Tc (R)	Tc (K)	Pc (psia)	Pc (bar)	$\omega$
N <sub>2</sub>	28.01	227.30	126.28	493.00	33.99	0.04
CO <sub>2</sub>	44.00	547.60	304.22	1070.60	73.82	0.23
H <sub>2</sub> S	34.08	672.40	373.56	1306.00	90.05	0.10
C1	16.04	343.00	190.56	667.80	46.04	0.01
C2	30.07	549.80	305.44	707.80	48.80	0.10
C3	44.10	665.70	369.83	616.30	42.49	0.15
<i>i</i> C4	58.12	734.70	408.17	529.10	36.48	0.20
<i>n</i> C4	58.12	765.30	425.17	550.70	37.97	0.20
<i>i</i> C5	72.15	828.80	460.44	490.40	33.81	0.25
<i>n</i> C5	72.15	845.40	469.67	488.60	33.69	0.25

Tabla 2. Propiedades de los SCN propuestas por Whitson<sup>1</sup>

Fraction Number	Average $T_b$ ( $^{\circ}$ R)	$\gamma$	M	$T_c$ ( $^{\circ}$ R)	$P_c$ (psia)	$\omega$	$V_c$ (ft <sup>3</sup> /lbm mol)	$Z_c$
6	606.7	0.69	84	914	476	0.271	5.6	0.273
7	657.1	0.727	96	976	457	0.31	6.2	0.272
8	701.7	0.749	107	1027	428	0.349	6.9	0.269
9	747.6	0.768	121	1077	397	0.392	7.7	0.266
10	790.1	0.782	134	1120	367	0.437	8.6	0.262
11	828.6	0.793	147	1158	341	0.479	9.4	0.257
12	866.6	0.804	161	1195	318	0.523	10.2	0.253
13	900.6	0.815	175	1228	301	0.561	10.9	0.249
14	935.2	0.826	190	1261	284	0.601	11.7	0.245
15	970.5	0.836	206	1294	268	0.644	12.5	0.241
16	1001.1	0.843	222	1321	253	0.684	13.3	0.236
17	1031.7	0.851	237	1349	240	0.723	14	0.232
18	1055.1	0.856	251	1369	230	0.754	14.6	0.229
19	1076.7	0.861	263	1388	221	0.784	15.2	0.226
20	1100.1	0.866	275	1408	212	0.816	15.9	0.222
21	1123.5	0.871	291	1428	203	0.849	16.5	0.219
22	1145.1	0.876	305	1447	195	0.879	17.1	0.215
23	1166.7	0.881	318	1466	188	0.909	17.7	0.212
24	1186.5	0.885	331	1482	182	0.936	18.3	0.209
25	1206.3	0.888	345	1498	175	0.965	18.9	0.206
26	1226.1	0.892	359	1515	168	0.992	19.5	0.203
27	1245.9	0.896	374	1531	163	1.019	20.1	0.199
28	1263.9	0.899	388	1545	157	1.044	20.7	0.196
29	1280.1	0.902	402	1559	152	1.065	21.3	0.194
30	1294.5	0.905	416	1571	149	1.084	21.7	0.191
31	1310.7	0.909	430	1584	145	1.104	22.2	0.189
32	1325.1	0.912	444	1596	141	1.122	22.7	0.187
33	1339.5	0.915	458	1608	138	1.141	23.1	0.185
34	1352.1	0.917	472	1618	135	1.157	23.5	0.183
35	1366.5	0.92	486	1630	131	1.175	24	0.18
36	1379.1	0.922	500	1640	128	1.192	24.5	0.178
37	1391.7	0.925	514	1650	126	1.207	24.9	0.176
38	1406.1	0.927	528	1661	122	1.226	25.4	0.174
39	1418.7	0.929	542	1671	119	1.242	25.8	0.172
40	1431.3	0.931	556	1681	116	1.258	26.3	0.17
41	1442.1	0.933	570	1690	114	1.272	26.7	0.168
42	1452.9	0.934	584	1697	112	1.287	27.1	0.166
43	1463.7	0.936	598	1706	109	1.3	27.5	0.164
44	1476.3	0.938	612	1716	107	1.316	27.9	0.162
45	1487.1	0.94	626	1724	105	1.328	28.3	0.16

Tabla 3. Valores de  $X_i$  y  $W_i$  para el método de cuadratura de Gauss<sup>2</sup>.

N=2	
$X_i$	$W_i$
0.585786437627	8.53553390593E-01
3.414213562373	1.46446609407E-01

N=3	
$X_i$	$W_i$
0.415774556783	7.11093009929E-01
2.294280360279	2.78517733569E-01
6.289945082937	1.03892565016E-02

N=4	
$X_i$	$W_i$
0.322547689619	6.03154104342E-01
1.745761101158	3.57418692438E-01
4.536620296921	3.88879085150E-02
9.395070912301	5.39294705561E-04

N=5	
$X_i$	$W_i$
0.263560319718	5.21755610583E-01
1.413403059107	3.98666811083E-01
3.596425771041	7.59424496817E-02
7.085810005859	3.61175867992E-03
12.640800844276	2.33699723858E-05

N=6	
$X_i$	$W_i$
0.222846604179	4.5896467395E-01
1.188932101673	4.1700083077E-01
2.992736326059	1.1337338207E-01
5.775143569105	1.0399197453E-02
9.837467418383	2.6101720282E-04
15.982873980602	8.9854790643E-07

## Apéndice B

Tabla 1. Composición del crudo #1.

Componente	% mol
N <sub>2</sub>	0.258
CO <sub>2</sub>	0.472
H <sub>2</sub> S	0.053
C1	35.949
C2	6.609
C3	4.904
iC4	0.661
nC4	3.72
iC5	1.588
nC5	2.512
C6	4.433
C7	4.556
C8	3.973
C9	3.93
C10	3.428
C11+	22.953

Tabla 2. Composición del crudo #2

Componente	Peso Molecular	% Mol
N <sub>2</sub>	28	1.62
CO <sub>2</sub>	44	3.39
H <sub>2</sub> S	34.1	4.59
C1	16	25.93
C2	30.1	3.81
C3	44.1	2.84
iC4	58.1	1.08
nC4	58.1	1.13
iC5	72.2	0.38
nC5	72.2	0.49
C6	84	0.69
C7	96	0.69
C8	107	0.4
C9	121	0.52
C10	134	1.52
C11	147	2.81
C12	161	3.29
C13	175	2.34
C14	190	2.19
C15	206	1.81
C16	222	1.52
C17	237	1.11
C18	251	1.05
C19	263	0.73
C20	275	0.62
C21	291	0.56
C22	300	0.39
C23	312	0.25
C24	324	0.16
C25	337	0.08
C26	349	0.04
C27	360	0.02
C28	372	0.02
C29	382	0.02
C30	394	0.02
C31	404	0.02
C32	415	0.02
C33	426	0.02
C34	437	0.03
C35	445	0.01
C36+	793.7	31.78

Tabla 3. Composición del crudo #3

Componente	% Mol
N <sub>2</sub>	0.33
CO <sub>2</sub>	2.47
H <sub>2</sub> S	2.25
C1	26.25
C2	5.86
C3	4.83
iC4	1.13
nC4	4.3
iC5	1.02
nC5	1.58
C6	2.32
C7	2.69
C8	3
C9	2.81
C10	2.57
C11	2.17
C12	1.95
C13	1.87
C14	1.68
C15	1.63
C16	1.47
C17	1.29
C18	1.23
C19	1.23
C20	1.04
C21	1
C22	0.95
C23	0.88
C24	0.84
C25	0.84
C26	0.8
C27	0.72
C28	0.76
C29	0.79
C30+	13.43

## Apéndice C

Diagrama de flujo del programa.

