



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA– INGENIERÍA DE PROCESOS

ESTUDIO DE LOS MODELOS TERMODINÁMICOS PARA EL CÁLCULO DE  
EQUILIBRIO MULTIFÁSICO EN ACEITES PESADO Y EXTRAPESADO

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
CRISTINA GALICIA NARCISO

TUTOR PRINCIPAL  
DR. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE  
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. SEPTIEMBRE 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Bazúa Rueda Enrique Rodolfo  
Secretario: Dr. García Medeiros De Oliveira Milton T.  
Vocal: Dr. González Guevara José Antonio  
1<sup>er.</sup> Suplente: Dr. López Ramírez Simón  
2<sup>d o.</sup> Suplente: Dr. Barragán Aroche José Fernando

Lugar donde se realizó la tesis: Facultad de Química, UNAM.

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. José Fernando Barragán Aroche

---

**FIRMA**

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres, *Melba Narciso Enríquez* y *Ramiro Galicia Villamar*, por apoyarme incondicionalmente en todo momento.

A *Julio Cesar Dimayuga Luna* por su apoyo y amistad.

A la *Universidad Nacional Autónoma de México* y a la *Facultad de Química*.

Al *CONACyT* por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de maestría y al programa PAIP 5000-9064 y al proyecto del Fondo SENER-CONACYT-Hidrocarburos 185183.

Al *Dr. José Fernando Barragán Aroche* por su tiempo, apoyo, asesoría y valiosas contribuciones en la realización de este trabajo.

Al jurado asignado por su tiempo en la revisión de este trabajo.

A todos, gracias.

---

## ÍNDICE

<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>Objetivos</b> .....	<b>4</b>
<b>Alcances</b> .....	<b>4</b>
<b>Capítulo 1. Caracterización de la fracción pesada</b> .....	<b>5</b>
1.1 Distribución molar.....	<b>6</b>
1.1.1 Método de intervalos.....	<b>8</b>
1.1.2 Método de la cuadratura.....	<b>10</b>
1.2 Estimación de propiedades de los pseudocomponentes..	<b>14</b>
1.2.1 Correlaciones.....	<b>14</b>
1.2.2 Métodos de contribución de grupos.....	<b>18</b>
1.3 Parámetros de interacción binarios.....	<b>22</b>
<b>Capítulo 2. Modelos para el cálculo de propiedades y</b>	
<b>Experimentos PVT</b> .....	<b>24</b>
2.1 Modelos para cálculo de propiedades.....	<b>24</b>
2.1.1 Ecuaciones de estado cúbicas.....	<b>24</b>
2.1.2 Modelos para densidad del líquido.....	<b>33</b>
2.2 Experimentos PVT.....	<b>35</b>
2.2.1 Análisis composicional- Muestra del fondo de pozo...	<b>36</b>
2.2.2 Expansión a composición constante.....	<b>38</b>
2.2.3 Expansión de liberación diferencial.....	<b>42</b>
<b>Capítulo 3. Metodología</b> .....	<b>45</b>
3.1 Caracterización de la fracción pesada.....	<b>47</b>
3.1.1 Fracción mol y masa molecular.....	<b>48</b>
3.1.2 Propiedades de inspección y críticas.....	<b>50</b>
3.1.3 Parámetros de interacción binarios.....	<b>60</b>
3.2 Simulación de experimentos PVT.....	<b>62</b>
3.2.1 Presión de saturación a temperatura de yacimiento.	<b>62</b>

---

3.2.2 Expansión a composición constante.....	<b>63</b>
3.2.3 Expansión de liberación diferencial.....	<b>65</b>
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión.....</b>	<b>66</b>
4.1 Caracterización de la fracción pesada.....	<b>66</b>
4.1.1 Fracción mol y masa molecular.....	<b>70</b>
4.1.2 Propiedades de inspección y críticas.....	<b>72</b>
4.1.3 Parámetros de interacción binarios.....	<b>85</b>
4.2 Experimentos PVT.....	<b>88</b>
4.2.1 Presión de saturación a temperatura de yacimiento.	<b>88</b>
4.2.1 Expansión a composición constante.....	<b>92</b>
4.2.2 Expansión de liberación diferencial.....	<b>98</b>
<b>Conclusiones.....</b>	<b>115</b>
<b>Nomenclatura.....</b>	<b>117</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>119</b>
<b>Apéndice I. Propiedades de pseudocomponentes .....</b>	<b>123</b>

---

## Introducción

Actualmente en la industria petrolera mexicana, las reservas probadas del país están conformadas por 74.1 % aceite, 17.2 % gas seco, 7.5 % líquidos de planta y 1.2 % de condensados. De las reservas probadas de aceite, 63% corresponden a crudo pesado y extrapesado, 27.7% a crudo ligero y el 9.3 % a crudo superligero.<sup>1</sup>

Debido a que los crudos pesados y extrapesados representan 46.7 % de la reserva total de hidrocarburos, se vuelve relevante contar con una metodología para representar de manera adecuada el comportamiento termodinámico de estas mezclas de hidrocarburos; para esto, se requieren modelos termodinámicos que representen el equilibrio multifásico de la mezcla de hidrocarburos.<sup>1</sup>

Para predecir el comportamiento de fases y las propiedades de los fluidos del yacimiento es necesario utilizar una ecuación de estado, para la aplicación de las ecuaciones de estado se necesita conocer las propiedades críticas (presión y temperatura), el factor acéntrico y los parámetros de interacción binarios de todos los componentes de una mezcla.<sup>2</sup>

Uno de los problemas que existe en la simulación de fluidos de yacimiento es que el petróleo es una mezcla con infinidad de especies químicas y con las técnicas de separación actuales no se pueden identificar los cientos o miles de componentes que lo constituyen; incluso, si fuera posible una separación exacta las propiedades críticas y otros parámetros para la ecuación de estado no se podrían conocer con suficiente exactitud para los componentes más pesados de la mezcla.<sup>2</sup>

Una solución para este problema, consiste en hacer una caracterización hipotética de los componentes pesados con métodos experimentales y procedimientos matemáticos; se conoce como fracción pesada a la mezcla de componentes pesados que destilan a temperatura mayor o igual a la de un alcano de referencia, comúnmente se usa al n-heptano y se representa como C<sub>7+</sub>.

---

Para realizar la caracterización de la fracción pesada se tiene que dividirla en un número de subfracciones con composición molares conocidas, posteriormente para cada una de las subfracciones se tienen que especificar las propiedades de inspección (el peso molecular, la densidad específica y la temperatura de ebullición), las propiedades críticas, el factor acéntrico y los parámetros de interacción binarios.<sup>2</sup>

Para la estimación de las propiedades de inspección, propiedades críticas y el factor acéntrico de cada pseudo-componente existen varios conjuntos de correlaciones que han sido desarrolladas para estimar estas propiedades a partir de datos medidos como la masa molecular y la densidad. Estas correlaciones están basadas principalmente en datos experimentales de hidrocarburos más ligeros que el eicosano debido al craqueo térmico que ocurre con las moléculas más grandes.<sup>3</sup> Cuando se aplican las correlaciones al cálculo de propiedades de fracciones muy pesadas del crudo los resultados de la predicción presentan una tendencia diferente al de las fracciones ligeras.

Los métodos de contribución de grupos para estimar las propiedades físicas y químicas de los componentes puros pueden dar mejores resultados que las correlaciones basadas en propiedades de bulto porque las interacciones moleculares son tomadas en cuenta, el uso de estos métodos han sido sugeridos para estimar las propiedades de fracciones pesadas de petróleo. El método de Marrero-Gani<sup>11</sup> para estimar las propiedades críticas ha sido usado para mezclas de hidrocarburos extremadamente pesadas como los productos de fondo de torres de vacío.<sup>3</sup>

Para evaluar los resultados de las predicciones realizadas con la ecuación de estado se necesita tener datos experimentales de las muestras de fluidos de yacimiento para determinar si la caracterización de la fracción pesada representa con fidelidad el comportamiento real de dicha fracción, estos datos experimentales se obtienen del análisis PVT.

---

Un análisis PVT es un estudio de laboratorio que se realiza a las muestras de fluidos tomadas en el fondo de un pozo o en la superficie para obtener sus propiedades en función de la presión y la temperatura. Se fundamenta en que dos procesos dinámicos ocurren al mismo tiempo: separación instantánea de los fluidos (aceite y gas) en la superficie durante la producción y separación diferencial de los fluidos en el yacimiento debido a la disminución de la presión.<sup>1</sup>

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: agotamiento a volumen constante (Constant Volume Depletion, CVD), análisis composicional, análisis de inyección de gas, expansión a composición constante (Constant Composition Expansion, CCE), expansión de liberación diferencial (Differential Liberation Expansion, DLE) y separación multietapa.<sup>2</sup>

En este trabajo se realizará la caracterización de la fracción pesada de aceites pesados y extrapesados, se efectuará el ajuste del modelo termodinámico para representar los experimentos PVT: expansión a composición constante y expansión de liberación diferencial. Se realizará una comparación entre los datos experimentales disponibles y los calculados para determinar la efectividad del ajuste en la representación de los experimentos.

En el *Capítulo 1* de este trabajo se mostrará el método de caracterización de la fracción pesada que se usará para representar a dicha fracción, en el *Capítulo 2* se describirán los modelos para el cálculo de propiedades y los experimentos PVT: análisis composicional, expansión a composición constante y expansión de liberación diferencial; en el *Capítulo 3* se presentará la metodología propuesta para realizar la caracterización de la fracción pesada y los ajustes al modelo termodinámico y en el *Capítulo 4* se mostrarán los resultados obtenidos al aplicar la metodología propuesta a cuatro fluidos de yacimiento.

---

## Objetivos

- Determinar una metodología para realizar la caracterización de la fracción pesada de mezclas de hidrocarburos con alto contenido de componentes pesados (aceites pesados y extrapesados) que represente de manera adecuada su comportamiento termodinámico.
- Determinar si el uso de los métodos de contribución de grupos en el cálculo de propiedades de los componentes hipotéticos aporta mejoras significativas en la simulación de fluidos de yacimiento.
- Ajustar el modelo termodinámico para representar de manera adecuada los datos experimentales PVT:
  - Presión de saturación a temperatura de yacimiento.
  - Expansión a composición constante (Constant Composition Expansion, CCE).
  - Expansión de liberación diferencial (Differential Liberation Expansion, DLE).

## Alcances

- Aplicar la metodología de caracterización de la fracción pesada propuesta a cuatro fluidos de yacimiento (aceites pesados y extrapesados) y demostrar que se reproduce de manera aceptable el comportamiento termodinámico de dichas mezclas mediante la comparación de los valores experimentales y los valores calculados con los modelos utilizados.

---

## Capítulo 1. Caracterización de la fracción pesada

La industria de hidrocarburos clasifica al petróleo de acuerdo con su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia la calidad del crudo).<sup>12</sup> Los grados API muestran el valor de la densidad del aceite muerto a condiciones estándar (1 atm y 15.556 °C) y se evalúa mediante la siguiente ecuación:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\gamma} - 131.5 \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Donde:  $\gamma$  es la densidad relativa que relaciona la densidad de la muestra de aceite muerto a 60 °F,  $\rho_o$ , con la densidad del agua a 60 °F,  $\rho_w$ . Es decir:

$$\gamma = \frac{\rho_o}{\rho_w} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

En la Tabla 1.1 se presenta la clasificación del aceite de acuerdo a su densidad, se puede observar que los aceites pesados se caracterizan por tener una densidad de 0.92 a 1.00 g/cm<sup>3</sup> (22.3 - 10 °API) mientras que los aceites extrapesados presentan densidades mayores a 1 g/cm<sup>3</sup> (<10 °API).<sup>12</sup>

**Tabla 1.1 Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad.<sup>12</sup>**

Aceite crudo	Densidad [ g/ cm <sup>3</sup> ]	Densidad [ ° API ]
Extrapesado	>1.0	<10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Una parte significativa de los crudos pesados y extrapesados está formada por componentes con pesos moleculares muy grandes, componentes de los que se desconocen sus propiedades, por tal motivo es indispensable realizar una buena caracterización de esta fracción pesada.

---

La caracterización de la fracción pesada (mezcla de componentes pesados que destilan a temperatura mayor o igual a la de un alcano de referencia, comúnmente se utiliza al n-heptano y se representa como C<sub>7+</sub>) consta de tres pasos a seguir:

1. Dividir la fracción pesada en un número definido de secciones con composición molares conocidas (cada sección será un pseudocomponente).
2. Definir la masa molecular, densidad específica y punto de ebullición de cada pseudocomponente (propiedades de inspección).
3. Estimar las propiedades críticas y el factor acéntrico de cada pseudocomponente, así como los parámetros de interacción binarios para la ecuación de estado que está siendo usada.<sup>2</sup>

### 1.1 Distribución molar

Una distribución molar es la relación entre la fracción mol y la masa molecular, existen diversos modelos para representar la distribución molar, un modelo general que ha sido aplicado para describir dicha distribución es el modelo de Distribución Gamma de tres parámetros, que a continuación se describe.<sup>2</sup>

La función de densidad de probabilidad gamma es:

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp\left(-\frac{M-\eta}{\beta}\right)}{\beta^{\alpha}\Gamma(\alpha)} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

Donde:

M es el peso molecular

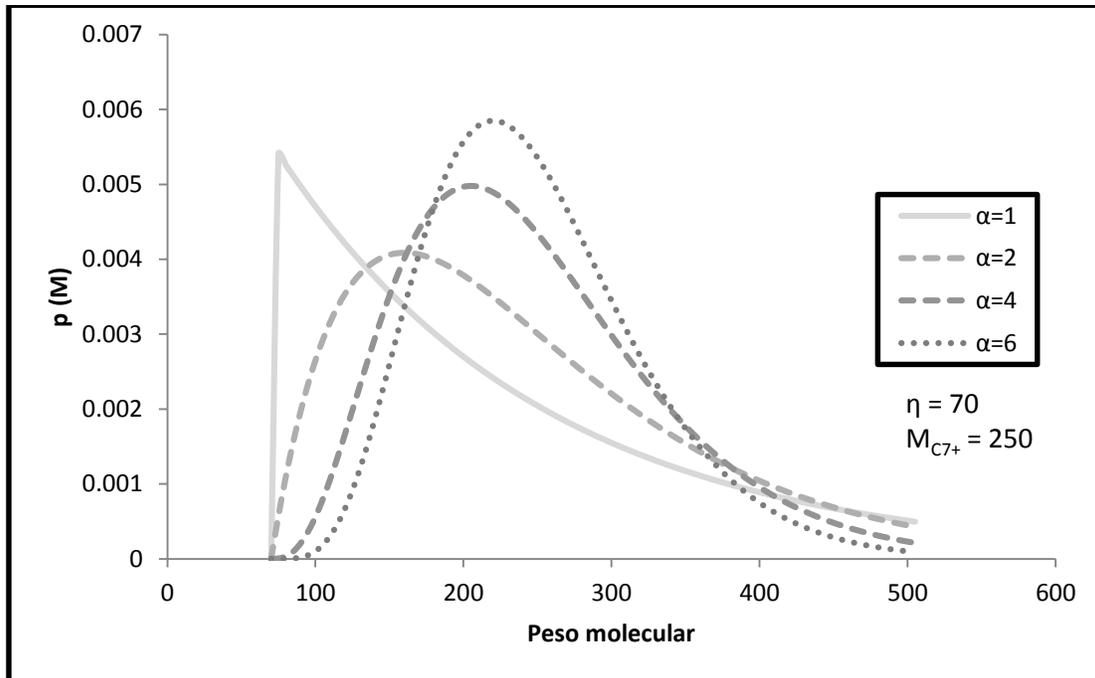
$\Gamma(\alpha)$  es la función gamma, en Excel se puede calcular el logaritmo de la función gamma con el siguiente comando:

$$\text{"=gamma.ln}(\alpha)\text{"} \quad \text{Comando 1.1}$$

$\beta$  está dado por:

$$\beta = \frac{M_{C7+} - \eta}{\alpha} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

Los tres parámetros de la función gamma son  $M_{C7+}$ ,  $\alpha$  y  $\eta$ .  $M_{C7+}$  es la masa molecular promedio de la fracción pesada, el parámetro  $\alpha$  define la forma de la distribución y  $\eta$  puede ser interpretado como el peso molecular mínimo encontrado en la fracción  $C_{7+}$ . En la Figura 1.1 se muestra la forma de la distribución  $p(M)$  para distintos valores del parámetro  $\alpha$ .<sup>2</sup>



**Figura 1.1. Función de distribución gamma para diversos valores de alfa.**

Por definición, el área debajo de la curva de la función de distribución gamma tiene el valor de uno.

$$\int_{\eta}^{\infty} p(M) dM = 1 \quad \text{Ecuación 1.5}$$

La función de distribución gamma se aplica a la caracterización de la fracción pesada al dividir el área bajo la curva de la distribución en un número definido de secciones a las que se les llama pseudocomponentes. El área de una sección asociada a un pseudocomponente es la fracción mol normalizada  $z_i/z_{C7+}$  para el intervalo de masas moleculares comprendido entre  $M_{bi-1}$  y  $M_{bi}$ , donde  $z_i$  es la fracción mol del pseudocomponente  $i$  y  $z_{C7+}$  es la fracción mol de la fracción pesada.

---

Para hacer la división del área bajo la curva de la función de distribución en secciones y obtener la fracción mol de cada pseudocomponente se pueden utilizar dos técnicas: el método de intervalos o el método de la cuadratura.

### 1.1.1 Método de intervalos

El método de intervalos<sup>2</sup> consiste en dividir el área bajo la curva en segmentos de peso molecular constantes, esto es:

$$M_{bi} - M_{bi-1} = \Delta M \quad \text{Ecuación 1.6}$$

Si el área desde  $\eta$  hasta el peso molecular  $M_{bi}$  es definido como  $P_0(M_{bi})$ , entonces la fracción mol de la sección  $i$  puede ser escrita como:

$$z_i = z_{C7+} [P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})] \quad \text{Ecuación 1.7}$$

El peso molecular promedio también puede ser calculado para el mismo intervalo como:

$$M_i = \eta + \alpha \beta \frac{[P_1(M_{bi}) - P_1(M_{bi-1})]}{[P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})]} \quad \text{Ecuación 1.8}$$

Donde:

$$P_0(M_b) = Q * S \quad \text{Ecuación 1.9}$$

$$P_1(M_b) = Q * \left( S - \frac{1}{\alpha} \right) \quad \text{Ecuación 1.10}$$

Los parámetros  $Q$  y  $S$  se calculan de la siguiente forma:

$$Q = \frac{\exp(-y)y^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \quad \text{Ecuación 1.11}$$

---


$$S = \sum_{j=0}^{\infty} y^j \left( \prod_{k=0}^j (\alpha + k) \right)^{-1} \quad \text{Ecuación 1.12}$$

$$y = \frac{Mb - \eta}{\beta} \quad \text{Ecuación 1.13}$$

Para calcular S, con la ecuación 1.12, se utiliza un número suficiente de términos de la sumatoria para obtener un valor apropiado, se ha reportado que con 25 términos es suficiente<sup>13</sup>, en este trabajo se utilizaron 30 términos.

Por ejemplo para j=5 el desarrollo de la ecuación 1.12 es el siguiente:

$$S = \frac{y^0}{\alpha} + \frac{y^1}{\alpha(\alpha+1)} + \frac{y^2}{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)} + \frac{y^3}{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)(\alpha+3)} \\ + \frac{y^4}{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)(\alpha+3)(\alpha+4)} \\ + \frac{y^5}{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)(\alpha+3)(\alpha+4)(\alpha+5)} \quad \text{Ecuación 1.14}$$

La siguiente expresión muestra la forma desarrolla de la ecuación 1.9 al sustituir las ecuaciones 1.11 a 1.13:

$$P_0(M_{bi}) = \frac{\exp\left[-\frac{Mb-\eta}{\beta}\right] \left(\frac{Mb-\eta}{\beta}\right)^{\alpha}}{\Gamma(\alpha)} * \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{Mb-\eta}{\beta}\right)^j \left(\prod_{k=0}^j (\alpha + k)\right)^{-1} \quad \text{Ecuación 1.15}$$

Y la expresión que muestra la forma desarrolla de la ecuación 1.10 al sustituir las ecuaciones 1.11 a 1.13 es:

$$P_1(M_b) = \frac{\exp\left[-\frac{Mb-\eta}{\beta}\right] \left(\frac{Mb-\eta}{\beta}\right)^{\alpha}}{\Gamma(\alpha)} * \left[ \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{Mb-\eta}{\beta}\right)^j \left(\prod_{k=0}^j (\alpha + k)\right)^{-1} - \frac{1}{\alpha} \right] \quad \text{Ecuación 1.16}$$


---

---

Cuando se selecciona el número de pseudocomponentes N, las ecuaciones 1.7 a 1.13 son aplicadas para los primeros N-1 pseudocomponentes y el último es calculado de tal forma que  $M_N$  y  $Z_N$  (masa molecular promedio y fracción mol del último pseudocomponente, respectivamente) cumplan con las siguientes restricciones que se obtienen a partir del balance de materia:

$$z_{C7+} = \sum_{j=1}^N z_j \quad \text{Ecuación 1. 17}$$

$$M_{C7+} z_{C7+} = \sum_{j=1}^N M_j z_j \quad \text{Ecuación 1. 18}$$

### 1.1.2 Método de la cuadratura

El método de la cuadratura utiliza la cuadratura gaussiana–Laguerre<sup>2</sup> para evaluar la integral bajo la curva de la función de distribución gamma. El procedimiento para el método de la cuadratura se muestra a continuación:

1.- Especificar el número de pseudocomponentes en los que se quiere dividir la fracción pesada, N, y obtener los valores de cuadratura  $X_i$  y  $W_i$  a partir de tablas matemáticas<sup>14</sup> ( $X_i$  definen la masa molecular y el factor de peso,  $W_i$ , determina la fracción mol de los pseudocomponentes). En la Tabla 1.2 se muestran valores de  $X_i$  y  $W_i$  para 2, 3, 4 y 5 puntos de la cuadratura gaussiana.

2.- Especificar  $\eta$  y  $\alpha$ : Algunos análisis PVT reportan valores de composición, masa molecular promedio y densidad de cortes que agrupan a componentes con igual número de carbono (Single Carbón Number, SCN), en este sentido cada corte representa un pseudocomponente. En la Tabla 1.3 se presenta un análisis composicional reportado para un aceite negro, en esta tabla se puede observar que la fracción  $C_{7+}$  fue dividida en 14 cortes y para cada uno se muestra la fracción mol, la masa molecular promedio y la densidad.

**Tabla 1.2. Variables, x, y factores de peso, W, para cuadratura gaussiana.<sup>14</sup>**

Puntos de la cuadratura gaussiana		X	W
Dos	1	0.585786438	0.853553391
	2	3.414213562	0.146446609
Tres	1	0.415774557	0.71109301
	2	2.29428036	0.278517734
	3	6.289945083	0.010389257
Cuatro	1	0.32254769	0.603154104
	2	1.745761101	0.357418692
	3	4.536620297	0.038887909
	4	9.395070912	0.000539295
Cinco	1	0.26356032	0.521755611
	2	1.413403059	0.398666811
	3	3.596425771	0.07594245
	4	7.085810006	0.003611759
	5	12.64080084	2.337E-05

2.1.- Cuando no se cuenta con datos de composición y masa molecular promedio de los cortes con masa molecular mayor al del heptano, los valores recomendados son  $\eta = 90$  y  $\alpha=1$ .

2.2.- Cuando se cuenta con datos experimentales de composición y masa molecular promedio de los cortes de igual número de carbono se sugiere calcular el valor del peso molecular mínimo de la fracción pesada ( $\eta$ ) con la ecuación 1.19 y minimizar la función objetivo mostrada en la ecuación 1.20 variando el parámetro alfa (tolerancia  $1 \cdot 10^{-6}$ ).

$$\eta = \frac{MC_6 + M_{SCN7}}{2} \quad \text{Ecuación 1.19}$$

Donde:  $MC_6$  es la masa molar del n-hexano,  $M_{SCN7}$  es la masa molecular promedio del corte que agrupa a todos los componentes con número de carbonos igual a 7.

**Tabla 1.3. Análisis composicional de una muestra de aceite negro.**

Componente	%mol	Fracción mol	M <sub>promedio</sub> [g/mol]	Densidad a 60 °F [g/cm <sup>3</sup> ]
H <sub>2</sub> S	1,41	0,01410		
CO <sub>2</sub>	2,68	0,02680		
N <sub>2</sub>	0,37	0,00370		
C1	32,44	0,32440		
C2	8,62	0,08620		
C3	6,13	0,06130		
i-C4	0,85	0,00850		
n-C4	3,32	0,03320		
i-C5	1,39	0,01390		
n-C5	1,95	0,01950		
n-C6	2,78	0,02780		
SCN-C7	6,69	0,06690	99	0,7409
SCN-C8	3,60	0,03600	112	0,7633
SCN-C9	2,50	0,02500	126	0,7770
SCN-C10	1,83	0,01830	140	0,7910
SCN-C11	0,90	0,00900	153	0,8017
SCN-C12	1,31	0,01310	167	0,8142
SCN-C13	1,84	0,01840	182	0,8252
SCN-C14	1,21	0,01210	198	0,8403
SCN-C15	1,27	0,01270	212	0,8490
SCN-C16	0,93	0,00930	226	0,8598
SCN-C17	0,94	0,00940	240	0,8640
SCN-C18	0,45	0,00450	253	0,8731
SCN-C19	0,57	0,00570	264	0,8796
C20+	14,02	0,14020	628	0,9951

$$f_{\text{objetivo1}} = \sum_{i=1}^{N-1} \left( \frac{Z_{i\text{exp}} - Z_{i\text{calc}}}{Z_{i\text{exp}}} \right)^2 \leq 10^{-6} \quad \text{Ecuación 1. 20}$$

Donde: N es el último corte en que se secciona la fracción pesada este agrupa a los componentes más pesados de la mezcla,  $Z_{i\text{exp}}$  es la fracción mol experimental del

pseudocomponente  $i$ ,  $Z_{i\text{calc}}$  es la fracción mol del pseudocomponente  $i$  calculada con el método de intervalos empleando un  $\Delta M_{\text{promedio}}$  para los cortes, ecuación 1.21, generalmente el  $\Delta M_{\text{promedio}}$  tiene un valor cercano a 14.

$$\Delta M_{\text{promedio}} = \frac{\sum_{i=1}^{N-2} (M_{i+1} - M_i)}{N - 2} \quad \text{Ecuación 1.21}$$

Donde  $M_{i+1}$  es el peso molecular promedio del pseudocomponente  $i+1$  y  $M_i$  es el peso molecular promedio del pseudocomponente  $i$ .

3.- Especificar el peso molecular más pesado de la fracción  $N$  (valor recomendado es  $M_N = 2.5 M_{C7+}$ ). Calcula el parámetro  $\beta^*$  con la ecuación 1.22.

$$\beta^* = \frac{M_N - \eta}{X_N} \quad \text{Ecuación 1.22}$$

4.- Calcular el parámetro  $\delta$  con la ecuación 1.23.

$$\delta = \exp\left(\frac{\alpha \beta^*}{M_{C7+} - \eta} - 1\right) \quad \text{Ecuación 1.23}$$

5.- Calcular la fracción mol,  $z_i$ , y el peso molecular,  $M_i$ , de cada pseudocomponente con las ecuaciones 1.24 y 1.25, respectivamente.

$$z_i = z_{C7+} \left[ W_i \frac{X_i^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \frac{(1 + \ln \delta)^\alpha}{\delta^{X_i}} \right] \quad \text{Ecuación 1.24}$$

$$M_i = \eta + \beta^* X_i \quad \text{Ecuación 1.25}$$

6.- Calcular el peso molecular promedio de la fracción pesada,  $M_{C7+}$ , con la ecuación 1.18 y confirmar que el valor calculado sea igual al valor reportado experimentalmente, si estos difieren modificar el valor del peso molecular máximo,  $M_N$ , hasta que la diferencia sea menor o igual a  $1 \cdot 10^{-6}$  (función objetivo mostrada en la ecuación 1.26) y posteriormente repetir los pasos 3, 4 y 5.

---

$$f_{\text{objetivo2}} = M_{C7+.EXP} - M_{C7+.CALC} \leq 10^{-6} \quad \text{Ecuación 1.26}$$

Donde:  $M_{C7+.EXP}$  es la masa molecular promedio de la fracción pesada experimental y  $M_{C7+.CALC}$  es la masa molecular promedio de la fracción pesada calculada con la ecuación 1.18.

## 1.2 Estimación de propiedades de los pseudocomponentes

Las propiedades que reflejan la naturaleza química de las fracciones de petróleo son: el peso molecular, la densidad y la temperatura de ebullición, a estas propiedades se les llama propiedades de inspección. Debido a la ausencia de datos experimentales de los pseudocomponentes propuestos, mediante el método de intervalos ó de la cuadratura gaussiana, las propiedades de inspección, críticas y factor acéntrico deben estimarse. Para la estimación de propiedades de los pseudocomponentes se pueden utilizar correlaciones o un método de contribución de grupos.<sup>2</sup>

### 1.2.1 Correlaciones

Para estimar las propiedades de inspección existe una amplia gama de correlaciones propuestas por diversos autores para determinar la gravedad específica y la temperatura normal de ebullición de las fracciones de petróleo; para estimar las propiedades críticas también existe una amplia gama de correlaciones para calcularlas.<sup>2</sup> Debido a esto se pueden proponer un número grande de combinaciones de correlaciones para caracterizar a los pseudo-componentes.

Se ha reportado que existe un conjunto de ecuaciones que representan con mayor fidelidad las propiedades de fracciones de petróleo independientemente del valor del parámetro alfa utilizado en el modelo de distribución gamma ó del tipo de compuestos que más abundan en el crudo. Este conjunto de ecuaciones para el

cálculo de propiedades de inspección y propiedades críticas sugiere usar las correlaciones mostradas en la Tabla 1.4. A continuación se presentan las ecuaciones correspondientes a cada una de las correlaciones mostradas en la Tabla 1.3 para el cálculo de propiedades de inspección y propiedades críticas.<sup>4</sup>

**Tabla 1.4. Correlaciones para estimar las propiedades de inspección y propiedades críticas de cualquier crudo.**

$\gamma$	Tb	Tc	Pc	$\omega$
Soreide <sup>5</sup>	Soreide <sup>5</sup>	Kesler-Lee <sup>8</sup>	Kesler-Lee <sup>8</sup>	Kesler-Lee <sup>8,9</sup>

### Gravedad específica ( $\gamma_i$ )

#### Factor de Aromaticidad de Soreide ( $C_f$ )

Soreide<sup>5</sup> desarrolló una correlación para la densidad específica basada en el análisis de 843 curvas de destilación de 68 muestras de C<sub>7+</sub>. Su correlación es la siguiente:

$$\gamma_i = 0.2855 + C_f(M_i - 66)^{0.13} \quad \text{Ecuación 1.27}$$

Donde:  $C_f$  es el factor de aromaticidad de Soreide y su valor debe ser tal que la densidad específica de C<sub>7+</sub> calculada con la ecuación 1.28 sea igual a la densidad específica determinada experimentalmente,  $C_f$  típicamente tiene un valor entre 0.27 y 0.31.<sup>1</sup>

$$\gamma_{C7+} = \frac{z_{C7+} M_{C7+}}{\sum_{i=1}^N \frac{z_i M_i}{\gamma_i}} \quad \text{Ecuación 1.28}$$

#### Factor de Aromaticidad de Watson ( $K_w$ )

El factor de aromaticidad de Watson<sup>6,7</sup> está basado en el punto normal de ebullición (en grados Rankine) y la densidad específica. El factor de Watson también es usado como parámetro para correlacionar propiedades de fracciones de petróleo como

---

peso molecular, viscosidad, presión de vapor y propiedades críticas. Una relación para el factor de Watson, basada en el peso molecular y la densidad específica es:

$$\gamma_i = 6.0108 * M_i^{0.17947} + Kw^{-1.18241} \quad \text{Ecuación 1.29}$$

Donde: Kw es el factor de caracterización de Watson y su valor debe ser tal que la densidad específica de C<sub>7+</sub> calculada con la ecuación 1.28 sea igual a la densidad específica determinada experimentalmente. El factor de aromaticidad de Watson adopta valores típicos en función de la naturaleza química de los compuestos de la mezcla: para mezclas no definidas químicamente se encuentra acotado en el rango de 8.5 a 13.5; para compuestos parafínicos en el rango de 12.5 a 13.5, mientras que para compuestos nafténicos de 11.0 a 12.5 y para compuestos aromáticos de 8.5 a 11.0.<sup>2</sup>

**Nota: usando las ecuaciones sugeridas en la Tabla 1.4 la gravedad específica se evaluará con la ecuación 1.27 y ésta es la que se utilizará para calcular las demás propiedades de inspección y propiedades críticas; sin embargo, también tiene que calcularse la gravedad específica con la ecuación 1.29 debido a que se requerirá el valor del factor del Watson para el cálculo del factor acéntrico.**

#### **Temperatura normal de ebullición (T<sub>b</sub>): Correlación de Soreide<sup>5</sup>**

Soreide<sup>5</sup> desarrolló una correlación para la temperatura normal de ebullición basada en 843 curvas TBP de muestras de la fracción C<sub>7+</sub> de 68 yacimientos. La correlación de Soreide para temperatura de ebullición (en grados Rankine) está en función de la masa molecular y la gravedad específica, ecuación 1.30.

$$T_b = 1928.3 - (1.695 * 10^5)M^{-0.03522}\gamma^{3.266}\exp(-(4.922 * 10^{-3})M - 4.7685\gamma + (3.462 * 10^{-3})M\gamma) \quad \text{Ecuación 1.30}$$

---

### Temperatura crítica (T<sub>c</sub>): Correlación de Kesler y Lee<sup>8</sup>

En la ecuación 1.31 se presenta la corrección propuesta por Kesler y Lee para calcular la temperatura crítica en grados Rankine, esta correlación está en función de la temperatura normal de ebullición en grados Rankine y la densidad específica.

$$T_c = 341.7 + 811\gamma + (0.4244 + 0.1174\gamma)T_b + (0.4669 - 3.2623\gamma)10^5 T_b^{-1} \quad \text{Ecuación 1.31}$$

### Presión crítica (P<sub>c</sub>): Correlación de Kesler y Lee<sup>8</sup>

En la ecuación 1.32 se muestra la correlación propuesta por Kesler y Lee para el cálculo de la presión crítica en psia, esta correlación está en función de la temperatura normal de ebullición en grados Rankine y la densidad específica.

$$\ln(P_c) = 8.3634 - \frac{0.056}{\gamma} - \left( \left( 0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2} \right) 10^3 \right) T_b + \left( \left( 1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2} \right) 10^{-7} \right) T_b^2 - \left( \left( 0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma^2} \right) 10^{-10} \right) T_b^3 \quad \text{Ecuación 1.32}$$

### Factor acéntrico (ω): Correlaciones de Kesler y Lee<sup>8,9</sup>

La correlación de Kesler y Lee<sup>8</sup> para calcular el factor acéntrico a  $T_{br} = T_b/T_c < 0.8$  fue desarrollada específicamente para fracciones de petróleo, ecuación 1.33; mientras que la correlación de Kesler y Lee<sup>9</sup> para  $T_{br} = T_b/T_c > 0.8$  está basada en una correlación para la presión de vapor de compuestos puros, ecuación 1.34.

- **Correlación de Kesler y Lee para  $T_{br} = T_b/T_c < 0.8$ .**

$$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{P_c}{14.7}\right) + A + B * T_{br}^{-1} + C * \ln(T_{br}) + D * T_{br}^6}{E + F * T_{br}^{-1} + G * \ln(T_{br}) + H * T_{br}^6} \quad \text{Ecuación 1.33}$$

---

Donde:

$$\begin{array}{llll} A = -5.92714 & B = 6.09648 & C = 1.28862 & D = -0.169347 \\ E = 15.2518 & F = -15.6875 & G = -13.4721 & H = 0.43577 \end{array}$$

T<sub>b</sub> [=] R, T<sub>c</sub> [=] R, P<sub>c</sub> [=] lb<sub>f</sub>/in<sup>2</sup>.

▪ **Correlación de Kesler y Lee para T<sub>br</sub> = T<sub>b</sub> / T<sub>c</sub> > 0.8.**

$$\omega = -7.904 + 0.1352Kw - 0.007465Kw^2 + 8.359Tbr + (1.408 - 0.01063Kw)Tbr^{-1} \quad \text{Ecuación 1.34}$$

T<sub>b</sub> [=] R, T<sub>c</sub> [=] R. Kw es el factor de aromaticidad de Watson.

### **Volumen crítico molar (V<sub>c</sub>): Correlación de Riazi – Daubert<sup>10</sup>**

Riazi y Daubert propusieron una correlación para calcular el volumen crítico molar en ft<sup>3</sup>/lbmol, ecuación 1.35. Esta correlación está en función de la temperatura normal de ebullición en grados Rankine y la gravedad específica.

$$V_c = (7.0434 * 10^{-7}) * T_b^{2.3829} * \gamma^{-1.683} \quad \text{Ecuación 1.35}$$

### **1.2.2 Métodos de contribución de grupos**

Los métodos de contribución de grupos para estimar las propiedades físicas y químicas de los componentes puros pueden dar mejores resultados que las correlaciones basadas en propiedades de bulto porque las interacciones moleculares son tomadas en cuenta, el uso de estos métodos han sido sugeridos para estimar las propiedades de fracciones pesadas de petróleo. El método de Marrero-Gani<sup>11</sup> para estimar las propiedades críticas ha sido usado para mezclas de hidrocarburos extremadamente pesadas como los productos de fondo de torres de vacío.<sup>3</sup>

---

## Método de Marrero-Gani

Es un método que se puede utilizar para estimar las propiedades de componentes orgánicos puros, la estimación se realiza en tres niveles. El primer nivel usa contribuciones de grupos simples que permiten describir una amplia variedad de componentes orgánicos, mientras los niveles segundo y tercero involucran grupos polifuncionales y estructurales que proporcionan más información de fragmentos moleculares los cuales no se pueden describir con el primer nivel. El método permite realizar estimaciones de las siguientes propiedades: punto normal de ebullición, temperatura crítica, presión crítica, volumen crítico, entalpía de formación estándar, entalpía de vaporización estándar, energía de Gibbs estándar, punto normal de fusión y entalpía de fusión estándar.<sup>11</sup>

Las contribuciones de grupos propuestas en este método han sido desarrolladas mediante regresión usando un conjunto de datos de más de 2000 componentes en el rango de C<sub>3</sub> – C<sub>60</sub>, incluyendo compuestos poli-cíclicos grandes y complejos.<sup>11</sup>

Considerando que el método se aplicará a la caracterización de pseudocomponentes donde las estructuras moleculares son desconocidas, sólo se utilizarán las contribuciones de grupos del primer nivel<sup>3</sup>, las expresiones para el cálculo de temperatura normal de ebullición y temperatura crítica en grados Kelvin se muestran en las ecuaciones 1.36 y 1.37, respectivamente. Las ecuaciones para el cálculo de presión crítica en bar y volumen crítico (cm<sup>3</sup>/mol) se muestran en las ecuaciones 1.38 y 1.39, respectivamente.

$$T_b = 222.543 \ln \left( \sum_{i=1}^{FG} N_i T_{bi} \right) \quad \text{Ecuación 1.36}$$

$$T_c = 231.239 \ln \left( \sum_{i=1}^{FG} N_i T_{ci} \right) \quad \text{Ecuación 1.37}$$

---


$$p_c = \left( \sum_{i=1}^{FG} N_i p_{ci} + 0.108998 \right)^{-2} + 5.9827 \quad \text{Ecuación 1.38}$$

$$V_c = \sum_{i=1}^{FG} N_i V_{ci} + 7.95 \quad \text{Ecuación 1.39}$$

Donde:  $N_i$  es la cantidad del grupo  $i$ ;  $T_{bi}$ ,  $T_{ci}$ ,  $p_{ci}$  y  $V_{ci}$  son las contribuciones del grupo  $i$  a  $T_b$ ,  $T_c$ ,  $p_c$  y  $V_c$ , respectivamente.

El método de Marrero- Gani no cuenta con ecuaciones para calcular el factor acéntrico ni para calcular la densidad a diferentes temperaturas, una alternativa para calcular estas propiedades es usar un método de contribución de grupos o una correlación.

Considerando la metodología propuesta por Carreón y colaboradores<sup>3</sup>, para calcular el factor acéntrico se deben utilizar las ecuaciones propuestas por Ambrose-Walton<sup>17</sup> y para calcular la densidad a diferentes temperaturas se debe utilizar el método de contribución de grupos GCVOL<sup>15, 16</sup>, dichos métodos se presentan a continuación.

### **Densidad mediante método de contribución de grupos GCVOL<sup>15,16</sup>**

El método de GCVOL se utiliza para calcular la densidad de líquidos en función de la temperatura, usando este método se puede calcular la densidad de sistemas polares con errores aproximadamente del 1% en el rango de temperaturas desde la temperatura de fusión hasta la temperatura normal de ebullición, la ecuación para calcular la densidad mediante este método se presenta a continuación:

$$\rho = \frac{MW}{V} = \frac{MW}{\sum N_i \Delta V_i} \quad \text{Ecuación 1.40}$$

---

Donde:  $\rho$  es la densidad a la temperatura  $T$  en  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $MW$  es la masa molecular en  $\text{g}/\text{mol}$ ,  $V$  es el volumen molar en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $N_i$  es la cantidad del grupo  $i$ ,  $\Delta V_i$  es el incremento de volumen del grupo  $i$  en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ .

Para determinar la dependencia entre el volumen molar y temperatura, el método utiliza la siguiente función polinomial de la temperatura absoluta para calcular el incremento del volumen del grupo  $i$ ,  $\Delta V_i$ .

$$\Delta V_i = A_i + B_i T + C_i T^2 \quad \text{Ecuación 1.41}$$

Donde:  $\Delta V_i$  es el incremento de volumen del grupo  $i$  en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ;  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  son parámetros de grupo  $i$  y  $T$  es la temperatura en K.

#### **Factor acéntrico mediante método Ambrose-Walton<sup>17</sup>**

Para calcular la presión de vapor la expansión propuesta por Pitzer es una de las ecuaciones de estados correspondientes de tres parámetros más utilizada y es la siguiente:

$$\ln p_{vpr} = f_0 + \omega f_1 + \omega^2 f_2 \quad \text{Ecuación 1.42}$$

Donde:  $p_{vpr}$  es la presión de vapor reducida;  $f_0$ ,  $f_1$  y  $f_2$  puede determinarse mediante expresiones analíticas desarrolladas por diversos autores, las siguientes ecuaciones para determinar el valor de  $f_0$ ,  $f_1$  y  $f_2$  fueron desarrolladas por Ambrose y Walton en 1989.<sup>17</sup>

$$f_0 = \frac{-5.97616\tau + 1.29874\tau^{1.5} - 0.60394\tau^{2.5} - 1.06841\tau^5}{T_r} \quad \text{Ecuación 1.43}$$

$$f_1 = \frac{-5.03365\tau + 1.11505\tau^{1.5} - 5.41217\tau^{2.5} - 7.46628\tau^5}{T_r} \quad \text{Ecuación 1.44}$$

---


$$f_2 = \frac{-0.64771\tau + 2.41539\tau^{1.5} - 4.26979\tau^{2.5} + 3.25259\tau^5}{T_r} \quad \text{Ecuación 1.45}$$

Donde:  $\tau$  es igual a  $(1 - T_r)$  y  $T_r$  es la temperatura reducida.

El valor de  $f_2$  es significativo solamente para fluidos con factores acéntricos grandes y a temperaturas reducidas bajas; tiene un valor de 0 a  $T_r=0.7$ . Considerando que el valor de  $f_2$  es insignificante, se puede calcular el factor acéntrico despejándolo de la ecuación 1.42 y utilizandp el valor de temperatura normal de ebullición:

$$\omega = - \frac{\ln\left(\frac{p_c}{1.01325}\right) + f_0(T_{br})}{f_1(T_{br})} \quad \text{Ecuación 1.46}$$

La presión crítica debe estar en bar,  $f_0$  y  $f_1$  deben determinarse a la temperatura normal de ebullición empleando las ecuaciones 1.43 y 1.44, respectivamente.

### 1.3 Parámetros de interacción binarios

La ecuación de estado que se utilizará para los cálculos será la ecuación de Peng-Robinson<sup>18</sup>, para estimar los parámetros de interacción binarios de los componentes hipotéticos con los otros componentes (hidrocarburos y demás pseudo-componentes) se puede usar la siguiente relación semi-teórica que sigue la teoría de fuerzas de dispersión de London y depende de los volúmenes críticos de la pareja ij.<sup>19</sup>

$$k_{ij} = 1 - \left( \frac{(V_{ci}V_{cj})^{\frac{1}{6}}}{\frac{1}{2} \left( V_{ci}^{\frac{1}{3}} + V_{cj}^{\frac{1}{3}} \right)} \right)^n \quad \text{Ecuación 1.47}$$

Donde:  $V_{ci}$  es el volumen molar crítico del componente i y  $V_{cj}$  es el volumen molar crítico del componente j, en este trabajo el exponente n tiene un valor de 1, a menos que se indique lo contrario.

---

Para los parámetros de interacción binarios de los pseudo-componentes con los gases de la mezcla ( $N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2S$ ) se utilizaron los valores constantes reportados en la Tabla 1.4.

**Tabla 1.4. Parámetros de interacción binarios de las parejas pseudocomponentes-gases ( $N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2S$ ).**

	$N_2$	$CO_2$	$H_2S$
Pseudo-componente	0.100	0.101	0.045

---

## Capítulo 2. Modelos para cálculo de propiedades y Experimentos PVT

### 2.1 Modelos para cálculo de propiedades

Para predecir el comportamiento de fases y las propiedades de los fluidos de yacimiento es necesario utilizar una ecuación de estado. Para los cálculos de las ecuaciones de estado se requieren: las propiedades críticas, el factor acéntrico, y los parámetros de interacción binarios de los componentes de una mezcla.<sup>2</sup>

La importancia de usar programas de computación que utilizan ecuaciones de estado para predecir propiedades termodinámicas como: presión de saturación, volumen, compresibilidad, etc., radica en garantizar la reproducción y confiabilidad de los resultados experimentales de una manera rápida y eficiente.

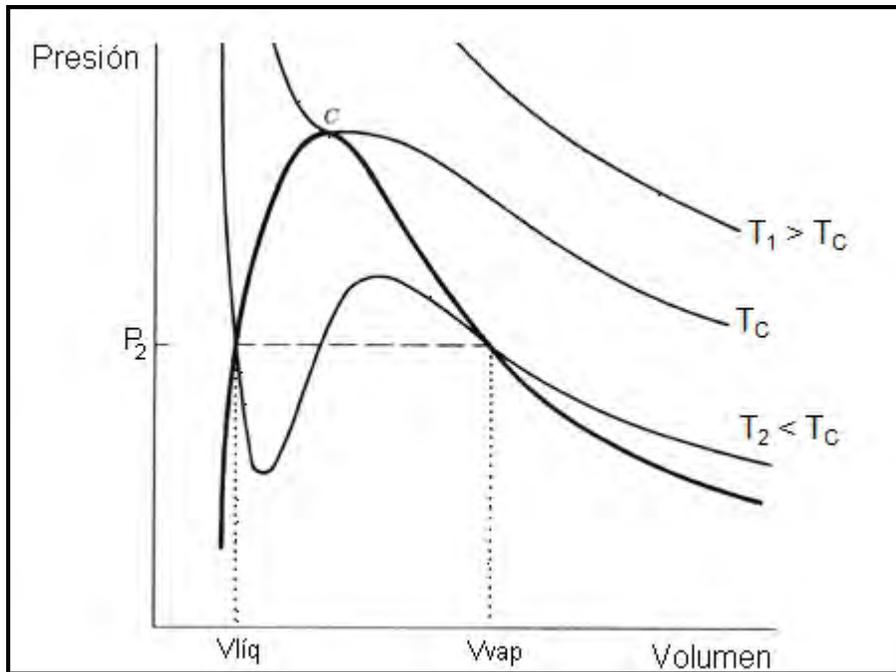
#### 2.1.1 Ecuaciones de estado cúbicas

Las ecuaciones de estado cúbicas (cubic equation of state, EOS) son funciones simples capaces de representar el comportamiento presión/ volumen/ temperatura de mezclas multicomponentes que pueden estar en fase líquida y en fase vapor, pueden aplicarse en un amplio rango de temperaturas y presiones, además de que no presentan dificultades numéricas o analíticas en su aplicación.<sup>20</sup>

Entre las muchas ecuaciones de estado disponibles hoy en día, las ecuaciones cúbicas derivadas de la ecuación de van der Waals tales como la de Soave, la de Peng-Robinson, entre otras, han probado combinar la simplicidad y la exactitud requerida para la predicción y correlación de las propiedades de los fluidos de yacimiento, en particular del equilibrio entre fases.<sup>21</sup>

En la Figura 2.1 se presenta el comportamiento de las isothermas calculadas con una ecuación de estado cúbica en un diagrama presión vs volumen para un componente puro. En dicha figura se puede observar que el comportamiento a

temperatura mayor, igual y menor a la temperatura crítica es diferente. Si la temperatura es menor a la temperatura crítica se tienen presiones a las cuales existen tres valores que satisfacen la ecuación de estado (tres valores para el volumen), el valor menor corresponde al volumen del líquido, mientras que el valor mayor pertenece al volumen del vapor, la otra solución carece de sentido físico.<sup>20</sup>



**Figura 2.1. Isotermas dadas por una ecuación de estado cúbica.**

El comportamiento volumétrico se calcula teniendo como datos temperatura y presión al resolver la ecuación cúbica siguiente:

$$V^3 + a'V^2 + b'V + c' = 0 \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde:  $V$  es el volumen molar y  $a'$ ,  $b'$  y  $c'$  dependen de la presión, temperatura y composición de la mezcla. También es común sustituir el volumen molar por el factor de compresibilidad,  $Z = PV/RT$ , ecuación 2.2.

$$Z^3 + a''Z^2 + b''Z + c'' = 0 \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde:  $Z$  es el factor de compresibilidad y  $a''$ ,  $b''$  y  $c''$  dependen de la presión, temperatura y composición de la mezcla.

---

El equilibrio de fases se calcula utilizando la ecuación de estado, al satisfacer las condiciones de equilibrio termodinámico. De este modo, en un sistema multicomponente de dos fases (líquido – vapor) en equilibrio, el potencial químico de componente  $i$  en la fase líquida  $\hat{\mu}_i^L(\mathbf{T}, \mathbf{P}, \mathbf{x})$  debe ser igual al potencial químico del componente  $i$  en la fase vapor  $\hat{\mu}_i^V(\mathbf{T}, \mathbf{P}, \mathbf{y})$ , ecuación 2.3. Los superíndices L y V representan los estados líquido y vapor respectivamente.

$$\hat{\mu}_i^L(\mathbf{T}, \mathbf{P}, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^V(\mathbf{T}, \mathbf{P}, \mathbf{y}) \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Se suele expresar el potencial químico en términos de la fugacidad,  $\hat{f}_i$ , utilizando la ecuación 2.4.

$$\hat{\mu}_i = RT \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{P_0} \right) + \mu_i^0 \quad \text{Ecuación 2.4}$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

Donde:  $\hat{\mu}_i$  es el potencial químico del componente  $i$  en la mezcla,  $R$  es la constante de los gases,  $\hat{f}_i$  es la fugacidad del componente  $i$  en la mezcla,  $\mu_i^0$  es el potencial químico del componente  $i$  puro como gas ideal a la temperatura  $T$  y a la presión  $P_0$ .

De la ecuación 2.3 y 2.4 se puede concluir que, para un sistema de dos fases (líquido – vapor) en equilibrio, las fugacidades del componente  $i$  en la fase líquida y en la fase vapor son iguales  $\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$ . La fugacidad se calcula utilizando la ecuación 2.5.

$$\ln \hat{\phi}_i = \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq i} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad \text{Ecuación 2.5}$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

Donde:  $\hat{\phi}_i$  es el coeficiente de fugacidad del componente  $i$ ,  $\hat{f}_i$  es la fugacidad del componente  $i$  en la mezcla,  $y_i$  es la fracción mol del componente  $i$  en la fase vapor.

---

---

## Ecuación de estado de van der Waals (vdW)

La primera ecuación de estado cúbica fue propuesta por J. D. van der Waals en 1873, después de esta aportación muchas ecuaciones de estado cúbicas fueron propuestas por diversos investigadores.<sup>22</sup>

La ecuación semi-empírica de van der Waals es la ecuación de estado cúbica más simple y representa de una manera cualitativa el comportamiento presión-volumen-temperatura. J. D. van der Waals mejoró la ecuación del gas ideal agregando parámetros para representar las fuerzas intermoleculares repulsivas y atractivas, la ecuación de estado de van der Waals se expresa de la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde: P es la presión, T es la temperatura, V es el volumen molar;  $\frac{a}{V^2}$  representa las fuerzas intermoleculares atractivas y b representa el volumen excluido por las moléculas en el fluido real.

En la ecuación 2.6 podemos observar que cuando el volumen molar se aproxima a b, la presión se tiende al infinito. Por lo tanto, b es considerado como el volumen de las moléculas conocido como “co-volumen” y siempre tiene un valor menor que el volumen molar, V. La ecuación 2.6 en función del volumen ó del factor de compresibilidad toma una forma cúbica (análogas a las ecuaciones 2.1 y 2.2) como se muestra en las ecuaciones 2.7 y 2.8, respectivamente.

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0 \quad \text{Ecuación 2.7}$$

$$Z^3 - (1 + B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad \text{Ecuación 2.8}$$

---

Donde: A y B son parámetros adimensionales definidos en la ecuación 2.9 y 2.10, respectivamente:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad \text{Ecuación 2.10}$$

Al usar la ecuación de van der Waals para calcular el comportamiento volumétrico de un componente puro y crear la gráfica presión vs volumen se obtiene un diagrama similar al mostrado en la Figura 2.1. Para un componente puro a temperatura y presión debajo del punto crítico, por ejemplo  $T_2$  y  $P_2$  en la Figura 2.1, la ecuación puede dar tres raíces reales para el volumen.

A temperaturas arriba del punto crítico, por ejemplo a  $T_1$  en la Figura 2.1, la ecuación sólo devuelve una raíz real. Debido a que en la isoterma crítica existe un punto de inflexión en el punto crítico, se pueden imponer las siguientes condiciones matemáticas (condiciones de van der Waals):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{Ecuación 2.11}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{Ecuación 2.12}$$

En el punto crítico las tres raíces son iguales, es decir:

$$(V - V_c)^3 = 0 \quad \text{Ecuación 2.13}$$

Donde: V es el volumen molar y  $V_c$  es el volumen crítico molar.

Al expandir la ecuación 2.13 se tiene:

$$V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0 \quad \text{Ecuación 2.14}$$

En el punto crítico ( $T=T_c$  y  $P=P_c$ ) la ecuación 2.7 se expresa como:

---

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c}\right)V^2 + \frac{a}{P_c}V - \frac{ab}{P_c} = 0 \quad \text{Ecuación 2.15}$$

Donde: V es el volumen molar,  $T_c$  es la temperatura crítica,  $P_c$  es la presión crítica.

Comparando la ecuación 2.14 con la ecuación 2.15 se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$3V_c = b + \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Ecuación 2.16}$$

$$3V_c^2 = \frac{a}{P_c} \quad \text{Ecuación 2.17}$$

$$V_c^3 = \frac{ab}{P_c} \quad \text{Ecuación 2.18}$$

Despejando **a** de la ecuación 2.17 se obtiene:

$$a = 3P_c V_c^2 \quad \text{Ecuación 2.19}$$

Sustituyendo la ecuación 2.19 en la ecuación 2.18 y despejando **b** se llega a:

$$b = \frac{1}{3} V_c \quad \text{Ecuación 2.20}$$

Sustituyendo la ecuación 2.20 en la ecuación 2.16 y despejando el volumen crítico se obtiene:

$$V_c = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Ecuación 2.21}$$

Sustituyendo la ecuación 2.21 en las ecuaciones 2.19 y 2.20 se obtienen los valores de las constantes a y b, respectivamente:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{Ecuación 2.22}$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Ecuación 2.23}$$

---

### Ecuación de estado de Redlich y Kwong<sup>23</sup> (RK)

Redlich y Kwong modificaron el término atractivo de la ecuación de van der Waals, de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T_r)}{V(V + b)} \quad \text{Ecuación 2.24}$$

Los parámetros  $a(T_r)$  y  $b$  de la ecuación de RK se definen de la siguiente manera:

$$a(T_r) = \Omega_{a,RK} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad \text{Ecuación 2.25}$$

$$\alpha(T_r) = T_r^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación 2.26}$$

$$b = \Omega_{b,RK} \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Ecuación 2.27}$$

Donde:  $T_r$  es la temperatura reducida,  $\Omega_{a,RK} = 0.42747$  y  $\Omega_{b,RK} = 0.08664$ .

La ecuación 2.24 en términos del factor de compresibilidad se muestra en la ecuación 2.28, los parámetros adimensionales  $A$  y  $B$  son definidos en las ecuaciones 2.9 y 2.10, respectivamente:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad \text{Ecuación 2.28}$$

Para el cálculo en mezclas se usa una regla de mezclado para calcular los parámetros  $a(T_r)$  y  $b$  de la ecuación 2.24 ó los parámetros adimensionales  $A$  y  $B$  de la ecuación 2.28. Las ecuaciones 2.29 y 2.30 muestran unas reglas de mezclado usadas para calcular los parámetros  $a$  y  $b$ :

---


$$\mathbf{b} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \mathbf{b}_i \quad \text{Ecuación 2. 29}$$

$$\mathbf{a} = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \mathbf{a}_{ij} \quad \text{Ecuación 2. 30}$$

$$\mathbf{a}_{ij} = \sqrt{\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j} (1 - \mathbf{k}_{ij}) \quad \text{Ecuación 2. 31}$$

Donde:  $nc$  es el número de componentes en la mezcla,  $x_i$  es la fracción mol del componente  $i$  en la mezcla,  $k_{ij}$  es el parámetro de interacción binario del componente  $i$  con el  $j$ , se cumple que:  $k_{ji} = k_{ij}$  y  $k_{ij} = 0$ .

La ecuación de Redlich Kwong se usa para calcular propiedades volumétricas y térmicas de componentes puros y mezclas con buen grado de precisión, aunque su aplicación a cálculos de equilibrio líquido – vapor en sistemas multicomponentes da resultados pobres.<sup>24</sup>

### Ecuación de estado de Soave<sup>24</sup> (SRK)

En 1972 Soave publicó una ecuación de estado basada en la ecuación de Redlich y Kwong (RK), modificando el parámetro  $\alpha(T_r)$  de la ecuación de RK. Soave utilizó datos experimentales de presión de vapor y densidad de líquido saturado de diferentes compuestos puros y propuso que el parámetro  $\alpha(T_r)$ , de la ecuación 2.25, fuera función de la temperatura reducida y el factor acéntrico, su correlación es la siguiente:

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + m(1 - Tr^{0.5})]^2 \quad \text{Ecuación 2. 32}$$

Donde:  $m$  está definida en la ecuación 2.33.

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad \text{Ecuación 2. 33}$$

---

La ecuación de Soave (SRK, Soave – Redlich – Kwong) es capaz de predecir el equilibrio líquido – vapor y las propiedades de la fase vapor de una manera muy precisa para mezclas de sustancias no polares, pero proporciona valores de densidad de líquido alejados de los valores experimentales.<sup>25</sup>

### **Ecuación de estado de Peng – Robinson<sup>25</sup> (PR)**

Peng y Robinson modificaron el término atractivo de la ecuación de van der Waals, de forma similar a la propuesta de Soave y realizando algunas modificaciones para mejorar los valores calculados de densidad de líquido. En la ecuación 2.34 se muestra la ecuación de estado de Peng- Robinson

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad \text{Ecuación 2.34}$$

$$b = \Omega_{b,PR} \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Ecuación 2.35}$$

$$a(T) = \Omega_{a,PR} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r, \omega) \quad \text{Ecuación 2.36}$$

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + m(1 - Tr^{0.5})]^2 \quad \text{Ecuación 2.37}$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad \text{Ecuación 2.38}$$

Donde:  $\Omega_{a,PR} = 0.45724$  y  $\Omega_{b,PR} = 0.07780$

La ecuación 2.38 después fue modificada por Peng y Robinson para mejorar las predicciones para componentes más pesados.<sup>26</sup> La correlación modificada se muestra en la ecuación 2.39.

---

$$m = 0.3796 + 1.485\omega - 0.1644\omega^2 + 0.01667\omega^3 \quad \text{Ecuación 2.39}$$

La ecuación de Peng-Robinson (PR) en términos del factor de compresibilidad se muestra en la ecuación 2.40. Los parámetros adimensionales A y B son definidos en las ecuaciones 2.9 y 2.10, respectivamente.

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad \text{Ecuación 2.40}$$

### 2.1.2 Modelos para densidad de líquido

Las ecuaciones de estado generalmente predicen un valor de volumen molar para la fase líquida mayor a los valores de datos experimentales, la desviación es casi constante sobre un amplio rango de presiones lejos del punto crítico. Tomando en cuenta esto, se puede mejorar la predicción del volumen molar del líquido, calculado con la ecuación de estado, restándole un término de corrección constante (método conocido como trasladado de volumen).<sup>27</sup>

#### Traslado de volumen

El traslado de volumen es un término que corrige el volumen molar de la fase líquida calculado con la ecuación de estado que mejora la predicción de la densidad. Peneloux y colaboradores<sup>28</sup> utilizaron el concepto de traslado de volumen en la ecuación de estado de SRK, en la ecuación 2.41 se muestra el volumen corregido con el traslado de volumen.

$$V^{\text{COR}} = V^{\text{EOS}} - c \quad \text{Ecuación 2.41}$$

Donde:  $V^{\text{COR}}$  es el volumen molar corregido,  $V^{\text{EOS}}$  es el volumen molar calculado con la ecuación de estado y  $c$  es el término de corrección determinado al relacionar volúmenes de líquidos saturados medidos y calculados a  $T_R=0.7$ .

---

Las ecuaciones de estado son aplicadas a mezclas multicomponentes mediante el uso de reglas de mezclado para determinar los parámetros de mezcla. La ecuación 2.42 muestra la regla de mezclado usada para determinar el término de corrección  $c^m$  para mezclas:

$$c^m = \sum_{i=1}^N x_i c_i \quad \text{Ecuación 2. 42}$$

Donde:  $c^m$  es el factor de corrección para mezclas,  $x_i$  es la fracción mol del componente  $i$  en la mezcla y  $c_i$  es el factor de corrección de componente  $i$ .

La inclusión del tercer parámetro en la ecuación de estado cambia el coeficiente de fugacidad como se muestra en la ecuación 2.43.

$$\hat{\phi}_i^{\text{COR}} = \hat{\phi}_i \exp\left(\frac{-c_i P}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2. 43}$$

Donde:  $\hat{\phi}_i^{\text{COR}}$  es el coeficiente de fugacidad corregido del componente  $i$  en la mezcla y  $\hat{\phi}_i$  es el coeficiente de fugacidad del componente  $i$  en la mezcla.

Cuando la fugacidad de cada componente se calcula con la misma ecuación de estado en la fase vapor y líquida, la modificación en la ecuación 2.43 no afecta el equilibrio líquido-vapor sólo multiplica la fugacidad de cada componente en ambas fases por una cantidad igual, dando como resultado el mismo valor de la relación de equilibrio. Por lo tanto, el tercer parámetro puede ser utilizado sólo para ajustar el volumen molar del líquido calculado con la ecuación de estado.

El traslado de volumen mejora la densidad del líquido y tiene un efecto mínimo en la densidad del vapor a presiones bajas y moderadas (debido a que el volumen molar de de la fase vapor es relativamente grande comparado con el valor del factor de corrección usado en el método de traslado de volumen).

---

## 2.2 Experimentos PVT

El comportamiento de fases y los datos volumétricos son elementos esenciales para la administración adecuada de yacimientos de petróleo, esta información es indispensable para: evaluar las reservas, para desarrollar el plan óptimo de recuperación, y para determinar la cantidad y calidad de los fluidos producidos.<sup>27</sup>

La mayoría de los fluidos de yacimientos son recuperados mientras la presión del yacimiento va disminuyendo, la temperatura del yacimiento permanece prácticamente constante en la mayoría de los métodos de recuperación. Por eso, la presión del yacimiento es la variable principal que determina el comportamiento de los fluidos durante el agotamiento a condiciones de yacimiento. Debido a esto, se realizan varias pruebas de laboratorio variando la presión del fluido de yacimiento (estas pruebas simulan los procesos de recuperación), el principal énfasis es en los datos volumétricos a la temperatura de yacimiento y a la temperatura ambiente, por eso el nombre datos PVT (presión-volumen-temperatura).<sup>27</sup>

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. La mayoría de las pruebas son experimentos de agotamiento, en donde la presión de una muestra de fluido de yacimiento en una sola fase se disminuye en pasos sucesivos ya sea por incremento del volumen de fluido o removiendo parte de este.<sup>27</sup>

Los experimentos PVT son los siguientes:

- Agotamiento a volumen constante (Constant Volume Depletion, CVD).
- Análisis composicional.
- Análisis de inyección de gas.
- Expansión a composición constante (Constant Composition Expansion, CCE).
- Expansión de liberación diferencial (Differential Liberation Expansion, DLE).
- Separación multietapa.

En la Tabla 2.1 se hace un resumen de los experimentos que pueden ser realizados en muestras de aceite (negro y volátil) y muestras de gas – condensado.<sup>2</sup> Debido a que en este trabajo sólo se utilizarán muestras de aceites, se describirán a continuación sólo los experimentos PVT: Análisis composicional (muestra del fondo de pozo), expansión a composición constante y expansión de liberación diferencial.

**Tabla 2.1. Análisis de laboratorio realizados en yacimientos de aceite y de gas-condensado.**

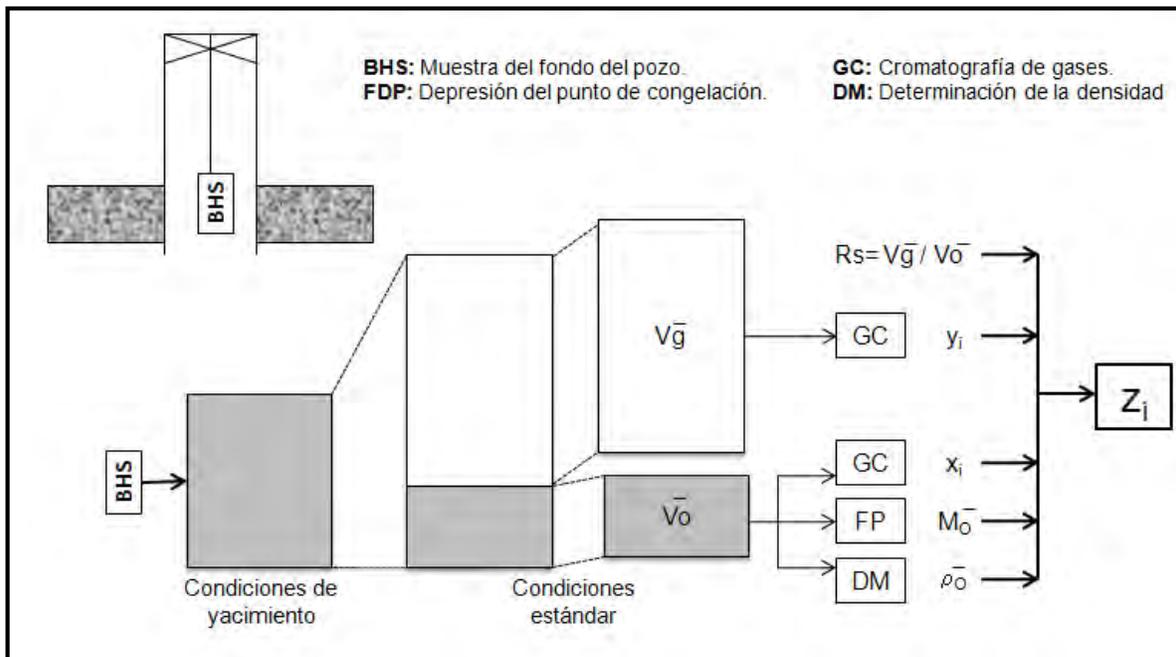
<b>Análisis de laboratorio</b>	<b>Aceite</b>	<b>Gas-condensado</b>
Muestra del fondo de pozo	✓	☑
Composición recombinada	☑	✓
Destilación TBP de C <sub>7+</sub>	☑	☑
Destilación simulada de C <sub>7+</sub>	☑	☑
Expansión a composición constante	✓	✓
Separación multietapa	✓	☑
Expansión de liberación diferencial	✓	✗
Agotamiento a volumen constante	☑	✓
Inyección de gas	☑	☑
✓ = estándar, ☑ = puede realizarse, y ✗ = no se realiza.		

### **2.2.1 Análisis composicional- Muestra del fondo de pozo**

Los estudios PVT usualmente están basados en una o más muestras tomadas durante una prueba de producción, las muestras del fondo de pozo se obtienen en un contenedor a alta presión durante el periodo inicial de producción o en una prueba de producción. El procedimiento de muestras del fondo de pozo es el método preferido para la mayoría de los yacimientos de aceite.<sup>2</sup>

La composición de la corriente original del pozo<sup>2</sup> se presenta en la mayoría de los reportes PVT, también es usual reportar la gravedad específica y el peso molecular promedio de la fracción pesada. Experimentalmente, la composición de una muestra del fondo del pozo se determina usando el siguiente procedimiento (Figura 2.2):

1. Hacer una separación tipo Flash a la mezcla a condiciones de estándar (1 atm y 60 °F).
2. Medir los volúmenes a condiciones estándar de gas,  $V_{\bar{g}}$ , y de aceite,  $V_{\bar{o}}$ .
3. Determinar las fracciones másicas normalizadas, ( $w_{\bar{g}i}$  y  $w_{\bar{o}i}$ ) de muestras a condiciones estándar por cromatografía de gas.
4. Medir el peso molecular de aceite a condiciones estándar,  $M_{\bar{o}}$ , y la gravedad específica,  $\gamma_{\bar{o}}$ .
5. Convertir fracciones masa,  $w_{\bar{g}i}$  y  $w_{\bar{o}i}$ , a fracciones mol normalizadas,  $y_i$  y  $x_i$ .
6. Recombinar matemáticamente para obtener la composición de la corriente del pozo,  $z_i$ .



**Figura 2.2. Procedimiento para recombined muestras del separador de una etapa para obtener la composición de la muestra del fondo del pozo.<sup>2</sup>**

A condiciones estándar el gas usualmente contiene menos del 1% mol de C<sub>7+</sub> (compuesto principalmente de heptanos y octanos), mientras que el aceite contiene menos del 1% de componentes ligeros (metano, etano y componentes que no son hidrocarburos). En la Tabla 2.2 se puede observar la composición de una muestra de aceite del fondo de pozo y las propiedades de la fracción pesada: densidad a 60 °F y la masa molecular promedio.

**Tabla 2.2. Composición de una muestra de aceite del fondo del pozo.**

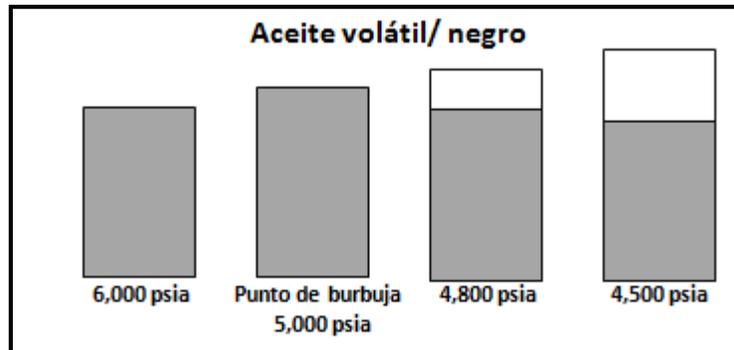
Componente	Fracción		Densidad a 60 °F	°API	Masa molecular
	mol	masa	[g/cm <sup>3</sup> ]		
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.0091	0.0043			
<b>N<sub>2</sub></b>	0.0016	0.0005			
<b>metano</b>	0.3647	0.0624			
<b>etano</b>	0.0967	0.031			
<b>propano</b>	0.0695	0.0327			
<b>i-butano</b>	0.0144	0.0089			
<b>n-butano</b>	0.0393	0.0244			
<b>i-pentano</b>	0.0144	0.0111			
<b>n-pentano</b>	0.0141	0.0109			
<b>n-hexano</b>	0.0433	0.0397			
<b>heptanos +</b>	0.3329	0.7741	0.8515	34.5	218
<b>Total</b>	1	1			

### 2.2.2 Expansión a composición constante

El experimento de expansión a composición constante conocido por sus siglas en inglés como CCE (Constant Composition Expansion) se realiza en muestras de aceite volátil, aceite negro y gas-condensado. En este trabajo sólo se utilizarán datos experimentales de muestras de aceites extrapesados, por tal motivo a continuación se explicará el procedimiento para realizar esta prueba experimental en muestras de aceites.

---

La Figura 2.3 muestra esquemáticamente el procedimiento para llevar a cabo el experimento CCE en muestras de aceite, en esta prueba una cantidad conocida del fluido de yacimiento se coloca en una celda con mirilla donde se eleva la presión arriba de la presión de yacimiento para asegurar que el fluido se encuentre en una sola fase. La temperatura durante todo el experimento se mantiene constante e igual a la temperatura de yacimiento.<sup>2</sup>



**Figura 2.3. Experimento expansión a composición constante para muestras de aceite.**

A la muestra en la celda se le va disminuyendo la presión hasta por debajo de la presión de saturación, la presión se disminuye en decrementos que pueden ser de un tamaño de entre 5 a 200 psi por etapa, procurando alcanzar el equilibrio con cada cambio de presión; el experimento se realiza en una celda con mirilla debido a que el punto de saturación se determina visualmente al observar que se forman las primeras burbujas de vapor.<sup>2</sup>

El fluido debe ser agitado en cada etapa de presión rotando la celda para evitar el fenómeno de "súper saturación" ó equilibrio meta estable, donde una mezcla permanece en una sola fase aunque debería existir en dos fases. Algunas veces la "súper saturación" ocurre de 50 a 100 psi debajo de la presión de burbuja de la mezcla. Se debe evitar la condición de súper saturación para permitir la determinación precisa del punto de burbuja.<sup>2</sup>

---

A medida que la presión cruza por debajo del punto de burbuja el volumen se incrementa rápidamente porque el gas se desprende del aceite a un ritmo mucho mayor, produciendo un sistema altamente compresible. El volumen total se mide después de que la mezcla de dos fases alcanza el equilibrio. Cuando se alcanza la etapa de menor presión, normalmente, el volumen total es de tres a cinco veces mayor que el volumen del punto de burbuja original.<sup>2</sup>

En este experimento para una muestra de aceite los datos reportados incluyen la presión de burbuja,  $P_b$ ; la densidad del punto de burbuja,  $\rho_{ob}$ , ó el volumen específico,  $v_{ob}$ , y la compresibilidad isotérmica,  $c$ . Los volúmenes totales son reportados relativos al volumen en el punto de burbuja, lo que se conoce como volumen relativo del sistema,  $V_r$ :

$$V_r = \frac{V_t}{V_{ob}} \quad \text{Ecuación 2. 44}$$

Donde:  $V_t$  es el volumen total del aceite o del aceite más el gas liberado y  $V_{ob}$  es el volumen del aceite en el punto de burbuja.

Los datos del volumen relativo vs la presión se trazan en una gráfica, la curva resultante debe ser similar a la curva de la Figura 2.4 donde se observan datos de volumen relativo en función de la presión para un aceite negro. En la Figura 2.4 se pueden ver dos tendencias P-V, una en la región de una fase (de 5000 a 2620 psig) y otra en la región de dos fases (etapas con presiones menores 2620 psig), por tal motivo la presión y el volumen en el punto de burbuja se leen fácilmente en la intersección de las tendencias P-V.<sup>2</sup>

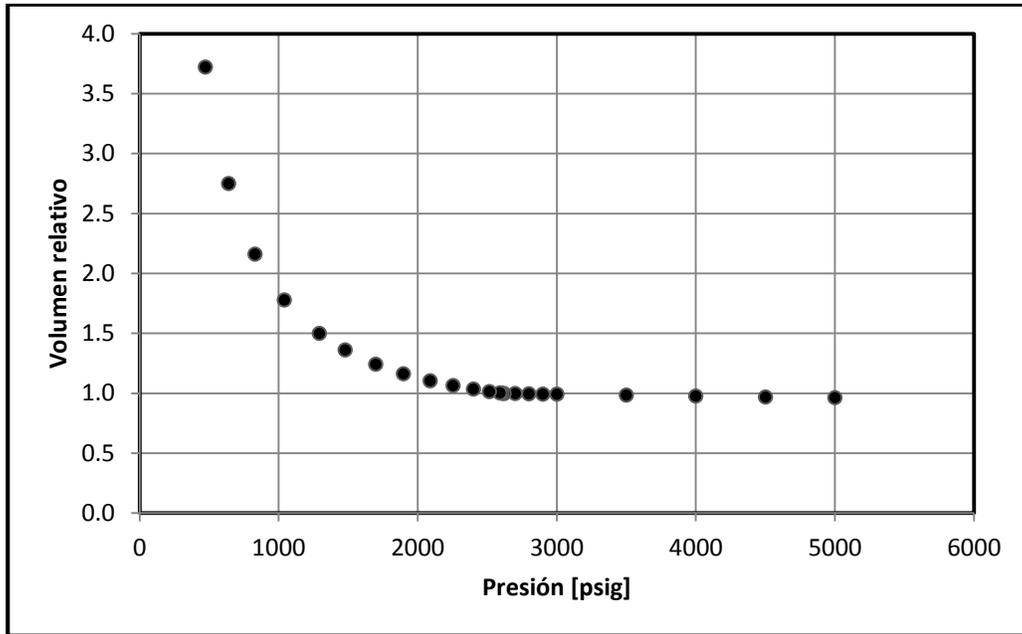
Los volúmenes totales para las presiones menores a la presión de burbuja se correlacionan mediante la función Y, definida como:

$$Y = \frac{P_b - P}{P * (V_r - 1)}; \quad P < P_b \quad \text{Ecuación 2. 45}$$

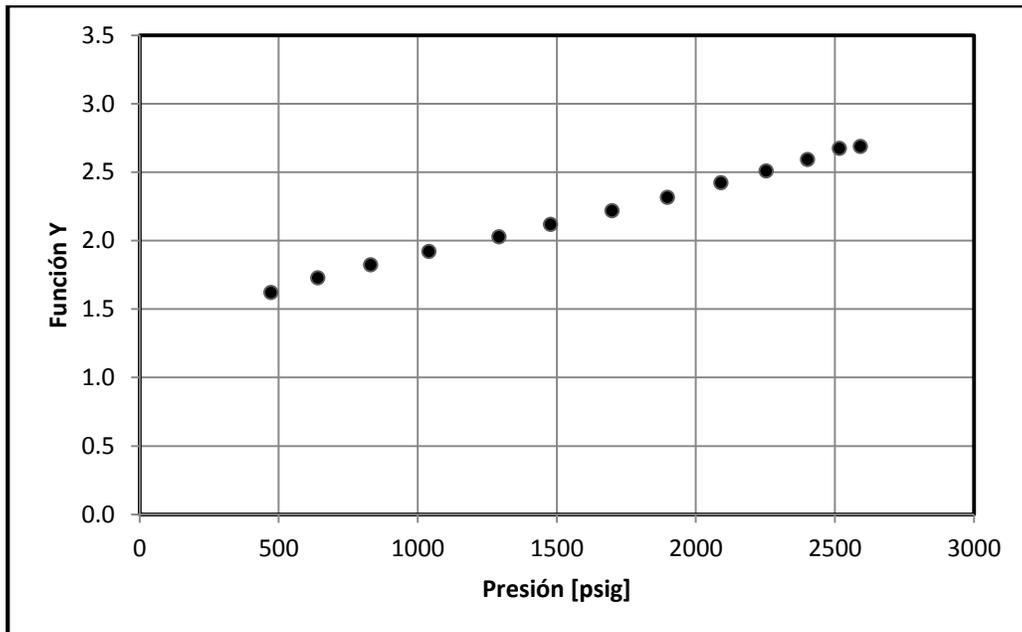
Donde:  $V_r$  es el volumen relativo,  $P$  es la presión y  $P_b$  es la presión en el punto de burbuja.

---

La gráfica de la función Y vs presión debe presentar una tendencia lineal si es que los datos experimentales son de buena calidad, en la Figura 2.5 se presenta una gráfica típica de la función Y vs presión para una muestra de aceite negro.



**Figura 2.4. Volumen relativo vs presión de una muestra de aceite negro.**



**Figura 2.5. Función Y vs presión de una muestra de aceite negro.**

### 2.2.3 Expansión de liberación diferencial

El experimento de expansión de liberación diferencial conocido por sus siglas en inglés como DLE (Differential Liberation Expansion) se realiza para simular el proceso de disminución de la presión de un yacimiento de aceite y así proporcionar datos PVT confiables para calcular el rendimiento del yacimiento.

La Figura 2.6 ilustra el procedimiento del experimento DLE, en este experimento se coloca una cantidad conocida de la muestra de aceite en una celda, la presión de la celda se eleva para garantizar que la muestra este en una sola fase a la temperatura del yacimiento. La presión se disminuye hasta que el fluido alcanza su presión de burbuja (a la temperatura de yacimiento), en el punto de saturación se registra el volumen del aceite,  $V_{ob}$ .

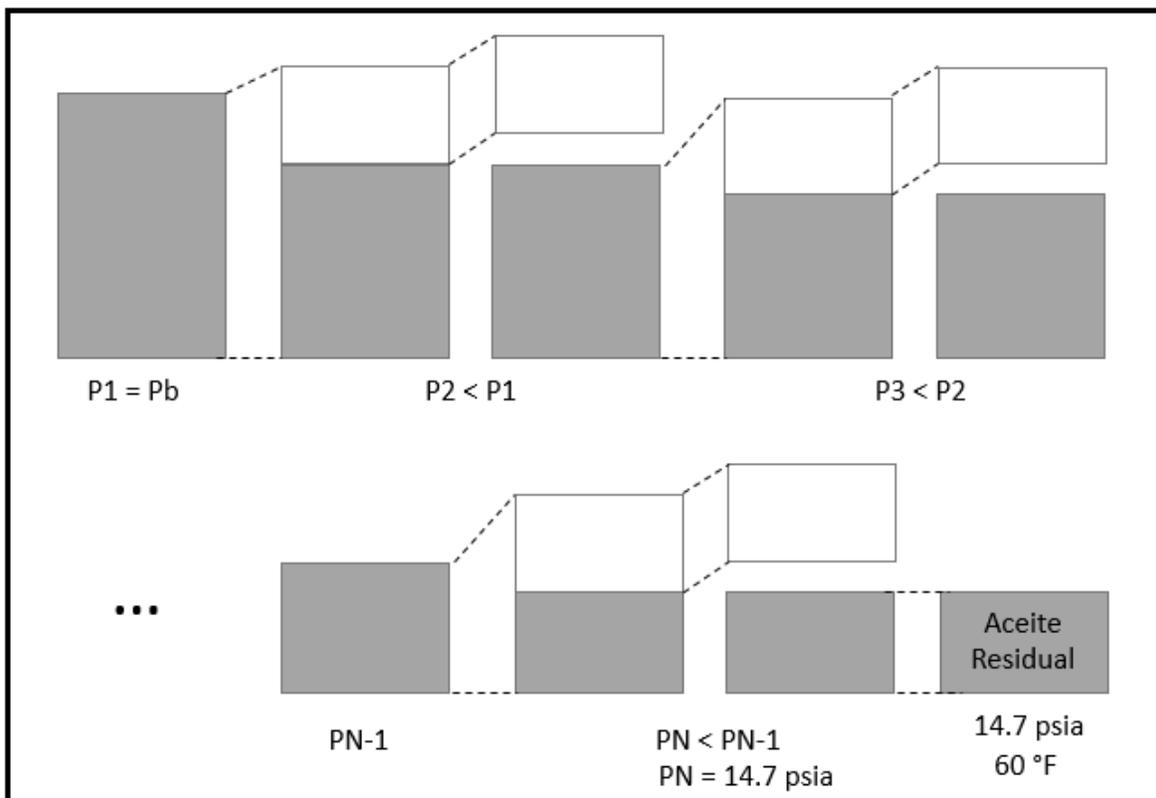


Figura 2.6. Experimento expansión de liberación diferencial.

---

Después de alcanzar la presión de saturación en la celda la presión se disminuye y se agita hasta que se alcanza el equilibrio, todo el gas liberado se remueve a presión constante. Se debe determinar el volumen ( $V_g$ ), la composición ( $y_{gi}$ ) y la densidad específica ( $\gamma_g$ ) del gas liberado, también se debe medir el volumen del aceite remanente ( $V_o$ ).

Este procedimiento se repite 10 o 15 veces, disminuyendo la presión hasta la presión atmosférica. Por último, se disminuye la temperatura hasta 60 °F a la muestra de aceite a presión atmosférica y se mide el volumen ( $V_{OR}$ ) y la gravedad específica ( $\gamma_{OR}$ ), al aceite a 14.7 psia y 60 °F se le conoce como aceite residual.

Con los datos experimentales medidos en la prueba de expansión de liberación diferencial se calculan las siguientes propiedades:

- **Relación gas en disolución / aceite,  $R_s$ :** se calcula dividiendo el volumen de gas estándar disuelto entre el volumen de aceite residual, en la ecuación 2.46 se muestra como calcular la relación gas en disolución / aceite para la etapa k.

$$(R_s)_k = \frac{\sum_{j=1}^k (V_{gstd})_j}{V_{OR}} \quad \text{Ecuación 2. 46}$$

Donde:  $V_{gstd}$  es el volumen de gas estándar liberado,  $V_{OR}$  es el volumen del aceite residual,  $j=1$  indica la etapa final a 14.7 psia y 60 °F.

- **Factor volumétrico del aceite,  $B_o$ :** se calcula dividiendo el volumen del aceite a las condiciones de la etapa entre el volumen del aceite residual, en la ecuación 2.47 se muestra como calcular el factor volumétrico del aceite para la etapa k.

$$(B_o)_k = \frac{(V_o)_k}{V_{OR}} \quad \text{Ecuación 2. 47}$$

Donde:  $(V_o)_k$  es el volumen del aceite a las condiciones de la etapa k,  $V_{OR}$  es el volumen del aceite residual.

- 
- **Densidad del aceite:** se calcula dividiendo la masa de aceite en la etapa k,  $(m_o)_k$ , entre el volumen de aceite en la etapa k,  $(V_o)_k$ , ecuación 2.48.

$$(\rho_o)_k = \frac{(m_o)_k}{(V_o)_k} \quad \text{Ecuación 2. 48}$$

- **Factor volumétrico del gas, Bg:** se calcula dividiendo el volumen del gas a las condiciones de la etapa entre el volumen del gas a condiciones estándar, en la ecuación 2.49 se muestra como calcular el factor volumétrico del gas para la etapa k.

$$(B_g)_k = \frac{(V_g)_k}{V_{gstd}} \quad \text{Ecuación 2. 49}$$

Donde:  $(V_g)_k$  es el volumen del gas a las condiciones de la etapa k,  $V_{gstd}$  es el volumen del gas a condiciones estándar.

- **Factor de compresibilidad, Z:** se calcula dividiendo el volumen del gas a las condiciones de la etapa entre el volumen del gas ideal a las condiciones de la etapa, en la ecuación 2.50 se muestra como calcular el factor de compresibilidad Z para la etapa k.

$$(Z)_k = \frac{(V_g)_k}{(V_{GI})_k} \quad \text{Ecuación 2. 50}$$

Donde:  $(V_g)_k$  es el volumen del gas a las condiciones de la etapa k,  $(V_{GI})_k$  es el volumen del gas ideal a las condiciones de la etapa k.

- **Densidad del gas relativa al aire:** se calcula dividiendo la densidad del gas a condiciones estándar entre la densidad del aire a condiciones estándar, ecuación 2.51.

$$(Y_g)_k = \frac{(\rho_{gstd})_k}{\rho_{aire}} \quad \text{Ecuación 2. 51}$$

Donde:  $(\rho_{gstd})_k$  es la densidad del gas de la etapa k a las condiciones estándar,  $\rho_{aire}$ , es la densidad del aire a condiciones estándar.

---

### Capítulo 3. Metodología

En este trabajo se utilizaron datos PVT de 4 fluidos de yacimientos pesados y extrapesados correspondientes a diversos pozos petrolíferos. En la Tabla 3.1 se muestran las propiedades de la fracción pesada de los fluidos de yacimiento, la densidad del aceite residual y la clasificación del fluido (aceite pesado ó extrapesado) según su densidad en °API.

En la Tabla 3.1 se puede observar que los fluidos de yacimiento estudiados son dos aceites pesados y dos aceites extrapesados, también se pueden observar que los fluidos contienen más del 58 % mol de fracción pesada C<sub>7+</sub>, la masa molecular de dichas fracciones es mayor a 476 g/mol y la densidad relativa es mayor a 0.98.

**Tabla 3.1. Propiedades de la fracción pesada de los fluidos de yacimientos.**

<b>Propiedades:</b>	<b>% mol C<sub>7+</sub></b>	<b>MC<sub>7+</sub></b>	<b>γC<sub>7+</sub></b>	<b>°API</b>	<b>Clasificación del fluido de yacimiento</b>
<b>Crudo 1</b>	67.02	476.47	0.9876	13.10	Pesado
<b>Crudo 2</b>	63.44	512.63	1.0057	10.30	Pesado
<b>Crudo 3</b>	62.23	560.87	0.9932	9.80	Extra-pesado
<b>Crudo 4</b>	58.92	593.50	1.0035	9.90	Extra-pesado

Las composiciones de los fluidos de yacimiento estudiados se muestran en la Tabla 3.2, donde se puede observar que las mezclas de crudo contienen: nitrógeno, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, metano, etano, propano, n-butano, i-butano, n-pentano, i-pentano, n-hexano, metilciclopentano, benceno, ciclohexano; C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, ..., C<sub>29</sub> son las fracciones con igual número de carbono y C<sub>30+</sub> es la fracción pesada que contiene a los componentes que destilan a temperatura igual o mayor a la del n-triacontano (fracción pesada C<sub>30+</sub>). En la Tabla 3.2 también se observa la masa molecular de los componentes ligeros y la masa molecular promedio de las fracciones con igual número de carbono.

**Tabla 3.2. Composición de los fluidos de yacimientos estudiados.**

<b>Componente</b>	<b>Crudo 1</b>	<b>Crudo 2</b>	<b>Crudo 3</b>	<b>Crudo 4</b>	<b>M [g/mol]</b>
N <sub>2</sub>	0.407	0.538	0.820	2.140	28.010
CO <sub>2</sub>	5.204	7.369	8.282	6.378	44.010
H <sub>2</sub> S	7.504	7.074	8.944	8.283	34.080
Metano	5.754	7.457	6.767	9.420	16.040
Etano	2.373	2.903	2.353	3.530	30.070
Propano	3.612	3.903	3.597	4.635	44.100
i-butano	0.514	0.490	0.525	0.557	58.120
n-butano	2.163	1.990	1.951	2.280	58.120
i-pentano	1.050	0.896	0.897	0.821	72.150
n-pentano	1.597	1.357	1.212	1.174	72.150
n-hexano	2.800	2.565	1.538	1.862	86.180
metilciclopentano	0.339	0.317	0.400	0.185	84.160
benceno	0.074	0.013	0.133	0.066	78.112
ciclohexano	0.149	0.144	0.352	0.236	84.160
C7	2.863	2.939	1.532	1.028	96.000
C8	3.005	3.058	2.227	1.804	107.000
C9	2.716	2.754	1.985	1.485	121.000
C10	3.248	3.173	2.290	2.210	134.000
C11	3.165	2.840	2.263	2.083	147.000
C12	2.853	2.091	1.981	1.850	161.000
C13	2.463	1.889	1.711	1.645	175.000
C14	2.087	1.556	1.530	1.369	190.000
C15	2.173	1.531	1.480	1.211	206.000
C16	1.600	1.198	1.222	1.023	222.000
C17	1.485	1.147	1.121	0.863	237.000
C18	1.108	0.908	0.969	0.718	251.000
C19	0.722	0.594	0.674	0.637	263.000
C20	0.669	0.593	0.667	0.514	275.000
C21	0.597	0.593	0.587	0.435	291.000
C22	0.491	0.463	0.491	0.366	300.000
C23	0.401	0.390	0.450	0.292	312.000
C24	0.341	0.355	0.345	0.236	324.000
C25	0.306	0.309	0.312	0.181	337.000
C26	0.261	0.282	0.292	0.151	349.000
C27	0.241	0.288	0.280	0.127	360.000
C28	0.220	0.244	0.273	0.108	372.000
C29	0.223	0.209	0.279	0.097	382.000
C <sub>30+</sub>	33.223	33.582	37.270	37.996	---

---

Las propiedades de la fracción pesada  $C_{30+}$  (masa molecular, composición en % mol y densidad relativa) se muestran en la Tabla 3.3, en dicha tabla se puede ver que las fracciones  $C_{30+}$  de los cuatro crudos poseen: composición molar mayor al 33%, masa molecular mayor a 774 g/mol y densidad relativa mayor a 1.026.

**Tabla 3.3. Propiedades de la fracción pesada  $C_{30+}$ .**

<b>Propiedades:</b>	<b>% mol <math>C_{30+}</math></b>	<b><math>MC_{30+}</math></b>	<b><math>\gamma C_{30+}</math></b>
<b>Crudo 1</b>	33.223	774.030	1.038
<b>Crudo 2</b>	33.582	806.250	1.053
<b>Crudo 3</b>	37.270	809.500	1.026
<b>Crudo 4</b>	37.996	814.300	1.031

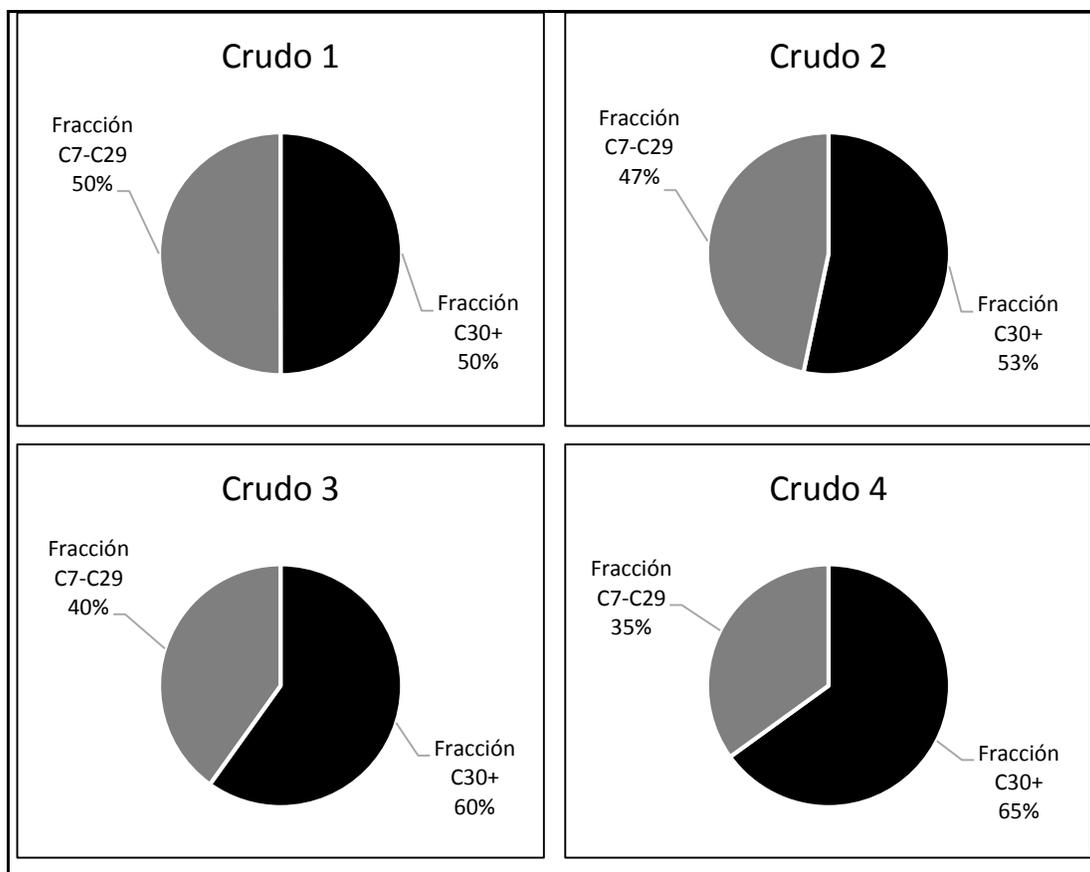
En este capítulo se describirá el procedimiento usado para:

- Realizar la caracterización de la fracción pesada de los crudos.
- Simular los experimentos PVT: Expansión a Composición Constante y Expansión de Liberación Diferencial.
- Ajustar parámetros para minimizar errores entre datos experimentales y valores calculados de la simulación de los experimentos PVT.

### **3.1 Caracterización de la fracción pesada**

Los datos experimentales de las fracciones pesadas  $C_{7+}$  de los crudos estudiados en este trabajo incluyen datos de las fracciones con igual número de carbono  $C_7$  a  $C_{29}$  y de la fracción pesada  $C_{30+}$ . En la Figura 3.1 se muestra el porcentaje molar de las fracciones con igual número de carbono (fracciones de  $C_7$  a  $C_{29}$ ) y el porcentaje molar que tiene la fracción  $C_{30+}$  en la fracción pesada  $C_{7+}$ .

En la Figura 3.1 se puede observar que las fracciones  $C_{7+}$  contienen 50% mol o más de fracción  $C_{30+}$  en los cuatro fluidos de yacimiento estudiados. En este trabajo se propone dividir a fracción pesada  $C_{7+}$  en cinco pseudo-componentes: cuatro serán creados de las fracciones  $C_7$  a  $C_{29}$  y el quinto será la fracción pesada  $C_{30+}$ .



**Figura 3.1. Porcentaje molar de las fracciones C7 a C29 y C<sub>30+</sub> en las fracciones pesadas C<sub>7+</sub> de los crudos.**

### 3.1.1. Fracción mol y masa molecular

Para determinar la fracción mol y la masa molecular promedio de los 4 componentes hipotéticos, creados de la fracción C7 a C29, se usará la metodología propuesta por Whitson<sup>2</sup>; para la fracción mol y la masa molecular del quinto pseudo-componente se tomarán los datos experimentales de la fracción C<sub>30+</sub> mostrados en la Tabla 3.3.

El primer paso para crear los cuatro pseudo-componentes de la fracción C7-C29 es definir los tres parámetros de la distribución gamma ( $\alpha$ ,  $M_{C7-C29}$ ,  $\eta$ ):

- **Parámetro  $\alpha$ :** Se determina minimizando la función objetivo mostrada en la ecuación 1.20 y usando los datos experimentales de la Tabla 3.2.

- **Parámetro  $M_{C7-C29}$ :** Se calcula con la ecuación 3.1 usando los datos experimentales de la Tabla 3.2.

$$M_{C7-C29} = \frac{\sum_{j=7}^{29} M_j z_j}{\sum_{j=7}^{29} z_j} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde:  $M_{C7-C29}$  es la masa molecular promedio de la fracción C7 a C29,  $z_j$  y  $M_j$  son la fracción mol y la masa molecular de la fracción de igual número de carbono  $j$ , respectivamente.

- **Parámetro  $\eta$ :** Se usó un valor de  $\eta = 90$  para los cuatro fluidos de yacimiento estudiados.

El siguiente paso es realizar la división del área bajo la curva de la función de distribución gamma de tres parámetros, para realizar esto se utilizó el método de los intervalos que se describe en los siguientes puntos:

- Calcular  $\beta$  y  $\Gamma(\alpha)$  con la ecuación 1.4 y el comando de Excel 1.1, respectivamente.
- Definir el peso molecular máximo, donde  $p(M)$  calculado con la ecuación 1.3 tenga un valor menor o igual a  $2 * 10^{-4}$ , como muestra la ecuación 3.2

$$p(M_{\max}) = \frac{(M_{\max} - \eta)^{\alpha-1} \exp\left(-\frac{M_{\max}-\eta}{\beta}\right)}{\beta^{\alpha}\Gamma(\alpha)} \leq 2 * 10^{-4} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde:  $M_{\max}$  es el peso molecular máximo.

- Establecer el número de pseudo-componentes en que se quiere dividir a la fracción,  $N$ . En este trabajo se dividirá a la fracción C7 a C29 en 4 pseudo-componentes ( $N=4$ ).
- Definir el delta de peso molecular entre los pseudo-componentes,  $\Delta M$ :

$$\Delta M = \frac{M_{\max} - \eta}{N} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

- e) Calcular la fracción mol y la masa molecular de los N-1 pseudo-componentes con las ecuaciones 1.7 y 1.8, respectivamente.
- f) Calcular la fracción mol y la masa molecular del pseudo-componente N con las ecuaciones 1.17 y 1.18.

### 3.1.2. Propiedades de inspección y críticas

La estimación de propiedades de los pseudo-componentes se realizará de dos maneras: en la primera se utilizará el conjunto de correlaciones propuesto por Rocha-Jimenez<sup>4</sup> y en la segunda se usará una combinación de correlaciones con métodos de contribución de grupos siguiendo la propuesta sugerida por Carreón-Calderón y colaboradores<sup>3</sup>; en la Tabla 3.4 se muestran las correlaciones y los métodos de contribución de grupos utilizados en este trabajo para realizar el cálculo de estas propiedades.

**Tabla 3.4. Ecuaciones para el cálculo de propiedades de los pseudo-componentes.**

Propiedad	Correlación	Método de contribución de grupos
Densidad	Soreide <sup>5</sup>	Soreide – GCVOL <sup>15, 16</sup>
Temperatura de ebullición	Soreide <sup>5</sup>	Marrero – Gani <sup>11</sup>
Temperatura crítica	Kesler-Lee <sup>8</sup>	Marrero – Gani <sup>11</sup>
Presión crítica	Kesler-Lee <sup>8</sup>	Marrero – Gani <sup>11</sup>
Volumen crítico	Raizi-Daubert <sup>10</sup>	Marrero – Gani <sup>11</sup>
Factor acéntrico	Kesler-Lee <sup>8,9</sup>	Correlación de Ambrose – Walton <sup>17</sup>

### Cálculo de propiedades con correlaciones

Las propiedades de los cuatro pseudo-componentes creados a partir de las fracciones C7 a C29 se calcularán utilizando las correlaciones de la Tabla 3.4. Para calcular la densidad relativa de los pseudo-componentes, se requiere conocer el dato de densidad experimental de la fracción C7 a C29.

---

La ecuación 3.4 muestra una manera de calcular la densidad de la fracción C7 a C29 a partir de los datos experimentales de los cortes con igual número de carbono:

$$\gamma_{C7-29} = \frac{z_{C7-C29} M_{C7-29}}{\sum_{i=7}^{29} \frac{z_i M_i}{\gamma_i}} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Donde:  $\gamma_{C7-29}$  es la densidad relativa de la fracción C7 a C29;  $z_{C7-C29}$  y  $M_{C7-29}$  son la fracción mol y la masa molecular de la fracción C7 a C29, respectivamente;  $z_i$  y  $M_i$  son la fracción mol y la masa molecular de la fracción de igual número de carbono  $j$ , respectivamente.

- **Densidad con correlación de Soreide:**

1. Calcular el valor de la densidad relativa con la ecuación 1.27 para cada pseudo-componente suponiendo un valor para el factor de aromaticidad de Soreide (valores típicos 0.27 a 0.31).
2. Calcular la densidad relativa de la fracción pesada,  $\gamma_{C7-C29}$ , con la ecuación 1.28 utilizando los valores calculados en el punto anterior y confirmar que el valor calculado sea igual al valor experimental, si estos difieren modificar el valor del aromaticidad de Soreide, hasta que la función objetivo mostrada en la ecuación 3.5 sea menor o igual a  $10^{-6}$ .

$$f_{\text{objetivo3}} = \frac{|\gamma_{C7-C29.EXP} - \gamma_{C7-C29.CALC}|}{\gamma_{C7-C29.EXP}} \leq 10^{-6} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Donde:  $\gamma_{C7-C29.EXP}$  y  $\gamma_{C7-C29.CALC}$  son las densidades relativas de la fracción C7 a C29 experimental y calculada, respectivamente.

- **Temperatura normal de ebullición con correlación de Soreide:**

Calcular la temperatura normal de ebullición de los pseudo-componentes con la ecuación 1.30 utilizando los valores de masa molecular y densidad.

- 
- **Temperatura crítica y presión crítica con correlaciones de Kesler-Lee:**  
Calcular la temperatura crítica y presión crítica de los pseudo-componentes con las ecuaciones 1.31 y 1.32, respectivamente; utilizando los valores de densidad relativa y temperatura normal de ebullición.
  - **Volumen crítico molar con correlación de Riazi-Daubert:**  
Calcular el volumen crítico molar de los pseudo-componentes con la ecuación 1.35 usando los valores de densidad relativa y temperatura normal de ebullición.
  - **Factor acéntrico con correlaciones de Kesler-Lee:**  
Calcular el factor acéntrico de los pseudo-componentes con temperatura normal de ebullición reducida menor a 0.8 utilizando la ecuación 1.33, usando los valores de temperatura normal de ebullición, temperatura crítica y presión crítica.

Para los pseudo-componentes con temperatura normal de ebullición reducida mayor o igual a 0.8, el factor acéntrico se calcula utilizando la ecuación 1.34 usando los valores de temperatura normal de ebullición, temperatura crítica y el factor de aromaticidad de Watson.

Para calcular el factor de aromaticidad de Watson ( $K_w$ ) seguir los siguientes pasos:

- Calcular el valor de la densidad relativa con la ecuación 1.29 para cada pseudo-componente suponiendo un valor para el factor de aromaticidad de Watson (valores típicos 8.5 a 13.5).
- Calcular la densidad relativa de la fracción pesada,  $\gamma_{C7-C29}$ , con la ecuación 1.28 usando los valores calculados en el punto anterior y confirmar que el valor calculado sea igual al valor experimental, si estos difieren modificar el valor del aromaticidad de Watson, hasta que

---

la función objetivo mostrada en la ecuación 3.6 sea menor o igual a  $10^{-6}$ .

$$f_{\text{objetivo4}} = \frac{|Y_{C7+.EXP} - Y_{C7+.CALC}|}{Y_{C7+.EXP}} \leq 10^{-6} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

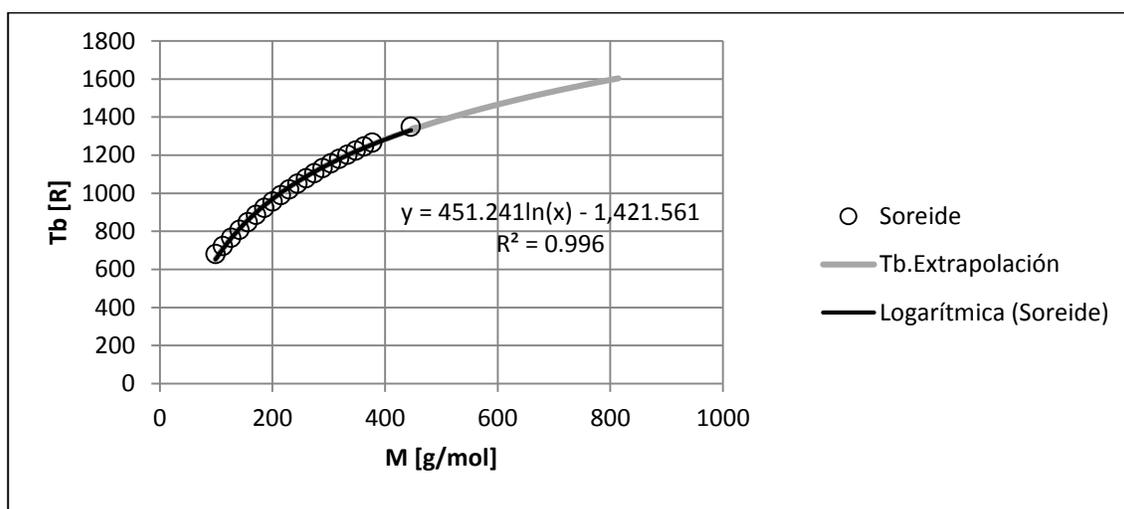
Donde:  $Y_{C7-C29.EXP}$  y  $Y_{C7-C29.CALC}$  son las densidades relativas de la fracción C7 a C29 experimental y calculada, respectivamente.

Para la densidad y masa molecular promedio del quinto pseudo-componente (fracción  $C_{30+}$ ) se usaron los valores experimentales reportados en la Tabla 3.3. Para calcular las demás propiedades del quinto pseudo-componente se realizó una extrapolación de la línea de tendencia que mejor representa el comportamiento de las propiedades calculadas para las fracciones con igual número de carbono (fracciones C7 a C29) en función de la masa molecular.

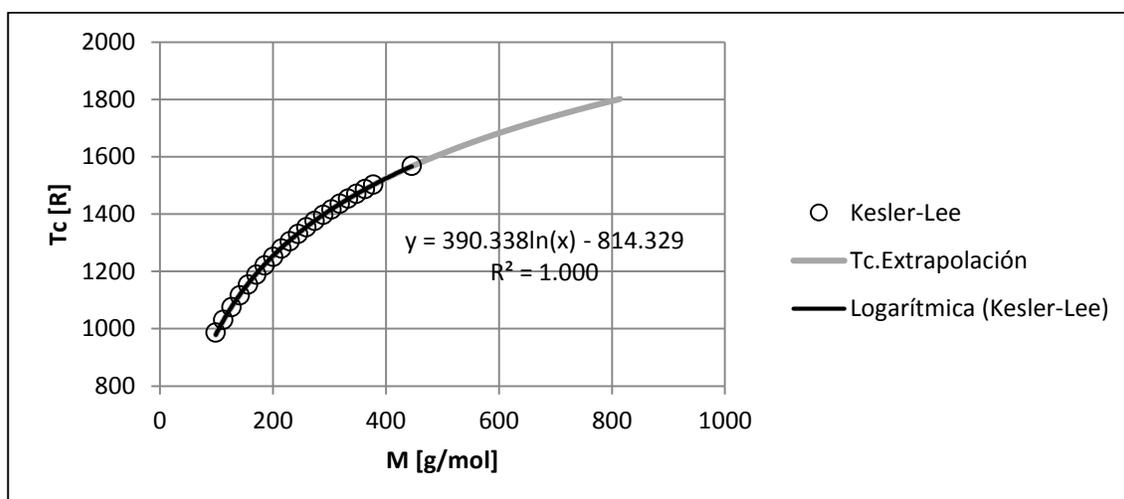
A continuación se mostrará un ejemplo de las extrapolaciones realizadas para calcular las propiedades de la fracción  $C_{30+}$  del crudo 4. En la Figura 3.2 se presenta la temperatura normal de ebullición calculada usando la correlación de Soreide en función de la masa molecular de las fracciones C7 a C29 (Puntos etiquetados como "Soreide"), a estos datos se les agregó una línea de tendencia logarítmica cuya ecuación se incluye en la Figura 3.2.

Dicha ecuación permite calcular la temperatura normal de ebullición dando como dato la masa molecular; se calcularon los valores de temperatura normal de ebullición de pseudo-componentes con masas moleculares en el rango de 99 hasta 814.3 g/mol (masa molecular promedio de la fracción  $C_{30+}$ ), estos valores se encuentran en la Figura 3.2 en la curva etiquetada como "Tb.Extrapolación". En la Figura 3.2 se puede observar que los valores de temperatura normal de ebullición calculados con la ecuación logarítmica muestran la misma tendencia en todo el rango de masa molecular usado.

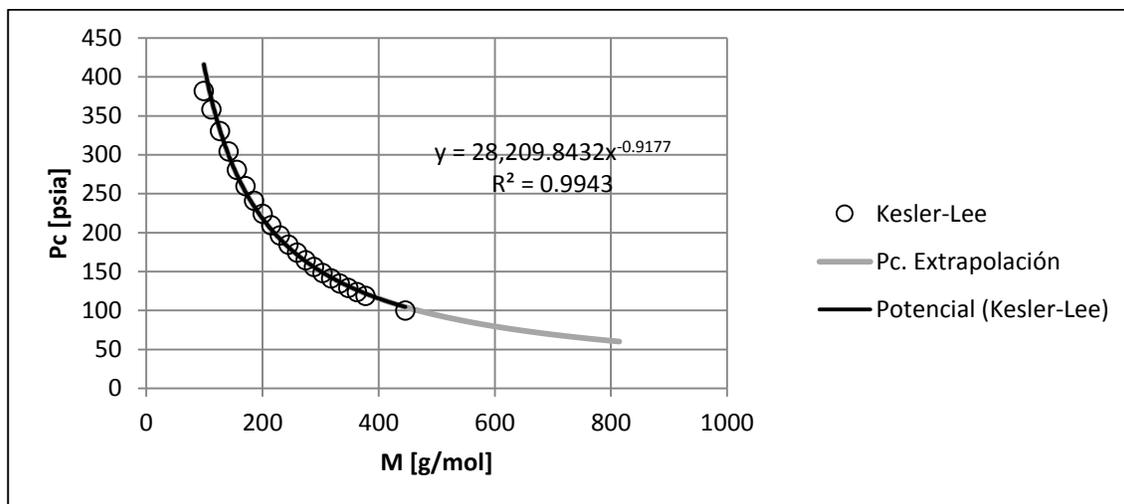
El procedimiento descrito en los dos párrafos anteriores se realizó para la temperatura crítica, presión crítica, volumen crítico y factor acéntrico. En las Figuras 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6 se presenta la temperatura crítica, la presión crítica, el volumen crítico y el factor acéntrico; respectivamente, calculada(o)s con las correlaciones de la Tabla 3.4 en función de la masa molecular de las fracciones C7 a C29 (puntos etiquetados con el nombre de los autores que propusieron las correlaciones usadas). A cada una de estas curvas se les agregó la línea de tendencia que mejor se ajustó a los valores y cuyas ecuaciones se encuentran en las Figuras 3.3 a 3.6.



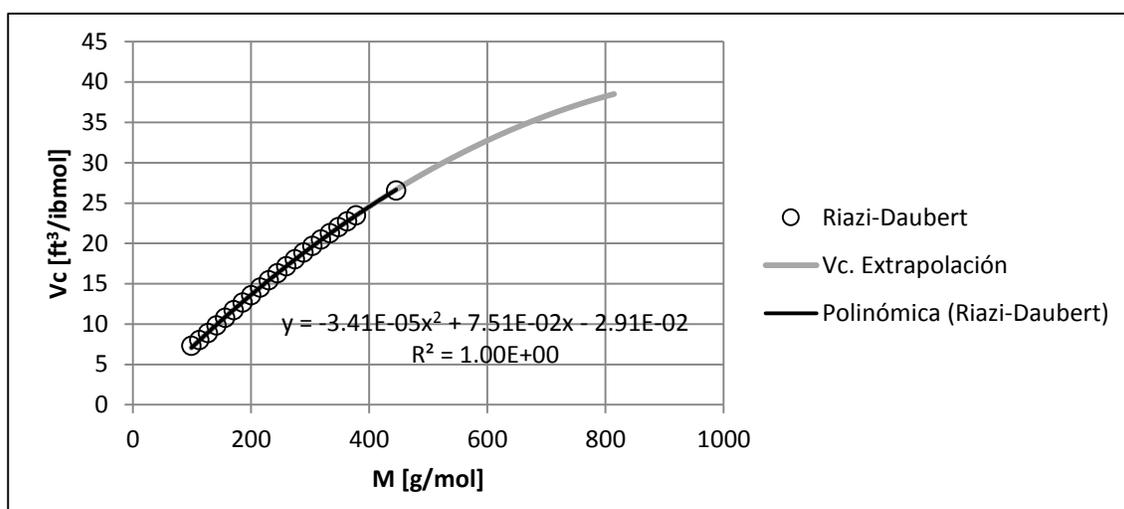
**Figura 3.2. Temperatura de ebullición en función de la masa molecular.**



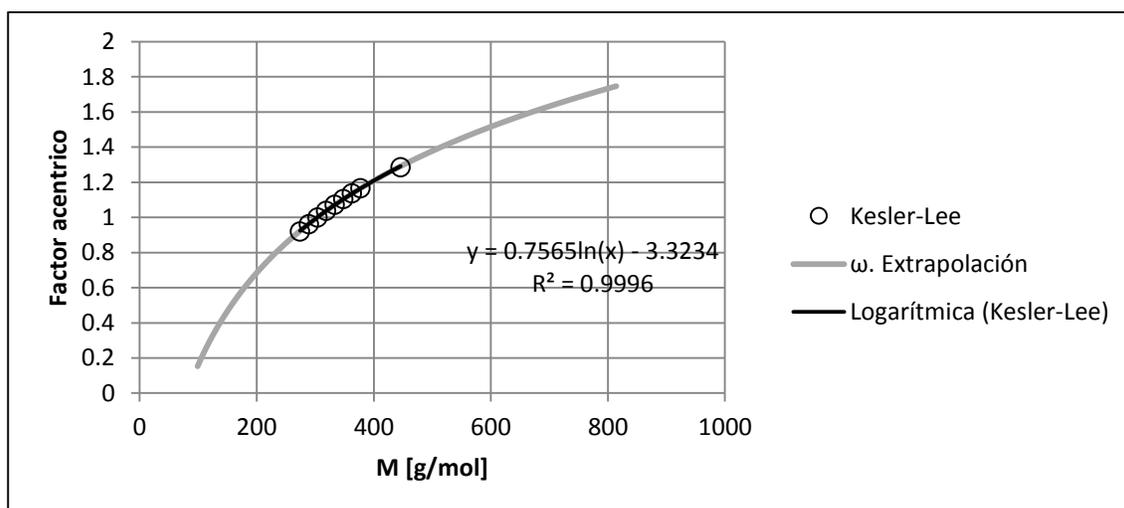
**Figura 3.3. Temperatura crítica en función de la masa molecular.**



**Figura 3.4. Presión crítica en función de la masa molecular.**



**Figura 3.5. Volumen crítico en función de la masa molecular.**



**Figura 3.6. Factor acentríco en función de la masa molecular.**

---

Las curvas “Tc.Extrapolación”, “Pc.Extrapolación”, “Vc.Extrapolación” y “ $\omega$ .Extrapolación” en las Figuras 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6; respectivamente, son los valores calculados con la ecuación de la línea de tendencia en el rango de masa molecular de 99 hasta 814.3 g/mol (masa molecular promedio de la fracción C<sub>30+</sub>). En estas figuras se puede observar que los valores de las propiedades calculadas con las ecuaciones de las líneas de tendencia muestran el mismo comportamiento en todo el rango de masa molecular usado.

Las propiedades del quinto pseudo-componente se determinaron utilizando las ecuaciones de las líneas de tendencia de las Figuras 3.2 a 3.6 considerando el peso molecular experimental de la fracción C<sub>30+</sub>.

### **Cálculo de propiedades con métodos de contribución de grupos**

A continuación se describe la metodología para calcular las propiedades de los pseudo-componentes usando métodos de contribución de grupos siguiendo la propuesta sugerida por Carreón-Calderón y colaboradores<sup>32</sup>.

De acuerdo a lo que proponen estos autores, para caracterizar termodinámicamente a los pseudo-componentes se usa, además de la estimación de sus propiedades críticas, una pseudo-estructura molecular diseñada mediante métodos de contribución de grupos. Para ello se siguen las siguientes consideraciones: un pseudo-componente se establece como un sistema aislado formado por un componente a condiciones de equilibrio a temperatura y presión constante, este sistema es considerado independiente de los otros pseudo-componentes.<sup>32</sup>

En condiciones de equilibrio a temperatura y presión constante, la energía libre de Gibbs debe tener un mínimo. Las ecuaciones 3.7 y 3.8 muestran como calcular la energía libre de Gibbs residual y del gas ideal, respectivamente:

$$\frac{g_j^r}{RT} = \frac{g_j - g_j^i}{RT} = \ln \phi_j \quad \text{Ecuación 3.7}$$

---


$$\frac{g_j^i}{RT} = \frac{\mu_j^0(T)}{RT} + \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad \text{Ecuación 3.8}$$

Donde:  $g_j$ ,  $\varphi_j$  y  $\mu_j^0(T)$  son la energía libre de Gibbs, el coeficiente de fugacidad y el potencial químico (a la presión  $P^0$  y a la temperatura  $T$ ) del pseudo-componente  $j$ , respectivamente.  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  y  $P$  son la temperatura y la presión del sistema. Los superíndices  $i$  y  $r$  indican gas ideal y residual

Sustituyendo la ecuación 3.8 en la 3.7 y despejando la energía libre de Gibbs se obtiene:

$$\frac{g_j}{RT} = \ln\varphi_j + \frac{\mu_j^0(T)}{RT} + \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad \text{Ecuación 3.9}$$

El valor mínimo de cualquier función corresponde al punto donde sus primeras derivadas parciales con respecto a todas las variables independientes son igual a cero. Como la temperatura y la presión permanecen constantes, estas propiedades no son variables independientes para los propósitos de minimización. Por lo tanto, el segundo y tercer término del lado derecho de la ecuación 3.9 contribuyen a la energía libre de Gibbs con un valor constante y dicha ecuación puede ser reorganizada de la siguiente manera: <sup>32</sup>

$$\frac{\Delta g_j}{RT} = \ln\varphi_j \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Entonces la estructura molecular de este componente hipotético es la única responsable del cambio de energía libre de Gibbs del sistema. Siguiendo lo establecido por Carreón-Calderón y colaboradores, se asume que el cambio de la energía libre de Gibbs del sistema puede ser evaluado usando grupos funcionales:

$$e^{\frac{\Delta g_j}{RT}} = \varphi_j(N_{1j}, N_{2j}, \dots, N_{FGj}) \quad \text{Ecuación 3.11}$$

Donde:  $N_{ij}$  es la cantidad del grupo funcional  $i$  en el pseudo-componente  $j$ .

La ecuación 3.11 no es útil en la práctica, en el contexto del modelo de la ecuación cúbica de estado, porque los grupos funcionales son usados para predecir las propiedades críticas del componente puro y no existe un método para calcular de

---

manera directa el coeficiente de fugacidad, entonces es conveniente reescribir la ecuación 3.11 en términos de las propiedades críticas del pseudo-componente j: <sup>32</sup>

$$e^{\frac{\Delta g_j}{RT}} = \varphi_j \left( T_{cj}(N_{ij}), P_{cj}(N_{ij}), \omega_j(N_{ij}) \right) \quad \text{Ecuación 3.12}$$

En el proceso de minimización de la ecuación 3.12 el coeficiente de fugacidad debe corresponder a la fase líquida (porque los pseudo-componentes están en estado líquido) y debe satisfacer los valores de masa molecular y densidad del líquido<sup>32</sup>, es decir que la función objetivo a minimizar es:

$$e^{\frac{\Delta g_j}{RT}} = \varphi_j^L \left( T_{cj}(N_{ij}), P_{cj}(N_{ij}), \omega_j(N_{ij}) \right) \quad \text{Ecuación 3.13}$$

Sujeta a las siguientes dos restricciones:

$$\sum_{i=1}^{FG} N_{ij} M_{ij} = M_j \quad \text{Ecuación 3.14}$$

$$\sum_{i=1}^{FG} N_{ij} \Delta V_{ij} = \frac{M_j}{\rho_j} \quad \text{Ecuación 3.15}$$

Donde:  $M_j$  y  $\rho_j$  son la masa molecular y la densidad del pseudo-componente j, respectivamente.  $N_{ij}$ ,  $M_{ij}$  y  $\Delta V_{ij}$  son la cantidad, masa molecular y el incremento de volumen del grupo funcional i en el pseudo-componente j, respectivamente.

En la ecuación 3.16 se muestra la ecuación del problema de minimización que se utilizó en este trabajo:

**Fobj**( $N_{ij}$ ) =

$$\min \left( \varphi_j^L(N_{ij}) + \left| \sum_{i=1}^{FG} N_{ij} M_{ij} - M_j \right| + 100 \left| \sum_{i=1}^{FG} N_{ij} \Delta V_{ij} - \frac{M_j}{\rho_j} \right| \right) \quad \text{Ecuación 3.16}$$

En la Tabla 3.5 se muestran los grupos funcionales de los métodos de contribución de grupos que se tomarán en cuenta para realizar el proceso de minimización, en dicha tabla se puede observar que los grupos funcionales consisten de segmentos de hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos. <sup>32</sup>

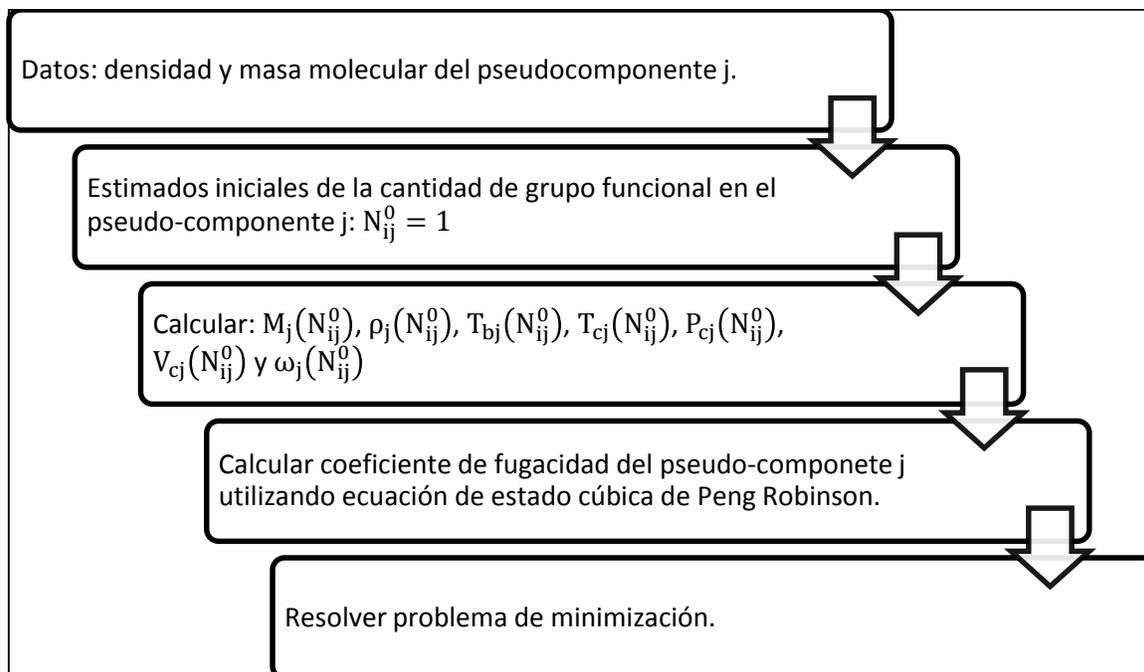
**Tabla 3.5. Contribuciones de grupos que se tomaran en cuenta para el proceso de minimización.**

Marrero Gani	GCVOL
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
-CH <sub>2</sub> - (cadena)	-CH <sub>2</sub> - (cadena)
>CH- (cadena)	>CH- (cadena)
>C< (cadena)	C (cadena)
-CH <sub>2</sub> - (cíclico)	CH <sub>2</sub> (cíclico)
>CH- (cíclico)	CH (cíclico)
>C< (cíclico)	C (cíclico)
=CH- (cíclico)	ACH
=C< (cíclico)	AC-C

Para resolver el problema de minimización se utilizó el método numérico de gradiente reducido generalizado no lineal, se tienen que dar como datos la densidad y masa molecular del pseudo-componente  $j$  y estimados iniciales de la cantidad de cada grupo funcional. Para el dato de densidad del pseudocomponente se tomó el valor calculado con la correlación de Soreide, para la masa molecular el valor calculado con el método de los intervalos y para la cantidad de grupos funcionales se utilizaron estimados iniciales igual a 1,  $N_{ij}^0 = 1$ .

Una vez que se establecieron los estimados iniciales para la cantidad de cada uno de los grupos funcionales, se deben calcular: la masa molecular, densidad, temperatura normal de ebullición, temperatura crítica, presión crítica, volumen crítico y factor acéntrico con las ecuaciones 3.14, 1.40, 1.36, 1.37, 1.38, 1.39, 1.46, respectivamente.

Posteriormente se debe calcular el coeficiente de fugacidad, en este trabajo se utilizó la ecuación de estado cubica de Peng-Robinson. El último paso es resolver el problema de minimización mostrado en la ecuación 3.16. En la Figura 3.7 se muestra los pasos que deben seguirse para realizar el cálculo de propiedades del pseudo-componente  $j$  utilizando métodos de contribución de grupos.



**Figura 3.7. Pasos para calcular propiedades del pseudo-componente j utilizando métodos de contribución de grupos.**

### 3.1.3. Parámetros de interacción binarios

En este trabajo se utilizó la ecuación de estado de Peng Robinson, los parámetros de interacción binarios ( $k_{ij}$ ) de los pseudo-componentes con los demás hidrocarburos se estimaron utilizando la ecuación 1.47 usando exponente de  $n=1$  y para los  $k_{ij}$  de los componentes hipotéticos con los gases se utilizaron los valores reportados en la Tabla 1.4.

Los parámetros de interacción binarios de los componentes ligeros de la mezcla (nitrógeno, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, metano, etano, propano, i-butano, n-butano, i-pentano, n-pentano, n-hexano, metilciclopentano, benceno y ciclohexano) se muestran en la Tabla 3.6 para la ecuación de estado de Peng Robinson.

**Tabla 3.6. Parámetros de interacción binarios ( $k_{ij}$ ) usados en la ecuación de estado Peng – Robinson.**

	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	C1	C2	C3	I-C4	N-C4	I-C5	N-C5	N-C6	MCP	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CC6
N <sub>2</sub>	---	-0.02000	0.16760	0.03600	0.05000	0.08000	0.09500	0.09000	0.09500	0.10000	0.14900	0.10000	0.15970	0.10000
CO <sub>2</sub>	-0.02000	---	0.10000	0.10000	0.12980	0.13500	0.12980	0.12980	0.12500	0.12500	0.12500	0.10100	0.08060	0.09010
H <sub>2</sub> S	0.16760	0.10000	---	0.08500	0.08400	0.07500	0.05000	0.06000	0.06000	0.06500	0.06000	0.04500	0.00900	0.04500
C1	0.03600	0.10000	0.08500	---	0.00224	0.00683	0.01311	0.01230	0.01763	0.01793	0.02347	0.01872	0.04000	0.03920
C2	0.05000	0.12980	0.08400	0.00224	---	0.00126	0.00457	0.00410	0.00741	0.00761	0.01141	0.00814	0.02000	0.02610
C3	0.08000	0.13500	0.07500	0.00683	0.00126	---	0.00104	0.00082	0.00258	0.00270	0.00514	0.00302	0.02000	0.01430
I-C4	0.09500	0.12980	0.05000	0.01311	0.00457	0.00104	---	0.00001	0.00035	0.00039	0.00157	0.00052	0.00000	0.00035
N-C4	0.09000	0.12980	0.06000	0.01230	0.00410	0.00082	0.00001	---	0.00050	0.00055	0.00187	0.00070	0.00001	0.00050
I-C5	0.09500	0.12500	0.06000	0.01763	0.00741	0.00258	0.00035	0.00050	---	0.00000	0.00044	0.00002	0.00040	0.00000
N-C5	0.10000	0.12500	0.06500	0.01793	0.00761	0.00270	0.00039	0.00055	0.00000	---	0.00039	0.00110	0.01600	0.00130
N-C6	0.14900	0.12500	0.06000	0.02347	0.01141	0.00514	0.00157	0.00187	0.00044	0.00039	---	-0.00230	0.00700	-0.00300
MCP	0.10000	0.10100	0.04500	0.01872	0.00814	0.00302	0.00052	0.00070	0.00002	0.00110	-0.00230	---	0.00058	0.00002
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.15970	0.08060	0.00900	0.04000	0.02000	0.02000	0.00000	0.00001	0.00040	0.01600	0.00700	0.00058	---	0.00040
CC6	0.10000	0.09010	0.04500	0.03920	0.02610	0.01430	0.00035	0.00050	0.00000	0.00130	-0.00300	0.00002	0.00040	---

Donde:

N<sub>2</sub> es nitrógeno, CO<sub>2</sub> es dióxido de carbono, H<sub>2</sub>S es sulfuro de hidrógeno, C1 es metano, C2 es etano, C3 es propano, I-C4 es i-butano, N-C4 es n-butano, I-C5 es i-pentano, N-C5 es n-pentano, N-C6 es n-hexano, MCP es metilciclopentano, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> es benceno y CC6 es ciclohexano.

---

## 3.2 Simulación de experimentos PVT

En este trabajo se utilizó el simulador de procesos Aspen HYSYS V8.8 para el cálculo de propiedades termodinámicas de los fluidos de yacimiento utilizando la ecuación de estado de Peng Robinson, para representar al fluido de yacimiento en dicho simulador se deben especificar los componentes que constituyen al crudo, estos se pueden dividir en:

- Componentes ligeros: nitrógeno, dióxido de carbono, metano, etano, propano, i-butano, n-butano, i-pentano, n-pentano, n-hexano, benceno, metilciclopentano y ciclohexano.
- Fracción pesada: pseudo-componentes en que se dividió a la fracción C<sub>7+</sub>.

El simulador tiene la posibilidad de crear componentes hipotéticos dando como datos: la masa molecular, densidad del líquido, temperatura normal de ebullición, temperatura crítica, presión crítica, volumen crítico y factor acéntrico. En el simulador de procesos las propiedades de los componentes ligeros están definidas y deberán incorporarse las propiedades de los pseudo-componentes que representan a la fracción pesada, calculadas mediante el método descrito en la sección 3.1.

Una vez que se determinaron las propiedades de todos los componentes (componentes ligeros y pseudo-componentes), se puede empezar con las simulaciones de los experimentos PVT.

### 3.2.1 Presión de saturación a temperatura de yacimiento

Para calcular la presión de saturación a la temperatura de yacimiento se debe establecer: la composición de la mezcla, la temperatura y la relación de vaporización ( $V/F=0$ , presión de burbuja); se puede determinar el error relativo porcentual (ecuación 3.17) entre la presión de saturación experimental y la calculada.

---


$$\%ER = 100 * \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} \quad \text{Ecuación 3.17}$$

Donde:  $P_{exp}$  y  $P_{calc}$  es el valor de la propiedad experimental y la propiedad calculada, respectivamente.

Cuando se tiene una predicción en la presión de saturación con un error relativo mayor al 5% utilizando los parámetros de interacción binarios calculados en la sección 3.1.3, se recomienda modificar únicamente los parámetros de interacción binarios del último pseudo-componente con los demás hidrocarburos variando el exponente de la ecuación 1.47 hasta que el error relativo sea mínimo.

### 3.2.2 Expansión a composición constante

Se simuló el experimento PVT expansión a composición constante como una corriente con la composición del fluido y a la temperatura del yacimiento, a dicha corriente se le asignó la presión de cada una de las etapas en que se realizó el experimento.

Debido a que este experimento se realiza a composición y temperatura constante y se reporta la densidad del líquido a diferentes presiones (entre otras propiedades), se utilizaron estos datos experimentales para ajustar los factores de corrección de volumen del método de traslado de volumen.

En la Tabla 3.7 se muestran los factores de corrección de volumen para los componentes ligeros a 60 °F, para calcular los factores de corrección de volumen de los componentes hipotéticos a 60 °F se utilizó la ecuación 3.18.

$$c_j = \frac{M_j}{\rho_j} - v_j^{EOS} \quad \text{Ecuación 3.18}$$

Donde:  $c_j$ ,  $M_j$ ,  $\rho_j$  y  $v_j^{EOS}$  son el factor de corrección de volumen, la masa molecular, la densidad a 60° F y el volumen molar calculado con la ecuación de estado para el pseudo-componente j.

**Tabla 3.7. Factores de corrección de volumen (traslado de volumen) de los componentes.**

Componente	c [cm <sup>3</sup> /mol]
N <sub>2</sub>	0.0000
CO <sub>2</sub>	0.0000
H <sub>2</sub> S	0.0000
Metano	0.0000
Etano	0.0000
Propano	0.0000
i-butano	0.0000
n-butano	0.0000
i-pentano	3.7982
n-pentano	3.7497
n-hexano	0.8558
metilciclopentano	4.6117
benceno	2.6143
ciclohexano	4.4225

Para ajustar los factores de corrección de volumen a la temperatura de yacimiento se multiplicó cada uno de los factores de corrección a 60 °F por un parámetro constante,  $\sigma$ . El valor del parámetro  $\sigma$  se determinó como el valor con el cual el error relativo promedio porcentual (ecuación 3.19) entre los datos de densidad calculada y experimental tuviera un valor menor a 1.2%. Una vez determinado los factores de corrección de volumen a la temperatura de yacimiento se calcula el volumen relativo y se evalúa el %ERP.

$$\%ERP = \frac{100}{NE} * \sum_{k=1}^{NE} \frac{|p_{exp.k} - p_{calc.k}|}{p_{exp.k}} \quad \text{Ecuación 3.19}$$

Donde: **ERP** es el error relativo porcentual, **NE** es el número de etapas, **p<sub>exp.k</sub>** y **p<sub>calc.k</sub>** son la propiedad experimental y calculada de la etapa k.

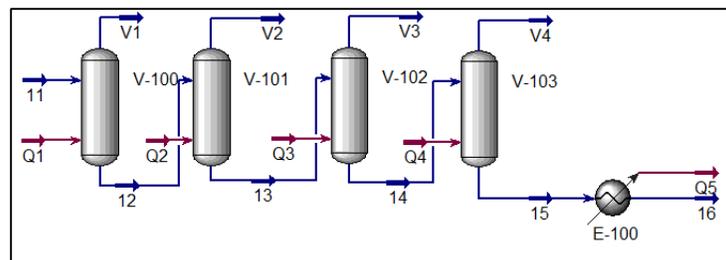
---

### 3.2.3 Expansión de liberación diferencial

El primer paso fue crear una corriente con la composición del fluido a la presión de saturación y a la temperatura de yacimiento. Posteriormente, en la simulación se colocó un separador flash a las condiciones de temperatura de yacimiento y presión de la primera etapa, reportadas en el análisis PVT.

Después la corriente líquida de la primera etapa entra a un segundo separador flash a las condiciones de la segunda etapa de separación (temperatura de yacimiento y presión de la segunda etapa), este procedimiento se repite para todas las etapas de separación reportadas en el análisis PVT. Al final, a la corriente de aceite remanente (corriente líquida de la última etapa de separación) se le coloca un cambiador de calor para enfriar hasta 60 °F.

En la Figura 3.8 se muestra el esquema de la simulación realizada en Aspen-HYSYS v8.8 para el experimento de expansión de liberación diferencial del crudo



**Figura 3.8. Esquema de la simulación realizada en Aspen-HYSYS V8.8 para el experimento de expansión de liberación diferencial del crudo 3.**

Para determinar el volumen del líquido a la temperatura de yacimiento se utilizaron los factores de corrección de volumen calculados para el experimento de expansión a composición constante y para determinar el volumen del líquido a 60 °F se utilizaron para los componentes ligeros los valores de la Tabla 3.7 y para los pseudo-componentes los valores calculados con la ecuación 3.18.

---

## Capítulo 4. Resultados y discusión

Se estudiaron 4 fluidos de yacimiento correspondientes a diversos pozos petrolíferos, en la Tabla 3.1 se presentaron las propiedades y la clasificación de dichos fluidos. A continuación se mostrarán los resultados de la caracterización de la fracción pesada, la envolvente de fases y los resultados obtenidos del ajuste del modelo termodinámico para representar los experimentos PVT: expansión a composición constante y expansión de liberación diferencial utilizando la metodología presentada en el Capítulo 3 para cada uno de los fluidos.

### 4.1 Caracterización de la fracción pesada

Para la caracterización de la fracción pesada  $C_{7+}$  se crearon 5 pseudo-componentes: cuatro fueron creados de las fracciones de igual número de carbono  $C_7$  a  $C_{29}$  y el quinto de la fracción pesada  $C_{30+}$ . Para representar la distribución molar de los primeros 4 componentes hipotéticos se utilizó la función de distribución gamma de tres parámetros ( $\alpha$ ,  $\eta$ ,  $M_{C7-C29}$ ), la división del área bajo la curva de distribución se realizó con el método de los intervalos.

En la Tabla 4.1 se reportan los parámetros de la función de densidad de probabilidad gamma y las propiedades de la fracción  $C_7$  a  $C_{29}$  utilizados para cada uno de los crudos. En dicha tabla se puede observar que el valor del parámetro  $\eta$  utilizado fue igual a 90 para todos los fluidos analizados, el parámetro  $\alpha$  (el cual define la forma de la curva de la distribución) se encuentra en el rango de valores de 1.245 hasta 1.685 y la masa molecular promedio de las fracciones  $C_7$  a  $C_{29}$  en el rango de 178 a 189. La fracción mol y la densidad de dichas fracciones tienen valores en el rango de 0.2043 a 0.3324 y de 0.819 a 0.8274, respectivamente.

---

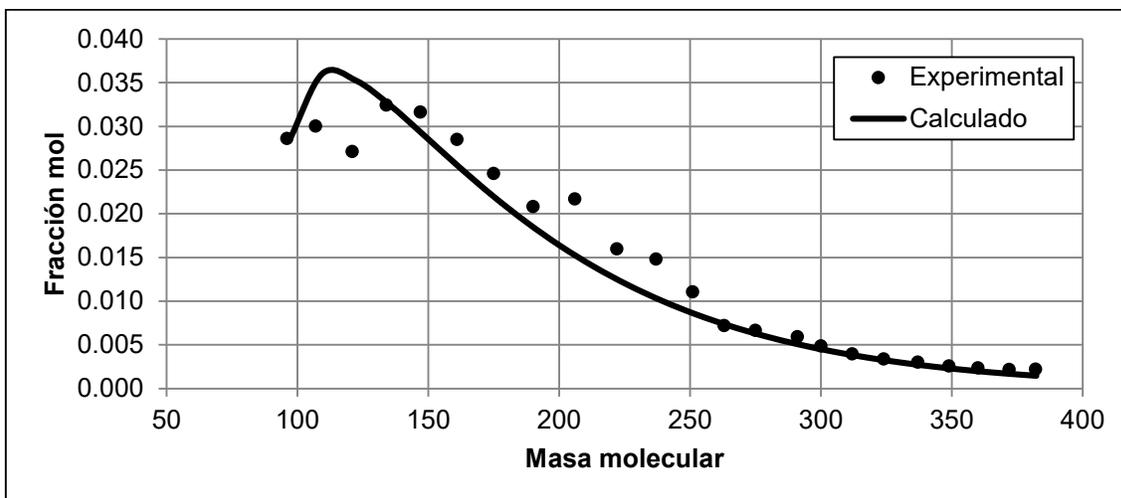
**Tabla 4.1. Parámetros de la función de probabilidad gamma y propiedades de la fracción C7-C29.**

<b>Parámetro:</b>	<b><math>\alpha</math> C7-C29</b>	<b><math>\eta</math> C7-C29</b>	<b><math>M_{C7-C29}</math></b>	<b><math>Y_{C7-C29}</math></b>	<b><math>Z_{C7-C29}</math></b>
Crudo 1	1.331	90	178.223	0.8202	0.3324
Crudo 2	1.245	90	175.934	0.8190	0.2940
Crudo 3	1.471	90	188.541	0.8274	0.2496
Crudo 4	1.685	90	182.566	0.8231	0.2043

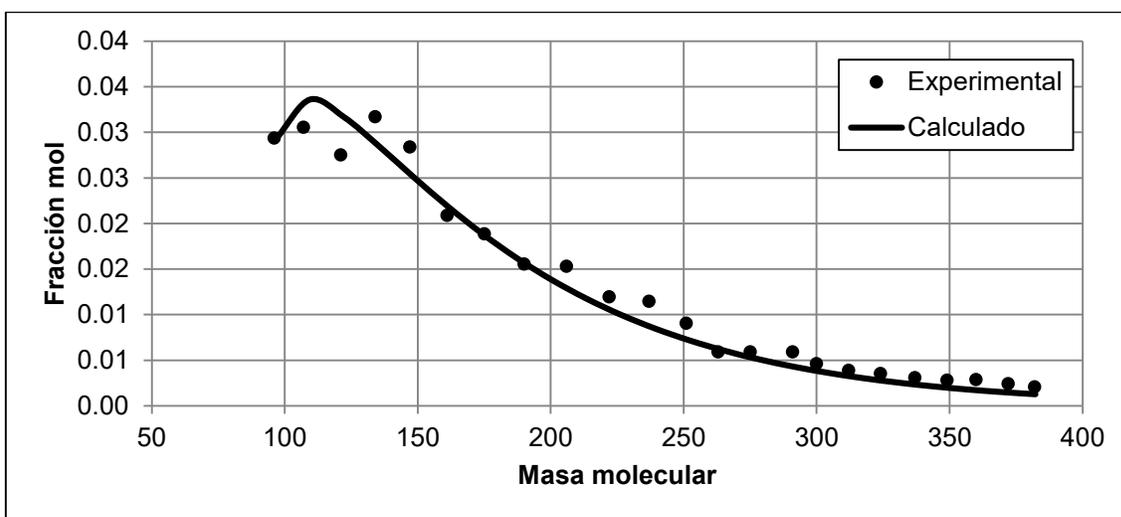
Como se describió en el Capítulo 3, el valor del parámetro  $\alpha$  reportado en la Tabla 4.1 se determinó minimizando la función objetivo mostrada en la ecuación 1.20 y usando los datos experimentales de las fracciones C7 a C29 de la Tabla 3.2 para cada uno de los crudos; a continuación se muestran las distribuciones molares (relación entre la fracción mol y la masa molecular) de los crudos estudiados.

En las Figuras 4.1 a 4.4 se muestran las distribuciones molares de los cortes con igual número de carbono desde C7 a C29 experimentales y calculadas (con el método de distribución gama, usando los parámetros de la Tabla 4.1) para los crudos 1 a 4, respectivamente. En dichas figuras los datos experimentales y los valores calculados de la distribución molar se presentarán con las leyendas “Experimental” y “Calculado”, respectivamente.

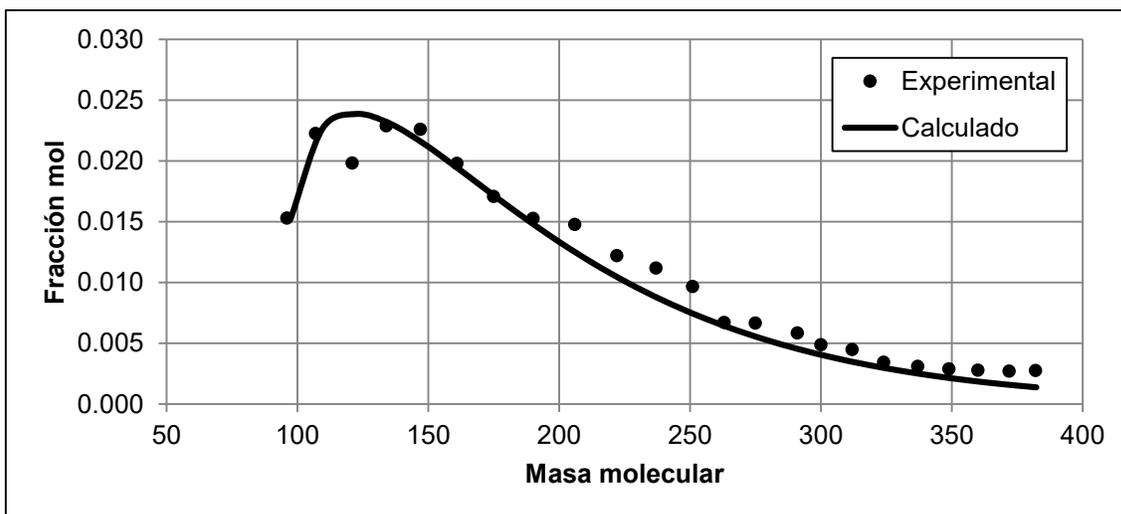
En las Figuras 4.1 a 4.4 se puede observar que para los cuatro fluidos de yacimiento la fracción mol calculada para el corte C7 representa adecuadamente al valor experimental. Para el corte C8: en el crudo 1 y 2 se presentan desviaciones ligeras entre la fracción mol calculada y el valor experimental, mientras que para el crudo 3 y 4 se representa adecuadamente a dicho valor. Para los cuatro fluidos de yacimientos, la mayor desviación entre los valores de la fracción mol experimental y calculada se presenta en el corte C9, masa molecular promedio de 121.



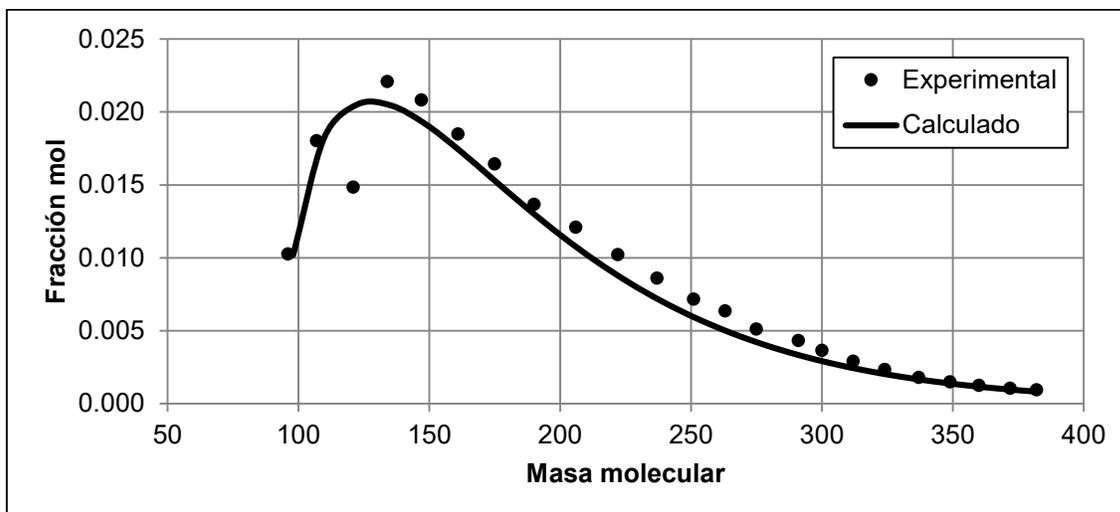
**Figura 4.1. Distribución molar experimental y calculada del Crudo 1.**



**Figura 4.2. Distribución molar experimental y calculada del Crudo 2.**



**Figura 4.3. Distribución molar experimental y calculada del Crudo 3.**

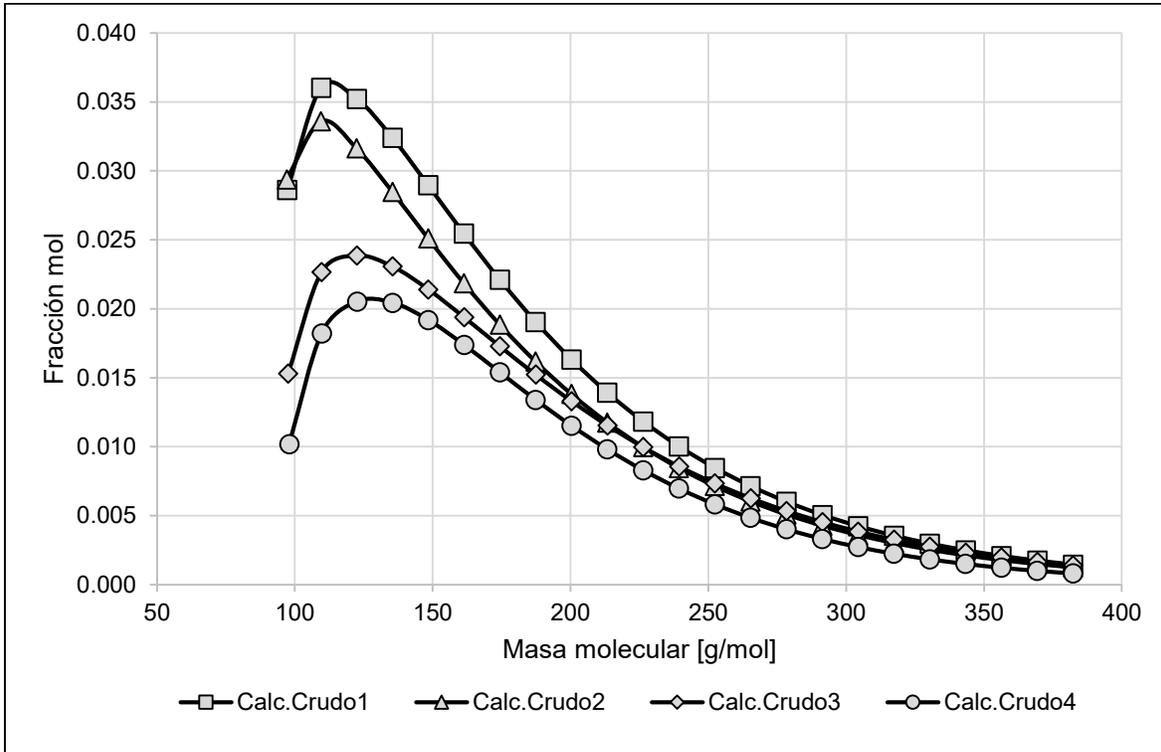


**Figura 4.4. Distribución molar experimental y calculada del Crudo 4.**

En las Figuras 4.1 a 4.4 se puede notar que las distribuciones molares calculadas para los cortes de C10 a C29 presentan la misma tendencia que los datos experimentales, esta tendencia indica que a medida que aumenta la masa molecular de los cortes la fracción mol disminuye.

En la Figura 4.5 se muestran las distribuciones molares calculadas para los fluidos de yacimiento. En la figura se puede observar que las distribuciones molares calculadas para los crudos presentan las siguientes tendencias:

- Para los crudos pesados estudiados (crudo 1 y 2): del corte C7 a C8 a medida que aumenta la masa molecular aumenta la fracción mol, existe un valor de fracción mol máximo en el corte C8 y de los cortes C8 a C29 a medida que aumenta la masa molecular la fracción mol disminuye.
- Para los crudos extrapesados estudiados (crudo 3 y 4): del corte C7 a C9 a medida que aumenta la masa molecular aumenta la fracción mol, existe un valor de fracción mol máximo en el corte C9 y de los cortes C9 a C29 a medida que aumenta la masa molecular la fracción mol disminuye.



**Figura 4.5. Distribución molar calculada de los fluidos de yacimiento.**

El valor máximo de fracción mol en las distribuciones calculadas aumenta a medida que aumenta la fracción mol de C7 a C29 ( $Z_{C7-C29}$ ) de los fluidos de yacimiento (ver Figura 4.5 y Tabla 4.1).

Para representar a las fracciones pesada  $C_{7+}$  de los crudos se crearon 5 pseudo-componentes, a continuación se mostrarán los resultados de la fracción mol y la masa molecular de los pseudo-componentes creados para cada uno de los fluidos de yacimientos.

#### 4.1.1 Fracción mol y masa molecular

Para crear cuatro pseudo-componentes a partir de la fracción C7 a C29 y determinar la fracción mol y la masa molecular de cada uno de estos se utilizó la función de distribución gamma de tres parámetros (usando los valores de la Tabla 4.1) y el método de los intervalos. Para el quinto pseudo-componente se tomó la fracción mol y la masa molecular reportada en el análisis PVT.

Para determinar el parámetro  $\Delta M$  (diferencia de masa molecular entre un pseudo-componente y otro) requerido en el método de los intervalos se utilizó la ecuación 3.3. Para los crudos 1, 2 y 4 se utilizó un valor de  $\Delta M = 90$ , mientras que para el crudo 3 un valor de  $\Delta M = 105$ .

En las Tabla 4.2 y 4.3 se muestran la fracción mol y la masa molecular, respectivamente, de los pseudo-componentes creados para representar a la fracción pesada de los fluidos de yacimiento. En dichas tablas se puede observar que para los pseudo-componentes 1 a 4 a medida que aumenta la masa molecular la fracción mol disminuye en los cuatro crudos.

**Tabla 4.2. Fracción mol de los pseudo-componentes.**

<b>Pseudo-componente</b>	<b>Crudo 1</b>	<b>Crudo 2</b>	<b>Crudo 3</b>	<b>Crudo 4</b>
<b>1</b>	0.2073	0.1876	0.1594	0.1202
<b>2</b>	0.0874	0.0739	0.0665	0.0612
<b>3</b>	0.0270	0.0230	0.0180	0.0174
<b>4</b>	0.0108	0.0095	0.0058	0.0056
<b>5</b>	0.3322	0.3358	0.3727	0.3800

**Tabla 4.3. Masa molecular de los pseudo-componentes.**

<b>Pseudo-componente</b>	<b>Crudo 1</b>	<b>Crudo 2</b>	<b>Crudo 3</b>	<b>Crudo 4</b>
<b>1</b>	132.23	130.89	140.68	136.56
<b>2</b>	216.73	216.68	236.94	216.50
<b>3</b>	306.05	306.19	340.84	305.12
<b>4</b>	430.23	432.15	477.16	421.06
<b>5</b>	774.03	806.25	809.50	814.30

---

#### 4.1.2 Propiedades de inspección y críticas

##### ➤ Cálculo de propiedades con correlaciones

La estimación de las propiedades, de los primeros cuatro pseudo-componentes, se realizó utilizando las correlaciones de la Tabla 3.4. Para calcular las propiedades del quinto pseudo-componente se realizó una extrapolación de la línea de tendencia que mejor representó el comportamiento de las propiedades calculadas para las fracciones con igual número de carbono (fracciones C7 a C29) en función de la masa molecular.

En la Tabla 4.4 se muestran las ecuaciones de las líneas de tendencia que mejor ajustaron a las propiedades calculadas y el valor del factor de correlación de cada ecuación. En dicha tabla se puede ver que las líneas de tendencia logarítmicas fueron las que mejor ajustaron a los valores de temperatura normal de ebullición, temperatura crítica y factor acéntrico; para la presión crítica y volumen crítico las líneas de tendencia que mejor se ajustaron fueron las potenciales y las polinómicas cuadradas, respectivamente. También se puede apreciar que los factores de correlación de todas las líneas de tendencia son mayores a 0.994.

En la Tabla 4.4 se observa que las ecuaciones para estimar la temperatura normal de ebullición son similares en los crudos 1, 2 y 3. La misma situación ocurre para las ecuaciones de temperatura crítica, presión crítica, volumen crítico y factor acéntrico. Las ecuaciones de la Tabla 4.4 se usaron para calcular las propiedades de las fracciones C<sub>30+</sub> (quinto pseudo-componente) utilizando los datos de masa molecular experimental de estas fracciones.

##### ➤ Cálculo de propiedades con métodos de contribución de grupos

Para realizar la estimación de las propiedades de los pseudo-componentes utilizando los métodos de contribución de grupos expuestos en la Tabla 3.4, se resolvió el problema de minimización, ecuación 3.16, usando los grupos funcionales de la Tabla 3.5.

**Tabla 4.4. Ecuaciones para calcular propiedades de las fracciones C<sub>30+</sub>.**

Ecuación		R <sup>2</sup>	Fluido
<b>T<sub>b</sub> [R] =</b>	442.647 ln(M <sub>C30+</sub> ) - 1,378.864	0.9982	Crudo 1
	442.575 ln(M <sub>C30+</sub> ) - 1,378.454	0.9982	Crudo 2
	442.662 ln(M <sub>C30+</sub> ) - 1,378.944	0.9982	Crudo 3
	451.241 ln(M <sub>C30+</sub> ) - 1,421.561	0.9960	Crudo 4
<b>T<sub>c</sub> [R] =</b>	401.020 ln(M <sub>C30+</sub> ) - 844.355	1.0000	Crudo 1
	401.023 ln(M <sub>C30+</sub> ) - 844.275	1.0000	Crudo 2
	401.120 ln(M <sub>C30+</sub> ) - 844.472	1.0000	Crudo 3
	390.338 ln(M <sub>C30+</sub> ) - 814.329	1.0000	Crudo 4
<b>P<sub>c</sub> [psia] =</b>	19,709.907 (M <sub>C30+</sub> ) <sup>-0.8124</sup>	0.9975	Crudo 1
	19,665.172 (M <sub>C30+</sub> ) <sup>-0.8118</sup>	0.9975	Crudo 2
	19,653.158 (M <sub>C30+</sub> ) <sup>-0.8114</sup>	0.9976	Crudo 3
	28,209.843 (M <sub>C30+</sub> ) <sup>-0.9177</sup>	0.9943	Crudo 4
<b>V<sub>c</sub> [ft<sup>3</sup>/lbmol] =</b>	-3.996*10 <sup>-5</sup> (M <sub>C30+</sub> ) <sup>2</sup> + 7.014*10 <sup>-2</sup> (M <sub>C30+</sub> ) - 1.668*10 <sup>-1</sup>	1.0000	Crudo 1
	-3.996*10 <sup>-5</sup> (M <sub>C30+</sub> ) <sup>2</sup> + 7.012*10 <sup>-2</sup> (M <sub>C30+</sub> ) - 1.649*10 <sup>-1</sup>	1.0000	Crudo 2
	-4.007*10 <sup>-5</sup> (M <sub>C30+</sub> ) <sup>2</sup> + 7.011*10 <sup>-2</sup> (M <sub>C30+</sub> ) - 1.701*10 <sup>-1</sup>	1.0000	Crudo 3
	-3.410*10 <sup>-5</sup> (M <sub>C30+</sub> ) <sup>2</sup> + 7.510*10 <sup>-2</sup> (M <sub>C30+</sub> ) - 2.910*10 <sup>-1</sup>	1.0000	Crudo 4
<b>ω =</b>	0.6706 ln(M <sub>C30+</sub> ) - 2.9356	0.9989	Crudo 1
	0.6699 ln(M <sub>C30+</sub> ) - 2.9323	0.9989	Crudo 2
	0.6646 ln(M <sub>C30+</sub> ) - 2.9030	0.9991	Crudo 3
	0.7565 ln(M <sub>C30+</sub> ) - 3.3234	0.9996	Crudo 4

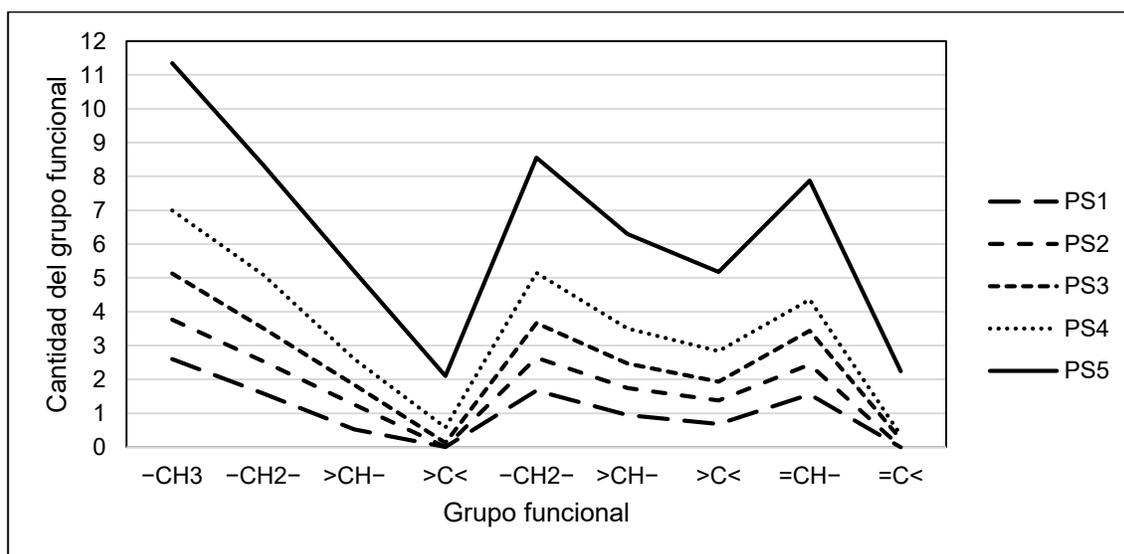
En la Tabla 4.5 se muestra el valor del coeficiente de fugacidad, la diferencia absoluta entre los datos y los valores calculados (con las contribuciones de grupos después de resolver el problema de minimización para cada uno de los pseudo-componentes) de densidad y masa molecular de los Crudos 1, 2, 3 y 4. En dicha tabla se puede apreciar que para un crudo determinado a medida que aumenta la masa molecular de los componentes hipotéticos el coeficiente de fugacidad aumenta. Las diferencias absolutas entre los datos y los valores calculados para la densidad y masa molecular de los pseudo-componentes son menores a 3.3\*10<sup>-4</sup>.

**Tabla 4.5. Coeficiente de fugacidad, diferencia absoluta en densidad y masa molecular entre los valores reales y calculados.**

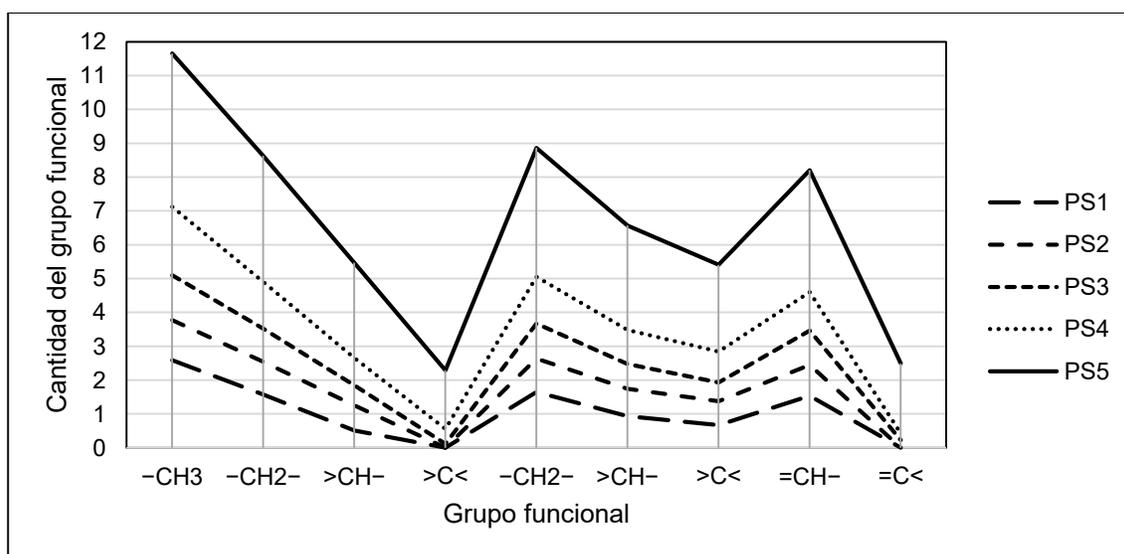
	<b>Pseudo-componente</b>	$\phi^L$	$ Y_{real} - Y_{cal}  \times 10^5$	$ M_{real} - M_{cal}  \times 10^5$
<b>CRUDO 1</b>	1	1.09421	0.0240	6.5660
	2	0.08324	0.3060	5.1050
	3	0.01252	0.1388	0.4116
	4	0.00237	0.0283	0.7472
	5	0.00015	0.2063	3.4350
<b>CRUDO 2</b>	1	1.14728	2.1830	3.6840
	2	0.08337	0.0134	0.0853
	3	0.01240	0.5097	1.6990
	4	0.00231	0.1162	4.4290
	5	0.00012	0.0099	2.2710
<b>CRUDO 3</b>	1	0.80724	0.1938	32.3100
	2	0.04928	0.0004	0.0985
	3	0.00711	10.5500	0.0328
	4	0.00136	0.0015	31.5600
	5	0.00012	5.7450	9.3670
<b>CRUDO 4</b>	1	0.60567	0.6415	0.3832
	2	0.07266	0.0035	0.1838
	3	0.01212	0.0055	2.2860
	4	0.00228	0.0020	0.7310
	5	0.00011	0.0886	0.1507

En las Figuras 4.6 a 4.9 se presentan para los Crudos 1 a 4, respectivamente, las cantidades de los grupos funcionales que conforman a las pseudo-estructuras de los componentes hipotéticos (las leyendas “PS1”, “PS2”, “PS3”, “PS4” y “PS5” corresponde a los pseudo-componentes 1 a 5, respectivamente). En el eje de las abscisas de estas figuras se encuentran los grupos funcionales que se utilizaron: de izquierda a derecha los primeros grupos corresponden segmentos lineales y los cinco grupos siguientes a segmentos cíclicos.

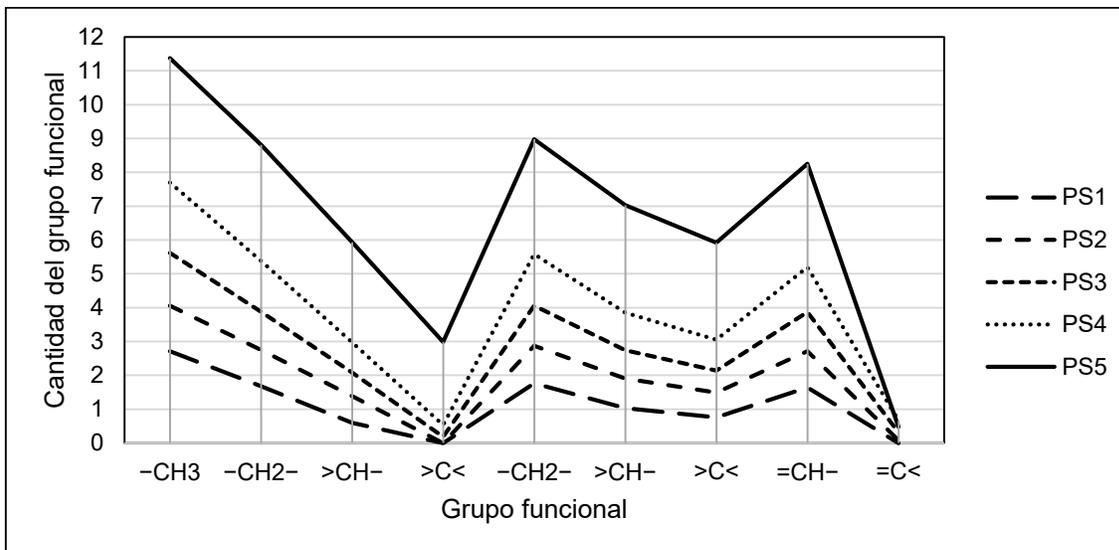
En dichas figuras se puede ver como la cantidad de cada uno de los grupos funcionales aumenta a medida que aumenta la masa molecular de los pseudo-componentes para cada uno de los crudos. También se puede observar que para cada uno de los componentes hipotéticos los grupos funcionales lineales  $>CH-$ ,  $>C<$  y los cíclicos  $>CH-$ ,  $>C<$  y  $=C<$  se encuentran en menor cantidad en las pseudo-estructuras en comparación con los grupos lineales  $-CH_3$ ,  $-CH_2-$  y los cíclicos  $-CH_2-$  y  $=CH-$  que se encuentran en mayores cantidades.



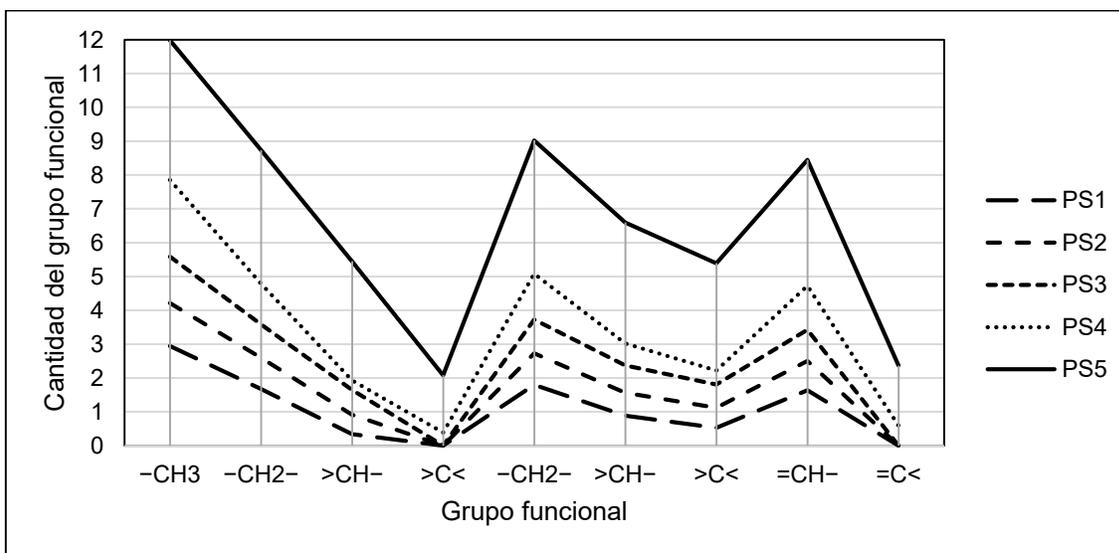
**Figura 4.6. Cantidad de grupos funcionales en el Crudo 1.**



**Figura 4.7. Cantidad de grupos funcionales en el Crudo 2.**



**Figura 4.8. Cantidad de grupos funcionales en el Crudo 3.**



**Figura 4.9. Cantidad de grupos funcionales en el Crudo 4.**

### Temperatura normal de ebullición

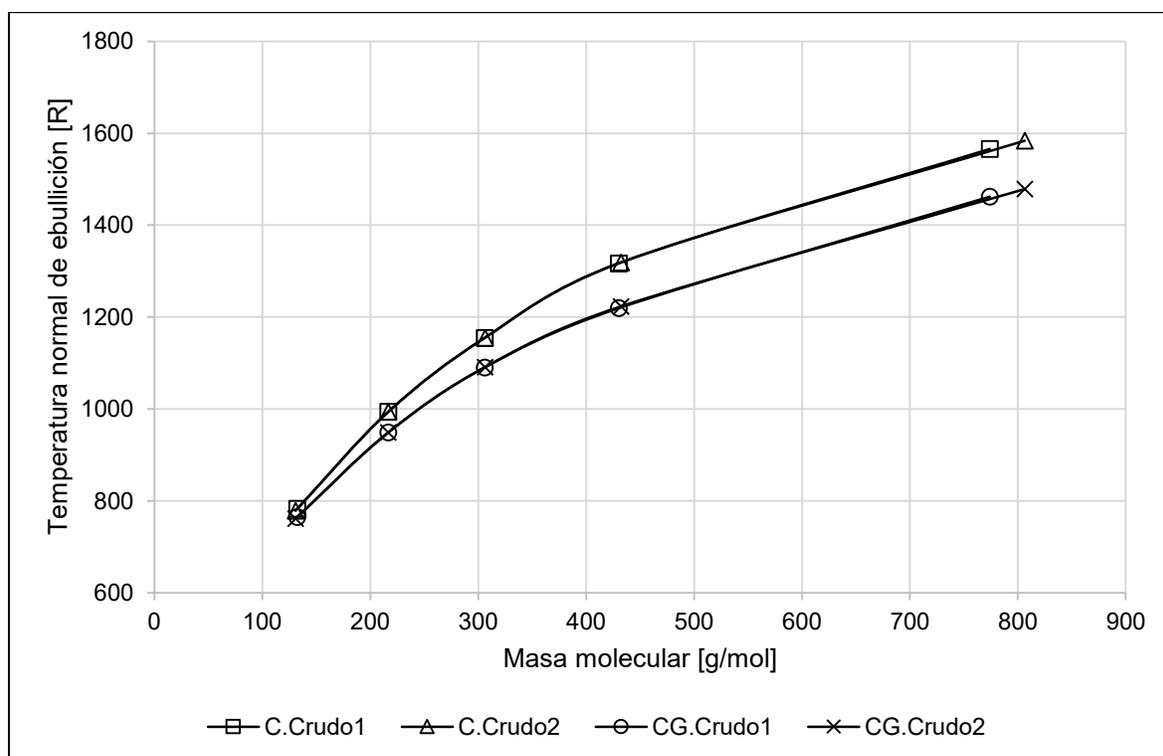
En las Figuras 4.10 y 4.11 se muestra la temperatura normal de ebullición de los pseudo-componentes en función de su masa molecular para los crudos pesados (crudo 1 y 2) y extrapesados (crudo 3 y 4), respectivamente. En estas figuras se puede ver que a medida que aumenta la masa molecular de los componentes hipotéticos aumenta su la temperatura normal de ebullición.

---

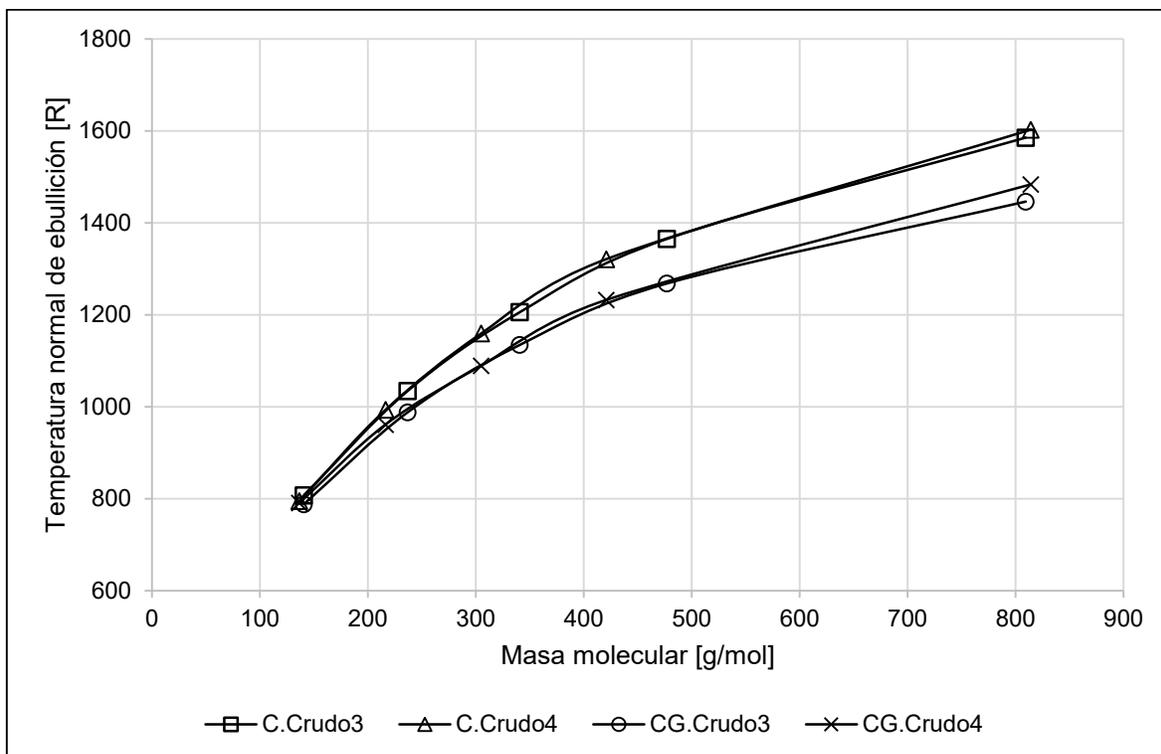
Nota: Las leyendas “C.Crudo*i*” y “CG.Crudo*i*” corresponden a las propiedades calculadas con correlaciones y con métodos de contribución de grupos, respectivamente, para el crudo *i* (donde *i* toma el valor de 1 a 4).

Comparando las curvas de temperatura normal de ebullición calculadas con la correlación para los Crudos 1 y 2, se puede observar que la curva del crudo 1 esta superpuesta a la curva del crudo 2, este comportamiento también se percibe en los cálculos realizados con métodos de contribución de grupos. Realizando la misma comparación en los Crudos 3 y 4 se puede notar que las curvas también se superponen para un mismo método de cálculo de propiedades (ya sea correlaciones o métodos de contribución de grupos).

Para cada uno de los crudos, la curva de la temperatura normal de ebullición estimada con correlaciones presenta valores mayores en comparación a los valores de la curva evaluada con los métodos de contribución de grupos.



**Figura 4.10. Temperatura normal de ebullición de los crudos pesados.**

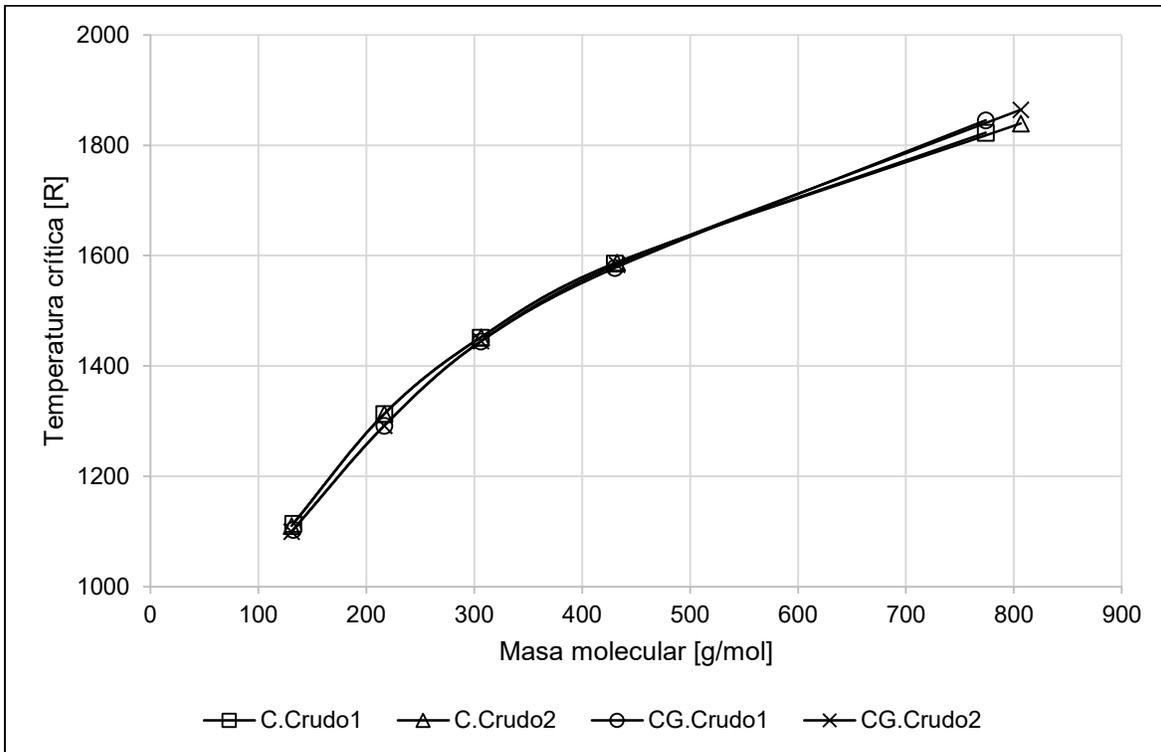


**Figura 4.11. Temperatura normal de ebullición de los crudos extra-pesados.**

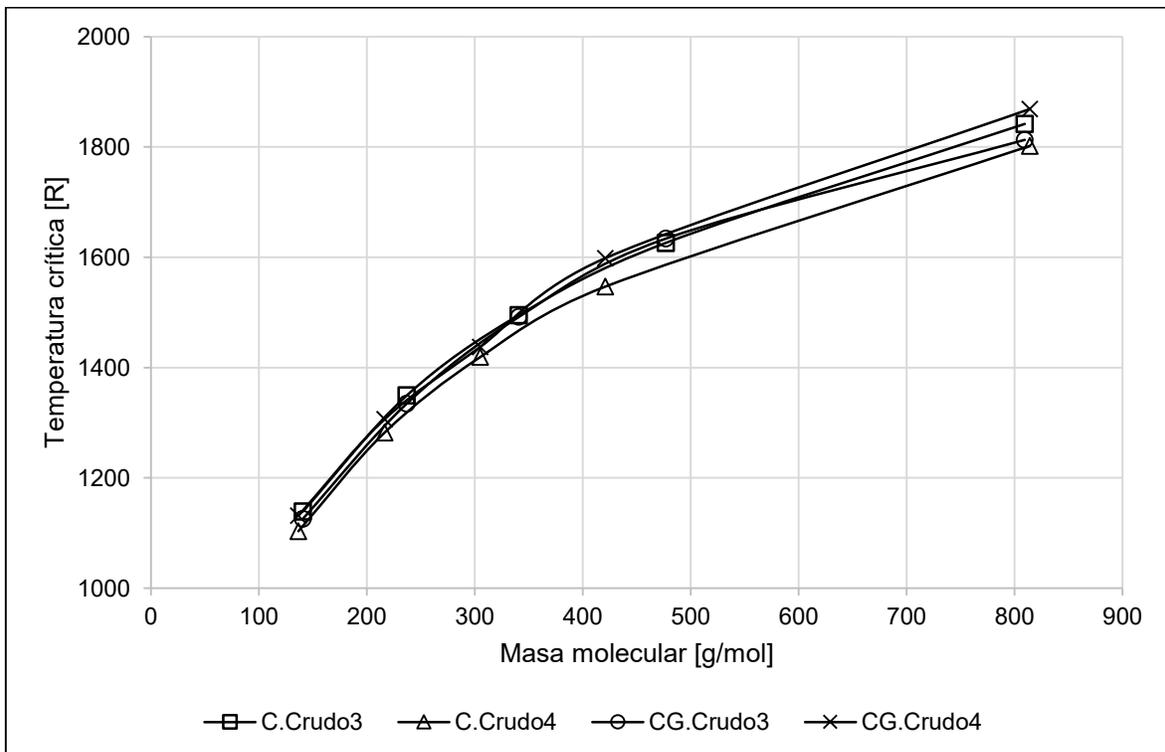
### Temperatura crítica

En las Figuras 4.12 y 4.13 se presenta la temperatura crítica de los pseudo-componentes en función de su masa molecular para los crudos pesados y extrapesados, respectivamente. En dichas figuras se puede notar que cuando la masa molecular de los pseudo-componentes aumenta, la temperatura crítica aumenta también.

En las Figuras 4.12 y 4.13 se puede observar que para los crudos 1, 2 y 3 la estimación en la temperatura crítica de los pseudo-componentes utilizando la correlación presenta valores semejantes a los valores determinados con el método de contribución de grupos. Por tal motivo, se puede decir que la estimación de esta propiedad para los crudos 1 a 3 no presenta desviaciones significativas entre un método de cálculo y otro. Para el crudo 4 la curva de la temperatura crítica de los componentes hipotéticos estimada con la correlación presenta valores menores en comparación a los valores determinados con el método de contribución de grupos.



**Figura 4.12. Temperatura crítica de los crudos pesados.**



**Figura 4.13. Temperatura crítica de los crudos extra-pesados.**

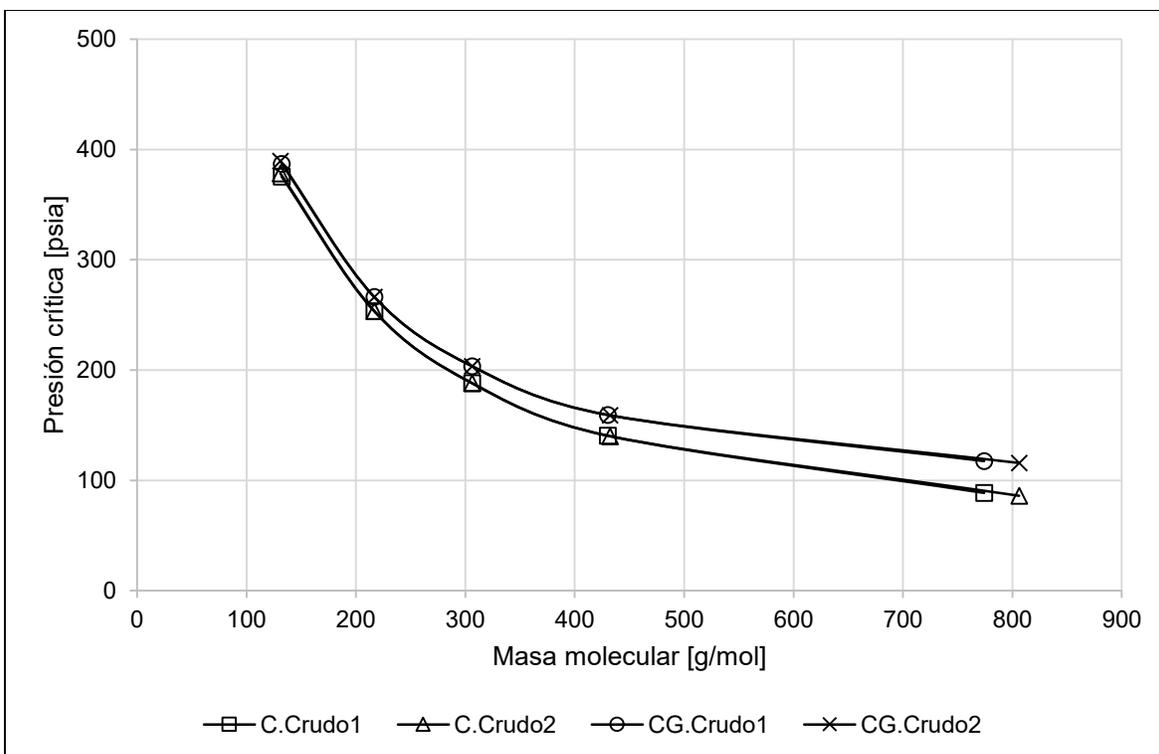
---

## Presión crítica

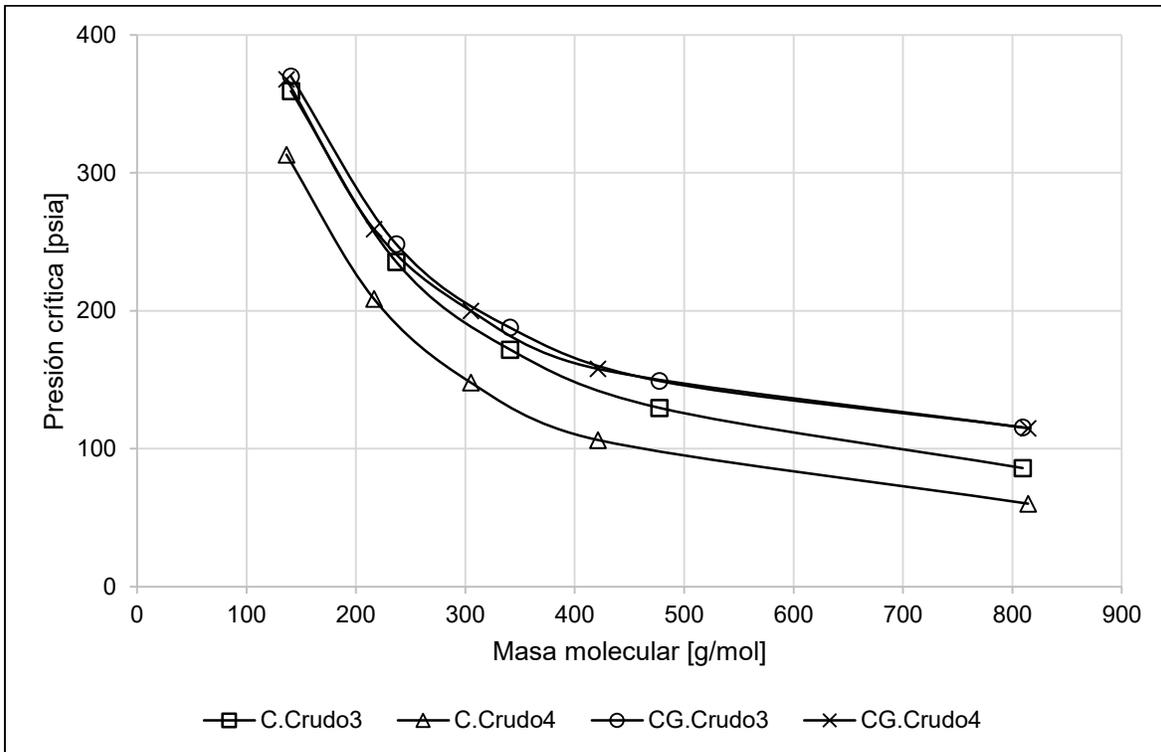
La presión crítica de los pseudo-componentes se muestra en las Figuras 4.14 y 4.15 para los crudos pesados y extrapesados, respectivamente. En estas figuras se ve como a media que aumenta la masa molecular la presión crítica disminuye.

En la Figura 4.14 se puede notar que para un método de cálculo de propiedades determinado, la curva de presión crítica del crudo 1 es similar a la curva del crudo 2. En la Figura 4.15 se puede ver que para el método de contribución de grupos la curva de presión crítica del crudo 3 es similar a la curva del crudo 4; pero para las curvas estimadas con la correlación, la curvas del crudo 3 presentan valores mayores en comparación a la curva del crudo 4.

Para los cuatro crudos se cumple que las curvas estimadas con métodos de contribución de grupos presentan valores mayores en comparación a las curvas calculadas con la correlación.



**Figura 4.14. Presión crítica de los crudos pesados.**

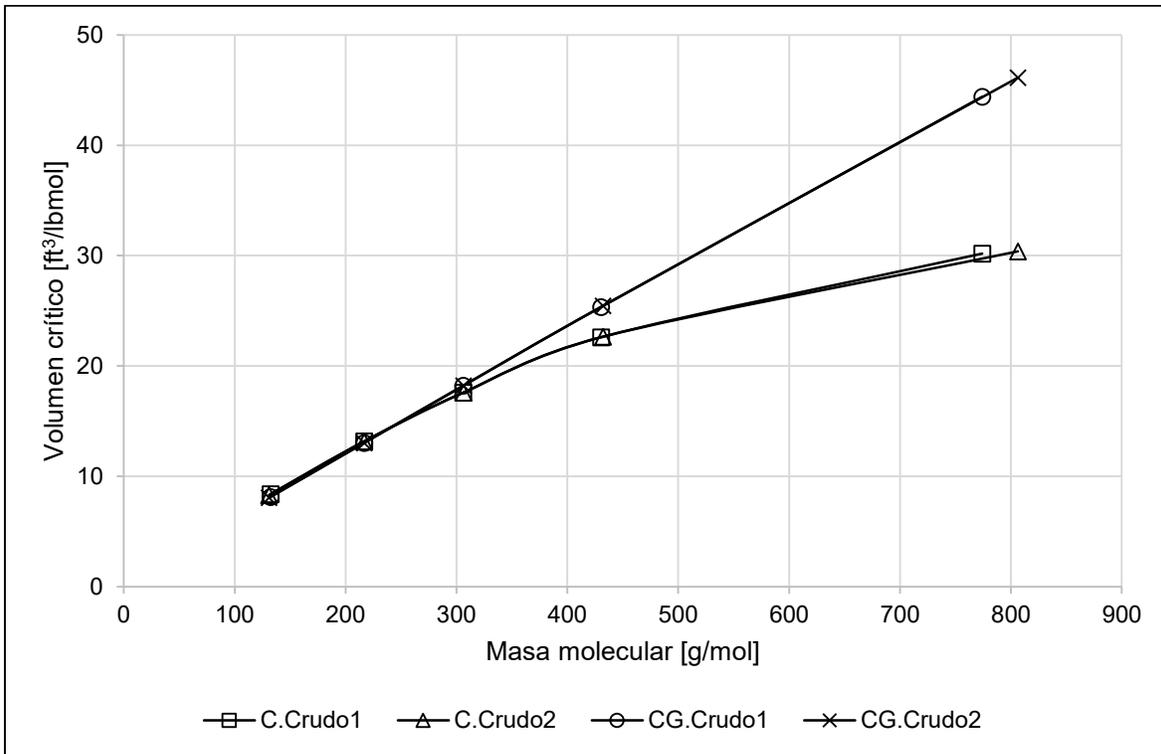


**Figura 4.15. Presión crítica de los crudos extra-pesados.**

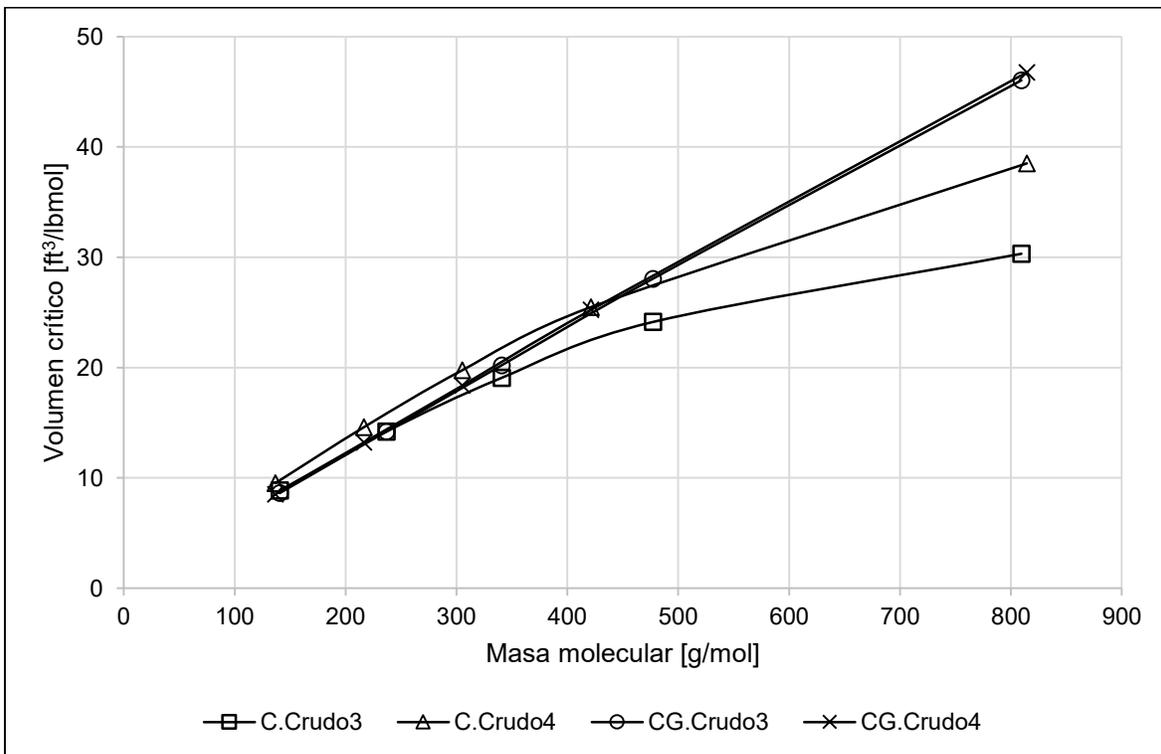
### Volumen crítico

En las Figuras 4.16 y 4.17 se presenta el volumen crítico de los pseudo-componentes en función de su masa molecular para los crudos pesados y extrapesados, respectivamente. En estas figuras notar que a medida que aumenta la masa molecular el volumen crítico aumenta.

Para los crudos pesados, Figura 4.16, se puede observar que usando un método de cálculo de propiedades determinado, la curva de volumen crítico del crudo 1 es similar a la curva del crudo 2. Las curvas de volumen crítico calculadas con la correlación presentan valores similares a las curvas evaluadas con el método de contribución de grupos para los primeros 3 componentes hipotéticos, para el cuarto y quinto pseudo-componente estos valores empiezan a presentar diferencias uno del otro, siendo el valor calculado con contribución de grupos mayor en comparación al valor calculado con la correlación.



**Figura 4.16. Volumen crítico de los crudos pesados.**



**Figura 4.17. Volumen crítico de los crudos extra-pesados.**

---

Para el cálculo del volumen crítico de los crudos extra-pesados (Figura 4.17) con métodos de contribución de grupos, la curva de volumen crítico del crudo 3 es similar a la curva del crudo 4. Mientras que al usar la correlación, la curva de volumen crítico del crudo 4 presenta valores mayores a los de la curva del crudo 3.

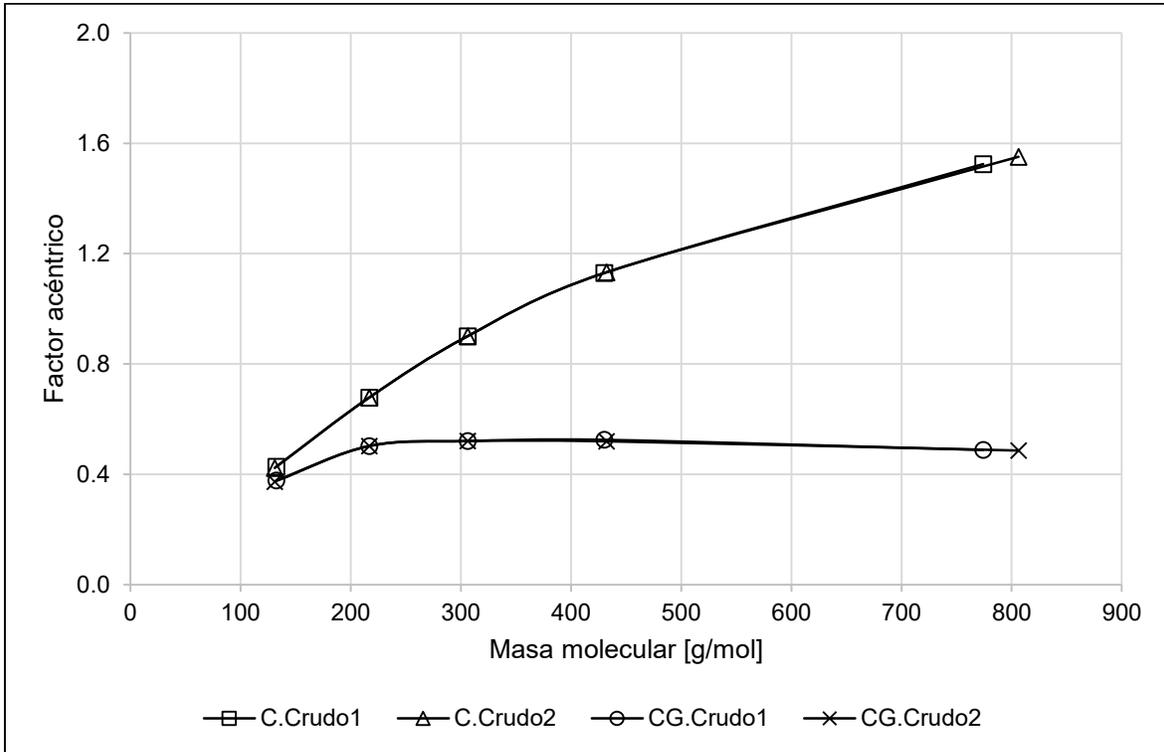
### **Factor acéntrico**

En las Figuras 4.18 y 4.19 se muestra el factor acéntrico de los componentes hipotéticos de los crudos pesados y extra-pesados, respectivamente, en función de la masa molecular. En los cálculos realizados con las correlaciones para los crudos pesados se puede notar que: la curva del factor acéntrico del crudo 1 es similar a la curva del crudo 2 y la tendencia de estas curvas es que a medida que aumenta la masa molecular del pseudo-componente el factor acéntrico aumenta.

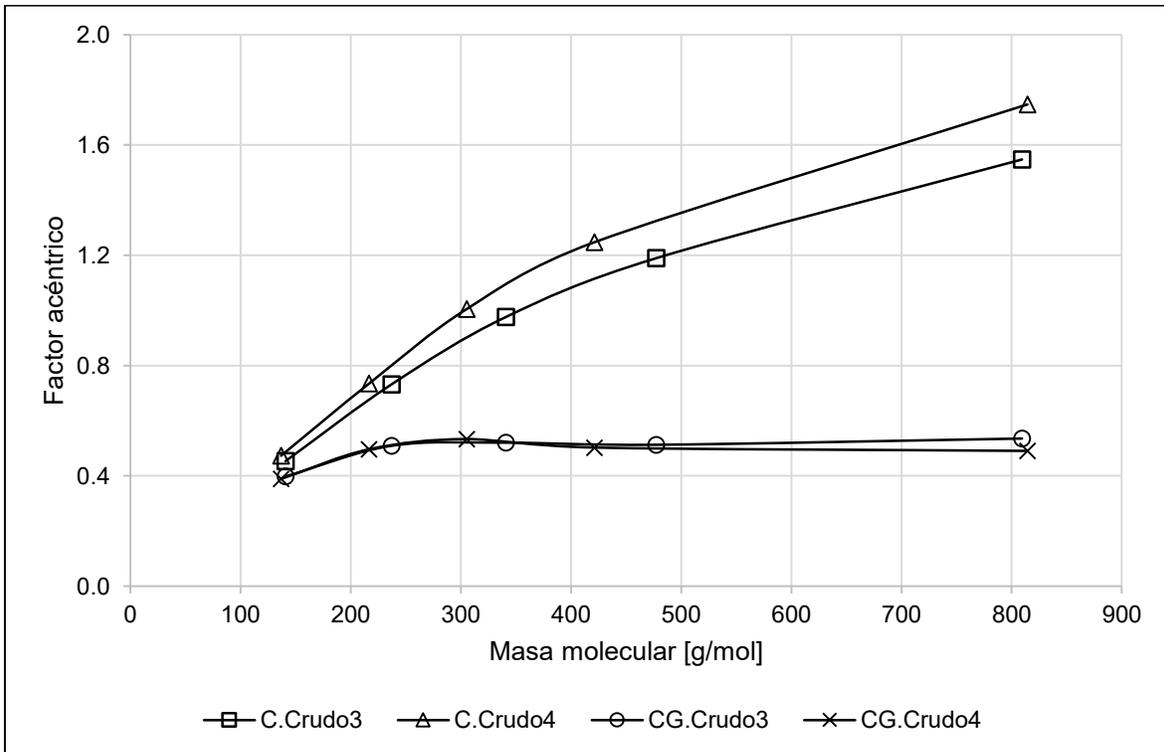
En la Figura 4.18 se puede ver que para los cálculos realizados con los métodos de contribución de grupos: la curva del factor acéntrico del crudo 1 es similar a la curva del crudo 2, la tendencia de estas curvas es que para los tres primeros pseudo-componentes a medida que aumenta la masa molecular el factor acéntrico aumenta pero para los últimos 2 el factor acéntrico disminuye ligeramente a medida que la masa molecular aumenta.

En la Figura 4.19 se puede apreciar que para los cálculos realizados con las correlaciones: la curva del factor acéntrico del crudo 4 presenta valores mayores a los valores de la curva del crudo 3, en ambas curvas a medida que aumenta la masa molecular del pseudo-componente el factor acéntrico aumenta.

En dicha figura para los cálculos realizados con los métodos de contribución de grupos en crudos extra-pesados: la curva del factor acéntrico del crudo 3 es similar a la curva del crudo 4, la tendencia de estas curvas es que para los tres primeros pseudo-componentes a medida que aumenta la masa molecular el factor acéntrico aumenta pero para los últimos 2 el factor acéntrico disminuye ligeramente a medida que la masa molecular aumenta.



**Figura 4.18. Factor acéntrico de los crudos pesados.**



**Figura 4.19. Factor acéntrico de los crudos extra-pesados.**

---

Los valores numéricos de las propiedades de inspección, críticas y factor acéntrico de los pseudo-componentes calculadas con correlaciones o con métodos de contribución de grupos se presentan en el Apéndice I.

#### 4.1.3 Parámetros de interacción binarios

Para los parámetros de interacción binarios de los componentes hipotéticos con los gases se utilizaron los valores de la Tabla 1.4. Los  $k_{ij}$  de los primeros cuatro componentes hipotéticos con los demás hidrocarburos se calcularon con la ecuación 1.47 usando exponente de  $n=1$ .

Los  $k_{ij}$  del último pseudo-componente con los demás hidrocarburos se determinaron variando el exponente de la ecuación 1.47 hasta que el error relativo en la presión de saturación a la temperatura de yacimiento fuera mínimo, en la Tabla 4.6 se muestra el exponente que se utilizó para calcular dichos parámetros.

**Tabla 4.6. Exponente para cálculo de parámetros de interacción binarios del quinto pseudo-componente con hidrocarburos.**

Crudo	Correlaciones	Contribución de grupos
1	1.023	3.155
2	0.375	2.340
3	0.150	2.100
4	-0.190	0.160

En las Tablas 4.7 a 4.10 se muestran los parámetros de interacción binarios de los componentes hipotéticos con los demás hidrocarburos de los crudos 1 a 4, respectivamente, para las caracterizaciones realizadas usando correlaciones y métodos de contribución de grupos.

**Tabla 4.7. Parámetros de interacción binarios de los pseudo-componentes del crudo 1.**

	Correlaciones					Contribución de grupos				
	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5
C1	0.03724	0.05911	0.07531	0.09060	<b>0.11190</b>	0.03601	0.05860	0.07739	0.09796	<b>0.37087</b>
C2	0.02170	0.03945	0.05326	0.06666	<b>0.08546</b>	0.02074	0.03902	0.05507	0.07321	<b>0.30382</b>
C3	0.01267	0.02709	0.03894	0.05075	<b>0.06749</b>	0.01193	0.02673	0.04052	0.05661	<b>0.25446</b>
I-C4	0.00651	0.01775	0.02768	0.03794	<b>0.05269</b>	0.00598	0.01745	0.02904	0.04312	<b>0.21106</b>
N-C4	0.00710	0.01871	0.02886	0.03930	<b>0.05429</b>	0.00655	0.01840	0.03025	0.04456	<b>0.21586</b>
I-C5	0.00387	0.01322	0.02201	0.03132	<b>0.04488</b>	0.00346	0.01296	0.02322	0.03608	<b>0.18697</b>
N-C5	0.00373	0.01296	0.02168	0.03093	<b>0.04442</b>	0.00333	0.01270	0.02289	0.03567	<b>0.18552</b>
N-C6	0.00170	0.00889	0.01635	0.02456	<b>0.03675</b>	0.00144	0.00867	0.01741	0.02884	<b>0.16087</b>
MCP	0.00337	0.01230	0.02083	0.02992	<b>0.04322</b>	0.00299	0.01205	0.02201	0.03459	<b>0.18173</b>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.00673	0.01810	0.02812	0.03844	<b>0.05328</b>	0.00619	0.01780	0.02948	0.04365	<b>0.21284</b>
CC6	0.00387	0.01322	0.02201	0.03132	<b>0.04488</b>	0.00346	0.01296	0.02322	0.03608	<b>0.18697</b>
PS1	---	0.00284	0.00760	0.01354	<b>0.02294</b>	---	0.00308	0.00895	0.01768	<b>0.11715</b>
PS2	0.00284	---	0.00116	0.00405	<b>0.00972</b>	0.00308	---	0.00155	0.00612	<b>0.06332</b>
PS3	0.00760	0.00116	---	0.00088	<b>0.00414</b>	0.00895	0.00155	---	0.00152	<b>0.03410</b>
PS4	0.01354	0.00405	0.00088	---	<b>0.00119</b>	0.01768	0.00612	0.00152	---	<b>0.01366</b>

**Tabla 4.8. Parámetros de interacción binarios de los pseudo-componentes del crudo 2.**

	Correlaciones					Contribución de grupos				
	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5
C1	0.03682	0.05909	0.07531	0.09077	<b>0.04276</b>	0.03559	0.05858	0.07742	0.09821	<b>0.29620</b>
C2	0.02137	0.03943	0.05327	0.06681	<b>0.03238</b>	0.02042	0.03901	0.05509	0.07344	<b>0.24072</b>
C3	0.01242	0.02708	0.03894	0.05088	<b>0.02544</b>	0.01169	0.02672	0.04053	0.05682	<b>0.20066</b>
I-C4	0.00633	0.01773	0.02769	0.03806	<b>0.01978</b>	0.00581	0.01744	0.02905	0.04330	<b>0.16592</b>
N-C4	0.00692	0.01870	0.02887	0.03942	<b>0.02039</b>	0.00637	0.01840	0.03026	0.04474	<b>0.16975</b>
I-C5	0.00373	0.01321	0.02201	0.03142	<b>0.01682</b>	0.00333	0.01295	0.02324	0.03625	<b>0.14682</b>
N-C5	0.00359	0.01295	0.02168	0.03104	<b>0.01664</b>	0.00320	0.01270	0.02290	0.03583	<b>0.14567</b>
N-C6	0.00161	0.00888	0.01635	0.02466	<b>0.01374</b>	0.00135	0.00867	0.01742	0.02899	<b>0.12625</b>
MCP	0.00324	0.01229	0.02083	0.03003	<b>0.01619</b>	0.00287	0.01204	0.02203	0.03476	<b>0.14268</b>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.00654	0.01809	0.02812	0.03856	<b>0.02001</b>	0.00601	0.01779	0.02950	0.04383	<b>0.16734</b>
CC6	0.00373	0.01321	0.02201	0.03142	<b>0.01682</b>	0.00333	0.01295	0.02324	0.03625	<b>0.14682</b>
PS1	---	0.00295	0.00780	0.01388	<b>0.00869</b>	---	0.00320	0.00918	0.01810	<b>0.09301</b>
PS2	0.00295	---	0.00117	0.00409	<b>0.00364</b>	0.00320	---	0.00156	0.00619	<b>0.05028</b>
PS3	0.00780	0.00117	---	0.00089	<b>0.00156</b>	0.00918	0.00156	---	0.00155	<b>0.02757</b>
PS4	0.01388	0.00409	0.00089	---	<b>0.00045</b>	0.01810	0.00619	0.00155	---	<b>0.01142</b>

**Tabla 4.9. Parámetros de interacción binarios de los pseudo-componentes del crudo 3.**

	Correlaciones					Contribución de grupos				
	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5
C1	0.03972	0.06322	0.08017	0.09481	<b>0.01730</b>	0.03853	0.06324	0.08368	0.10462	<b>0.27012</b>
C2	0.02364	0.04291	0.05748	0.07040	<b>0.01306</b>	0.02271	0.04292	0.06056	0.07919	<b>0.21871</b>
C3	0.01418	0.03002	0.04263	0.05409	<b>0.01024</b>	0.01346	0.03003	0.04533	0.06200	<b>0.18184</b>
I-C4	0.00761	0.02016	0.03086	0.04088	<b>0.00794</b>	0.00708	0.02017	0.03320	0.04793	<b>0.15002</b>
N-C4	0.00826	0.02118	0.03210	0.04229	<b>0.00819</b>	0.00770	0.02119	0.03449	0.04944	<b>0.15352</b>
I-C5	0.00473	0.01532	0.02487	0.03402	<b>0.00675</b>	0.00431	0.01533	0.02699	0.04054	<b>0.13259</b>
N-C5	0.00458	0.01505	0.02452	0.03362	<b>0.00667</b>	0.00416	0.01506	0.02663	0.04010	<b>0.13154</b>
N-C6	0.00229	0.01064	0.01885	0.02698	<b>0.00551</b>	0.00200	0.01065	0.02072	0.03287	<b>0.11386</b>
MCP	0.00418	0.01433	0.02362	0.03257	<b>0.00649</b>	0.00379	0.01434	0.02569	0.03897	<b>0.12881</b>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.00785	0.02054	0.03132	0.04140	<b>0.00803</b>	0.00731	0.02055	0.03368	0.04849	<b>0.15132</b>
CC6	0.00473	0.01532	0.02487	0.03402	<b>0.00675</b>	0.00431	0.01533	0.02699	0.04054	<b>0.13259</b>
PS1	---	0.00309	0.00812	0.01381	<b>0.00313</b>	---	0.00345	0.01000	0.01903	<b>0.07763</b>
PS2	0.00309	---	0.00121	0.00390	<b>0.00120</b>	0.00345	---	0.00172	0.00640	<b>0.03928</b>
PS3	0.00812	0.00121	---	0.00077	<b>0.00045</b>	0.01000	0.00172	---	0.00149	<b>0.01952</b>
PS4	0.01381	0.00390	0.00077	---	<b>0.00011</b>	0.01903	0.00640	0.00149	---	<b>0.00712</b>

**Tabla 4.10. Parámetros de interacción binarios de los pseudo-componentes del crudo 4.**

	Correlaciones					Contribución de grupos				
	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5
C1	0.04297	0.06470	0.08228	0.09828	<b>-0.0260</b>	0.03800	0.05935	0.07791	0.09765	<b>0.02391</b>
C2	0.02622	0.04416	0.05934	0.07350	<b>-0.0200</b>	0.02229	0.03965	0.05552	0.07294	<b>0.01882</b>
C3	0.01622	0.03109	0.04426	0.05687	<b>-0.0160</b>	0.01313	0.02726	0.04091	0.05637	<b>0.01535</b>
I-C4	0.00914	0.02105	0.03227	0.04334	<b>-0.0127</b>	0.00684	0.01788	0.02937	0.04290	<b>0.01247</b>
N-C4	0.00984	0.02209	0.03353	0.04479	<b>-0.0131</b>	0.00745	0.01885	0.03059	0.04434	<b>0.01278</b>
I-C5	0.00595	0.01611	0.02614	0.03629	<b>-0.0110</b>	0.00412	0.01333	0.02353	0.03588	<b>0.01093</b>
N-C5	0.00578	0.01582	0.02579	0.03588	<b>-0.0109</b>	0.00398	0.01308	0.02319	0.03547	<b>0.01084</b>
N-C6	0.00317	0.01130	0.01997	0.02903	<b>-0.0092</b>	0.00188	0.00898	0.01767	0.02866	<b>0.00931</b>
MCP	0.00533	0.01509	0.02486	0.03480	<b>-0.0106</b>	0.00361	0.01241	0.02231	0.03440	<b>0.01060</b>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.00939	0.02144	0.03274	0.04388	<b>-0.0129</b>	0.00707	0.01824	0.02982	0.04343	<b>0.01258</b>
CC6	0.00595	0.01611	0.02614	0.03629	<b>-0.0110</b>	0.00412	0.01333	0.02353	0.03588	<b>0.01093</b>
PS1	---	0.00254	0.00738	0.01333	<b>-0.0051</b>	---	0.00268	0.00815	0.01616	<b>0.00634</b>
PS2	0.00254	---	0.00127	0.00430	<b>-0.0025</b>	0.00268	---	0.00150	0.00578	<b>0.00352</b>
PS3	0.00738	0.00127	---	0.00090	<b>-0.0012</b>	0.00815	0.00150	---	0.00140	<b>0.00193</b>
PS4	0.01333	0.00430	0.00090	---	<b>-0.0005</b>	0.01616	0.00578	0.00140	---	<b>0.00084</b>

---

## 4.2 Experimentos PVT

A continuación se muestran los resultados de las simulaciones de los experimentos PVT realizadas en Aspen-HYSYS V8.8 para cada uno de los crudos, utilizando las caracterizaciones de la fracción pesada realizadas usando correlaciones y métodos de contribución de grupos para el cálculo de propiedades de los pseudo-componentes.

### 4.2.1 Presión de saturación a temperatura de yacimiento

En la Tabla 4.11 se muestra la presión de saturación experimental y calculada a la temperatura de yacimiento para cada uno de los crudos, así como el error relativo porcentual usando correlaciones y métodos de contribución de grupos. En dicha tabla se puede observar que la presión de saturación de los crudos pesados y extra-pesados utilizados en este trabajo se encuentra en el rango de 42.09 a 55.05 kgf/cm<sup>2</sup>, el error relativo porcentual entre el valor experimental y el calculado es menor a 0.5 para los cuatro crudos usando correlaciones y métodos de contribución de grupos.

**Tabla 4.11. Presión de saturación a temperatura de yacimiento.**

Crudo	Experimental	Correlaciones		Contribución de grupos	
	P [kgf/cm <sup>2</sup> ]	P [kgf/cm <sup>2</sup> ]	% ER	P [kgf/cm <sup>2</sup> ]	% ER
1	42.09	42.09	0.009	42.09	0.012
2	50.76	50.77	0.017	50.74	0.044
3	50.95	50.72	0.442	50.75	0.400
4	55.05	55.05	0.006	55.05	0.001

En las Figuras 4.20 a 4.23 se presenta el diagrama de fases de los crudos 1 a 4, respectivamente; en estas figuras las líneas continuas representan las curvas de los puntos de burbuja (Pb), las líneas discontinuas a las curvas de los puntos de rocío (Pr) y el marcador circular representa el punto crítico (Pc).

---

Las leyendas “C.Pb”, “C.Pr” y “C.Pc” en las Figuras 4.20 a 4.23 representan las curvas de puntos de burbuja, rocío y el punto crítico, respectivamente, calculados usando las propiedades de los pseudo-componentes calculadas con correlaciones; mientras que las leyendas “CG.Pb”, “CG.Pr” y “CG.Pc” representan las curvas de puntos de burbuja, rocío y el punto crítico, respectivamente, calculados usando métodos de contribución de grupos. La leyenda “Experimental” representa el dato de presión de saturación a temperatura de yacimiento experimental.

Para los crudos 1, 2 y 3: La cricondebara y la cricondenterma del diagrama de fases creado usando correlaciones para el cálculo de propiedades de los pseudo-componentes presenta valores mayores a la cricondebara y a la cricondenterma del diagrama de fases creado usando métodos de contribución de grupos. Para el crudo 4, la cricondebara y la cricondenterma del diagrama de fases creado usando correlaciones para el cálculo de propiedades de los pseudo-componentes presenta valores menores a la cricondebara y a la cricondenterma del diagrama de fases creado usando métodos de contribución de grupos

Para los crudos 1, 2 y 3: las presiones de burbuja a temperaturas menores a la temperatura de yacimiento calculadas usando métodos de contribución de grupos presentan valores mayores a los valores de presión de burbuja usando correlaciones. Para el crudo 4 las presiones de burbuja a temperaturas menores a la temperatura de yacimiento calculadas usando métodos de contribución de grupos presentan valores parecidos a los valores de presión de burbuja usando correlaciones.

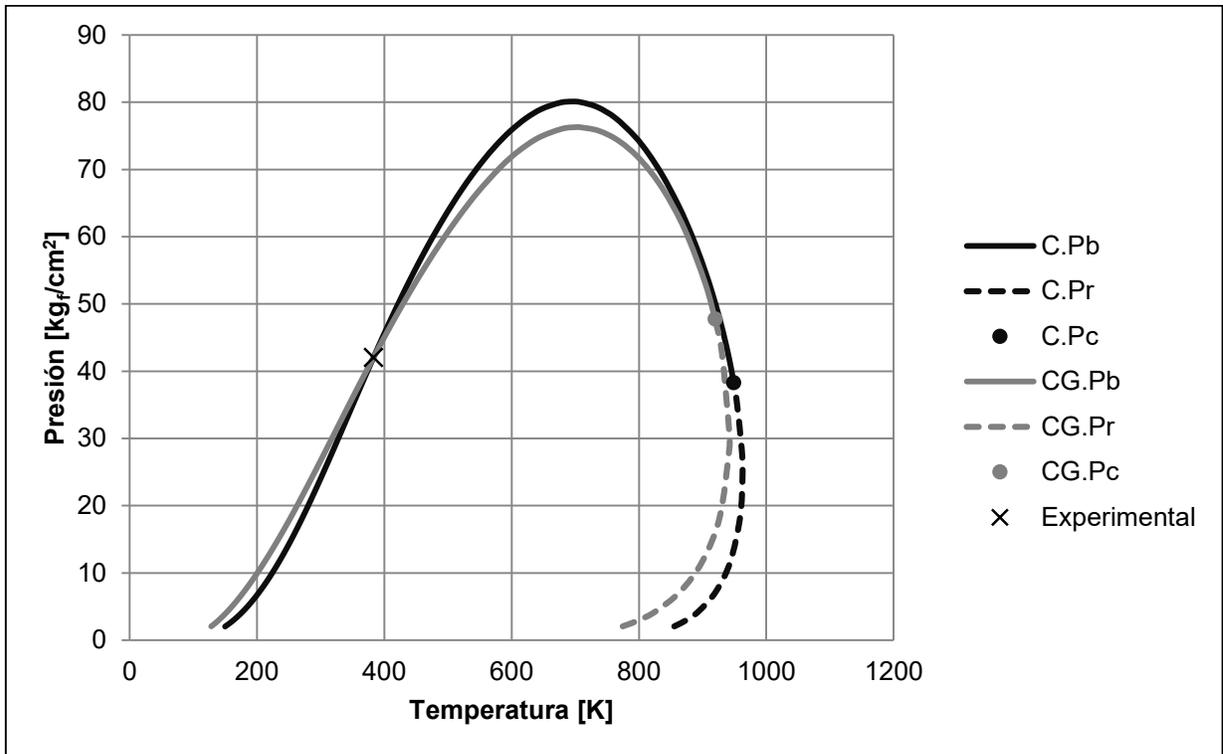


Figura 4.20. Diagrama de fases del Crudo 1.

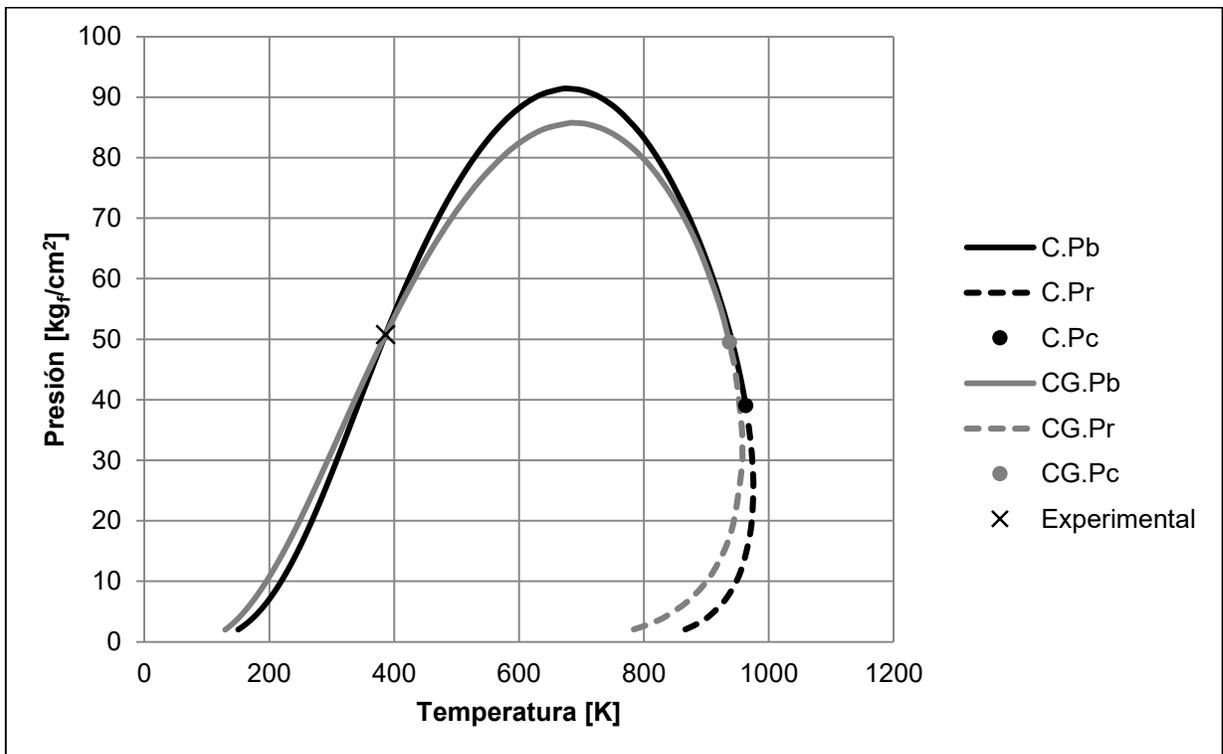


Figura 4.21. Diagrama de fases del Crudo 2.

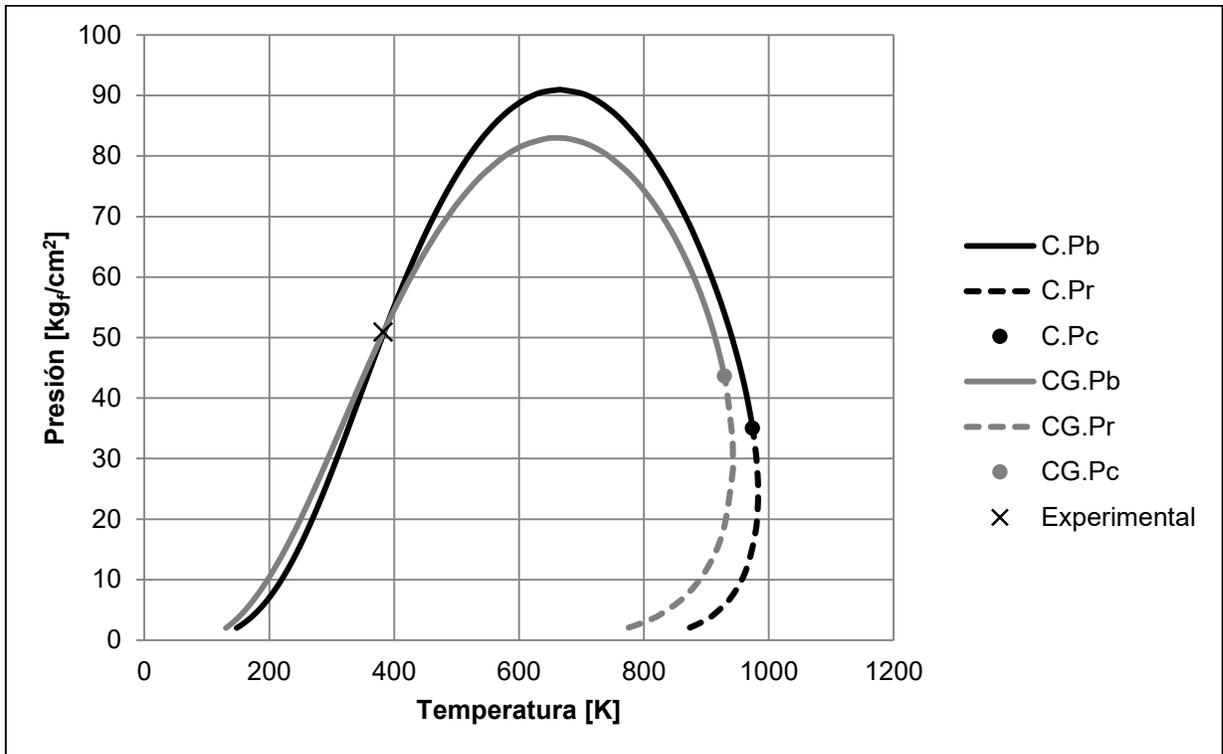


Figura 4.22. Diagrama de fases del Crudo 3.

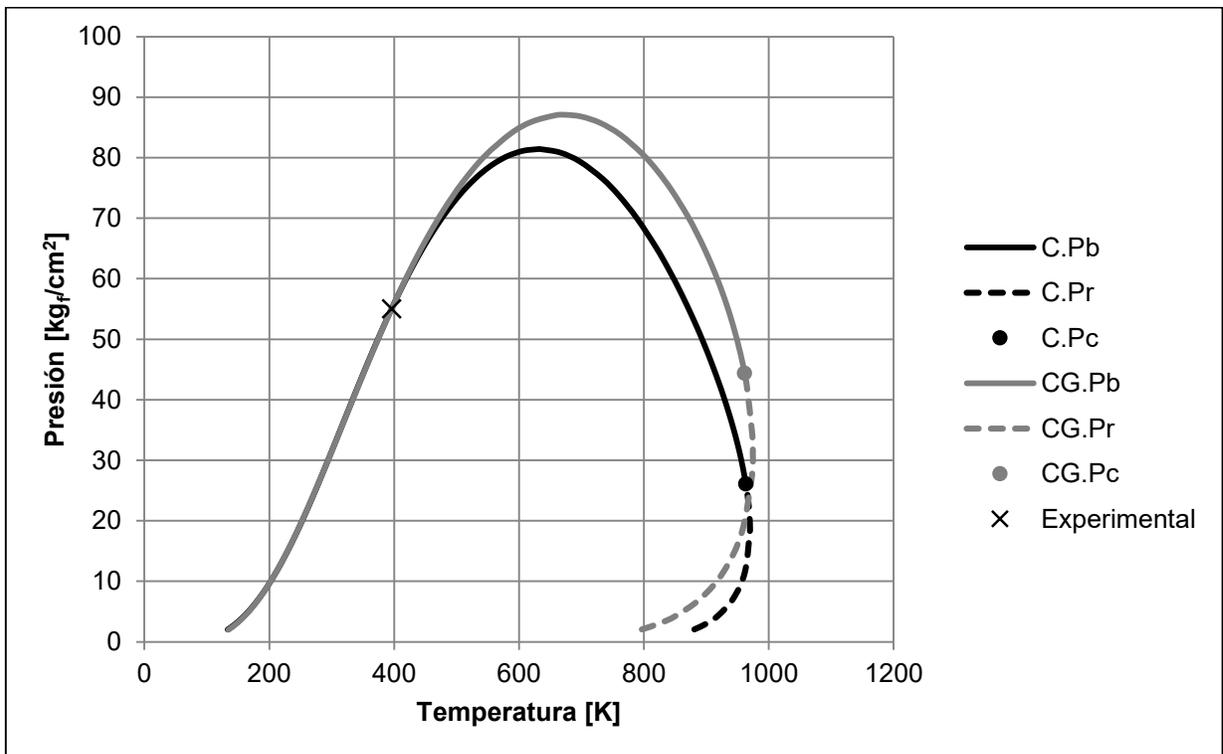


Figura 4.23. Diagrama de fases del Crudo 4.

---

#### 4.2.2 Expansión a composición constante

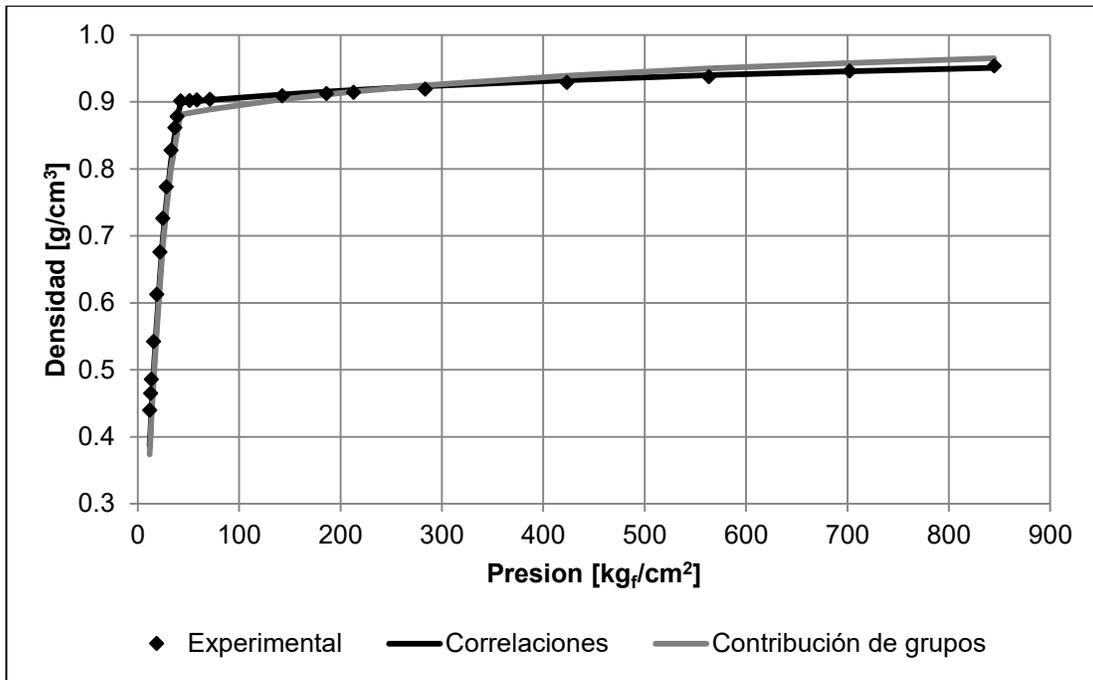
Para calcular la densidad del líquido a la temperatura de yacimiento y a las diferentes presiones del experimento de expansión a composición constante se multiplicó a los factores de corrección de volumen de los componentes ligeros (Tabla 3.7) y de los componentes hipotéticos (calculados con la ecuación 3.18) por un parámetro constante,  $\sigma$ . El valor del parámetro  $\sigma$  se determinó como el valor con el cual el error relativo promedio (ecuación 3.19) entre los valores de densidad del líquido calculados y experimentales tuviera un valor menor a 1.2%.

En la Tabla 4.12 se muestra el valor del parámetro  $\sigma$  utilizado para cada uno de los crudos en la caracterización usando correlaciones y en la caracterización usando métodos de contribución de grupos. En dicha tabla se puede observar que para la caracterización usando correlaciones el parámetro  $\sigma$  usado presenta valores en el rango de 0.93 a 0.97, mientras que para la caracterización usando contribución de grupos el valor de parámetro se encuentra entre 0.69 a 0.89.

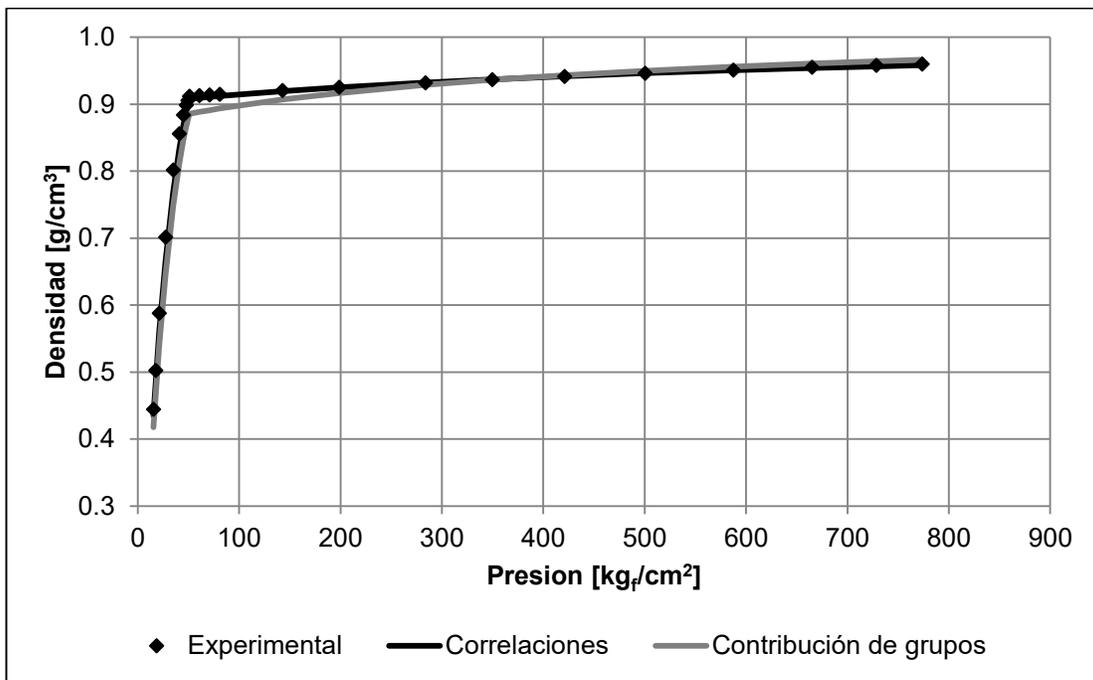
**Tabla 4.12. Valor del parámetro  $\sigma$  ajustado a datos de densidad de líquido.**

$\sigma$	Correlaciones	Contribución de grupos
<b>CRUDO 1</b>	<b>0.94</b>	<b>0.89</b>
<b>CRUDO 2</b>	<b>0.93</b>	<b>0.80</b>
<b>CRUDO 3</b>	<b>0.93</b>	<b>0.77</b>
<b>CRUDO 4</b>	<b>0.97</b>	<b>0.69</b>

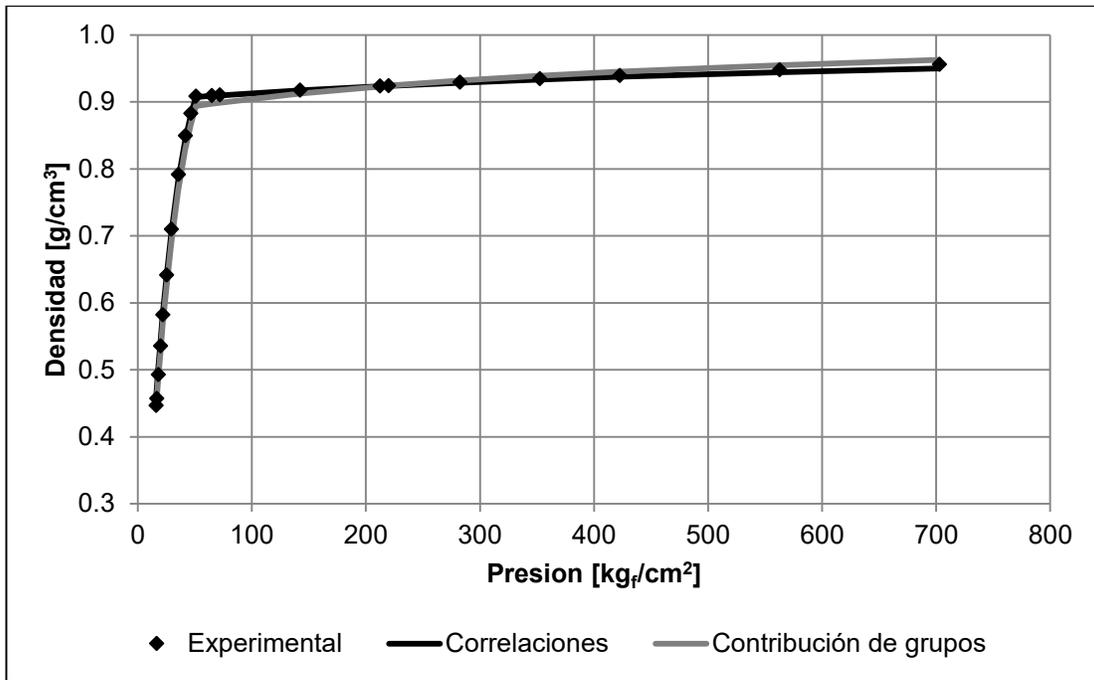
Los factores de corrección de volumen a la temperatura de yacimiento se utilizaron para calcular la densidad y el volumen relativo a las diferentes etapas de presión. En las Figuras 4.24 a 4.27 se presenta la densidad en función de la presión para los crudos 1 a 4, respectivamente. En estas figuras se encuentran los valores experimentales (etiqueta “Experimental”) y los calculados con la caracterización realizada con correlaciones (etiqueta “Correlaciones”) y con método de contribución de grupos (etiqueta “Contribución de grupos”).



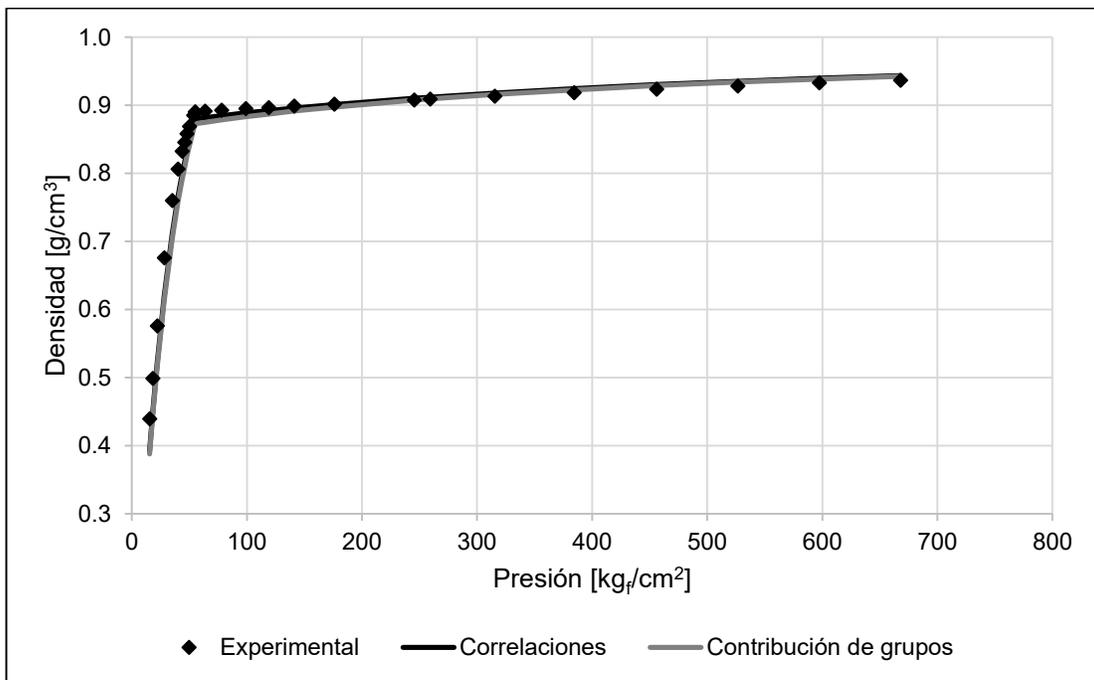
**Figura 4.24. Densidad en función de la presión del Crudo 1.**



**Figura 4.25. Densidad en función de la presión del Crudo 2.**



**Figura 4.26. Densidad en función de la presión del Crudo 3.**

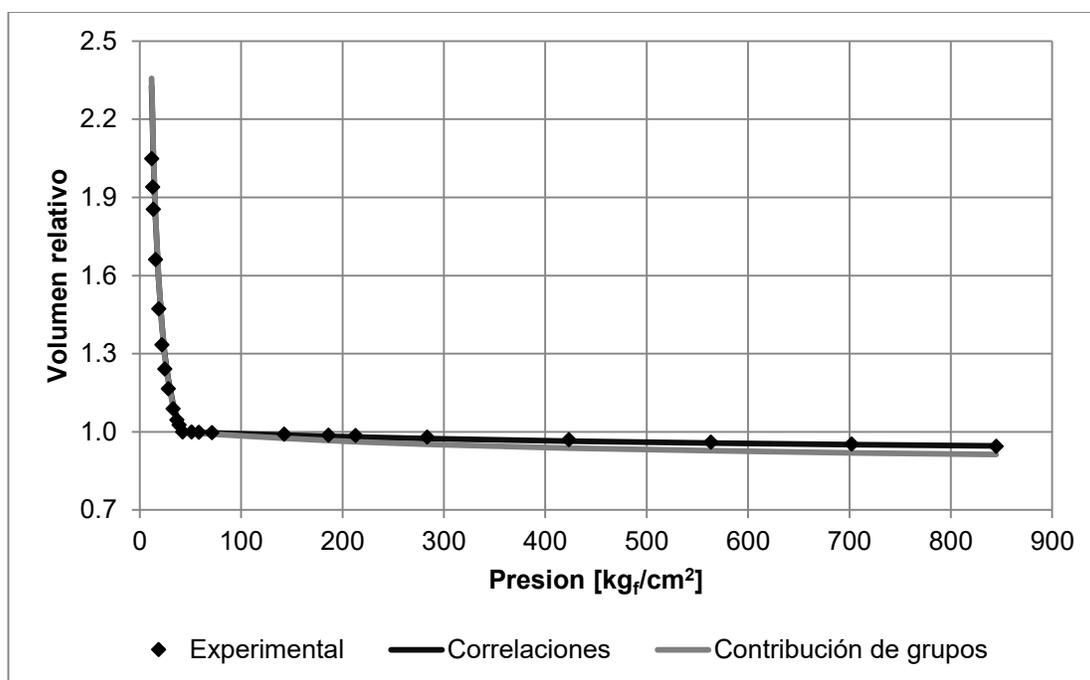


**Figura 4.27. Densidad en función de la presión del Crudo 4.**

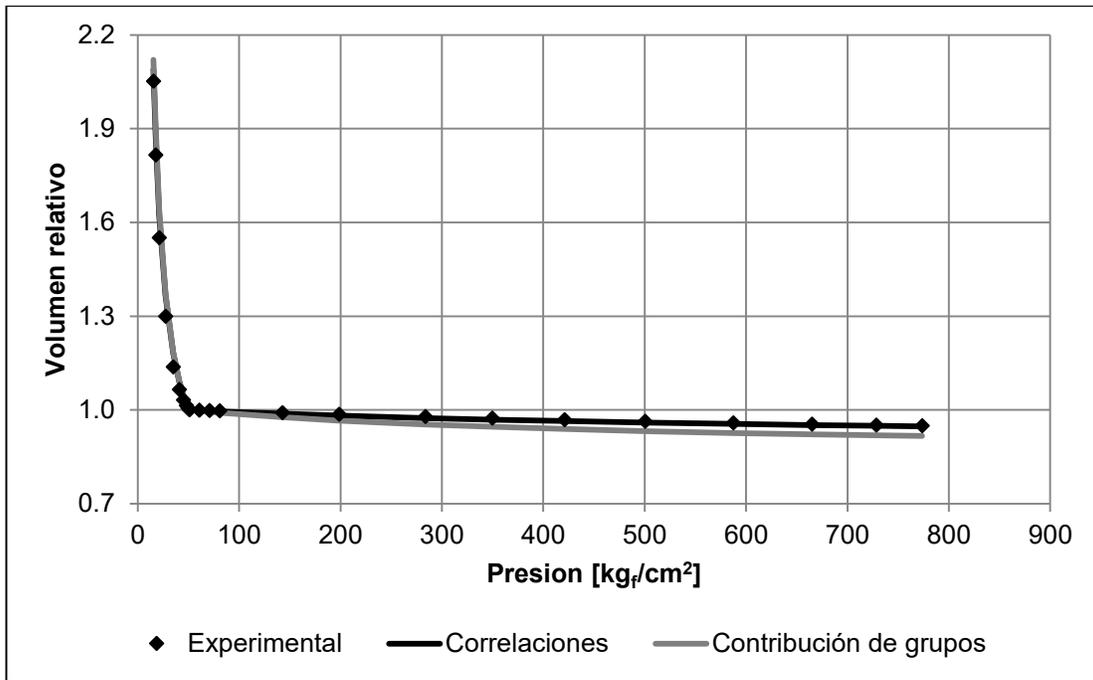
---

En las Figuras 4.24 a 4.27 se puede notar que la curva de la caracterización realizada con correlaciones se sobrepone a los datos experimentales en todo el rango de presiones para el crudo 1 a 4, respectivamente; mientras que la curva de la caracterización realizada con métodos de contribución de grupos presenta valores que se desvían ligeramente de los datos experimentales en el rango de presión de saturación hasta 150 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup> aproximadamente.

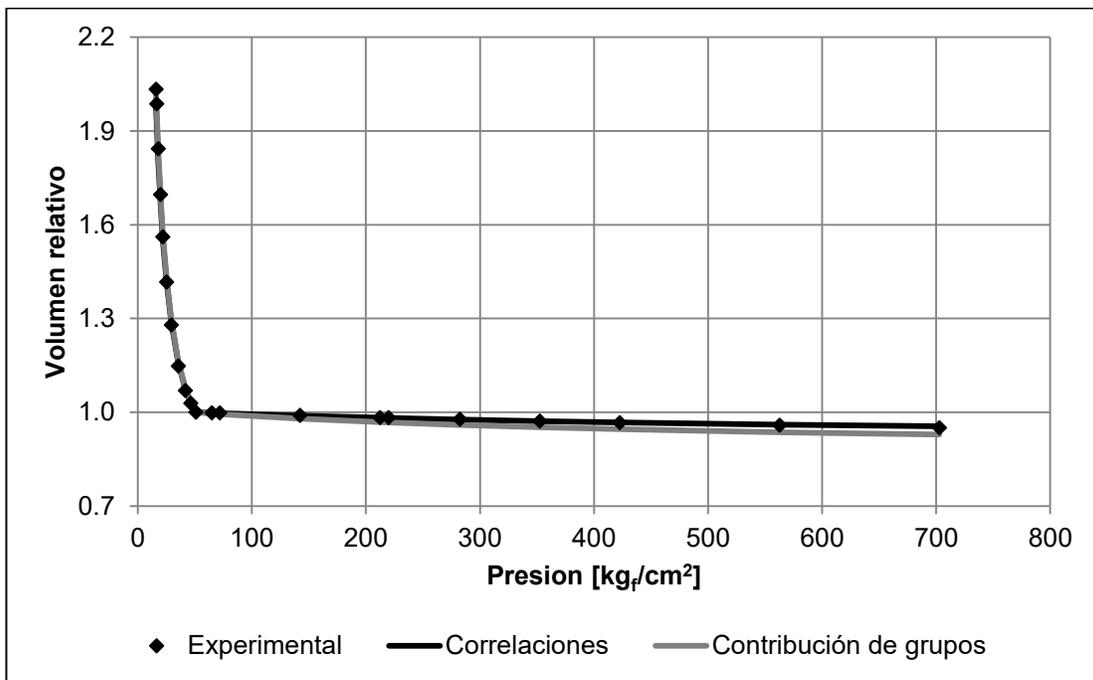
En las Figuras 4.28 a 4.31 se muestra el volumen relativo en función de la presión para los crudos 1 a 4, respectivamente. En dichas figuras se puede observar que las curvas de la caracterización realizada con correlaciones tiene valores cercanos a los valores experimentales en todo el rango de presiones, mientras que las curvas de los crudos 1 a 3 para la caracterización realizada con métodos de contribución de grupos presenta valores ligeramente menores a los valores experimentales a presiones mayores a 300 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>.



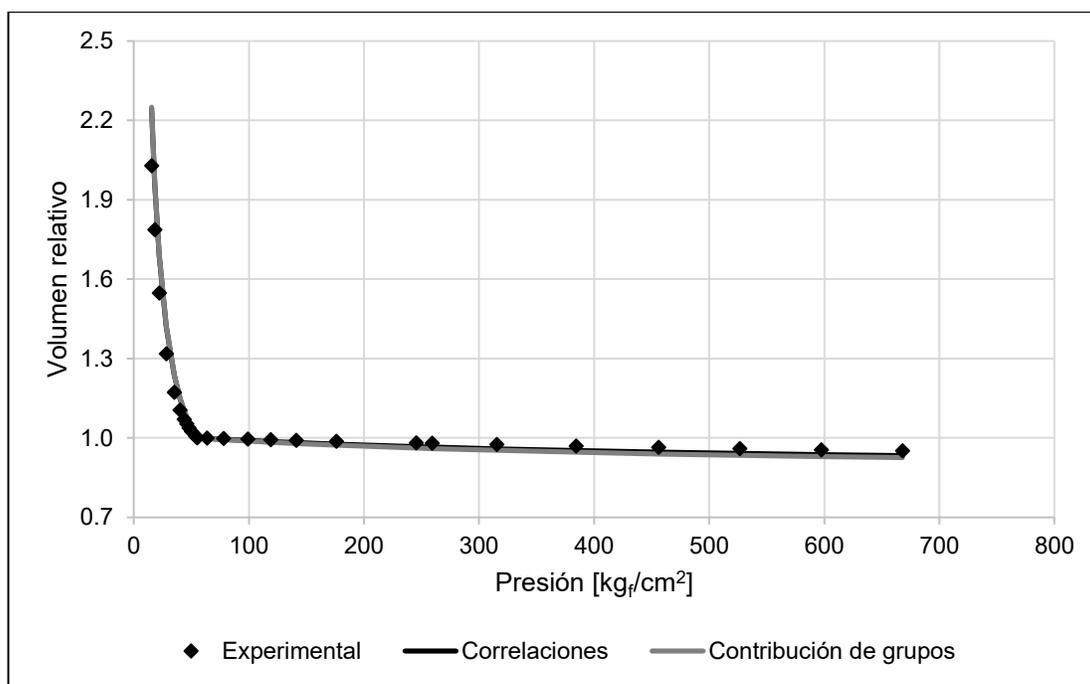
**Figura 4.28. Volumen relativo en función de la presión del Crudo 1.**



**Figura 4.29. Volumen relativo en función de la presión del Crudo 2.**



**Figura 4.30. Volumen relativo en función de la presión del Crudo 3.**



**Figura 4.31. Volumen relativo en función de la presión del Crudo 4.**

En la Tabla 4.13 se reporta el error relativo promedio porcentual entre los valores experimentales y los valores calculados de densidad y de volumen relativo utilizando las caracterizaciones con correlaciones y con métodos de contribución de grupos. En la Tabla 4.13 se puede notar que el error relativo promedio porcentual de la caracterización con correlaciones se encuentra en el rango de 0.6 a 3.38 para la densidad y el volumen relativo, mientras que el error relativo porcentual de la caracterización con contribución de grupos se encuentra en el rango de 1.13 a 4.64.

Para los crudos 1 a 4, el error relativo porcentual es menor en la caracterización usando correlaciones en comparación con la caracterización que utiliza métodos de contribución de grupos para el cálculo de densidad y de volumen relativo. Independientemente del método utilizado para el cálculo de propiedades de los pseudo-componentes el error relativo porcentual en densidad y volumen relativo es menor al 4.65 para los cuatro crudos.

---

**Tabla 4.13. % Error relativo promedio en densidad y volumen relativo.**

% ERP	Correlaciones		Contribución de grupos	
	Densidad	Vol. Relativo	Densidad	Vol. Relativo
<b>Crudo 1</b>	3.17	3.38	4.64	4.36
<b>Crudo 2</b>	1.26	1.22	3.00	2.58
<b>Crudo 3</b>	0.64	0.60	1.35	1.13
<b>Crudo 4</b>	2.82	2.81	3.32	3.12

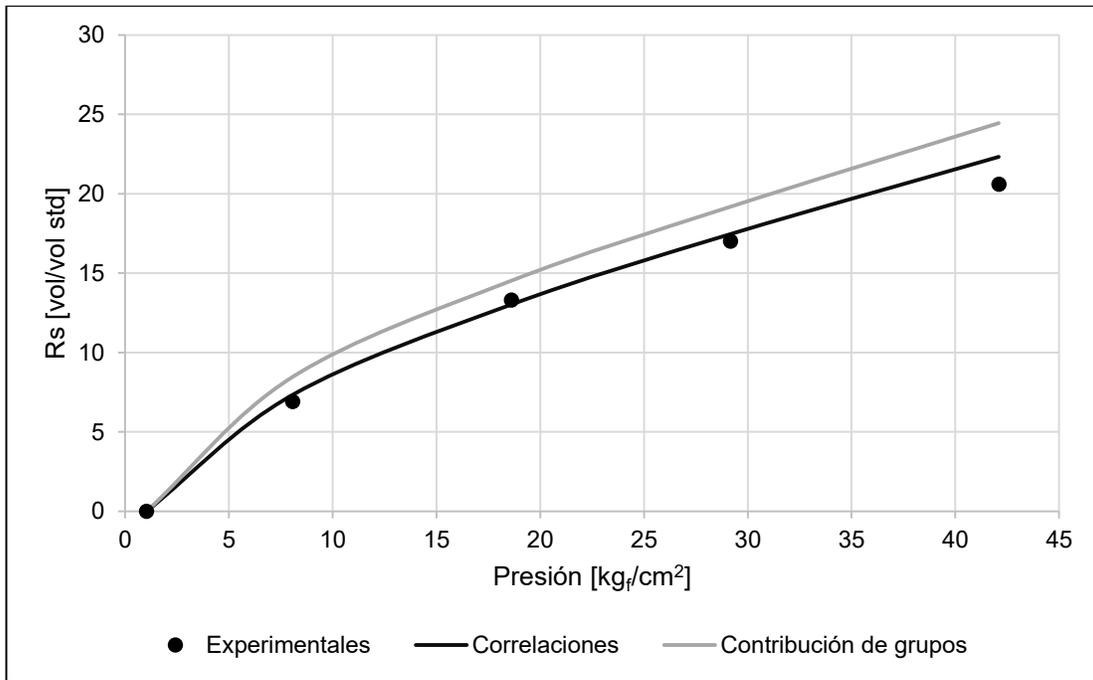
### **4.2.3 Expansión de liberación diferencial**

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en las simulaciones del experimento de expansión de liberación diferencial utilizando correlaciones y métodos de contribución de grupos para calcular las propiedades de la fracción pesada; se compara los valores de las simulaciones con los datos experimentales de las propiedades reportadas en la prueba de expansión de liberación diferencial, estas propiedades son:

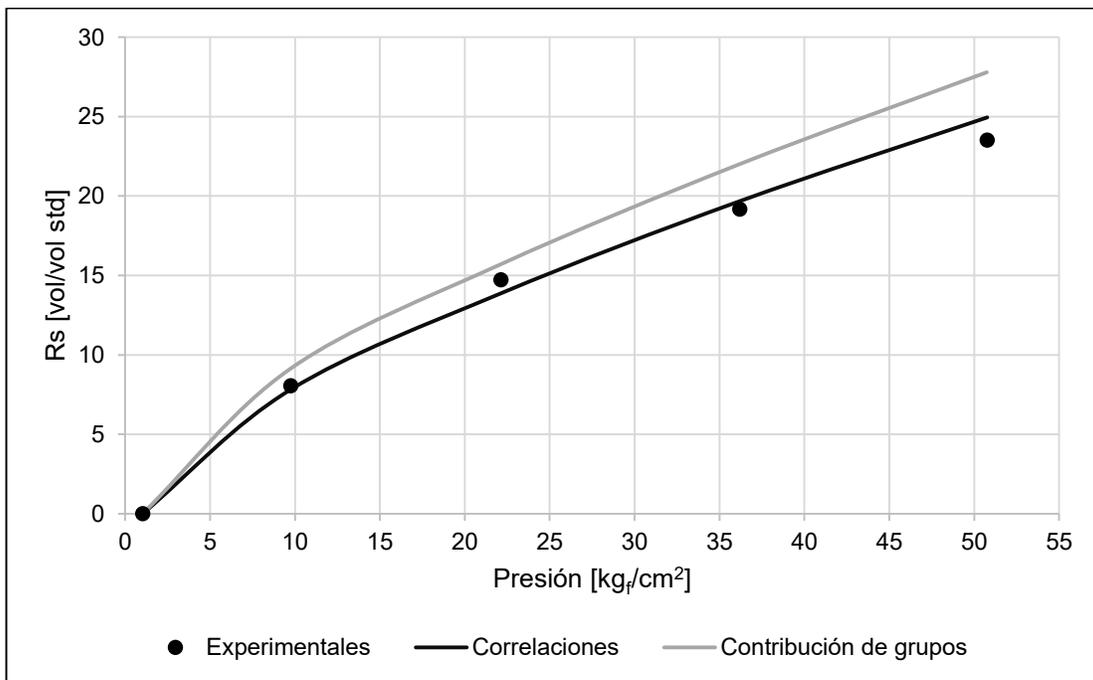
➤ **Relación gas en disolución / aceite (Rs)**

En las Figuras 4.32 a 4.35 se muestra la relación gas en disolución / aceite en función de la presión de la etapa para los crudos 1 a 4, respectivamente. En dichas figuras se incluyen los datos experimentales (“Experimentales”), los valores calculados utilizando la caracterización con correlaciones (“Correlaciones”) y con métodos de contribución de grupos (“Contribución de grupos”).

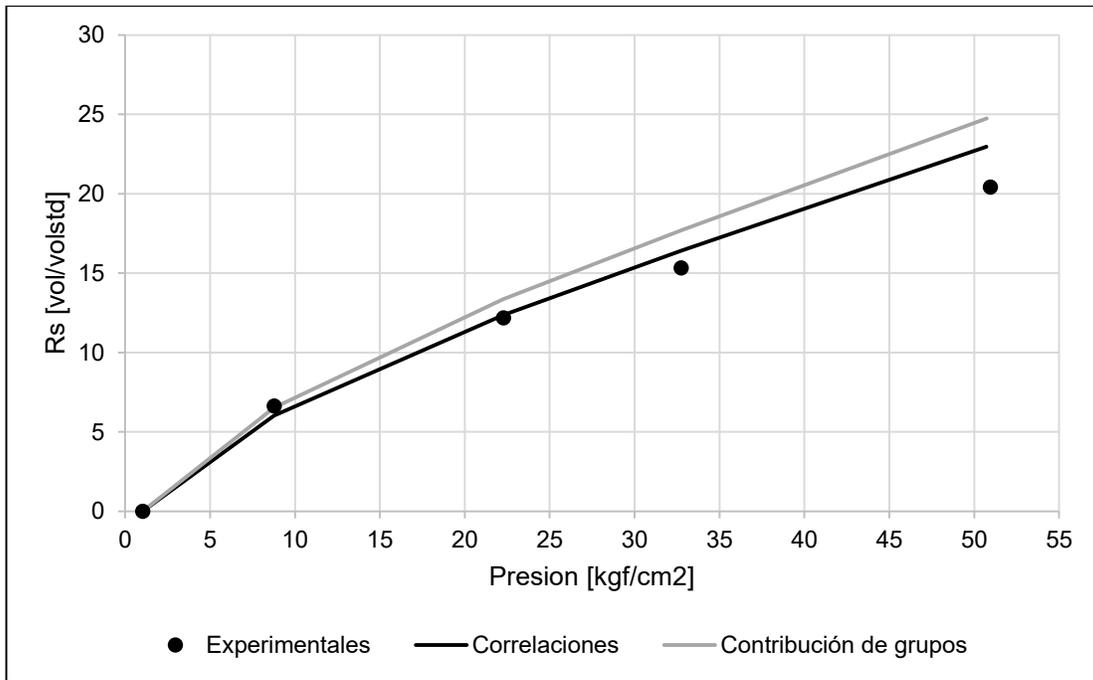
En estas figuras se aprecia como a medida que disminuye la presión de la etapa el gas en disolución disminuye. Para el crudo 1 a 3 las desviaciones entre los valores experimentales y los calculados usando contribución de grupos son mayores en comparación a las desviaciones usando correlaciones; para el crudo 4 las desviaciones utilizando correlaciones y contribución de grupos son similares.



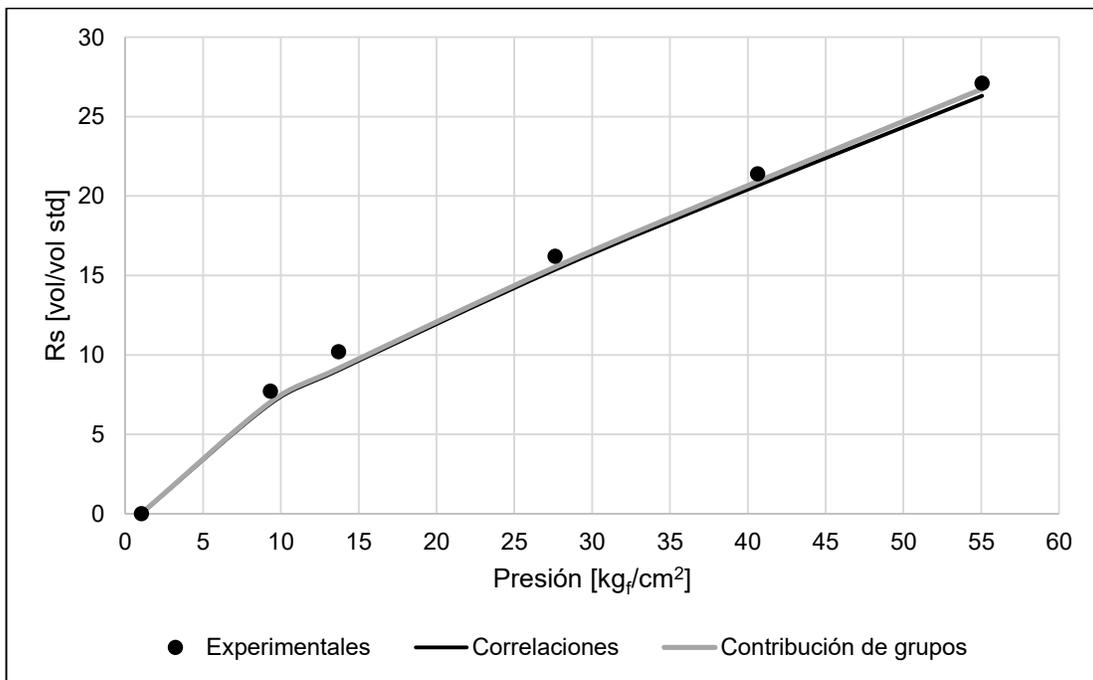
**Figura 4.32. Relación gas en disolución /aceite para Crudo 1.**



**Figura 4.33. Relación gas en disolución /aceite para Crudo 2.**



**Figura 4.34. Relación gas en disolución /aceite para Crudo 3.**



**Figura 4.35. Relación gas en disolución /aceite para Crudo 4.**

---

➤ **Factor volumétrico del aceite (Bo)**

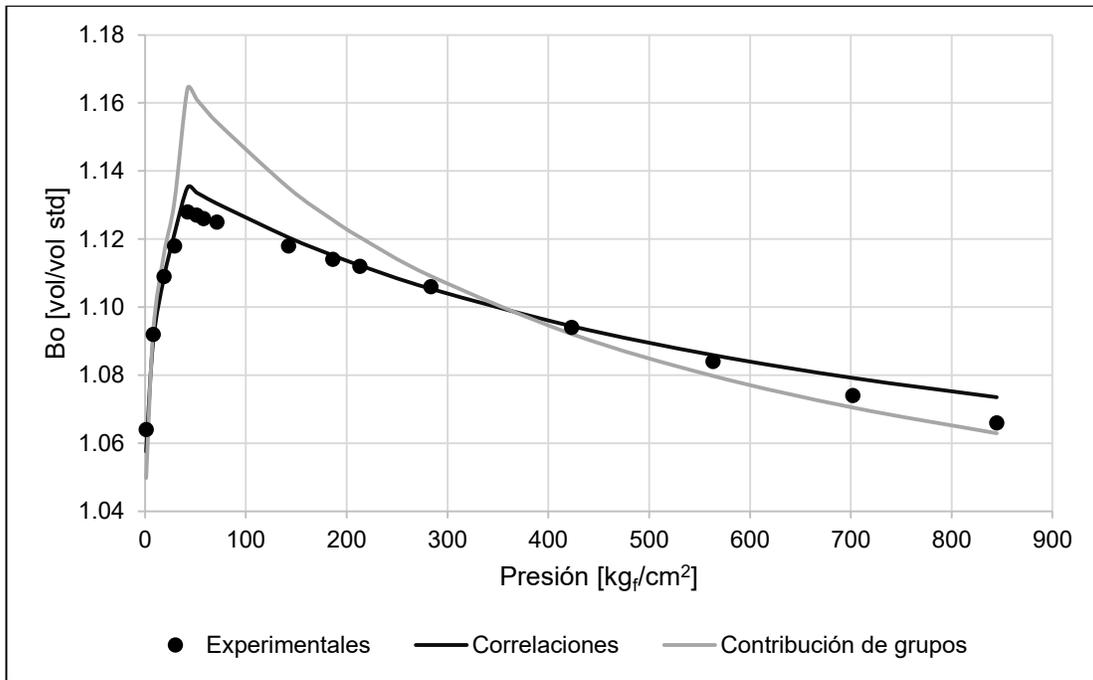
En las Figuras 4.36 a 4.39 se presenta el factor volumétrico del aceite en función de la presión de la etapa para los crudos 1 a 4, respectivamente. En estas figuras se puede ver como a medida que disminuye la presión de la etapa el factor volumétrico del aceite aumenta desde la etapa con mayor presión hasta la etapa a presión de saturación, en las etapas con presión menor a la presión de saturación el factor volumétrico del aceite disminuye a medida que disminuye la presión.

En las Figuras 4.36 a 4.39 se puede observar que para el crudo 1 a 3 las desviaciones entre los valores experimentales y los calculados utilizando correlaciones son menores en comparación a las desviaciones usando contribución de grupos; para el crudo 4 las desviaciones utilizando correlaciones son ligeramente mayores en comparación a las desviaciones usando contribución de grupos.

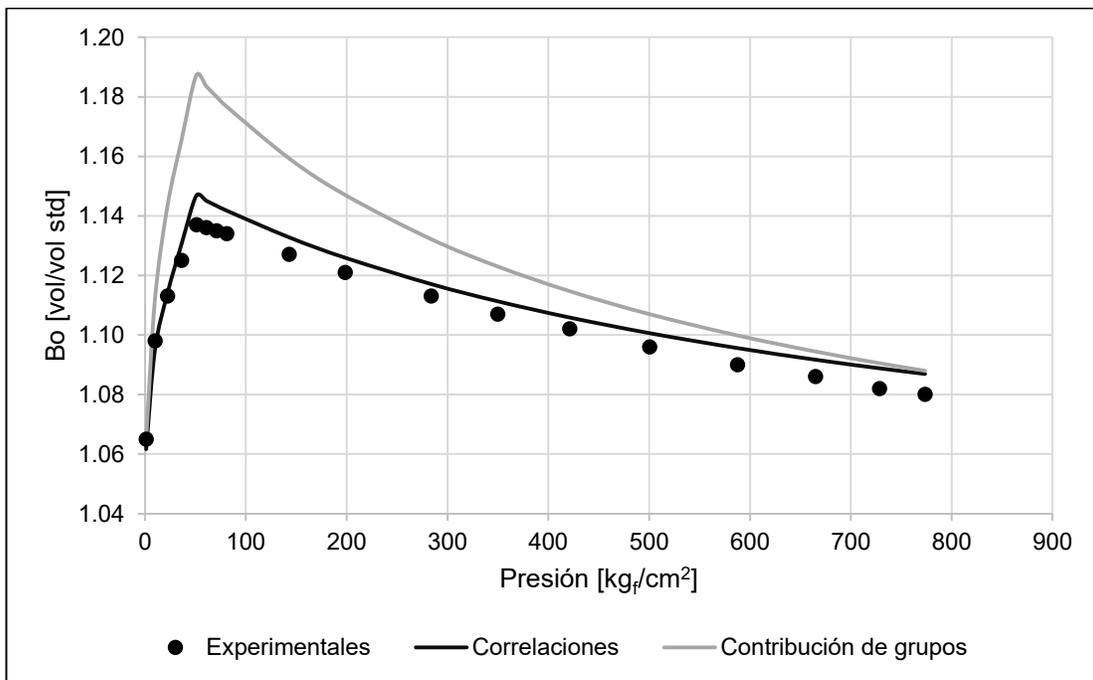
➤ **Densidad del aceite**

En las Figuras 4.40 a 4.43 se muestra la densidad del aceite en función de la presión de la etapa para los crudos 1 a 4, respectivamente. En dichas figuras se puede notar como a presiones mayores a la presión de saturación, a medida que la presión de la etapa disminuye la densidad del aceite disminuye, mientras que en las etapas con presión menor a la presión de saturación la densidad del aceite aumenta a medida que disminuye la presión.

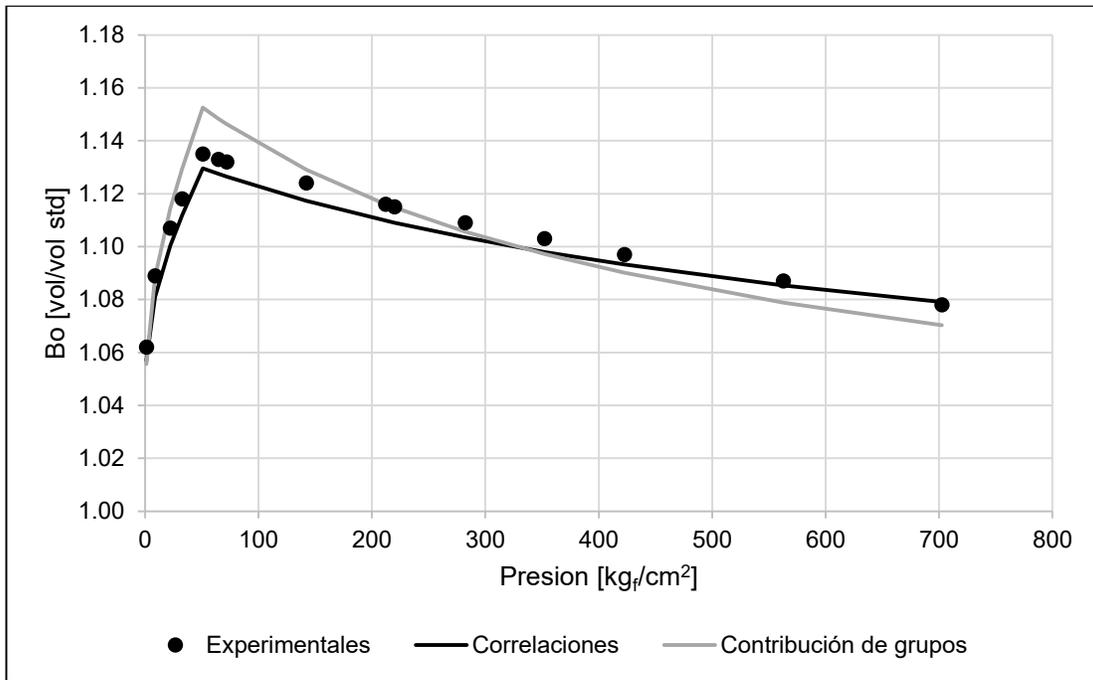
En las Figuras 4.40 a 4.43 se aprecia que las desviaciones usando correlaciones son menores en comparación a las desviaciones usando contribución de grupos para el cálculo de propiedades de los pseudo-componentes.



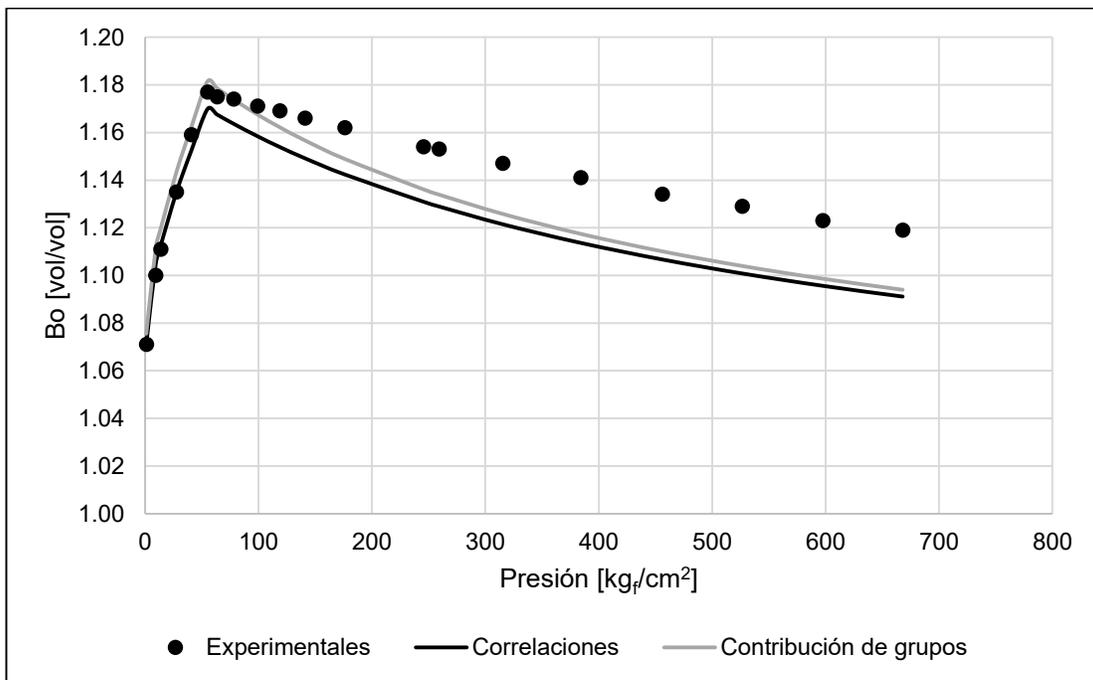
**Figura 4.36. Factor volumétrico del aceite para Crudo 1.**



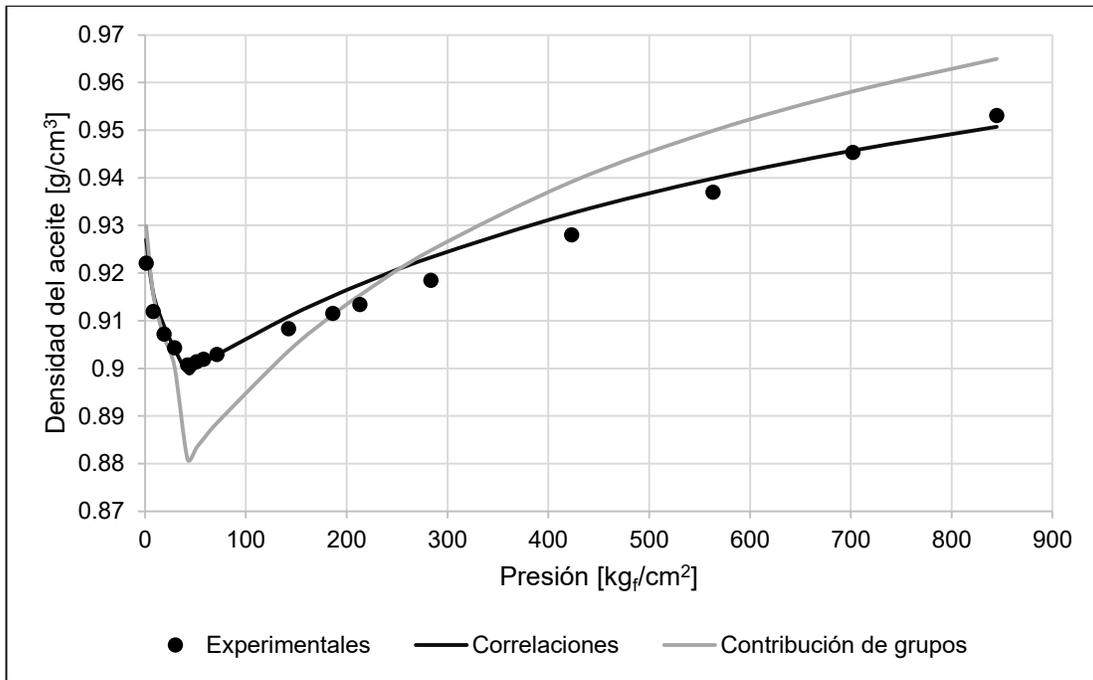
**Figura 4.37. Factor volumétrico del aceite para Crudo 2.**



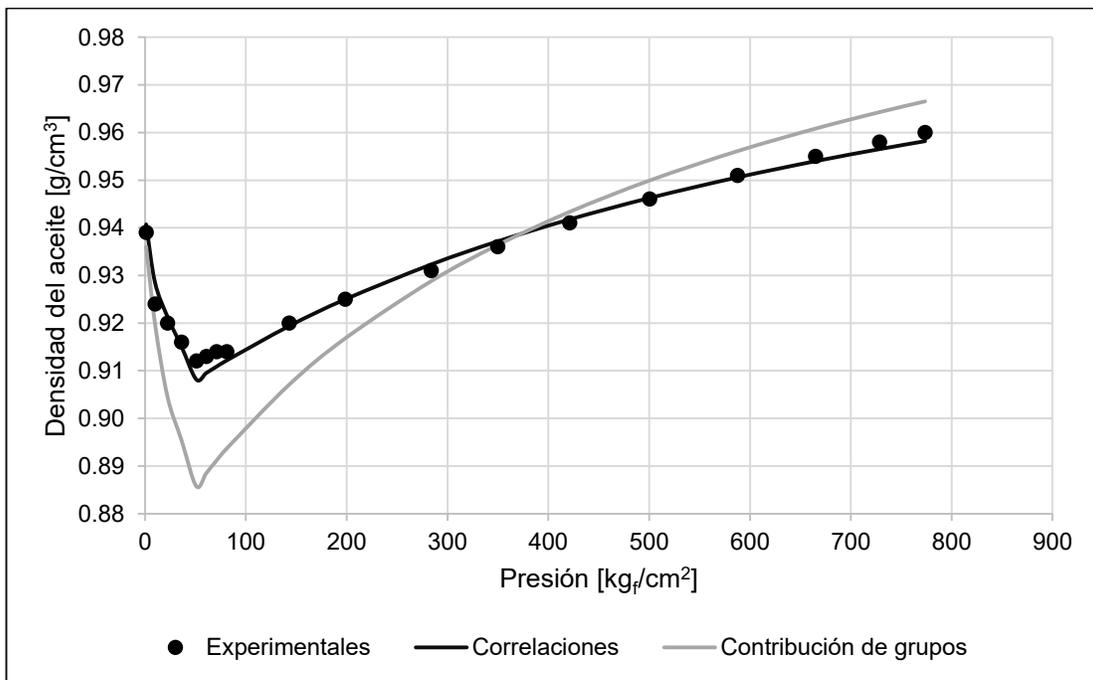
**Figura 4.38. Factor volumétrico del aceite para Crudo 3.**



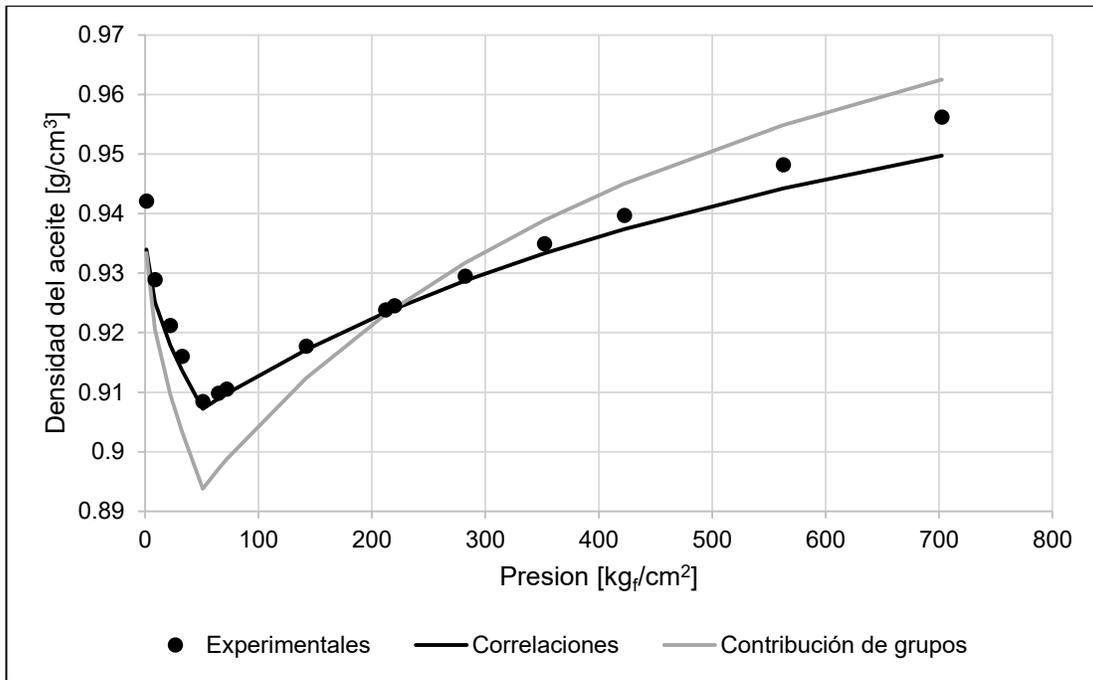
**Figura 4.39. Factor volumétrico del aceite para Crudo 4.**



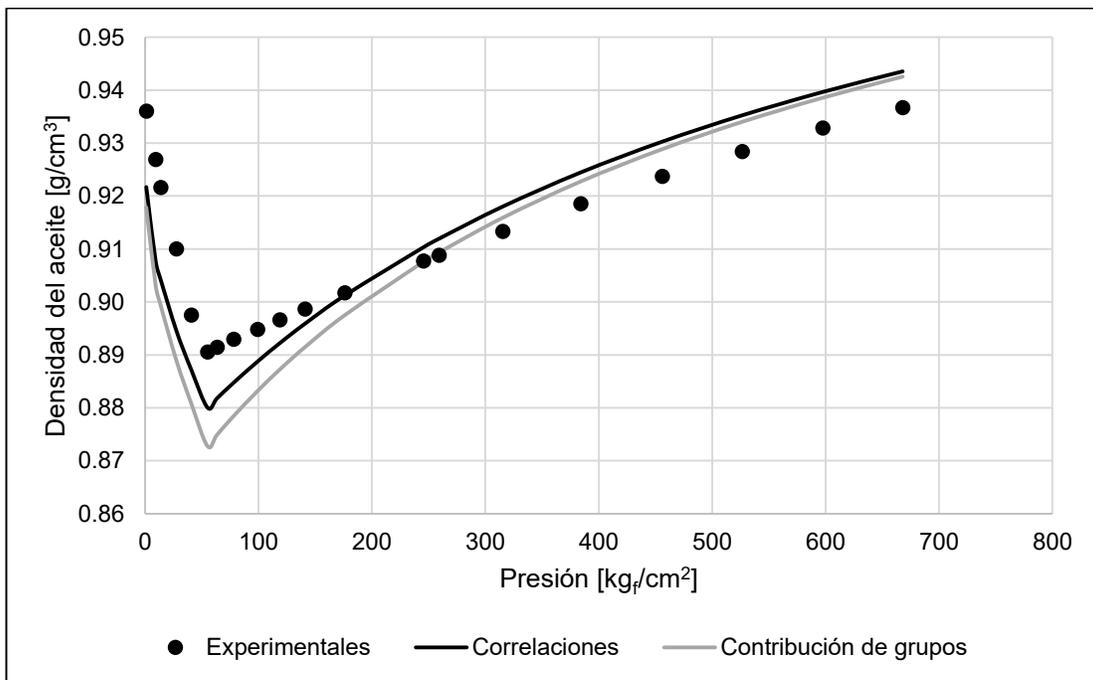
**Figura 4.40. Densidad del aceite para Crudo 1.**



**Figura 4.41. Densidad del aceite para Crudo 2.**



**Figura 4.42. Densidad del aceite para Crudo 3.**



**Figura 4.43. Densidad del aceite para Crudo 4.**

---

➤ **Factor volumétrico del gas ( $B_g$ )**

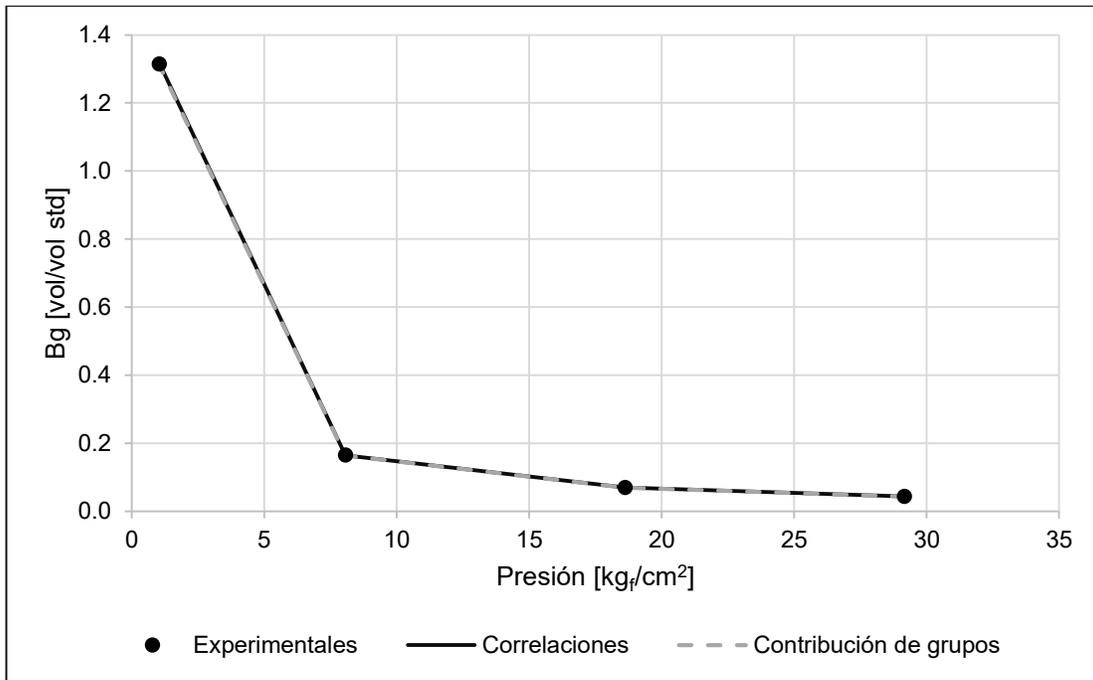
En las Figuras 4.44 a 4.47 se presenta el factor volumétrico del gas en función de la presión de la etapa para los crudos 1 a 4, respectivamente. En cada una de estas figuras se puede observar como a medida que disminuye la presión de la etapa el factor volumétrico del gas aumenta, también se puede notar que las curvas de los valores calculados utilizando correlaciones y métodos de contribución de grupos (para el cálculo de propiedades de los pseudo-componentes) se sobreponen a la curva de los valores experimentales.

➤ **Factor de compresibilidad ( $Z$ )**

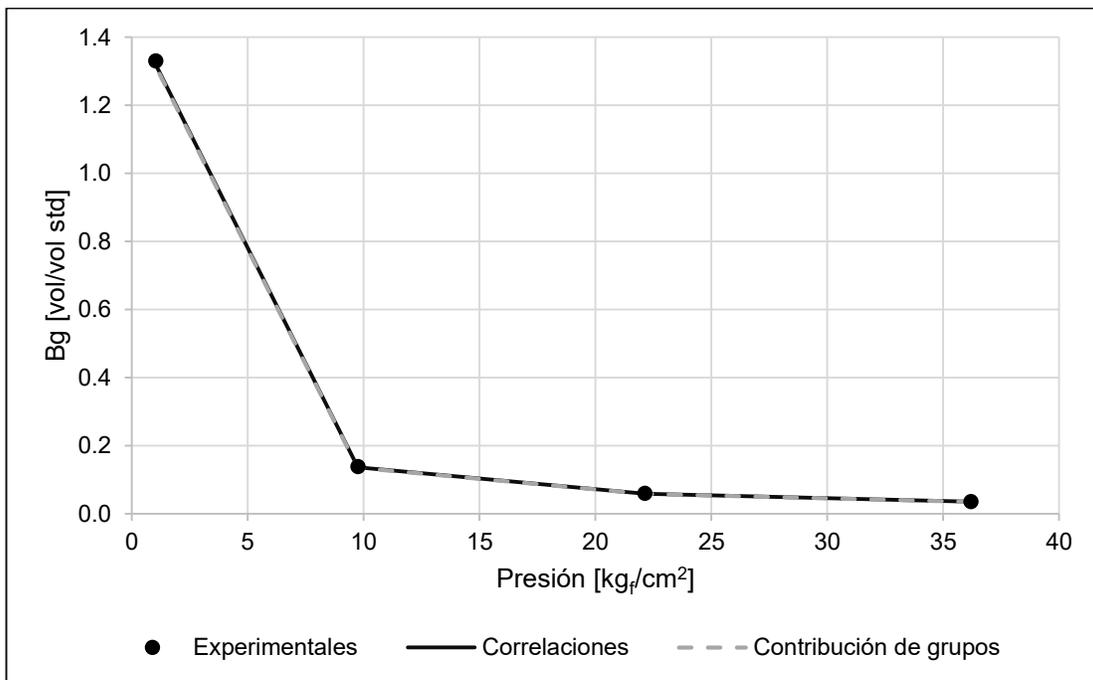
En las Figuras 4.48 a 4.51 se muestra el factor de compresibilidad  $Z$  en función de la presión de la etapa para los crudos 1 a 4, respectivamente. En dichas figuras se puede notar como a medida que la presión de la etapa disminuye el factor de compresibilidad  $Z$  aumenta. En las Figuras 4.48 a 4.51 se aprecia que para el crudo 1 a 3 las desviaciones entre los valores experimentales y los calculados utilizando correlaciones son menores en comparación a las desviaciones usando contribución de grupos para el cálculo de propiedades de los pseudo-componentes; para el crudo 4 las desviaciones utilizando correlaciones son ligeramente mayores en comparación a las desviaciones usando contribución de grupos.

➤ **Densidad del gas relativa al aire**

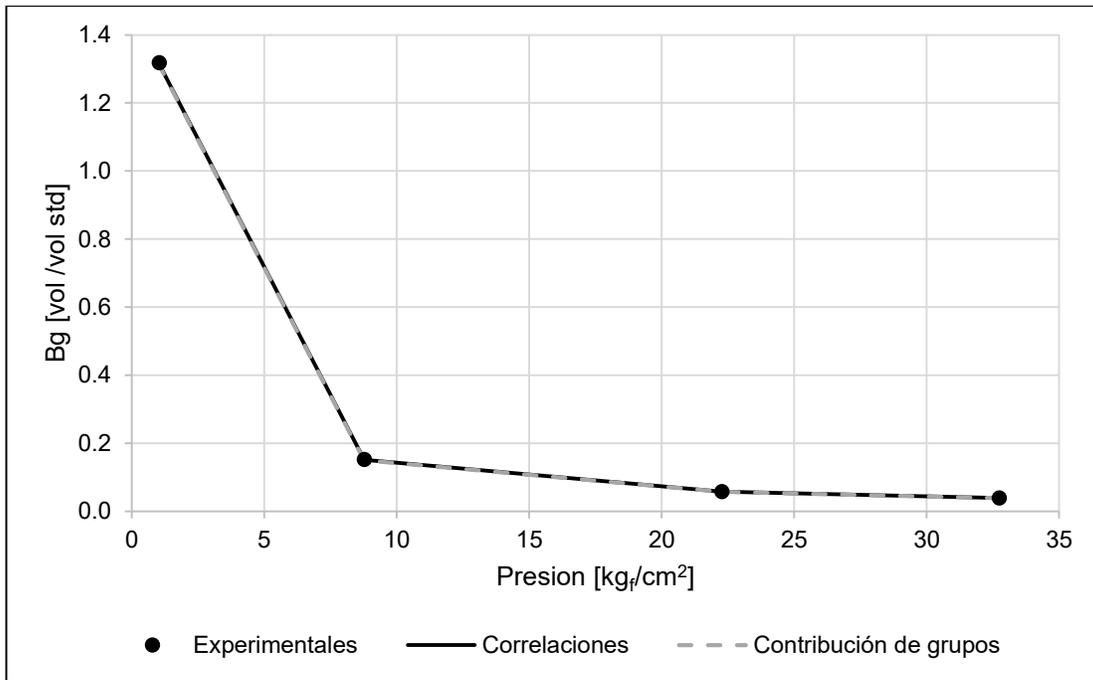
En las Figuras 4.52 a 4.55 se presenta la densidad del gas relativa al aire en función de la presión de la etapa para los crudos 1 a 4, respectivamente. En dichas figuras se puede apreciar como a medida que la presión de la etapa disminuye la densidad del gas relativa al aire aumenta. En las Figuras 4.52 a 4.55 se puede observar que las desviaciones utilizando correlaciones son menores en comparación a las desviaciones usando contribución de grupos para el cálculo de propiedades de los pseudo-componentes.



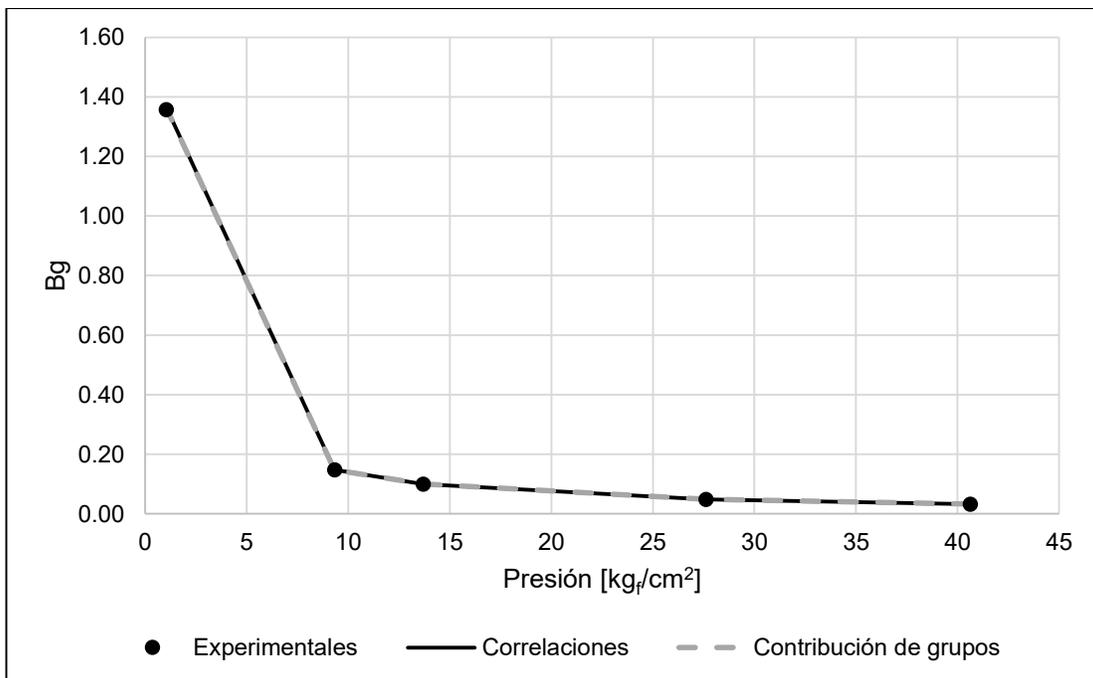
**Figura 4.44. Factor volumétrico del gas para Crudo 1.**



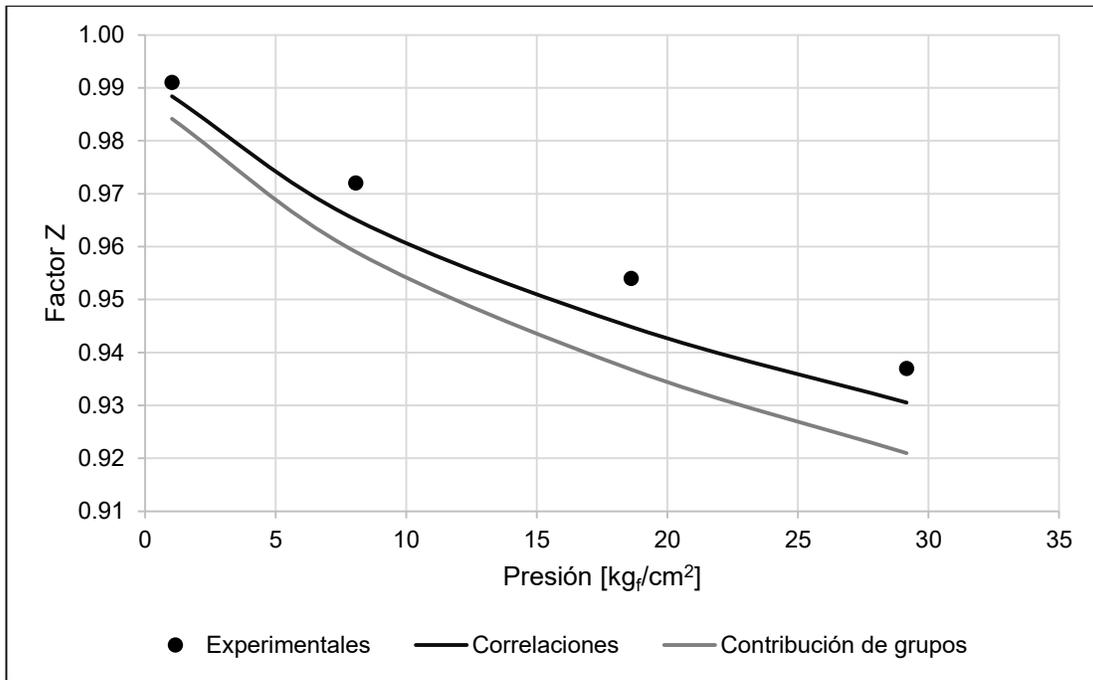
**Figura 4.45. Factor volumétrico del gas para Crudo 2.**



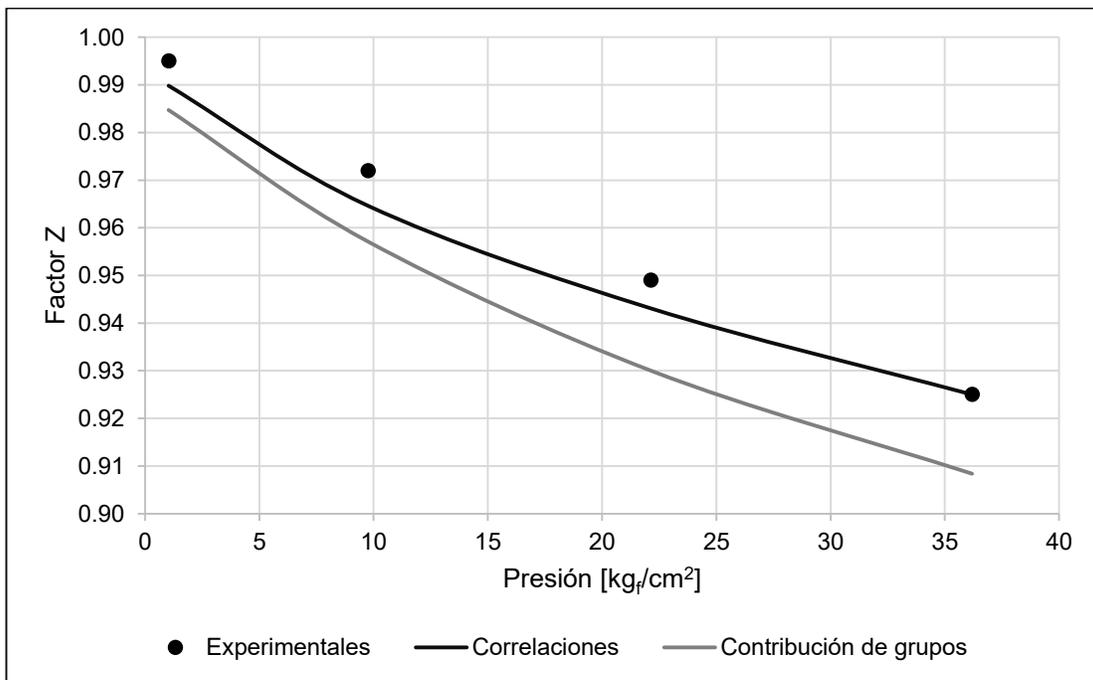
**Figura 4.46. Factor volumétrico del gas para Crudo 3.**



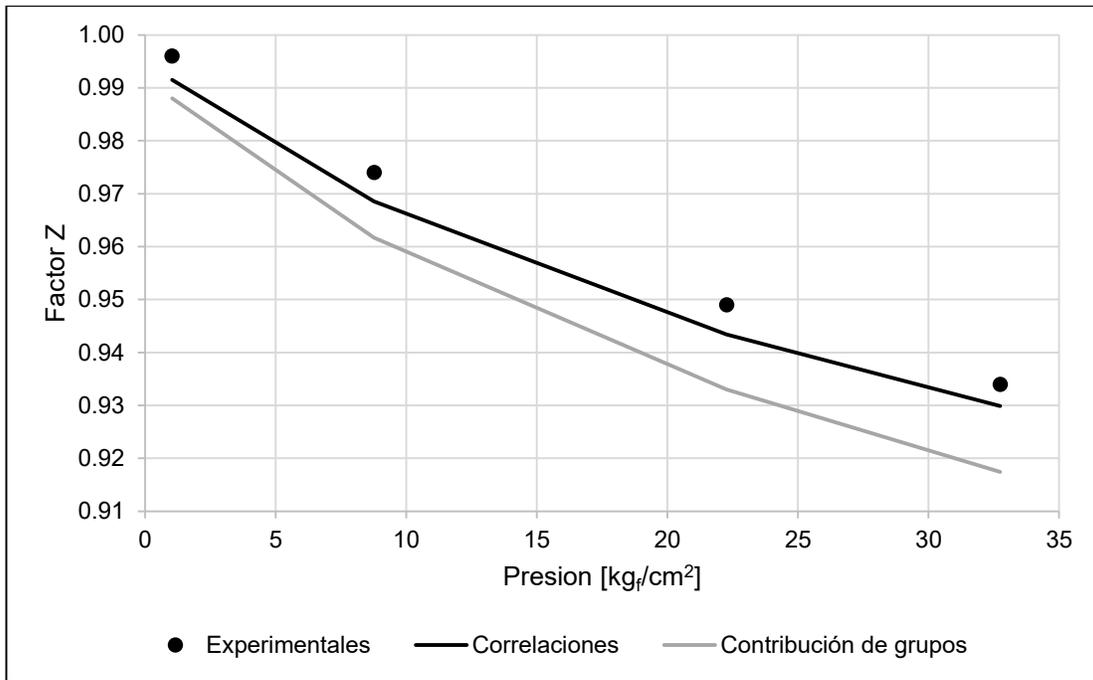
**Figura 4.47. Factor volumétrico del gas para Crudo 4.**



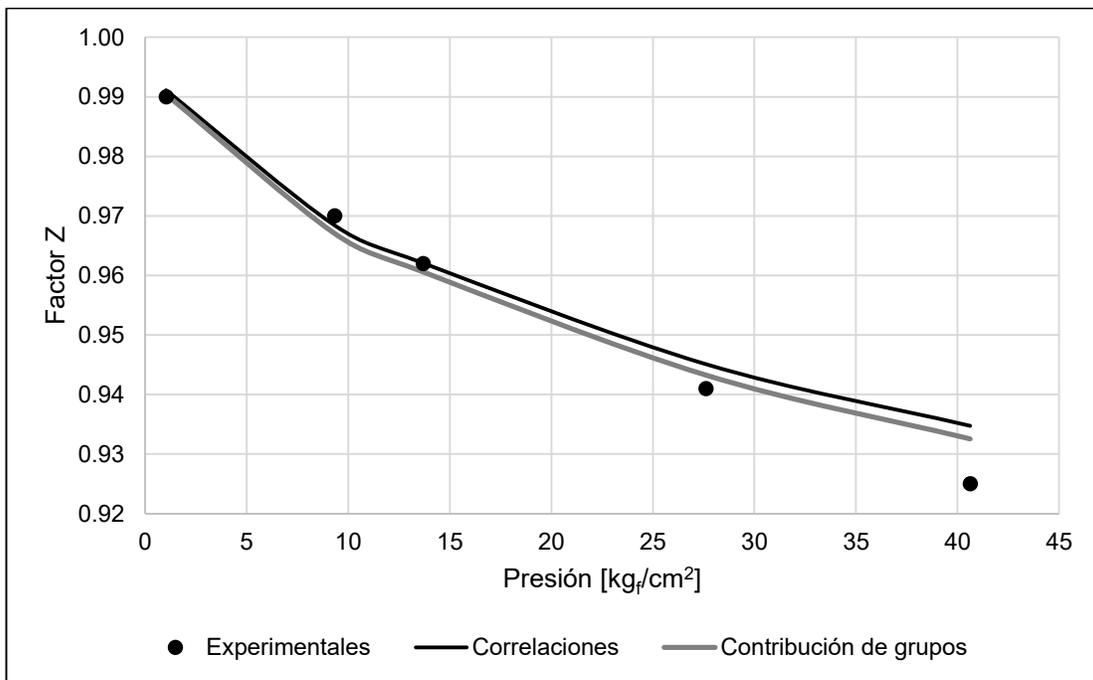
**Figura 4.48. Factor de compresibilidad para Crudo 1.**



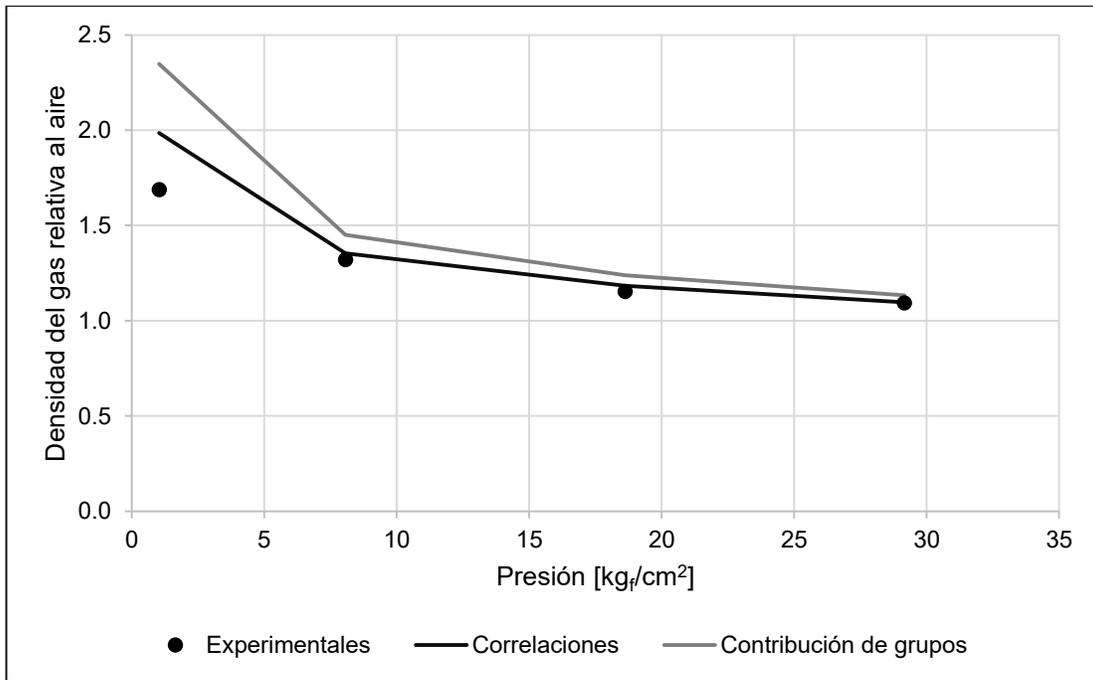
**Figura 4.49. Factor de compresibilidad para Crudo 2.**



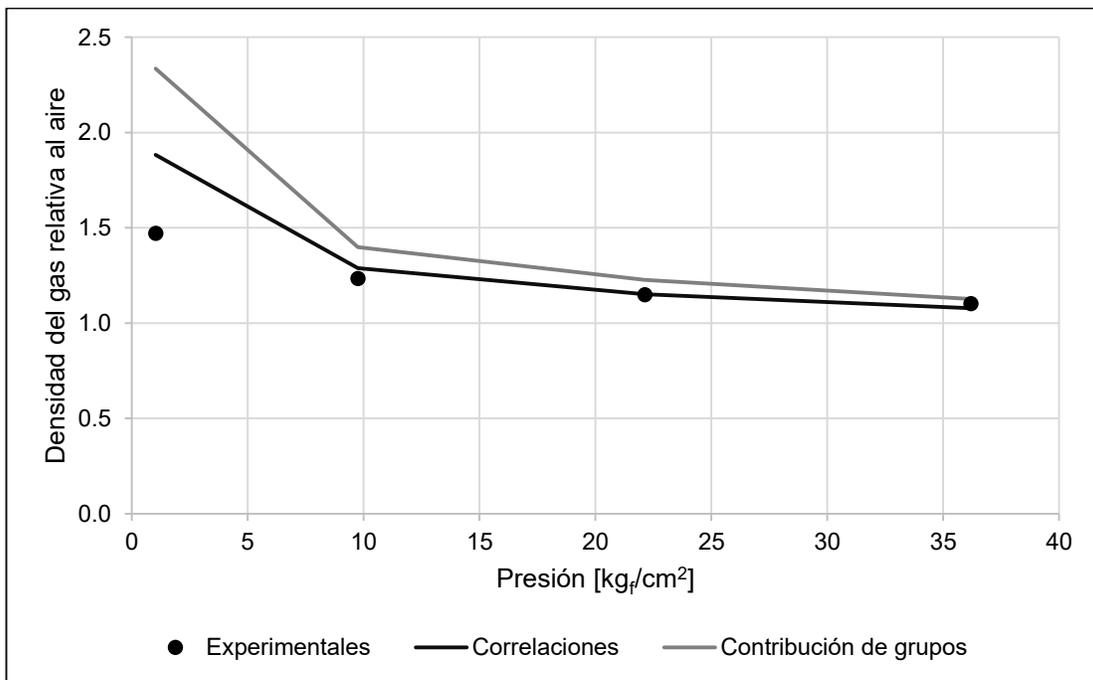
**Figura 4.50. Factor de compresibilidad para Crudo 3.**



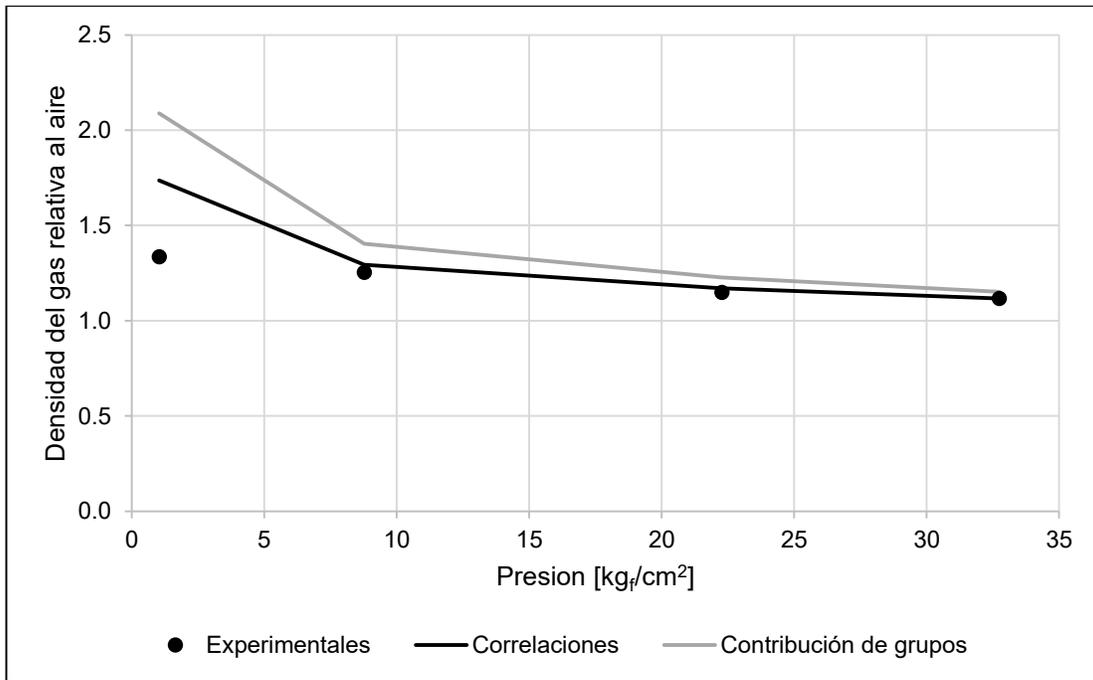
**Figura 4.51. Factor de compresibilidad para Crudo 4.**



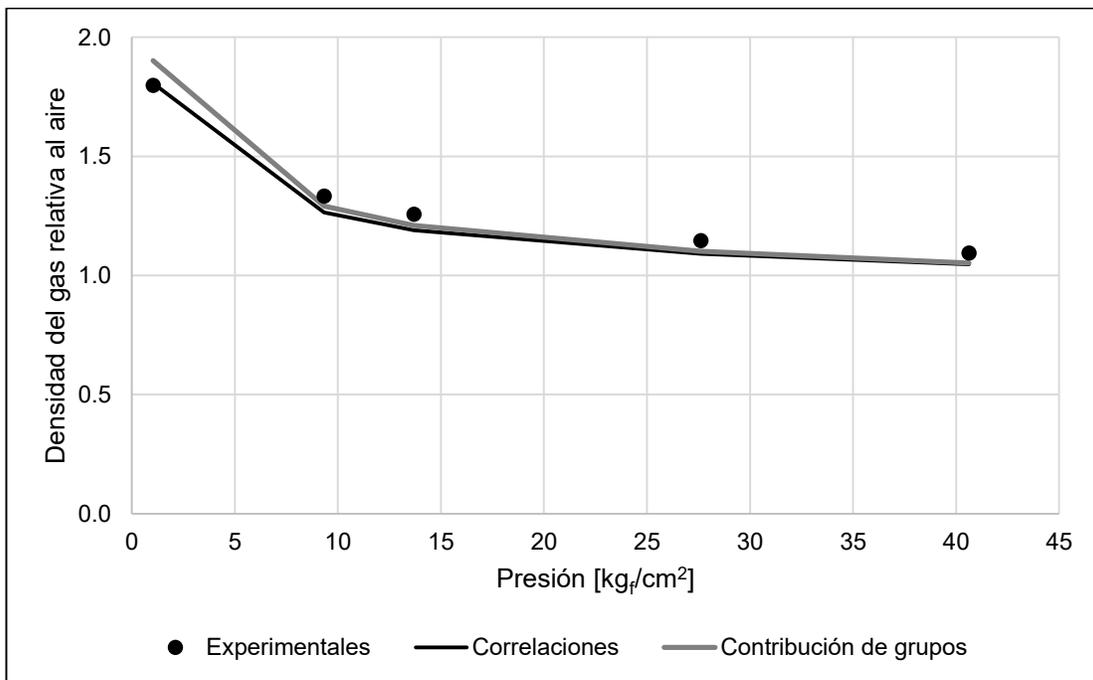
**Figura 4.52. Densidad del gas relativa al aire para Crudo 1.**



**Figura 4.53. Densidad del gas relativa al aire para Crudo 2.**



**Figura 4.54. Densidad del gas relativa al aire para Crudo 3.**



**Figura 4.55. Densidad del gas relativa al aire para Crudo 4.**

En las Tablas 4.14 y 4.15 se reporta el error relativo promedio porcentual entre los valores experimentales y los valores calculados para cada una de las propiedades del experimento de expansión de liberación diferencial utilizando correlaciones y métodos de contribución de grupos, respectivamente, en la caracterización.

En estas tablas se puede notar que el error relativo promedio porcentual de la caracterización con correlaciones para el factor de volumen del aceite, la densidad del aceite, el factor de volumen del gas y el factor Z es menor a 1.38, mientras que el error relativo porcentual de la caracterización con contribución de grupos es menor a 2.1.

**Tabla 4.14. % Error relativo promedio en las propiedades del experimento de DLE usando correlaciones en la caracterización.**

% ERP	Bo	Densidad del aceite	Rs	Bg	Factor Z	Densidad del gas relativa al aire
Crudo 1	0.33	0.27	3.86	0.52	0.65	5.72
Crudo 2	0.50	0.18	2.35	0.92	0.48	8.79
Crudo 3	0.47	0.26	6.01	0.24	0.51	8.76
Crudo 4	1.37	0.89	5.56	0.53	0.35	3.98

**Tabla 4.15. % Error relativo promedio en las propiedades del experimento de DLE usando métodos de contribución de grupos en la caracterización.**

% ERP	Bo	Densidad del aceite	Rs	Bg	Factor Z	Densidad del gas relativa al aire
Crudo 1	1.23	1.00	12.64	1.10	1.38	14.98
Crudo 2	2.09	1.15	10.69	2.03	1.59	20.33
Crudo 3	0.66	0.80	9.57	1.07	1.38	19.55
Crudo 4	1.13	1.17	4.50	0.41	0.31	4.06

---

Para los crudos 1 a 3, el error relativo promedio es menor en la caracterización usando correlaciones en comparación con la caracterización que utiliza métodos de contribución de grupos para el cálculo del factor de volumen del aceite, la densidad del aceite, el factor de volumen del gas y el factor Z.

Para el crudo 4, el error relativo promedio para el factor de volumen del aceite, el factor de volumen del gas y el factor Z es menor en la caracterización usando métodos de contribución de grupos en comparación con la caracterización que utiliza correlaciones.

En las Tablas 4.14 y 4.15 también se puede observar que los mayores errores relativos promedio para las caracterizaciones con correlaciones y con métodos de contribución de grupos se tienen en la relación gas en disolución / aceite y en la densidad del gas relativa al aire.

El error relativo promedio para la relación gas en disolución / aceite en la caracterización con correlaciones es menor a 6.02%, mientras que en la caracterización con contribución de grupos es menor a 12.65%. Para la densidad del gas relativa al aire el error relativo promedio en la caracterización con correlaciones es menor a 8.8%, mientras que en la caracterización con contribución de grupos es menor a 20.34%.

Para los crudos 1 a 3, el error relativo promedio es menor en la caracterización usando correlaciones en comparación con la caracterización que utiliza métodos de contribución de grupos para el cálculo de la relación gas en disolución / aceite y de la densidad del gas relativa al aire. Para el crudo 4, el error relativo promedio para la relación gas en disolución / aceite es menor en la caracterización usando métodos de contribución de grupos en comparación con la caracterización que utiliza correlaciones.

---

## Conclusiones

- ✓ Se logró determinar una metodología para realizar la caracterización de la fracción pesada de aceites pesados y extrapesados que representa de manera adecuada su comportamiento termodinámico, la cual consiste de los siguientes pasos:
  - Crear 5 pseudo-componentes: cuatro de la fracción SCN7 a SCN29 con el método de Whitson y el quinto de la fracción pesada C<sub>30+</sub>.
  - Determinar las propiedades de los pseudo-componentes utilizando correlaciones (con extrapolación para calcular las propiedades del último pseudo-componente) o métodos de contribución de grupos.
  - Usar ecuación de Peng Robinson y ajustar dato de presión de saturación a temperatura de yacimiento variando los parámetros de interacción binarios del quinto pseudo-componente con los demás hidrocarburos y pseudocomponentes.
  - Usar ecuación de Peng Robinson y ajustar datos de densidad del experimento CCE variando los parámetros de traslado de volumen de los pseudocomponentes.
  
- ✓ Los errores relativos en la presión de saturación a temperatura de yacimiento son menores al 0.5% para los cuatro fluidos de yacimiento reportados en este trabajo, utilizando para el cálculo de propiedades de los pseudo-componentes correlaciones y métodos de contribución de grupos.
  
- ✓ En el experimento de expansión a composición constante:
  - Los errores relativos promedio en densidad y volumen relativo son menores cuando se utilizan las caracterizaciones realizadas con correlaciones en comparación con los errores obtenidos al utilizar las caracterizaciones que utilizan métodos de contribución de grupos.
  - Los errores relativos promedio para la densidad y para el volumen relativo son menores al 4.7% para los cuatro fluidos de yacimiento

---

usados en este trabajo utilizando para el cálculo de propiedades de los pseudo-componentes correlaciones y contribución de grupos.

- ✓ En el experimento de expansión de liberación diferencial:
  - Para la mayoría de los crudos estudiados los errores relativos promedio son menores en las caracterizaciones que utilizan correlaciones en comparación con las caracterizaciones que utilizan métodos de contribución de grupos.
  - Utilizando la caracterización realizada con correlaciones para el cálculo de propiedades de los pseudo-componentes el error relativo promedio en el factor de volumen del aceite, la densidad del aceite, el factor de volumen del gas y el factor Z es menor a 1.38%, mientras que el error relativo porcentual de la caracterización con contribución de grupos es menor a 2.1%.
  - Los mayores errores relativos promedio para las caracterizaciones con correlaciones y con métodos de contribución de grupos se tienen en la relación gas en disolución/ aceite y la densidad del gas relativa.
  - El error relativo promedio para la relación gas en disolución / aceite en la caracterización con correlaciones es menor a 6.02%, mientras que en la caracterización con contribución de grupos es menor a 12.65%. Para la densidad del gas relativa el error relativo promedio en la caracterización con correlaciones es menor a 8.8%, mientras que con contribución de grupos es menor a 20.34%.
  
- ✓ La caracterización realizada utilizando correlaciones para el cálculo de propiedades de los pseudo-componentes (con extrapolación para calcular las propiedades del último pseudo-componente) presenta menores errores en comparación a los errores obtenidos utilizando métodos de contribución de grupos, para la mayoría de los datos experimentales de los análisis PVT proporcionados.

## Nomenclatura

<b>A</b>	Parámetro de la ecuación de estado cúbica en términos del factor de compresibilidad.	<b>DLE</b>	Differential Liberation Expansion
<b>°API</b>	Grados API.	<b>δ</b>	Parámetro del método cuadratura gaussiana.
<b>a</b>	Parámetro de atracción de la ecuación de estado cubica.	<b>FVF</b>	Factor de volumen de formación.
<b>α</b>	Parámetro alfa de la función de distribución gamma.	$\hat{f}_i^L$	Fugacidad del componente i en la fase líquida.
<b>a(Tr)</b>	Parámetro de atracción de la ecuación de estado cubica como función de la temperatura reducida.	$\hat{f}_i^V$	Fugacidad del componente i en la fase vapor.
<b>α(T<sub>r</sub>)</b>	Parámetro alfa de la ecuación de estado cubica.	<b>GC</b>	Cromatografía de gases.
<b>B</b>	Parámetro de la ecuación de estado cúbica en términos del factor de compresibilidad.	<b>GOR</b>	Relación volumétrica gas/aceite.
<b>BHS</b>	Muestra del fondo del pozo.	<b>Γ(α)</b>	Función gamma.
<b>b</b>	Parámetro de repulsión de la ecuación de estado cubica.	<b>γ</b>	Gravedad específica.
<b>β</b>	Parámetro de relación de la función de probabilidad gamma.	<b>γ<sub>i</sub></b>	Gravedad específica del pseudocomponente i.
<b>β*</b>	Parámetro del método cuadratura gaussiana.	<b>γ<sub>C7+</sub></b>	Gravedad específica de la fracción pesada.
<b>c</b>	Factor de corrección para el traslado de volumen.	<b>γ<math>\bar{o}</math></b>	Gravedad específica del aceite en la superficie.
<b>c<sub>i</sub></b>	Factor de corrección del componente i para el traslado de volumen.	<b>I-C4</b>	Isobutano.
<b>c<sup>m</sup></b>	Factor de corrección de la mezcla para el traslado de volumen.	<b>I-C5</b>	Isopentano.
<b>CCE</b>	Constant Composition Expansion.	<b>K<sub>w</sub></b>	Factor de aromaticidad de Watson.
<b>Cf</b>	Factor de aromaticidad de Soreide.	<b>k<sub>ij</sub></b>	Parámetro de interacción binario del componente i con el j.
<b>C1</b>	Metano.	<b>MCP</b>	Metilciclopentano.
<b>C2</b>	Etano.	<b>M<sub>C7+</sub></b>	Masa molar promedio de la fracción pesada C <sub>7+</sub> .
<b>C3</b>	Propano.	<b>M<sub>i</sub></b>	Masa molar del pseudocomponente i.
<b>CC6</b>	Ciclohexano.	<b>M<math>\bar{o}</math></b>	Masa molecular promedio del aceite en la superficie.
<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	Benceno.	<b>N<sub>i</sub></b>	Cantidad del grupo funcional i.
<b>C<sub>7+</sub></b>	Fracción pesada, mezcla de componentes pesados que destilan a temperatura mayor o igual al n-heptano.	$\hat{\mu}_i^L$	Potencial químico del componente i en la fase líquida.
<b>ΔV<sub>i</sub></b>	Incremento de volumen del grupo i.	$\hat{\mu}_i^V$	Potencial químico del componente i en la fase vapor.
<b>DM</b>	Determinación de la densidad.	<b>N-C4</b>	n-butano.
		<b>N-C5</b>	n-pentano.
		<b>N-C6</b>	n-hexano.
		<b>η</b>	Masa molar mínima encontrada en la fracción pesada.
		<b>P</b>	Presión.
		<b>Pb</b>	Presión en el punto de burbuja.
		<b>Pc</b>	Presión crítica.

---

<b>P<sub>CC</sub></b>	Cricondenbara.	<b>V<sub>c</sub></b>	Volumen crítico.
<b>p<sub>ci</sub></b>	Contribución del grupo i a la presión crítica.	<b>V/F</b>	Relación molar de vaporización.
<b>PR</b>	Ecuación de estado Peng- Robinson.	<b>V<sub>g</sub></b>	Volumen de gas en la superficie.
<b>Pr</b>	Presión en el punto de rocío.	<b>V<sub>o</sub></b>	Volumen de aceite en la superficie.
<b>Ps</b>	Presión de saturación.	<b>V<sub>r</sub></b>	Volumen relativo.
<b>Py</b>	Presión de yacimiento.	<b>v<sub>ob</sub></b>	Volumen específico de aceite en el punto de burbuja.
<b>p(M)</b>	Función de densidad de probabilidad gamma de tres parámetros.	<b>V<sub>t</sub></b>	Volumen total de aceite y gas.
<b>Q</b>	Parámetro Q del método de intervalos.	<b>W<sub>i</sub></b>	Factores de peso para cuadratura gaussiana que determinan la fracción mol de los pseudocomponentes.
<b>R</b>	Constante de los gases.	<b>Ω</b>	Factor acéntrico.
<b>Rs</b>	Relación gas disuelto / aceite, experimento DLE.	<b>w<sub>gi</sub></b>	Fracción masa normalizada del componente i en la fase gas a condiciones de superficie.
<b>ρ<sub>ob</sub></b>	Densidad del aceite en el punto de burbuja.	<b>w<sub>oi</sub></b>	Fracción masa normalizada del componente i en la fase líquida a condiciones de superficie.
<b>S</b>	Parámetro S del método de intervalos.	<b>ω<sub>i</sub></b>	Factor acéntrico del pseudocomponente i.
<b>SM</b>	Separación multietapa.	<b>X<sub>i</sub></b>	Valores del método cuadratura gaussiana que definen la masa molar de los pseudocomponentes.
<b>SRK</b>	Ecuación de estado Soave – Redlich – Kwong.	<b>x<sub>i</sub></b>	Fracción mol normalizada del componente i en la fase líquida a condiciones de superficie.
<b>T</b>	Temperatura.	<b>Y</b>	Función Y.
<b>T<sub>b</sub></b>	Temperatura normal de ebullición.	<b>y<sub>i</sub></b>	Fracción mol normalizada del componente i en la fase gas a condiciones de superficie.
<b>T<sub>bi</sub></b>	Contribución del grupo i a la temperatura normal de ebullición.	<b>Z</b>	Factor de compresibilidad.
<b>T<sub>CC</sub></b>	Cricondenterma.	<b>Z<sub>c</sub></b>	Factor de compresibilidad crítico.
<b>T<sub>ci</sub></b>	Contribución del grupo i a la temperatura crítica.	<b>Z<sub>i</sub></b>	Fracción mol del componente i en la muestra del fondo del pozo.
<b>T<sub>y</sub></b>	Temperatura de yacimiento.	<b>Z<sub>C7+</sub></b>	Fracción mol de la fracción pesada.
<b>V</b>	Volumen molar.	<b>z<sub>i</sub></b>	Fracción mol del pseudocomponente i.
<b>V<sup>COR</sup></b>	Volumen molar corregido con el traslado de volumen.		
<b>V<sup>EOS</sup></b>	Volumen molar calculado con la ecuación de estado.		
<b>V<sub>ci</sub></b>	Contribución del grupo i al volumen crítico.		

---

---

## Referencias

- 1) Subdirección de Recursos Prospectivos y Auditoría de Reservas de Hidrocarburos de Pemex Exploración y Producción: “Evaluación de la Reservas de Hidrocarburos: 1 de enero del 2016” [en línea, fecha de consulta: 15 de febrero del 2017]. Disponible en: <http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Paginas/evaluaciones-reservas.aspx>
- 2) Whitson, C. H.; Brule, M.R.: “Phase Behavior”; Monograph Volume 20, Society of petroleum Engineers, 2000.
- 3) Carreón-Calderón, B.; Uribe-Vargas, V.; Ramírez-Jaramillo, E.; Ramírez-de-Santiago, M.: “Thermodynamic characterization of heavy petroleum fluids using group contribution methods”. Ind. Eng. Chem. Res. 2014, 53, 5598-5607.
- 4) Rocha-Jiménez, A.: “Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección para la fracción pesada”, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2013.
- 5) 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.
- 6) Watson, K. M. and Nelson, E. F.: “Improved Methods for Approximating Critical and Thermal Properties of Petroleum” Ind. Eng. Chem., 1933, 25, No. 8, 880.
- 7) Watson, K. M.; Nelson, E. F.; and Murphy, G. B.: “Characterization of petroleum Fractions” Ind. Eng. Chem., 1935, 27, 1460.

- 
- 8) Kesler, M. G. and Lee, B. I.: "Improve Predictions of Enthalpy of Fractions", Hydro. Proc., 1976, 55, 153.
  - 9) Lee, B. I. and Kesler, M. G.: "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three- Parameter Corresponding States", AIChE J., 1975, 21, 510.
  - 10) Riazi, M. R. and Daubert, T. E.: "Simplify Property Predictions", Hydro. Proc., 1980, 115.
  - 11) Marrero, J. and Gani, R.: "Group-contribution based estimation of pure component properties", Fluid Phase Equilib., 2001, 183–184, 183.
  - 12) Instituto mexicano del petróleo: "Tipos de petróleo" [en línea, fecha de consulta: 16 de febrero del 2017]. Disponible en: <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>
  - 13) Hinojosa-Gómez, H.: "Desarrollo de un módulo computacional para representar los experimentos PVT de sistemas aceite-gas", Tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, 2006.
  - 14) Abramowitz, M., Stegun, I.A.: Handbook of Mathematical Functions. Dover Publications Inc., New York City, 1972.
  - 15) Elbro, H. S., Fredenslund, A., Rasmussen, P.: "Group contribution method for the prediction of liquid densities as a function of temperature for solvents, oligomers, and polymers", Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 2576-2582.
  - 16) Ihmels, E. Ch., Gmehling, J.: "Extension and revision of the group contribution method GCVOL for the prediction of pure compound liquid densities", Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, 408-412.

- 
- 17) Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P.: The Properties of Gases and Liquids; McGraw-Hill International; Singapore, 2001.
- 18) Peng, D.-Y.; Robinson, D. B.: "A new two-constant equation of state" Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1976, Vol. 15, pp. 59 – 64.
- 19) Chueh, P. L.; Prausnitz, J. M.: "Vapor-liquid equilibria at high pressures, calculation of partial molar volume in non-polar liquid mixtures"; AIChE J.; 1967, 13, 1099.
- 20) Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M.; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, McGrawHill International Edition, 7<sup>th</sup> edition, 2005.
- 21) Valderrama, J. O.; López C., Arce P. F.: "Reglas de mezcla en ecuaciones de estado aplicadas a mezclas que contienen un fluido supercrítico" Información tecnológica, 2000, Vol. 11, pp. 60 -61.
- 22) Valderrama, J. O.: "The State of the Cubic Equations of State" Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, Vol. 42, pp.1603-1618.
- 23) Redlich, O. y Kwong, J. N. S.; "On the Thermodynamics of Solutions" Chemical Review, Vol. 44, 1949, pp. 233 – 244.
- 24) Soave, G.: "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state" Chemical Engineering Science, 1972, Vol. 27, pp. 1197-1203.
- 25) Peng, D.-Y.; Robinson, D. B.: "A new two-constant equation of state" Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1976, Vol. 15, pp. 59 – 64.

- 
- 26)** Robinson, D. B.; Peng, D.-Y.: "The characterization of the Heptanes and Heavier Fractions for the GPA Peng-Robinson Programs", GPA Research Report 28, Tulsa, 1978.
- 27)** Danesh, A.: "PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids"; ELSEVIER, Tercera impresión, 2003.
- 28)** Peneloux, A., Rauzy, E. and Freze, R: "A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes", J. Fluid Phase Equilibria, 1982, 8, pp. 7 – 23.
- 29)** Hankinson, R. W.; Thomson, G. W.: "A new correlation for saturates densities of liquids and their mixtures", American Institute of Chemical Engineers Journal, Vol. 25, No.4, 1979, pp. 653 – 663.
- 30)** Chueh, P. L. and Prausnitz, J. M.: "A Generalized Correlation for the Compressibilities of Normal Liquids", American Institute of Chemical Engineers Journal, Vol. 15, No.3, 1969, pp. 471 – 472.
- 31)** Robert C. Reid, John M. Prausnitz, Bruce E. Poling; The properties of gases & liquids, McGraw-Hill, 4a edition.
- 32)** Carreón-Calderón, B.; Uribe-Vargas, V.; Ramírez-Jaramillo, E.; Ramírez-de-Santiago, M.: "Thermodynamic characterization of undefined petroleum fractions using group contributions methods". Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 14188-14198.

## APÉNDICE I

### Propiedades de los pseudocomponentes

En las Tablas I.1 y I.2 se muestran los valores numéricos de las propiedades de los pseudo-componentes calculadas con correlaciones y con métodos de contribución de grupos, respectivamente, para cada uno de los crudos.

**Tabla I.1. Propiedades de los pseudo-componentes calculadas con correlaciones.**

Crudo	Pseudo-componente	Tb [R]	M [g/mol]	$\gamma$	Tc [R]	Pc [psia]	Vc [ft <sup>3</sup> /lbmol]	$\omega$
1	1	782.77	132.23	0.7821	1113.76	375.252	8.369	0.4270
	2	993.85	216.73	0.8381	1312.87	253.364	13.157	0.6781
	3	1154.66	306.05	0.8726	1451.60	188.067	17.575	0.9006
	4	1316.76	430.23	0.9053	1585.85	140.468	22.593	1.1298
	5	1565.45	774.03	1.0375	1823.08	88.713	30.183	1.5247
2	1	778.77	130.89	0.7809	1109.74	378.098	8.289	0.4227
	2	993.77	216.68	0.8382	1312.87	253.507	13.152	0.6779
	3	1154.86	306.19	0.8728	1451.85	188.091	17.577	0.9007
	4	1318.83	432.15	0.9059	1587.65	140.037	22.654	1.1324
	5	1583.43	806.25	1.0526	1839.53	85.922	30.394	1.5513
3	1	807.67	140.68	0.7906	1139.11	359.435	8.854	0.4530
	2	1034.72	236.94	0.8481	1349.38	235.438	14.199	0.7315
	3	1205.84	340.84	0.8839	1495.01	171.916	19.072	0.9760
	4	1365.19	477.16	0.9161	1626.12	129.591	24.139	1.1891
	5	1585.31	809.50	1.0260	1841.60	85.868	30.326	1.5474
4	1	794.74	136.56	0.7406	1103.47	313.332	9.510	0.4729
	2	993.38	216.50	0.7877	1282.32	208.719	14.588	0.7346
	3	1159.45	305.12	0.8189	1419.23	147.970	19.752	1.0048
	4	1321.16	421.06	0.8470	1546.91	106.359	25.471	1.2472
	5	1602.76	814.30	1.0306	1801.84	60.141	38.514	1.7469

**Tabla I.2. Propiedades de los pseudo-componentes calculadas con métodos de contribución de grupos.**

Crudo	Pseudo-componente	Tb [R]	M [g/mol]	$\gamma$	Tc [R]	Pc [psia]	Vc [ft <sup>3</sup> /lbmol]	$\omega$
1	1	765.16	132.23	0.7821	1102.94	386.814	8.133	0.3777
	2	949.18	216.73	0.8381	1291.73	266.291	13.030	0.5028
	3	1090.50	306.05	0.8726	1444.30	203.441	18.208	0.5207
	4	1219.28	430.23	0.9053	1577.58	159.207	25.346	0.5253
	5	1461.59	774.03	1.0375	1845.54	117.422	44.403	0.4885
2	1	761.68	130.89	0.7809	1099.55	389.570	8.055	0.3738
	2	949.08	216.68	0.8382	1291.63	266.351	13.027	0.5028
	3	1091.17	306.19	0.8728	1445.18	203.468	18.215	0.5209
	4	1223.38	432.15	0.9059	1583.77	158.909	25.446	0.5200
	5	1478.55	806.25	1.0526	1864.60	115.638	46.132	0.4866
3	1	787.76	140.68	0.7906	1126.03	370.063	8.621	0.3983
	2	988.02	236.94	0.8481	1334.89	248.394	14.204	0.5090
	3	1134.66	340.84	0.8838	1491.98	187.888	20.209	0.5202
	4	1268.42	477.16	0.9161	1634.00	149.190	28.052	0.5126
	5	1446.66	809.50	1.0259	1812.97	115.549	46.037	0.5352
4	1	790.56	136.59	0.7406	1131.67	367.920	8.516	0.3889
	2	961.34	216.50	0.7877	1306.56	259.178	13.216	0.4962
	3	1089.13	305.12	0.8249	1437.49	199.943	18.366	0.5332
	4	1232.39	421.06	0.8470	1598.49	157.909	25.228	0.5025
	5	1483.68	814.30	1.0306	1868.80	114.815	46.768	0.4904