



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA  
INGENIERIA QUÍMICA - PROCESOS**

**CARACTERIZACIÓN Y OBTENCIÓN DE  
PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE PETRÓLEOS  
PESADOS MEXICANOS**

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERIA**

**P R E S E N T A:**

**M.I. HUMBERTO HINOJOSA GÓMEZ**

**TUTOR PRINCIPAL:**

**DR. ENRIQUE R. BAZÚA RUEDA – FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

**COMITÉ TUTOR:**

**DR. SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ – FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

**DR. FERNANDO RODRÍGUEZ DE LA GARZA – PROGRAMA DE  
MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA**

**MÉXICO, D.F. NOVIEMBRE 2013**



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.

**JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE: DR. COSTAS BASIN MIGUEL ANTONIO  
SECRETARIO: DR. SAMANIEGO VERDUZCO FERNANDO  
VOCAL: DR. LIRA GALEANA CARLOS  
PRIMER SUPLENTE: DR. BARRAGAN AROCHE JOSE FERNANDO  
SEGUNDO SUPLENTE: DR. BAZUA RUEDA ENRIQUE RODOLFO

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA.  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO.  
FACULTAD DE QUÍMICA.  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**TUTOR DE TESIS:**

DR. ENRIQUE R. BAZÚA RUEDA

---

**FIRMA**

***DEDICATORIA:***

A la memoria de mi abuelo *Paco*, no pudiste ver este trabajo terminado ... *así que este trago va por ti.*

***AGRADECIMIENTOS:***

A mis padres, por enseñarme los dos principios fundamentales de la vida: honestidad y trabajo.

A mis hermanos, por que son parte de mí.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca otorgada para la realización de este posgrado.

Al Dr. Enrique Bazúa y Dr. Fernando Barragán, lo que he aprendido es por ustedes.

A la UNAM, mi casa, donde encontré un camino que seguir en la vida y amigos que me acompañen en ella.

A todos, gracias.

*HHG*



## ÍNDICE:

Objetivo.	2
Introducción.	3
Capítulo 1: Fluidos de Yacimiento y Experimentos PVT.	6
Experimentos PVT.	8
1.1.- Composición del fluido de yacimiento.	9
1.1.1.- Muestras del fondo del pozo.	9
1.1.2.- Muestras recombinadas.	12
1.2.- Experimento de Expansión a Composición Constante.	13
1.3.- Experimento de Expansión de Liberación Diferencial.	16
1.4.- Experimento de Agotamiento a Volumen Constante.	20
Capítulo 2: Caracterización de la fracción pesada.	24
2.1.- Análisis experimental de la fracción $C_{7+}$ .	25
2.1.1.- Destilación TBP.	25
2.1.2.- Cromatografía.	26
2.2.- Distribución Molar.	27
2.3.- Estimación de las propiedades de inspección.	33
2.3.1.- Factores de Caracterización. (Densidad Relativa)	33
2.3.2.- Temperatura Normal de Ebullición.	36
2.4.- Propiedades Críticas.	37
2.4.1.- Temperatura Crítica.	38
2.4.2.- Presión Crítica.	39
2.4.3.- Factor Acéntrico.	39
2.4.4.- Correlación Basada en Expansión por Medio de Perturbaciones.	40



Capítulo 3: Ecuaciones de Estado Cúbicas	43
3.1.- Ecuación de <i>van der Waals</i>	46
3.2.- Ecuación de Redlich – Kwong.	47
3.3.- Ecuación de Soave – Redlich – Kwong.	49
3.4.- Ecuación de Peng – Robinson.	49
3.5.- Traslado de volumen.	50
3.6.- El coeficiente de fugacidad.	52
Capítulo 4: Descripción Semicontinua de un Fluido de Yacimiento.	53
4.1.- Notas sobre la ecuación de equilibrio continua.	57
4.2.- El coeficiente de fugacidad para la función de distribución continua.	59
4.3.- Planteamiento de problemas de equilibrio Líquido – Vapor para una mezcla semi-continua.	66
• Punto de Burbuja.	69
• Punto de Rocío.	69
• Flash a Temperatura y Presión.	70
• Algoritmo de solución para un punto de burbuja.	74
• Algoritmo de solución para un punto de rocío.	75
• Algoritmo de solución del problema Flash a Temperatura y Presión	76
Capítulo 5: Modelo Propuesto de los parámetros la ecuación de Peng – Robinson.	77
5.1.- Modelo Propuesto de $a^{1/2}(M)$ y $b(M)$ .	86
5.2.- Traslado de volumen.	87
5.3.- Información PVT requerida.	89
5.4.- Aplicación del Modelo Propuesto en la representación de Crudos Mexicanos.	90
• Crudo 1 – Ejemplo del ajuste de parámetros.	91
• Crudo 1 – Ejemplo del error en el balance de materia de las funciones de distribución.	93
• Crudo 2 – Efecto del parámetro $a$ de la función de distribución.	97
• Crudo 3	100



• Crudo 4	104
• Crudo 5	107
Capítulo 6: Modelos de PR-f, PR-f-mod y PR-f-prop.	111
6.1.- Ecuaciones de estado utilizadas en este estudio.	114
6.1.1.- Ecuación de estado de Peng – Robinson (PR).	114
6.1.2.- Ecuación de estado de Peng – Robinson – fitted (PR-f)	115
6.2.- Modificación de la Ecuación de estado de Peng – Robinson – fitted (PR-f).	116
6.3.- Reformulación de la ecuación de estado de Peng – Robinson – fitted (PR-f- prop).	122
Conclusiones.	138
Recomendaciones.	140
Referencias.	141
Artículo Publicado	146



## **Rainbow In The Dark**

by Dio

When there's lightning - it always bring me down  
Cause it's free and I see that it's me  
Who's lost and never found  
I cry for magic - I feel it dancing in the light  
But it was cold - I lost my hold  
To the shadows of the night

There's no sign of the morning coming  
You've been left on your own  
Like a Rainbow in the Dark

Do your demons - do they ever let you go  
When you've tried - do they hide -deep inside  
Is it someone that you know  
You're a picture - just an image caught in time  
We're a lie - you and I  
We're words without a rhyme

There's no sign of the morning coming  
You've been left on your own  
Like a Rainbow in the Dark

When there's lightning - it always brings me down  
Cause it's free and I see that it's me  
Who's lost and never found  
Feel the magic -feel it dancing in the air  
But it's fear - and you'll hear  
It calling you beware

There's no sign of the morning coming  
There's no sight of the day  
You've been left on your own  
Like a Rainbow in the Dark



## OBJETIVO GENERAL

Representar las propiedades volumétricas y de fase de un conjunto de crudos pesados mexicanos, con una caracterización alternativa de la fracción pesada basada en el concepto de termodinámica semi-continua.

## OBJETIVOS PARTICULARES

1. Desarrollar las correlaciones  $a^{1/2}$  y  $b$  para la ecuación de estado de Peng – Robinson en función del peso molecular, y un factor de caracterización que indique cualitativamente la naturaleza química de los crudos a estudiar.
2. Desarrollar los algoritmos y rutinas de cálculo necesarias para resolver los puntos de burbuja, puntos de rocío y el problema Flash a Temperatura y Presión dadas de una mezcla semi-continua y su implementación para la representación de los experimentos PVT de un crudo pesado.
3. Explorar estrategias para mejorar la densidad calculada con la ecuación de estado de Peng – Robinson.



## INTRODUCCIÓN

En el campo de la explotación de yacimientos de petróleo los datos volumétricos y de comportamiento de fases correspondientes al fluido del yacimiento son de importancia esencial para el manejo apropiado de los yacimientos petroleros. La información del comportamiento del fluido se utiliza para evaluar las reservas de un yacimiento, para generar su plan óptimo de desarrollo y explotación y para determinar la cantidad y la calidad de los fluidos producidos.

También hay que mencionar que la mayoría de los yacimientos de petróleo se explotan mediante una disminución progresiva de la presión, con una temperatura de yacimiento prácticamente constante, durante el proceso de extracción; como consecuencia, la presión es la variable principal que determina el comportamiento de los fluidos a las condiciones de yacimiento. Entonces, para obtener datos volumétricos confiables, una serie de pruebas relativamente simples que simulan los procesos de recuperación de petróleo se llevan a cabo en un laboratorio al variar la presión del fluido con un especial énfasis en la determinación de datos volumétricos Presión – Volumen – Temperatura; de ahí que estos experimentos reciban el nombre de *experimentos PVT*.<sup>1</sup>

No obstante, los datos obtenidos de los *experimentos PVT* son de poca utilidad sin la existencia de una ecuación de estado (EOS) que los reproduzca razonablemente bien. Entonces, el uso de una EOS para predecir el comportamiento de fluidos de yacimientos de petróleo es de importancia fundamental. Sin embargo, las propiedades críticas y los parámetros específicos de cada uno de los componentes en una mezcla se necesitan para realizar los cálculos mediante una EOS. En este apartado cabe mencionar que los fluidos de yacimiento contienen cientos de especies químicas distintas, que difícilmente pueden determinarse con exactitud y, aunque su separación y cuantificación química fuese posible, las propiedades críticas y los parámetros de la EOS para compuestos pesados no se conocen con exactitud. Además, los cálculos para sistemas definidos por un número grande de componentes utilizando una EOS consumen mucho tiempo de cómputo por lo que son particularmente imprácticos en la simulación composicional de yacimientos.<sup>2</sup>

En forma general, la composición de los fluidos de yacimiento se describe por un número de componentes conocidos y por una fracción que representa a los componentes más pesados, los



cuales pueden ser compuestos orgánicos con naturaleza parafínica, nafténica o aromática. Esta fracción comúnmente se denomina *fracción pesada* y su cantidad en un fluido de yacimiento varía desde 1 % mol para petróleos ligeros hasta más de 50 % mol para aceites pesados<sup>3</sup>. Los pesos moleculares promedio de la fracción pesada pueden variar desde 110 hasta más de 400<sup>4</sup>.

En la práctica, el problema de desconocer la composición química de la *fracción pesada* y la incertidumbre asociada a las propiedades termodinámicas de cada componente que la conforma, puede resolverse con diversas metodologías, dos de las cuales se mencionan a continuación:

- a) La metodología clásicamente utilizada es una caracterización aproximada que hace uso de un conjunto de métodos experimentales y matemáticos, y puede agruparse en tres tareas principales<sup>1,2,5</sup>:
1. Dividir la *fracción pesada* en un número definido de fracciones o pseudocomponentes, con composiciones molares conocidas
  2. Definir el peso molecular, densidad relativa y punto normal de ebullición para cada pseudocomponente
  3. Estimar las propiedades críticas y factor acéntrico para cada pseudocomponente.

Con esta metodología, se obtiene un número de “componentes” definidos o pseudocomponentes con propiedades específicas cada uno de ellos y a través de los cuales se busca representar en su conjunto las propiedades de la *fracción pesada*.

- b) Una metodología alternativa es el uso del concepto de descripción continua o semi-continua<sup>31,32</sup> del fluido de yacimiento. Con esta metodología, la fracción pesada no es descrita por un conjunto de pseudocomponentes, sino por una función de distribución que pretende representar a todo el conjunto de compuestos y propiedades encontrados en la fracción pesada. Esta función de distribución depende de una variable de caracterización, como lo puede ser el número de átomos de carbón o el peso molecular<sup>1</sup>.



Los pseudocomponentes generados o la función de distribución, en conjunto con los compuestos definidos identificados dentro del fluido de yacimiento, se convierten en datos de entrada para que una EOS pueda predecir el comportamiento volumétrico y de fases del fluido de yacimiento.

No obstante, ninguna de las dos metodologías mencionadas garantiza una buena representación de los datos experimentales obtenidos de un análisis PVT, hecho que ocasiona que inevitablemente algunos parámetros de la ecuación de estado, ya sea en el ámbito de los pseudocomponentes o de la representación semi-continua, estén sujetos a una optimización posterior para predecir y correlacionar los resultados obtenidos con la EOS con los datos obtenidos de los análisis PVT.

En el capítulo 1 se discute de manera general los tipos de fluidos de yacimiento y los procedimientos experimentales para generar un reporte o análisis PVT. En el capítulo 2 se describe la caracterización de la fracción pesada mediante pseudocomponentes. En el capítulo 3 se mencionan brevemente las ecuaciones de estado cúbicas de van der Waals, Redlich – Kwong y Peng – Robinson. En el capítulo 4 se desarrolla la teoría para aplicar la descripción semi-continua a un fluido de yacimiento, conjuntamente con el planteamiento de los problemas típicos de equilibrio Líquido – Vapor utilizando como función de distribución la función de distribución gamma. En el capítulo 5 se desarrollan las correlaciones para calcular los parámetros *a* y *b* de la función de distribución en función del peso molecular y el factor de caracterización de Søreide<sup>13</sup>. Posteriormente, se describen los experimentos PVT de cinco crudos mexicanos. Finalmente, en el capítulo 6 se realiza una revisión de la ecuación de estado de Peng – Robinson y se propone una manera de mejorar el cálculo de la densidad del líquido saturado de componente puro, la cual se aplica a 72 sustancias puras polares y no polares.



## CAPÍTULO 1

### FLUIDOS DE YACIMIENTO Y EXPERIMENTOS PVT

Los fluidos de yacimientos de petróleo son mezclas de gas y aceite que ocurren de manera natural y que existen en el yacimiento a temperaturas y presiones elevadas. Las composiciones de estos fluidos típicamente incluyen cientos o miles de compuestos, primordialmente hidrocarburos, y algunos compuestos inorgánicos, como  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . Las propiedades físicas de estas mezclas dependen primariamente de la composición y las condiciones de temperatura y presión. La temperatura del yacimiento usualmente puede considerarse como constante para un yacimiento dado, o ser poco dependiente de la profundidad. A medida que el aceite y el gas se producen, la presión del yacimiento disminuye y la mezcla de hidrocarburos remanente puede cambiar en composición y por consecuencia de propiedades volumétricas y de comportamiento de fases<sup>1,2</sup>.

Los fluidos del yacimiento se pueden clasificar, dependiendo de su comportamiento de fases, en:

- Mezclas de gas natural
- Mezclas de gas y condensado
- Mezclas cercanas al crítico o aceites volátiles
- Aceites negros.

Los tipos de fluidos se distinguen por la localización de la temperatura crítica de la mezcla en relación a la temperatura del yacimiento. Esto es ilustrado en la *figura 1.1*. Durante la etapa de producción de un yacimiento, la temperatura permanece aproximadamente constante a la temperatura del yacimiento inicial  $T_{yac}$ , mientras que la presión disminuye como resultado de la remoción de material del yacimiento. Para un gas natural, el decremento en la presión no tiene impacto en el número de fases. El gas permanecerá como una sola fase a toda presión. Para un gas y condensado, un decremento en la presión llevará en un momento dado a la formación de una segunda fase. Esto ocurre cuando la presión alcanza la línea de puntos de rocío a la temperatura  $T_{yac}$ . La segunda fase será una fase líquida, con una mayor densidad que la fase original.

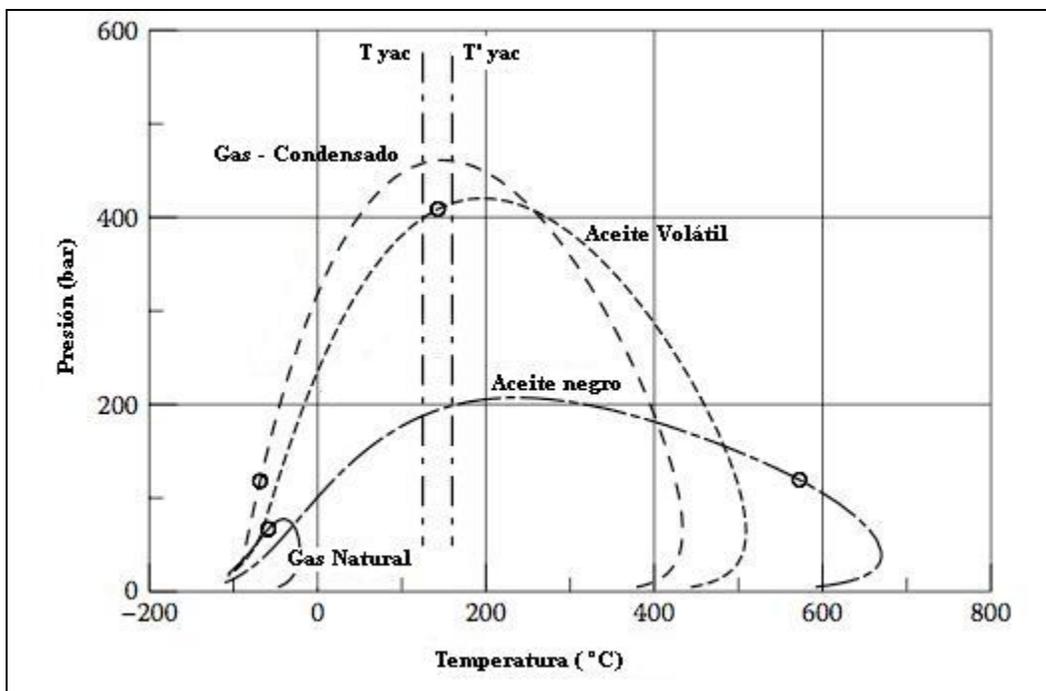


Figura 1.1.- Envolturas de fase para varios tipos de fluido de yacimiento.

Símbolo **○** – Punto Crítico Líquido – Vapor.

Para una mezcla cerca del punto crítico, un decremento en presión también llevará a la formación de una segunda fase. Si la temperatura es  $T_{yac}$  como en la figura 1.1, la segunda fase será un gas, porque el punto en el cuál se alcanza la envoltura de fases se encuentra sobre la línea de puntos de burbuja; esto es, a la izquierda de la temperatura crítica. Tal mezcla se clasificará como un aceite volátil. En caso de que la temperatura de la mezcla fuera ligeramente mayor, indicada por  $T'_{yac}$  en la figura 1.1, la entrada a la región de dos fases es en la línea de puntos de rocío, a la derecha de la temperatura crítica, y la mezcla sería clasificada como una mezcla de gas y condensado. Los fluidos cerca del punto crítico son mezclas con temperaturas críticas muy cercanas a la temperatura del yacimiento.

Finalmente, con aceites negros, la entrada a la región de dos fases a la temperatura del yacimiento siempre toma lugar en un punto de burbuja y la nueva fase que se forma es un gas.



## EXPERIMENTOS PVT

Los experimentos PVT están diseñados para estudiar y cuantificar el comportamiento de fases y las propiedades de un fluido de yacimiento a condiciones de explotación simuladas.

Los experimentos PVT son los siguientes:

- 1- Análisis composicional
- 2- Expansión a Composición Constante (*Constant Composition Expansion, CCE*)
- 3- Expansión de Liberación Diferencial (*Differential Liberation Expansion, DLE*)
- 4- Agotamiento a Volumen Constante (*Constant Volume – Depletion, CVD*)
- 5- Análisis de Inyección de Gas
- 6- Separación multietapa

Dependiendo del tipo de fluido de interés, se somete a uno o varios experimentos PVT. La *tabla 1.1* presenta los experimentos realizados para muestras de aceite y de gas – condensado<sup>1</sup>.

*Tabla 1.1.- Análisis de laboratorio para sistemas de aceite o de gas –condensado.*

*S – Estándar, O – Opcional, N – No se lleva a cabo.*

<u>Análisis de Laboratorio</u>	<u>Aceite</u>	<u>Gas – Condensado</u>
Muestra de fondo de pozo	S	O
Composición Recombinada	O	S
Destilación TBP de C7+	O	O
Destilación Simulada de C7+	O	O
Expansión a Composición Constante	S	S
Separación multietapa	S	O
Expansión de Liberación Diferencial	S	N
Agotamiento a Volumen Constante	O	S
Análisis de Inyección de Gas	O	O



## 1.1.- Composición del fluido de yacimiento

Los estudios PVT usualmente se basan en una o más muestras tomadas durante una prueba de producción. Las *muestras del fondo del pozo* (Bottomhole samples) se pueden obtener a través de un contenedor de alta presión durante el período inicial de producción, o durante una prueba de producción. Alternativamente, muestras del separador se pueden tomar durante la producción. Las *muestras del fondo del pozo* es el método preferido para los yacimientos de aceite volátil, mientras que las muestras recombinadas tradicionalmente se usan para yacimientos de gas y condensado<sup>24</sup>.

### 1.1.1.- Muestras del fondo del pozo

La *tabla 1.2* muestra el reporte típico de la composición de un aceite de yacimiento en el que se incluye la densidad relativa y el peso molecular promedio de la fracción pesada C7+. En el reporte de ejemplo, la composición está dada en fracción mol y en fracción peso.

Experimentalmente, la composición de una muestra de aceite obtenida en el fondo del pozo se determina siguiendo los pasos que a continuación se indican:

1. Llevar la muestra a condiciones atmosféricas.
2. Medir los volúmenes del aceite ( $V_o^-$ ) y gas ( $V_g^-$ ) a condiciones de superficie.
3. Determinar las fracciones peso del gas y aceite ( $w_{oi}^-$  y  $w_{gi}^-$ ) con cromatografía de gases.
4. Medir el peso molecular ( $M_o^-$ ) y la densidad relativa ( $\rho_o^-$ ) del aceite a condiciones de superficie.
5. Convertir las fracciones peso ( $w_{oi}^-$  y  $w_{gi}^-$ ) a fracciones mol ( $x_{oi}^-$  y  $y_{gi}^-$ ).
6. Recombinar matemáticamente las fracciones mol ( $x_{oi}^-$  y  $y_{gi}^-$ ) para calcular la composición de la muestra del pozo ( $z_i$ ).



Tabla 1.2.- Reporte típico de la composición de una muestra de aceite del fondo del pozo. La densidad está reportada a 60 °F.

<u>Componente</u>	<u>% mol</u>	<u>% wt</u>	<u>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</u>	<u>Peso Molecular</u>
H <sub>2</sub> S	-----	-----		
CO <sub>2</sub>	0.91	0.43		
N <sub>2</sub>	0.16	0.05		
Metano	36.47	6.24		
Etano	9.67	3.10		
Propano	6.95	3.27		
i-butano	1.44	0.89		
n-butano	3.93	2.44		
i-pentano	1.44	1.11		
n-pentano	1.41	1.09		
Hexano	4.33	3.97		
Heptanos +	33.29	77.41	0.8515	218
Total	100.00	100.00		

La Figura 1.2 ilustra el procedimiento experimental para el análisis de la muestra de fondo del pozo. La densidad relativa del aceite se obtiene con un densímetro, mientras que el peso molecular promedio es obtenido con una prueba de decremento en el punto de congelación de un solvente. También se determina la relación gas/aceite del fluido de yacimiento ( $R_s$ ), la cual indica el volumen de gas liberado a condiciones estándar por volumen de aceite; usualmente se reporta en unidades de *SCF/bbl* (pies cúbicos estándar de gas por barril de aceite), o en unidades de volumen/volumen como  $m^3/m^3$  ( $m^3$  estándar de gas por  $m^3$  de aceite.)

$$R_s = \frac{V_g}{V_o} \quad (1.1)$$

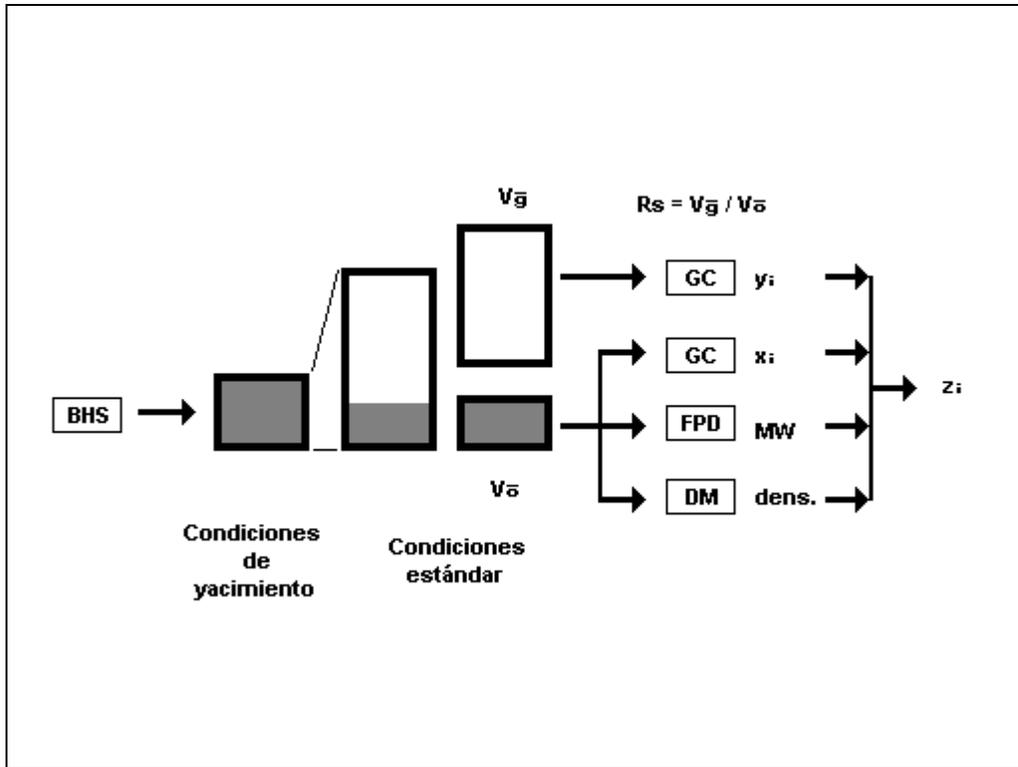


Figura 1.2.- Procedimiento para recombinar la muestra del fondo de pozo o del separador de una etapa para obtener la composición global de la muestra.

**BHS:** Muestra del fondo de yacimiento, **GC:** Cromatografía de Gases,

**FDP:** Depresión del Punto de Congelación, **DM:** Determinación de Densidad.



### 1.1.2.- Muestras recombinadas

La composición del *aceite del separador* se obtiene usando el mismo procedimiento que se usa para las *muestras del fondo de pozo*. Esto involucra llevar al aceite del separador a condiciones estándar, medir las propiedades y las composiciones del aceite y gas resultantes y recombinar estas composiciones para dar la composición del *aceite del separador*.

El *gas del separador* se analiza directamente por cromatografía de gases, lo cual determina las composiciones del gas en fracción peso. Estas fracciones peso se convierten a fracción mol usando pesos moleculares apropiados. La *tabla 2.3* muestra los resultados típicos de la composición del separador para un sistema de *gas y condensado*<sup>2</sup>.

*Tabla 1.3.- Resultados composicionales para el líquido y el gas obtenidos del separador, así como su composición global (recombinada)*

<u>Componente</u>	Líquido del Separador % mol	Gas del Separador % mol	Composición Global % mol
CO <sub>2</sub>	Trazas	0.22	0.18
N <sub>2</sub>	Trazas	0.16	0.13
Metano	7.78	75.31	61.92
Etano	10.02	15.08	14.08
Propano	15.08	6.68	8.35
i-butano	2.77	0.52	0.97
n-butano	11.39	1.44	3.41
i-pentano	3.52	0.18	0.84
n-pentano	6.50	0.24	1.48
Hexano	8.61	0.11	1.79
Heptanos +	34.33	0.06	6.85
Total	100.00	100.00	100.00



## 1.2.- Experimento de Expansión a Composición Constante. (CCE, Constant Composition Expansion)

Para muestras de aceite, el experimento CCE se usa para determinar la presión de burbuja y especialmente el comportamiento volumétrico a presiones por debajo del punto de burbuja.

La figura 1.3 ilustra el procedimiento para llevar a cabo el experimento CCE, el cual inicia cuando una celda se llena con una masa conocida de fluido y después se lleva a una presión apenas por arriba de la presión de yacimiento, asegurando que el fluido esté en la zona de una fase<sup>2</sup>. La temperatura del sistema se mantiene constante e igual a la temperatura del yacimiento.

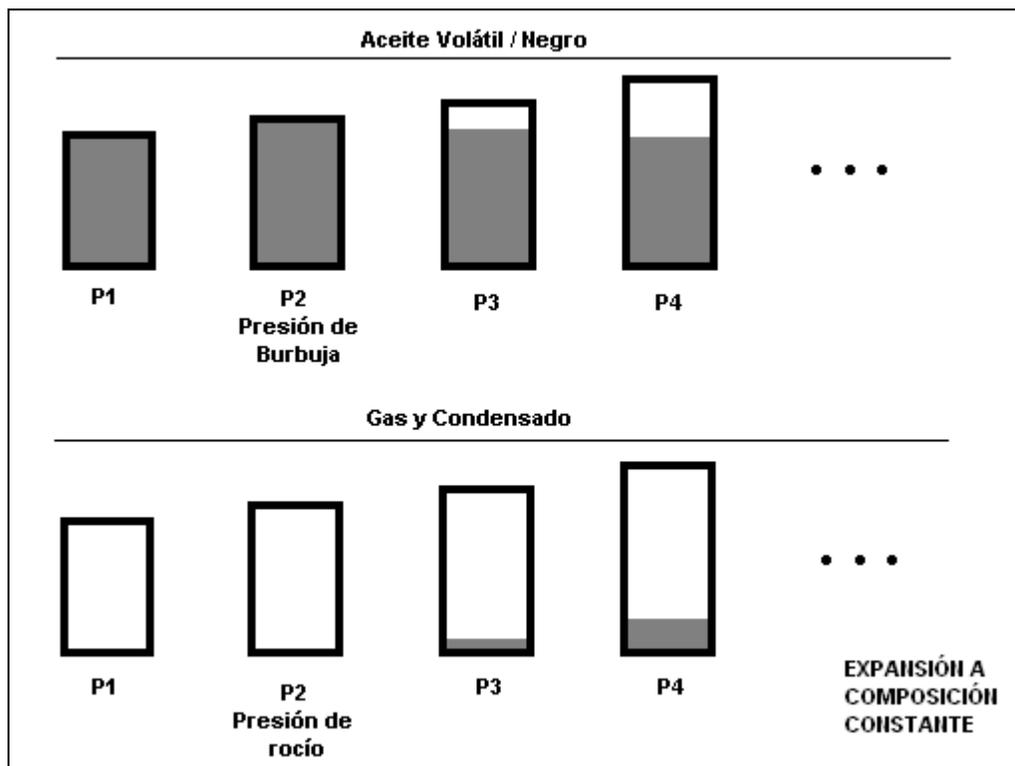


Figura 1.3.- Descripción de un experimento CCE para un Aceite y para un Gas y Condensado

A medida que la presión disminuye, se mide el volumen del aceite o del aceite más el gas liberado. El fluido es agitado a cada presión mediante una rotación de la celda para evitar el



fenómeno de sobre-saturación o equilibrio meta estable, donde la mezcla permanece como una sola fase aunque debería existir en dos fases<sup>25</sup>. En algunos casos, la sobre-saturación ocurre de 3 a 7 bar debajo del punto de burbuja. Al agitar la mezcla a cada nueva presión, la condición de sobre-saturación se evita, además de permitir una determinación más precisa del punto de burbuja.

Justo debajo del punto de burbuja, el volumen medido aumentará más rápidamente porque se libera el gas del aceite, lo que aumenta la compresibilidad de todo el sistema. El volumen total  $V_t$ , se mide después de que la mezcla de dos fases llega al equilibrio. La presión se disminuye en etapas que varían de 5 a 200 psi, donde el equilibrio se obtiene a cada presión. Cuando se alcanza la presión menor, el volumen total es de tres a cinco veces el volumen del punto de burbuja.

Para un aceite negro (aquel sistema en el que la temperatura del yacimiento es mucho menor que la temperatura crítica de la mezcla), la discontinuidad en la tendencia del volumen en función de la presión a la presión de burbuja es muy marcada y puede leerse de la gráfica. Los aceites volátiles no presentan una discontinuidad clara porque la compresibilidad del aceite es similar a la compresibilidad del sistema en dos fases. Este hecho imposibilita la determinación del punto de burbuja en una celda sin mirilla. En su lugar se usa una celda con mirilla y la saturación se determina visualmente cuando aparece la primera burbuja.

Los datos reportados incluyen la presión de burbuja  $P_b$ , la densidad en el punto de burbuja  $\rho_{ob}$  o el volumen específico  $v_{ob}$  y la compresibilidad isotérmica  $c$ . Los volúmenes totales se reportan relativos al volumen del punto de burbuja, lo que se conoce como volumen relativo del sistema,  $V_r$ , esto es:

$$V_r = \frac{V_t}{V_{ob}}, \quad (1.2)$$

donde  $V_t$  es el volumen total del aceite o del aceite más el gas liberado,  $V_{ob}$  es el volumen del aceite en el punto de burbuja. La compresibilidad isotérmica se reporta para intervalos de presiones por arriba del punto de burbuja, y es calculada como:

$$c = -\frac{1}{V_r} \left( \frac{\partial V_r}{\partial P} \right)_T; \quad P > P_b. \quad (1.3)$$



Los volúmenes totales para presiones menores a la presión de burbuja se pueden correlacionar por medio de la *función Y*, definida como:

$$Y = \frac{P_b - P}{P(V_r - 1)}; \quad P < P_b. \quad (1.4)$$

Si los datos experimentales son de buena calidad, la gráfica de la *función Y* en función de la presión debe presentar una tendencia lineal.

Los datos CCE para gas y condensado incluyen el volumen total relativo,  $V_t$ , (definido como el volumen de gas o gas más aceite dividido por el volumen en el punto de rocío) y los factores de compresibilidad (para presiones mayores a la presión de rocío).

La mayoría de los experimentos CCE se llevan a cabo en una celda con mirilla para sistemas de gas y condensado. Adicionalmente el volumen del aceite relativo ( $V_{or}$ ) se puede reportar a presiones menores a la presión de rocío.



### 1.3.- Experimento de Expansión de Liberación Diferencial. (DLE, Differential Liberation Expansion)

El experimento DLE se diseñó para aproximar la disminución de la presión dentro del yacimiento y por lo tanto entregar datos PVT confiables para estimar el desarrollo del yacimiento. La figura 1.4 ilustra el procedimiento de laboratorio par el experimento DLE<sup>2</sup>.

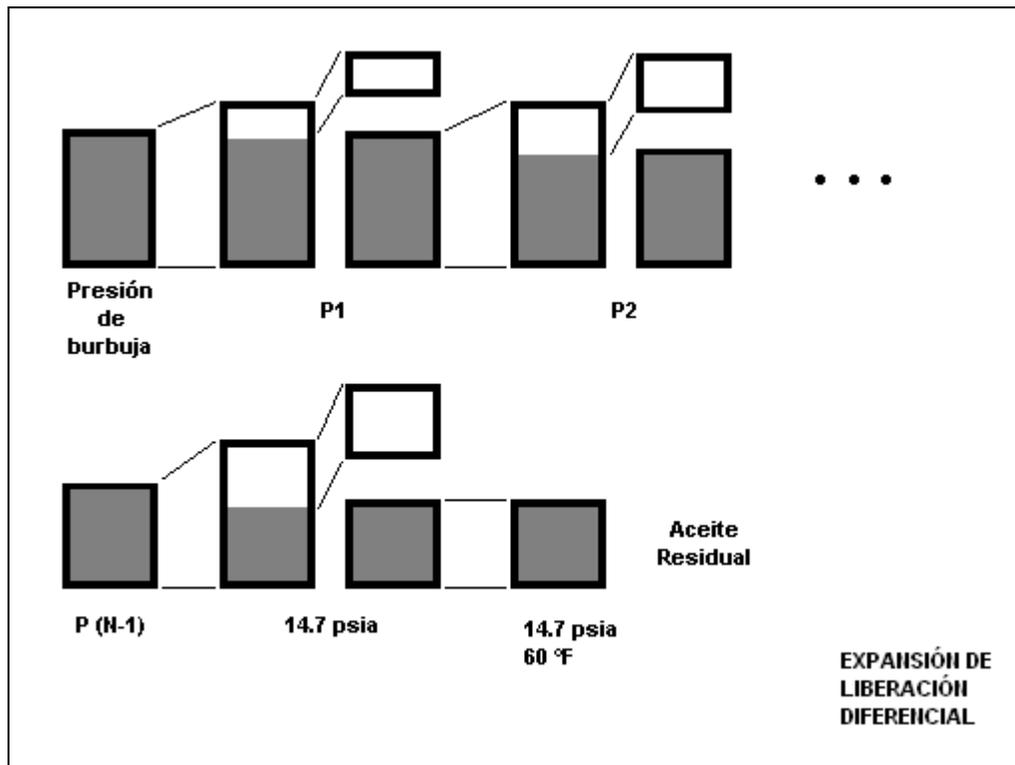


Figura 1.4.- Descripción del experimento DLE para un aceite.

Una celda de presión sin mirilla se llena con una muestra del aceite, el cual se lleva a condiciones de una fase a la temperatura del yacimiento. La presión se disminuye hasta que el fluido alcanza su punto de burbuja, donde se mide el volumen del aceite  $V_{ob}$ . Debido a que se conoce la masa inicial de la muestra, se puede calcular la densidad del punto de burbuja  $\rho_{ob}$ .

La presión se lleva por debajo de la presión de saturación y la celda se agita hasta que se alcanza el equilibrio. Todo el gas que se liberó se remueve a presión constante. Entonces se miden



el volumen  $\Delta V_g$ , moles  $\Delta n_g$  y la densidad relativa  $\gamma_g$  del gas que fue retirado. El volumen de aceite restante,  $V_o$  también se mide. Este procedimiento se repite 10 a 15 veces a presiones menores, y finalmente a presión atmosférica. El volumen de aceite residual ( $V_{or}$ ) y la densidad relativa  $\gamma_{or}$ , se miden a 60°F. Otras propiedades se calculan con base en los datos medidos ( $\Delta V_g$ ,  $V_o$ ,  $\Delta n_g$ ,  $\gamma_g$ ,  $V_{or}$ ,  $\gamma_{or}$ ), las cuales incluyen los parámetros siguientes<sup>2</sup>:

A) Relación gas/aceite diferencial ( $R_{sd}$ ): Este parámetro es función de la presión e indica la cantidad de gas que se libera de una cantidad definida de aceite cuando se reduce la presión. La ecuación (1.5) se utiliza para calcular la  $R_{sd}$  en unidades de *pies cúbicos estándar por barril de aceite*.

$$(R_{sd})_k = \frac{\sum_{j=1}^k 379(\Delta n_g)_j}{V_{or}} \quad (1.5)$$

La *figura 1.5* muestra el comportamiento típico de la relación gas/aceite de un aceite volátil en función de la presión. Se observa que la cantidad de gas que se puede liberar (volumen de gas referido a condiciones estándar) disminuye de forma casi lineal hasta, que a presiones bajas, cae abruptamente a cero. Esto indica que a presión atmosférica el aceite ya ha liberado todo el gas que contenía.

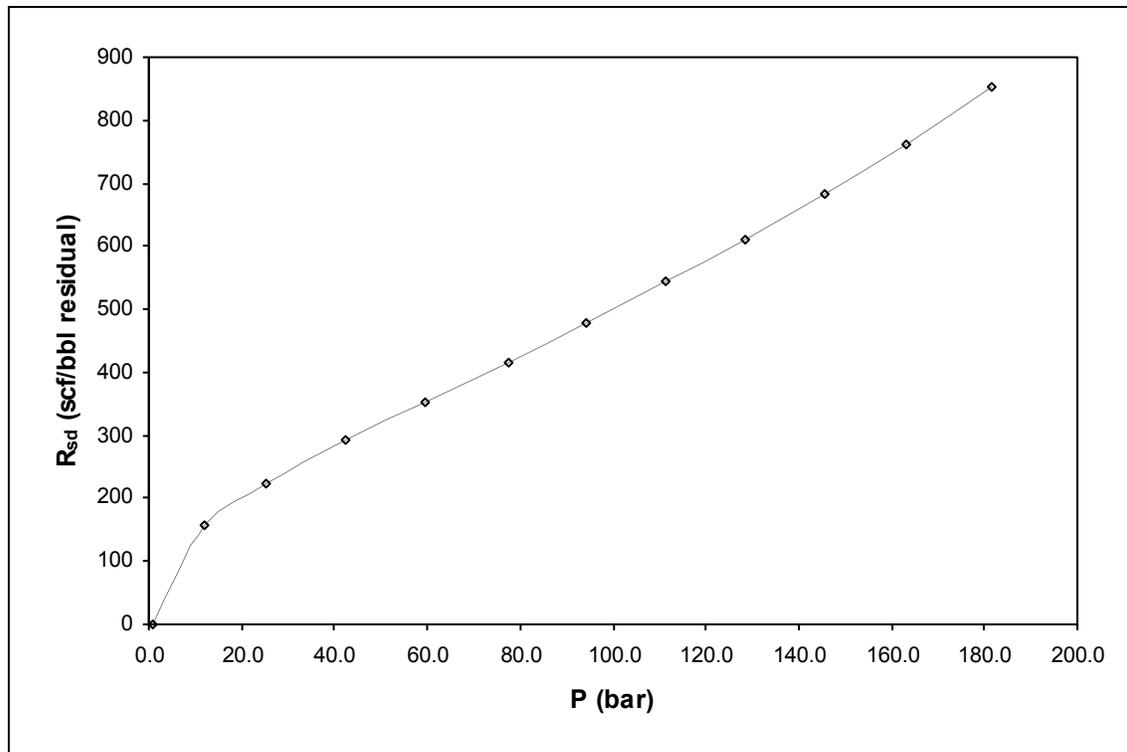


Figura 1.5. Gráfica típica de la Relación Gas/Aceite  $R_{sd}$  (ecuación 2.5) contra la presión para un aceite volátil.

B) Factor de Volumen del aceite ( $B_{od}$ ): Este parámetro indica la forma en la que el volumen del líquido que está dentro de la celda va evolucionando a medida que la presión se reduce. La ecuación (1.6) muestra la forma de calcular el  $B_{od}$ , el cual refiere el volumen del aceite contenido en la celda a una presión del experimento y la temperatura del yacimiento con el volumen de aceite residual  $V_{or}$ , o volumen de aceite al final del experimento a temperatura estándar.

$$(B_{od})_k = \frac{(V_o)_k}{V_{or}}. \quad (1.6)$$

En la figura 1.6 se muestra el factor de volumen para un aceite volátil en función de la presión. Este parámetro indica que a medida que la presión disminuye, la cantidad de aceite en la celda disminuirá porque el aceite se va agotando en los compuestos ligeros. El comportamiento del volumen de aceite es muy similar al mostrado en la figura 1.5 porque la cantidad de aceite



remanente en la celda está relacionada directamente con la cantidad de gas que se liberó durante una disminución en la presión.

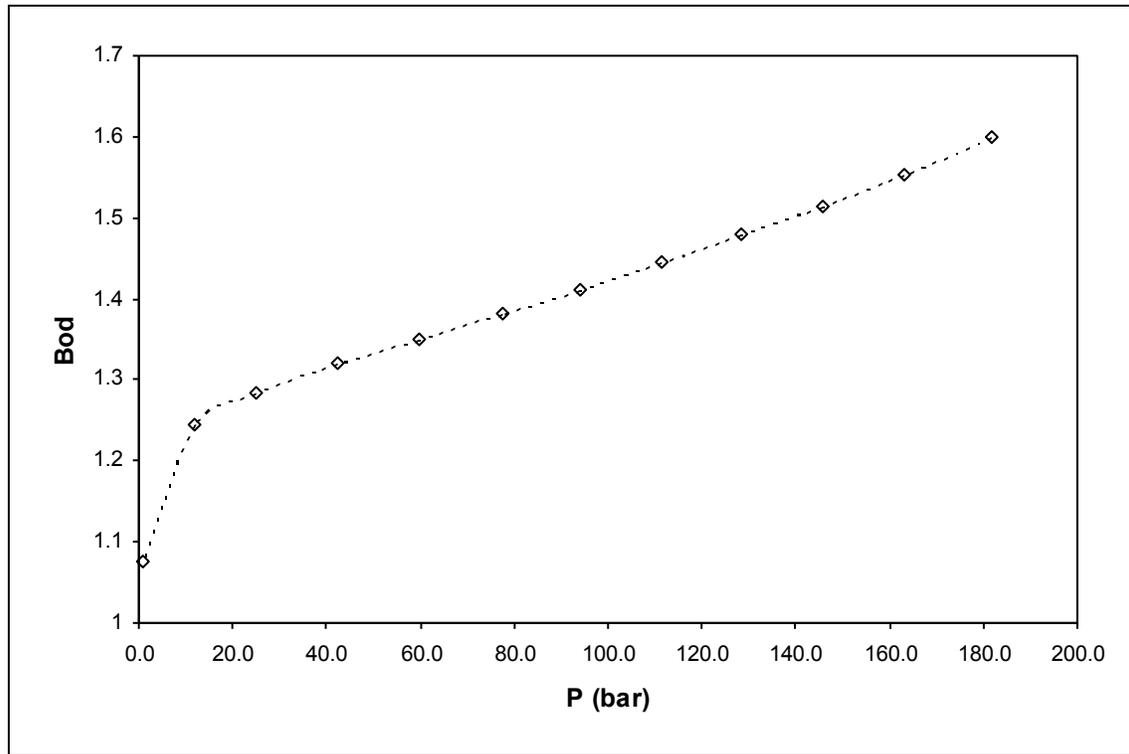


Figura 1.6. Gráfica típica del Factor de Volumen  $B_{od}$  (ecuación 2.6) contra la presión para un aceite volátil.

C) Factor de compresibilidad del gas producido ( $Z$ ): Este parámetro se calcula para la muestra de gas que se retira de la celda después de cada expansión. La ecuación (1.7) muestra con cuales parámetros se calcula.

$$(z)_k = \left( \frac{1}{RT} \right) \left( \frac{P \Delta V_g}{\Delta n_g} \right)_k \quad (1.7)$$



D) Densidad del aceite ( $\rho_o$ ): La densidad del aceite se calcula a partir de la ecuación (1.8) para cada presión del experimento.

$$(\rho_o)_k = \frac{V_{or}^- (62.4 \gamma_{or}^-) + \sum_{j=1}^k \frac{28.97}{5.615} (\Delta n_g)_j (\gamma_g)_j}{(V_o)_k} \quad (1.8)$$

En las ecuaciones (1.5) a (1.8),  $V_{or}^-$  y  $V_o$  están expresadas en barriles,  $R_{sd}$  en *pies cúbicos estándar por barril*,  $B_{od}$  en volumen de gas por volumen de aceite (adimensional),  $\Delta V_g$  en  $ft^3$ ,  $P$  en *psia*,  $\Delta n_g$  en *lbmol* y  $T$  en grados *R*. El subíndice  $j=1$  indica la etapa final del *DLE* a presión atmosférica y temperatura de yacimiento.

#### **1.4.- Experimento de Agotamiento a Volumen Constante. (CVD, Constant Volume Depletion)**

El experimento CVD está diseñado para proveer datos volumétricos y composicionales para yacimientos de aceite volátil y de gas y condensado, que se explotan mediante la disminución de la presión. La *figura 1.7* muestra el procedimiento de un experimento CVD para un gas y condensado<sup>2</sup>.

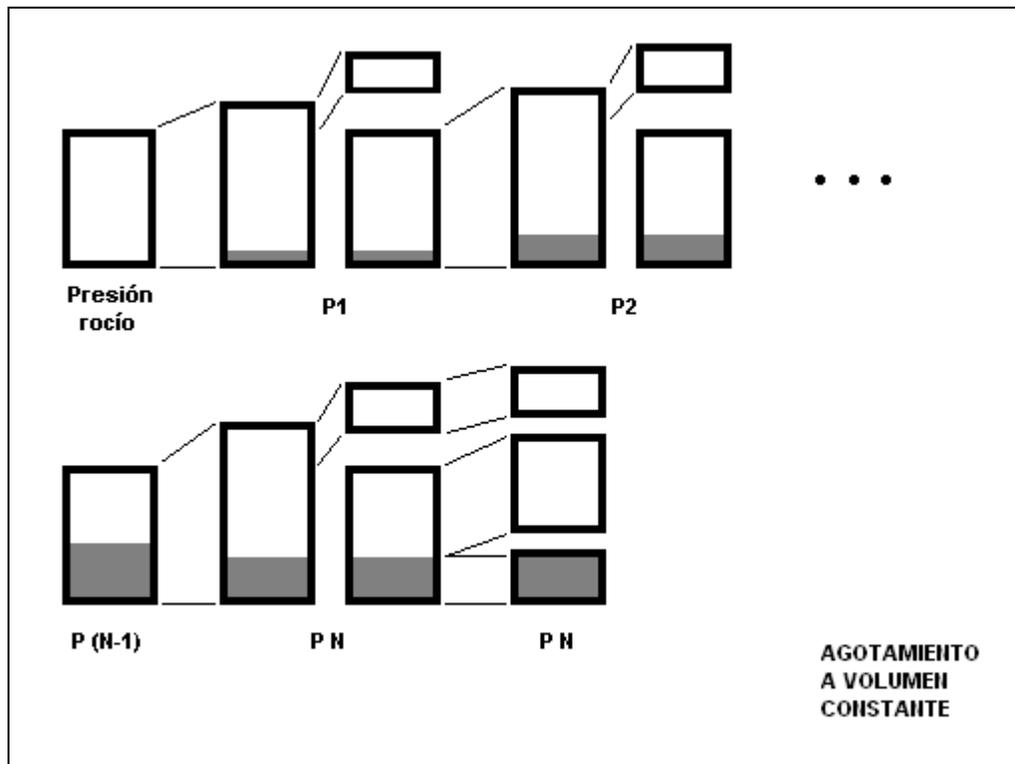


Figura 1.7.- Descripción del experimento CVD para un gas y condensado.

El experimento CVD genera datos que se pueden usar directamente por el ingeniero de yacimientos, los cuales incluyen la composición del fluido en función de la presión y la saturación promedio del aceite en el yacimiento (condensación retrógrada y revaporización), que ocurre durante la disminución de la presión del yacimiento.

Inicialmente la presión de rocío  $P_d$ , o la presión de burbuja  $P_b$  se determina visualmente y el volumen de la celda se mide a las condiciones de saturación. La presión se reduce en 300 a 800 psi, y usualmente en cantidades menores (50 a 250 psi) justo por debajo de la presión de saturación para sistemas más volátiles. La celda se agita hasta que se alcanza el equilibrio y se miden los volúmenes de aceite y gas,  $V_o$  y  $V_g$ , respectivamente. A presión constante, una cantidad de gas  $\Delta V_g$  se retira para igualar el volumen de la celda con el volumen medido a la presión de saturación.

En el laboratorio el gas que se retiró de la celda se lleva a condiciones atmosféricas, midiéndose la cantidad de gas y de condensado que se generaron. Las composiciones de las dos fases  $y_g$  y  $x_o$  se determinan así como los volúmenes  $\Delta V_o$  y  $\Delta V_g$ , las densidades  $\rho_o$ ,  $\rho_g$  y el



peso molecular del aceite  $M_o$ , todos a condiciones de superficie. A partir de estas cantidades se calculan los moles de gas removido  $\Delta n_g$ :

$$\Delta n_g = \frac{\Delta V_o \rho_o}{M_o} + \frac{\Delta V_g}{379} . \quad (1.9)$$

Estos datos se reportan como la *producción acumulada*  $n_p$ , relativa a las *moles iniciales de fluido* dentro de la celda  $n$ , la cual se calcula como sigue:

$$\left( \frac{n_p}{n} \right)_k = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^k (\Delta n_g)_j \quad (1.10)$$

En la ecuación (1.10), el subíndice  $j = 1$  corresponde a la presión de saturación y  $(\Delta n_g)_1 = 0$ ; esto significa que para llegar a la presión de saturación no se retira material de la celda, sino que la presión se disminuye mediante un aumento progresivo del volumen hasta que se llega a la presión de rocío  $P_d$ . Las composiciones  $y_g$  y  $x_o$  (condiciones de superficie) del gas removido, así como sus propiedades, no se reportan directamente, sino que se recombinan para dar la composición del gas removido de la celda ( $y_i$ ), que es la misma del gas remanente en la celda.

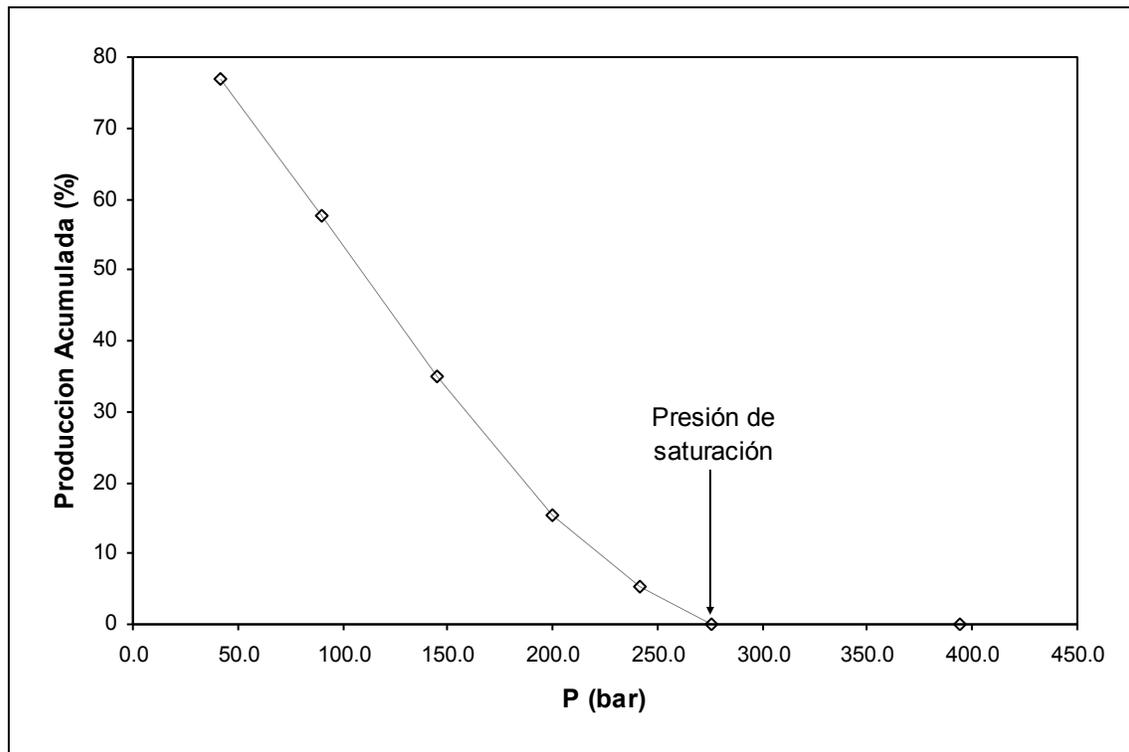
Si se conocen los moles de gas removido y el volumen que ocupaban como una fase a una presión dada, se puede calcular el factor de compresibilidad  $z$  del gas de la celda como:

$$Z = \frac{P \Delta V_g}{\Delta n_g RT} . \quad (1.11)$$

En la *figura 1.8* se muestra el comportamiento típico de la producción acumulada en función de la presión de un experimento CVD, para un sistema clasificado como gas-condensado. Se observa que a presiones altas, la producción se mantiene en cero porque la presión disminuye debido a un incremento en el volumen del sistema. Esta tendencia se mantiene hasta que el sistema llega a la saturación y a partir de esta presión, la producción acumulada aumentará porque después



de cada expansión se retira el gas necesario para regresar el volumen del sistema al volumen a la saturación. Al final del experimento, se habrán retirado casi el 80% de los moles iniciales que fueron cargados en la celda.



*Gráfica 1.3.* Gráfica típica de la producción acumulada (ecuación 1.10) contra la presión para un gas-condensado.



## CAPÍTULO 2

### CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PESADA

La predicción de propiedades y del comportamiento del equilibrio de fases en la ingeniería de yacimientos petroleros requiere del uso de una ecuación de estado (EOS). Como consecuencia, las propiedades críticas, factor acéntrico, peso molecular y los parámetros de interacción binaria (PIB) de todos los componentes de la mezcla se necesitan para efectuar los cálculos numéricos con la ecuación de estado. Sin embargo, con las técnicas existentes de separación química, usualmente no se pueden identificar los cientos e incluso miles de compuestos encontrados en yacimientos de petróleo y, aunque fuese posible, las propiedades críticas y otros parámetros de la ecuación de estado de los componentes más pesados no se conocen con exactitud.

Para resolver este problema en forma práctica se hace una *caracterización aproximada de los componentes pesados* mediante el uso conjunto de procedimientos y de información experimental del fluido en cuestión. Cabe destacar que no existe una caracterización única para el fluido de un yacimiento determinado. Por ejemplo, diferentes propiedades se requieren para diferentes ecuaciones de estado, por lo tanto se tiene que determinar la calidad de una caracterización específica al comparar las predicciones del comportamiento de fases del fluido en cuestión con datos medidos de presión/volumen/temperatura (PVT). La descripción de los métodos de obtención de datos PVT se discutió en el capítulo 1.

La caracterización de la fracción pesada puede ser dividida en tres tareas consecutivas<sup>5</sup>:

- 1- Dividir la fracción pesada en un número definido de fracciones (pseudocomponentes) con composiciones molares conocidas.
- 2- Definir el peso molecular, densidad relativa y punto de ebullición de cada fracción (pseudocomponente).
- 3- Estimar las propiedades críticas y el factor acéntrico de cada fracción (pseudocomponente).

Entonces, la cuestión más importante es cómo caracterizar la fracción pesada, *la cual de aquí en adelante se denotará por el símbolo  $C_{7+}$* , cuando solamente se conocen la fracción mol ( $z_{C_{7+}}$ ), el peso molecular promedio ( $M_{C_{7+}}$ ) y la densidad relativa ( $\gamma_{C_{7+}}$ ) de la misma. Este capítulo presenta algunos métodos para llevar a cabo estas tareas. El símbolo que se utilizará en el resto de este trabajo para referirse a la fracción pesada es ( $C_{7+}$ ) e indica que ésta fracción agrupa a todos los



compuestos que destilan a una temperatura mayor o igual que la del heptano en una destilación TBP<sup>7</sup>. Este símbolo dependerá del nivel de análisis composicional del fluido de yacimiento, es decir, si el análisis composicional se llevó a cabo hasta los compuestos que destilan en el intervalo del decano al undecano, la fracción pesada será referida con el símbolo  $C_{11+}$  y corresponderá a aquella fracción pesada en la que sus constituyentes destilan a una temperatura mayor o igual a la temperatura de ebullición del undecano.

## **2.1.- Análisis experimental de la fracción $C_{7+}$**

La base más confiable para la caracterización de la fracción  $C_{7+}$  son los datos experimentales obtenidos de destilación a alta temperatura o a partir de métodos cromatográficos.

La destilación TBP (*true boiling point*) provee los datos clave para la caracterización de  $C_{7+}$ , incluyendo cantidades másicas y molares, densidad relativa, peso molecular y punto de ebullición de cada corte de la destilación. Otras propiedades como viscosidad e índice de refracción también pueden ser medidas para cada corte de destilación. La destilación simulada por cromatografía de gases requiere de muestras más pequeñas que una destilación TBP. Sin embargo, el análisis cromatográfico solamente permite la determinación de la masa de los cortes<sup>6</sup>.

### **2.1.1.- Destilación TBP**

En la destilación TBP, el líquido del tanque de almacenamiento (aceite o condensado) se separa en fracciones o cortes por intervalos de puntos de ebullición, donde el estándar más utilizado es el de los puntos de ebullición de las n-parafinas. El análisis TBP requiere un alto grado de separación, el cual usualmente es controlado mediante el número de etapas teóricas y la relación de reflujo del aparato utilizado. Las fracciones obtenidas del TBP frecuentemente se trata como componentes teniendo puntos de ebullición y propiedades críticas únicas.

En la norma ASTM D-2892<sup>7</sup> se tiene el procedimiento utilizado para análisis TBP de líquidos provenientes del tanque de almacenaje. Esta norma especifica el procedimiento general para la destilación TBP, incluyendo las especificaciones del equipo, relación de reflujo, tamaño de



la muestra y los cálculos necesarios para obtener la gráfica de volumen de destilado acumulado vs. presión.

En la práctica, para evitar la descomposición térmica (*cracking*), la destilación empieza a presión atmosférica y es cambiada a destilación a presión reducida después de alcanzar cierta temperatura. Las temperaturas de ebullición a presión reducida se convierten a temperaturas normales de ebullición mediante una correlación de la presión de vapor que corrige por la presión y la composición química de la fracción.

La masa,  $m_i$ , de cada corte de destilación se mide directamente durante el análisis TBP, y es convertida a moles,  $n_i$ , a través del peso molecular  $M_i$ . El volumen de la fracción  $V_i$  se calcula a partir de la masa  $m_i$  y la densidad  $\rho_i$  (o densidad relativa  $\gamma_i$ ).  $M_i$  se mide por el método de disminución del punto de congelación y  $\rho_i$  mediante un picnómetro o un densímetro. Las propiedades promedio de la fracción  $C_{7+}$  están dadas por:

$$M_{C_{7+}} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N n_i}, \quad (2.1)$$

$$\rho_{C_{7+}} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N V_i}, \quad (2.2)$$

donde  $\rho_{C_{7+}} = \gamma_{C_{7+}} \rho_W$  y  $\rho_W$  es la densidad del agua a condiciones estándar.

### 2.1.2.- Cromatografía

La cromatografía de gases y en menor medida la cromatografía de líquidos se utilizan para cuantificar la cantidad relativa de los compuestos encontrados en sistemas de gas y aceite. La aplicación más importante de la cromatografía en la caracterización de  $C_{7+}$  es la destilación simulada.



La mayor desventaja de la destilación simulada es que los parámetros de cada corte no se determinan directamente, si no que tienen que ser correlacionados a partir de datos TBP o ser estimados a partir de correlaciones.

## 2.2.- Distribución Molar

La distribución molar es la relación que guardan la fracción mol y el peso molecular; aunque no existe una relación única entre las dos variables. Por ejemplo, los datos de los cortes de una muestra de la fracción C<sub>7+</sub> destilada en 10 cortes separados por los puntos normales de ebullición de las n-parafinas serán diferentes si se comparan con los datos obtenidos de la muestra si ésta se destila en cortes constantes de 10% de volumen.

Existen diversos modelos para la distribución molar, donde el modelo de la Distribución Gamma de tres parámetros es un modelo general que ha sido aplicado para describir a dicha distribución<sup>8</sup>.

La función de densidad de probabilidad gamma es:

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp\{-(M - \eta) / \beta\}}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \quad (2.3)$$

donde  $\Gamma(\alpha)$  es la función gamma y el parámetro  $\beta$  esta dado por:

$$\beta = \frac{M_{C7+} - \eta}{\alpha} \quad (2.4)$$

Los tres parámetros de la función gamma son  $M_{C7+}$  (el peso molecular promedio de la fracción pesada)  $\alpha$  y  $\eta$ . El parámetro clave es  $\alpha$ , el cual define la forma de la distribución y  $\eta$  se puede interpretar como el peso molecular mínimo encontrado en la fracción C<sub>7+</sub>. En la *figura 2.1* se muestra la forma de la distribución  $p(M)$  para distintos valores del parámetro  $\alpha$ .

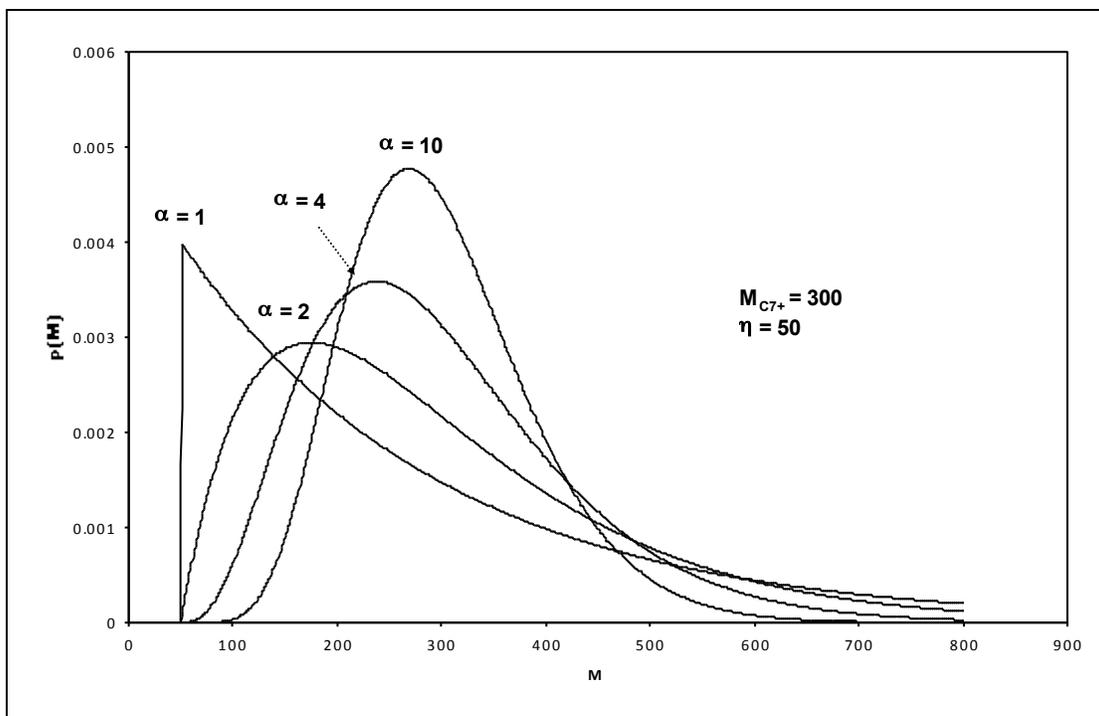


Figura 2.1.- Distribuciones Gamma para diferentes valores del parámetro  $\alpha$ .

Por definición, la función gamma está normalizada para que el área bajo su curva, integrada desde el valor de  $\eta$  hasta infinito sea igual a la unidad; esto es:

$$\int_{\eta}^{\infty} p(M) dM = 1. \quad (2.5)$$

La distribución continua  $p(M)$  se aplica a la fracción  $C_{7+}$  al dividir el área bajo la curva en un número definido de secciones, conocidos como pseudocomponentes. Entonces, el área de una sección asociada a un pseudocomponente será la fracción mol normalizada  $z_i/z_{C7+}$  para el intervalo de pesos moleculares  $M_{b_{i-1}}$  a  $M_{b_i}$ , donde  $z_i$  es la fracción mol del pseudocomponente y  $z_{C7+}$  es la fracción mol de la fracción pesada dentro de la mezcla total.



Para llevar a cabo el fraccionamiento del área total bajo la curva en  $i$  áreas asociadas y obtener la fracción mol de cada pseudocomponente se utilizan dos enfoques distintos, el método de los intervalos y el método de la cuadratura. De la fracción pesada se tiene la siguiente información:

$z_{C7+}$ : la fracción mol de la fracción pesada

$M_{C7+}$ : Peso molecular promedio de la fracción pesada.

En primer lugar se especifican los valores de  $\eta$  y  $\alpha$ ; cuando éstos no se conocen para un fluido específico, los valores recomendados son  $\eta = 90$  y  $\alpha = 1^8$ . El valor de  $\beta$  se obtiene con la ecuación (2.4).

**A) El método de los intervalos<sup>2</sup>:** En este enfoque, el área asociada al pseudocomponente  $i$  está limitada por los pesos moleculares  $Mb_{i-1}$  y  $Mb_i$  con incrementos constantes, esto es:

$$Mb_i - Mb_{i-1} = \Delta M . \quad (2.6)$$

Si el área desde  $\eta$  hasta el peso molecular  $Mb_i$  es definida como  $P_0(Mb_i)$ , entonces el área de la sección  $i$  puede ser escrita como:

$$z_i = z_{C7+} [P_0(Mb_i) - P_0(Mb_{i-1})]. \quad (2.7)$$

El peso molecular promedio también se puede calcular para el mismo intervalo como:

$$M_i = \eta + \alpha \beta \frac{[P_1(Mb_i) - P_1(Mb_{i-1})]}{[P_0(Mb_i) - P_0(Mb_{i-1})]}, \quad (2.8)$$

donde

$$P_0 = QS, \quad (2.9)$$

$$P_1 = Q \left( S - \frac{1}{\alpha} \right). \quad (2.10)$$



Los parámetros  $Q$  y  $S$  se calculan como sigue:

$$Q = \exp(-y)y^\alpha / \Gamma(\alpha), \quad (2.11)$$

$$S = \sum_{j=0}^{\infty} y^j \left[ \prod_{k=0}^j (\alpha + k) \right]^{-1}, \quad (2.12)$$

$$y = \frac{Mb - \eta}{\beta}. \quad (2.13)$$

Para calcular  $S$  con la ecuación (2.12) se utiliza un número suficiente de términos de la sumatoria para obtener un valor apropiado. En este trabajo se encontró que con 25 términos era suficiente. Cuando se selecciona el número de pseudocomponentes  $N$ , las ecuaciones (2.7) a (2.11) se aplican para los primeros  $N-1$  pseudocomponentes y el último se calcula de tal forma que  $M_N$  y  $z_N$  cumplan con las siguientes restricciones:

$$z_{C7+} = \sum_{j=1}^N z_j, \quad (2.14)$$

$$M_{C7+} z_{C7+} = \sum_{j=1}^N M_j z_j. \quad (2.15)$$

**B) El método de la cuadratura<sup>8</sup>:** Este método utiliza la cuadratura *Gausiana* para evaluar la integral bajo la curva de la función  $\mathbf{p}(\mathbf{M})$ . El siguiente procedimiento describe la aplicación de este método a la función de distribución gamma:

A) Especificar el número de pseudocomponentes o fracciones  $N$  requeridas y obtener los valores de cuadratura  $X_i$  y  $W_i$  a partir de tablas matemáticas,<sup>33</sup>. Los valores de  $X_i$  definen los pesos moleculares de los pseudocomponentes (ecuación (2.19)) y el peso  $W_i$  determina la

---

<sup>8</sup> Abramowitz, M., Stegun, I.A.: Handbook of Mathematical Functions, Dover Publications Inc., New York City (1972), pp 923.



fracción mol (ecuación (2.18)) de los pseudocomponentes. Los valores de  $X_i$  están entre cero y uno.

B) Especificar  $\eta$  y  $\alpha$ . Cuando no se conocen para un fluido específico, los valores recomendados son  $\eta = 90$  y  $\alpha = 1$ .

C) Especificar el peso molecular más grande que corresponde a la última fracción. El valor recomendado es  $M_N = 2.5M_{C7+}$ , y después calcular el término modificado  $\beta^*$  como sigue:

$$\beta^* = \frac{M_N - \eta}{X_N}. \quad (2.16)$$

Este término se utiliza para calcular el peso molecular de cada pseudocomponente (ver ecuación (2.19)).

D) Calcular el parámetro  $\delta$ :

$$\delta = \exp\left(\frac{\alpha\beta^*}{M_{C7+} - \eta} - 1\right). \quad (2.17)$$

E) Calcular la fracción mol ( $z_i$ ) y el peso molecular promedio de cada pseudocomponente ( $M_i$ ) como:

$$z_i = z_{C7+} [W_i f(X_i)], \quad (2.18)$$

$$M_i = \eta + \beta^* X_i. \quad (2.19)$$



donde:

$$f(X) = \frac{(X)^{\alpha-1} (1 + \ln \delta)^\alpha}{\Gamma(\alpha) \delta^X}. \quad (2.20)$$

F) Calcular el peso molecular de la fracción pesada a través de la ecuación (2.15); este valor debe coincidir con el que se utilizó para calcular  $\delta$ . En caso contrario se modifica el valor de  $\delta$  hasta que coincida el peso molecular de la fracción pesada de las ecuaciones (2.17) y (2.15). Debido a que la cuadratura Gaussiana es un procedimiento aproximado, el valor calculado de MC7+ no coincide con el que se tiene como dato de la fracción pesada y habrá un pequeño error que no afecta el procedimiento de caracterización.



## 2.3.- Estimación de las propiedades de Inspección

La densidad relativa ( $\gamma_i$ ) y la temperatura normal de ebullición ( $T_{bi}$ ) de los pseudocomponentes obtenidos al seccionar la función  $p(M)$  tienen que ser estimadas en la ausencia de datos TBP experimentales. A continuación se enlistan los métodos más utilizados.

### 2.3.1.- Factores de Caracterización (Densidad relativa)

Algunos métodos para estimar la densidad relativa y la temperatura normal de ebullición asumen que los factores de caracterización son constantes para la fracción  $C_{7+}$ . Estos métodos son sólo aproximados pero muy ampliamente utilizados.

**Factor de Caracterización de Watson ( $K_w$ )<sup>9,10</sup>:** Este factor también se conoce como Universal Oil Products (UOP) Characterization Factor, y se basa en el punto normal de ebullición (en grados Rankine) y la densidad relativa. El factor de Watson también se usa como parámetro para correlacionar propiedades de fracciones de petróleo como peso molecular, viscosidad, presión de vapor y propiedades críticas. Una relación aproximada para el factor de Watson, basada en el peso molecular y densidad relativa es<sup>10</sup>:

$$\gamma_i = 6.0108M_i^{0.17947}K_w^{-1.18241}. \quad (2.21)$$

El valor de  $K_w$  se debe escoger tal que la densidad relativa de  $C_{7+}$  calculada con la ecuación (2.21) sea igual a la experimental.

$$(\gamma_{C_{7+}})_{\text{exp}} = \frac{z_{C_{7+}}M_{C_{7+}}}{\sum_{i=1}^N z_i M_i / \gamma_i}. \quad (2.22)$$

Para encontrar el valor de  $K_w$  que satisface la ecuación (2.22) es necesario utilizar un método numérico como Newton – Raphson.



**Factor de Aromaticidad de Jacoby (Ja)<sup>11</sup>:** Este factor es una alternativa de caracterización para describir la composición relativa de fracciones de petróleo. El comportamiento de la densidad relativa como función del peso molecular es similar para el factor de Watson y el de Jacoby. Sin embargo, la densidad relativa calculada con el método de Jacoby aumenta más rápidamente a pesos moleculares pequeños y aumenta poco a pesos moleculares altos. Se ha encontrado que esta relación es particularmente buena para fluidos clasificados como gas y condensado<sup>8</sup>.

La relación para el factor de Jacoby en términos de la densidad relativa es:

$$\gamma_i = 0.8468 - \frac{15.8}{M_i} + Ja \left( 0.2456 - \frac{1.77}{M_i} \right). \quad (2.23)$$

Los primeros dos términos en la ecuación (2.23), esto es cuando  $Ja = 0$ , expresan la relación entre la densidad relativa y el peso molecular de las n-parafinas. El factor de Jacoby que satisface la densidad relativa experimental del C<sub>7+</sub> a través de la ecuación (2.22) también tiene que ser encontrado mediante un método numérico

**Factor de Aromaticidad de Yarborough (Ya)<sup>12</sup>:** Yarborough modificó el factor de aromaticidad de Jacoby para estimar las densidades específicas de las fracciones de petróleo cuando se conocen sus fracciones mol y peso molecular. Este factor intenta mejorar la correlación de Jacoby al reflejar el carácter nafténico de las fracciones más pesadas. No existe una relación simple para representar Ya, sin embargo, Whitson(26), ha ajustado las curvas propuestas por Yarborough usando la siguiente ecuación:

$$\gamma_i = \exp \left[ A_0 + A_1 i^{-1} + A_2 i + A_3 \ln(i) \right], \quad (2.24)$$

donde  $i$  = número de carbón

La *tabla 2.1* contiene las constantes para la ecuación (2.24)



Tabla 2.1.- Coeficientes para la correlación de Yarborough

<u>Y<sub>a</sub></u>	<u>A<sub>1</sub></u>	<u>A<sub>2</sub></u>	<u>A<sub>3</sub></u>	<u>A<sub>4</sub></u>
0.0	-7.43855 E-2	-1.72341	1.38058 E-3	-3.34169 E-2
0.1	-4.25800 E-1	-7.00017 E-1	-3.30947 E-5	8.65465 E-2
0.2	-4.47553 E-1	-7.6511 E-1	1.77982 E-4	1.07746 E-1
0.3	-4.39105 E-1	-9.44068 E-1	4.93708 E-4	1.19267 E-1
0.4	-2.73719 E-1	-1.39960	3.80564 E-4	5.92005 E-2
0.6	-7.39412 E-3	-1.97063	5.87273 E-3	-1.67141 E-2
0.8	-3.17618 E-1	-7.78432 E-1	2.58616 E-3	1.08382 E-3

El valor de  $Y_a$  que satisface la ecuación (2.22) se tiene que encontrar mediante un método numérico. Una técnica de interpolación lineal de la densidad relativa se debe usar para calcular la densidad relativa para un valor de  $Y_a$  que cae entre dos valores de  $Y_a$  de la *tabla 2.1*.

**Factor de Aromaticidad de Søreide ( $C_f$ )<sup>13</sup>:** Søreide desarrolló una correlación para la densidad relativa precisa basada en el análisis de 843 curvas de destilación de 68 muestras de  $C_{7+}$ . Su correlación es la siguiente:

$$\gamma_i = 0.2855 + C_f (M_i - 66)^{0.13}. \quad (2.25)$$

Para encontrar el valor de  $C_f$  que satisface la ecuación (2.22) es necesario utilizar un método numérico iterativo como Newton – Raphson.



### 2.3.2.- Temperatura Normal de Ebullición

La temperatura normal de ebullición se puede estimar a partir del peso molecular y la densidad relativa con una de las diversas correlaciones que se muestran a continuación. La  $T_b$  para las correlaciones siguientes está en Rankine ( $R$ ).

#### Søreide<sup>13</sup>

$$T_b = 1928.3 - (4.695 \times 10^5)M^{-0.03522} \gamma^{3.266} \exp\left(- (4.922 \times 10^{-3})M - 4.7685\gamma + (3.462 \times 10^{-3})M\gamma\right). \quad (2.26)$$

Søreide también desarrolló una correlación para la temperatura normal de ebullición basado en 843 curvas TBP de muestras de la fracción  $C_{7+}$  de 68 yacimientos.

#### Kesler y Lee<sup>14</sup>

$$\begin{aligned} M = & \left[ -12,272.6 + 9,486.4\gamma + (4.6523 - 3.3287\gamma)T_b \right] \\ & + \left\{ (1 - 0.77084\gamma - 0.02058\gamma^2) \right. \\ & \times \left[ (1.3437 - 720.79T_b^{-1}) * 10^7 \right] T_b^{-1} \left. \right\} \\ & + \left\{ (1 - 0.080882\gamma + 0.0226\gamma^2) \right. \\ & \times \left[ (1.8828 - 181.98T_b^{-1}) \times 10^{12} \right] T_b^{-3} \left. \right\}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

#### Riazi y Daubert<sup>15,16</sup>

$$M = (4.5673 \times 10^{-5})T_b^{2.1962} \gamma^{-1.0164}. \quad (2.28)$$

#### API<sup>17</sup>

$$M = (2.0438 \times 10^2)T_b^{0.118} \gamma^{1.88} \exp(0.00218T_b - 3.07\gamma). \quad (2.29)$$

#### Rao and Bardon<sup>18</sup>

$$\begin{aligned} \ln(M) = & 581.96T_b^{0.97476} \gamma^{6.51274} \exp\left[ (5.43076 \times 10^{-3})T_b \right. \\ & \left. - 9.53384\gamma + (1.11056 \times 10^{-3})T_b\gamma \right]. \end{aligned} \quad (2.30)$$



La ecuación (2.26) es una expresión que proporciona directamente la temperatura de ebullición si se conocen la densidad relativa ( $\gamma$ ) y el peso molecular promedio ( $M$ ) del corte. Las ecuaciones (2.27) a (2.30) tienen que ser resueltas para la temperatura de ebullición en términos de  $M$  y  $\gamma$  mediante algún método numérico. La correlación recomendada para el cálculo de la temperatura normal de ebullición es la ecuación (2.26)<sup>2</sup>.

## 2.4.- Propiedades críticas

Hasta este punto se ha presentado la metodología para dividir la fracción  $C_{7+}$  en pseudocomponentes con fracción mol, peso molecular, densidad relativa y punto de ebullición definidos. Ahora se debe considerar el problema de asignar propiedades críticas a cada pseudocomponente debido a que la temperatura crítica ( $T_c$ ), la presión crítica ( $P_c$ ) y el factor acéntrico ( $\omega$ ) de todos los componentes en una mezcla se requieren para la predicción del comportamiento de fases mediante alguna ecuación de estado.

Las propiedades para fracciones de petróleo se determinan a partir de correlaciones generalizadas en términos de la temperatura de ebullición ( $T_b$ ), la densidad relativa ( $\gamma$ ) o el peso molecular promedio ( $M$ ). A continuación se presentan las correlaciones más comunes para el cálculo de las propiedades críticas y después se mostrará una correlación basada en una expansión por medio de perturbaciones para calcular todas las propiedades críticas de la fracción de petróleo a partir de una correlación desarrollada para las n-parafinas.

Las unidades de las ecuaciones del resto del capítulo son  $T_b$  en  $R$ ,  $T_{bF}$  en  $^{\circ}F$ ,  $T_c$  en  $R$  y  $P_c$  en  $psia$ . La densidad API se denota por ( $\gamma_{API}$ ) y se relaciona con la densidad relativa ( $\gamma$ ) por medio de la siguiente expresión:

$$\gamma_{API} = \frac{141.5}{\gamma} - 131.5. \quad (2.31)$$



### 2.4.1.- Temperatura Crítica:

La temperatura crítica es tal vez la propiedad crítica mejor correlacionada para fracciones de petróleo<sup>2</sup> y las correlaciones que a continuación se presentan se pueden utilizar para estimar esta propiedad.

#### Roess<sup>19</sup>

$$T_c = 645.83 + 1.6667[\gamma(T_{bF} + 100)] - (0.7127 \times 10^{-3})[\gamma(T_{bF} + 100)]^2. \quad (2.32)$$

#### Kesler y Lee<sup>14</sup>

$$T_c = 341.7 + 81.1\gamma + (0.4244 + 0.1174\gamma)T_b + (0.4669 - 3.2623\gamma) \times 10^5 T_b^{-1}. \quad (2.33)$$

#### Cavett<sup>20</sup>

$$T_c = 768.07121 + 1.7133693T_{bF} - (0.10834003 \times 10^{-2})T_{bF}^2 - (0.89212579 \times 10^{-2})\gamma_{API}T_{bF} + (0.38890584 \times 10^{-6})T_{bF}^3 - (0.5309492 \times 10^{-5})\gamma_{API}T_{bF}^2 + (0.327116 \times 10^{-7})\gamma_{API}^2T_{bF}^2. \quad (2.34)$$

#### Riazi y Daubert<sup>15</sup>

$$T_c = 24.27871T_b^{0.58848}\gamma^{0.3596}. \quad (2.35)$$

#### Nokay<sup>21</sup>

$$T_c = 19.078T_b^{0.62164}\gamma^{0.2985}. \quad (2.36)$$



## 2.4.2.- Presión Crítica:

**Kesler y Lee<sup>14</sup>**

$$\ln(P_c) = 8.3634 - \frac{0.056}{\gamma} - \left[ \left( 0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2} \right) \times 10^{-3} \right] T_b$$

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

(2.37)

**Cavett<sup>20</sup>**

$$\log(P_c) = 2.82900406 + (0.94120109 \times 10^{-3}) T_{bF} - (0.30474749 \times 10^{-5}) T_{bF}^2$$

$$- (0.2087611 \times 10^{-4}) \gamma_{API} T_{bF} + (0.15184103 \times 10^{-8}) T_{bF}^3 + (0.11047899 \times 10^{-7}) \gamma_{API} T_{bF}^2$$

$$- (0.48271599 \times 10^{-7}) \gamma_{API}^2 T_{bF} + (0.13949619 \times 10^{-9}) \gamma_{API}^2 T_{bF}^2.$$

(2.38)

**Riazi and Daubert<sup>15</sup>**

$$P_c = (3.12281 \times 10^9) T_b^{-2.3125} \gamma^{2.3201}.$$

(2.39)

Las correlaciones anteriores se pueden utilizar indistintamente para estimar las propiedades críticas de las fracciones de petróleo para un intervalo de temperatura normal de ebullición desde 600 R hasta aproximadamente 1500 R<sup>2</sup>.

## 2.4.3.-Factor Acéntrico

Pitzer y col.<sup>34</sup> definieron el factor acéntrico como:

$$\omega = -\log\left(\frac{P_V^*}{P_C}\right) - 1,$$

(2.40)



donde  $P_v^*$  es la presión de vapor a temperatura reducida igual a 0.7 ( $T = 0.7 T_c$ ).

El factor acéntrico proporciona una medida de la pendiente de la curva de presión de vapor desde  $T_r = 0.7$  a  $T_r = 1.0$ . Numéricamente  $\omega \approx 0.01$  para metano,  $\omega \approx 0.1$  para  $C_5$  y  $\omega \approx 0.5$  para  $C_8$  e incrementa hasta valores mayores a 1.0 para fracciones de petróleo más pesadas que  $C_{25}$ . La correlación más utilizada para fracciones de petróleo<sup>2</sup> es la de Lee y Kesler<sup>14, 22</sup>:

Para  $T_{br} = T_b / T_c < 0.8$ <sup>22</sup>:

$$\varpi = \frac{-\ln\left(\frac{P_c}{14.7}\right) + A_1 + A_2 T_{br}^{-1} + A_3 \ln(T_{br}) + A_4 T_{br}^6}{A_5 + A_6 T_{br}^{-1} + A_7 \ln(T_{br}) + A_8 T_{br}^6}, \quad (2.41)$$

donde  $A_1 = -5.92714$ ,  $A_2 = 6.09648$ ,  $A_3 = 1.28862$ ,  $A_4 = -0.169347$ ,

$A_5 = 15.2518$ ,  $A_6 = -15.6875$ ,  $A_7 = -13.4721$ ,  $A_8 = 0.43577$ .

Para  $T_{br} = T_b / T_c > 0.8$ <sup>14</sup>:

$$\varpi = -7.904 + 0.1352K_w - 0.007465K_w^2 + 8.359T_{br} + (1.408 - 0.01063K_w)T_{br}^{-1}. \quad (2.42)$$

La correlación para  $T_{br} = T_b / T_c > 0.8$  se desarrolló específicamente para fracciones de petróleo, mientras que la correlación para  $T_{br} = T_b / T_c < 0.8$  se basó en una correlación para la presión de vapor de compuestos puros.

#### 2.4.4.- Correlación basada en expansión por medio de perturbaciones.

El segundo enfoque para calcular las propiedades críticas consiste en desarrollar una serie de correlaciones para las propiedades que necesitan ser calculadas ( $T_c$  y  $P_c$ ). Estas correlaciones tienen su origen en el uso de expansiones por medio de perturbaciones, donde inicialmente se



correlacionan la temperatura crítica y la densidad relativa de la parafina con el mismo punto de ebullición del pseudocomponente para posteriormente calcular las propiedades del pseudocomponente a través de los métodos perturbativos (Twu et al. <sup>23</sup>). Se presentan primero las correlaciones para las n-parafinas y después para las fracciones de petróleo.

*Correlaciones para las n-parafinas:* Las propiedades de las n-parafinas están correlacionadas con la temperatura normal de ebullición ( $T_b$ ) a través de las siguientes expresiones:

$$T_{cP} = T_b \left[ 0.533272 + (1.191017 \times 10^{-3})T_b + (0.779681 \times 10^{-7})T_b^2 - (0.284376 \times 10^{-10})T_b^3 + \frac{(0.959468 \times 10^2)}{(0.01T_b)^{13}} \right], \quad (2.43)$$

$$P_{cP} = (3.83354 + 1.19629 + 34.8888\alpha + 36.1952\alpha^2 + 104.193\alpha^4)^2, \quad (2.44)$$

$$v_{cP} = \left[ 1 - (0.419869 - 0.505839\alpha - 1.56436\alpha^3 - 9481.7\alpha^{14}) \right]^8, \quad (2.45)$$

$$\gamma_P = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12}, \quad (2.46)$$

donde el subíndice  $P$  hace referencia a las propiedades de las n-parafinas y:

$$\alpha = 1 - \frac{T_b}{T_{cP}}. \quad (2.47)$$

*Correlaciones para las fracciones de petróleo:* Las propiedades de cualquier fracción de petróleo se estiman al ajustar la propiedad de la n-parafina con la misma temperatura normal de ebullición con las siguientes expresiones:

$$T_c = T_{cP} \left( \frac{1 + 2f_T}{1 - 2f_T} \right)^2, \quad (2.48)$$



$$f_T = \Delta\gamma_T \left[ \frac{-0.362456}{T_b^{0.5}} + \left( 0.0398285 - \frac{0.948125}{T_b^{0.5}} \right) \Delta\gamma_T \right], \quad (2.49)$$

$$\Delta\gamma_T = \exp[5(\gamma_P - \gamma)] - 1, \quad (2.50)$$

$$v_c = v_{cP} \left( \frac{1 + 2f_V}{1 - 2f_V} \right)^2, \quad (2.51)$$

$$f_V = \Delta\gamma_V \left[ \frac{0.466590}{T_b^{0.5}} + \left( -0.182421 + \frac{3.01721}{T_b^{0.5}} \right) \Delta\gamma_V \right], \quad (2.52)$$

$$\Delta\gamma_V = \exp[4(\gamma_P^2 - \gamma^2)] - 1, \quad (2.53)$$

$$P_c = P_{cP} \left( \frac{T_c}{T_{cP}} \right) \left( \frac{v_{cP}}{v_c} \right) \left( \frac{1 + 2f_P}{1 - 2f_P} \right)^2, \quad (2.54)$$

$$f_P = \Delta\gamma_P \left[ \left( 2.56262 - \frac{46.1955}{T_b^{0.5}} - 0.00127885T_b \right) + \left( -11.4277 + \frac{252.14}{T_b^{0.5}} - 0.00230535T_b \right) \Delta\gamma_P \right], \quad (2.55)$$

$$\Delta\gamma_P = \exp[0.5(\gamma_P - \gamma)] - 1, \quad (2.56)$$

Twu y col.<sup>23</sup> aseguran que sus correlaciones son validas para C<sub>6</sub> hasta C<sub>100</sub>, aunque las propiedades de compuestos tan pesados son aproximados porque los datos experimentales para n-parafinas más pesadas que C<sub>45</sub> no están reportadas<sup>2</sup>.



### CAPÍTULO 3

#### ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS

Las ecuaciones de estado cúbicas (EOS) son expresiones matemáticas que relacionan presión (P), volumen (V) y temperatura (T) y están definidas para una cantidad de material (N). Estas expresiones describen el comportamiento volumétrico y de fases para componentes puros mezclas y requieren solo las propiedades críticas y el factor acéntrico de cada componente. La misma ecuación se usa para calcular las propiedades de todas las fases, asegurando la consistencia en procesos de yacimiento que se aproximan a las condiciones críticas, como yacimientos de gas y condensado. Problemas que involucran comportamiento multifásico, como inundamiento con CO<sub>2</sub> a baja temperatura, se pueden tratar con una EOS e incluso el comportamiento de fase hidrocarburos/agua puede ser predicho con una EOS cúbica<sup>2</sup>.

El comportamiento volumétrico se calcula al resolver una simple ecuación cúbica, usualmente expresada en términos del factor acéntrico (Z):

$$Z^3 + A_2Z^2 + A_1Z + A_0 = 0, \quad (3.1)$$

donde:

$$Z = \frac{pv}{RT}, \quad (3.2)$$

y  $v$  es el volumen específico o molar,  $P$  es la presión del sistema,  $T$  es la temperatura y  $R$  es la constante universal de los gases. El volumen molar se define como el cociente entre el volumen y el número de moles totales del sistema:

$$v = \frac{V}{N}. \quad (3.3)$$

Las constantes  $A_0$ ,  $A_1$  y  $A_2$  son funciones de la presión, temperatura y la composición de la fase en cuestión y su forma funcional dependerá de la ecuación de estado seleccionada.



El equilibrio entre fases se calcula con una EOS al satisfacer la condición de igualdad de potencial químico. Para un sistema de dos fases en equilibrio, por ejemplo Líquido – Vapor, el potencial químico de cada componente en la fase líquida debe ser igual al potencial químico de cada componente en la fase vapor, esto es:

$$\hat{\mu}_i^L = \hat{\mu}_i^V, \quad (3.4)$$

donde el subíndice denota al componente  $i$  y los superíndices  $L$  y  $V$  corresponden al líquido y al vapor, respectivamente. El potencial químico usualmente se expresa en términos de fugacidad  $\hat{f}_i$ , y se relacionan de la siguiente manera:

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{P_0}. \quad (3.5)$$

El término  $\mu_i^0$  es el potencial químico del componente  $i$  como gas ideal a la temperatura del sistema  $T$  y a la presión de referencia  $P_0$ . Al sustituir la ecuación (3.5) en la condición de equilibrio, ecuación (3.4), se obtiene una forma alternativa de la condición de equilibrio:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V. \quad (3.6)$$

La fugacidad está dada por<sup>27, 28</sup>:

$$\ln \hat{\varphi}_i = \ln \frac{\hat{f}_i}{Px_i} = \int_{\infty}^V \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \right) dV - \ln Z, \quad (3.7)$$

donde el término  $\hat{\varphi}_i$  es el coeficiente de fugacidad del componente  $i$  en la mezcla. Nótese que para evaluar la fugacidad  $\hat{f}_i$  es necesario resolver la integral del lado derecho de la ecuación (3.7), y por lo tanto se necesita una ecuación explícita en la presión, es decir, una ecuación de estado del tipo  $P = P(T, V, N_i)$  para poder calcular la derivada, que puede ser una ecuación cúbica.



El balance de materia por componente también puede requerirse para resolver problemas de equilibrio Líquido – Vapor:

$$z_i = (1 - V/F)x_i + V/F y_i, \quad (3.8)$$

donde  $z_i$  es la fracción mol del componente  $i$  en la mezcla que se separará en dos fases,  $x_i$  y  $y_i$  son las fracciones mol del mismo componente  $i$  en las fases líquida y vapor, respectivamente. El término  $V/F$  representa la fracción de vaporización molar.

Por la complejidad de las ecuaciones antes planteadas, resolver el equilibrio de fases con una EOS es un procedimiento iterativo que requiere una cantidad considerable de cómputo. Por esta razón, en este capítulo sólo se muestran las ecuaciones necesarias para plantear los problemas de equilibrio así como las ecuaciones de estado cúbicas que generalmente se aplican en el ámbito de fluidos de yacimiento.

Desde la introducción de la ecuación de van der Waals<sup>37</sup> en 1873, muchas EOS cúbicas han sido propuestas, como la ecuación de Redlich – Kwong<sup>38</sup> (RK) en 1949, la de Peng –Robinson<sup>26</sup> (PR) en 1976, sólo por nombrar algunas. La mayoría de estas ecuaciones retienen el término repulsivo original de la ecuación de van der Waals y modifican el denominador del término atractivo.

Muchas aplicaciones de ingeniería petrolera confían en las ecuaciones de PR o una modificación de RK, donde la más simple es la modificación hecha por Soave<sup>2, 39</sup> (SRK). Sin embargo, las ecuaciones antes mencionadas predicen malas densidades de líquido<sup>1,2</sup>. En el capítulo 6 de este trabajo se discutirán algunos aspectos relevantes sobre la correlación y predicción de esta propiedad.

La ecuación de PR es comparable con la de SRK en simplicidad y forma, y una ventaja distintiva es que una simple corrección dependiente de la temperatura para la constante  $a$  de la ecuación se utiliza.



### 3.1.- Ecuación de *van der Waals*

*J. D. van der Waals*<sup>37</sup> propuso la primera ecuación de estado cúbica en 1873 y da una relación simple y cualitativamente correcta entre la presión, temperatura y el volumen molar:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (3.9)$$

donde  $a$  y  $b$  son los términos atractivo y repulsivo, respectivamente.

Al comparar esta ecuación con la ecuación del gas ideal, se puede concluir que la ecuación de *van der Waals* ofrece dos mejoras importantes. Primero, la predicción del comportamiento del líquido es mejor porque el volumen molar se aproxima al valor límite  $b$  a altas presiones. El parámetro  $b$  también se denomina “co-volumen” o volumen molar efectivo. El primer término de la ecuación (3.9) dicta el comportamiento del líquido y físicamente representa el componente repulsivo de la presión a escala molecular. La ecuación de *van der Waals* también mejora la descripción del comportamiento del gas no ideal, donde el primer término aproxima el comportamiento ideal del gas y el término cuadrático representa el comportamiento no ideal. El término  $a/v^2$  reduce la presión del sistema y se interpreta como el componente atractivo de la presión.

*J. D. van der Waals* también estableció el criterio del crítico que se usa para definir las dos constantes  $a$  y  $b$ , esto es que la primera y la segunda derivadas de la presión respecto al volumen son cero en el punto crítico para un compuesto puro, esto es:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{P_c, T_c, v_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{P_c, T_c, v_c} = 0. \quad (3.10)$$

Al imponer la ecuación (3.10) a la ecuación (3.9) se obtiene:

$$a = \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{P_c}, \quad (3.11.a)$$



$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}, \quad (3.11.b)$$

$$v_c = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{P_c}. \quad (3.11.c)$$

La ecuación de *van der Waals* también se puede escribir en términos del factor de compresibilidad  $Z$ :

$$Z^3 - (B+1)Z^2 + AZ - AB = 0, \quad (3.12)$$

donde:

$$B = \frac{bP}{RT}, \quad (3.13)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}. \quad (3.14)$$

### 3.2.- Ecuación de Redlich – Kwong<sup>38</sup>

La ecuación de *Redlich – Kwong* (RK) es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}, \quad (3.15)$$

o en términos del factor de compresibilidad:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0. \quad (3.12)$$

Las constantes de la ecuación están definidas como:

$$a = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T), \quad (3.13.a)$$



$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}. \quad (3.13.b)$$

Aparece un nuevo término definido  $\alpha(T)$  definido como:

$$\alpha(T) = \left( \frac{T}{T_c} \right)^{0.5}. \quad (3.13.c)$$

Para mezclas, para  $A$  se utiliza una regla de mezclado cuadrática y una regla de mezclado lineal para  $B$ . Para una fase líquida con composición  $x_i$ , estas reglas están dadas por:

$$A = \sum_i^k \sum_j^k x_i x_j A_{ij}, \quad (3.14)$$

$$B = \sum_i^{nc} x_i B_i, \quad (3.15)$$

donde

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2} (1 - k_{ij}), \quad (3.16)$$

Los términos  $k_{ij}$  son denominados los parámetros de interacción binarios y se determinan a partir de datos de equilibrio líquido vapor de sistemas binarios. Nótese que en esta regla de mezclado  $k_{ii} = 0$  y  $k_{ij} = k_{ji}$ .



### 3.3.- Ecuación de Soave-Redlich-Kwong<sup>39</sup>

Se han realizado distintos intentos para mejorar las predicciones del equilibrio Líquido – Vapor de la ecuación de *Redlich – Kwong* (RK) al introducir un término  $\alpha$  de corrección dependiente del componente en la constante  $A$  de la ecuación de estado. Soave<sup>39</sup> utilizó las presiones de vapor para determinar la relación funcional del factor de corrección:

$$\alpha = \left[ 1 + m \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2, \quad (3.17)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2. \quad (3.18)$$

El término  $\omega$  es el factor acéntrico y los valores para componentes puros se pueden encontrar en la literatura.

### 3.4.- Ecuación de Peng-Robinson<sup>26</sup>

La ecuación de *Peng – Robinson* (PR) está dada por:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}, \quad (3.19)$$

o en términos del factor de compresibilidad:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0. \quad (3.20)$$

Las constantes de la ecuación se definen como:

$$a = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T), \quad (3.21.a)$$



$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}. \quad (3.21.b)$$

El término  $\alpha(T)$  tiene la misma estructura que aquel propuesto por Soave:

$$\alpha = \left[ 1 + m \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2, \quad (3.22)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2. \quad (3.23)$$

Las mismas reglas de mezclado se emplean para el cálculo de las constantes  $A$  y  $B$  de mezclas.

En resumen, las ecuaciones de  $PR$  y  $RK$  son las dos ecuaciones cúbicas más ampliamente utilizadas, incluyendo la descripción de fluidos de yacimiento. Estas ecuaciones proveen la misma exactitud para predicciones de equilibrio Líquido – Vapor así como predicciones de densidad de líquido cuando se utilizan con alguna técnica de traslado de volumen.

### 3.5.- Traslado de volumen:

En 1979, Martin<sup>40</sup> propuso un nuevo concepto en las ecuaciones de estado cúbicas, el traslado de volumen. Su aplicación se enfocó en facilitar la comparación de su propuesta de ecuación de estado generalizada con ecuaciones previamente publicadas. En un estudio independiente, Peneloux y col.<sup>30</sup> usaron el traslado de volumen para mejorar las capacidades volumétricas de la ecuación de estado de SRK. La principal contribución de Peneloux y col. fue demostrar que el traslado de volumen no afecta los cálculos de equilibrio de componentes puros o de mezclas y por lo tanto no afecta las capacidades para predecir el ELV de la ecuación de estado de SRK. El traslado de volumen trabaja igualmente bien con cualquier ecuación de estado de dos parámetros, según lo muestran Jhaveri y Youngren<sup>29</sup> para la ecuación de PR.



El traslado de volumen resuelve el problema principal con ecuaciones de estado con dos constantes: predicciones volumétricas pobres para el líquido. Un simple término de corrección se aplica al volumen molar calculado con la ecuación de estado:

$$v = v^{EOS} - c, \quad (3.24)$$

donde  $v$  es el volumen molar corregido,  $v^{EOS}$  es el volumen molar calculado y  $c$  es una constante específica del componente y que dependerá de la ecuación de estado utilizada. Existen diversas tablas con valores para  $c$  para diversos compuestos como hidrocarburos y algunos compuestos no orgánicos<sup>1, 2</sup>. El traslado en volumen es equivalente a agregar una tercera constante a la ecuación de estado pero es particular porque no se alteran las condiciones de equilibrio.

Peneloux y col.<sup>30</sup> proponen la corrección para equilibrio líquido vapor (ELV) multicomponente al introducir el término de corrección ponderado por la fracción mol:

$$v_L = v_L^{EOS} - \sum_{i=1}^{nc} x_i c_i, \quad (3.25)$$

$$v_V = v_V^{EOS} - \sum_{i=1}^{nc} y_i c_i, \quad (3.26)$$

donde  $v_L^{EOS}$  y  $v_V^{EOS}$  son los volúmenes molares calculados con la ecuación de estado con la ecuación de estado, respectivamente,  $x_i$  y  $y_i$  son las composiciones en fracción mol del líquido y vapor, respectivamente, y  $c_i$  es el parámetro de traslado de volumen del componente. Peneloux propone que  $c_i$  sea determinado para componente al ajustar la densidad de líquido saturado a  $Tr = 0.7$ . De manera general,  $c_i$  puede ser determinado al ajustar la ecuación de estado a cualquier dato de densidad a una temperatura y presión especificadas. Jhaveri y Youngren<sup>29</sup> escriben  $c_i$  como una relación:  $s_i = c_i / b_i$ .



### 3.6.- El coeficiente de fugacidad:

La ecuación (3.7) integrada para  $PR$  y  $RK$  es<sup>27, 28, 35</sup>:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln(Z - B) + \frac{\bar{B}_i}{B}(Z - 1) + \frac{A}{B} \left[ \frac{\bar{B}_i}{B} - \frac{\bar{A}_i}{A} \right] L. \quad (3.27)$$

El parámetro  $L$  para las ecuaciones de Peng – Robinson y Redlich – Kwong es, respectivamente:

$$L = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left[ \frac{Z + B(1 + \sqrt{2})}{Z - B(1 + \sqrt{2})} \right], \quad (3.28)$$

$$L = \ln \left[ \frac{Z + B}{Z} \right], \quad (3.29)$$

donde  $A$  y  $B$  están dadas por las ecuaciones (3.13) y (3.14) y el factor de compresibilidad  $Z$  se obtiene al resolver la ecuación cúbica correspondiente y los parámetros  $\bar{A}_i$  y  $\bar{B}_i$  se definen como:

$$\bar{A}_i = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial a N^2}{\partial N_i} \right) \frac{P}{(RT)^2} = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial A N^2}{\partial N_i} \right) \quad (3.30)$$

$$\bar{B}_i = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial b N}{\partial N_i} \right) \frac{P}{RT} = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial B N}{\partial N_i} \right) \quad (3.31)$$

Al sustituir las reglas de mezclado indicadas en las ecuaciones (3.14) y (3.15) en las ecuaciones (3.30) y (3.31) se obtiene:

$$\bar{A}_i = 2 \sum_{j=1}^{nc} x_j A_{ij}, \quad (3.32)$$

$$\bar{B}_i = B_i. \quad (3.33)$$

La forma de las ecuaciones (3.32) y (3.33) es resultado directo de la regla de mezclado utilizada.



## CAPÍTULO 4

### DESCRIPCIÓN SEMICONTINUA DE UN FLUIDO DE YACIMIENTO

Una alternativa a la descripción discreta de la fracción pesada es utilizar una función de distribución como un “componente puro”, cuya composición es constante dentro del fluido o fase en cuestión, pero que a su vez contiene implícitamente una distribución continua dependiente de una variable de caracterización  $M$ . La descripción continua intenta reflejar la naturaleza de fluidos de yacimiento, los cuáles están compuestos de un gran número de componentes, con propiedades que varían gradualmente, en particular, la fracción pesada<sup>1</sup>.

La función de distribución  $F(M)$ , o la probabilidad de ocurrencia en términos estadísticos, indica la probabilidad de encontrar un compuesto con el valor de la variable de caracterización  $M$  dada en el fluido de interés. Las distribuciones de masa o de volumen, obtenidas de cromatografía o destilación, respectivamente, pueden usarse para describir dicha función<sup>1</sup>. La variable  $M$  puede ser el número de carbón o cualquier propiedad, como el peso molecular o el punto normal de ebullición, que caracteriza los compuestos que forman al fluido de yacimiento.

Desde el punto de vista matemático, la función de distribución debe normalizarse para que el área bajo su curva, integrada en el intervalo de validez de la variable  $M$ , sea igual a la unidad; esto es:

$$\int_M F(M) dM = 1. \quad (4.1)$$

De igual manera, la variable  $M$  promedio de la función de distribución se obtiene de la siguiente manera:

$$\int_M F(M) M dM = \bar{M}. \quad (4.2)$$

Esta forma de describir los compuestos dentro de una fase/fluido se denomina *descripción continua* y al fluido/fase se le denomina *mezcla continua*<sup>31,32</sup>.



Entonces, con base en la ecuación (4.1), la composición de una mezcla que está formada por  $k$  compuestos definidos y  $l$  funciones de distribución continuas, es:

$$\sum_i^k x_i + \sum_j^l x_j^C \int_M F_j(M) dM = 1, \quad (4.3)$$

donde  $x_i$  es la fracción mol de los componentes definidos,  $x_j^C$  es la fracción mol que ocupa la función de distribución continua  $F_j(M)$  en la mezcla. Cabe hacer notar que la suma de los índices  $k$  y  $l$  dan como resultado el número total de “componentes” de la mezcla. Esta forma de representar la composición de un fluido/fase se conoce como descripción semi-continua<sup>31,32</sup>, porque involucra dos tipos de componentes, componentes definidos o discretos y “componentes” representados por una función continua. Esta forma de representación concuerda con la descripción composicional de los fluidos de yacimiento, donde se identifican un cierto número de compuestos definidos y siempre queda una fracción pesada que aglomera todos los compuestos pesados y de difícil identificación. Desde este punto de vista, la distribución continua se puede utilizar para representar la complejidad composicional de la fracción pesada<sup>1</sup>.

En el caso de un fluido de yacimiento que se lleva a condiciones en que se separa en dos fases, un líquido y un vapor, el balance de materia para una mezcla semi-continua es:

$$z_i = (1 - V/F)x_i + V/F y_i, \quad (4.4)$$

$$z_j^C F_j^F(M) = (1 - V/F)x_j^C F_j^L(M) + V/F y_j^C F_j^V(M), \quad (4.5)$$

donde el término  $V/F$  es la vaporización. La ecuación (4.5) indica que la función de distribución original del fluido de yacimiento se separará en dos funciones de distribución, una para el líquido y otra para el vapor, de igual manera que un componente puro se distribuye entre las fases.

Cuando se asume que dos fases están en equilibrio, en este caso líquido y vapor, se pueden escribir dos tipos de ecuaciones de equilibrio, una para los compuestos definidos y otra correspondiente a cada función de distribución (o fracción pesada) de la manera siguiente:



$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V, \quad (4.6)$$

$$\hat{f}_j^L(M) = \hat{f}_j^V(M). \quad (4.7)$$

Si se hace uso del modelo de coeficientes de fugacidad para calcular las fugacidades, las ecuaciones (4.6) y (4.7) se convierten en:

$$x_i \hat{\varphi}_i^L = y_i \hat{\varphi}_i^V. \quad (4.8)$$

$$x_j^C F_j^L(M) \hat{\varphi}_j^L(M) = y_j^C F_j^V(M) \hat{\varphi}_j^V(M). \quad (4.9)$$

Las ecuaciones (4.5), (4.7) y (4.9) tienen que satisfacerse para todo valor de  $M$ , para cada función de distribución  $\mathbf{j}$ .

Cotterman y Prauznitz<sup>31,32</sup> utilizaron la ecuación de estado cúbica de Redlich – Kwong<sup>38</sup> para calcular los coeficientes de fugacidad en las ecuaciones (4.8) y (4.9), empleando el peso molecular como la variable de caracterización  $M$ . Para usar la ecuación de estado, los autores definen las constantes  $a$  y  $b$  para una mezcla semi-continua como:

$$b = \sum_i^k x_i b_i + \sum_j^l x_j^C \int_M F_j(M) b_j(M) dM, \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} a = & \sum_i^k \sum_j^k x_i x_j a_{ij} + 2 \sum_i^k \sum_j^l x_i x_j^C \int_M F_j(M) a_{ij}(M) dM \\ & + \sum_i^l \sum_j^l x_i^C x_j^C \int_{MM^*} F_i(M) F_j(M^*) a_{ij}(M, M^*) dM dM^*. \end{aligned} \quad (4.11)$$

El término  $b$  se calcula con la contribución de los componentes discretos, así como la contribución de cada función de distribución.



El término  $a$  se calcula con tres elementos; el primero es la interacción de los componentes definidos, el segundo es la interacción entre los componentes discretos y las funciones de distribución y el tercero es la interacción entre las funciones de distribución.

Los términos  $a_{ij}$ ,  $a_{ij}(M)$  y  $a_{ij}(M, M^*)$  se definen como:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}), \quad (4.12)$$

$$a_{ij}(M) = (a_i a_j(M))^{1/2} (1 - k_{ij}), \quad (4.13)$$

$$a_{ij}(M, M^*) = (a_i(M) a_j(M^*))^{1/2} (1 - k_{ij}). \quad (4.14)$$

Los términos  $a_i$  y  $b_i$  son los parámetros de componente puro y se calculan a partir de las propiedades críticas y el factor acéntrico del componente en cuestión. Los términos  $a_i(M)$  y  $b_i(M)$  son funciones que describen como varían los parámetros  $a$  y  $b$  en función de la variable de caracterización, en este caso es el peso molecular. Cotterman y Prausnitz<sup>31,32</sup> reportan las funciones  $a_i(M)$  y  $b_i(M)$  lineales con el peso molecular para tres familias de compuestos, una parafínica, una nafténica y una aromática. Cabe hacer mención que la función  $a_i(M)$  depende también de la temperatura.

En esta formulación, se definen tres tipos de parámetros de interacción binarios:  $k_{ij}$  es el parámetro de interacción entre los compuestos definidos  $i$  y  $j$ ,  $k_{iJ}$  es el parámetro de interacción entre compuesto definido  $i$  y la función de distribución  $J$  y  $k_{IJ}$  es el parámetro entre las funciones de distribución  $i$  y  $J$ .

Cotterman y Prausnitz<sup>31, 32</sup> usaron la función gamma de tres parámetros como función de distribución para representar la fracción pesada de un gas y condensado. La función gamma es:

$$F(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp\{-(M - \eta)/\beta\}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)}, \quad (4.15)$$



donde el promedio de la función es:

$$\int_{\eta}^{\infty} F(M) M dM = \bar{M} = \eta + \alpha\beta. \quad (4.16)$$

Los tres parámetros de la función gamma son  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\eta$  y están ligados con el peso molecular promedio de la fracción pesada mediante la ecuación (4.16). El término  $\eta$  indica el peso molecular mínimo encontrado en la función de distribución.

#### 4.1.- Notas sobre la ecuación de equilibrio para una mezcla continua.

Al sustituir la función de distribución gamma en la ecuación (4.9) se obtiene:

$$\frac{\hat{\varphi}_j^L(M)}{\hat{\varphi}_j^V(M)} = \frac{y_j^C F_j^V(M)}{x_j^C F_j^L(M)} = \frac{y_j^C \frac{(M - \eta_j^V)^{\alpha_j^V - 1} \exp\left\{-\frac{(M - \eta_j^V)}{\beta_j^V}\right\}}{\beta_j^{V\alpha_j^V} \Gamma(\alpha_j^V)}}{x_j^C \frac{(M - \eta_j^L)^{\alpha_j^L - 1} \exp\left\{-\frac{(M - \eta_j^L)}{\beta_j^L}\right\}}{\beta_j^{L\alpha_j^L} \Gamma(\alpha_j^L)}}. \quad (4.17)$$

Para dos fases en equilibrio se considera que <sup>31,32</sup>:

$$\alpha_j^V = \alpha_j^L = \alpha_j. \quad (4.18)$$

Entonces la ecuación (4.17) se reduce a:

$$\frac{\hat{\varphi}_j^L(M)}{\hat{\varphi}_j^V(M)} = \frac{y_j^C}{x_j^C} \left(\frac{\beta_j^L}{\beta_j^V}\right)^{\alpha_j} \exp\left\{-\frac{M - \eta_j^V}{\beta_j^V} + \frac{M - \eta_j^L}{\beta_j^L}\right\}. \quad (4.19)$$

$$\ln\left(\frac{\hat{\varphi}_j^L(M)}{\hat{\varphi}_j^V(M)}\right) = \ln\left(\frac{y_j^C}{x_j^C}\right) + \alpha_j \ln\left(\frac{\beta_j^L}{\beta_j^V}\right) - \frac{M - \eta_j^V}{\beta_j^V} + \frac{M - \eta_j^L}{\beta_j^L}. \quad (4.20)$$



La ecuación (4.20) se puede escribir de la siguiente manera:

$$\ln\left(\frac{\hat{\varphi}_j^L(M)}{\hat{\varphi}_j^V(M)}\right) = C1_j + C2_j M, \quad (4.21)$$

donde las constantes  $C1_j$  y  $C2_j$  se definen como:

$$C1_j = \ln\left(\frac{y_j^C}{x_j^C}\right) + \alpha_j \ln\left(\frac{\beta_j^L}{\beta_j^V}\right) + \frac{\eta_j^V}{\beta_j^V} - \frac{\eta_j^L}{\beta_j^L}, \quad (4.22)$$

$$C2_j = \frac{1}{\beta_j^L} - \frac{1}{\beta_j^V}. \quad (4.23)$$

Es conveniente definir la siguiente relación a partir de la ecuación (4.23)

$$\left(\frac{\beta_j^V}{\beta_j^L}\right) = \frac{1}{1 - C2_j \beta_j^L}. \quad (4.24)$$

El parámetro asociado al peso molecular mínimo encontrado en la función de distribución debe ser el mismo para las dos fases en equilibrio, entonces se cumple que:

$$\eta_j^L = \eta_j^V = \eta_j. \quad (4.25)$$

Al sustituir las ecuaciones (4.25) y (4.23) en la ecuación (4.22) se obtiene:

$$C1_j = \ln\left(\frac{y_j^C}{x_j^C}\right) + \alpha_j \ln\left(\frac{\beta_j^L}{\beta_j^V}\right) - C2_j \eta_j. \quad (4.26)$$



Despejando la relación de fracciones mol se obtiene lo siguiente:

$$\frac{y_j^C}{x_j^C} = \left( \frac{1}{1 - C2_j \beta_j^L} \right)^{\alpha_j} \exp(C1_j + C2_j \eta_j). \quad (4.27)$$

La ecuación (4.27) relaciona las constantes  $C1_j$  y  $C2_j$  con lo que se puede definir como una constante de equilibrio para la fracción continua  $j$ :

$$k_j^C = \frac{y_j^C}{x_j^C}. \quad (4.28)$$

#### 4.2.- El coeficiente de fugacidad para la función de distribución continua.

El coeficiente de fugacidad del componente  $i$  en una mezcla es <sup>27, 28, 35</sup>:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln(Z - B) + \frac{\bar{B}_i}{B} (Z - 1) + \frac{A}{B} \left[ \frac{\bar{B}_i}{B} - \frac{\bar{A}_i}{A} \right] L. \quad (4.29)$$

El parámetro  $L$  para las ecuaciones de *Peng – Robinson* y *Redlich – Kwong* es, respectivamente:

$$L = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left[ \frac{Z + B(1 + \sqrt{2})}{Z - B(1 + \sqrt{2})} \right], \quad (4.30)$$

$$L = \ln \left[ \frac{Z + B}{Z} \right], \quad (4.31)$$

donde  $Z$  es al factor de compresibilidad y se tienen las siguientes definiciones:



$$B = \frac{bP}{RT}, \quad (4.32)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}, \quad (4.33)$$

$$\bar{B}_i = \left( \frac{\partial bN}{\partial N_i} \right) \frac{P}{RT} = \left( \frac{\partial BN}{\partial N_i} \right), \quad (4.34)$$

$$\bar{A}_i = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial aN^2}{\partial N_i} \right) \frac{P}{(RT)^2} = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial AN^2}{\partial N_i} \right), \quad (4.35)$$

Los parámetros  $a$  y  $b$  son las constantes de la ecuación de estado para la mezcla,  $N$  es el número total de moles de la mezcla y  $N_i$  es el número de moles del componente  $i$  en la mezcla.  $A$  y  $B$  son las constantes *adimensionales* de la ecuación de estado para la mezcla y  $P$  y  $T$  son la temperatura y presión a los que se encuentra la mezcla, respectivamente.

Las variables  $BN$  y  $AN^2$ , a partir de las ecuaciones (4.10) y (4.11), se definen como:

$$BN = \sum_i^k N_i B_i + \sum_j^l N_j^C \int_M F_j(M) B_j(M) dM, \quad (4.36)$$

$$\begin{aligned} AN^2 = & \sum_i^k \sum_j^k N_i N_j A_{ij} + 2 \sum_i^k \sum_j^l N_i N_j^C \int_M F_j(M) A_{ij}(M) dM \\ & + \sum_i^l \sum_j^l N_i^C N_j^C \int_{MM^*} F_i(M) F_j(M^*) A_{ij}(M, M^*) dM dM^* \end{aligned} \quad (4.37)$$

La variable  $N_j^C$  corresponde al número de moles correspondientes a la función de distribución  $\mathbf{j}$  en la mezcla. Las ecuaciones (4.12), (4.13) y (4.14) se convierten en:

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2} (1 - k_{ij}), \quad (4.38)$$

$$A_{ij}(M) = (A_i A_j(M))^{1/2} (1 - k_{i,j}), \quad (4.39)$$

$$A_{ij}(M, M^*) = (A_i(M) A_j(M^*))^{1/2} (1 - k_{i,j}), \quad (4.40)$$



Sustituyendo las expresiones (4.39) y (4.40) en la ecuación (4.37) se obtiene:

$$AN^2 = \sum_i^k \sum_j^k N_i N_j A_{ij} + 2 \sum_i^k \sum_j^l N_i A_i^{1/2} N_j^C \int_M F_j(M) A_j^{1/2}(M) dM (1 - k_{iJ}) \\ + \sum_i^l \sum_j^l \left\{ N_i^C \int_M F_i(M) A_i^{1/2}(M) dM \right\} \left\{ N_j^C \int_{M^*} F_j(M^*) A_j^{1/2}(M^*) dM^* \right\} (1 - k_{iJ}) \quad (4.41)$$

Las derivadas establecidas en las ecuaciones (4.34) y (4.35) se convierten en:

$$\bar{B}_i = \left( \frac{\partial BN}{\partial N_i} \right) = B_i, \quad (4.34.a)$$

$$\bar{A}_i = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial AN^2}{\partial N_i} \right) = 2 \sum_j^k x_j A_{ij} + 2 \sum_j^l x_j^C A_i^{1/2} \int_M F_j(M) A_j^{1/2}(M) dM (1 - k_{iJ}). \quad (4.35.a)$$

Finalmente, el coeficiente de fugacidad de la función continua se puede escribir como:

$$\ln \hat{\varphi}_j(M) = -\ln(Z - B) + \frac{1}{B} \left( \frac{\delta BN}{\delta N_j^C F_j(M)} \right) (Z - 1) \\ + \frac{A}{B} \left[ \frac{1}{B} \left( \frac{\delta BN}{\delta N_j^C F_j(M)} \right) - \frac{1}{A} \left( \frac{1}{N} \frac{\delta AN^2}{\delta N_j^C F_j(M)} \right) \right] L \quad (4.42)$$

Las “derivadas funcionales” indicadas en la ecuación (4.42) se obtienen a partir de las expresiones (4.36) y (4.41):

$$\frac{\delta BN}{\delta N_j^C F_j(M)} = B_j(M) = \frac{b_j(M)P}{RT}, \quad (4.43)$$

$$\frac{1}{N} \frac{\delta AN^2}{\delta N_j^C F_j(M)} = \left\{ 2 \sum_i^k x_i A_i^{1/2} (1 - k_{iJ}) + 2 \sum_i^l x_i^C \int_{M^*} F_i(M^*) A_i^{1/2}(M^*) dM^* (1 - k_{iJ}) \right\} A_j^{1/2}(M). \quad (4.44)$$



Para una familia homóloga de compuestos, Cotterman y Prausnitz<sup>31,32</sup>, proponen que los parámetros  $a_i(M)$  y  $b_i(M)$  tomen la siguiente forma:

$$a_j^{1/2}(M) = a_j^{(0)}(T) + a_j^{(1)}(T)M, \quad (4.45)$$

$$b_j(M) = b_j^{(0)} + b_j^{(1)}M. \quad (4.46)$$

Las ecuaciones anteriores indican una dependencia lineal de los parámetros  $a^{1/2}_j(M)$  y  $b_j(M)$  en función del peso molecular. Las constantes de las ecuaciones dependerán de la familia homóloga que se trate.

La forma adimensional de las ecuaciones (4.45) y (4.46) es:

$$a_j^{1/2}(M) \sqrt{\frac{P}{(RT)^2}} = A_j^{1/2}(M) = A_j^{(0)}(T) + A_j^{(1)}(T)M, \quad (4.45.a)$$

$$b_j(M) \frac{P}{RT} = B_j(M) = B_j^{(0)} + B_j^{(1)}M. \quad (4.46.a)$$

Las integrales expresadas en las ecuaciones (4.35.a), (4.36), (4.41) y (4.44) se evalúan al sustituir las expresiones (4.45.a) y (4.46.a) y la función de distribución gamma:

$$\begin{aligned} & \int_M F_j(M) A_j^{1/2}(M) dM \\ &= \int_M F_j(M) \{A_j^{(0)}(T) + A_j^{(1)}(T)M\} dM \\ &= \int_M F_j(M) A_j^{(0)}(T) dM + \int_M F_j(M) A_j^{(1)}(T)M dM. \\ &= A_j^{(0)}(T) + A_j^{(1)}(T) \{\eta_j + \alpha_j \beta_j\} \\ &= A_j^{(0)}(T) + A_j^{(1)}(T) \bar{M}_j \end{aligned} \quad (4.47)$$

La integral anterior se definirá con la siguiente notación:

$$(A_j^C)^{1/2} = A_j^{(0)}(T) + A_j^{(1)}(T) \{\eta_j + \alpha_j \beta_j\}. \quad (4.48)$$



Entonces, sustituyendo las ecuaciones (4.48) en las ecuaciones (4.33) y (4.34) se obtiene:

$$\frac{\delta BN}{\delta N_j^C F_j(M)} = B_j(M) = B_j^{(0)} + B_j^{(1)}M, \quad (4.49)$$

$$\frac{1}{N} \frac{\delta AN^2}{\delta N_j^C F_j(M)} = \left\{ 2 \sum_i^k x_i A_i^{1/2} (1 - k_{iJ}) + 2 \sum_i^l x_i^C (A_i^C)^{1/2} (1 - k_{iJ}) \right\} A_j^{1/2}(M), \quad (4.50)$$

La ecuación (4.50) se puede escribir de manera condensada como:

$$\frac{1}{N} \frac{\delta AN^2}{\delta N_j^C F_j(M)} = CF_j \cdot A_j^{1/2}(M), \quad (4.51)$$

donde

$$CF_j = 2 \sum_i^k x_i A_i^{1/2} (1 - k_{iJ}) + 2 \sum_i^l x_i^C (A_i^C)^{1/2} (1 - k_{iJ}), \quad (4.52)$$

$$A_j^{1/2}(M) = A_j^{(0)}(T) + A_j^{(1)}(T)M. \quad (4.45.a)$$

Al sustituir la expresión (4.45.a) en la ecuación (4.51) se obtiene:

$$\frac{1}{N} \frac{\delta AN^2}{\delta N_j^C F_j(M)} = CF_j \cdot A_j^{(0)}(T) + CF_j \cdot A_j^{(1)}(T)M. \quad (4.53)$$

Alternativamente, se puede escribir:

$$\frac{1}{N} \frac{\delta AN^2}{\delta N_j^C F_j(M)} = CFA_j^{(0)}(T) + CFA_j^{(1)}(T)M, \quad (4.54)$$

donde:

$$CFA_j^{(0)}(T) = CF_j \cdot A_j^{(0)}(T), \quad (4.55)$$



$$CFA_j^{(1)}(T) = CF_j \cdot A_j^{(1)}(T). \quad (4.56)$$

Finalmente, las “derivadas funcionales” son:

$$\frac{\delta BN}{\delta N_j^c F_j(M)} = B_j(M) = B_j^{(0)} + B_j^{(1)}M, \quad (4.49)$$

$$\frac{1}{N} \frac{\delta AN^2}{\delta N_j^c F_j(M)} = CFA_j^{(0)}(T) + CFA_j^{(1)}(T)M. \quad (4.54)$$

Las derivadas son funciones lineales del peso molecular, consecuencia de la forma en que Cotterman y Prausnitz<sup>31, 32</sup> definieron las constantes  $a^{1/2}_i(M)$  y  $b_i(M)$ .

Al sustituir las ecuaciones (4.49) y (4.54) en la expresión del coeficiente de fugacidad para la distribución continua, ecuación (4.42), se tiene:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\varphi}_j(M) = & -\ln(Z - B) + \frac{B_j^{(0)}}{B}(Z - 1) + \frac{A}{B} \left[ \frac{B_j^{(0)}}{B} - \frac{CFA_j^{(0)}}{A} \right] L \\ & + \left\{ \frac{B_j^{(1)}}{B}(Z - 1) + \frac{A}{B} \left[ \frac{B_j^{(1)}}{B} - \frac{CFA_j^{(1)}}{A} \right] L \right\} M. \end{aligned} \quad (4.57)$$

La ecuación anterior puede replantearse de la siguiente manera:

$$\ln \hat{\varphi}_j(M) = G1_j + G2_j M, \quad (4.58)$$

donde:

$$G1_j = -\ln(Z - B) + \frac{B_j^{(0)}}{B}(Z - 1) + \frac{A}{B} \left[ \frac{B_j^{(0)}}{B} - \frac{CFA_j^{(0)}}{A} \right] L, \quad (4.59)$$

$$G2_j = \frac{B_j^{(1)}}{B}(Z - 1) + \frac{A}{B} \left[ \frac{B_j^{(1)}}{B} - \frac{CFA_j^{(1)}}{A} \right] L. \quad (4.60)$$



La expresión (4.58) permite el cálculo del coeficiente de fugacidad para un componente  $j$  descrito por una función de distribución gamma, así como plantear la ecuación de equilibrio para un sistema multifásico.

En el caso particular del equilibrio líquido – vapor, la ecuación de equilibrio en términos de coeficientes de fugacidad para un compuesto descrito por una función de distribución, es la ecuación (4.9):

$$x_j^C F_j^L(M) \hat{\varphi}_j^L(M) = y_j^C F_j^V(M) \hat{\varphi}_j^V(M). \quad (4.9)$$

Además, se demostró que la ecuación (4.9) se puede escribir de la manera siguiente:

$$\ln\left(\frac{\hat{\varphi}_j^L(M)}{\hat{\varphi}_j^V(M)}\right) = C1_j + C2_j M, \quad (4.21)$$

donde las constantes  $C1_j$  y  $C2_j$  se calculan con las ecuaciones (4.22) y (4.23). Al utilizar la ecuación (4.58) para escribir la ecuación (4.21) se obtiene:

$$\ln\left(\frac{\hat{\varphi}_j^L(M)}{\hat{\varphi}_j^V(M)}\right) = (G1_j^L - G1_j^V) + (G2_j^L - G2_j^V)M. \quad (4.61)$$

Por comparación entre las ecuaciones (4.21) y (4.61) se concluye que:

$$C1_j = (G1_j^L - G1_j^V), \quad (4.62)$$

$$C2_j = (G2_j^L - G2_j^V). \quad (4.63)$$

Las ecuaciones (4.62) y (4.63) son las que permiten calcular las constantes  $C1_j$  y  $C2_j$  y por ende la constante de equilibrio para la fracción continua  $j$ , ecuación (4.28)



### 4.3.- Planteamiento de problemas de equilibrio Líquido – Vapor para una mezcla semi-continua.

Los problemas de Equilibrio Líquido – Vapor (ELV) de interés para este trabajo son los puntos de burbuja, puntos de rocío y el problema Flash a T y P. Entonces, un análisis de los grados de libertad es necesario para saber el número de datos que deben especificarse para que el número de incógnitas y de ecuaciones sea el mismo cuando se plantean el ELV para una mezcla semi-continua.

La principal premisa para representar un fluido de yacimiento mediante una mezcla semi-continua es que tendrá un número  $k$  de componentes discretos, los cuales pueden ser compuestos definidos o SCN y  $l$  funciones de distribución que representarán a la fracción pesada del fluido. El número de componentes totales ( $nct$ ) utilizados para describir el fluido de yacimiento será la suma de  $k$  y  $l$ , y en el resto del capítulo la función de distribución seleccionada será la función de distribución gamma.

Entonces, dada una fase, las variables asociadas son las siguientes:

- Temperatura ( $T$ ) y Presión ( $P$ )
- Composición en fracción mol:

$k$  componentes definidos:  $x_i$

$l$  funciones de distribución:  $x_j^C$

Número de componentes totales:  $k + l = nct$

- Sujetas a la siguiente restricción: 
$$\sum_i^k x_i + \sum_j^l x_j^C \int_M F_j(M) dM = 1. \quad (4.3)$$
- Parámetros de la función de distribución:  $\alpha_j, \beta_j, \eta_j.$



Se planteará un problema general donde un fluido  $F$ , se separará en dos fases en equilibrio, un líquido  $L$  y un vapor  $V$ , formados por  $k$  componentes definidos y  $l$  funciones de distribución

Tabla 4.1.- Variables de cada fase involucradas en el  $ELV$ .

Variable	Fluido $F$	Líquido $L$	Vapor $V$
Flujo:	$F$	$L$	$V$
Composición:	$z_i$ $z_j^C$	$x_i$ $x_j^C$	$y_i$ $y_j^C$
Parámetros de la función de distribución:	$\alpha_j^F$ $\beta_j^F$ $\eta_j^F$	$\alpha_j^L$ $\beta_j^L$ $\eta_j^L$	$\alpha_j^V$ $\beta_j^V$ $\eta_j^V$

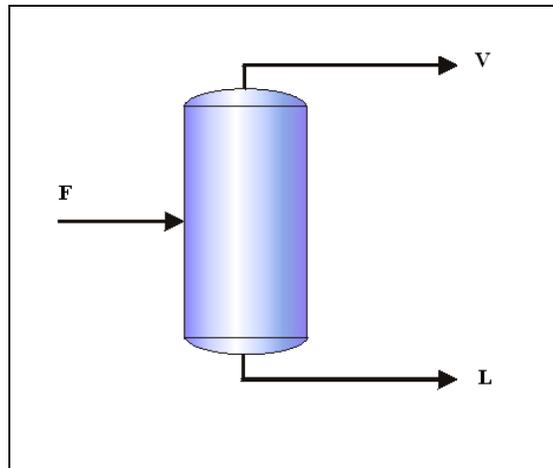


Figura 4.1.- Diagrama esquemático de un tanque flash.

Además se deben cumplir las siguientes restricciones:

$$\sum_i^k z_i + \sum_j^l z_j^C \int_M F_j^F(M) dM = \sum_i^k z_i + \sum_j^l z_j^C = 1, \quad (4.64.a)$$

$$\sum_i^k x_i + \sum_j^l x_j^C \int_M F_j^L(M) dM = \sum_i^k x_i + \sum_j^l x_j^C = 1, \quad (4.64.b)$$

$$\sum_i^k y_i + \sum_j^l y_j^C \int_M F_j^V(M) dM = \sum_i^k y_i + \sum_j^l y_j^C = 1. \quad (4.64.c)$$



Cotterman y Prausnitz sugieren que el parámetro  $\alpha$  es el mismo para dos fases en equilibrio:

$$\alpha_j^V = \alpha_j^L = \alpha_j. \quad (4.18)$$

Además, la ecuación (4.25) indica que el peso molecular mínimo encontrado en la función de distribución  $j$  del fluido debe ser el mismo para el líquido y para el vapor, esto es:

$$\eta_j^F = \eta_j^L = \eta_j^V = \eta_j. \quad (4.25)$$

Finalmente, el balance de materia, ecuaciones (4.4) y (4.5) es:

$$z_i = (1 - v/F)x_i + v/F y_i, \quad (4.4)$$

$$z_j^C F_j^F(M) = (1 - v/F)x_j^C F_j^L(M) + v/F y_j^C F_j^V(M). \quad (4.5)$$



### Punto de Burbuja ( $V/F = 0$ )

El balance de materia se reduce a:  $z_i = x_i$  y  $z_j^C = x_j^C$

<b>Datos:</b>	<b>Incógnitas:</b> <b>(<math>nct + l</math>)</b>	<b>Ecuaciones: (<math>nct + l</math>)</b>
$T$ ó $P$ $x_i, x_j^C$ $\alpha_j^F = \alpha_j^L = \alpha_j^V$ $\eta_j^F = \eta_j^L = \eta_j^V$ $\beta_j^F = \beta_j^L$	$P$ ó $T$ $y_i, y_j^C$ $\beta_j^V$	$k_i = \frac{y_i}{x_i}$ $k_j^C = \frac{y_j^C}{x_j^C}$ $\left( \frac{\beta_j^V}{\beta_j^L} \right) = \frac{1}{1 - C2_j \beta_j^L}$

### Punto de Rocío ( $V/F = 1$ )

El balance de materia se reduce a:  $z_i = y_i$  y  $z_j^C = y_j^C$

<b>Datos:</b>	<b>Incógnitas:</b> <b>(<math>nct + l</math>)</b>	<b>Ecuaciones: (<math>nct + l</math>)</b>
$T$ ó $P$ $y_i, y_j^C$ $\alpha_j^F = \alpha_j^L = \alpha_j^V$ $\eta_j^F = \eta_j^L = \eta_j^V$ $\beta_j^F = \beta_j^V$	$P$ ó $T$ $x_i, x_j^C$ $\beta_j^L$	$k_i = \frac{y_i}{x_i}$ $k_j^C = \frac{y_j^C}{x_j^C}$ $\left( \frac{\beta_j^V}{\beta_j^L} \right) = \frac{1}{1 - C2_j \beta_j^L}$

Se observa que para la formulación de los puntos de burbuja y de rocío, el número de ecuaciones es igual al número de incógnitas, lo que permite que el sistema tenga una solución analítica única. La ecuación adicional utilizada es la ecuación (4.24)



### Flash a Temperatura y Presión.

<b>Datos:</b>	<b>Incógnitas:</b> <b>(2nct + 3l)</b>	<b>Ecuaciones:</b> <b>(2nct)</b>
$T, P$ $z_i, z_j^C$ $\alpha_j^F$ $\eta_j^F = \eta_j^L = \eta_j^V$ $\beta_j^F$	$x_i, x_j^C$ $y_i, y_j^C$ $\alpha_j^L = \alpha_j^V$ $\beta_j^L, \beta_j^V$ $V/F, L/F$	<p style="text-align: center;"><b>Equilibrio: (nct)</b></p> $k_i = \frac{y_i}{x_i} \quad k_j^C = \frac{y_j^C}{x_j^C}$ <p style="text-align: center;"><b>Balace de materia: (nct - l)</b></p> $z_i = (1 - v/F)x_i + v/F y_i$ $z_j^C F_j^F(M) = (1 - v/F)x_j^C F_j^L(M) + v/F y_j^C F_j^V(M)$ <p style="text-align: center;">para toda <math>M</math></p> <p style="text-align: center;"><u>(No se puede contabilizar)</u></p> <p style="text-align: center;"><b>Ecuación adicional: (l)</b></p> $\left( \frac{\beta_j^V}{\beta_j^L} \right) = \frac{1}{1 - C_{2j} \beta_j^L}$

Como se puede observar, el número de ecuaciones es distinto al número de incógnitas, por lo tanto se tiene un problema que todavía no está completamente especificado, faltan  $3l$  ecuaciones para que el sistema esté correctamente planteado. El balance de materia de las funciones de distribución, debe ser satisfecho para todos los valores de  $M$ , dejando esta ecuación del balance de materia fuera de la contabilidad.

Existen varios métodos para obtener las ecuaciones adicionales que se necesitan para especificar el problema. El método de la cuadratura<sup>31,32</sup> discretiza la función de distribución, por lo tanto el carácter continuo de la formulación desarrollada en este capítulo tiene que ser abandonada. Otro método es el método de los momentos, el cual genera ecuaciones adicionales que permiten



obtener una solución analítica al problema del equilibrio. En este caso la función de distribución es retenida íntegramente, pero este método puede provocar errores en el balance de materia.<sup>31</sup>

En este trabajo, se ha seleccionado el método de los momentos junto con la función de distribución gamma, debido a que permite generar un sistema de ecuaciones con una solución única, aunque aproximada para el caso del problema Flash a T y P.

El momento  $n$  de la función de distribución  $F(M)$  es:

$$\int_M F(M) M^n dM . \quad (4.65)$$

El momento  $n = 0$  corresponde con la condición de normalización, ecuación (4.1), y al evaluarse con la función de distribución gamma se obtiene:

$$\int_M F(M) dM = 1. \quad (4.1)$$

El momento  $n = 1$  corresponde con el promedio del peso molecular, el cual se obtiene de la ecuación (4.2):

$$\int_M F(M) M dM = \bar{M} = \eta + \alpha\beta . \quad (4.2)$$

El momento  $n = 2$  corresponde, estadísticamente hablando, con la varianza del peso molecular en la función de distribución y se calcula como sigue:

$$\int_M F(M) M^2 dM = \alpha\beta^2 + (\eta + \alpha\beta)^2 . \quad (4.66)$$

Las ecuaciones anteriores serán utilizadas para generar el conjunto de  $3I$  ecuaciones necesarias para especificar correctamente el problema de Flash a T y P.



La ecuación de balance de materia de la función de distribución  $j$  es:

$$z_j^C F_j^F (M) = (1 - v/F) x_j^C F_j^L (M) + v/F y_j^C F_j^V (M). \quad (4.5)$$

Al aplicar los momentos cero, primero y segundo se tiene, respectivamente:

$$z_j^C = (1 - v/F) x_j^C + v/F y_j^C, \quad (4.67)$$

$$z_j^C (\eta_j^F + \alpha_j^F \beta_j^F) = (1 - v/F) x_j^C (\eta_j^L + \alpha_j^L \beta_j^L) + v/F y_j^C (\eta_j^V + \alpha_j^V \beta_j^V), \quad (4.68)$$

$$z_j^C (\alpha_j^F \beta_j^{F^2} + (\eta_j^F + \alpha_j^F \beta_j^F)^2) = (1 - v/F) x_j^C (\alpha_j^L \beta_j^{L^2} + (\eta_j^L + \alpha_j^L \beta_j^L)^2) + v/F y_j^C (\alpha_j^V \beta_j^{V^2} + (\eta_j^V + \alpha_j^V \beta_j^V)^2). \quad (4.69)$$

La forma simplificada de las ecuaciones anteriores es:

$$z_j^C = (1 - v/F) x_j^C + v/F y_j^C, \quad (4.67)$$

$$z_j^C (\alpha_j^F \beta_j^F) = (1 - v/F) x_j^C (\alpha_j^L \beta_j^L) + v/F y_j^C (\alpha_j^V \beta_j^V), \quad (4.70)$$

$$z_j^C (\alpha_j^F (1 + \alpha_j^F) \beta_j^{F^2}) = (1 - v/F) x_j^C (\alpha_j^L (1 + \alpha_j^L) \beta_j^{L^2}) + v/F y_j^C (\alpha_j^V (1 + \alpha_j^V) \beta_j^{V^2}). \quad (4.71)$$

La ecuación (4.67) establece que los moles contenidos en la función de distribución de la fracción pesada del fluido serán repartidos entre el líquido y el vapor.

La ecuación (4.70) establece que el peso molecular promedio de la fracción pesada se conservará mediante pesos moleculares promedio característicos de la función de distribución del líquido y de vapor ponderados por la fracción de vaporización  $V/F$ .

La ecuación (4.71) establece que la varianza en el peso molecular de la fracción pesada se conservará en las funciones de distribución del líquido y de vapor ponderados por la fracción de vaporización  $V/F$ .

Sin embargo, existe un pequeño error en el balance de materia ya que la suma de las funciones de distribución calculadas para el líquido y el vapor no concuerda exactamente con la función de distribución de la alimentación. La magnitud de este error será tratada en el *capítulo 5*.



Las ecuaciones (4.67), (4.70) y (4.71), para cada función de distribución  $j$ , constituyen el conjunto de  $3l$  ecuaciones faltantes para especificar correctamente el problema Flash a T y P. La elección de los momentos 0, 1 y 2 tienen significado físico, sin embargo son arbitrarios, ya que pueden seleccionarse otros momentos.

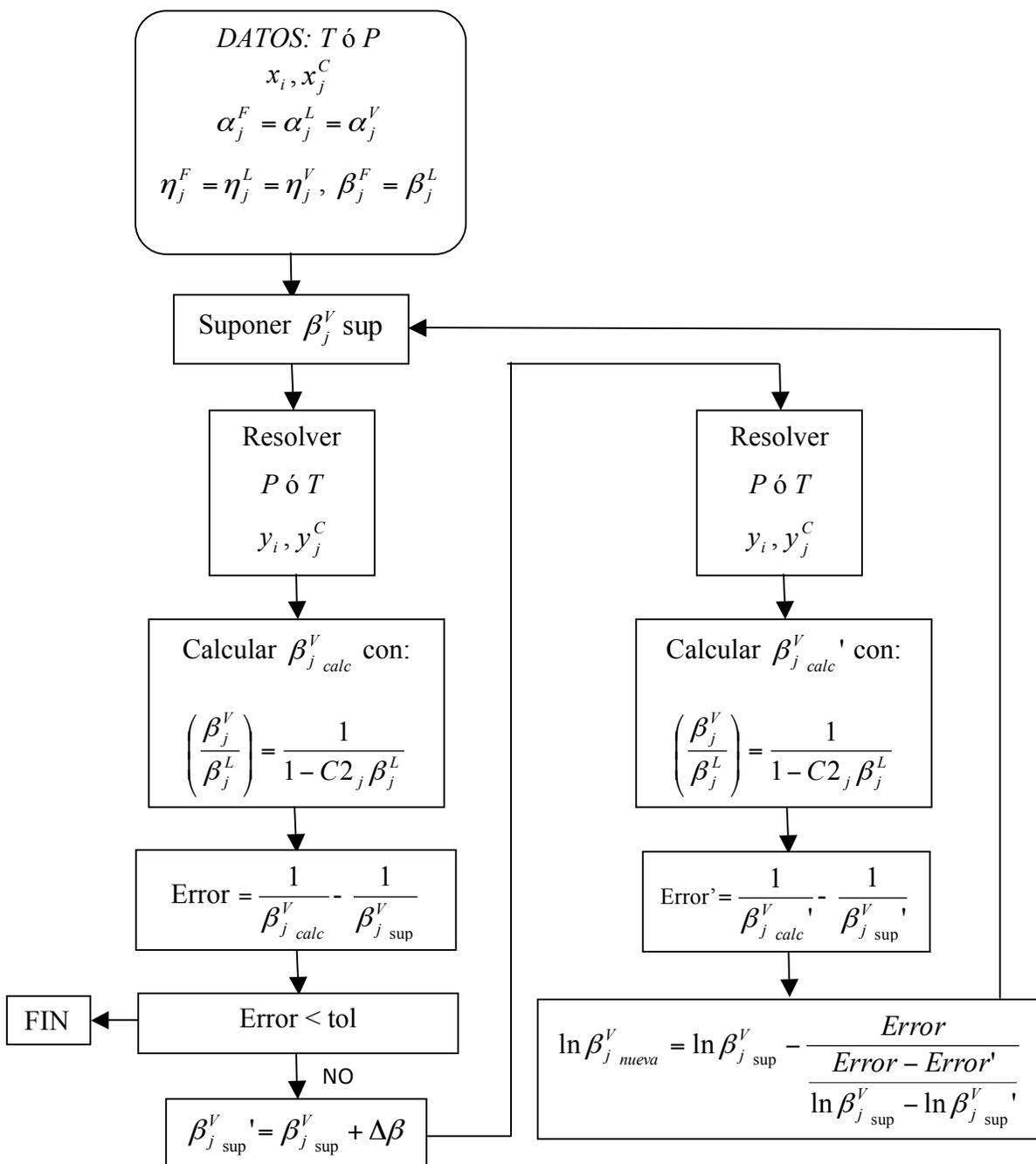
En resumen; para resolver el problema Flash a T y P con la descripción semicontinua que se presenta en este capítulo, se debe cumplir lo siguiente:

<b>Datos:</b>	<b>Incógnitas:</b> <b>(2nct + 3l)</b>	<b>Ecuaciones:</b> <b>(2nct)</b>
$T, P$ $z_i, z_j^C$ $\alpha_j^F$ $\eta_j^F = \eta_j^L = \eta_j^V$ $\beta_j^F$	$x_i, x_j^C$ $y_i, y_j^C$ $\alpha_j^L = \alpha_j^V$ $\beta_j^L, \beta_j^V$ $V/F, L/F$	<p style="text-align: center;"><b>Equilibrio: (nct)</b></p> $k_i = \frac{y_i}{x_i} \quad k_j = \frac{y_j^C}{x_j^C}$ <p style="text-align: center;"><b>Balace de materia: (nct)</b></p> $z_i = (1 - V/F)x_i + V/F y_i$ $z_j^C = (1 - V/F)x_j^C + V/F y_j^C$ <p style="text-align: center;"><b>Ecuaciones de momentos (2l)</b></p> $z_j^C (\alpha_j^F \beta_j^F) = (1 - V/F)x_j^C (\alpha_j^L \beta_j^L) + V/F y_j^C (\alpha_j^V \beta_j^V)$ $z_j^C (\alpha_j^F (1 + \alpha_j^F) \beta_j^{F^2}) = (1 - V/F)x_j^C (\alpha_j^L (1 + \alpha_j^L) \beta_j^{L^2}) + V/F y_j^C (\alpha_j^V (1 + \alpha_j^V) \beta_j^{V^2})$ <p style="text-align: center;"><b>Ecuación adicional: (l)</b></p> $\left( \frac{\beta_j^V}{\beta_j^L} \right) = \frac{1}{1 - C_{2j} \beta_j^L}$



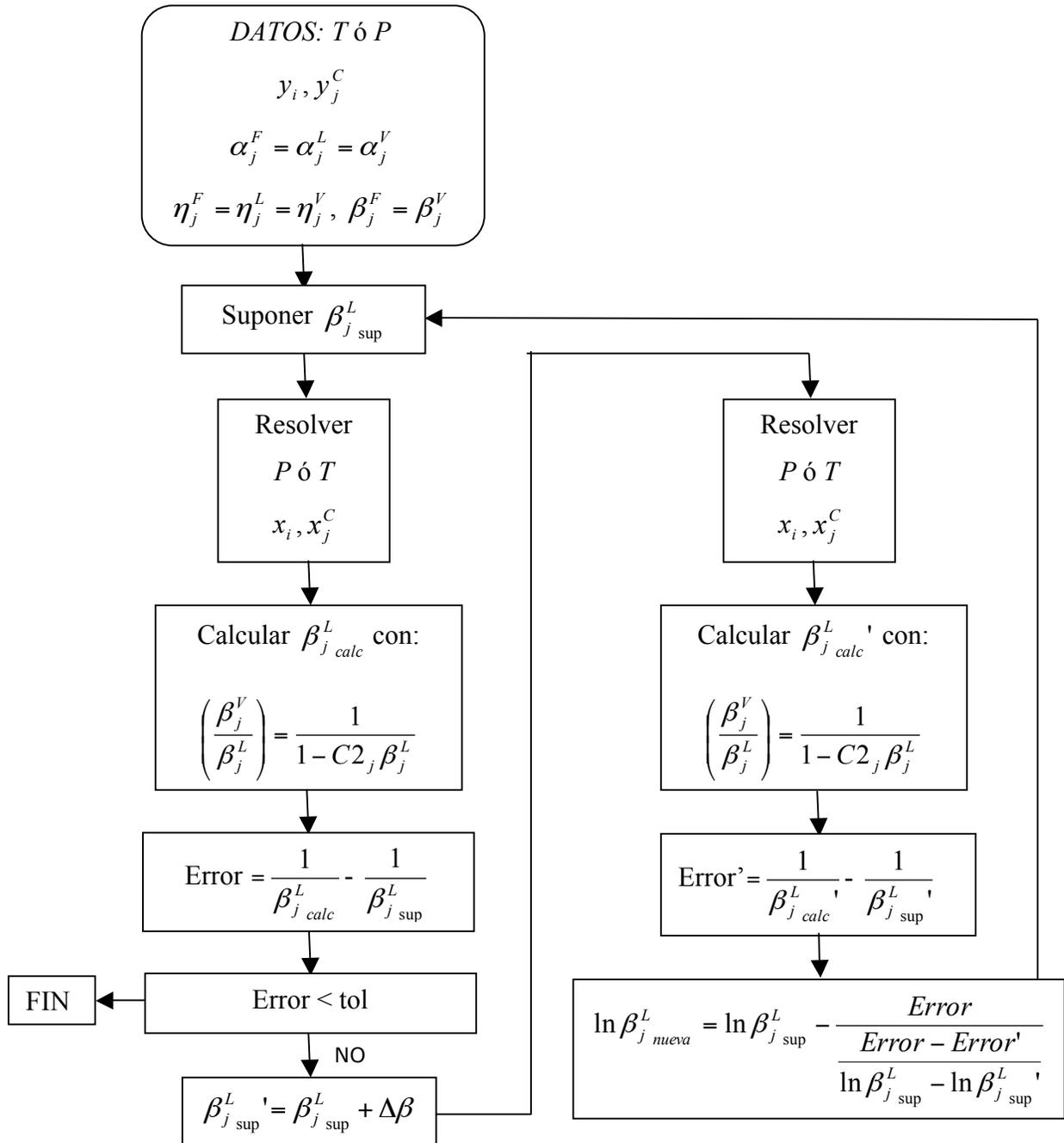
La solución de los problemas de equilibrio requiere de un método numérico y un algoritmo de cálculo. En los siguientes diagramas se muestra en forma esquemática los algoritmos de cálculo que se desarrollaron en este trabajo y que fueron implementados en lenguaje FORTRAN®.

**Algoritmo de solución para un punto de burbuja ( $V/F = 0$ )**



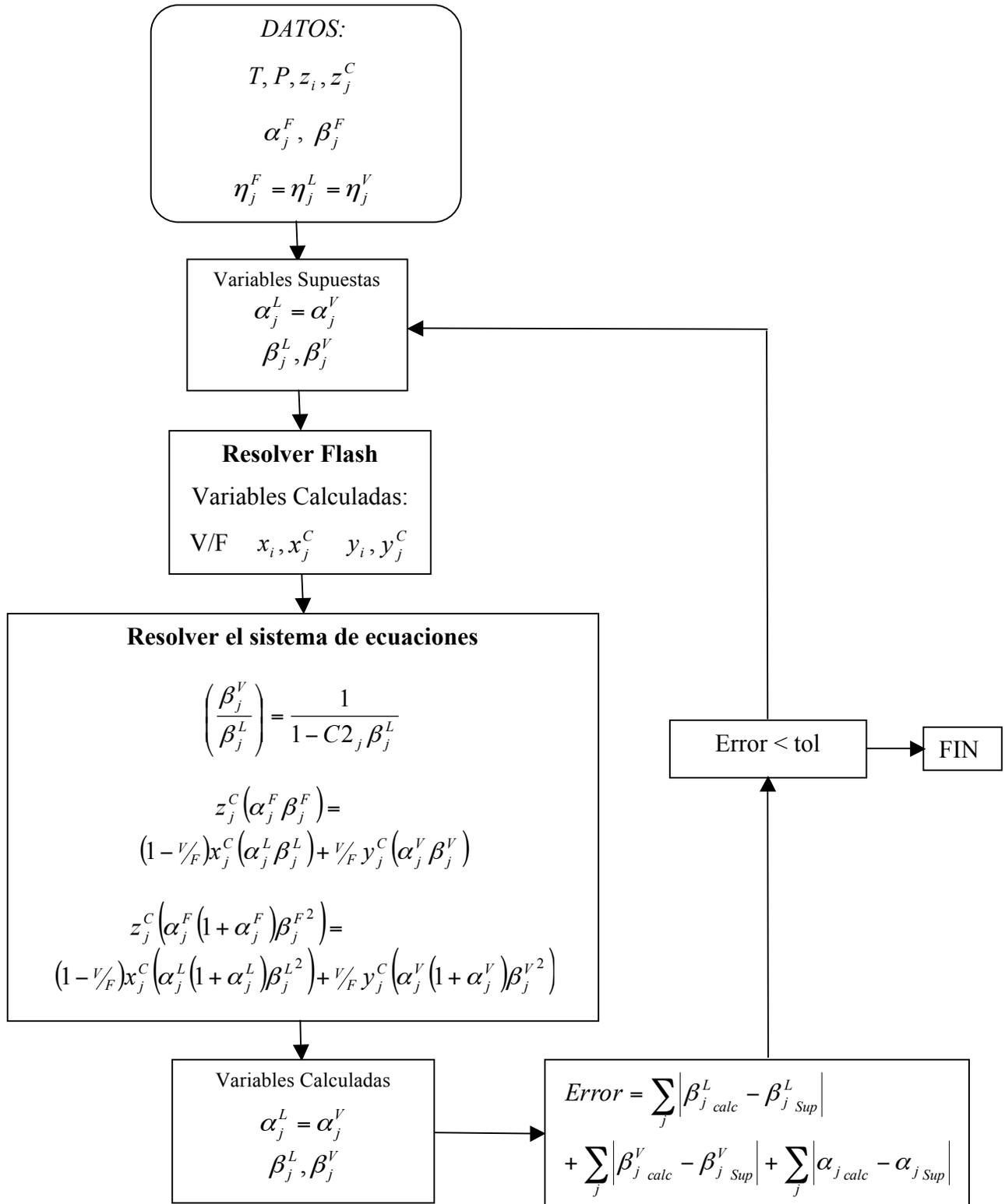


**Algoritmo de solución para un punto de rocío ( $V/F = 1$ )**





### Algoritmo de solución del problema Flash a Temperatura y Presión.





## CAPÍTULO 5

### MODELO PROPUESTO DE LOS PARAMETROS DE LA ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG – ROBINSON

En este capítulo se propone una forma alternativa a las expresiones  $a^{1/2}_i(M)$  y  $b_i(M)$  propuestas por Cotterman y Prausnitz<sup>31, 32</sup>, las cuales tienen la estructura siguiente:

$$a_j^{1/2}(M) = a_j^{(0)}(T) + a_j^{(1)}(T)M; \quad (4.45)$$

$$b_j(M) = b_j^{(0)} + b_j^{(1)}M. \quad (4.46)$$

La dependencia lineal de las ecuaciones (4.45) y (4.46) hace posible la obtención de expresiones para el resolver el balance de materia y el equilibrio de fases. Las constantes de las ecuaciones (4.45) y (4.46) dependen de la familia de compuestos en estudio, y están reportadas para compuestos parafínicos, nafténicos y aromáticos. Sin embargo, los parámetros de la ecuación (4.45) son polinomios cuadráticos de la temperatura, lo que limita su aplicación al intervalo de ajuste de estos parámetros.

Como primer paso hacia el desarrollo de un modelo alternativo a las ecuaciones (4.45) y (4.46) que contenga en sí mismo una “medida” de las características químicas de los compuestos contenidos en la fracción pesada, es el estudio de una familia homóloga de compuestos, de las cuales la familia de n-alcenos es una de las más estudiadas, con propiedades químicas y físicas determinadas con poca incertidumbre. Para estudiar estos compuestos desde el metano hasta el C36, el peso molecular ( $M$ ), la temperatura crítica ( $T_c$ ), presión crítica ( $P_c$ ) y el factor acéntrico ( $\omega$ ) se obtuvieron de la base de datos del DIPPR<sup>54</sup>.

La ecuación de estado de Peng – Robinson se utilizó para evaluar el parámetro  $b$  del componente puro según la ecuación (3.21.a) y el parámetro  $a$  según la ecuación (3.21.b), con el parámetro alfa propuesto por Gasem y col<sup>41</sup>.

La *figura 5.1* muestra el resultado de la dependencia del parámetro  $b$  en función del peso molecular para los n-alcenos. (Se muestra desde el n-pentano en adelante).

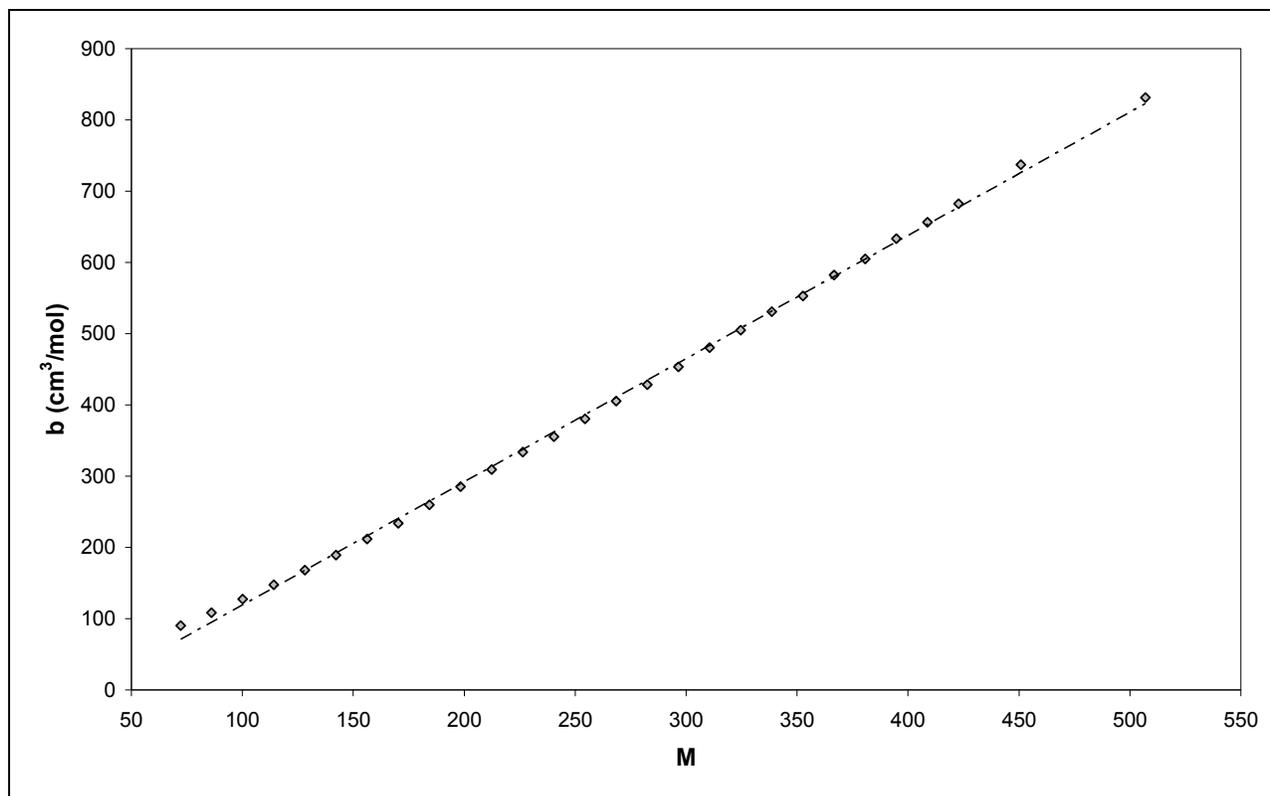


Figura 5.1.- Parámetro  $b$  vs  $M$  para la familia de n-alcenos, calculada con PR.

Símbolos: Datos calculados con PR.

Línea punteada: Regresión lineal.

Se observa que a pesos moleculares mayores a 100, la tendencia es lineal y se nota una ligera desviación de esta tendencia a pesos moleculares menores.

La figura 5.2 muestra el resultado de la dependencia del parámetro  $a$  en función del peso molecular a distintas temperaturas, que van de 200 K a 700 K. Cabe hacer notar, que en la figura 5.2, están graficados simultáneamente compuestos que se encuentran en condiciones subcríticas y supercríticas a las temperaturas reportadas, sin que exista alguna discontinuidad en la tendencia lineal de los datos calculados.

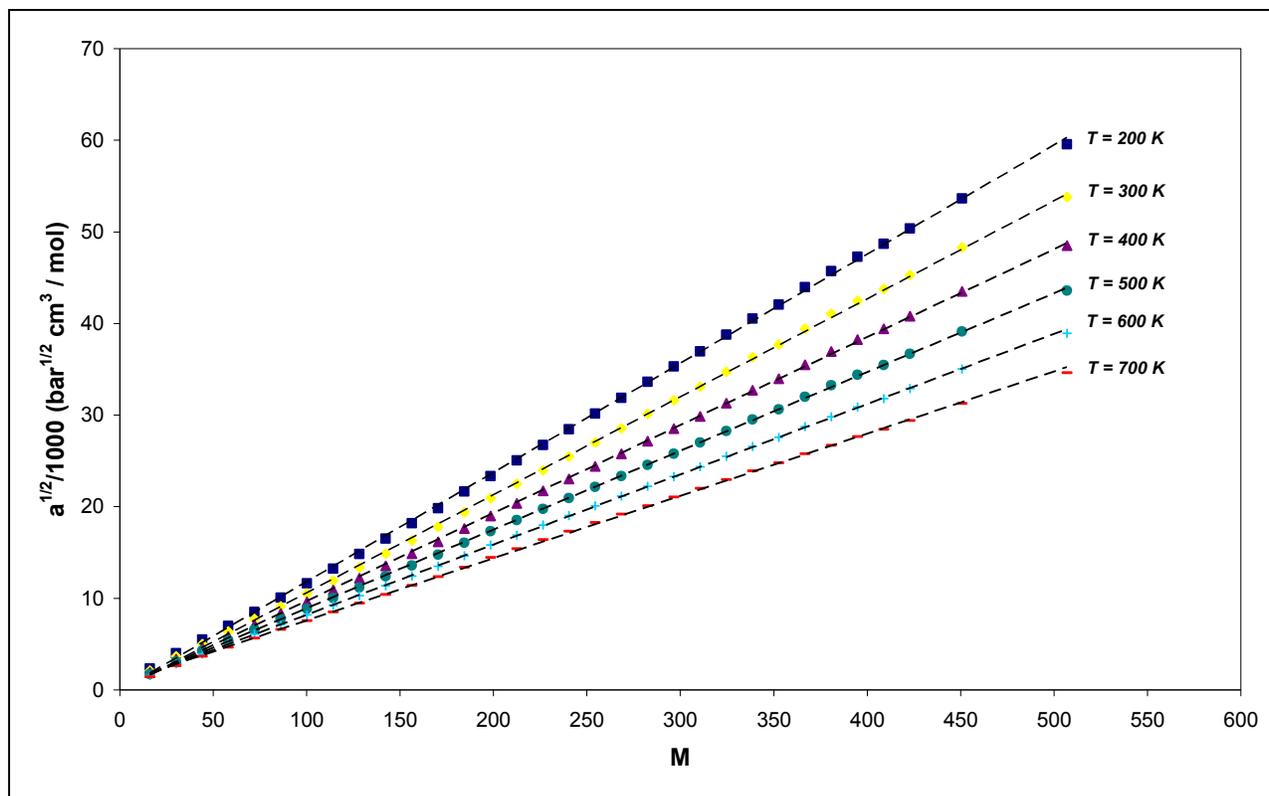


Figura 5.2.- Parámetro  $a^{1/2}/1000$  vs  $M$  para la familia de n-alcenos, calculada con PR y el parámetro alfa de Gasem – Gao – Robinson <sup>41</sup>.

Símbolos: Datos calculados con PR.

Línea punteada: Regresión lineal.

Las *figuras 5.1* y *5.2* muestran resultados similares a los reportados por Cotterman y Prausnitz, dando fundamento a la forma de los parámetros  $a^{1/2}(M)$  y  $b(M)$  propuestos por estos investigadores.

Para extender estos resultados a fracciones de petróleo, en particular la fracción pesada de fluidos de yacimiento, hay que reconocer que la naturaleza química de los compuestos que contiene varía considerablemente, inclusive entre pozos pertenecientes al mismo campo productor.

En el ámbito petrolero, esta variación se intenta representar mediante factores de caracterización, *ver Capítulo 1*, donde dos de los más utilizados son la  $K_w$  de *Watson* y la  $C_f$  de *Soreide*<sup>1,2</sup>. La utilidad de estos y otros factores de caracterización es proveer una medida *cuantitativa* de la composición química de una fracción de petróleo.



El factor  $K_w$  de *Watson*<sup>10</sup> varía aproximadamente de 8.5 a 13.5. Para compuestos parafínicos,  $K_w = 12.5$  a  $13.5$ ; para compuestos nafténicos  $K_w = 11.0$  a  $12.5$  y para compuestos aromáticos  $K_w = 8.5$  a  $11$ . Existe traslape entre estas tres familias de hidrocarburos, y una combinación de parafinas y aromáticos parecerá de características nafténicas.

El factor  $C_f$  de *Søreide*<sup>13</sup> se desarrolló empleando una correlación para la densidad basada en el análisis de 843 fracciones TBP a partir de muestras de fracciones  $C_{7+}$  de 68 yacimientos.  $C_f$  típicamente toma valores entre 0.27 y 0.31 y está determinado para una muestra específica de una fracción  $C_{7+}$ . Para compuestos parafínicos  $C_f = 0.26$  a  $0.27$  y para compuestos aromáticos  $C_f$  toma valores cercanos a 0.31. De igual manera que el factor de Watson, existe traslape entre las familias de hidrocarburos.

Entonces, para extrapolar los resultados encontrados por Cotterman y Prausnitz<sup>31, 32</sup>, es necesario explorar el comportamiento de las propiedades de un conjunto de pseudocomponentes con peso molecular definido (densidad relativa, temperatura normal de ebullición, temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico), calculadas con correlaciones seleccionadas para distintos valores de un factor de caracterización.

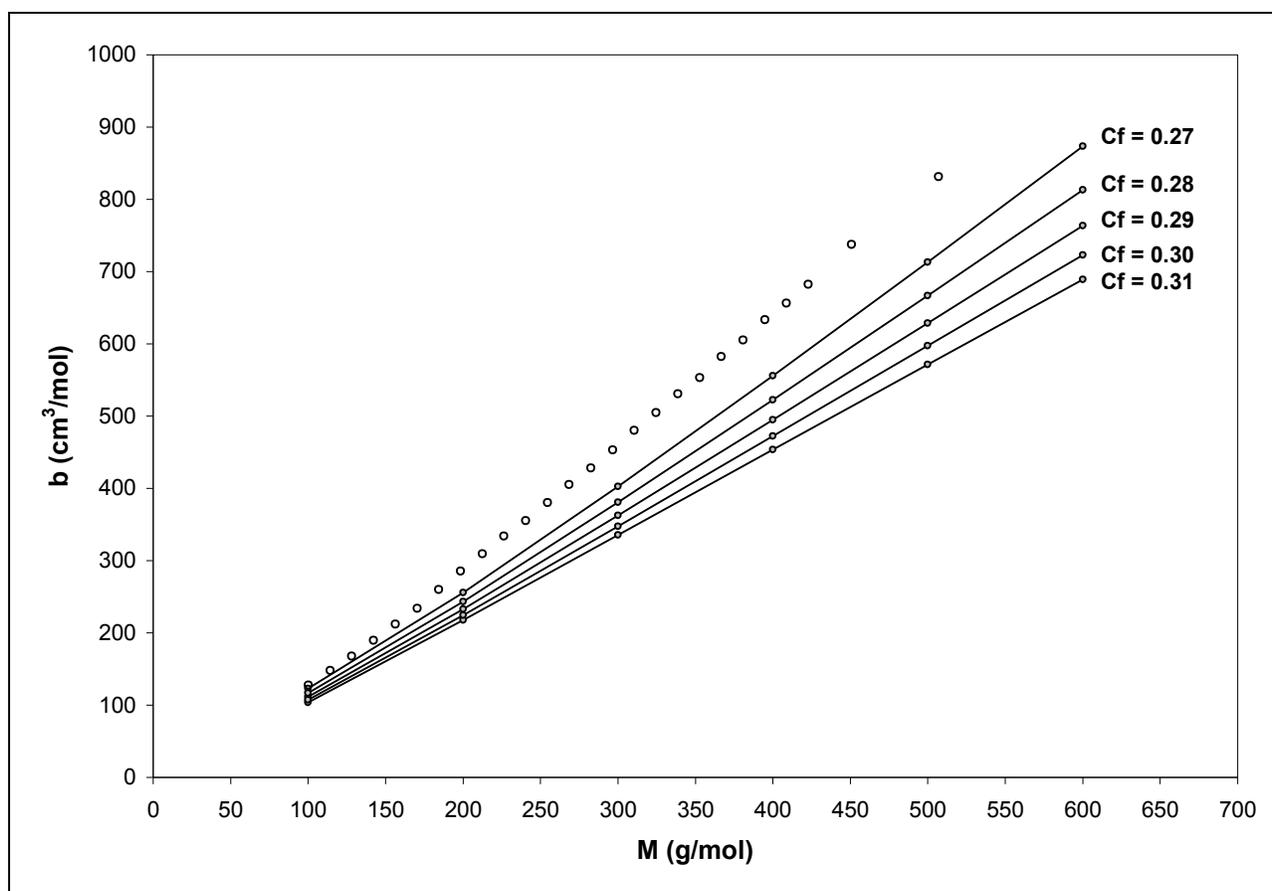
En este trabajo se decidieron emplear las correlaciones siguientes para la caracterización de los pseudocomponentes:

- Factor de caracterización  $C_f$  de *Søreide*<sup>13</sup>.
- Densidad relativa de *Søreide*<sup>13</sup>.
- Temperatura normal de ebullición de Riazi – Daubert<sup>15, 16</sup>.
- Temperatura y Presión críticas con Lee – Kessler<sup>14</sup>.
- Factor acéntrico ajustado a la temperatura normal de ebullición.

Con lo anterior, cada pseudocomponente queda definido dado su peso molecular y el factor de caracterización  $C_f$  de *Søreide*. El cálculo de los parámetros  $a$  y  $b$  de la ecuación de estado de Peng – Robinson se realiza con el procedimiento siguiente:



1. Se establece un vector de pesos moleculares entre 100 y 600 para los pseudocomponentes.
2. Se selecciona un valor del factor de caracterización  $C_f$ .
3. Se calculan la densidad relativa, la temperatura normal de ebullición y las propiedades críticas para cada pseudocomponente mediante las correlaciones seleccionadas. El factor acéntrico se ajusta a la temperatura normal de ebullición con la ecuación de PR y la función alfa de Gasem – Gao - Robinson.
4. Con los resultados anteriores se calculan los parámetros  $a$  y  $b$  de PR; El parámetro  $a$  se calcula para un intervalo de temperaturas de 0 a 500 °C.



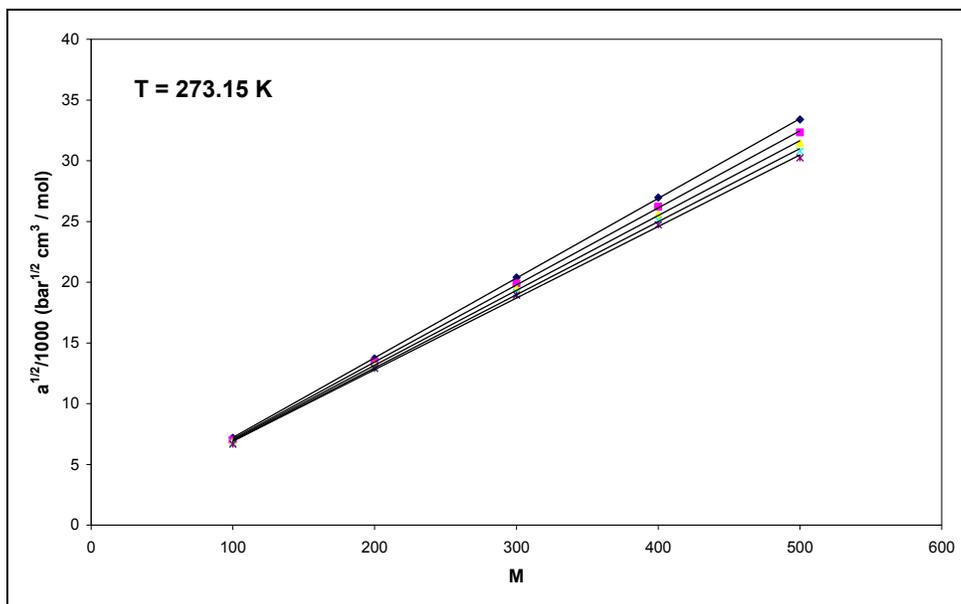
*Figura 5.3.-* Parámetro  $b$  vs  $M$  para los pseudocomponentes generados para distintos valores del parámetro  $C_f$ .

Símbolos: Familia de n-alcános

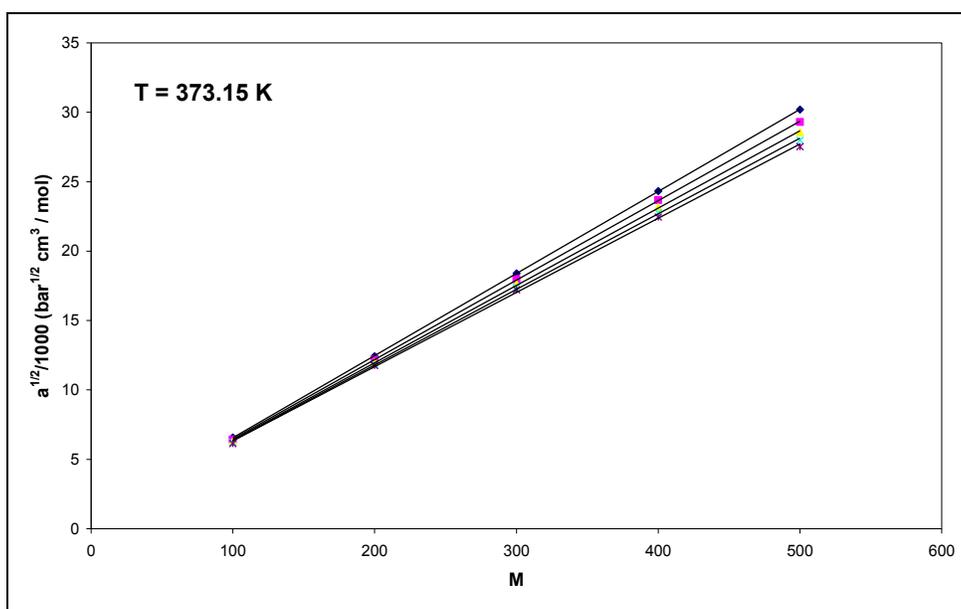
Líneas con puntos: Pseudocomponentes.



La *figura 5.3* muestra los resultados del parámetro  $b$  de PR para los pseudocomponentes generados con las correlaciones seleccionadas, para distintos valores del parámetro de caracterización  $C_f$ . Se observa una tendencia lineal que puede correlacionarse con el peso molecular y el parámetro de caracterización  $C_f$ .



*Figura 5.4.-* Parámetro  $a^{1/2}$  vs  $M$  para los pseudocomponentes generados para distintos valores del parámetro  $C_f$ .  $T = 273.15 K$ .



*Figura 5.5.-* Parámetro  $a^{1/2}$  vs  $M$  para los pseudocomponentes generados para distintos valores del parámetro  $C_f$ .  $T = 373.15 K$ .

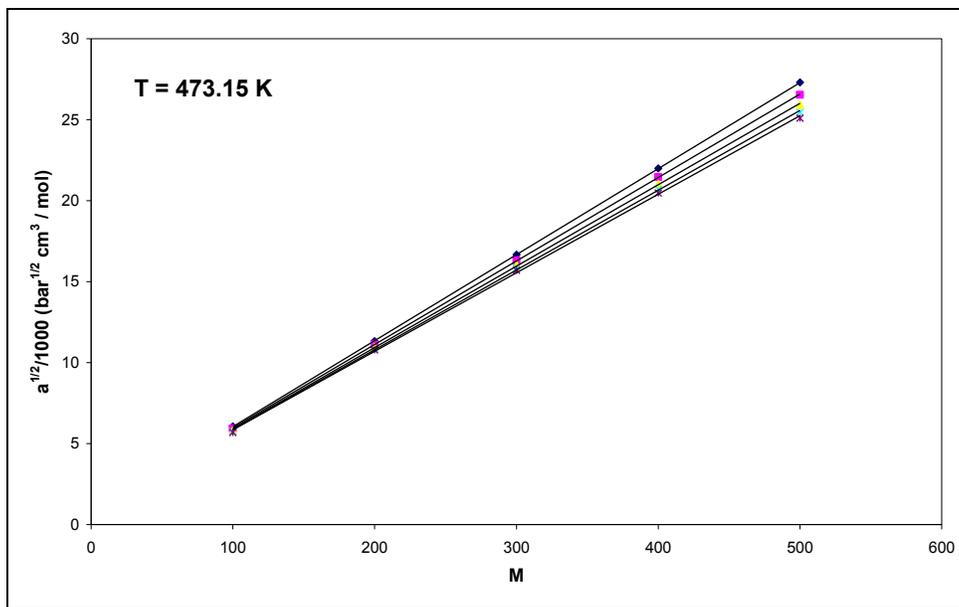


Figura 5.6.- Parámetro  $a^{1/2}$  vs  $M$  para los pseudocomponentes generados para distintos valores del parámetro  $C_f$ .  $T = 473.15 K$ .

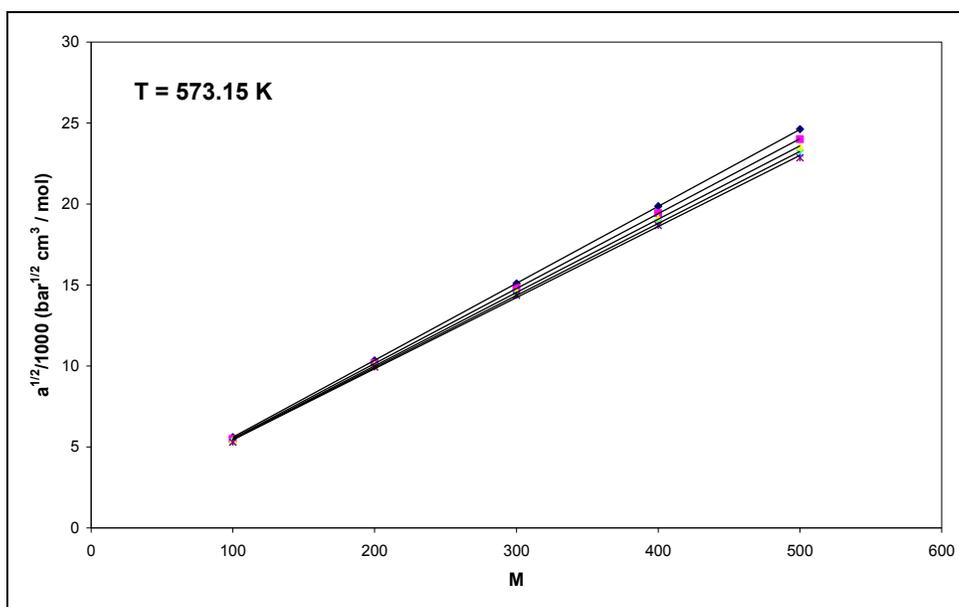


Figura 5.7.- Parámetro  $a^{1/2}$  vs  $M$  para los pseudocomponentes generados para distintos valores del parámetro  $C_f$ .  $T = 573.15 K$ .

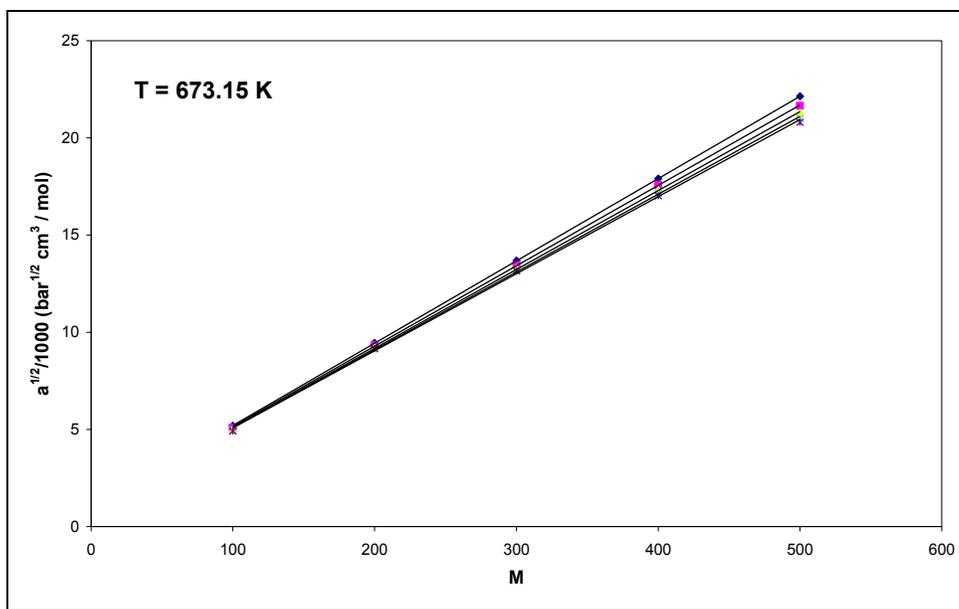


Figura 5.8.- Parámetro  $a^{1/2}$  vs  $M$  para los pseudocomponentes generados para distintos valores del parámetro  $C_f$ .  $T = 673.15$  K.

Las figuras 5.4 a 5.8 muestran la dependencia lineal que guarda el parámetro  $a^{1/2}(M)$  con el peso molecular para los pseudocomponentes generados, para distintos valores del parámetro  $C_f$  a temperatura constante. En todas las figuras el parámetro  $C_f$  toma valores de 0.27, 0.28, 0.29, 0.30 y 0.31, de arriba hacia abajo, respectivamente.

Un análisis de los resultados mostrados en la figura 5.3 muestra que existe una relación lineal entre el inverso de las pendientes de las líneas del parámetro  $b(M)$  en función de  $C_f$ , tal y como se puede observar en la figura 5.9.

En el caso de los resultados obtenidos para el parámetro  $a^{1/2}(M)$  mostrados en las figuras 5.4 a 5.8, las pendientes de las líneas rectas para un valor constante de  $C_f$  guardan una relación lineal con la raíz cuadrada de la temperatura absoluta, ver figura 5.10.

Adicionalmente, la información mostrada en la figura 5.10 sugiere que la pendiente y las líneas rectas ahí mostradas pueden correlacionarse con el parámetro  $C_f$ .

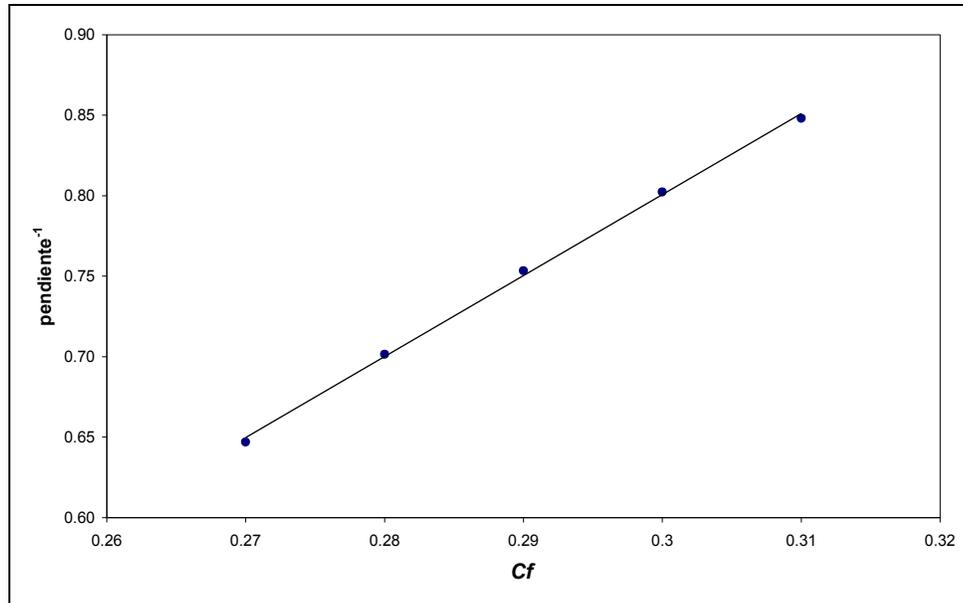


Figura 5.9.- Inverso de la pendiente de las líneas rectas del parámetro  $b$  vs  $Cf$  para los pseudocomponentes generados.

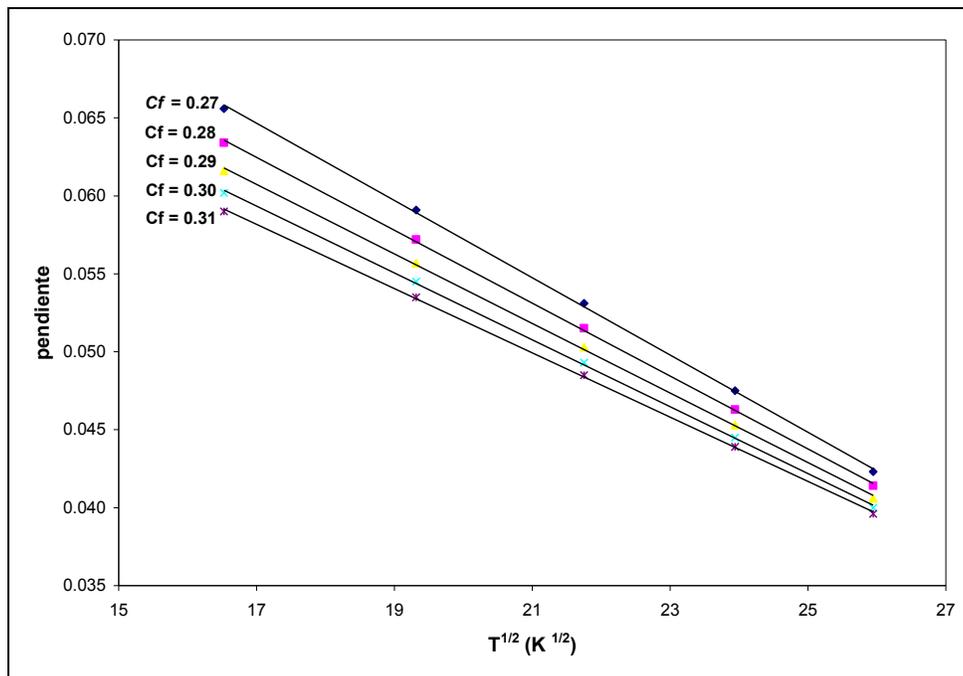


Figura 5.10.- Pendiente de las líneas rectas del parámetro  $a^{1/2}$  a  $Cf$  constante en función de la  $T^{1/2}$  para los pseudocomponentes generados.



### 5.1.- Modelo Propuesto de $a^{1/2}(M)$ y $b(M)$

Los resultados observados en las *Figuras 5.9* y *5.10* permiten proponer el modelo siguiente para los parámetros  $a^{1/2}(M)$  y  $b(M)$ :

$$\frac{a^{1/2}(M)}{1000} = a^{(0)} + (a^{(1)} + a^{(2)} \sqrt{T})(M - Ma), \quad (5.1)$$

$$b(M) = C^{(0)} + m(M - Mb), \quad (5.2)$$

donde  $M$  es el peso molecular en  $g/mol$  y  $T$  es la temperatura en *Kelvin*; los parámetros  $a^{1/2}(M)$  y  $b(M)$  tienen unidades de  $bar^{1/2} cm^3/mol$  y  $cm^3/mol$ , respectivamente. Las constantes de las ecuaciones (5.1) y (5.2) son:

$$a^{(0)} = 1.764484, \quad (5.3)$$

$$a^{(1)} = 0.472905 - 2.269303 \cdot Cf + 3.384614 \cdot Cf^2, \quad (5.4)$$

$$a^{(2)} = -0.01334 + 0.066810 \cdot Cf - 0.099050 \cdot Cf^2, \quad (5.5)$$

$$Ma = 16.93621, \quad (5.6)$$

$$C^{(0)} = 95.93168, \quad (5.7)$$

$$Mb = 96.76467, \quad (5.8)$$

$$m = \frac{1}{4.895194 - 0.66518 \cdot Cf}. \quad (5.9)$$

Las constantes (5.3) a (5.9) se obtuvieron mediante un ajuste simultáneo de todos los datos de  $a^{1/2}(M)$  y  $b(M)$ , generados para los pseudocomponentes estudiados con las correlaciones seleccionadas.

Las ecuaciones (5.1) y (5.2) contienen implícitamente información cualitativa sobre la naturaleza química de la fracción pesada, porque también son funciones del parámetro de caracterización  $Cf$  de *Søreide*.



La conexión entre las ecuaciones (5.1) y (5.2) y las ecuaciones (4.45) y (4.46) propuestas por Cotterman y Prausnitz es la siguiente:

$$a_j^{1/2}(M) = a_j^{(0)}(T) + a_j^{(1)}(T)M, \quad (4.45)$$

$$b_j(M) = b_j^{(0)} + b_j^{(1)}M, \quad (4.46)$$

donde, para una función de distribución,  $j = l$ , se tiene que:

$$a^{(0)}(T) = a^{(0)} - (a^{(1)} + a^{(2)}\sqrt{T})Ma, \quad (5.10)$$

$$a^{(1)}(T) = (a^{(1)} + a^{(2)}\sqrt{T}), \quad (5.11)$$

$$b^{(0)} = C^{(0)} - m \cdot Mb, \quad (5.12)$$

$$b^{(1)} = m. \quad (5.13)$$

## 5.2.- Traslado de volumen

Para aplicar el concepto de traslado de volumen a una mezcla semi-continua que contiene  $k$  compuestos discretos y  $l$  funciones de distribución, se propone la expresión siguiente:

$$c = \sum_{i=1}^k x_i c_i + \sum_{j=1}^l x_j^C \int_M c_j(M) F_j(M) dM. \quad (5.17)$$

Quiñones-Cisneros y col.<sup>42</sup> utilizan la ecuación (5.18) para calcular el parámetro  $c_j(M)$  de las fracciones pesadas de fluidos de yacimientos por medio del ajuste de la densidad del líquido a condiciones de saturación y la predicción de la densidad para condiciones superiores o inferiores a la presión de saturación.

$$c_j(M) = kv \cdot M, \quad (5.18)$$

donde el coeficiente  $kv$  es un parámetro de ajuste para sintonizar la densidad.



La ecuación (5.17) se convierte en:

$$c = \sum_{i=1}^k x_i c_i + \sum_{j=1}^l x_j^C \int_M k\nu M F_j(M) dM. \quad (5.19)$$

Para una sola función de distribución,  $l = 1$ , la ecuación (5.19) se puede escribir como:

$$c = \sum_{i=1}^k x_i c_i + x^C k\nu \bar{M}. \quad (5.20)$$

El peso molecular promedio indicado en la ecuación (5.20) corresponderá al de un líquido o al de un gas, según sea el caso. Adicionalmente, se propone que el coeficiente  $k\nu$  sea función de la temperatura y se determine mediante un ajuste a dos temperaturas para sintonizar los datos experimentales PVT, de acuerdo con el procedimiento siguiente:

- a) El parámetro  $k\nu$  se sintonizará para ajustar la densidad del líquido a presión atmosférica del experimento DLE, que se obtiene a la temperatura del yacimiento.
- b) Se propone un parámetro  $k\nu_\theta$ , que se utilizará para modificar la densidad del aceite residual a condiciones estándar. Este parámetro se sintonizará para ajustar simultáneamente la Relación Gas/Aceite ( $RGA$ ) y el factor de volumen del aceite ( $Bo$ ), debido a que ambos parámetros dependen de la densidad del aceite residual.
- c) Adicionalmente, un factor  $k\nu^{lig}$  que corresponde a los componentes ligeros, el cual multiplica a todas las constantes  $c_i$  de los compuestos definidos; este factor se utilizará para ajustar la densidad del líquido a la presión de saturación y temperatura del yacimiento.



### 5.3.- Información PVT requerida

La información correspondiente al crudo de interés proviene de datos experimentales contenidos en un reporte PVT, de la cual destaca la siguiente:

- 1) Composición del crudo formado por una sola fase considerando condiciones de fondo de pozo y que contemple los puntos siguientes:
  - a) Fracción mol de los componentes definidos hasta el C6.
  - b) Propiedades de la fracción C7+: Peso molecular promedio, densidad relativa a condiciones estándar y fracción mol total.
- 2) Información del experimento CCE:
  - a) Volumen relativo en función de la presión a la temperatura del yacimiento.
  - b) Presión de saturación a la temperatura del yacimiento.
- 3) Información del experimento DLE:
  - a) Densidad del aceite residual.
  - b) Propiedades en función de la presión a la temperatura del yacimiento:
    - Densidad del líquido.
    - Relación Gas – Aceite.
    - Factor de formación de volumen del aceite.
    - Factor de compresibilidad del gas.
    - Composición del gas liberado.



#### 5.4.- Aplicación del Modelo Propuesto en la representación de Crudos Mexicanos.

El objetivo de este trabajo es utilizar el concepto de descripción semi-continua para la representación y cálculo de las propiedades volumétricas y de fase de un conjunto de cinco crudos provenientes de diferentes campos mexicanos, en particular fluidos pesados y extra-pesados. Por razones de confidencialidad, sólo se mencionarán las propiedades como composición, puntos de saturación y datos obtenidos de los experimentos PVT de cada crudo sin hacer referencia al nombre de la corriente, pozo o campo del cual proviene.

Se utilizarán las expresiones  $a^{1/2}(M)$  y  $b(M)$  desarrolladas en este capítulo aplicadas a una sola función de distribución que represente a la fracción  $C_{7+}$  de los fluidos de interés. El parámetro  $C_f$  característico de la fracción pesada  $C_{7+}$  será determinado a partir de la correlación de *Søreide*<sup>13</sup>:

$$\gamma = 0.2855 + C_f (M - 66)^{0.13} \quad (2.25)$$

Se utilizarán el peso molecular promedio y densidad relativa de la fracción pesada en la siguiente ecuación:

$$C_f = \frac{\gamma - 0.2855}{(M - 66)^{0.13}} \quad (2.25.a)$$

A continuación se representarán los experimentos PVT de cinco crudos pesados mexicanos utilizando el modelo desarrollado en este capítulo. Los datos experimentales provienen de experimentos CCE (Volumen relativo vs Presión) y DLE (Densidad de líquido, Relación Gas Aceite y Factor de Volumen del Aceite vs Presión). Adicionalmente se muestra la envolvente de fases P – T calculada junto con el dato de presión de saturación experimental a la temperatura del yacimiento.

Se indican las propiedades de la fracción pesada de cada crudo, en todos los casos corresponde a una fracción  $C_{7+}$ .



### CRUDO 1 – Ejemplo del ajuste de parámetros.

CRUDO 1	Frac. Mol	M	Tc (K)	Pc (bar)	$\omega$	si
N2	0.00370	28.01	126.20	34.00	0.0373	-0.1927
CO2	0.02680	44.01	304.21	73.83	0.2236	-0.0817
H2S	0.01410	34.08	373.53	89.63	0.0942	-0.1288
C1	0.32440	16.04	190.56	45.99	0.0115	-0.1595
C2	0.08620	30.07	305.32	48.72	0.0995	-0.1134
C3	0.06130	44.10	369.83	42.48	0.1523	-0.0863
iC4	0.00850	58.12	407.80	36.40	0.1835	-0.0844
nC4	0.03320	58.12	425.12	37.96	0.2002	-0.0675
iC5	0.01390	72.15	460.40	33.80	0.2279	-0.0608
nC5	0.01950	72.15	469.70	33.70	0.2515	-0.0390
C6	0.02780	84.00	509.51	32.48	0.2796	-0.0114

Z <sub>C7+</sub>	0.3806
M <sub>C7+</sub>	324.27
$\rho_{C7+}$	0.93109

<b>Cf</b>	<b>0.3136</b>
-----------	---------------

Temperatura del yacimiento  $T_r$  es: 389.36 K

Presión de saturación a  $T_r$  es: 184.00 bar

Parámetro  $\alpha$  de la función de distribución: 1.5

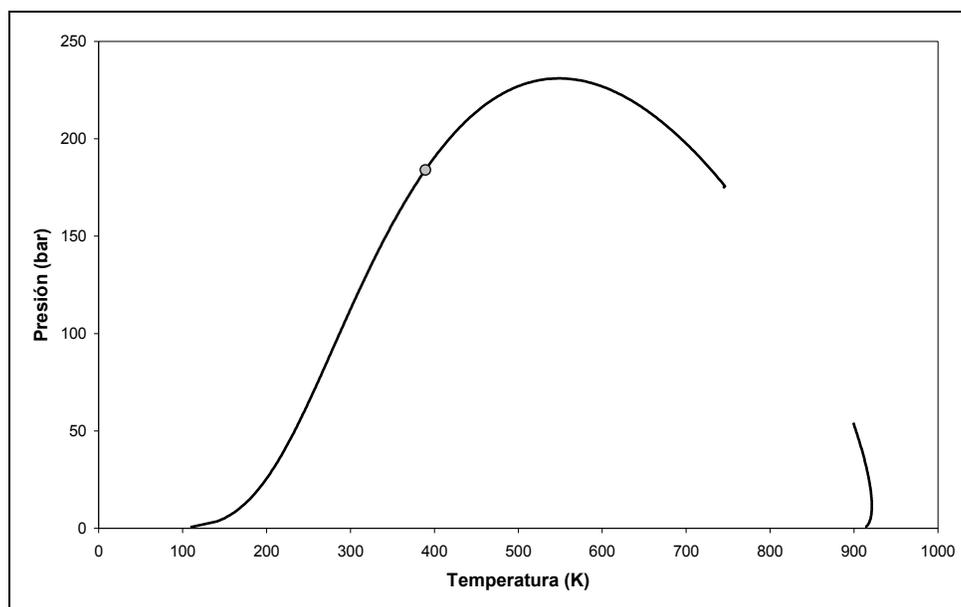


Figura 5.10.- Envoltante de fases P – T para el Crudo 1, calculada con el modelo propuesto y PR.

El punto corresponde a la presión de saturación experimental.

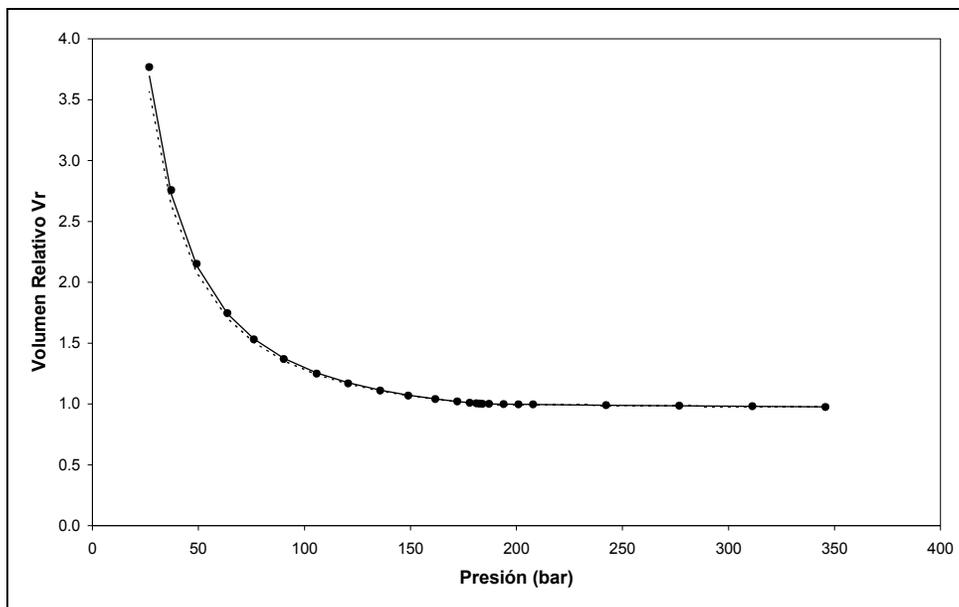


Figura 5.11.- Volumen Relativo vs Presión, Experimento CCE, Crudo 1.

Puntos – Datos experimentales.

Línea punteada – Modelo sin ajustar, Línea sólida – Modelo ajustado.

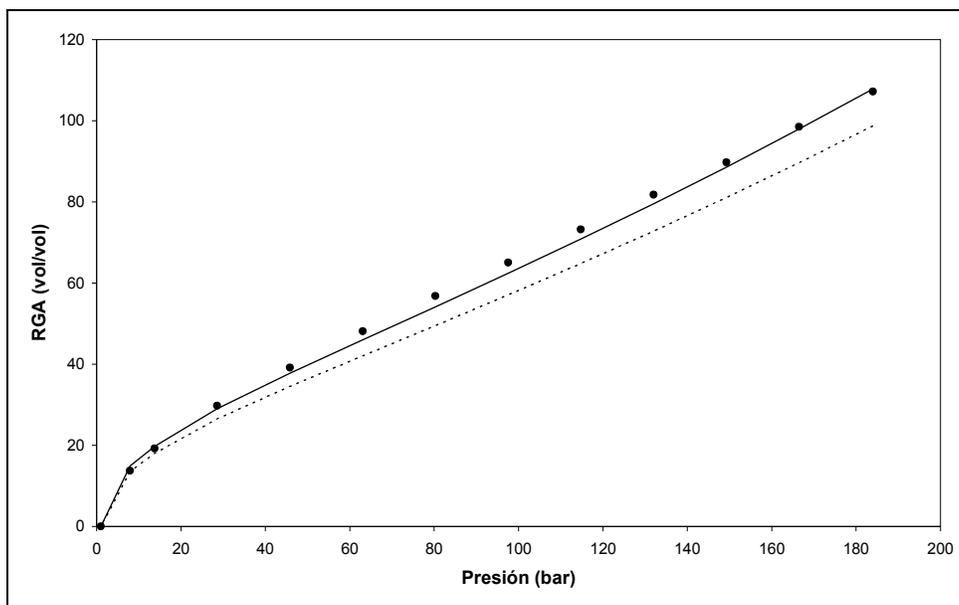


Figura 5.12.- RGA vs Presión, Experimento DLE, Crudo 1.

Puntos – Datos experimentales.

Línea punteada – Modelo sin ajuste, Línea sólida – Modelo con ajuste.

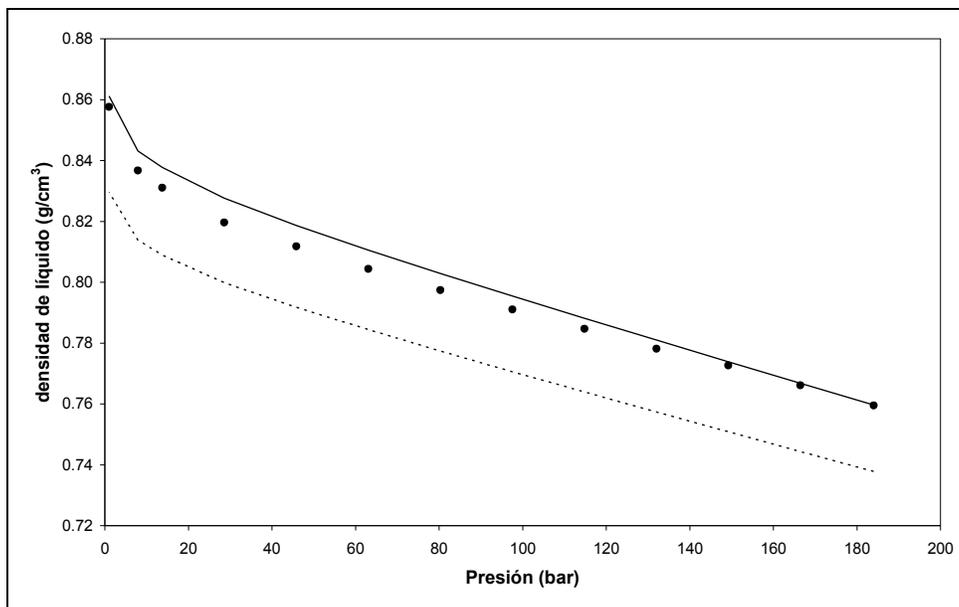


Figura 5.13.- Densidad de líquido vs Presión, Experimento DLE, Crudo 1.

Puntos – Datos experimentales.

Línea punteada – Modelo sin ajuste, Línea sólida – Modelo con ajuste.

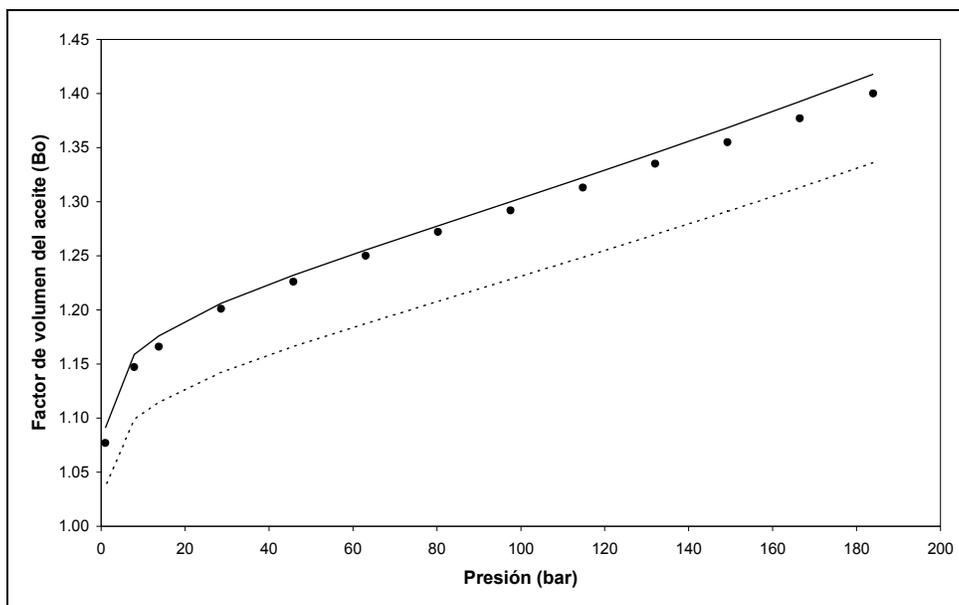


Figura 5.14.- Factor de volumen del aceite vs Presión, Experimento DLE, Crudo 1.

Puntos – Datos experimentales.

Línea punteada – Modelo sin ajuste, Línea sólida – Modelo con ajuste.



En las *figuras 5.10 a 5.14* se muestran los datos experimentales de los experimentos PVT junto con los resultados obtenidos con el modelo propuesto sin ajuste y con ajuste.

El ajuste se realiza en dos etapas desacopladas:

1. En la primera etapa se ajusta la presión de saturación experimental con el parámetro de interacción binario  $CH_4$  – *fracción pesada*. Adicionalmente, la dependencia del parámetro de interacción binario puede ser estudiada en caso de contar con presiones de saturación a distintas temperaturas. Otros parámetros de interacción binarios pueden ser ajustados dependiendo del tipo de información disponible. Por ejemplo, si se cuenta con un análisis de inyección de  $N_2$  o  $CO_2$  para un fluido de yacimiento dado, los parámetros de estos dos componentes pueden ser determinados.
2. En la segunda etapa se ajustan la densidad del líquido los parámetros de traslado de volumen.

Los parámetros de ajuste encontrados para el *Crudo 1* son:

- Parámetro de interacción binario  $CH_4$  – *fracción pesada*:

$$k_{CH_4-FP} = 0.01236.$$

- Parámetros de traslado de volumen:

$$k_v = 0.045,$$

$$k_{v_0} = 0.100,$$

$$k_v^{lig} = 1.000.$$



## **CRUDO 1 – Ejemplo del error en el balance de materia de las funciones de distribución.**

Los resultados que se obtuvieron para el Crudo 1 en el apartado anterior se utilizaron para cuantificar la magnitud del error en el balance de materia incurrido al utilizar el método de los momentos para obtener la solución analítica de las ecuaciones de equilibrio de una mezcla semi-continua.

El error mayor se obtiene en el experimento DLE, ya que el fluido original es sujeto a varias expansiones sucesivas, doce en este caso, con el consecuente cambio en la composición del líquido remanente. En cada una de las expansiones se tiene un error, ya que la suma de las funciones de distribución de la fracción pesada del gas liberado y del líquido remanente presenta diferencias respecto a la función de distribución de la fracción pesada del fluido antes de la expansión. Los errores en cada expansión se acumulan de modo que, la suma de todos los errores se obtiene al sumar las funciones de distribución de la fracción pesada del gas liberado en cada etapa y la función de distribución de la fracción pesada en el líquido residual; a esta suma se le denomina *fluido reconstituido*.

En la *figura 5.15* se muestran los resultados de las funciones de distribución de la fracción pesada calculadas para este crudo. La característica de crudo pesado implica que una pequeña cantidad de la fracción pesada es la que vaporiza, y los componentes que volatilizan principalmente son los componentes ligeros de la función de distribución. Como se observa, la diferencia entre el *fluido original* y el *fluido reconstituido* es pequeña y, para fines de los cálculos PVT en yacimientos, es insignificante. Un resultado similar es reportado por Cotterman y Prausnitz<sup>32</sup> en su trabajo al calcular un Flash a temperatura y presión constantes para una mezcla de  $CO_2$  y una función de distribución correspondiente a una mezcla de parafinas. En su trabajo, estos autores encuentran que en el peor de los casos se obtienen errores relativos máximos de 3.5% y sugieren que el error en el balance de materia es despreciable en muchos casos.

En la *tabla 5.1* se muestran los resultados de los cálculos flash a  $T = 389.26\text{ K}$  en función de la presión para el Crudo 1. Se incluyen los parámetros de la función de distribución calculados, los moles en la celda remanentes después de la expansión y remoción del gas así como los moles de la fracción pesada en el líquido y en el vapor en equilibrio.

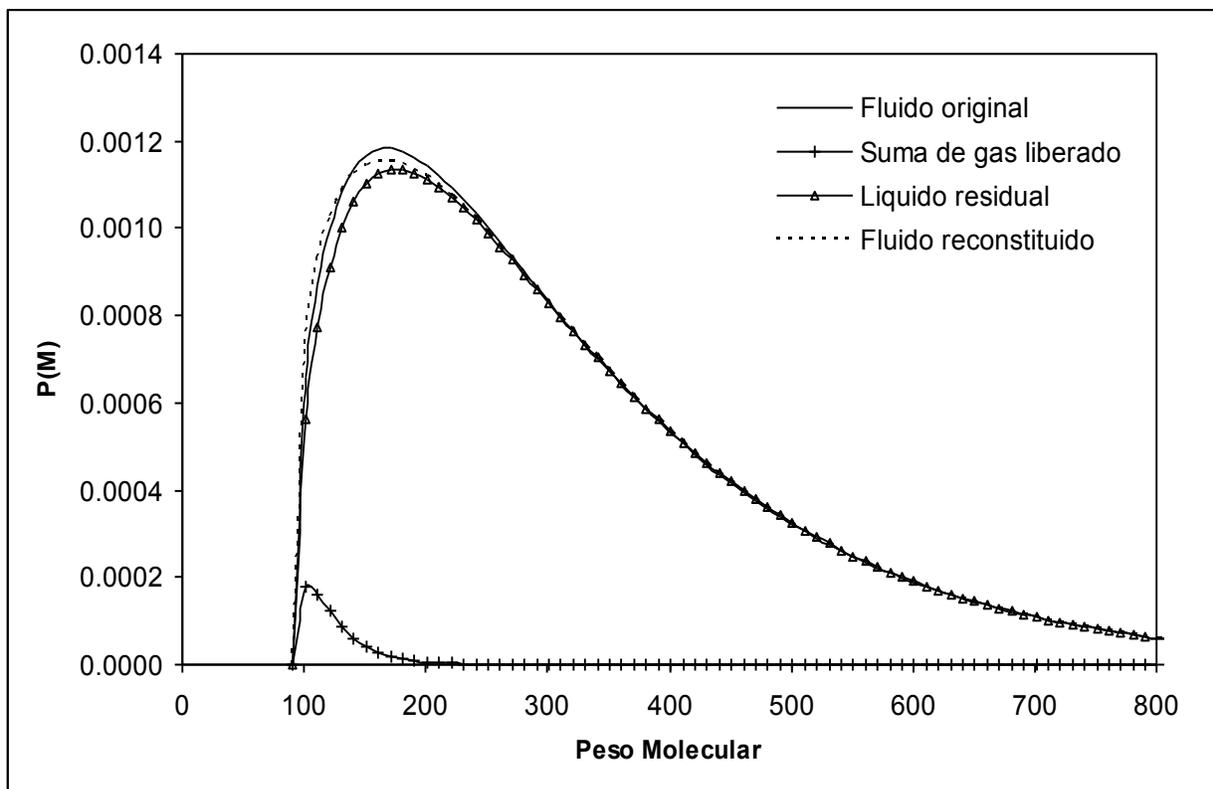


Figura 5.15.- Funciones de distribución de la fracción pesada del Crudo 1 para mostrar el error en el balance de materia causado por el método de los momentos.

Tabla 5.1.- Parámetros de las funciones de distribución de la fracción pesada del Crudo 1 durante las expansiones del experimento DLE.

$T = 389.26 \text{ K}$					moles $Z_{C7+}$	
P (bar)	$\alpha$	$\beta$ liq	$\beta$ vap	Moles celda	Liquido	Vapor
184.00	1.5000	155.5104	36.3827	1.0000	0.380600	0.000000
166.49	1.5016	155.4277	34.3340	0.9458	0.380326	0.000274
149.25	1.5031	155.3553	32.4119	0.8946	0.380097	0.000229
132.01	1.5043	155.2906	30.5851	0.8451	0.379901	0.000196
114.78	1.5054	155.2321	28.8558	0.7972	0.379732	0.000170
97.54	1.5064	155.1783	27.2249	0.7505	0.379582	0.000150
80.30	1.5074	155.1274	25.6919	0.7048	0.379445	0.000137
63.07	1.5083	155.0766	24.2537	0.6596	0.379313	0.000132
45.83	1.5093	155.0213	22.9028	0.6138	0.379173	0.000140
28.59	1.5107	154.9469	21.6201	0.5649	0.378990	0.000183
13.77	1.5131	154.8140	20.5251	0.5130	0.378672	0.000318
7.91	1.5151	154.7031	20.0730	0.4861	0.378409	0.000263
1.013	1.5600	152.2483	19.3402	0.4027	0.372729	0.005680



## CRUDO 2 – Efecto del parámetro $\alpha$ de la función de distribución.

CRUDO 2	Frac. Mol	M	Tc (K)	Pc (bar)	$\omega$	si
N2	0.01620	28.01	126.20	34.00	0.0373	-0.1927
CO2	0.03390	44.01	304.21	73.83	0.2236	-0.0817
H2S	0.04590	34.08	373.53	89.63	0.0942	-0.1288
C1	0.25933	16.04	190.56	45.99	0.0115	-0.1595
C2	0.03810	30.07	305.32	48.72	0.0995	-0.1134
C3	0.02840	44.10	369.83	42.48	0.1523	-0.0863
iC4	0.01080	58.12	407.80	36.40	0.1835	-0.0844
nC4	0.01130	58.12	425.12	37.96	0.2002	-0.0675
iC5	0.00380	72.15	460.40	33.80	0.2279	-0.0608
nC5	0.00490	72.15	469.70	33.70	0.2515	-0.0390
C6	0.00690	84.00	509.51	32.48	0.2796	-0.0114

Z <sub>C7+</sub>	0.5405
M <sub>C7+</sub>	545.72
$\rho_{C7+}$	0.9871

Cf	0.3145
----	--------

Temperatura del yacimiento  $T_r$  es: 369.25 K

Presión de saturación a  $T_r$  es: 90.46 bar

Parámetro  $\alpha$  de la función de distribución: 1.5, 3.0 y 5.0

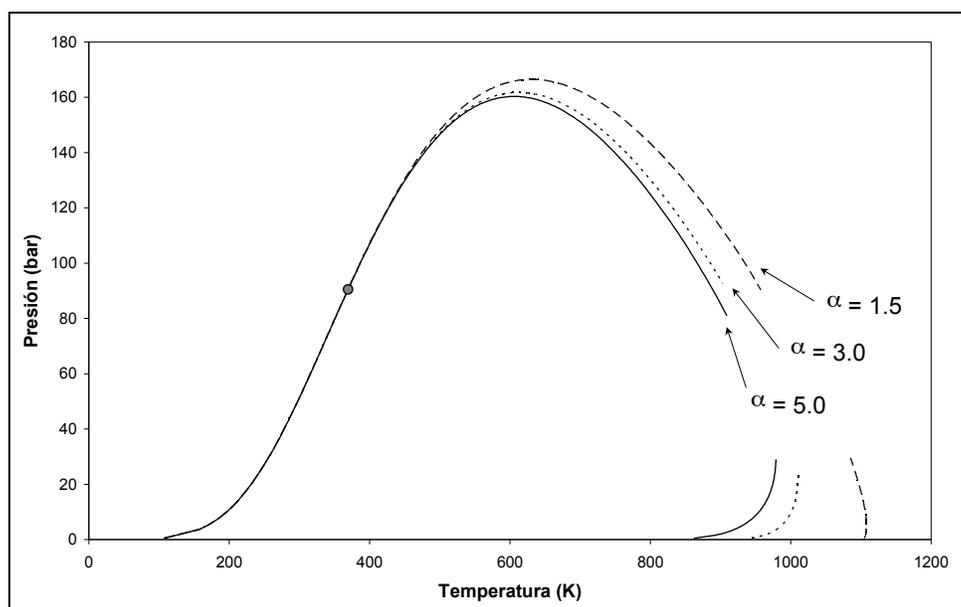


Figura 5.16.- Envoltente de fases P – T para el Crudo 2, calculada con el modelo propuesto y PR para distintos valores del parámetro  $\alpha$  de la función de distribución.

El punto corresponde a la presión de saturación experimental.

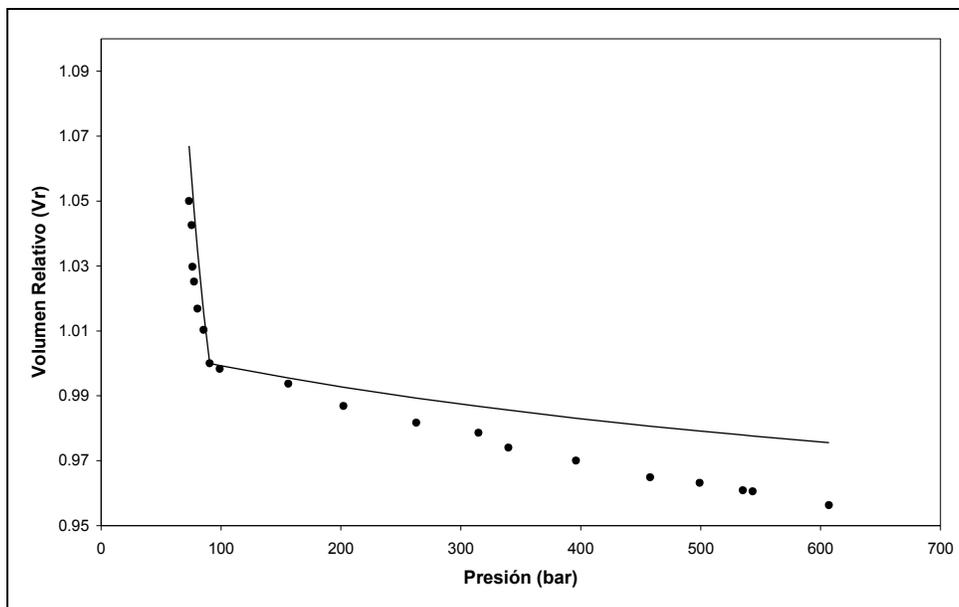


Figura 5.17.- Volumen Relativo vs Presión, Experimento CCE, Crudo 2.

Puntos – Datos experimentales.

Línea sólida – Modelo.

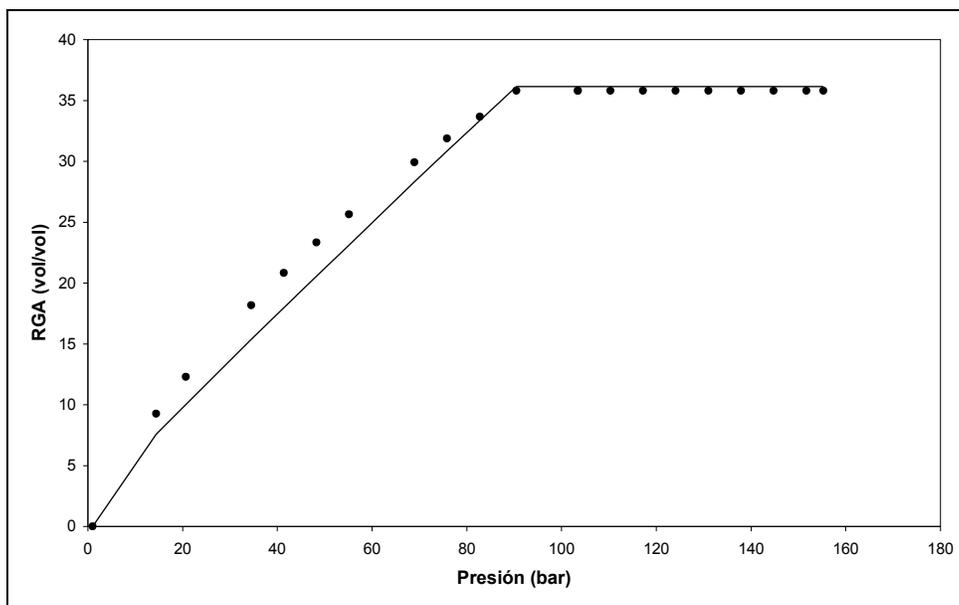


Figura 5.18.- RGA vs Presión, Experimento DLE, Crudo 2.

Puntos – Datos experimentales.

Línea sólida – Modelo.

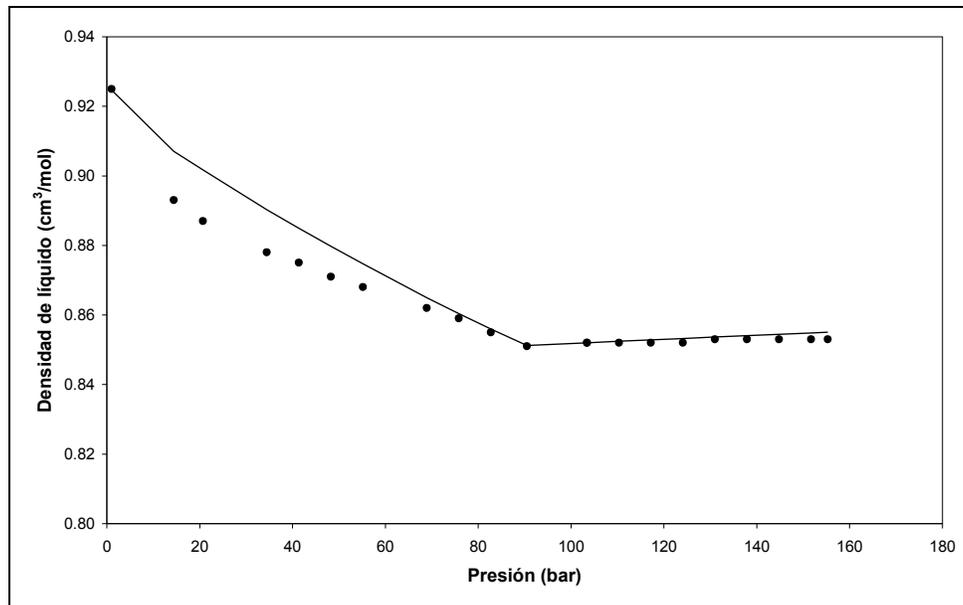


Figura 5.19.- Densidad de líquido vs Presión, Experimento DLE, Crudo 2.

Puntos – Datos experimentales.

Línea sólida – Modelo.

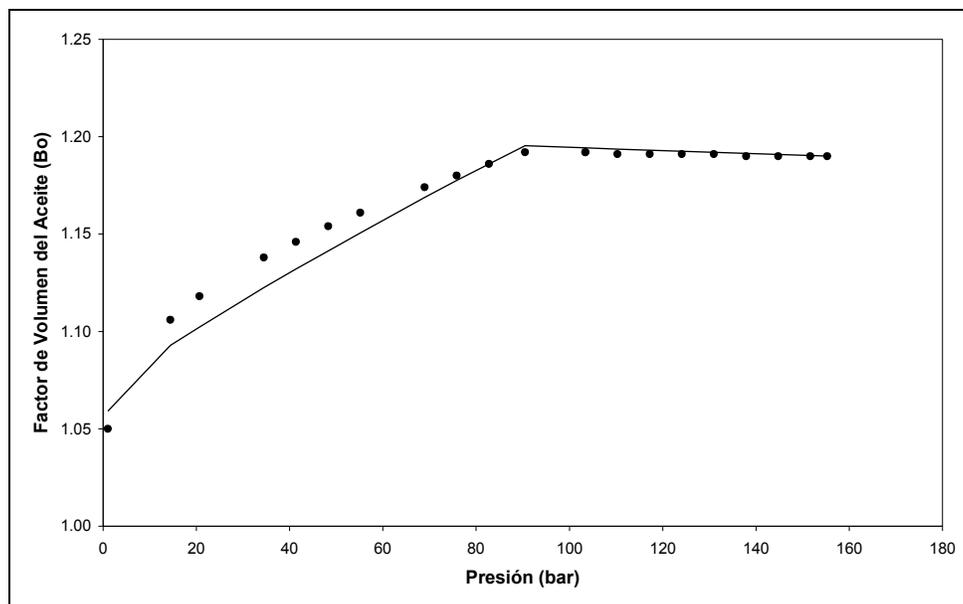


Figura 5.20.- Factor de volumen del aceite vs Presión, Experimento DLE, Crudo 2.

Puntos – Datos experimentales.

Línea sólida – Modelo.



Los parámetros de ajuste encontrados para el *Crudo 2* son:

- Parámetro de interacción binario  $CH_4$  – fracción pesada:

$$k_{CH_4-FP} = -0.172$$

- Parámetros de traslado de volumen:

$$k_v = 0.092, \quad k_{v0} = 0.131, \quad k_v^{lig} = 8.60$$

Los resultados obtenidos con el modelo propuesto y por ende los parámetros de ajuste, muestran poca dependencia del parámetro  $\alpha$  de la función de distribución gamma, especialmente en fluidos que se encuentran lejos del punto crítico de la mezcla, tal y como se puede observar en la envolvente de fases P – T, *figura 5.16*. Sin embargo, es presumible que este parámetro cobre importancia para fluidos del tipo aceite volátil o gas y condensado, que se encuentran en las vecindades del crítico.

### CRUDO 3

CRUDO 3	Frac. Mol	M	Tc (K)	Pc (bar)	$\omega$	si
N2	0.00320	28.01	126.20	34.00	0.0373	-0.1927
CO2	0.02400	44.01	304.21	73.83	0.2236	-0.0817
H2S	0.02010	34.08	373.53	89.63	0.0942	-0.1288
C1	0.25350	16.04	190.56	45.99	0.0115	-0.1595
C2	0.05810	30.07	305.32	48.72	0.0995	-0.1134
C3	0.04690	44.10	369.83	42.48	0.1523	-0.0863
iC4	0.00620	58.12	407.80	36.40	0.1835	-0.0844
nC4	0.02390	58.12	425.12	37.96	0.2002	-0.0675
iC5	0.00980	72.15	460.40	33.80	0.2279	-0.0608
nC5	0.01550	72.15	469.70	33.70	0.2515	-0.0390
C6	0.02400	84.00	509.51	32.48	0.2796	-0.0114

Z <sub>C7+</sub>	0.5148
M <sub>C7+</sub>	412.50
$\rho_{C7+}$	0.9832

<b>Cf</b>	<b>0.3262</b>
-----------	---------------

Temperatura del yacimiento  $T_r$  es: 389.15 K

Presión de saturación a  $T_r$  es: 128.50 bar

Parámetro  $\alpha$  de la función de distribución: 1.5

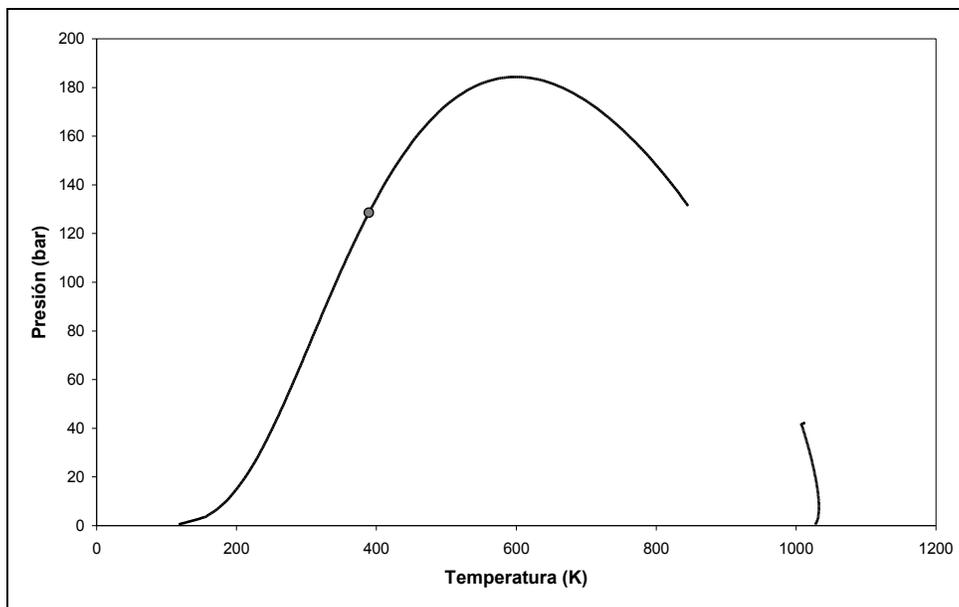


Figura 5.21.- Envoltente de fases P – T para el Crudo 3, calculada con el modelo propuesto y PR.

El punto corresponde a la presión de saturación experimental.

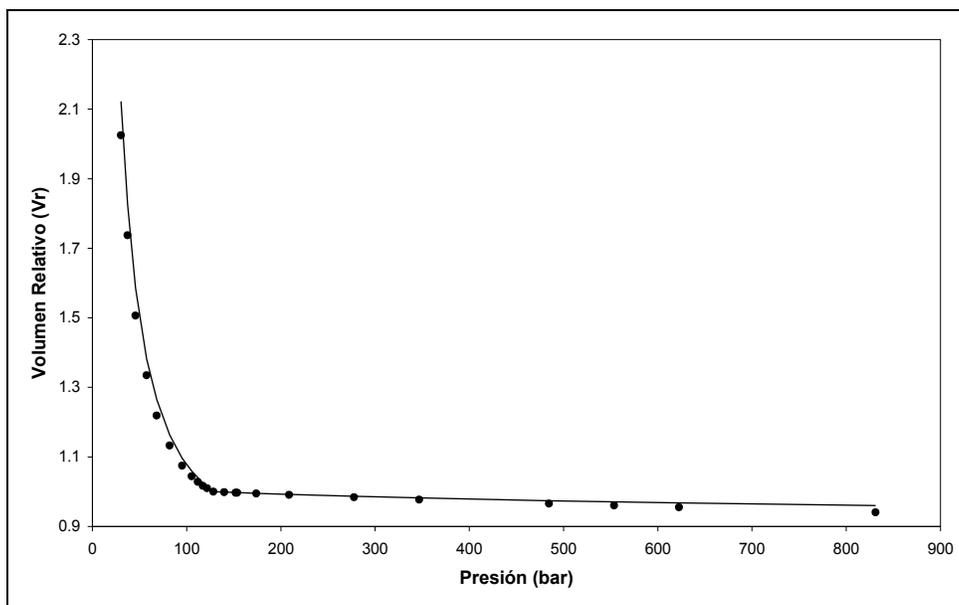


Figura 5.22.- Volumen Relativo vs Presión, Experimento CCE, Crudo 3.

Puntos – Datos experimentales.

Línea sólida – Modelo.

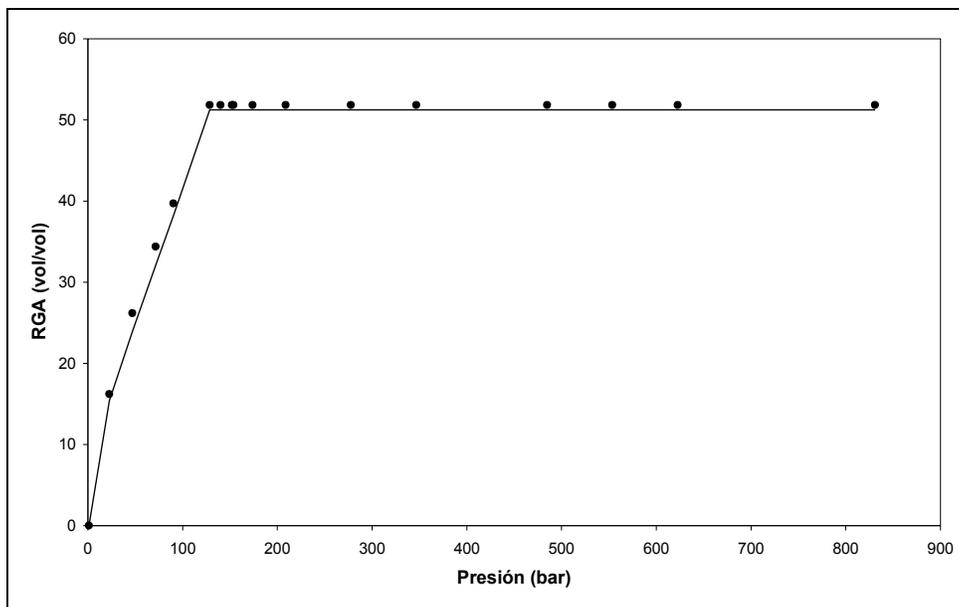


Figura 5.23.- RGA vs Presión, Experimento DLE, Crudo 3.

Puntos – Datos experimentales.

Línea sólida – Modelo.

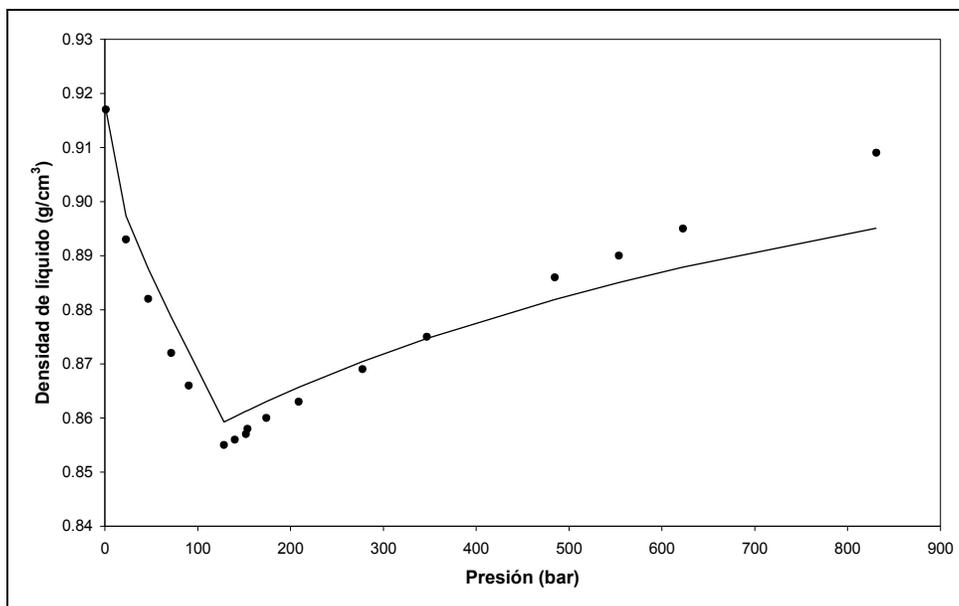


Figura 5.24.- Densidad de líquido vs Presión, Experimento DLE, Crudo 3.

Puntos – Datos experimentales.

Línea sólida – Modelo.

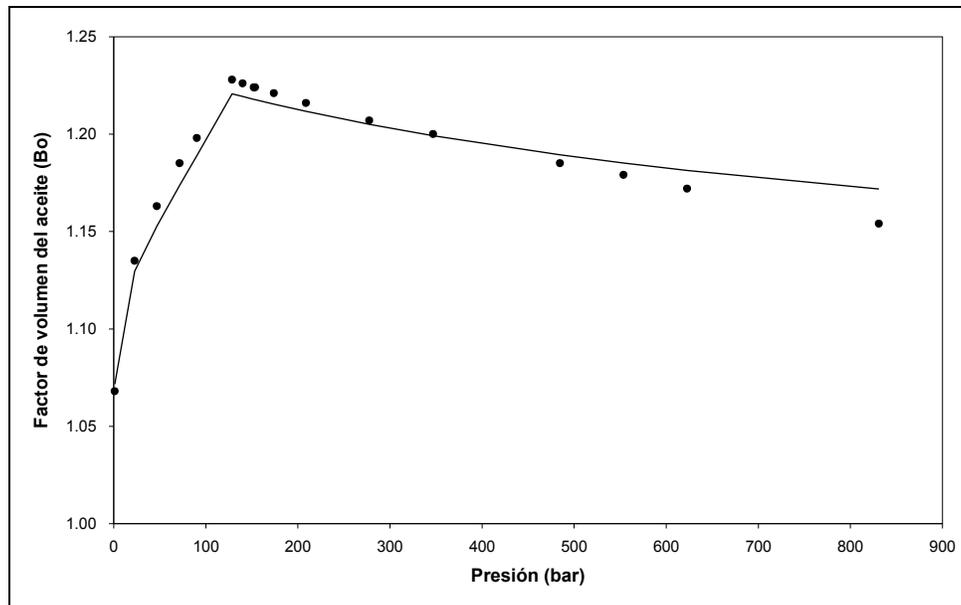


Figura 5.25.- Factor de volumen del aceite vs Presión, Experimento DLE, Crudo 3.

Puntos – Datos experimentales.

Línea sólida – Modelo.

Los parámetros de ajuste encontrados para el Crudo 3 son:

- Parámetro de interacción binario  $CH_4$  – fracción pesada:

$$k_{CH_4-FP} = -0.0386$$

- Parámetros de traslado de volumen:

$$k_v = 0.03616,$$

$$k_{v_0} = 0.080$$

$$k_v^{lig} = 1.00$$



## CRUDO 4

CRUDO 4	Frac. Mol	M	Tc (K)	Pc (bar)	$\omega$	si
N2	0.00708	28.01	126.20	34.00	0.0373	-0.1927
CO2	0.02519	44.01	304.21	73.83	0.2236	-0.0817
H2S	0.01234	34.08	373.53	89.63	0.0942	-0.1288
C1	0.26198	16.04	190.56	45.99	0.0115	-0.1595
C2	0.05672	30.07	305.32	48.72	0.0995	-0.1134
C3	0.04495	44.10	369.83	42.48	0.1523	-0.0863
iC4	0.00615	58.12	407.80	36.40	0.1835	-0.0844
nC4	0.02085	58.12	425.12	37.96	0.2002	-0.0675
iC5	0.00821	72.15	460.40	33.80	0.2279	-0.0608
nC5	0.01125	72.15	469.70	33.70	0.2515	-0.0390
C6	0.03062	85.86	509.51	32.48	0.2796	-0.0114

Z <sub>C7+</sub>	0.5147
M <sub>C7+</sub>	349.84
$\rho_{C7+}$	0.9847

Cf	0.3355
----	--------

Temperatura del yacimiento  $T_r$  es: 395.75 K

Presión de saturación a  $T_r$  es: 151.71 bar

Parámetro  $\alpha$  de la función de distribución: 1.5

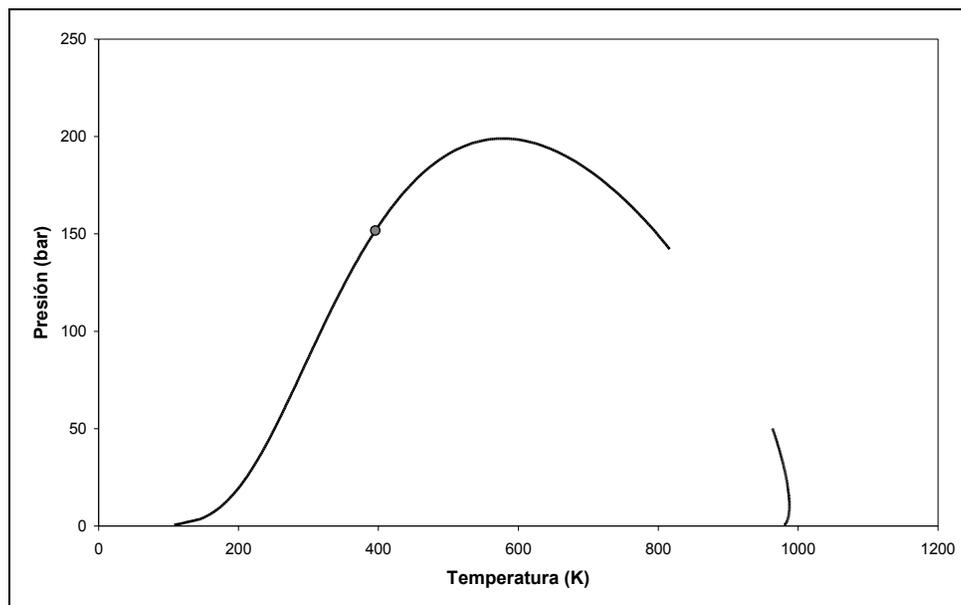


Figura 5.26.- Envoltura de fases P – T para el Crudo 4, calculada con el modelo propuesto y PR.

El punto corresponde a la presión de saturación experimental.

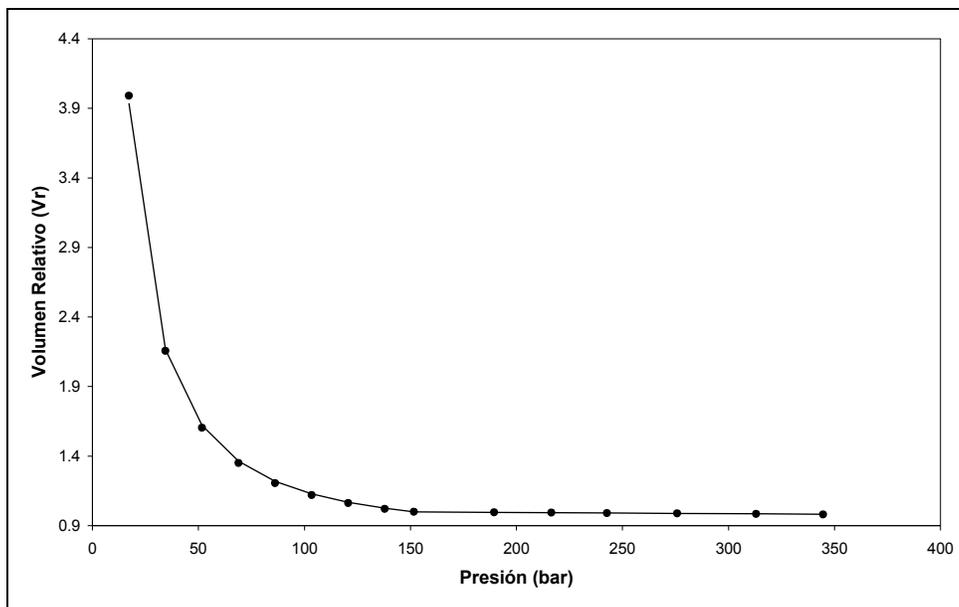


Figura 5.27.- Volumen Relativo vs Presión, Experimento CCE, Crudo 4.

Puntos – Datos experimentales.

Línea sólida – Modelo.

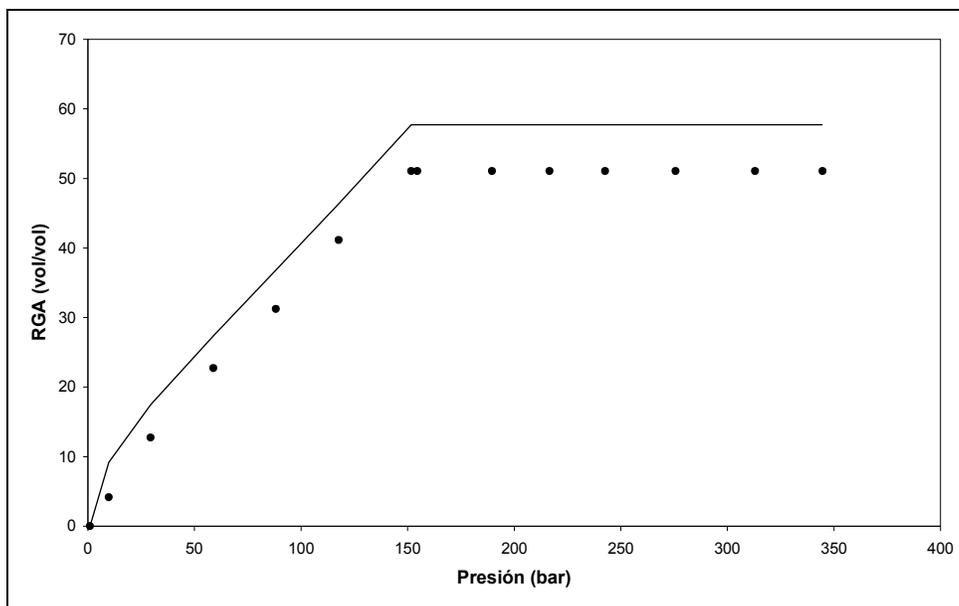


Figura 5.28.- RGA vs Presión, Experimento DLE, Crudo 4.

Puntos – Datos experimentales.

Línea sólida – Modelo.

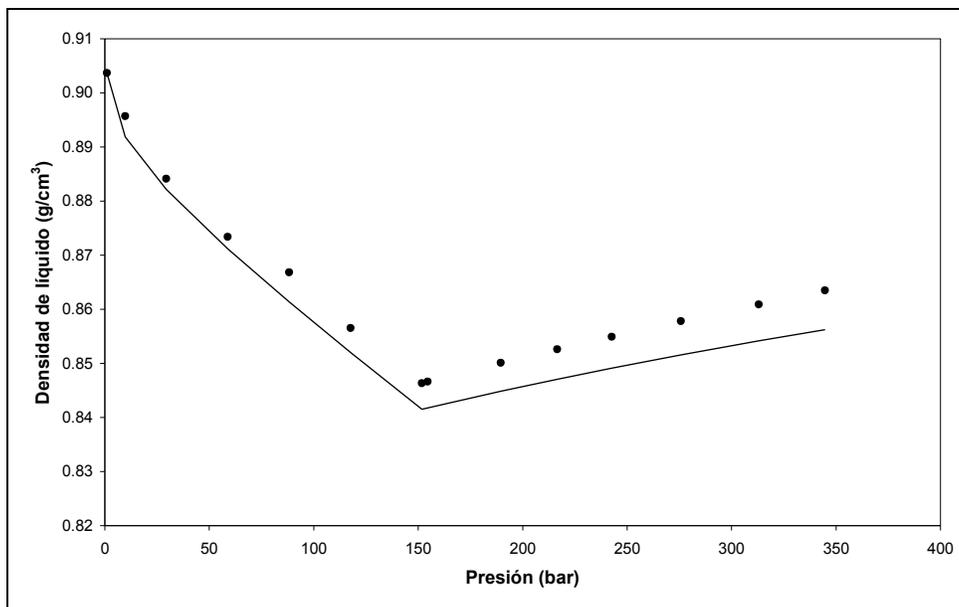


Figura 5.29.- Densidad de líquido vs Presión, Experimento DLE, Crudo 4.

Puntos – Datos experimentales.

Línea sólida – Modelo.

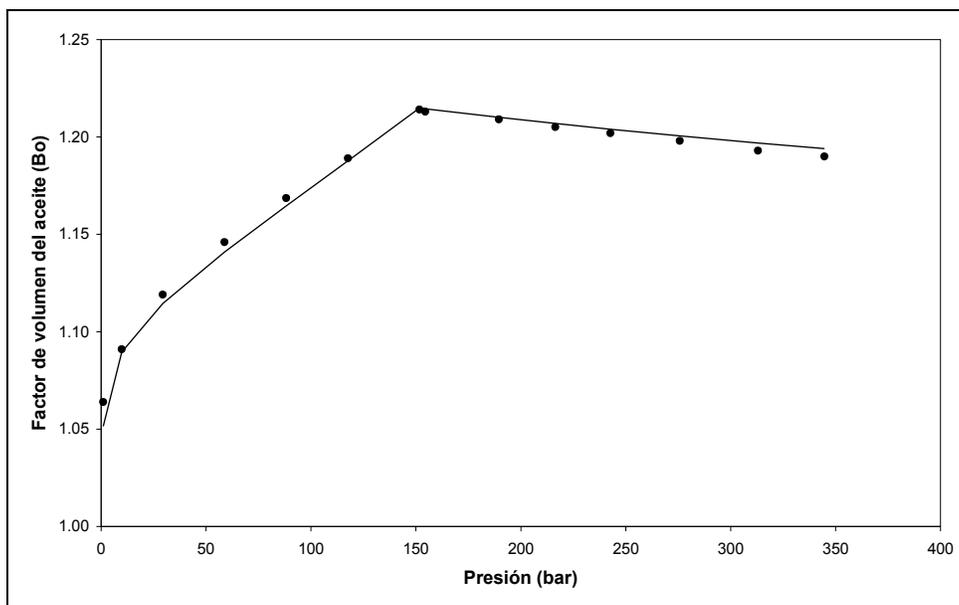


Figura 5.30.- Factor de volumen del aceite vs Presión, Experimento DLE, Crudo 4.

Puntos – Datos experimentales.

Línea sólida – Modelo.



Los parámetros de ajuste encontrados para el *Crudo 4* son:

- Parámetro de interacción binario  $CH_4$  – fracción pesada:

$$k_{CH_4-FP} = -0.034051$$

- Parámetros de traslado de volumen:

$$k_v = -0.008918,$$

$$k_{v_0} = 0.0101$$

$$k_v^{lig} = 1.00$$

## CRUDO 5

CRUDO 5	Frac. Mol	M	Tc (K)	Pc (bar)	$\omega$	si
N2	0.00550	28.01	126.20	34.00	0.0373	-0.1927
CO2	0.04460	44.01	304.21	73.83	0.2236	-0.0817
H2S	0.05970	34.08	373.53	89.63	0.0942	-0.1288
C1	0.30330	16.04	190.56	45.99	0.0115	-0.1595
C2	0.04060	30.07	305.32	48.72	0.0995	-0.1134
C3	0.02960	44.10	369.83	42.48	0.1523	-0.0863
iC4	0.00430	58.12	407.80	36.40	0.1835	-0.0844
nC4	0.01170	58.12	425.12	37.96	0.2002	-0.0675
iC5	0.00500	72.15	460.40	33.80	0.2279	-0.0608
nC5	0.00660	72.15	469.70	33.70	0.2515	-0.0390
C6	0.00890	84.00	509.51	32.48	0.2796	-0.0114

$Z_{C7+}$	0.4802
$M_{C7+}$	561.68
$\rho_{C7+}$	1.0161

<b>Cf</b>	<b>0.3261</b>
-----------	---------------

Temperatura del yacimiento  $T_r$  es: 376.05 K

Presión de saturación a  $T_r$  es: 149.34 bar

Parámetro  $\alpha$  de la función de distribución: 1.5

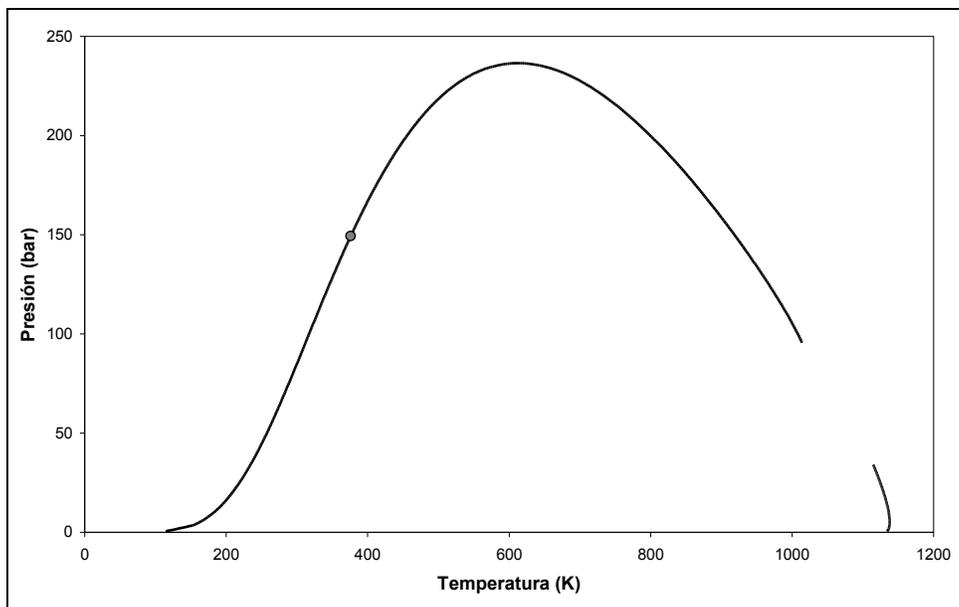


Figura 5.31.- Envoltente de fases P – T para el Crudo 5, calculada con el modelo propuesto y PR.

El punto corresponde a la presión de saturación experimental.

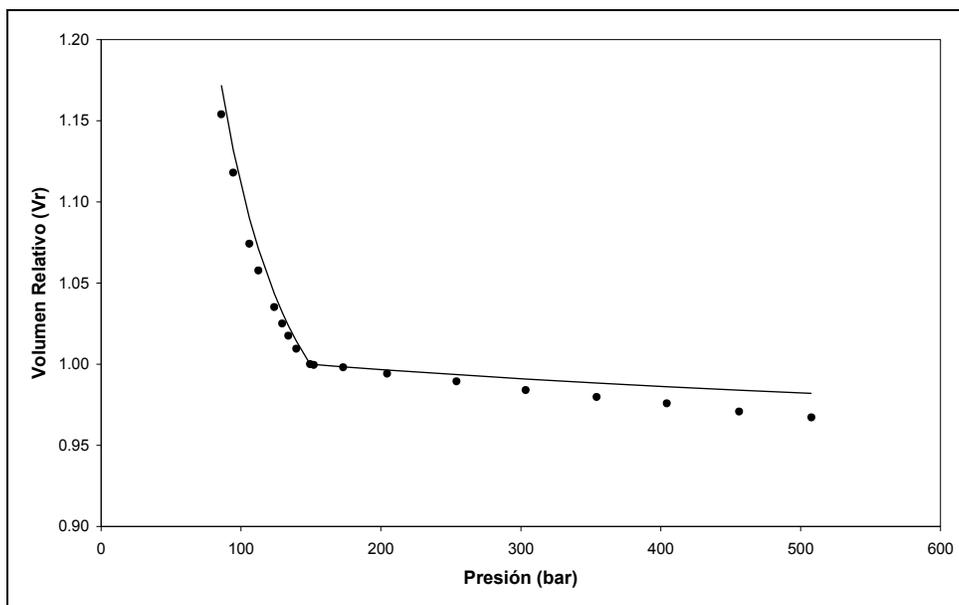


Figura 5.32.- Volumen Relativo vs Presión, Experimento CCE, Crudo 5.

Puntos – Datos experimentales.

Línea sólida – Modelo.

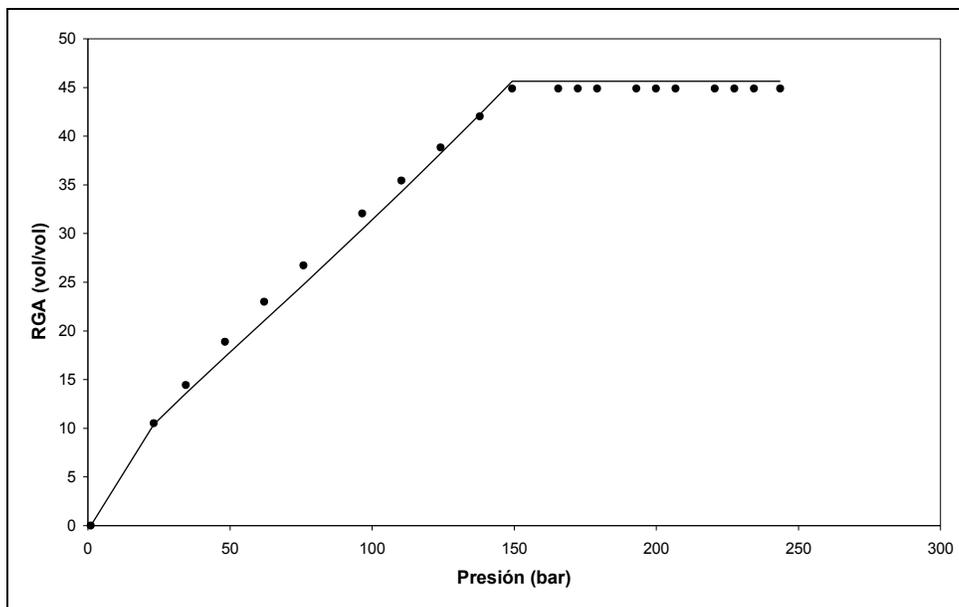


Figura 5.33.- RGA vs Presión, Experimento DLE, Crudo 5.

Puntos – Datos experimentales.

Línea sólida – Modelo.

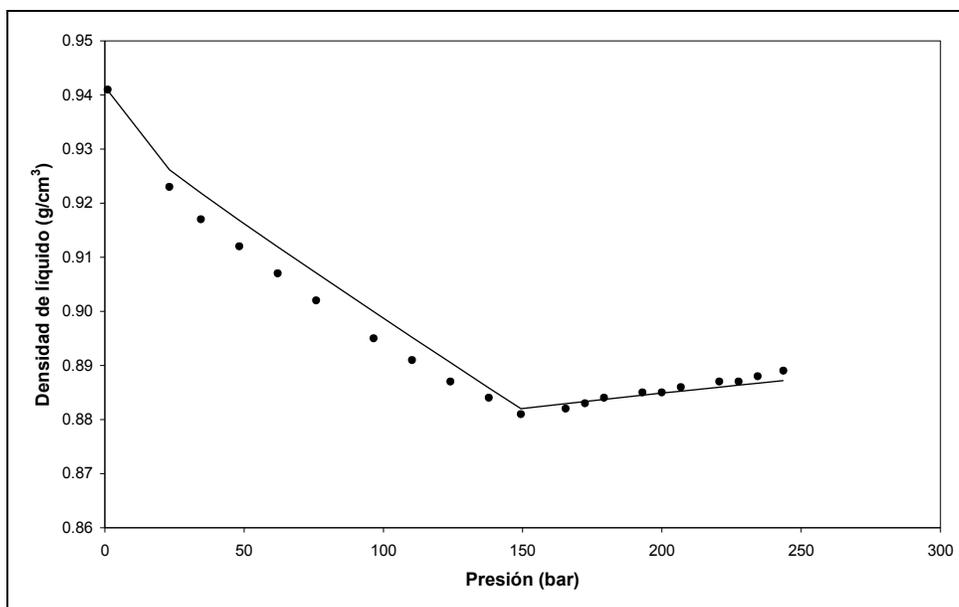


Figura 5.34.- Densidad de líquido vs Presión, Experimento DLE, Crudo 5.

Puntos – Datos experimentales.

Línea sólida – Modelo.

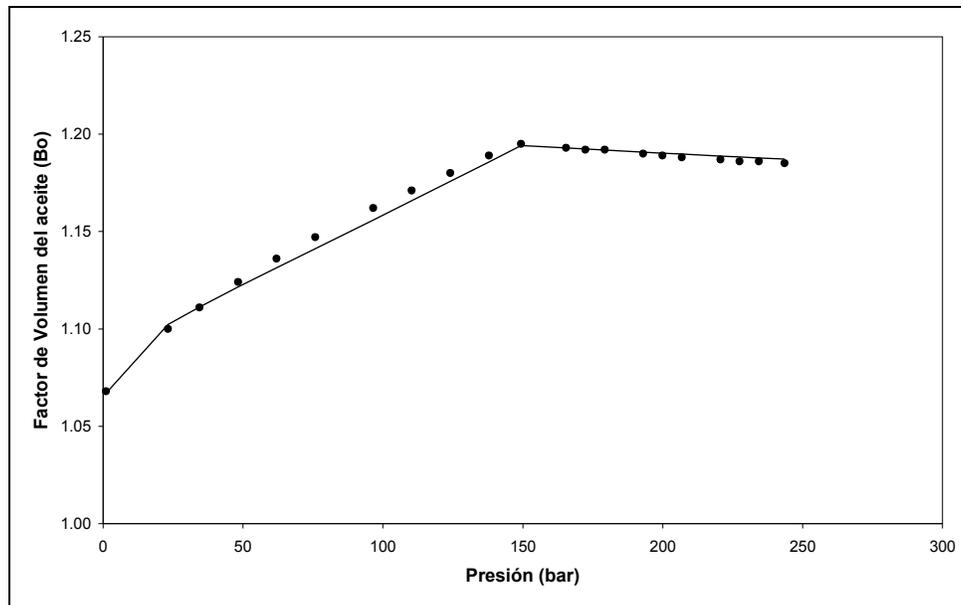


Figura 5.35.- Factor de volumen del aceite vs Presión, Experimento DLE, Crudo 5.

Puntos – Datos experimentales.

Línea sólida – Modelo.

Los parámetros de ajuste encontrados para el *Crudo 5* son:

- Parámetro de interacción binario  $CH_4$  – fracción pesada:

$$k_{CH_4-FP} = -0.0625$$

- Parámetros de traslado de volumen:

$$k_V = 0.0465$$

$$k_{V_0} = 0.095$$

$$k_V^{lig} = 3.10$$

Los resultados mostrados para el conjunto de crudos pesados mexicanos muestran consistencia y permiten una buena representación de los datos experimentales. La ventaja de este tipo de formulación es que los cálculos pueden ser realizados con una ecuación de estado, como Peng – Robinson, sin la necesidad de desdoblar la fracción pesada en pseudocomponentes. Sólo son necesarios el peso molecular promedio y la densidad relativa de la misma para llevar a cabo los cálculos. Sin embargo, este modelo tiene limitaciones ya que existen datos que resultan difíciles de representar, por ejemplo, el régimen con el que el gas disuelto es liberado del líquido y por consecuencia la variación de la densidad justo por debajo de la presión de saturación.



## CAPÍTULO 6

### MODELOS DE PR, PR-f Y PR-f-prop

En los capítulos anteriores se ha mostrado una manera alternativa de realizar cálculos de equilibrio para fluidos de yacimiento con una ecuación de estado cúbica mediante la formulación semi-continua. Esta formulación requiere de una función de distribución para representar la fracción pesada del fluido de yacimiento así como correlaciones que permitan calcular los parámetros  $a$  y  $b$  de esta fracción, además de cumplir con algunas premisas para asegurar que el sistema de ecuaciones generado tiene solución única, como es el caso del problema Flash a T y P estudiado en el capítulo 4. En el capítulo 5 se muestran algunos resultados en la representación de los experimentos PVT de un conjunto de crudos mexicanos de características aromáticas y relativamente pesados con la formulación semi-continua. Estos resultados concuerdan razonablemente con los datos experimentales, además de que esta formulación presenta la ventaja de que la caracterización de la fracción pesada ya no es necesaria y de que se pueden realizar los cálculos de equilibrio con relativamente pocos “componentes” y todavía obtener resultados similares a que si se utilizaran un gran número de componentes para representar el fluido de yacimiento. Sin embargo, ha sido necesaria la utilización de un método de traslado de volumen, en este caso basado en el trabajo de Peneloux<sup>30</sup> y Quiñones-Cisneros<sup>42</sup> para corregir la densidad, en particular la densidad del líquido.

La aplicación de ecuaciones de estado cúbicas, ya sea para componentes puros, para mezclas de compuestos conocidos o para mezclas continuas o semi-continuas, siempre presentan el mismo problema de la pobre representación de la densidad del líquido. Esta última propiedad es de importancia fundamental, cuando menos en la representación de sistemas Aceite – Gas relacionados a fluidos de yacimiento, donde propiedades como la Relación Gas – Aceite y el Factor de Volumen del Aceite son propiedades completamente volumétricas. Entonces una correcta correlación, estimación y sobre todo predicción de la densidad es necesaria y la vuelven objeto de interés para su estudio.

Para analizar este problema, se tomará la premisa de que para representar correctamente una mezcla de compuestos, siempre es necesario primero representar correctamente a los compuestos



puros. Entonces en este capítulo se estudiará la densidad, en particular la densidad de líquido saturado de compuestos mediante una revisión de las metodologías actuales y con una propuesta para mejorar la estimación de esta propiedad.

En trabajos recientes, Ting y col<sup>43</sup>, Voutsas y col<sup>44</sup> and Alfradique y col<sup>45</sup>, las ecuaciones de estado cúbicas, en particular Peng-Robinson<sup>26</sup> (PR) y varias de sus modificaciones han sido comparadas con SAFT, una ecuación de estado basada en conceptos de mecánica estadística. En estos trabajos se ha reconocido que una desventaja de las ecuaciones de estado cúbicas es su pobre capacidad para predecir correctamente la densidad de líquido de sustancias puras y mezclas. Debido a esto, muchos esfuerzos se han hecho para mejorar la predicción de densidad de líquido saturado, por ejemplo con la inclusión de un tercer parámetro, Schmidt y Wenzel<sup>46</sup>, Fuller<sup>47</sup>, Harmens y Knapp<sup>48</sup>, Patel and Teja<sup>49</sup>, Usdin y McAuliffe<sup>50</sup>, Valderrama y Cisternas<sup>51</sup>, o con traslado de volumen, Peneloux y Rauzy<sup>30</sup>, Jhaveri y Youngren<sup>29</sup> y Frey y col<sup>52</sup>. Otros esfuerzos proponen parámetros dependientes de temperatura como Zudkevitch y Joffe<sup>53</sup>, quienes obtienen funciones de temperatura al ajustar simultáneamente datos de presión de vapor y densidad de líquido saturado.

Ting y col<sup>43</sup> presentan el primer trabajo significativo; en su trabajo discuten los límites del uso de ecuaciones de estado cúbicas en mezclas asimétricas de n-alcános e introducen la ecuación de “*PR-reg*” como una aproximación alternativa a la ecuación de *PR*. En su aproximación, los parámetros de componente puro se ajustaron a datos de presión de vapor y densidad de líquido como se hace normalmente con la ecuación de *SAFT*. Ellos encontraron que *PR* es una ecuación sorprendentemente precisa para ajustar mezclas asimétricas de alcános, pero sólo si los parámetros de componente puro se ajustan contra presión de vapor y densidad de líquido, esto es, cuando se utiliza *PR-reg*. Además, los parámetros obtenidos con este método son bien comportados, sugiriendo que uno podría estimar éstos parámetros para mezclas asimétricas para las cuales no existen datos disponibles. Sin embargo, también concluyen que *PR-reg* no es una ecuación predictiva debido a que hay una variación significativa de los parámetros de mezclado con temperatura. Voutsas y col.<sup>44</sup> exponen una discusión análoga en su trabajo, donde ellos evalúan el desempeño de la ecuación de *PR*, presentada en dos versiones, denominadas modelos “simples” y tres versiones de ecuaciones derivadas de consideraciones de mecánica estadística o modelos



“complejos”. Una versión de *PR* hace uso de parámetros de componente puro obtenidos de la misma manera que la ecuación de *PR-reg* y es denominada como *PR-fitted (PR-f)*. Ellos usaron estas cinco ecuaciones para correlacionar y describir mezclas de metano y etano con alcanos de alto peso molecular (hasta C36) y concluyen que, para este tipo de sistemas, los modelos complejos no proveen alguna ventaja significativa sobre los modelos simples y enfatizan los buenos resultados obtenidos con *PR-f*, especialmente para mezclas multicomponentes, aún con parámetros de interacción binarios de cero. Ellos indican también que su ecuación podría volverse una herramienta importante en el modelado de equilibrio de fases en yacimientos petroleros. Alfradique y col <sup>45</sup> también comparan cinco ecuaciones de estado, dos cúbicas y tres de la familia de *SAFT*. Uno de los modelos cúbicos es precisamente la ecuación de *PR-f*. Ellos calculan puntos críticos de mezclas que contienen dos o más componentes (alcanos de C1 a C9 y nitrógeno) y comparan los resultados contra datos experimentales. En su estudio utilizan parámetros de interacción de todas las ecuaciones iguales a cero para comparar cómo los modelos estudiados predicen el comportamiento crítico a partir de información de componente puro. Ellos concluyen que *PR* y *PR-f*, cuando se comparan contra datos experimentales, muestran el mejor comportamiento y que la estrategia de ajuste de componente puro mejora la capacidad de *PR* en modelar el comportamiento crítico de estas mezclas. Se hace esta recomendación a pesar del hecho que *PR-f* falla en reproducir el punto crítico del componente puro como consecuencia del procedimiento de ajuste de parámetros.

A partir de estos trabajos en las capacidades de *PR-f* se pueden obtener los siguientes puntos:

- El ajuste de los parámetros con datos de presión de vapor y densidad de líquido saturado provee mejores resultados en la predicción de propiedades de componente puro, mejorando significativamente el cálculo de densidad de líquido sin detrimento de los resultados de presión de vapor, pero la ecuación ya no puede reproducir el punto crítico del componente puro.
- Los estudios comparativos se han realizado sólo con mezclas de alcanos.
- No se han tomado en cuenta los efectos de reglas de mezclado.
- No hay evidencia en relación a la utilidad de los modelos para predecir mezclas de componentes polares.



En este contexto, en este capítulo se propone un nuevo procedimiento para ajustar los parámetros de componente puro para la ecuación de *PR-f* para mejorar el ajuste de la densidad de líquido saturado. Adicionalmente, se presenta una reformulación de la ecuación de *PR-f*. En la sección siguiente, se describen las ecuaciones de *PR* y *PR-f*. Después, se discute la capacidad de estas ecuaciones junto con las dos modificaciones propuestas para describir la presión de vapor y densidad de líquido saturado y comparar los resultados con 72 sustancias puras, incluyendo compuestos altamente polares.

Dos conjuntos de datos se utilizaron en el ajuste de parámetros: *i*) datos experimentales y *ii*) datos obtenidos de correlaciones estimadas. Esta información se obtuvo de la base de datos *DIPPR*<sup>54</sup>. La estimación de datos se usó para alcanos más grandes que C20 y alcoholes porque los datos experimentales estaban limitados a intervalos pequeños de temperatura o no estaban disponibles.

## 6.1.- Ecuaciones de estado utilizadas en este estudio.

### 6.1.1.- Ecuación de estado de *Peng–Robinson (PR)*

La ecuación de estado de *Peng–Robinson*<sup>26</sup> para fluidos puros se puede escribir como:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (6.1)$$

donde *P* es presión, *T* temperatura, *v* volumen molar y *R* la constante de los gases.

El parámetro repulsivo independiente de la temperatura *b* es:

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (6.2)$$

donde *T<sub>c</sub>* y *P<sub>c</sub>* son la temperatura y presión crítica, respectivamente.



El parámetro atractivo dependiente de la temperatura  $a(T)$  es dado por la expresión siguiente:

$$a(T) = a_c \left[ 1 + m \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (6.3)$$

donde

$$a_c = 0.457235 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (6.4)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (6.5)$$

*Stryjek y Vera*<sup>55</sup> correlacionaron también  $m$  con el factor acéntrico  $\omega$  con el mismo método utilizado por *Peng y Robinson*:

$$m = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (6.6)$$

En este trabajo se hará uso de la ecuación (6.6) para calcular el parámetro  $m$ .

### 6.1.2.- Ecuación de estado de *Peng – Robinson – fitted (PR-f)*

La ecuación de *PR-f*<sup>43, 44</sup> es la ecuación de *PR* donde las propiedades críticas y el factor acéntrico de componente puro se tratan como parámetros de ajuste, denotados por  $T_c'$ ,  $P_c'$  y  $\omega'$ . Estos parámetros se obtienen al ajustar simultáneamente datos de presión de vapor y densidad de líquido saturado para una sustancia pura. Con esta aproximación,  $T_c'$  y  $P_c'$  ya no corresponden al punto crítico experimental. *Ting y col.*<sup>43</sup> ajustaron  $T_c'$ ,  $P_c'$  y  $m'$  (en lugar de  $\omega'$ ) al minimizar la siguiente función objetivo:

$$\min f(T_c', P_c', m') = \sum_i^{ndp} \left( \frac{\rho(i)_{calc}^{liq} - \rho(i)_{exp}^{liq}}{\rho(i)_{exp}^{liq}} \right)^2 + \sum_i^{ndp} \left( \frac{P(i)_{calc}^{sat} - P(i)_{exp}^{sat}}{P(i)_{exp}^{sat}} \right)^2 \quad (6.7)$$



## 6.2.- Modificación a la ecuación de estado de Peng – Robinson – fitted (PR-f-mod)

En esta sección, se modifica la estrategia propuesta por Ting y col<sup>43</sup> para obtener los parámetros de componente puro para la ecuación de PR-f. La principal diferencia reside en que los parámetros ajustados son dependientes de la temperatura para mejorar la predicción de líquido saturado, en particular para compuestos polares. Para obtener un mejor ajuste de la densidad de líquido, el ajuste global de los parámetros de componente puro de la ecuación de estado contra todos los datos disponibles de presión de vapor y densidad de líquido saturado no se realiza en un solo paso.

En su lugar, el procedimiento de ajuste sigue tres pasos:

- i) ajuste por subconjuntos
- ii) correlación de los parámetros ajustados
- iii) ajuste de la  $T_c'$  dependiente de la temperatura.

En el primer paso, se divide el conjunto de datos de densidad de líquido saturado en un número determinado de subconjuntos (5 o 6) conteniendo cuando menos tres puntos experimentales cada uno de ellos. Entonces, cada subconjunto cubre una sección del intervalo de temperaturas donde los datos están disponibles. En cada subconjunto, se realiza el ajuste de los parámetros de componente puro ( $T_c'$ ,  $P_c'$ ,  $\omega'$ ). El ajuste usa los datos de densidad de líquido contenido en cada subconjunto y todos los datos de presión de vapor. El proceso de ajuste emplea el algoritmo de *Levenberg – Marquardt* implementado en la biblioteca de programas *IMSL* de *Fortran*<sup>56</sup> para minimizar la siguiente función objetivo:

$$\min f(T_c', P_c', \omega') = \sum_i^{ndp} \frac{|\rho(i)_{calc}^{liq} - \rho(i)_{exp}^{liq}|}{\rho(i)_{exp}^{liq}} + \sum_i^{ndp} \frac{|P(i)_{calc}^{sat} - P(i)_{exp}^{sat}|}{P(i)_{exp}^{sat}} \quad (6.8)$$

El resultado es una serie de parámetros ajustados ( $T_c'$ ,  $P_c'$ ,  $\omega'$ ) “locales” correspondientes a cada subconjunto. Para explicar este procedimiento, las *figuras 6.1* y *6.2* muestran la densidad de líquido saturado de metano y n-octano, respectivamente, dividida en seis subconjuntos. También, hay dos líneas calculadas con *PR-f*, una con parámetros ajustados a todos los datos disponibles y otra con parámetros ajustados a cada subconjunto de densidad de líquido. Las *tablas 6.1* y *6.2* muestran los parámetros utilizados para calcular ambas líneas.

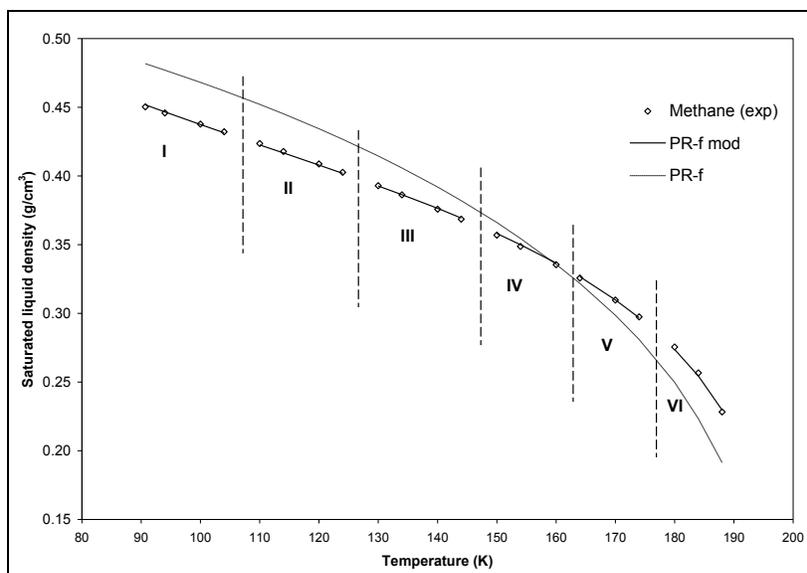


Figura 6.1.– Densidad de líquido saturado para metano como función de la temperatura indicando la subdivisión en seis subconjuntos. Símbolos: Datos experimentales.

Línea sólida (—) calculada con *PR-f* usando los parámetros dados en la tabla 6.1.

Línea tenue (---) calculada con los parámetros globales de *PR-f* dados en la tabla 6.1.

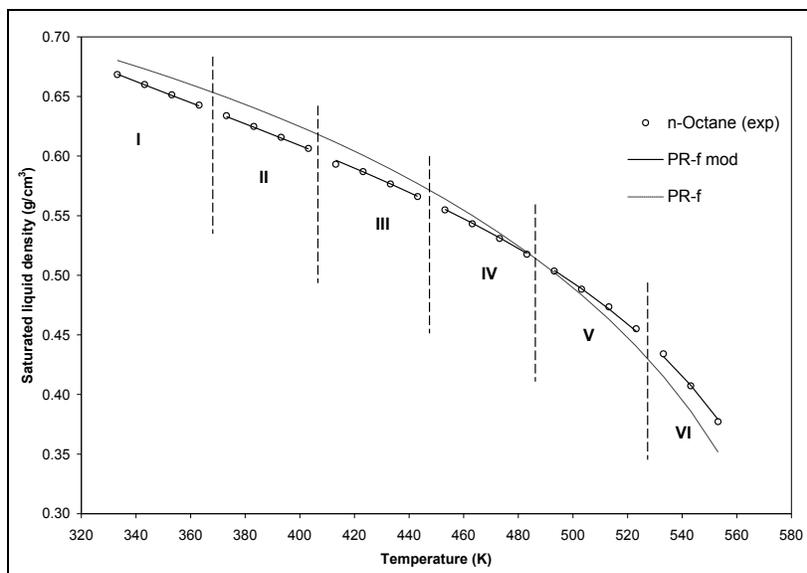


Figura 6.2 – Densidad de líquido saturado para n-octano como función de la temperatura indicando la subdivisión en seis subconjuntos. Símbolos: Datos experimentales.

Línea sólida (—) calculada con *PR-f* usando los parámetros dados en la tabla 6.2.

Línea tenue (---) calculada con los parámetros globales de *PR-f* dados en la tabla 6.2.



Tabla 6.1.- Parámetros de *PR-f* para metano de cada subconjunto descrito en la figura 6.1.

El último renglón corresponde al ajuste global.

Subset	Tc' [K]	Pc' [bar]	$\omega'$
I	186.25	39.93	0.0283
II	186.57	40.32	0.0267
III	187.41	41.35	0.0227
IV	188.58	42.91	0.0176
V	190.08	44.95	0.0112
VI	191.86	47.47	0.0037
<i>PR-f</i>	189.62	43.48	0.0082

Tabla 6.2.- Parámetros de *PR-f* para n-octano de cada subconjunto descrito en la figura 6.2.

El último renglón corresponde al ajuste global.

Subset	Tc' [K]	Pc' [bar]	$\omega'$
I	570.71	25.55	0.3958
II	570.42	25.45	0.3966
III	570.62	25.52	0.3960
IV	571.81	25.92	0.3928
V	573.89	26.62	0.3871
VI	575.96	27.34	0.3816
<i>PR-f</i>	573.62	26.20	0.3839

El método de ajustes “locales” mueve la línea calculada con *PR-f* hacia los datos experimentales de densidad de líquido saturado, mostrando una mejoría con respecto al método de ajuste global. Sin embargo, la línea calculada con el método propuesto está constituida por segmentos de línea que representan cada ajuste, esto es, cada subconjunto, que cubre un intervalo de temperatura tiene sus propios parámetros ajustados. Esto lleva a postular a los parámetros de componente puro ( $Tc'$ ,  $Pc'$ ,  $\omega'$ ) como funciones de temperatura, una diferencia significativa a lo que Ting y col<sup>43</sup> presentaron en su trabajo, donde los parámetros de componente puro son constantes. Sin embargo, es interesante notar que los parámetros ajustados con este método no son independientes uno del otro, si no que están altamente correlacionados. La *figura 3* muestra la dependencia de los parámetros ( $Tc'$ ,  $Pc'$ ,  $\omega'$ ) obtenidos con el método propuesto para etano, n-butano y 1-propanol normalizados respecto a el valor verdadero ( $Tc$ ,  $Pc$ ,  $\omega$ ). El comportamiento lineal encontrado para estas sustancias también fue encontrado para las otras 69 sustancias estudiadas en este trabajo. La *tabla 6.3* muestra las sustancias estudiadas junto con el intervalo de temperatura y el número de datos de presión de vapor y densidad de líquido saturado utilizados en el ajuste.

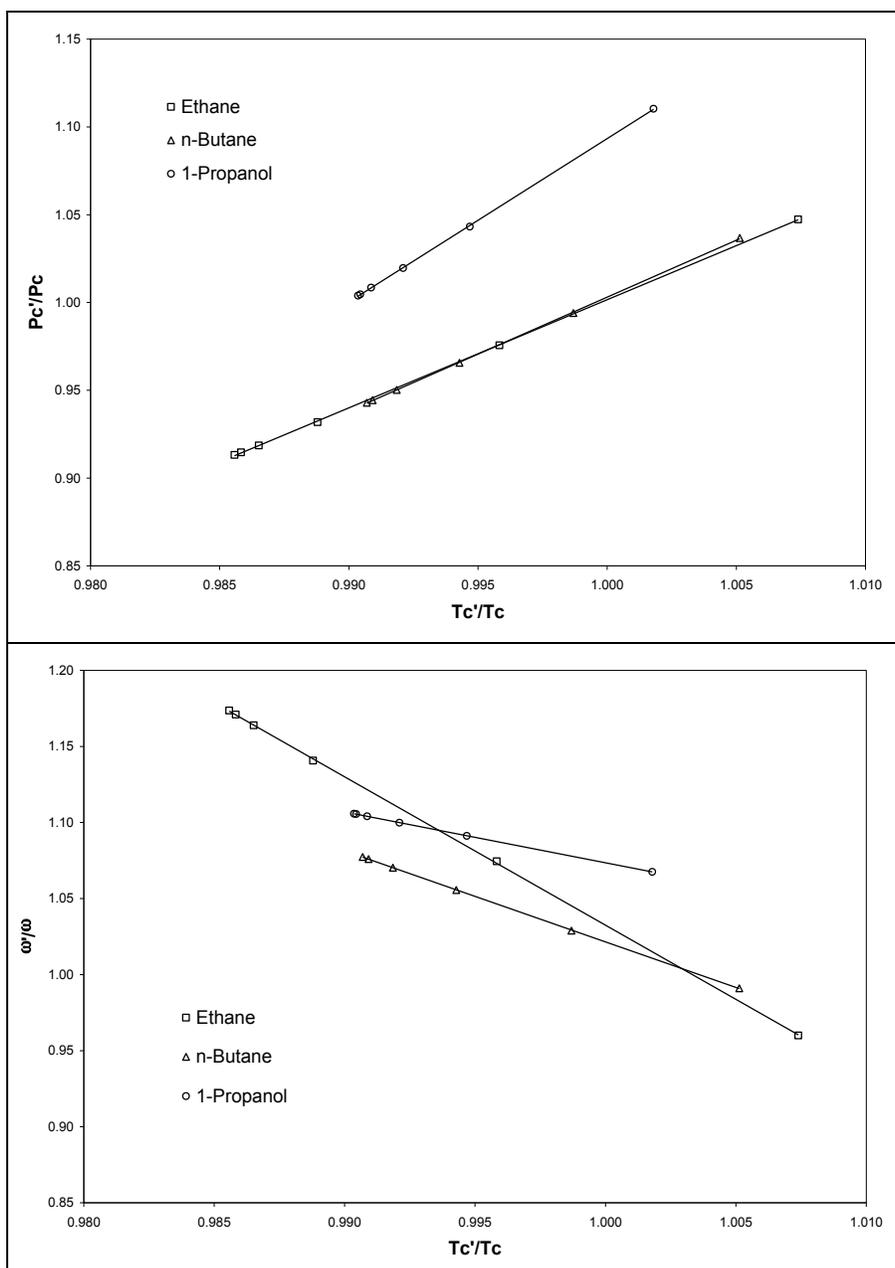


Figura 6.3. – Parámetros  $P_c'/P_c$  y  $\omega'/\omega$  como función de  $T_c'/T_c$ , obtenidos de ajustar los subconjuntos de datos, para sustancias seleccionadas. Símbolos: Parámetros ajustados.

Las líneas sólidas son líneas rectas a través de los parámetros ajustados.



En el segundo paso los parámetros ajustados ( $T_c'$ ,  $P_c'$ ,  $\omega'$ ) en cada subconjunto se correlacionan como sigue:

$$P_c' = \eta_p + \mu_p T_c' \quad (6.9)$$

$$\omega' = \eta_w + \mu_w T_c' \quad (6.10)$$

donde  $\mu_p$ ,  $\mu_w$ ,  $\eta_p$ ,  $\eta_w$ , son parámetros de ajuste lineal. Las ecuaciones (6.9) y (6.10) indican que sólo uno de los parámetros ajustados es independiente y que los otros dos están correlacionados a él.

En el tercer paso, se busca la dependencia con la temperatura de los parámetros ajustados ( $T_c'$ ,  $P_c'$ ,  $\omega'$ ). Debido a que mediante las ecuaciones (6.9) y (6.10)  $P_c'$  y  $\omega'$  son funciones de  $T_c'$ , sólo es necesaria la temperatura de  $T_c'$ . Para todas las sustancias estudiadas se empleó la relación siguiente:

$$T_c'(T) = j_1 + j_2 T + j_3 T^2 \quad (6.11)$$

donde  $T$  es temperatura y  $j_1$ ,  $j_2$  y  $j_3$  son parámetros de ajuste. Estos nuevos parámetros se ajustan a todos los datos de presión de vapor y densidad de líquido saturado al minimizar la función objetivo siguiente:

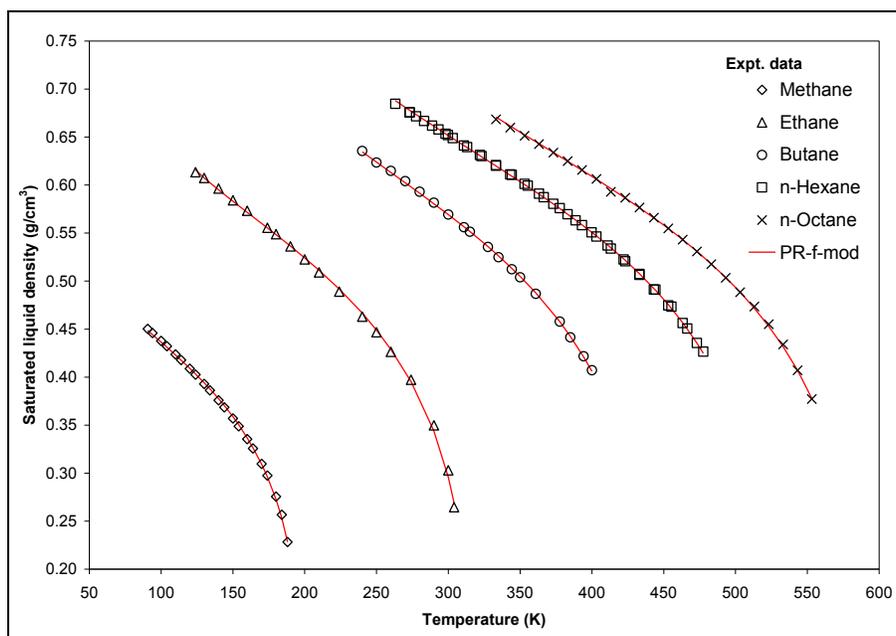
$$\min f(j_1, j_2, j_3) = \sum_i^{ndp} \frac{|\rho(i)_{calc}^{liq} - \rho(i)_{exp}^{liq}|}{\rho(i)_{exp}^{liq}} + \sum_i^{ndp} \frac{|P(i)_{calc}^{sat} - P(i)_{exp}^{sat}|}{P(i)_{exp}^{sat}} \quad (6.12)$$

La ecuación (6.11) permite calcular una línea de densidad de líquido saturado continua, una vez que se determinan los parámetros  $j_1$ ,  $j_2$  y  $j_3$ .

En resumen, la ecuación de  $PR-f$  junto con las ecuaciones (6.9) a (6.11) es lo que se denomina como  $PR-f-mod$ . La presente modificación tiene siete parámetros de ajuste, cuatro de las ecuaciones (6.9) y (6.10) y tres de la ecuación (6.11). En la *tabla 6.4* se reportan los parámetros obtenidos para todas las sustancias estudiadas. Por motivos de comparación también se incluyen



las constantes críticas usadas para  $PR$  y los parámetros para  $PR-f$  ajustados a los datos experimentales de la *tabla 6.3*. La *figura 6.4* muestra los datos experimentales y la línea calculada de densidad de líquido saturado con  $PR-f-mod$  para n-alcanos seleccionados usando los parámetros reportados en la *tabla 4*.



*Figura 6.4.-* Comparación de la densidad de líquido saturado experimental y calculadas como función de temperatura para n-alcanos seleccionados. Símbolos: Datos experimentales.

Líneas sólidas calculadas con  $PR-f-mod$ .



### 6.3.- Reformulación de la ecuación de estado de *Peng – Robinson – fitted (PR-f-prop)*

Los resultados encontrados con *PR-f-mod* dan fundamento a repensar la dependencia de temperatura de la ecuación de estado. Se establece como punto de partida la ecuación de *PR-f-mod* y se incluye la dependencia de temperatura en una manera similar al trabajo de *Zudkevitch* y *Joffe*<sup>53</sup>. La ecuación de *PR-f-mod* usa parámetros de componente puro ( $T_c'$ ,  $P_c'$ ,  $\omega'$ ) dependientes de temperatura, consecuentemente, se pueden utilizar las ecuaciones (6.9)-( 6.11) junto con las ecuaciones (6.2)-( 6.6) para calcular los parámetros  $a$  y  $b$  dependientes de temperatura para la ecuación de estado *PR*.

La naturaleza cúbica se retiene en *PR-f-mod* y se puede obtener un punto crítico “recalculado” ( $T_c^*$ ,  $P_c^*$ ) a partir de las siguientes relaciones evaluadas en la isoterma crítica:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_c = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_c = 0 \quad (6.13)$$

El parámetro  $b$  para *PR-f-mod* es calculado a cada temperatura con la ecuación (6.2) usando ( $T_c'$ ,  $P_c'$ ) de las ecuaciones (6.9) a (6.11). A la temperatura  $T_c^*$  el parámetro se denomina como  $b_c$ .

Este es el parámetro  $b$  crítico ajustado y también puede ser calculado con:

$$b_c = 0.077796 \frac{RT_c^*}{P_c^*} \quad (6.14)$$

El parámetro  $b$  dependiente de la temperatura puede ser representado como sigue:

$$b(T) = b_c \xi(T) \quad (6.15)$$

donde  $\xi(T)$  es una función de temperatura que describe la dependencia de  $T_c'$  y  $P_c'$  con la temperatura. Esta nueva función  $\xi(T)$  es igual a la unidad en  $T = T_c^*$  y tiene un comportamiento suave como se muestra en la *figura 6.5* para sustancias seleccionadas.



En una forma análoga, el parámetro atractivo  $a$  se calcula para cada temperatura con las ecuaciones (6.3), (6.4) y (6.6) usando  $(Tc', Pc', \omega')$  a partir de las ecuaciones (6.9) a (6.11). Como es comúnmente hecho, el parámetro  $a$  dependiente de la temperatura está descrito por:

$$a(T) = a_c \alpha'(T) \quad (6.16)$$

donde

$$a_c = 0.457235 \frac{(RT_c^*)^2}{P_c^*} \quad (6.17)$$

$\alpha'(T)$  es una función alpha modificada que describe la dependencia de la temperatura de  $(Tc', Pc', \omega')$ . Es igual a la unidad en  $T = Tc^*$  y también tiene un comportamiento suave como se muestra en la *figura 6.6* para sustancias seleccionadas.

El comportamiento mostrado por  $\alpha'(T)$  y  $\xi(T)$  en las *figuras 6.5* y *6.6*, respectivamente, permite correlacionarlos con funciones cuadráticas de la temperatura como:

$$\alpha'(T) = 1 + [c_1 + c_2(1 - Tr^*)](1 - Tr^*) \quad (6.18)$$

$$\xi(T) = 1 + [c_3 + c_4(1 - Tr^*)](1 - Tr^*) \quad (6.19)$$

donde  $c_1, c_2, c_3$  y  $c_4$  son parámetros de componente puro y  $Tr^*$  corresponde a la temperatura reducida referida a  $Tc^*$ .

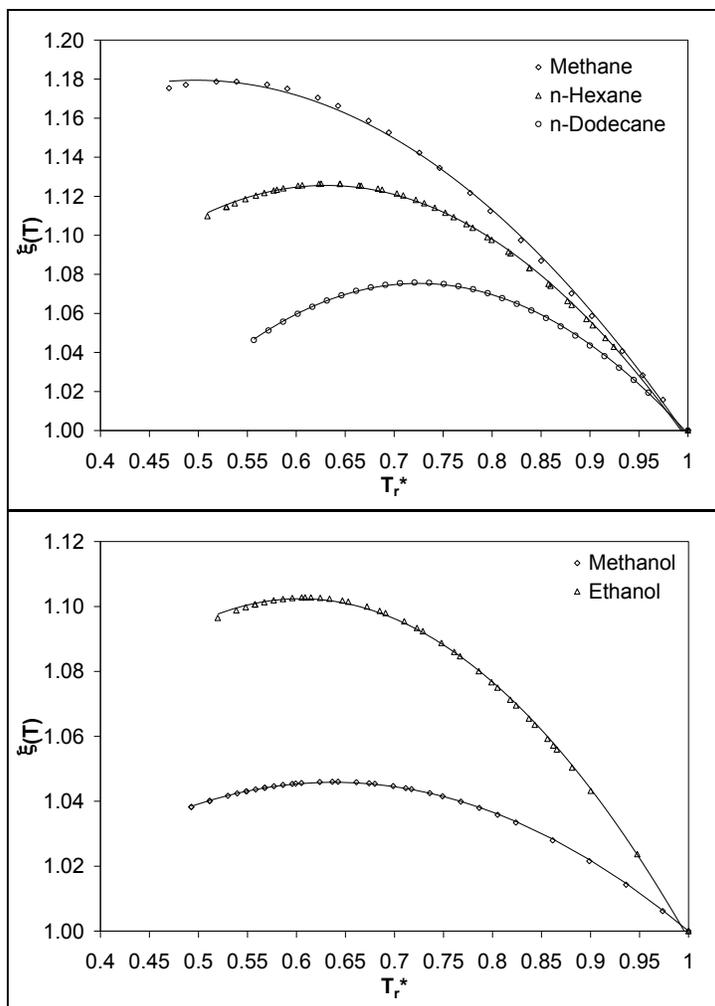


Figura 6.5.- Función  $\xi(T)$  para sustancias seleccionadas.

Símbolos: Calculados con parámetros ajustados.

Línea sólida calculada con la ecuación (6.19).

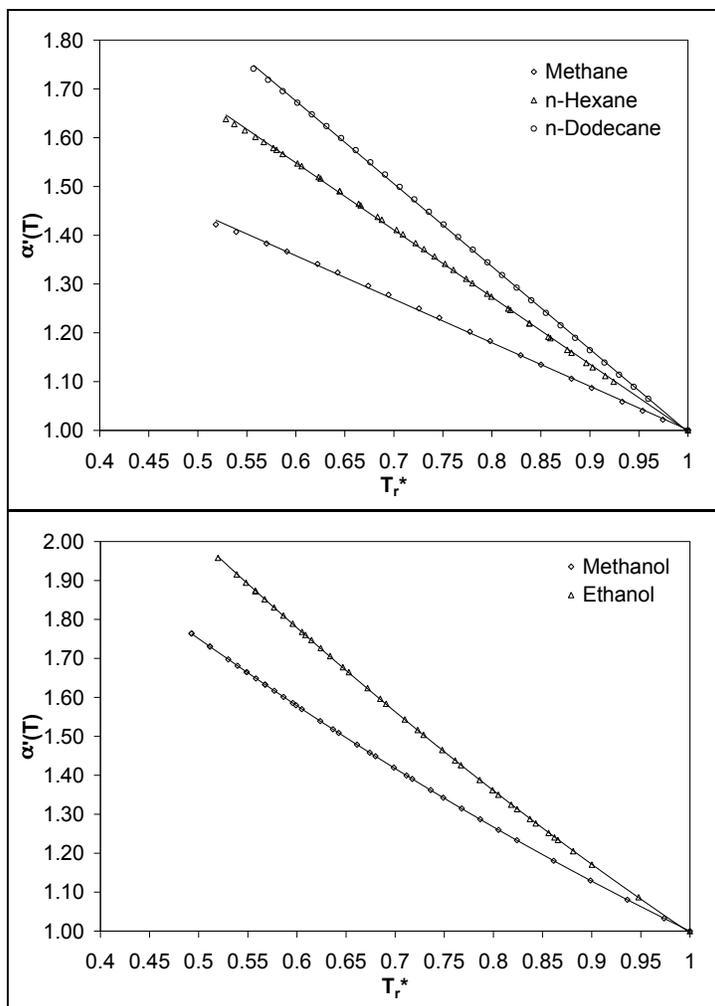


Figura 6.6.- Función  $\alpha'(T)$  para sustancias seleccionadas.

Símbolos: Calculados con parámetros ajustados.

Línea sólida calculada con la ecuación (6.18).

Esta nueva formulación se denomina *PR-f-prop* y tiene en total seis parámetros ajustables, léase, las constantes críticas ajustadas ( $Tc^*$ ,  $Pc^*$ ) y los parámetros de las funciones de temperatura ( $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  y  $c_4$ ). No se necesita el factor acéntrico. Estos seis parámetros se pueden obtener por medio de un ajuste simultáneo de los datos de presión de vapor y densidad de líquido saturado de componente puro. Todo el conjunto de datos experimentales se usa para este propósito y la función objetivo utilizada en este trabajo es similar a la ecuación (6.12).



Las ecuaciones de  $PR$ ,  $PR-f$ ,  $PR-f-mod$  y  $PR-f-prop$  fueron usadas para representar las líneas de presión de vapor y densidad de líquido saturado de 72 sustancias puras. Estas sustancias varían desde n-alcános desde C1 hasta C26, 1-alcóholes desde C1 hasta C20, cetonas desde acetona hasta isómeros de nonanona y algunas sustancias misceláneas como benceno y ciclohexano. Las sustancias seleccionadas varían fuertemente en peso molecular y polaridad para probar la flexibilidad de la ecuación de estado de  $PR$  y sus tres variaciones para representar las propiedades estudiadas en este trabajo.

El número y tipo de datos de presión de vapor y densidad de líquido saturado junto con su intervalo de temperatura usado para el ajuste de parámetros de cada sustancia pura se reporta en la *tabla 6.3*. Los parámetros de componente puro ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega$ ) usados para la ecuación de  $PR$  se obtuvieron de la base de datos del  $DIPPR$ <sup>54</sup> y son reportados en la *tabla 6.4* adyacentes a los parámetros obtenidos para  $PR-f$ ,  $PR-f-mod$  y  $PR-f-prop$  para dada sustancia.

En este trabajo se utilizó la desviación absoluta promedio (%AAD) en presión de vapor y densidad de líquido saturado para comparación del desempeño de las cuatro ecuaciones de estado para todas las sustancias estudiadas en este trabajo:

$$\%AAD = \frac{100}{ndp} \sum \frac{|X_{exp} - X_{calc}|}{X_{exp}} \quad (6.20)$$

donde  $X$  denota presión de vapor o densidad de líquido saturado y  $ndp$  es el número de datos experimentales. Los resultados se muestran en la *tabla 6.5* y al analizar estos resultados se puede afirmar lo siguiente de las ecuaciones de estado estudiadas:

- $PR$  se desempeña satisfactoriamente solamente para alcános de bajo peso molecular. De hecho, para alcános hasta C7,  $PR$  y  $PR-f$  proveen de resultados similares, pero para alcános de más alto peso molecular,  $PR$  muestra progresivamente peores resultados mientras que  $PR-f$  mantiene buenos resultados. Este resultado es similar al presentado por *Voutsas y col.*<sup>44</sup> en su trabajo.



- *PR* presenta AAD en presión de vapor del orden de 10% para alcoholes, especialmente para moléculas con cadenas cortas de carbonos.
- *PR-f-mod* y *PR-f* son equivalentes para correlacionar presión de vapor, dando mejores resultados que *PR*, especialmente para compuestos polares. *PR-f-prop* mejora la correlación de presión de vapor y para muchas sustancias, incluyendo compuestos altamente polares, el AAD en presión de vapor es menor de 1%.
- Los resultados para densidad de líquido saturado muestran que *PR-f* es una mejora considerable sobre *PR* como se reporta en trabajos previos<sup>43, 44</sup>. *PR-f-mod* y *PR-f-prop* muestran mejores resultados con AAD en densidad de líquido saturado menores a 1% para todas las sustancias estudiadas.

*PR* y *PR-f* requieren de tres parámetros de componente puro para su uso. *PR-f-mod* utiliza siete parámetros; cuatro se usan para representar la correlación de  $Pc'$  y  $\omega'$  con  $Tc'$  y tres para la dependencia de la temperatura de  $Tc'$ . Todos estos parámetros garantizan un AAD en densidad de líquido saturado menor a 1%. La reformulación, *PR-f-prop*, usa el punto crítico recalculado y cuatro parámetros adicionales para las funciones  $\alpha'(T)$  y  $\xi(T)$ . Debe hacerse notar que el parámetro  $c_2$ , correspondiente al término cuadrático de la función  $\alpha'(T)$ , ver ecuación (6.18), es cero para sustancias no polares como n-alcános.

Para sustancias polares, como alcoholes y cetonas,  $c_2$  decrece a medida que el peso molecular crece. Este resultado está en concordancia con el trabajo de *Mathias*<sup>57</sup>, donde discute que la función  $\alpha(T)$ , correspondiente al término atractivo  $a$  de la ecuación de estado, se puede calcular como la suma de dos contribuciones debidas a las partes no-polar y polar de la molécula.

Las *figuras 6.7* y *6.8* muestran la comparación entre los puntos críticos recalculados y experimentales para la ecuación de *PR-f-prop* para las 72 sustancias estudiadas. Hay una clara tendencia con dispersión que se puede atribuir al error experimental de los datos usados, retando a cualquier intento de correlacionar los parámetros.

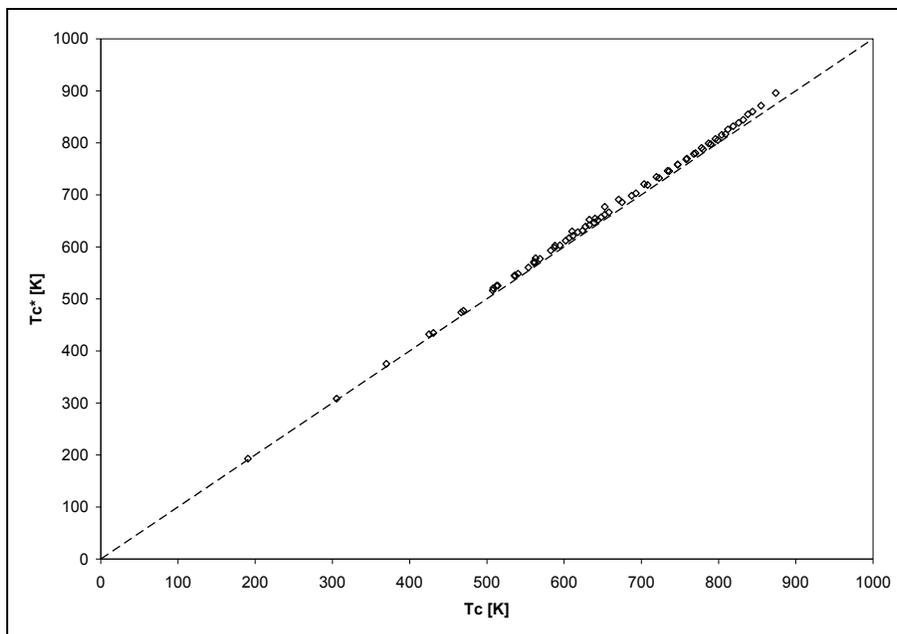


Figura 6.7 –  $T_c^*$  vs.  $T_c$  para todas las sustancias estudiadas.

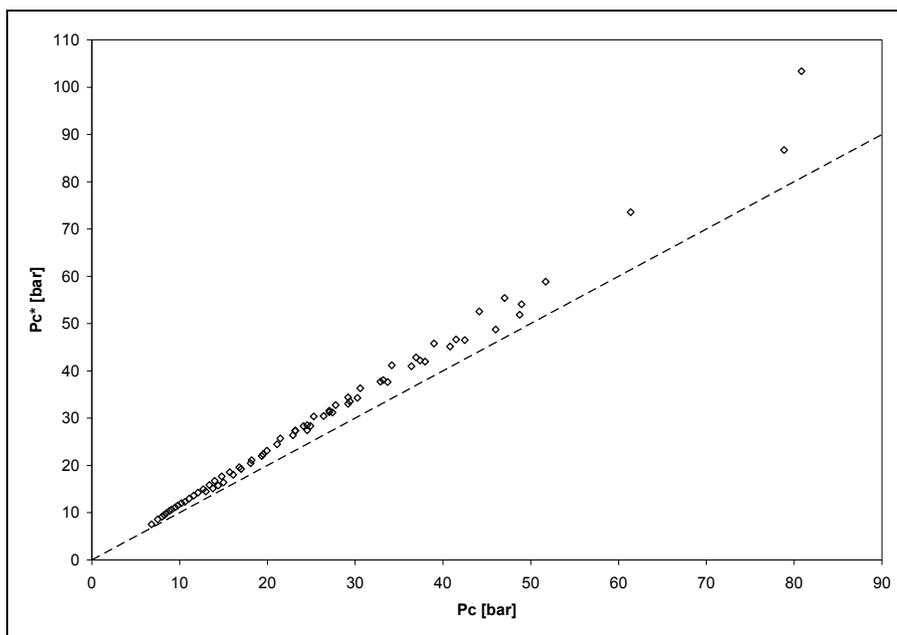


Figura 6.8 –  $P_c^*$  vs.  $P_c$  para todas las sustancias estudiadas.

Las figuras 6.9 y 6.10 muestran las líneas calculadas con  $PR$ ,  $PR-f$  y  $PR-f-mod$  utilizando los parámetros dados en la tabla 4.

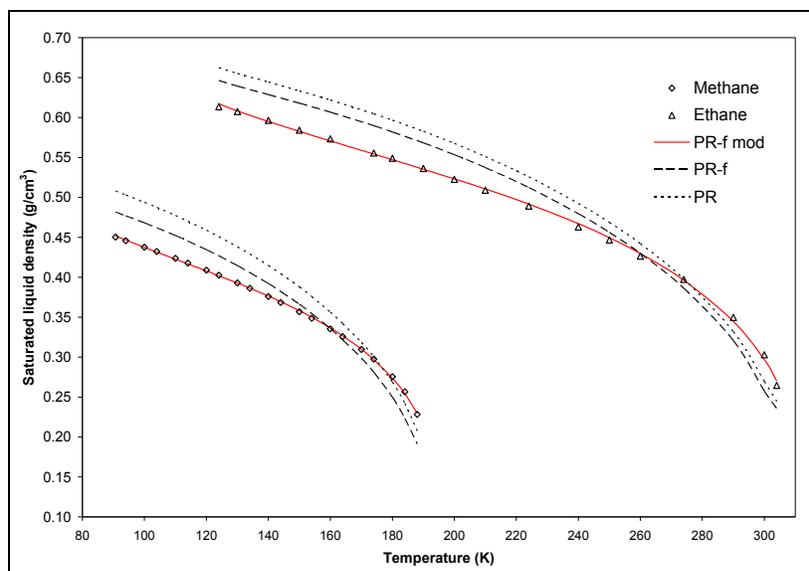


Figura 6.9.- Comparación de la densidad de líquido saturado experimental y calculada como función de temperatura para metano y etano. Símbolos: Datos experimentales. Línea sólida (—) calculada con *PR-f-mod*, línea rota (---) calculada con *PR-f*, línea punteada (...) calculada con *PR*.

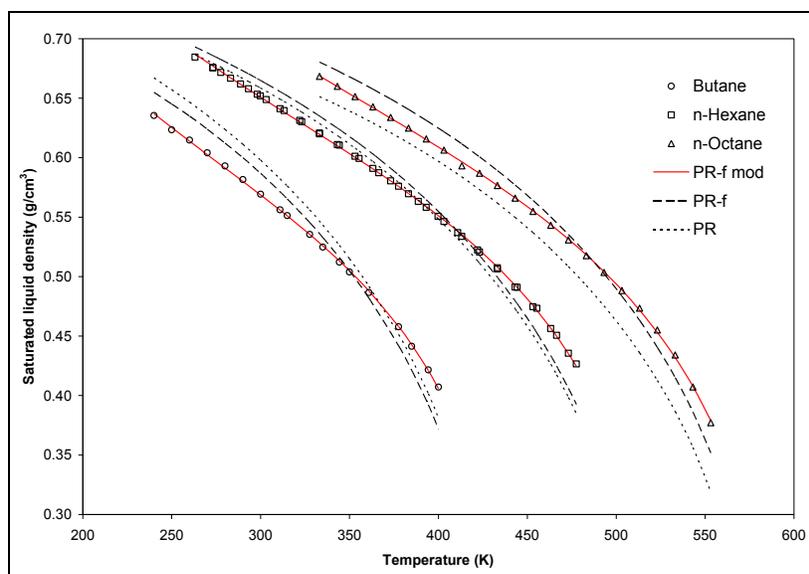


Figura 6.10.- Comparación de la densidad de líquido saturado experimental y calculada como función de temperatura para butano, n-hexano y n-octano. Símbolos: Datos experimentales. Línea sólida (—) calculada con *PR-f-mod*, línea rota (---) calculada con *PR-f*, línea punteada (...) calculada con *PR*.



Estos resultados muestran que la curvatura de la línea calculada con  $PR-f$  es esencialmente la misma que muestra  $PR$ , pero desplazada en el eje  $y$ . Este resultado también exhibe una rigidez característica que impide que la ecuación de estado represente la curvatura de los datos experimentales. En nuestra opinión, esta rigidez se origina en el parámetro de co-volumen,  $b$ , en el término repulsivo de la ecuación de estado, el cuál es independiente de la temperatura en  $PR$  y  $PR-f$ . en el caso de  $PR-f-mod$ , el co-volumen  $b$  depende implícitamente de la temperatura y esta dependencia es totalmente explícita en  $PR-f-prop$ , donde una función de temperatura,  $\xi(T)$ , se anexa a este parámetro. Esta nueva dependencia de temperatura del co-volumen  $b$  relaja la rigidez mostrada por  $PR$  y  $PR-f$  y permite que  $PR-f-mod$  y  $PR-f-prop$  representen los datos experimentales de densidad de líquido saturado con un AAD menor a 1% para todas las sustancias estudiadas en este trabajo. En una base molecular, este resultado se puede explicar al considerar que la esfera dura propuesta por van de Waals<sup>37, 58</sup> se reemplazó por una esfera “suave”, cuya suavidad depende de la temperatura.



Tabla 6.3 - Tipo de datos de densidad y presión de vapor obtenidos del DIPPR en este trabajo

Intervalo de temperatura y número de datos.							
Compuesto	Intervalo de T (K)		Densidad		Presión de Vapor		DP
	T min.	T max.	Tipo de datos		Tipo de datos		
Methane	90.7	188.0	Experimental		Experimental		52
Ethane	124.0	304.0	Experimental & Predichos		Experimental		77
Propane	200.0	360.0	Experimental		Experimental		20
n-Butane	240.0	400.0	Experimental & Predichos		Experimental		29
n-Pentane	223.2	443.2	Experimental		Experimental		96
n-Hexane	263.2	477.6	Experimental		Experimental		53
n-Heptane	273.2	513.2	Experimental		Experimental		136
n-Octane	333.2	553.2	Experimental		Experimental		58
n-Nonane	310.9	581.2	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		73
n-Decane	323.2	603.2	Experimental		Experimental & Predichos		73
n-Undecane	353.2	606.0	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		59
n-Dodecane	373.2	643.2	Experimental		Experimental & Predichos		50
n-Tridecane	383.2	659.2	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		60
n-Tetradecane	383.2	658.2	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		35
n-Pentadecane	393.2	693.2	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		43
n-Hexadecane	418.2	703.2	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		53
n-Heptadecane	433.2	723.2	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		33
n-Octadecane	443.2	743.2	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		33
n-Nonadecane	458.2	727.2	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		33
n-Eicosane	463.2	743.2	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		66
n-Heneicosane	473.2	763.2	Predicted		Experimental & Predichos		30
n-Docosane	488.2	778.2	Predicted		Experimental & Predichos		30
n-Tricosane	493.2	783.2	Predicted		Experimental & Predichos		30
n-Tetracosane	503.2	793.2	Predicted		Experimental & Predichos		30
n-Pentacosane	513.2	803.2	Predicted		Experimental & Predichos		33
n-Hexacosane	523.2	803.2	Predicted		Experimental & Predichos		33
n-Heptacosane	533.2	815.2	Predicted		Experimental & Predichos		30
n-Octacosane	543.2	817.2	Predicted		Experimental & Predichos		33
n-Nonacosane	543.2	823.2	Predicted		Experimental & Predichos		33
n-Triacontane	553.2	813.2	Predicted		Experimental & Predichos		33
n-Dotriacontane	563.2	839.2	Predicted		Experimental & Predichos		33
n-Hexatriacontane	593.2	849.2	Predicted		Experimental & Predichos		30
Methanol	263.1	490.0	Experimental & Predichos		Experimental		71
Ethanol	273.1	273.2	Experimental		Experimental		69
1-Propanol	293.2	505.0	Experimental & Predichos		Experimental		87
1-Butanol	303.2	535.0	Experimental & Predichos		Experimental		75
1-Pentanol	320.0	560.0	Experimental & Predichos		Experimental		46
1-Hexanol	333.2	603.2	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		40
1-Heptanol	333.2	623.2	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		59
1-Octanol	360.0	640.0	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		69
1-Nonanol	373.2	658.2	Predicted		Experimental & Predichos		53
1-Decanol	383.2	673.2	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		45
1-Undecanol	403.2	693.2	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		30
1-Dodecanol	413.2	708.2	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		76
1-Tridecanol	423.2	728.2	Experimental & Predichos		Experimental		66
1-Tetradecanol	433.2	723.2	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		78
1-Pentadecanol	443.2	753.2	Predicted		Experimental		18
1-Hexadecanol	453.2	743.2	Experimental & Predichos		Experimental & Predichos		42



Tabla 6.3 - Continuación.							
Compuesto	Intervalo de T (K)		Densidad		Presión de Vapor		
	T min.	T max.	Tipo de datos		DP	Tipo de datos	DP
1-Heptadecanol	465.0	760.0	Predicted		24	Experimental	59
1-Octadecanol	473.2	763.2	Experimental & Predichos		30	Experimental	38
1-Nonadecanol	490.0	780.0	Predicted		30	Experimental & Predichos	33
1-Eicosanol	493.2	783.2	Predicted		30	Experimental & Predichos	33
Acetone	243.15	503.35	Experimental		35	Experimental	111
Methyl Ethyl Cetone	257.00	533.15	Experimental & Predichos		30	Experimental	79
2-Pentanone	283.15	553.15	Experimental & Predichos		33	Experimental	91
3-Pentanone	288.15	553.15	Experimental & Predichos		36	Experimental	80
2-Hexanone	298.15	577.15	Experimental & Predichos		30	Experimental & Predichos	51
3-Hexanone	293.15	572.05	Experimental & Predichos		30	Experimental & Predichos	108
2-Heptanone	313.15	599.15	Experimental & Predichos		30	Experimental & Predichos	124
3-Heptanone	323.00	597.00	Experimental & Predichos		30	Experimental & Predichos	33
4-Heptanone	313.15	595.15	Experimental & Predichos		24	Experimental & Predichos	57
2-Octanone	333.15	619.15	Experimental & Predichos		30	Experimental & Predichos	49
3-Octanone	323.30	613.25	Experimental & Predichos		30	Experimental & Predichos	33
4-Octanone	323.30	613.30	Experimental & Predichos		30	Experimental & Predichos	33
2-Nonanone	343.15	637.00	Experimental & Predichos		30	Experimental & Predichos	53
3-Nonanone	343.15	638.35	Experimental & Predichos		30	Experimental & Predichos	33
4-Nonanone	343.15	635.15	Predicted		30	Experimental & Predichos	33
5-Nonanone	333.75	629.75	Experimental & Predichos		30	Experimental & Predichos	53
Ciclohexane	280.15	529.15	Experimental		27	Experimental	118
Benzene	278.70	561.15	Experimental		123	Experimental	143
Sulfur Dioxide	233.15	413.15	Experimental		30	Experimental	41
Diethyl Ether	273.15	463.15	Experimental		31	Experimental	52

Tabla 6.4 - Parámetros de componente puro para los modelos de este capítulo. Datos críticos para PR.

Parámetros globales ajustados para PR-f. Parámetros obtenidos para PR-f-mod y PR-f-prop.

	PR			PR-f			PR-f mod						PR-f prop						
	Tc (K)	Pc (bar)	w	Tc' (K)	Pc' (bar)	w'	$\eta_p$	$\mu_p$	$\eta_w$	$\mu_w$	i <sub>1</sub>	i <sub>2</sub>	i <sub>3</sub>	Tc* (K)	Pc* (bar)	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>	c <sub>4</sub>
Methane	190.6	46.0	0.0115	189.6	43.5	0.0082	-210.48	1.3441	0.8430	-4.376E-03	194.67	-0.1626	7.958E-04	192.8	48.8	0.8574	---	0.6750	-0.6214
Ethane	305.3	48.7	0.0995	304.6	47.4	0.1012	-251.24	0.9827	1.0734	-3.179E-03	311.78	-0.1346	4.015E-04	308.2	51.9	0.9845	---	0.6215	-0.6645
Propane	369.8	42.5	0.1523	369.8	41.8	0.1552	-223.39	0.7200	1.2768	-3.018E-03	390.42	-0.2244	4.890E-04	375.3	46.5	1.1121	---	0.7289	-0.8597
n-Butane	425.1	38.0	0.2002	424.4	37.2	0.2034	-208.08	0.5790	1.4027	-2.819E-03	452.48	-0.2308	4.238E-04	432.2	42.0	1.1742	---	0.7349	-0.9378
n-Pentane	469.7	33.7	0.2515	469.4	33.6	0.2567	-196.75	0.4912	1.5338	-2.716E-03	493.10	-0.1822	3.106E-04	477.2	37.6	1.2633	---	0.7144	-0.9444
n-Hexane	507.6	30.3	0.3013	509.1	30.6	0.2976	-184.19	0.4226	1.6769	-2.702E-03	537.87	-0.1934	2.951E-04	516.5	34.3	1.3366	---	0.7097	-0.9799
n-Heptane	540.2	27.4	0.3495	541.4	28.1	0.3541	-178.24	0.3814	1.8045	-2.677E-03	571.26	-0.1833	2.602E-04	548.6	31.2	1.4252	---	0.6939	-0.9970
n-Octane	568.7	24.9	0.3996	573.6	26.2	0.3839	-168.56	0.3401	1.9341	-2.695E-03	604.33	-0.1758	2.273E-04	577.2	28.4	1.4535	---	0.6316	-0.9871
n-Nonane	594.6	22.9	0.4435	598.8	24.3	0.4383	-160.94	0.3098	2.0956	-2.762E-03	631.53	-0.1771	2.185E-04	603.0	26.4	1.5625	---	0.6519	-1.0216
n-Decane	617.7	21.1	0.4923	623.0	22.6	0.4805	-156.99	0.2886	2.1740	-2.715E-03	660.46	-0.1845	2.120E-04	628.5	24.5	1.6066	---	0.6599	-1.0854
n-Undecane	639.0	19.5	0.5303	645.3	21.1	0.5164	-147.19	0.2609	2.3205	-2.794E-03	688.75	-0.1942	2.080E-04	646.9	22.4	1.6244	---	0.5360	-0.9478
n-Dodecane	658.0	18.2	0.5764	665.7	19.9	0.5555	-143.67	0.2460	2.4332	-2.817E-03	710.93	-0.1960	2.019E-04	666.8	21.1	1.6379	---	0.5449	-0.9892
n-Tridecane	675.0	16.8	0.6174	683.1	18.7	0.5994	-137.27	0.2284	2.5741	-2.889E-03	743.92	-0.2446	2.371E-04	685.9	19.6	1.6962	---	0.5251	-1.0591
n-Tetradecane	693.0	15.7	0.6430	701.0	17.7	0.6342	-134.14	0.2167	2.6387	-2.859E-03	748.78	-0.1862	1.763E-04	703.0	18.6	1.7453	---	0.4963	-1.0162
n-Pentadecane	708.0	14.8	0.6863	717.5	16.9	0.6673	-129.68	0.2043	2.7718	-2.932E-03	765.88	-0.1855	1.708E-04	719.2	17.7	1.8275	---	0.5429	-1.1204
n-Hexadecane	723.0	14.0	0.7174	732.7	16.1	0.7004	-126.04	0.1940	2.8716	-2.715E-03	787.39	-0.1999	1.772E-04	732.4	16.7	1.8730	---	0.4856	-1.0437
n-Heptadecane	736.0	13.4	0.7697	746.7	15.3	0.7394	-121.86	0.1838	3.0184	-3.051E-03	799.99	-0.1893	1.629E-04	745.6	15.8	1.9226	---	0.4445	-0.9904
n-Octadecane	747.0	12.7	0.8114	758.9	14.6	0.7717	-119.88	0.1772	3.0893	-3.053E-03	798.85	-0.1336	1.088E-04	758.4	15.0	1.9078	---	0.4068	-1.0027
n-Nonadecane	758.0	12.1	0.8522	770.5	13.9	0.8090	-115.79	0.1684	3.2417	-3.157E-03	830.46	-0.1978	1.603E-04	768.5	14.2	1.9586	---	0.3636	-0.9500
n-Eicosane	768.0	11.6	0.9069	781.5	13.3	0.8506	-113.96	0.1629	3.3727	-3.227E-03	839.69	-0.1878	1.487E-04	778.7	13.6	2.0464	---	0.3807	-0.9816
n-Heneicosane	778.0	11.1	0.9420	794.0	12.9	0.8685	-110.58	0.1554	3.4296	-3.226E-03	848.39	-0.1672	1.263E-04	790.6	13.0	2.0110	---	0.2896	-0.8601
n-Docosane	787.0	10.6	0.9722	804.6	12.4	0.8883	-107.02	0.1483	3.4868	-3.231E-03	851.45	-0.1346	9.548E-05	799.0	12.3	1.9881	---	0.1598	-0.6448
n-Tricosane	796.0	10.2	1.0262	811.3	11.9	0.9552	-106.59	0.1460	3.7338	-3.426E-03	869.95	-0.1753	1.290E-04	807.6	12.0	2.1560	---	0.3064	-0.9323
n-Tetracosane	804.0	9.8	1.0710	819.6	11.5	0.9931	-104.41	0.1413	3.8602	-3.499E-03	877.57	-0.1697	1.223E-04	815.5	11.5	2.1969	---	0.2820	-0.9087
n-Pentacosane	812.0	9.5	1.1053	829.5	11.1	1.0124	-101.61	0.1358	3.9432	-3.535E-03	881.50	-0.1450	9.965E-05	826.0	11.1	2.1914	---	0.2761	-0.9579
n-Hexacosane	819.0	9.1	1.1544	836.6	10.7	1.0602	-100.31	0.1326	4.0982	-3.633E-03	898.32	-0.1735	1.203E-04	832.2	10.7	2.2684	---	0.2636	-0.9502
n-Heptacosane	826.0	8.8	1.2136	843.5	10.3	1.1097	-98.51	0.1290	4.3176	-3.805E-03	902.85	-0.1630	1.106E-04	838.6	10.4	2.3921	---	0.3023	-1.0338
n-Octacosane	832.0	8.5	1.2375	851.3	10.0	1.1214	-95.71	0.1241	4.3444	-3.788E-03	910.72	-0.1589	1.052E-04	844.5	9.9	2.3708	---	0.1855	-0.7804
n-Nonacosane	838.0	8.3	1.2653	861.4	9.7	1.1174	-92.82	0.1189	4.3205	-3.722E-03	913.25	-0.1290	7.856E-05	855.0	9.5	2.2487	---	0.1082	-0.7263
n-Triacontane	844.0	8.0	1.3072	867.5	9.4	1.1649	-92.47	0.1174	4.4836	-3.828E-03	929.87	-0.1599	1.009E-04	860.2	9.2	2.2796	---	0.0465	-0.6143
n-Dotriacontane	855.0	7.5	1.3766	879.5	8.8	1.2097	-88.14	0.1102	4.6616	-3.929E-03	932.40	-0.1257	7.295E-05	871.5	8.6	2.2796	---	0.0134	-0.5818
n-Hexatriacontane	874.0	6.8	1.5260	905.5	7.9	1.2877	-81.32	0.0985	4.9652	-4.065E-03	955.97	-0.1074	5.388E-05	896.0	7.6	2.3356	---	-0.1211	-0.4072



Tabla 6.4 - Continuación																			
	PR			PR-f			PR-f mod						PR-f prop						
	Tc (K)	Pc (bar)	w	Tc' (K)	Pc' (bar)	w'	$\eta_p$	$\mu_p$	$\eta_w$	$\mu_w$	i <sub>v</sub>	i <sub>s</sub>	i <sub>s</sub>	Tc* (K)	Pc* (bar)	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>	c <sub>4</sub>
Methanol	512.5	80.8	0.5658	531.2	98.4	0.4595	-690.69	1.4858	2.0447	-2.983E-03	541.40	-0.0635	9.314E-05	524.9	101.0	1.4424	0.2624	0.2532	-0.3495
Ethanol	514.0	61.4	0.6436	520.0	67.0	0.6113	-509.89	1.1100	2.5371	-3.702E-03	535.88	-0.1072	1.668E-04	525.6	73.6	1.5757	0.8272	0.5114	-0.6392
1-Propanol	536.8	51.7	0.6204	534.1	53.7	0.6747	-424.58	0.8962	2.7413	-3.866E-03	565.77	-0.1978	2.855E-04	543.1	61.7	1.9218	0.7417	0.8815	-1.1848
1-Butanol	563.0	44.1	0.5895	557.7	45.6	0.6779	-358.09	0.7250	2.8000	-3.799E-03	596.72	-0.2362	3.234E-04	575.6	53.6	1.7544	1.0860	1.0461	-1.4493
1-Pentanol	588.1	39.0	0.5731	581.2	39.4	0.6667	-306.27	0.5959	2.7743	-3.619E-03	627.31	-0.2577	3.320E-04	600.4	46.5	1.7857	0.8547	1.0557	-1.5103
1-Hexanol	610.3	34.2	0.5764	609.5	36.1	0.6478	-284.10	0.5276	2.7044	-3.358E-03	653.23	-0.2525	3.133E-04	630.5	42.3	1.5835	1.2831	1.0812	-1.5222
1-Heptanol	632.6	30.6	0.5670	629.7	32.1	0.6554	-255.16	0.4578	2.7058	-3.243E-03	679.69	-0.2650	3.106E-04	651.9	37.3	1.6032	1.0992	1.0816	-1.6300
1-Octanol	652.5	27.8	0.5829	649.0	29.1	0.6687	-234.61	0.4072	2.7059	-3.130E-03	705.69	-0.2747	3.048E-04	675.6	33.8	1.5527	0.9930	1.0552	-1.6843
1-Nonanol	670.7	25.3	0.5997	670.4	27.3	0.6654	-215.16	0.3623	2.7357	-3.081E-03	719.56	-0.2395	2.625E-04	690.8	31.0	1.5892	1.0912	0.9417	-1.4190
1-Decanol	687.3	23.2	0.6219	687.0	24.7	0.6900	-196.39	0.3224	2.8082	-3.078E-03	744.19	-0.2557	2.635E-04	698.5	27.3	1.8486	0.5668	0.8964	-1.4851
1-Undecanol	703.6	21.5	0.6247	703.9	23.0	0.6876	-184.35	0.2954	2.8275	-3.029E-03	768.03	-0.2735	2.694E-04	720.6	25.7	1.6392	0.8363	0.8970	-1.5750
1-Dodecanol	719.4	19.9	0.6664	722.4	21.7	0.7082	-170.59	0.2667	2.9105	-3.042E-03	790.85	-0.2838	2.713E-04	730.3	23.5	1.9719	0.3221	0.9006	-1.5926
1-Tridecanol	734.0	19.4	0.7124	737.9	20.3	0.7214	-160.61	0.2454	2.9599	-3.030E-03	803.89	-0.2590	2.397E-04	746.2	22.0	1.9214	0.3228	0.7927	-1.4472
1-Tetradecanol	747.0	18.1	0.7432	748.8	18.8	0.7583	-152.71	0.2292	3.0617	-3.074E-03	824.14	-0.2829	2.545E-04	758.4	20.5	2.0541	0.1155	0.8401	-1.5895
1-Pentadecanol	759.0	17.0	0.7797	765.1	17.9	0.7721	-142.33	0.2100	3.2199	-3.191E-03	840.96	-0.2804	2.439E-04	769.7	19.2	2.1168	-0.0391	0.7852	-1.5642
1-Hexadecanol	770.0	16.1	0.8163	774.8	16.8	0.8071	-138.02	0.1999	3.2450	-3.144E-03	851.65	-0.2689	2.284E-04	780.2	18.0	2.1326	0.0023	0.7363	-1.5050
1-Heptadecanol	780.0	15.0	0.8492	786.5	15.8	0.8251	-130.89	0.1865	3.3215	-3.173E-03	874.85	-0.2946	2.392E-04	787.9	16.7	2.2576	-0.3578	0.7163	-1.6209
1-Octadecanol	790.0	14.4	0.8886	798.5	15.1	0.8431	-127.26	0.1784	3.3684	-3.160E-03	879.42	-0.2678	2.155E-04	797.2	16.0	2.3018	-0.2606	0.6707	-1.4888
1-Nonadecanol	799.0	13.8	0.9082	807.0	14.4	0.8634	-121.23	0.1681	3.4889	-3.251E-03	902.12	-0.3053	2.391E-04	805.2	15.1	2.4615	-0.7227	0.7196	-1.6951
1-Eicosanol	809.0	13.0	0.9183	817.2	13.8	0.8810	-117.43	0.1606	3.5289	-3.239E-03	911.01	-0.2957	2.280E-04	817.0	14.5	2.3573	-0.4290	0.6877	-1.6367
Acetone	508.2	47.0	0.3065	519.5	54.5	0.2739	-325.52	0.7316	1.5474	-2.452E-03	531.56	-0.0686	9.151E-05	520.1	55.3	0.9053	0.2508	0.1602	-0.2870
Methyl Ethyl Ceto	535.5	41.5	0.3234	543.2	45.6	0.3014	-279.88	0.5993	1.6195	-2.425E-03	562.94	-0.1065	1.344E-04	544.6	46.6	1.0074	0.1833	0.2489	-0.4563
2-Pentanone	561.1	36.9	0.3433	566.0	39.7	0.3393	-246.90	0.5069	1.7731	-2.530E-03	598.07	-0.1835	2.401E-04	571.0	42.8	1.3229	0.0208	0.5767	-0.8687
3-Pentanone	561.0	37.4	0.3448	565.2	39.7	0.3380	-244.69	0.5037	1.7903	-2.566E-03	597.32	-0.1767	2.246E-04	568.9	42.1	1.2638	0.0292	0.4969	-0.8052
2-Hexanone	587.6	32.9	0.3846	593.4	35.2	0.3726	-223.89	0.4372	1.8714	-2.521E-03	625.65	-0.1746	2.158E-04	598.8	37.7	1.3165	0.1188	0.5406	-0.8340
3-Hexanone	582.8	33.2	0.3801	587.8	35.3	0.3718	-227.82	0.4483	1.8474	-2.507E-03	617.91	-0.1707	2.173E-04	594.5	38.1	1.3112	0.1745	0.5716	-0.8452
2-Heptanone	611.4	29.4	0.4190	615.9	31.3	0.4158	-206.88	0.3871	1.9782	-2.535E-03	656.35	-0.1974	2.267E-04	621.8	33.5	1.4099	0.0182	0.5660	-0.9498
3-Heptanone	606.6	29.2	0.4076	612.2	31.8	0.4152	-208.11	0.3929	2.0353	-2.638E-03	648.39	-0.1945	2.332E-04	621.6	34.6	1.3099	0.3353	0.6190	-0.9481
4-Heptanone	602.0	29.2	0.4120	608.1	31.2	0.3943	-203.38	0.3862	1.9253	-2.514E-03	644.59	-0.1823	2.109E-04	611.3	33.0	1.3483	0.0582	0.5043	-0.8585
2-Octanone	632.7	26.4	0.4549	637.3	28.5	0.4560	-192.74	0.3476	2.1219	-2.610E-03	684.11	-0.2187	2.387E-04	642.1	30.4	1.4971	0.0229	0.6062	-1.0609
3-Octanone	627.7	27.0	0.4406	633.5	29.2	0.4394	-195.33	0.3550	2.0557	-2.547E-03	668.89	-0.1835	2.143E-04	641.3	31.6	1.3990	0.3005	0.6140	-0.9233
4-Octanone	623.8	27.0	0.4204	624.9	28.6	0.4625	-191.93	0.3537	2.1627	-2.714E-03	670.71	-0.2346	2.722E-04	637.9	31.6	1.3736	0.4298	0.7491	-1.1787
2-Nonanone	652.5	24.1	0.4979	656.5	26.3	0.5079	-183.25	0.3195	2.2885	-2.708E-03	704.31	-0.2173	2.320E-04	662.6	28.3	1.5650	0.1617	0.6387	-1.0936

Table 6.4 - Continuación.

	PR			PR-f			PR-f mod						PR-f prop						
	Tc (K)	Pc (bar)	w	Tc' (K)	Pc' (bar)	w'	$\eta_p$	$\mu_p$	$\eta_w$	$\mu_w$	i	i <sub>z</sub>	i <sub>s</sub>	Tc* (K)	Pc* (bar)	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>	c <sub>4</sub>
3-Nonanone	648.1	24.5	0.4629	651.6	26.4	0.4840	-179.17	0.3161	2.2265	-2.669E-03	697.32	-0.2164	2.362E-04	657.1	28.5	1.5228	0.1977	0.6482	-1.0793
4-Nonanone	643.7	24.5	0.4988	647.1	25.8	0.5038	-176.36	0.3128	2.2972	-2.767E-03	699.82	-0.2366	2.494E-04	651.6	27.4	1.5737	-0.0185	0.6197	-1.1569
5-Nonanone	640.0	23.2	0.5137	651.1	26.1	0.4827	-179.41	0.3159	2.1889	-2.619E-03	681.96	-0.1406	1.509E-04	654.6	27.4	1.3872	0.2107	0.4226	-0.7719
Ciclohexane	553.8	40.8	0.2081	550.9	39.7	0.2260	-239.72	0.5079	1.3825	-2.096E-03	580.85	-0.1970	2.881E-04	560.5	45.2	1.2527	---	0.7566	-0.9397
Benzene	562.1	49.0	0.2103	563.8	49.3	0.2119	-277.23	0.5817	1.4586	-2.198E-03	586.73	-0.1690	2.426E-04	569.8	54.1	1.1663	---	0.6582	-0.8702
Sulfur Dioxide	430.8	78.8	0.2454	429.0	79.1	0.2762	-467.96	1.2783	1.5971	-3.071E-03	455.44	-0.2077	3.689E-04	434.5	86.7	1.2236	---	0.5765	-0.7916
Diethyl Ether	466.7	36.4	0.2811	468.0	37.2	0.2902	-222.46	0.5567	1.6523	-2.899E-03	490.49	-0.1815	3.058E-04	474.0	41.0	1.2970	---	0.6852	-0.9549





Tabla 6.5 - Desviaciones entre la presión de vapor y densidad de líquido saturado experimentales y calculados para los modelos probados en este trabajo.

Compuesto	Intervalo de T (K)		%AAD en presión de vapor				%AAD en densidad			
	T min	T max	PR	PR-f	PR-f mod	PR-f prop	PR	PR-f	PR-f mod	PR-f prop
Methane	90.7	188.0	0.4	1.3	0.2	0.1	9.1	6.0	0.3	0.4
Ethane	124.0	304.0	0.6	1.0	0.7	0.6	7.2	5.9	0.6	0.6
Propane	200.0	360.0	1.5	1.6	0.8	0.3	5.2	4.4	0.2	0.2
n-Butane	240.0	400.0	0.8	0.8	0.6	0.3	4.1	3.2	0.2	0.2
n-Pentane	223.2	443.2	0.9	0.8	0.8	0.3	2.7	2.7	0.3	0.2
n-Hexane	263.2	477.6	1.0	1.0	0.9	0.6	2.0	2.2	0.2	0.1
n-Heptane	273.2	513.2	1.4	0.7	0.7	0.4	2.5	2.3	0.2	0.2
n-Octane	333.2	553.2	0.5	0.7	0.5	0.2	4.8	2.4	0.2	0.1
n-Nonane	310.9	581.2	1.2	0.6	0.5	0.2	5.4	2.0	0.2	0.2
n-Decane	323.2	603.2	0.8	0.9	0.8	0.3	6.7	1.9	0.3	0.4
n-Undecane	353.2	606.0	0.8	0.7	0.7	0.6	7.9	1.2	0.2	0.3
n-Dodecane	373.2	643.2	0.6	0.6	0.6	0.5	8.9	1.6	0.2	0.3
n-Tridecane	383.2	659.2	0.7	0.5	0.5	0.3	10.2	1.6	0.4	0.5
n-Tetradecane	383.2	658.2	1.5	0.9	0.9	0.8	11.6	1.2	0.3	0.3
n-Pentadecane	393.2	693.2	1.0	0.8	0.8	0.4	13.0	1.5	0.2	0.3
n-Hexadecane	418.2	703.2	1.4	0.9	0.9	0.7	13.4	1.3	0.2	0.3
n-Heptadecane	433.2	723.2	1.1	0.8	0.8	1.4	13.0	1.2	0.2	0.3
n-Octadecane	443.2	743.2	0.7	0.7	0.7	0.9	14.1	1.2	0.5	0.4
n-Nonadecane	458.2	727.2	1.0	0.8	0.8	1.0	13.5	1.0	0.2	0.3
n-Eicosane	463.2	743.2	1.7	1.0	1.0	0.8	13.4	1.2	0.2	0.4
n-Heneicosane	473.2	763.2	2.7	1.0	0.9	1.0	14.3	1.2	0.2	0.3
n-Docosane	488.2	778.2	6.0	3.9	3.8	3.6	15.2	1.3	0.3	0.5
n-Tricosane	493.2	783.2	2.3	0.9	0.9	0.4	15.0	1.2	0.2	0.4
n-Tetracosane	503.2	793.2	2.8	1.3	1.3	0.4	15.3	1.2	0.2	0.4
n-Pentacosane	513.2	803.2	4.3	1.7	1.6	1.0	15.3	1.3	0.3	0.3
n-Hexacosane	523.2	803.2	3.9	1.5	1.5	0.8	15.6	1.3	0.1	0.3
n-Heptacosane	533.2	815.2	4.6	2.3	2.3	1.2	15.5	1.3	0.2	0.3
n-Octacosane	543.2	817.2	5.3	2.0	1.9	0.6	15.7	1.4	0.2	0.5
n-Nonacosane	543.2	823.2	9.3	3.3	3.2	2.3	15.7	1.9	0.2	0.2
n-Triacontane	553.2	813.2	9.9	4.3	4.3	2.9	15.4	1.8	0.1	0.3
n-Dotriacontane	563.2	839.2	9.3	3.1	3.0	1.5	16.3	2.0	0.2	0.3
n-Hexatriacontane	593.2	849.2	16.0	4.4	4.3	2.8	14.9	2.3	0.1	0.2
Methanol	263.1	490.0	5.3	1.6	1.6	0.6	16.2	0.6	0.1	0.1
Ethanol	273.1	273.2	1.7	1.4	1.3	1.3	7.9	1.6	0.2	0.3
1-Propanol	293.2	505.0	6.9	1.4	1.3	0.7	4.1	3.1	0.5	0.5
1-Butanol	303.2	535.0	8.8	3.4	3.2	0.5	3.6	4.3	0.7	0.4
1-Pentanol	320.0	560.0	10.0	3.4	3.3	0.5	1.9	3.7	0.8	0.4
1-Hexanol	333.2	603.2	12.6	5.4	5.1	1.0	5.0	5.3	0.6	0.4
1-Heptanol	333.2	623.2	15.9	5.8	5.6	1.1	4.3	4.8	0.9	0.4
1-Octanol	360.0	640.0	12.7	6.3	6.2	0.9	4.4	4.2	0.7	0.5
1-Nonanol	373.2	658.2	9.0	4.8	4.7	1.1	7.2	4.5	0.5	0.3
1-Decanol	383.2	673.2	10.8	4.6	4.6	1.5	6.5	3.4	0.5	0.5
1-Undecanol	403.2	693.2	9.8	5.4	5.2	0.2	6.7	3.2	0.5	0.8
1-Dodecanol	413.2	708.2	12.4	4.5	4.4	1.8	8.5	3.7	0.6	0.3
1-Tridecanol	423.2	728.2	3.4	2.6	2.7	0.6	4.7	3.0	0.4	0.5
1-Tetradecanol	433.2	723.2	3.7	2.7	2.6	0.7	3.9	2.2	0.5	0.6
1-Pentadecanol	443.2	753.2	3.3	2.8	2.8	0.9	5.4	2.2	0.4	0.5



Table 6.5 - Continuación.											
Compuesto	Intervalo de T (K)		%AAD en presión de vapor				%AAD en densidad				
	T min	T max	PR	PR-f	PR-f mod	PR-f prop	PR	PR-f	PR-f mod	PR-f prop	
1-Hexadecanol	453.2	743.2	2.9	1.9	1.9	0.4	4.1	1.6	0.4	0.5	
1-Heptadecanol	465.0	760.0	2.1	0.8	0.9	0.0	5.0	1.8	0.4	0.5	
1-Octadecanol	473.2	763.2	1.9	1.4	1.3	1.3	4.8	1.5	0.4	0.5	
1-Nonadecanol	490.0	780.0	3.1	1.3	1.3	0.2	4.2	1.7	0.4	0.6	
1-Eicosanol	493.2	783.2	2.3	0.9	0.9	0.3	5.7	1.6	0.4	0.5	
Acetone	243.15	503.35	1.2	1.0	1.0	0.9	13.6	0.9	0.5	0.5	
Methyl Ethyl Cetone	257.00	533.15	1.5	1.4	1.4	1.3	9.1	1.3	0.5	0.5	
2-Pentanone	283.15	553.15	1.5	0.9	1.0	0.8	6.8	2.3	0.3	0.3	
3-Pentanone	288.15	553.15	1.8	1.5	1.5	1.5	5.6	1.7	0.2	0.3	
2-Hexanone	298.15	577.15	1.4	1.1	1.1	0.4	6.4	2.0	0.3	0.2	
3-Hexanone	293.15	572.05	1.5	1.3	1.2	0.4	6.0	2.5	0.3	0.3	
2-Heptanone	313.15	599.15	2.0	1.1	1.1	0.5	6.2	1.8	0.3	0.3	
3-Heptanone	323.00	597.00	3.1	2.9	3.1	1.9	8.5	2.6	0.3	0.2	
4-Heptanone	313.15	595.15	1.4	1.5	1.4	1.6	6.5	2.0	0.3	0.3	
2-Octanone	333.15	619.15	3.1	2.3	2.3	2.5	7.5	2.0	0.3	0.4	
3-Octanone	323.30	613.25	2.7	1.7	1.7	0.9	7.4	2.5	0.3	0.2	
4-Octanone	323.30	613.30	7.0	3.8	3.8	1.9	5.4	2.9	0.5	0.4	
2-Nonanone	343.15	637.00	3.0	1.7	1.6	1.5	8.4	2.0	0.3	0.3	
3-Nonanone	343.15	638.35	5.1	2.8	2.7	1.6	7.2	2.2	0.3	0.3	
4-Nonanone	343.15	635.15	2.0	1.6	1.6	0.7	4.8	2.0	0.4	0.4	
5-Nonanone	333.75	629.75	1.2	1.0	1.0	0.3	11.5	1.3	0.2	0.2	
Ciclohexane	280.15	529.15	2.2	1.2	1.1	0.6	4.9	3.9	0.3	0.2	
Benzene	278.70	561.15	1.9	1.9	1.3	0.7	3.6	3.6	0.4	0.3	
Sulfur Dioxide	233.15	413.15	8.3	1.7	1.5	1.2	1.6	2.3	0.2	0.2	
Diethyl Ether	273.15	463.15	3.7	2.0	1.8	0.9	2.9	3.6	0.3	0.2	



## Conclusiones

1. Se desarrollaron algoritmos y rutinas para el cálculo del Equilibrio Líquido – Vapor (ELV) de una mezcla semi-continua que probaron ser robustas para determinar el ELV, inclusive a altas presiones. Las rutinas desarrolladas cuentan con un algoritmo de inicialización automática.
2. En las regiones de comportamiento retrógrado, la rutina de Flash a T y P obtiene la solución correcta. En la zona retrógrada, dependiendo de la localización del punto crítico, se pueden presentar dos puntos de burbuja o dos puntos de rocío a una misma temperatura o presión. Las rutinas desarrolladas con la inicialización automática obtienen únicamente uno de los puntos de saturación; el segundo puede obtenerse mediante una inicialización proveída por el usuario.
3. La estrategia utilizada en las rutinas para evitar la solución trivial funciona apropiadamente en las regiones de comportamiento retrógrado; sin embargo, en la vecindad del punto crítico requiere trabajo adicional para evitar este problema.
4. Para la caracterización de la fracción pesada se desarrollaron correlaciones de los parámetros de la ecuación de estado de Peng – Robinson  $a^{1/2}$  y  $b$ , que dependen del peso molecular, temperatura y el factor de caracterización de Søreide. Estas correlaciones pueden ser utilizadas cuando se caracteriza la fracción pesada mediante pseudocomponentes o con una función continua de distribución. La dependencia lineal de estos parámetros con el peso molecular tiene dos ventajas: *i)* Permite una mejor extrapolación de estos parámetros a muy altos pesos moleculares, regiones donde no se cuenta con información experimental; *ii)* Permite una solución analítica de las ecuaciones de equilibrio para una mezcla semi-continua cuando se aplica el método de los momentos. Esto es de particular importancia para caracterizar crudos pesados y extra-pesados.
5. Con objeto de subsanar la deficiencia en la predicción de la densidad del líquido de las ecuaciones de estado cúbicas, se utilizó una estrategia de traslado de volumen dependiente de temperatura para componentes pesados y ligeros.



6. Se desarrolló una estrategia de ajuste de la ecuación de estado de *Peng – Robinson* contra datos PVT experimentales pertenecientes a un conjunto de crudos pesados mexicanos. La estrategia propuesta está basada en dos etapas independientes: *i)* Se ajusta la presión de saturación mediante el parámetro de interacción binario CH<sub>4</sub> – fracción pesada; *ii)* Se ajusta la densidad del líquido y la relación gas – aceite mediante los parámetros del traslado de volumen. Este procedimiento trabaja satisfactoriamente en la representación de las propiedades volumétricas y de fase estudiadas, especialmente en los datos provenientes del experimento DLE. Los resultados obtenidos muestran consistencia y permiten una buena representación de la información experimental.
7. La formulación propuesta permite que los cálculos sean realizados con una ecuación de estado, en el caso de este trabajo la ecuación de *Peng – Robinson*, sin la necesidad de desdoblar la fracción pesada en pseudocomponentes, sino a través de una función de distribución. Sólo son necesarios el peso molecular promedio y la densidad relativa de la fracción pesada para llevar a cabo los cálculos.
8. Si bien, el procedimiento de ajuste propuesto es satisfactorio en ajustar la cantidad total de gas liberada, el régimen con el que se libera el gas disuelto del líquido y por consecuencia la variación de la densidad justo por debajo de la presión de saturación muestran desviaciones sistemáticas. Lo anterior indica que no se predice correctamente el régimen de liberación de gas en función de la presión.
9. También se observa que, de manera sistemática, la compresibilidad del líquido calculada con la ecuación de estado es distinta a la que presenta el fluido de yacimiento, factor atribuible al carácter cúbico de la ecuación de estado.
10. Con objeto de mejorar la predicción de la densidad de líquidos calculada con la ecuación de estado de *Peng – Robinson* y evitar el uso del traslado de volumen, se desarrolló una alternativa de mejora en el cálculo de la densidad de líquido saturado para componente puro, mostrando excelentes resultados tanto en compuestos no polares como polares sin detrimento alguno en el cálculo de la presión de vapor.



## Recomendaciones

1. Mejorar los algoritmos de convergencia en las vecindades del punto crítico para evitar la solución trivial.
2. Estudiar la aplicación de los modelos propuestos en fluidos de yacimiento distintos a los crudos pesados, como Aceites Volátiles y sistemas de Gas – Condensado. Este estudio permitirá verificar la validez del modelo propuesto y sintonizarlo en sistemas donde la fracción pesada C7+ es ligera y con menor fracción mol respecto al fluido total.
3. Mejorar la estrategia de ajuste de la ecuación de estado para representar el régimen de liberación de gas y la variación de la densidad del líquido con la presión.
4. Estudiar la aplicación de la estrategia propuesta para mejorar la densidad de líquido saturado en la región del líquido sub-enfriado en componentes puros así como analizar su aplicación en mezclas de componentes definidos y pseudocomponentes como los fluidos de yacimientos.



## REFERENCIAS

1. Danesh, A.: "PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids"; *ELSEVIER*, Third Impression, 2003.
2. Whitson, C.H.; Brule, M.R.: "Phase Behavior"; *Monograph Volume 20, Society of Petroleum Engineers*, 2000.
3. Craft, B.C.; Hawkins, M.; Terry, R.E.; "Applied Petroleum Reservoir Engineering"; *second ed; Prentice – Hall Inc*; New Jersey; 1991.
4. McCain, W.D. Jr.: "The Properties of Petroleum Fluids"; *second edition; Penn Well Publishing Co.*; Tulsa, Oklahoma; 1990.
5. Whitson, C.H.: "Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions"; *SPEJ* (August 1983) 683; *Trans.*, AIME, 275.
6. Chorn, L.G.: "Simulated Distillation of Petroleum Crude Oil by Gas Chromatography – Characterizing the Heptanes plus fraction", *J. Chrom. Sci.* (January 1984) 17.
7. Designation D2892-84, "Distillation of Crude Petroleum", *Annual Book of ASTM Standards*, *ASTM*, Philadelphia, Pennsylvania (1984).
8. Whitson, C. H., Andersen, T. F., Søreide, I.: "C<sub>7+</sub> Characterization of Related Equilibrium Fluids Using the Gamma Distribution", *C<sub>7+</sub> Fraction Characterization*, L. G. Chorn and G. A. Mansoori (eds.), *Advances in Thermodynamics*, Taylor & Francis, New York City (1989) 1, 35-56.
9. Watson, K.M., Nelson, E.F., and Murphy, G.B.: "Characterization of Petroleum Fractions", *Ind. Eng. Chem.* (1935) **27**, 1460.
10. Watson, K.M., Nelson, E. F.: "Improved Methods for Approximating Critical and Thermal Properties of Petroleum", *Ind. Eng. Chem.* (1933) **25**, No. 8, 880.
11. Jacoby, R.H. and Rzasa, M.J.: "Equilibrium Vaporization Ratios for Nitrogen, Methane, Carbon Dioxide, Ethane and Hydrogen Sulfide in Absorber Oil/Natural Gas and Crude Oil/Natural Gas Systems", *Trans.*, AIME (1952) **195**, 99.
12. Yarborough, L.: "Application of a Generalized Equation of State to Petroleum Reservoir Fluids", *Equations of State in Engineering and Research*, K.C. Chao, R.L. Robinson Jr. (eds.) *Advances in Chemistry Series*, American Chemical Soc., Washington, DC (1978) 182, 386.



13. Søreide, I.: “Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State”, *Dr. Ing. Dissertation*, Norwegian Inst. of Technology, Trondheim, Norway (1989).
14. Kesler, M.G. and Lee, B. I.: “Improve Predictions of Enthalpy of Fractions”, *Hydro. Proc.* (March 1976) **55**, 153.
15. Riazi, M. R. and Daubert, T. E.: “Simplify Property Predictions”, *Hydro. Proc.* (March 1980) 115.
16. Riazi, M. R. and Daubert, T. E.: “Analytical Correlations Interconvert Distillation-Curve Types”, *Oil & Gas J.* (August 1986) 50.
17. *Technical Data Book – Petroleum Refining, Third Edition*. API, New York City (1977)
18. Rao, V.K. and Bardon, M.F.: “Estimating the Molecular Weight of Petroleum Fractions”, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* (1985) **24**, 498.
19. Roess, L.C.: “Determination of Critical Temperature and Pressure of Petroleum Fractions”, *J. Inst. Pet. Tech.* (October 1936) **22**, 1270.
20. Cavett, R.H.: “Physical Data for Distillation Calculations-Vapor-Liquid Equilibria”, Proc., 27<sup>th</sup> API Meeting, San Francisco (1962) 351.
21. Nokay, R.: “Estimate Petrochemical Properties”, *Chem. Eng.* (23 February 1959) 147
22. Lee, B.I. and Kesler, M.G.: “A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States”, *AIChE J.* (1975) **21**, 510.
23. Twu, C.H.: “An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids”, *Fluid Phase Equilibria* (1984) No. 16, 137.
24. Recommended Practice for Sampling Petroleum Reservoir Fluids, *API*, Dallas (1966) 44.
25. Kennedy, H.T., Olson, C.R.: “Bubble Formation in Supersaturated Hydrocarbon Mixtures”, *Oil & Gas J.* (October 1952) 271.
26. Peng, D. Y., Robinson, D. B.: “A New-Constant Equation of State”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15(1), 59-65, (1976).
27. Barragán-Aroche, J. F.: “Desarrollo de Programas de Cálculo de Equilibrio de Fases en Sistemas Multicomponentes”, *Tesis de Maestría*, Facultad de Química, UNAM. (1995).
28. Bazúa-Rueda, E. R.: Notas del Curso “Equilibrio Físico”, Facultad de Química, UNAM. (1994).



29. Jhaveri, B.S., Youngren, G.K.: "Three-Parameter Modification of the Peng – Robinson Equation of State to Improve Volumetric Predictions", *SPERE* (August 1988), 1033.
30. Peneloux, A., Rauzy, E., Freze, R.: "A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes", *Fluid Phase Equilibria* (1982) 8, 7.
31. Cotterman, R.L.; Bender, R.; Prausnitz, J.M.: "Phase Equilibria for Mixtures Containing Very Many Components. Development and Application of Continuous Thermodynamics for Chemical Process Design"; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, 24, 194.
32. Cotterman, R.L.; Prausnitz, J.M.: "Flash Calculations for Continuous or Semicontinuous Mixtures Using an equation of State", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, 24, 434.
33. Abramowitz, M., Stegun, I.A.: "Handbook of Mathematical Functions", *Dover Publications Inc.*, New York City (1972)
34. Pitzer, K.S. et al.: "The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids, II. Compressibility factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization", *J. Amer. Chem. Soc.* (1955) 77, No. 13, 3433.
35. Smith, J.M., Van Ness H.C., Abbot, M.M.: "Introduction to Thermodynamics in Chemical Engineering", 7<sup>th</sup> Edition, Mc Graw Hill, New York. (2005).
36. Coats, K.H., Smart, G.T., *SPE Reservoir Eng.* (1986), 227-229.
37. van der Waals, J.D.: "Continuity of the Gaseous and Liquid State of Matter", PhD Dissertation, Leiden, Netherlands. (1873).
38. Redlich, O. and Kwong, J.N.S.: "On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions", *Chem. Rev.* (1949) 44, 233.
39. Soave, G.: "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", *Chem. Eng. Sci.* (1972) 27, No. 6, 1197.
40. Martin, J.J.: "Cubic Equations of State – Which?", *Ind & Eng. Chem.* (1979) 18, No. 2, 81.
41. Gasem, K.A.M., Gao, W., Robinson Jr., R.L.: "A modified temperature dependence for the Peng - Robinson equation of state", *Fluid Phase Equilib.* 181 (2001), 113-125.
42. Quiñones-Cisneros, S.E., Zéberg-Mikkelsen, C.K., Stenby, E.H.: "Friction theory prediction of crude oil viscosity at reservoir conditions based on dead oil properties", *Fluid Phase Equilib.* 212 (2003), 233-243.



43. P.D. Ting, P.C. Joyce, P.K. Jog, W.G. Chapman, M.C. Thies, Phase equilibrium modeling of mixtures of long-chain and short-chain alkanes using Peng–Robinson and SAFT, *Fluid Phase Equilib.*, 206 (2003) 267–286.
44. E. C. Voutsas, G. D. Pappa, K. Magoulas, D. P. Tassios, Vapor liquid equilibrium modeling of alkane systems with Equations of State: “Simplicity versus complexity”, *Fluid Phase Equilib.*, 240 (2006) 127–139.
45. M. F. Alfradique, M. Castier, Critical points of hydrocarbon mixtures with the Peng–Robinson, SAFT, and PC-SAFT equations of state, *Fluid Phase Equilib.*, 257 (2007) 78–101.
46. G. Schmidt and H. Wenzel, A Modified van der Waals Type Equation of State, *Chem. Eng. Sci.*, 35 (1980) 1503-1512
47. G.G. Fuller, A Modified Redlich-Kwong-Soave Equation of State Capable of Representing the Liquid State, *Ind. & Eng. Chem. Fundam.*, 15 (1976) 254-257
48. A. Harmens and H. Knapp, Three-Parameter Cubic Equation of State for Normal Substances, *Ind. & Eng. Chem. Fundam.*, 19 (1980) 291-294
49. V.C. Patel and A.S. Teja, A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures, *Chem. Eng. Sci.*, 37 (1982) 463-473
50. E. Usdin and J.C. McAuliffe, A One Parameter Family of Equations of State, *Chem. Eng. Sci.*, 31 (1976) 1077-1084
51. J.O. Valderrama and L.A. Cisternas, A Cubic Equation of State for Polar and Other Complex Mixtures, *Fluid Phase Equilib.*, 29 (1986) 431-438
52. K. Frey, M. Modell and J. Tester, Density-and-temperature-dependent volume translation for the SRK EOS: 1. Pure fluids, *Fluid Phase Equilib.*, 279 (2009) 56-63
53. D. Zudkevich and E. Joffe, Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibria with the Redlich-Kwong Equation of State, *AICHE J.*, 16 (1970) 112-119
54. Evaluated Standard Thermophysical Property Values, Design Institute for Physical Properties, DIPPR® Project 801 Database, Brigham Young University (2004).
55. R. Stryjek and J.H. Vera, PRSV: an improved Peng – Robinson equation of state for pure compounds and mixtures, *Can. J. Chem. Eng.*, 64 (1986a) 323–333.
56. Visual Numerics, IMSL –Math/Library User’s Manual, Volumes 1 and 2, (1997)



57. P.M. Mathias, A versatile Phase Equilibrium Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 22 (1983) 385–391.
58. J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenhaler, E.G. Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, third ed., Prentice Hall, New Jersey, 1999.



## A modification to the Peng–Robinson–fitted equation of state for pure substances

Humberto Hinojosa-Gómez, J. Fernando Barragán-Aroche\*, Enrique R. Bazúa-Rueda

*Departamento de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510, Mexico*

### ARTICLE INFO

*Article history:*

Received 13 February 2010  
Received in revised form 17 May 2010  
Accepted 26 June 2010  
Available online 2 August 2010

*Keywords:*

Equation of state  
Peng–Robinson  
Hydrocarbons and polar compounds  
Liquid density  
Vapor pressure

### ABSTRACT

In this work we present two modifications to the Peng–Robinson–Fitted equation of state where pure component parameters are regressed to vapor pressure and saturated liquid density data. The first modification (PR-f-mod) is a method that enhances the equation of state pure component property predictions through simple temperature dependent pure component parameters. In the second modification (PR-f-prop) we propose a temperature dependency for co-volume  $b$  in the repulsive parameter of the EoS, and revise the temperature function in the attractive term. The agreement with experimental data for 72 pure substances, including highly polar compounds, is remarkably good. We obtain average absolute deviations in saturated liquid density of less than 1% for all substances studied.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.