

01174

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA**

8

29.



**“MÉTODOS ALTERNOS PARA EL AJUSTE AUTOMÁTICO  
DE LAS ECUACIONES DE ESTADO”**

**T E S I S**

QUE PRESENTA:

**LUIS ALBERTO SAN MIGUEL GONZÁLEZ**

PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRO EN INGENIERÍA  
(PETROLERA)**

DIRIGIDA POR:  
DR. FERNANDO RODRÍGUEZ DE LA GARZA  
DR. FAUSTINO FUENTES NUCAMENDI

263723

CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO, D.F. 1998

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

*Doy gracias a mis padres una vez mas por haberme dado ese don maravilloso de vivir y aceptar la diferencia ; y al igual que mi familia .... ; siempre estarán en mi corazón ;*

*para Georgina ..... por su pacienciã y por aparecer en el momento que mas te necesitaba, recuerda que eres el "ajuste" perfecto . No olvides que "my heart will go on".*

*para Eva Lerma Vda. de Glez. ....por todo ese amor que siempre me has dado y por tener la dicha de llegar a esa maravillosa edad.*

*para Concepción Glez. Lerma ..... por todos sus sacrificios.*

*para Ramón González Hernández ..... por su eterno descanso.*

*para todos mis hermanos (Eduardo, Laura Irene, Carlos Enrique, Irma del Carmen, Jesús Guadalupe y Eva).*

*Los quiere :  
LUIS ALBERTO*

*Quisiera agradecer de manera muy especial al **Dr. Fernando Rodríguez de la Garza** por brindarme su apoyo incondicional, su sencillez y sabiduría, sin su ayuda este trabajo no hubiera sido posible.*

*Agradezco de igual forma al **Dr. Faustino Fuentes Nucamendi** por su participación oportuna, su experiencia y sus conocimientos en la elaboración de esta tesis.*

*Para el **Dr. Fernando Samaniego Verduzco** por su amistad y sus comentarios finales para la realización de este trabajo.*

*Agradezco a los **Doctores Rodolfo Camacho Velázquez y Jesús Rivera Rodríguez** por su valioso tiempo dedicado a la redacción final y comentarios de este trabajo.*

*Mil gracias infinitas por sus ideas y comentarios en la elaboración de esta tesis, siempre estaré agradecido :*

*Ing. Néstor Martínez Romero*

*M. en I. Silvia Roman Vargas .....como siempre ; tan querida ;*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México por aceptarme y formar parte de un maravilloso equipo de trabajo.*

*A la empresa Petróleos Mexicanos por la oportunidad brindada para cursar esta maestría.*

*A todos ellos **gracias** por haberme ayudado a ser parte de este sueño que definitivamente deja en mi vida una huella imborrable y marca por siempre una diferencia.*

*Luis Alberto San Miguel González*

*Junio 1998*

## CONTENIDO

	Página
LISTA DE TABLAS .....	IV
LISTA DE FIGURAS .....	VIII
RESUMEN .....	X
 CAPITULOS	
1 INTRODUCCIÓN .....	1
2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 Técnica LAV .....	4
2.2 Técnica MLAV .....	5
2.3 Coeficientes de Interacción Binaria .....	6
3 ECUACIONES DE ESTADO Y EQUILIBRIO DE FASES .....	8
3.1 Ecuaciones de Estado .....	8
3.1.1 Ecuación de Redlich-Kwong (RK) .....	8
3.1.2 Ecuación de Estado de Soave-Redlich-Kwong.....	9
3.1.3 Ecuación de Estado de Peng-Robinson .....	11
3.2 Ecuaciones para el Cálculo del Equilibrio Termodinámico de Fases .....	12
3.2.1 Cálculo Flash .....	12
3.2.2 Cálculo de la Presión de Saturación .....	13
3.2.2.1 Presión del Punto de Burbuja .....	13
3.2.2.2 Presión del Punto de Rocío .....	14
4 AJUSTE AUTOMÁTICO DE ECUACIONES DE ESTADO CON LOS MÉTODOS MLAV Y LAV .....	15
4.1 MÉTODO DE AJUSTE UTILIZANDO LA TÉCNICA MLAV(Mínimo Valor Absoluto Modificado).....	15
4.1.1 Procedimiento para el ajuste de los omegas de la EDE. Se utiliza como función la ecuación cúbica para el cálculo de Z utilizando la técnica MLAV ; utilizando los valores experimentales de Z.....	18
4.2 DESARROLLO DE LA TÉCNICA LAV(MÍNIMO VALOR ABS.).....	20

## 5 APLICACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Composiciones a analizar en los programas con la técnica de ajuste MLAV y LAV.....	29
5.2 Resultados del ajuste de Parámetros $\Omega_{aCH_4}$ , $\Omega_{bCH_4}$ , $\Omega_{aC+}$ , $\Omega_{bC+}$ y $\delta_{CH_4-C+}$ de la Ecuación de Estado de Peng-Robinson con el método MLAV (Mínimo Valor Absoluto Modificado).....	33
5.2.1 Ajuste Empleando Datos del Factor de Compresibilidad Z con MLAV.....	33
5.2.2 Ajuste Empleando Datos de Volúmenes Relativos con MLAV.....	34
5.3 Resultados del ajuste de Parámetros $\Omega_{aCH_4}$ , $\Omega_{bCH_4}$ , $\Omega_{aC+}$ , $\Omega_{bC+}$ y $\delta_{CH_4-C+}$ de la Ecuación de Estado de Peng-Robinson con el método LAV (Mínimo Valor Absoluto).....	35
5.3.1 Ajuste Empleando Datos del Factor de Compresibilidad Z con LAV.....	35
5.3.2 Ajuste Empleando Datos de Volúmenes Relativos con LAV.....	36
6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	91
6.1 Conclusiones .....	91
6.2 Recomendaciones .....	92
NOMENCLATURA .....	93
REFERENCIAS .....	96
APÉNDICE A.- Correlaciones usadas para caracterizar la fracción pesada .....	99
APÉNDICE B.- Procedimientos para Cálculos de Equilibrio.....	101
B.1.- Cálculo flash.....	101
B.1.1 Método de Aproximaciones Sucesivas.....	101
B.1.2 Método de Newton-Raphson.....	103
B.1.3 Método Híbrido.....	106
B.2 Procedimiento para calcular la Presión del Punto de Burbuja.....	107
B.2.1 Método de Aproximaciones Sucesivas.....	107
B.2.2 Método de Newton-Raphson.....	109
B.3 Cálculo de la Presión del Punto de Rocío.....	110
B.3.1 Método de Aproximaciones Sucesivas.....	110
B.3.2 Método de Newton-Raphson.....	112
APÉNDICE C.- Solución de un sistema de ecuaciones sobredeterminado con la norma L1(Algoritmo 478).....	113

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
5.1 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA 1.....	29
5.2 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA 2.....	30
5.3 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA 3.....	31
5.4 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA 4.....	31
5.5 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA 5.....	32
5.6 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA 6.....	32
5.7 PROPIEDADES CRÍTICAS Y FACTOR ACÉNTRICO DE C+ Y CIB C1-C+ .....	33
5.8 PARÁMETROS OMEGAS AJUSTADOS CON FACTORES Z USANDO MLAV.....	37
5.9 FACTORES Z EXPERIMENTALES Y AJUSTADOS EN EL PROCESO DE REGRESIÓN.....	39
5.21 DESVIACIÓN RELATIVA DEL FACTOR Z CON RELACIÓN A LOS DATOS EXPERIMENTALES DURANTE EL AJUSTE DE OMEGAS CON LA TÉCNICA MLAV .....	53
5.10 COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA No. 1 A LA PRESIÓN DE SATURACIÓN .....	43
5.11 COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA No. 2 A LA PRESIÓN DE SATURACIÓN .....	44
5.12 COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA No. 3 A LA PRESIÓN DE SATURACIÓN .....	45
5.13 COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA No. 4 A LA PRESIÓN DE SATURACIÓN .....	46
5.14 COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA No. 5 A LA PRESIÓN DE SATURACIÓN .....	47
5.15 REPRODUCCION DE LA PRESION DE SATURACIÓN MUESTRA 1 .....	48
5.16 REPRODUCCION DE LA PRESION DE SATURACIÓN MUESTRA 2 .....	49
5.17 REPRODUCCION DE LA PRESION DE SATURACIÓN MUESTRA 3 .....	50
5.18 REPRODUCCION DE LA PRESION DE SATURACIÓN MUESTRA 4 .....	51
5.19 REPRODUCCION DE LA PRESION DE SATURACIÓN MUESTRA 5 .....	52
5.20 DESVIACIÓN RELATIVA DE LA PRESIÓN DE SATURACIÓN CON LA EDE AJUSTADA EMPLEANDO DATOS DEL FACTOR Z.....	53
5.21 DESVIACIÓN RELATIVA DEL FACTOR Z CON RESPECTO A LOS DATOS EXPERIMENTALES DURANTE EL AJUSTE .....	53
5.22 VOLÚMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS CON LA EDE AJUSTADA CON FACTORES Z PARA LA MEZCLA 1 .....	54
5.23 VOLÚMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS CON LA EDE AJUSTADA CON FACTORES Z PARA LA MEZCLA 2 .....	55

Tabla	Página
5.24 VOLÚMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS CON LA EDE AJUSTADA CON FACTORES Z PARA LA MEZCLA 3 .....	56
5.25 VOLÚMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS CON LA EDE AJUSTADA CON FACTORES Z PARA LA MEZCLA 4 .....	57
5.26 VOLÚMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS CON LA EDE AJUSTADA CON FACTORES Z PARA LA MEZCLA 5 .....	59
5.27 DESVIACIÓN RELATIVA DE LOS VOLÚMENES EXPERIMENTALES Y CALCULADOS CON LA EDE AJUSTADA EMPLEANDO DATOS DEL FACTOR Z .....	60
5.28 VALORES DE PARÁMETROS OMEGAS DE LA EDE DE PR AJUSTADOS CON VOLÚMENES RELATIVOS :METODOS ITERATIVOY MLAV .....	61
5.29 RESULTADOS DE VOLÚMENES RELATIVOS Y AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN CON EL MÉTODO MLAV PARA LA MEZCLA 1 .....	63
5.30 RESULTADOS DE LOS VOLÚMENES RELATIVOS Y AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN CON EL MÉTODO MLAV PARA LA MEZCLA 3 .....	64
5.31 RESULTADOS DE LOS VOLÚMENES RELATIVOS Y AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN CON EL MÉTODO MLAV PARA LA MEZCLA 4 .....	65
5.32 RESULTADOS DE LOS VOLÚMENES RELATIVOS Y AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN CON EL MÉTODO MLAV PARA LA MEZCLA 5 .....	66
5.33 RESULTADOS DE LOS VOLÚMENES RELATIVOS Y AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN CON EL MÉTODO MLAV PARA LA MEZCLA 6 .....	67
5.34 REPRODUCCIÓN DE FACTORES "Z" CON LA EDE AJUSTADA CON VOLÚMENES RELATIVOS .....	69
5.35 REPRODUCCIÓN DE LOS VOLÚMENES RELATIVOS CON LA ECUACIÓN DE PR AJUSTADA CON LOS PROPIOS VOLÚMENES RELATIVOS PARA LA MEZCLA 6(ACEITE VOL.).....	71
5.36 REPRODUCCIÓN DE LA PRESIÓN DE SATURACIÓN CON LA EDE AJUSTADA EMPLEANDO DATOS DE VOLÚMENES RELATIVOS (MLAV).....	71

Tabla	Página
5.37 PARÁMETROS OMEGAS AJUSTADOS CON FACTORES "Z" CON EL MÉTODO LAV .....	72
5.38 FACTORES Z EXPERIMENTALES Y AJUSTADOS EN EL PROCESO DE REGRESIÓN CON EL MÉTODO LAV .....	74
5.39 DESVIACIÓN RELATIVA DE LA PRESIÓN DE SATURACIÓN CON LA EDE AJUSTADA EMPLEANDO DATOS DEL FACTOR Z CON EL MÉTODO LAV .....	75
5.40 DESVIACIÓN RELATIVA DEL FACTOR Z CON RESPECTO A LOS DATOS EXPERIMENTALES DURANTE EL AJUSTE .....	75
5.41 PARÁMETROS OMEGAS AJUSTADOS CON VOLÚMENES RELATIVOS EMPLEANDO LA TÉCNICA LAV .....	78
5.42 REPRODUCCIÓN DE FACTORES Z CON LA EDE AJUSTADA CON VOLÚMENES RELATIVOS (LAV) .....	80
5.43 ECUACIÓN DE ESTADO AJUSTADA CON DATOS DE VOLÚMENES RELATIVOS PARA EL MÉTODO LAV .....	82
5.44 TIEMPOS DE CÓMPUTO PARA EL AJUSTE DE LA EDE EMPLEANDO VOLÚMENES RELATIVOS .....	82
5.45 TABLA COMPARATIVA DE VOLÚMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN CON LAV PARA LA MUESTRA 1 .....	83
5.46 TABLA COMPARATIVA DE VOLÚMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN CON LAV PARA LA MUESTRA 2.....	84
5.47 TABLA COMPARATIVA DE VOLÚMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN CON LAV PARA LA MUESTRA 3 .....	85
5.48 TABLA COMPARATIVA DE VOLÚMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN CON LAV PARA LA MUESTRA 4 .....	87
5.49 TABLA COMPARATIVA DE VOLÚMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN(AJUSTE OMEGAS LAV) .....	87

**Tabla**

**Página**

5.51 CALCULO DE VOLÚMENES RELATIVOS CON LA EDE DE PR AJUSTADA CON VOLÚMENES

RELATIVOS (LAV) .....89

5.52 TABLA COMPARATIVA DE VOLÚMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y AJUSTADOS

DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN CON LAV (ACEITE VOLÁTIL) .....89

## LISTA DE FIGURAS

	Página
4.1 DIAGRAMA PARA EL PROCEDIMIENTO DE AJUSTE DE PARÁMETROS . MÉTODO MLAV.....	25
4.2 DIAGRAMA PARA EL PROCEDIMIENTO DE AJUSTE DE PARÁMETROS. MÉTODO LAV .....	27
5.1 VALORES DE Z EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN (AJUSTE MLAV) .....	41
5.2 VOLÚMENES RELATIVOS EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN PARA LA MEZCLA 1 .....	54
5.3 VOLÚMENES RELATIVOS EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN PARA LA MEZCLA 2 .....	55
5.4 VOLÚMENES RELATIVOS EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN PARA LA MEZCLA 3 .....	56
5.5 VOLÚMENES RELATIVOS EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN PARA LA MEZCLA 4 .....	58
5.6 VOLÚMENES RELATIVOS EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN PARA LA MEZCLA 5 .....	60
5.7 VOLÚMENES RELATIVOS EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN MEZCLA 1 DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN .....	63
5.8 VOLÚMENES RELATIVOS EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN MEZCLA 3 DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN .....	64
5.9 VOLÚMENES RELATIVOS EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN MEZCLA 4 DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN.....	66
5.10 VOLÚMENES RELATIVOS EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN MEZCLA 5 DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN .....	67
5.11 VOLÚMENES RELATIVOS EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN MEZCLA 6 DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN .....	68

	<b>Página</b>
5.12 VALORES DE Z EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN(AJUSTE DE OMEGAS LAV).....	76
5.13 VOLUMEN RELATIVO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN : MEZCLA 1 .....	83
5.14 VOLUMEN RELATIVO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN : MEZCLA 2.....	84
5.15 VOLUMEN RELATIVO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN : MEZCLA 3 .....	86
5.16 VOLUMEN RELATIVO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN : MEZCLA 4 .....	88
5.17 VOLÚMENES RELATIVOS CALCULADOS CON LA EDE AJUSTADA CON VOLÚMENES RELATIVOS (LAV).....	90
5.18 VOLÚMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y AJUSTADOS DURANTE LA REGRESIÓN (LAV) .....	90

## RESUMEN

En este trabajo se presentan alternativas para ajustar automáticamente los parámetros de la ecuación de estado (EDE) de Peng-Robinson ,  $\Omega_{aCH_4}$ ,  $\Omega_{bCH_4}$ ,  $\Omega_{aC+}$ ,  $\Omega_{bC+}$  y el coeficiente de interacción binaria para el metano y los componentes pesados ,  $\delta_{CH_4-C+}$ , a mezclas de hidrocarburos para obtener un ajuste eficiente.

Los métodos implementados fueron el MLAV(Mínimo Valor Absoluto Modificado) y el LAV(Mínimo Valor Absoluto), que han sido usados con gran éxito en el análisis de pruebas de presión. Estos métodos se aplicaron a muestras de gas y condensado y aceite volátil , produciendo excelentes resultados ; el proceso de ajuste de la ecuación de estado mostró ser altamente eficiente en comparación con las Técnicas de Regresión no Lineal con Mínimos Cuadrados.

El procedimiento de ajuste ,como lo sugiere una publicación<sup>(4)</sup> reciente, consta de dos etapas, primero se calcula el  $\delta_{CH_4-C+}$  que fija la presión de saturación de la mezcla, y entonces los parámetros  $\Omega_{aCH_4}$ ,  $\Omega_{bCH_4}$ ,  $\Omega_{aC+}$ ,  $\Omega_{bC+}$  se ajustan iterativamente usando datos PVT experimentales a través de los métodos propuestos en este trabajo.

Los procedimientos de ajuste fueron aplicados satisfactoriamente a seis mezclas de hidrocarburos : gas y condensado y aceite volátil, y reproducen la presión de saturación de las mezclas, factores de compresibilidad Z y volúmenes relativos con resultados satisfactorios en la región de una y dos fases.

Para los métodos estudiados ; en particular el método MLAV obtuvo los mejores resultados. Los tiempos de regresión para el MLAV y el LAV fueron dos y tres veces más rápidos, que el empleado en la técnica de Regresión no-Lineal con Mínimos Cuadrados.<sup>(23)</sup>

## CAPITULO 1

### INTRODUCCIÓN

Los análisis denominados PVT efectuados a muestras de crudo, son necesarios para la evaluación de los yacimientos a diferentes condiciones de presión y temperatura, tratando de simular su comportamiento inicial y el agotamiento de los mismos.

Desde hace muchos años, muchos autores han intentado la simulación de estas pruebas con formulaciones matemáticas conocidas en la industria petrolera como ecuaciones de estado(EDE). El empleo de éstas permite conocer el comportamiento de fases de las mezclas de hidrocarburos logrando uniformidad en el cálculo de las propiedades volumétricas de las diferentes fases para un rango de presiones y temperaturas dado.

Las ecuaciones de estado son correlaciones que proporcionan resultados confiables en el rango en que fueron deducidas, y no existe, hasta nuestros días, ninguna ecuación que prediga con exactitud el comportamiento volumétrico de los diferentes fluidos a menos que sean ajustadas en algunos de sus parámetros , mediante el uso de datos de laboratorio.

Existen diversos métodos de ajuste de los diferentes parámetros de la EDE<sup>(1,2)</sup>, de los cuales todavía no se ha encontrado un método que sea aplicable a diferentes fluidos, debido a las limitaciones de los mismos y complejidad de las técnicas de Regresión No Lineal con Mínimos Cuadrados.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo será aplicar métodos alternos de ajuste automático de los diferentes parámetros de la EDE que sean menos complejos y que reproduzcan propiedades volumétricas de fluidos en un rango aceptable, además que requieran menor tiempo de cómputo, sobre todo al entrar a la región de dos fases en diversas muestras de hidrocarburos.

Los parámetros a ser ajustados se aplicarán a la ecuación de Peng-Robinson , que ha sido usada en la industria petrolera con resultados exitosos en el comportamiento de fases de mezclas de hidrocarburos.

Entre los métodos que se implementarán se encuentran dos métodos de ajuste<sup>(1,2)</sup> , que son de el Mínimo Valor Absoluto Modificado (MLAV) y el Mínimo Valor Absoluto (LAV), aplicados exitosamente en pruebas de presión.

En el método MLAV se introduce una función objetivo modificada de mínimos cuadrados, que incluye un factor de peso, que ayuda a resolver el sistema de ecuaciones con más rapidez en casos extremos, cuando se emplean estimaciones iniciales pobres de los parámetros a ser estimados.

En el método LAV se resuelve un sistema sobredeterminado de ecuaciones mediante la subrutina de cálculo LI<sup>(7)</sup>; dicho modelo no necesita del cálculo de las segundas derivadas lo cual simplifica el método de ajuste.

Los procedimientos de ajuste están basados en una modificación de la metodología propuesta por Bacci y Rodríguez<sup>(4)</sup>, quienes ajustan el coeficiente de interacción binaria y el conjunto de omegas en dos etapas independientes.

Los ajustes se realizan empleando datos experimentales de procesos de expansión a masa constante obtenidos en la región de una y/o dos fases, ajustándose los conjuntos de parámetros siguientes :

- a).- El coeficiente de interacción binaria entre el metano y la fracción pesada,  $\delta_{CH_4-C_+}$
- b).-  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  de cada uno de estos componentes.

Los ajustes para los métodos MLAV y LAV se llevan a cabo en dos etapas : en la primera etapa se calcula el coeficiente de interacción binaria  $\delta_{CH_4-C_+}$ , y en la segunda etapa se ajustan los parámetros  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  de la EDE con los métodos MLAV y LAV ; con estos valores se reproduce la presión de saturación de la mezcla. Los ajustes se efectúan empleando datos PVT experimentales.

En el Capítulo 2 de este trabajo se hace una revisión bibliográfica de algunos métodos de ajuste a implementar y la importancia que tiene el cálculo del coeficiente de interacción binaria en los ajustes de la ecuación de estado.

En el Capítulo 3 se estudian las ecuaciones de estado más importantes usadas en la industria petrolera, la selección de la EDE a emplearse en este trabajo, así como algunos aspectos importantes del equilibrio de fases.

De suma importancia resulta el Capítulo 4, ya que se tratan a profundidad los métodos seleccionados para el ajuste y la metodología para implementar los programas de cómputo.

Finalmente en el Capítulo 5 se presenta el análisis de los resultados de los métodos implementados con tablas de resultados y sus gráficas. En el mismo Capítulo se presentan las muestras que serán analizadas, que comprenden gas y condensados y aceite volátil.

Para los métodos MLAV y LAV se ajustaron los parámetros de regresión  $\Omega_{aCH_4}$ ,  $\Omega_{bCH_4}$ ,  $\Omega_{aC+}$ ,  $\Omega_{bC+}$  y  $\delta_{CH_4-C+}$  para la ecuación de estado de Peng-Robinson, obteniéndose resultados excelentes para la región de una y dos fases.

## CAPÍTULO 2

### REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Barua y Horne,<sup>(6)</sup> investigaron la aplicación del método de Newton y modificaron el método de Newton-Greenstadt<sup>(5)</sup> para análisis automático de pruebas de pozos, demostrando que esta modificación alcanza convergencia más rápidamente que el método original. En ese estudio, se comparan diversos métodos de ajuste, demostrando, con ejemplos de aplicación, porqué algunos métodos funcionan mejor que otros en casos específicos. Los resultados presentados por estos autores, nos permiten seleccionar métodos apropiados para el ajuste de parámetros de EDE, empleando regresión no lineal con mínimos cuadrados.

La implementación de algoritmos eficientes de regresión no lineal en ajustes automáticos de pruebas de presión, ha dado como resultado una mejora en la habilidad de la interpretación de pruebas de presión en las últimas dos décadas<sup>(2)</sup>.

En la actualidad, se han implementado métodos de ajuste en pruebas de presión, alternos a mínimos cuadrados. Muchos de los algoritmos de regresión no lineales usados en la interpretación de pruebas de presión desarrollan la minimización de una función objetivo formada por la sumatoria de los cuadrados de las diferencias entre los datos experimentales y los valores calculados por el modelo. Esto constituye un problema típico de regresión no lineal. Una de las grandes desventajas de mínimos cuadrados es ser afectado grandemente por puntos fuera de la tendencia del modelo.

En pocas excepciones, no se emplea el criterio de mínimos cuadrados, por ejemplo Watson y Lee<sup>(25)</sup> y Watson y cols.<sup>(24)</sup> usaron una función de mínimos cuadrados con parámetros de "peso". Hanson<sup>(12)</sup> empleó una función estadística. Recientemente Rosa y Horne<sup>(1)</sup> proponen una técnica basada en el criterio del mínimo valor absoluto (LAV), en la cual la función objetivo consiste en la sumatoria de los valores absolutos de los errores entre los datos experimentales y los calculados por el modelo.

Gill y cols.<sup>(11)</sup>, minimizan funciones con mínimos cuadrados que pueden desarrollarse con el uso de un método general sin restricciones.

#### **2.1 Técnica LAV (Mínimo Valor Absoluto)<sup>(1)</sup>**

La bibliografía reporta técnicas alternas de ajuste como el método LAV, en la cual se minimizan la sumatoria de los valores absolutos de las desviaciones entre los datos experimentales y los datos calculados por el modelo, en forma contraria a Mínimos Cuadrados, donde se minimizan la sumatoria de los cuadrados de las desviaciones o errores.

La técnica LAV se basa en la expansión de la función objetivo del modelo en Series de Taylor considerando solo los términos de primer orden. Lo anterior propone un nuevo problema que se resuelve iterativamente después de ser el problema transformado en una estimación múltiple de parámetros de regresión lineal. El procedimiento se convierte entonces en una estimación secuencial de problemas de regresión lineal múltiple, que se resuelve utilizando el criterio del valor absoluto.

Una de las principales ventajas de este procedimiento es el no requerir el cálculo de las segundas derivadas de la función del modelo, que lo hace más sencillo y menos complejo que el criterio de mínimos cuadrados. Ejemplos donde no hay grandes errores en los datos experimentales dan resultados similares a la técnica de mínimos cuadrados.

Cuando se introducen observaciones con grandes errores la técnica proporciona mejores resultados a mínimos cuadrados.

En el Capítulo 4 de este trabajo se propone el criterio LAV como un método de ajuste de la ecuación de estado alterno a mínimos cuadrados, además de presentar a detalle la metodología para ser aplicada en el ajuste de los parámetros de la ecuación de estado.

## **2.2 Técnica MLAV (Mínimo Valor Absoluto Modificado)<sup>(2)</sup>**

La mayoría de los algoritmos para estimar parámetros de regresión no lineal usados en pruebas de presión minimizan una función objetivo, formada por la sumatoria de los cuadrados de los residuos calculados entre los valores experimentales y los valores calculados por un modelo matemático. Este caso especial de programación no lineal es conocido como minimización con mínimos cuadrados.

Una de las desventajas de este método reside en ser enormemente afectado por puntos que pueden considerarse con grandes errores, o que no siguen la tendencia de los datos experimentales. El uso de otras formas de funciones objetivos, para hacer al modelo resistente a estos datos ha sido presentado en la literatura.

El segundo método presentado en este trabajo se refiere al MLAV(Mínimo Valor Absoluto Modificado),el cual consiste en el método de mínimos cuadrados con factores de peso ; en cada iteración estos factores son los inversos de los valores absolutos de los residuos obtenidos en la iteración previa.

Se ha encontrado este procedimiento robusto a datos fuera de cierta tendencia y también para la convergencia cuando las estimaciones iniciales de los parámetros desconocidos son pobres. En el Capítulo 4 se desarrolla el método detalladamente.

### 2.3 Coeficientes de Interacción Binarios(CIB)

Los CIB, son parámetros utilizados en las reglas de mezclado de las ecuaciones de estado cúbicas, cuando éstas son empleadas para predecir el comportamiento de mezclas de hidrocarburos.Los parámetros son factores de corrección empíricos, determinados a partir de datos experimentales cuyos valores entre los pares de componentes generalmente, son aquellos que proporcionan desviaciones mínimas en la predicción de la presión de saturación de la mezcla.<sup>(15,29)</sup>; esto significa que los CIB no son necesariamente fijos para una ecuación de estado, principalmente el que se refiere a C+ con el resto de los componentes de una mezcla. Estos reflejan fuerzas atractivas entre pares de componentes de moléculas ligeras y pesadas .

Con respecto a los CIB entre los componentes de una mezcla de hidrocarburos, existen varios artículos que destacan su importancia en los cálculos de una EDE<sup>(3,9,20)</sup>, donde se menciona que son susceptibles al ajuste , principalmente el correspondiente al metano y la fracción pesada, y que tienen fuerte influencia en la reproducción de la presión de saturación, presión de burbuja o rocío de la mezcla.

El número de coeficientes de interacción binaria en una mezcla de hidrocarburos, propuesto por Soave<sup>(22)</sup>, se define de la siguiente manera :

$$\text{No. CIBS} = n(n-1)/2 \quad (2.1)$$

donde n es el número de componentes de la mezcla.

En 1978 Katz y Firoozabadi<sup>(15)</sup>, en el desarrollo de la predicción del comportamiento de fases en sistemas de gas y condensado, usaron estos coeficientes entre pares de componentes metano-hidrocarburo, basados en valores que dieran el mínimo error para el punto de burbuja, en un rango de presión y temperatura.

Los resultados de los coeficientes de interacción entre metano-hidrocarburo en función de las densidades de las fracciones pesadas a 15.5°C(60°F) de las mezclas investigadas resultaron en la correlación siguiente :

$$\delta_{c1-c+} = 0.1275\rho_{c+} - 0.0579 \quad (2.2)$$

donde  $\rho_{c+}$  es la densidad de la fracción pesada de la mezcla, a 15.5° C, expresada en g/ml.

Petersen-Olie<sup>(27)</sup> introdujeron en 1987 los siguientes conceptos acerca de los coeficientes de interacción binaria :

- a).-Reflejan fuerzas atractivas entre pares de moléculas ligeras y pesadas.
- b).- A altas presiones son dependientes de la composición del fluido.
- c).- El valor del coeficiente aumenta a medida que se incrementa la diferencia relativa de pesos moleculares.
- d).- Para fluidos cercanos al punto crítico es importante incluir los coeficientes de interacción binaria entre todos los componentes.

Existe un método de ajuste iterativo de la EDE de PR implementado por Trujillo y Rodríguez<sup>(23)</sup>, en 1996 en el que se ajusta iterativamente el coeficiente de interacción binaria entre el metano y el C+, utilizando las ecuaciones para el cálculo de la presión de saturación de la mezcla ; también se ajustan los parámetros  $\Omega_c$  y  $\Omega_b$  del metano y de la fracción pesada C+, empleando la técnica de regresión no lineal con mínimos cuadrados y datos experimentales del factor de compresibilidad Z, en la región de una sola fase. La técnica también se aplicó para reproducir los parámetros de la ecuación de estado ajustando los volúmenes relativos en la región de una y dos fases llevando tiempos de convergencia muy grandes, sobre todo al entrar a la región de dos fases.

## CAPITULO 3

### ECUACIONES DE ESTADO Y DE EQUILIBRIO DE FASES

En este capítulo se presentan en forma breve las principales ecuaciones de estado usadas en la ingeniería petrolera, la selección de la ecuación de estado para los métodos de ajuste y un bosquejo de los cálculos para el equilibrio termodinámico de fases.

#### 3.1 Ecuaciones de Estado

Las ecuaciones de estado para sustancias puras son relaciones matemáticas entre el volumen, la presión y la temperatura. Para mezclas, las EDE dependen además de de su composición :

$$f(P, V, T, z_1, z_2, \dots, z_n) = 0$$

Se usan mayormente para gases y líquidos, además de describir transiciones entre los estados. Todos los cálculos volumétricos y de equilibrio de fases de mezclas de aceite y gas, actualmente están basados en una EDE.

La ecuación de van der Waals(vdW), fue la primera que apareció y que fue capaz de expresar la continuidad de las propiedades tanto del estado líquido como el gaseoso, constituyendo la principal familia de ecuaciones de estado cúbicas.

Una ecuación cúbica es la forma polinomial más simple, capaz de representar cuantitativamente las fases líquida y vapor de una sustancia pura o de una mezcla multicomponente.

#### 3.1.1 Ecuación de Estado de Redlich-Kwong(RK)

Redlich y Kwong (1948) alteraron el término de corrección  $a/V^2$  de la ecuación de vdW, quedando :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)T^{0.5}} \quad , \quad (3.1)$$

donde las constantes a y b quedan definidas de la manera siguiente :

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad ; \quad \Omega_a = 0.42747 \quad , \quad (3.2)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad ; \quad \Omega_b = 0.08664 \quad . \quad (3.3)$$

La Ec. 3.1 , en términos del factor de compresibilidad puede escribirse :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) - AB = 0, \quad (3.4)$$

donde :

$$Z = PV/RT,$$

V = volumen, pie<sup>3</sup>

$$A = (a / R^2 T^{2.5})^{0.5} = (\Omega_a T_c^{2.5} / P_c T^{2.5})^{0.5}, \quad (3.5)$$

$$B = b/RT = \Omega_b T_c / P_c T. \quad (3.6)$$

En una mezcla multicomponente el coeficiente de fugacidad se calcula de la siguiente manera<sup>(32)</sup> :

$$\log \Psi_i = 0.4343(Z - 1)B_i / B - \log(Z - BP) - \frac{A^2}{B} \left[ \frac{2A_i}{A} - \frac{B_i}{B} \right] \log(1 + BP / Z), \quad (3.7)$$

donde A y B para la mezcla, se calculan con las reglas de mezclado :

$$A = \sum_i y_i A_i, \quad (3.8)$$

$$B = \sum_i y_i B_i. \quad (3.9)$$

La ecuación anterior cuando se aplica en cálculos de equilibrio líquido-vapor en sistemas multicomponentes, proporciona desviaciones considerables en los resultados.

### 3.1.2 Ecuación de Estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK)

Soave<sup>(22)</sup> modificó el término  $(a/T^{0.5})$  de la ecuación de RK por un término "a" dependiente de la temperatura reducida y del factor acéntrico, representados por T y  $\omega$  respectivamente. Por lo tanto, la ecuación toma la forma :

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a(Tr, \omega)}{V(V + b)}. \quad (3.10)$$

La ecuación anterior puede escribirse en su forma cúbica :

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0, \quad (3.11)$$

$$V = ZRT/P, \quad (3.12)$$

$$A = aP/R^2T^2, \quad (3.13)$$

$$B = bP/RT, \quad (3.14)$$

$$a_i(T) = a_{ci}\alpha_i(T), \quad (3.15)$$

$$a_i(T_{ci}) = a_{ci} = \Omega_a \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}; \quad \Omega_b = 0.42747, \quad (3.16)$$

$$\alpha_i(T) = [1 + m_i(1 - T_n^{0.5})]^2, \quad (3.17)$$

$$m_i = 0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2. \quad (3.18)$$

Para cada componente de la mezcla el valor de b se puede calcular así :

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}; \quad \Omega_b = 0.08664. \quad (3.19)$$

Para calcular a y b en mezclas , se emplean las expresiones siguientes:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - \delta_{ij})(a_i a_j)^{0.5}, \quad (3.20)$$

$$b = \sum x_i b_i. \quad (3.21)$$

La expresión para el cálculo de la fugacidad del componente i en la mezcla se calcula así :

$$\ln \frac{f_i}{px_i} = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left( 2 \frac{a_i^{0.5}}{a^{0.5}} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (3.22)$$

Aunque la ecuación anterior es muy aceptada, debe ser usada con precaución cuando las densidades del líquido son importantes para cálculos en la aplicación de la ingeniería.

### 3.1.3 Ecuación de Estado de Peng-Robinson (PR)

Peng y Robinson mostraron la necesidad de mejorar la habilidad de la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong en la predicción de las densidades del líquido y otras propiedades de los fluidos, particularmente en la vecindad del punto crítico; para ello proponen la siguiente expresión :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (3.23)$$

Expresando la ecuación anterior en su forma cúbica :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.24)$$

Las constantes de la EDE para el componente  $i$  en una mezcla multicomponente, están dadas por :

$$a_i = \Omega_a \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \alpha_i(T_{ri}, \omega_i) ; \quad \Omega_a = 0.45724 \quad (3.25)$$

$$\alpha_i(T_{ri}, \omega_i) = [1 + m_i(1 - T_{ri}^{0.5})]^2 \quad (3.26)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.5422\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (3.27)$$

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} ; \quad \Omega_b = 0.07780 \quad (3.28)$$

Las reglas de mezclado son las mismas usadas en la ecuación de SRK.

Las expresiones de la fugacidad para los componentes en una mezcla, están dadas por :

$$\ln \frac{f_i}{y_i P} = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[ \frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left( \frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad (3.29)$$

La ecuación de estado anterior ha sido ampliamente aceptada en la industria del petróleo debido a que es usada también en sistemas no hidrocarburos.

Esta es una ecuación mucho más exacta que las mencionadas anteriormente en este capítulo, sobre todo en el cálculo de las densidades en la fase líquida, además de que existe información de los valores de los coeficientes de interacción binaria para sistemas hidrocarburos-no hidrocarburos.

Por lo comentado anteriormente se selecciona esta ecuación para usarla en los ajustes automáticos con los métodos MLAV y LAV.

### **3.2 Ecuaciones para el Cálculo del Equilibrio Termodinámico de Fases.**

Una fase se define como una parte de un sistema que es uniforme en propiedades físicas y químicas, homogénea en composición, y separable de otras fases coexistentes. Las fases más importantes presentes en el estudio de la producción del petróleo son la fase líquida y la gaseosa. Las variables que determinan el estado de equilibrio son la temperatura, presión y composición del sistema.

A continuación se describen los cálculos de equilibrio que se usan en los ajustes de ecuaciones de estado.

#### **3.2.1 Cálculos Flash<sup>(3)</sup>**

Estos cálculos nos permiten conocer cantidades en moles, de hidrocarburos en fase líquida y gaseosa, coexistentes en un yacimiento o equipo de separación, a una presión y temperatura dadas.

Los cálculos flash son necesarios para determinar :

- Moles de la fase gaseosa,  $n_v$
- Moles de la fase líquida,  $n_L$
- Composición de la fase líquida,  $x_i$
- Composición de la fase gaseosa,  $y_i$

Lo anterior se aplica a una mezcla constituida por  $n$  componentes, de composición global  $z_1, z_2, \dots, z_n$ , a condiciones dadas de presión y temperatura.

Si consideramos 1 mole de mezcla total, las ecuaciones que describen el cálculo flash, son :

Ecuación del balance molar,

$$z_i = x_i L + y_i \quad i=1,2,\dots,n, \quad (3.30)$$

Ecuaciones de equilibrio termodinámico de las fases L y V, donde la fugacidad del líquido es igual a la fugacidad del vapor en el equilibrio :

$$f_i^L = f_i^V \quad i=1,2,\dots,n, \quad (3.31)$$

Las ecuaciones de restricción :

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1, \quad (3.32)$$

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1, \quad (3.33)$$

$$L+V=1. \quad (3.34)$$

Los métodos existentes para solucionar el sistema de ecuaciones no lineales resultante se describen en el Apéndice B de este trabajo.

### 3.2.2 Cálculo de la Presión de Saturación<sup>(3)</sup>

#### 3.2.2.1 Presión del Punto de Burbuja

Se define como la presión a la que se forma la primera burbuja de gas, a una temperatura determinada. En las condiciones anteriores decimos que el líquido se encuentra saturado. Esta propiedad se mide experimentalmente para un sistema de aceite crudo, por conducción de una prueba de expansión a composición constante.

En el punto de burbuja, el sistema hidrocarburo es esencialmente líquido, excepto para una cantidad infinitesimal de vapor; por lo tanto se tienen las siguientes condiciones :

$$x_i = z_i \quad i=1,2,\dots,n, \quad (3.35)$$

$$L=1,$$

Se tienen entonces, n+1 incógnitas :  $y_i$ ,  $i=1,2,\dots,n$  y  $P_b$ , y las n+1 ecuaciones siguientes :

$$f_i^L = f_i^V \quad i= 1,2,\dots,n, \quad (3.36)$$

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1. \quad (3.37)$$

Las ecuaciones anteriores constituyen un sistema de  $n+1$  ecuaciones no lineales en las  $n+1$  incógnitas. La solución del sistema anterior se presenta en el Apéndice B de este trabajo.

### 3.2.2.2 Presión del Punto de Rocío

La presión del punto de rocío,  $P_d$ , de un sistema hidrocarburo se define como la presión en la cual una cantidad infinitesimal de líquido está en equilibrio con una gran cantidad de gas o sea, la presión a la cual se forma la primera gota de rocío a una temperatura dada, teniendo entonces un vapor saturado.

Se tienen entonces las siguientes condiciones en el punto de rocío :

$$y_i = z_i \quad i=1,2,\dots,n, \quad (3.38)$$

$$V=1.$$

Se forma entonces un sistema con  $n+1$  incógnitas :  $P_d, x_1, x_2, \dots, x_n$  con las siguientes ecuaciones :

$$f_i^L = f_i^V \quad i= 1,2,\dots,n, \quad (3.39)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1. \quad (3.40)$$

Como en el caso de la presión de burbuja se tiene un sistema de ecuaciones no lineales en las  $n+1$  incógnitas, empleándose los mismos métodos de solución. El procedimiento para resolver el sistema anterior se presenta en el Apéndice B de este trabajo.

## CAPÍTULO 4

### AJUSTE AUTOMÁTICO DE ECUACIONES DE ESTADO CON LOS MÉTODOS MLAV Y LAV

Aunque las ecuaciones de estado facilitan la obtención de datos del comportamiento de condensados ricos, aceites volátiles y procesos de inyección de gas, no predicen correctamente datos experimentales de mezclas de aceite y gas, sin un ajuste o sintonización previa de sus parámetros.

En este capítulo se estudian dos diferentes alternativas de ajuste de los parámetros de una ecuación de estado. Estos son :

1.- Ajuste de  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  del metano y de la fracción C+, y el coeficiente de interacción binaria entre estos dos componentes utilizando la técnica MLAV. Dichos ajustes se harán a la ecuación de estado utilizando datos experimentales del factor Z y utilizando datos experimentales de volúmenes relativos.

2.- Ajuste de  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  del metano y de la fracción C+, y el coeficiente de interacción binaria entre estos dos componentes utilizando la técnica LAV. Dichos ajustes se harán a la ecuación de estado utilizando datos experimentales del factor z y utilizando datos experimentales de volúmenes relativos.

#### 4.1 MÉTODO DE AJUSTE UTILIZANDO LA TÉCNICA MLAV(Mínimo Valor Absoluto Modificado).

Considere una función de la forma:

$$y=F(\vec{\alpha}, x) , \quad (4.1)$$

donde y es la respuesta del modelo, x la variable independiente y  $\vec{\alpha}$  es el vector de parámetros de regresión o de ajuste de las ecuaciones de estado, que en nuestro caso son:

$$\vec{\alpha} = (\Omega_{aCH_4}, \Omega_{bCH_4}, \Omega_{aC+}, \Omega_{bC+}) . \quad (4.2)$$

En mínimos cuadrados la función a minimizar está definida así:

$$E = \sum_{i=1}^n \left[ y_i - F(\alpha, \vec{x}_i) \right]^2 . \quad (4.3)$$

En el caso del método MLAV, la función a minimizar está dada por la siguiente función objetivo:

$$E^{(k+1)} = \sum_{i=1}^n w_i \left[ y_i - F(\vec{\alpha}^{(k+1)}, x_i) \right]^2, \quad (4.4)$$

donde :

$k$  = número de iteraciones ,

$w_i$  = factores de peso :

$$w_i^k = \frac{1}{\left| y_i - F(\vec{\alpha}^{(k)}, x_i) \right|} \quad (4.5)$$

$y_i$  = valores experimentales observados de la propiedad a ser ajustada,

$F(\vec{\alpha}, x_i)$  = valores calculados mediante una ecuación de estado de la propiedad a ser ajustada.

Siguiendo los trabajos de Barua y cols.<sup>(6)</sup> y Nanba y Horne<sup>(30)</sup>, y aproximando la función por una expansión en serie de Taylor se obtiene:

$$E^* = E_{\vec{\alpha}^0} + (\vec{\delta\alpha})^T \bullet \vec{g} + \frac{1}{2} (\vec{\delta\alpha}) \bullet H(\vec{\delta\alpha}), \quad (4.6)$$

donde:

$\vec{\alpha}^0$  = valor inicial del vector de parámetros desconocidos.

$\vec{\delta\alpha}$  = desplazamiento del argumento del punto en el cual la función es expandida.

En la expansión de Ec.(4.6),  $g$  es la derivada de la función objetivo con respecto a los parámetros a estimar,

$$\vec{g} \equiv \{g_j\} = \left\{ \left[ \frac{\partial E}{\partial \alpha_j} \right]_{\vec{\alpha}} \right\}, \quad (4.7)$$

y H es ,

$$H \equiv \{h_{jk}\} = \left\{ \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_k \partial \alpha_j} \right]_{\vec{\alpha}} \right\}. \quad (4.8)$$

Sustituyendo la Ec.(4.4) en las Ecs. (4.7) y (4.8) se obtiene:

$$g_j = -2 \sum_{i=1}^n \left\{ w_i \left[ y_i - F(\vec{\alpha}, x_i) \right] \left[ \frac{\partial F}{\partial \alpha_j} \right]_{\vec{\alpha}} \right\}, \quad (4.9)$$

y

$$h_{jk} = -2 \sum_{i=1}^n w_i \left\{ - \frac{\partial F}{\partial \alpha_k} \frac{\partial F}{\partial \alpha_j} + \left[ y_i - F(\vec{\alpha}, x_i) \right] \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha_k \partial \alpha_j} \right\}_{\vec{\alpha}}. \quad (4.10)$$

La minimización de E , requiere que su derivada sea cero en el punto de solución, por lo tanto :

$$\frac{\partial E}{(\partial \delta \alpha)_k} = 0 \quad (4.11)$$

Sustituyendo la Ec.(4.6) en la Ec.(4.11) se obtiene el siguiente esquema iterativo de solución que puede ser resuelto por el método de Newton Raphson:

$$[H] \left[ \vec{\delta \alpha} \right]^{k+1} = - [ \vec{g} ], \quad k = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4.12)$$

donde:

H= matriz jacobiana evaluada a partir de la solución en (k) ,

$\vec{g}$  = vector de funciones de residuos , calculado a partir de la solución en (k) ,

$\left[ \vec{\delta \alpha} \right]^{k+1}$  = vector de incógnitas.

Un aspecto importante de este procedimiento de ajuste se debe a que las segundas derivadas no necesariamente deben evaluarse; esto es llamado el método de Gauss-Newton que ha sido aplicado por Rosa y Horne en pruebas de presión<sup>(21)</sup>. Por lo consiguiente eliminando el término de las segundas derivadas de la Ec. 4.10 los elementos de la matriz jacobiana son:

$$h_{jk} = 2 \sum_{i=1}^n w_i \left[ \frac{\partial F}{\partial \alpha_k} \frac{\partial F}{\partial \alpha_j} \right]_{\alpha} \quad (4.13)$$

El criterio de convergencia usado en el proceso iterativo, es<sup>(2)</sup> :

$$\left| \alpha^{-(k+1)} - \alpha^{-(k)} \right| \leq 10^{-4}$$

#### 4.1.1 PROCEDIMIENTO PARA EL AJUSTE DE LOS OMEGAS DE LA EDE SI SE UTILIZA COMO FUNCIÓN LA ECUACIÓN CÚBICA PARA EL CÁLCULO DE Z UTILIZANDO LA TÉCNICA MLAV ; UTILIZANDO LOS VALORES EXPERIMENTALES DE Z.

- 1.- Calcular el coeficiente de interacción binaria con procedimiento establecido.
- 2.- Leer datos experimentales de la(s) muestras(s).
- 3.- Efectuar cálculo flash.
- 4.- Determinar las derivadas numéricas (método de las diferencias centradas) de los elementos de la matriz jacobiana y las funciones de residuo de las siguiente manera :
  - a).- Calcular las derivadas numéricas de Z con respecto a cada una de las cuatro incógnitas ( $\Omega_{aCH_4}, \Omega_{bCH_4}, \Omega_{aC+}, \Omega_{bC+}$ ).
  - i).- Dada la ecuación de Peng-Robinson en términos del factor Z, calcular las constantes A y B para una mezcla multicomponente.

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (4.14)$$

- ii).- Sustituir en la Ec. 4.14 los valores de A y B y resolver la ecuación cúbica para obtener  $Z_V$  y  $Z_L$ .
- iii).- Sumarle a la(s) incógnita(s) el valor del incremento establecido y reevaluar las constantes de la ecuación de estado para resolver la ecuación cúbica y  $Z_V$  y  $Z_L$ .  
Restarle a las incógnitas el valor del incremento establecido y reevaluar las constantes de la ecuación de estado para resolver la ecuación cúbica incluyendo  $Z_V$  y  $Z_L$ . Aplicar las aproximaciones para la primera y segunda derivada ; por ejemplo :

Cálculo de la derivada de Z con respecto a  $\Omega_{\text{CH}_4}$  :

$$\Omega_{\text{CH}_4\text{POSITIVO}} = \Omega_{\text{CH}_4} + \text{DELTA},$$

Evaluar las constantes A y B de la ecuación de Peng-Robinson con el valor nuevo de omega.

Resolver la ecuación cúbica para  $Z_V$

$$\Omega_{\text{CH}_4\text{NEGATIVO}} = \Omega_{\text{CH}_4} - 2 * \text{DELTA} ; \text{DELTA} = 10^{-6}$$

Evaluar las constantes A y B de la ecuación de Peng-Robinson con el valor nuevo de omega.

Resolver la ecuación cúbica para  $Z_V$ .

Calcular la derivada numérica :

$$f'(x) = \frac{f(x + \text{DELTA}) - f(x - \text{DELTA})}{2 * \text{DELTA}},$$

- iv).- Repita los pasos anteriores para cada una de las derivadas requeridas en la matriz jacobiana.

b).- Calcular las funciones de residuo aplicando la Ec. 4.9 para Z

$$g_j = -2 \sum_{i=1}^n \left\{ w_i [Z_i - Z_c] \left( \frac{\partial Z}{\partial \Omega_j} \right)_{\alpha} \right\}, \quad (4.15)$$

$$w_i = \frac{1}{|Z_i - Z_c|}, \quad (4.16)$$

donde :

$Z_i$  = valores experimentales de  $Z$  ,

$Z_c$  = valores calculados de  $Z$  con la ecuación de estado,

$n$  = número de valores experimentales ,

5.- Resolver el sistema de ecuaciones mediante el método de Newton-Raphson. Se tiene entonces la Ec. 4.12 desarrollada :

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial \Omega_{aCH_4}} & \frac{\partial F_1}{\partial \Omega_{bCH_4}} & \frac{\partial F_1}{\partial \Omega_{aC+}} & \frac{\partial F_1}{\partial \Omega_{bC+}} \\ \frac{\partial F_2}{\partial \Omega_{aCH_4}} & \frac{\partial F_2}{\partial \Omega_{bCH_4}} & \frac{\partial F_2}{\partial \Omega_{aC+}} & \frac{\partial F_2}{\partial \Omega_{bC+}} \\ \frac{\partial F_3}{\partial \Omega_{aCH_4}} & \frac{\partial F_3}{\partial \Omega_{bCH_4}} & \frac{\partial F_3}{\partial \Omega_{aC+}} & \frac{\partial F_3}{\partial \Omega_{bC+}} \\ \frac{\partial F_4}{\partial \Omega_{aCH_4}} & \frac{\partial F_4}{\partial \Omega_{bCH_4}} & \frac{\partial F_4}{\partial \Omega_{aC+}} & \frac{\partial F_4}{\partial \Omega_{bC+}} \end{bmatrix}^{(k)} \begin{bmatrix} \Delta \Omega_{aCH_4} \\ \Delta \Omega_{bCH_4} \\ \Delta \Omega_{aC+} \\ \Delta \Omega_{bC+} \end{bmatrix}^{(k+1)} = \begin{bmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \\ g_4 \end{bmatrix}^{(k)}$$

donde la función  $Z$  es  $F_1, F_2, \dots, F_4$

6.- Si no se cumple el criterio de convergencia ir a 1 y reiniciar el proceso.

## 4.2 DESARROLLO DE LA TÉCNICA LAV (MÍNIMO VALOR ABSOLUTO)

Considere una función de la siguiente forma :

$$y = F(\vec{\alpha}, x) , \quad (4.17)$$

donde  $y$  es la respuesta del modelo,  $x$  es la variable independiente y  $\vec{\alpha}$  es el vector que contiene los  $n_p$  parámetros a ser estimados.

En lugar de minimizar la función objetivo utilizada en mínimos cuadrados, se minimiza la sumatoria de las desviaciones de los valores absolutos :

$$E = \sum_{i=1}^n |y_i - F(\vec{\alpha}, x_i)| \quad (4.18)$$

donde  $\{x_i, y_i\}$  es un conjunto de  $n$  observaciones. Si  $F$  es una función no lineal de los parámetros, el proceso de estimación se convierte en un problema de estimación de parámetros no lineales o un problema de programación no lineal.

En lugar de la función objetivo definida en la Ec.4.18 , nuestro punto de partida serán las llamadas ecuaciones de condición, que se obtienen sustituyendo los datos experimentales en el modelo dado por la Ec.4.17 :

$$y_i = F(\vec{\alpha}, x_i) \quad i= 1,2,\dots,n \quad (4.19)$$

Este es un sistema de n ecuaciones no lineales con  $n_p$  incógnitas. Debido a que este es un sistema de ecuaciones sobredeterminado, se requiere encontrar una solución que satisfaga el sistema y un criterio preestablecido. El criterio se escoge de tal forma que la solución minimiza la sumatoria de los valores absoluto de la s desviaciones entre los datos experimentales y el modelo ajustado.

Expandiendo la función en el lado derecho de la Ec.4.19 en una serie de Taylor sobre un vector " a priori" de parámetros  $\vec{\alpha}^0$ , y considerando solo los términos de primer orden , el sistema de ecuaciones puede ser linealizado para obtener :

$$y_i = F(\vec{\alpha}^0, x_i) + (\alpha_1 - \alpha_1^0) \left[ \frac{\partial F(\vec{\alpha}, x_i)}{\partial \alpha_1} \right]_{\vec{\alpha}^0} + \dots + (\alpha_{n_p} - \alpha_{n_p}^0) \left[ \frac{\partial F(\vec{\alpha}, x_i)}{\partial \alpha_{n_p}} \right]_{\vec{\alpha}^0} \cdot \quad i=1,n \quad (4.20)$$

El sistema anterior puede arreglarse de la siguiente manera :

$$y_i - F(\vec{\alpha}^0, x_i) = (\alpha_1 - \alpha_1^0) \left[ \frac{\partial F(\vec{\alpha}, x_i)}{\partial \alpha_1} \right]_{\vec{\alpha}^0} + \dots + (\alpha_{n_p} - \alpha_{n_p}^0) \left[ \frac{\partial F(\vec{\alpha}, x_i)}{\partial \alpha_{n_p}} \right]_{\vec{\alpha}^0} \cdot \quad i=1,n \quad (4.21)$$

Finalmente, la Ec.4.21 puede reescribirse de la siguiente forma :

$$w_i = \beta_1 v_{1,1} + \beta_2 v_{1,2} + \dots + \beta_{n_p} v_{1,n_p} , \quad (4.22)$$

donde :

$$\begin{aligned} w_i &= y_i - F(\vec{\alpha}^0, x_i) , \\ \beta_j &= \alpha_j - \alpha_j^0 , \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$v_{i,j} = \left[ \frac{\partial F(\alpha, x_i)}{\partial \alpha_j} \right]_{\alpha}^{\rightarrow 0}, \quad i=1, n \quad j=1, n_p \quad (4.24)$$

En las expresiones anteriores  $\beta_j$  son los parámetros transformados a ser estimados,  $w_i$  son los nuevos datos observados y  $v_{ij}$  son las nuevas variables independientes.

Nuestro problema original puede resolverse como una secuencia de problemas de regresión lineal múltiple. El criterio que satisface la solución del sistema de ecuaciones sobredeterminado referido en la Ec.4.22 es la minimización de la sumatoria de los valores absolutos de los residuos entre las nuevas observaciones  $w_i$  y los valores  $\hat{w}_i$  se predicen empleando el lado derecho de la Ec.4.22. En otras palabras, en cada iteración del proceso se minimiza la función objetivo :

$$E = \sum_{i=1}^n |w_i - \hat{w}_i|, \quad (4.25)$$

donde  $w_i$  está dado por la Ec.4.23 y :

$$\hat{w}_i = \beta_1 v_{i,1} + \beta_2 v_{i,2} + \dots + \beta_{n_p} v_{i,n_p}. \quad (4.26)$$

El criterio anterior es llamado la técnica LAV ó el criterio del mínimo valor absoluto. La subrutina dada en IMSL de Fortran<sup>(13)</sup> resuelve la solución a este problema y está basada en una modificación del algoritmo simplex para programación lineal.

La convergencia del proceso iterativo se cumple cuando se satisface el siguiente criterio :

$$\left| \alpha^{(k+1)} - \alpha^{(k)} \right| \leq 10^{-4} \alpha^{(k)}, \quad (4.27)$$

donde  $k$  es el número de iteraciones.

En el Apéndice C se incluyen aspectos importantes de la subrutina 478 utilizada en el segundo método de ajuste de este trabajo.

Para una mejor comprensión del problema , a continuación se presenta un ejemplo de aplicación para el método de ajuste LAV con datos monofásicos.

## 4.2.1 PLANTEAMIENTO DE LA TÉCNICA LAV PARA UN PROBLEMA DE APLICACIÓN EMPLEANDO PARA EL AJUSTE DATOS EXPERIMENTALES DE Z EN UNA SOLA FASE.

Si tenemos una muestra con 6 datos experimentales de Z y las incógnitas del modelo son cuatro ( $\Omega_{sCH_4}, \Omega_{bCH_4}, \Omega_{sC+}, \Omega_{bC+}$ ) :

Recordando que:

$$w_i = \beta_1 v_{i,1} + \beta_2 v_{i,2} + \dots + \beta_{np} v_{i,np} ,$$

$$w_i = y_i - F(\vec{\alpha}, x_i) ,$$

$$\beta_j = \alpha_j - \alpha_j^0 ,$$

$$v_{i,j} = \left[ \frac{\partial F(\vec{\alpha}, x_i)}{\partial \alpha_j} \right]_{\vec{\alpha}^0} . \quad i=1, n \quad j=1, n_p$$

El sistema de ecuaciones quedaría así :

$$Z_{1LAB} - Z_{1CALC} = (\Omega_{sCH_4} - \Omega_{sCH_4}^0) \left[ \frac{\partial Z(\vec{\alpha}, \vec{z}_1)}{\partial \Omega_{sCH_4}} \right]_{\vec{\alpha}^0} + (\Omega_{bCH_4} - \Omega_{bCH_4}^0) \left[ \frac{\partial Z(\vec{\alpha}, \vec{z}_1)}{\partial \Omega_{bCH_4}} \right]_{\vec{\alpha}^0} + (\Omega_{sC+} - \Omega_{sC+}^0) \left[ \frac{\partial Z(\vec{\alpha}, \vec{z}_1)}{\partial \Omega_{sC+}} \right]_{\vec{\alpha}^0}$$

$$+ (\Omega_{bC+} - \Omega_{bC+}^0) \left[ \frac{\partial Z(\vec{\alpha}, \vec{z}_1)}{\partial \Omega_{bC+}} \right]_{\vec{\alpha}^0}$$

$$Z_{2LAB} - Z_{2CALC} = (\Omega_{sCH_4} - \Omega_{sCH_4}^0) \left[ \frac{\partial Z(\vec{\alpha}, \vec{z}_2)}{\partial \Omega_{sCH_4}} \right]_{\vec{\alpha}^0} + (\Omega_{bCH_4} - \Omega_{bCH_4}^0) \left[ \frac{\partial Z(\vec{\alpha}, \vec{z}_2)}{\partial \Omega_{bCH_4}} \right]_{\vec{\alpha}^0} + (\Omega_{sC+} - \Omega_{sC+}^0) \left[ \frac{\partial Z(\vec{\alpha}, \vec{z}_2)}{\partial \Omega_{sC+}} \right]_{\vec{\alpha}^0}$$

$$+ (\Omega_{bC+} - \Omega_{bC+}^0) \left[ \frac{\partial Z(\vec{\alpha}, \vec{z}_2)}{\partial \Omega_{bC+}} \right]_{\vec{\alpha}^0}$$

$$+ (\Omega_{sC+} - \Omega_{sC+}^0) \left[ \frac{\partial Z(\vec{\alpha}, \vec{z}_3)}{\partial \Omega_{sC+}} \right]_{\vec{\alpha}^0}$$

$$+ (\Omega_{bC+} - \Omega_{bC+}^0) \left[ \frac{\partial Z(\vec{\alpha}, \vec{z}_3)}{\partial \Omega_{bC+}} \right]_{\vec{\alpha}^0}$$

$$Z_{4\text{LAB}} - Z_{4\text{CALC}} = (\Omega_{\text{aCH}_4} - \Omega_{\text{aCH}_4}^0) \left[ \frac{\partial Z(\alpha, \vec{z}_4)}{\partial \Omega_{\text{aCH}_4}} \right]_{\alpha}^{-0} + (\Omega_{\text{bCH}_4} - \Omega_{\text{bCH}_4}^0) \left[ \frac{\partial Z(\alpha, \vec{z}_4)}{\partial \Omega_{\text{bCH}_4}} \right]_{\alpha}^{-0} + (\Omega_{\text{aC}^+} - \Omega_{\text{aC}^+}^0) \left[ \frac{\partial Z(\alpha, \vec{z}_4)}{\partial \Omega_{\text{aC}^+}} \right] \\ + (\Omega_{\text{bC}^+} - \Omega_{\text{bC}^+}^0) \left[ \frac{\partial Z(\alpha, \vec{z}_4)}{\partial \Omega_{\text{bC}^+}} \right]$$

$$Z_{5\text{LAB}} - Z_{5\text{CALC}} = (\Omega_{\text{aCH}_4} - \Omega_{\text{aCH}_4}^0) \left[ \frac{\partial Z(\alpha, \vec{z}_5)}{\partial \Omega_{\text{aCH}_4}} \right]_{\alpha}^{-0} + (\Omega_{\text{bCH}_4} - \Omega_{\text{bCH}_4}^0) \left[ \frac{\partial Z(\alpha, \vec{z}_5)}{\partial \Omega_{\text{bCH}_4}} \right]_{\alpha}^{-0} + (\Omega_{\text{aC}^+} - \Omega_{\text{aC}^+}^0) \left[ \frac{\partial Z(\alpha, \vec{z}_5)}{\partial \Omega_{\text{aC}^+}} \right] \\ + (\Omega_{\text{bC}^+} - \Omega_{\text{bC}^+}^0) \left[ \frac{\partial Z(\alpha, \vec{z}_5)}{\partial \Omega_{\text{bC}^+}} \right]$$

$$Z_{6\text{LAB}} - Z_{6\text{CALC}} = (\Omega_{\text{aCH}_4} - \Omega_{\text{aCH}_4}^0) \left[ \frac{\partial Z(\alpha, \vec{z}_6)}{\partial \Omega_{\text{aCH}_4}} \right]_{\alpha}^{-0} + (\Omega_{\text{bCH}_4} - \Omega_{\text{bCH}_4}^0) \left[ \frac{\partial Z(\alpha, \vec{z}_6)}{\partial \Omega_{\text{bCH}_4}} \right]_{\alpha}^{-0} + (\Omega_{\text{aC}^+} - \Omega_{\text{aC}^+}^0) \left[ \frac{\partial Z(\alpha, \vec{z}_6)}{\partial \Omega_{\text{aC}^+}} \right] \\ + (\Omega_{\text{bC}^+} - \Omega_{\text{bC}^+}^0) \left[ \frac{\partial Z(\alpha, \vec{z}_6)}{\partial \Omega_{\text{bC}^+}} \right]$$

El sistema anterior resultó ser sobredeterminado (4 incógnitas con 6 ecuaciones), que se resuelve con la subrutina L1.(ver Apéndice C)

FIG. 4.1 DIAGRAMA PARA EL PROCEDIMIENTO ITERATIVO MLAV

**Caracterizar la fracción pesada**

$$T_c = 768.07121 + 1.7133693T_b - 0.001083400T_b^2 - 0.0089212579(API)(T_b) + 0.38890584 \times 10^{-6}T_b^3 + 0.53094920 \times 10^{-5}(API)(T_b)^2 + 0.327116 \times 10^{-7}(API)^2(T_b)^2$$

$$\log Pc = 2.8290406 + 0.94120109 \times 10^{-3}T_b - 0.30474749 \times 10^{-5}T_b^2 - 0.2087611 \times 10^{-4} * (API)(T_b) + 0.15184103 \times 10^{-8}T_b^3 + 0.11047899 \times 10^{-7}(API)(T_b)^2 - 0.482711599 * 10^{-7}(API)^2(T_b) + 0.13949619 \times 10^{-9}(API)^2(T_b)^2$$

$$\omega = \frac{3}{7} \left[ \frac{\log(Pc / 14.695)}{(T_c / T_b - 1.0)} \right] - 1.0$$

$$\delta_{ii} = 0.1275\rho - 0.0579$$

Iniciar el cálculo del  $\delta_{CH_4-C+}$  con los valores teóricos de los omegas de la ecuación de estado de PR

\*

Calcular la presión de saturación (ver Apéndice B) y las composiciones de las fases líquido o vapor; resolviendo el sistema con Newton Raphson

**ESQUEMA ITERATIVO PARA NEWTON-RAPHSON**

$$[J]^v [\Delta U]^{v+1} = -[F]$$

donde:

$$[J] = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial \delta_{C1-C+}} & \frac{\partial F_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial F_2}{\partial \delta_{C1-C+}} & \frac{\partial F_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial x_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial F_n}{\partial \delta_{C1-C+}} & \frac{\partial F_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial x_n} \end{bmatrix}$$

Los elementos del Jacobiano incluyen a las derivadas de las composiciones líquida ó vapor (x o y) según el caso.

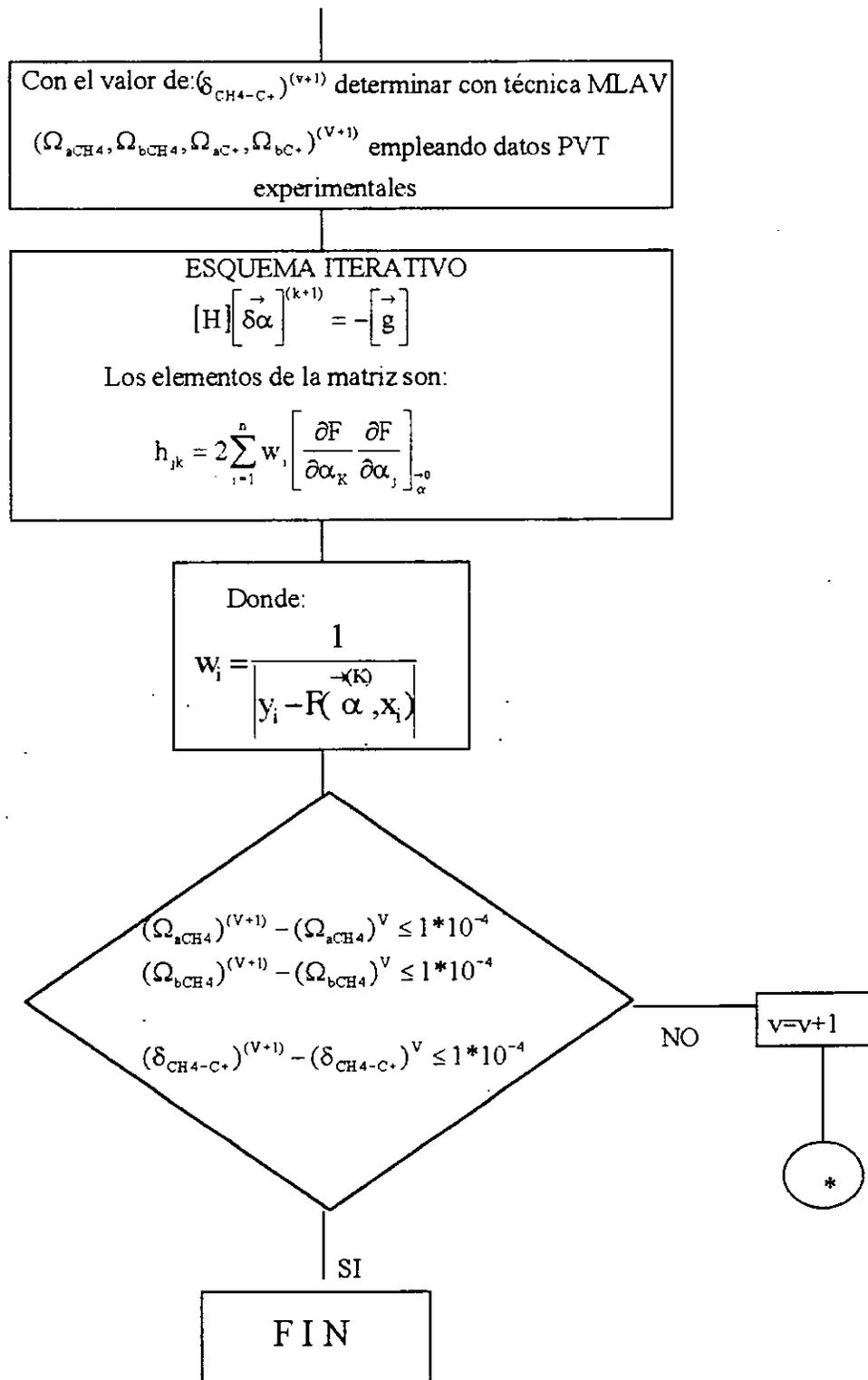


FIG. 4.1 CONTINUACIÓN .....

FIG. 4.2 DIAGRAMA PARA EL PROCEDIMIENTO ITERATIVO LAV

**Caracterizar la fracción pesada**

$$T_c = 768.07121 + 1.7133693T_b - 0.001083400T_b^2 - 0.0089212579(API)(T_b) +$$

$$+ 0.38890584 \times 10^{-6}T_b^3 + 0.53094920 \times 10^{-5}(API)(T_b)^2 + 0.327116 \times 10^{-7}(API)^2(T_b)^2$$

$$\log Pc = 2.8290406 + 0.94120109 \times 10^{-3}T_b - 0.30474749 \times 10^{-5}T_b^2 - 0.2087611 \times 10^{-4} *$$

$$*(API)(T_b) + 0.15184103 \times 10^{-8}T_b^3 + 0.11047899 \times 10^{-7}(API)(T_b)^2 - 0.482711599 *$$

$$*10^{-7}(API)^2(T_b) + 0.13949619 \times 10^{-9}(API)^2(T_b)^2$$

$$\omega = \frac{3}{7} \left[ \frac{\log(Pc / 14.695)}{(T_c / T_b - 1.0)} \right] - 1.0$$

$$\delta_{ii} = 0.1275p - 0.0579$$

Iniciar el cálculo del  $\delta_{CH_4-C+}$  con los valores teóricos de los omegas de la ecuación de estado de PR



Cálculo de la presión de saturación (ver Apéndice B) y las composiciones de las fases líquido o vapor, resolviendo el sistema con Newton Raphson

**ESQUEMA ITERATIVO PARA NEWTON-RAPHSON**

$$[J]^v [\Delta U]^{v+1} = -[F]$$

donde

$$[J] = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial \delta_{C1-C+}} & \frac{\partial F_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial F_2}{\partial \delta_{C1-C+}} & \frac{\partial F_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_n}{\partial \delta_{C1-C+}} & \frac{\partial F_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial x_n} \end{bmatrix}$$

Los elementos del Jacobiano incluyen a las derivadas de las composiciones líquida o vapor (x o y) según el caso.

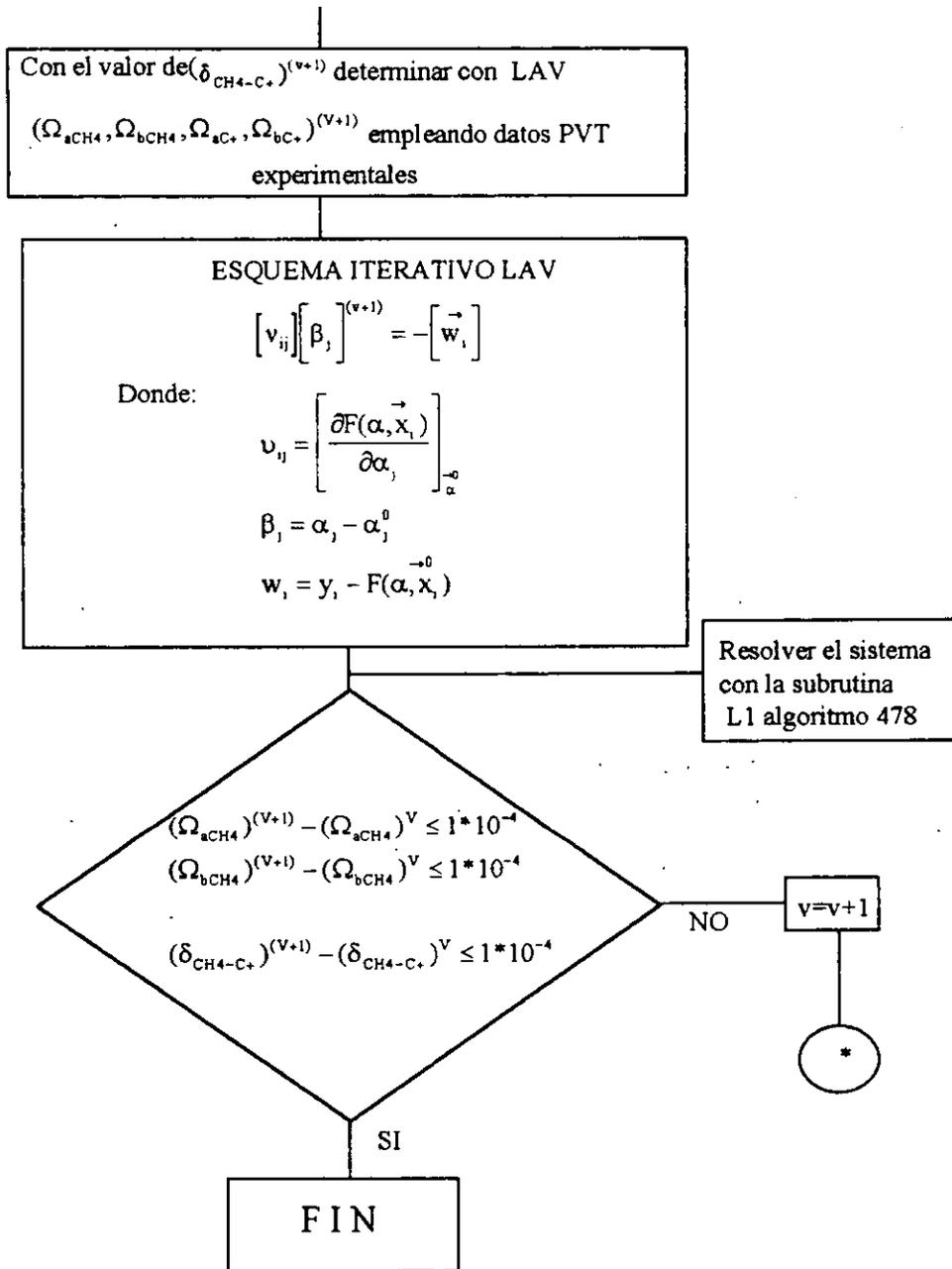


FIG. 4.2.....CONTINUACIÓN

## CAPÍTULO 5

### APLICACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan resultados de los ajustes de la ecuación de estado ya sea empleando datos experimentales de los factores Z, ó empleando datos experimentales de volúmenes relativos en la región de una y dos fases.

Es importante mencionar que se requiere que los datos experimentales sean confiables, con el objeto de lograr un ajuste de la EDE que nos reproduzca datos volumétricos y de composición de las fases confiables.

#### 5.1 COMPOSICIONES A ANALIZAR EN LOS PROGRAMAS CON LA TÉCNICA DE AJUSTE MLAV Y LAV.

A continuación se presentan las muestras que se pueden probar en los métodos de ajuste desarrollados en este trabajo ; para comparar los resultados obtenidos con el simulador de Trujillo-Rodríguez.

##### MEZCLA 1

Corresponde a gas y condensado del pozo 3-RNS-84 de Brasil, y fue analizada por la compañía Petrobrás. Para el estudio de sus propiedades , se recombinó gas y aceite del separador, y el fluido recombinado presentó la composición global que se anota en la Tabla 5.1; la temperatura tomada para la mezcla, fue de 411.90 °K y la presión inicial de 41,458.00 kPa. La presión de saturación de la mezcla a esa temperatura fue de 32,980 kPa.<sup>(23)</sup>

TABLA 5.1 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA 1

COMPONENTE	% MOL
C1	0.6671
N2	0.0090
CO2	0.0033
C2	0.1151
C3	0.0646
C4	0.0393
C5	0.0184
C6	0.0142
C7	0.0169
C8	0.0122
C9	0.0082
C10	0.0062
C11	0.0041
C12+	0.0214
TEMP. YAC., °K	411.90
PRESIÓN., YAC., kPa	41458.00
MC+	244
$\rho_{c+}$	0.8580

### MEZCLA 2

Corresponde a una gas natural denominado condensado A, cuya composición a la temperatura de 435.78 ° K y la presión inicial de yacimiento de 41458.00 kPa, se presenta en la Tabla 5.2; según análisis PVT, se determinó para este fluido una presión de saturación de 20850.90 kPa y su fracción pesada está representada por C<sub>7+</sub>.<sup>(23)</sup>

TABLA 5.2 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA 2

COMPOSICIÓN	% MOL
C1	0.4574
N2	0.0567
CO2	0.0226
C2	0.1147
C3	0.0759
C4	0.0638
C5	0.0431
C6	0.0592
C7+	0.1066
TEMP. YAC., °K	435.78
PRESIÓN., YAC., kPa	63793.41
MC+	148.00
P <sub>C+</sub>	0.8044

### MEZCLA 3

La muestra 3 fue analizada por la Cía. Flopetrol y se presenta en la Tabla 5.3. El yacimiento estaba inicialmente a una presión de 36,288.84 kPa y a la temperatura de 378.56 °K, encontrándose a esta temperatura, una presión de saturación de 32290.98 kPa. La fracción pesada está representada por el componente C<sub>12+</sub>.<sup>(23)</sup>

TABLA 5.3.- COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA 3

COMPONENTE	% MOL
C1	0.8198
N2	0.0303
CO2	0.0212
H2S	0.0065
C2	0.0525
C3	0.0216
C4	0.0126
C5	0.0068
C6	0.0048
C7	0.0057
C8	0.0057
C9	0.0037
C10	0.0027
C11	0.0018
C12+	0.0043
TEMP. YAC., °K	378.56
PRESIÓN., YAC., kPa	36288.84
MC+	202.00
$\rho_{c+}$	0.8347

MEZCLA 4

Corresponde a gas y condensado del pozo 7-PE-ID-RNS de Petrobás y se presenta en la Tabla 5.4; con una temperatura de 423.00 °K y presión inicial de yacimiento de 34565.62 kPa. La presión de saturación a la temperatura indicada, fué de 32911.33 kPa. La fracción pesada la representa en esta muestra el componente C<sub>12+</sub>.<sup>(23)</sup>

TABLA 5.4 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA 4

COMPONENTE	% MOL
N2	0.0131
CO2	0.0015
C2	0.1235
C3	0.0788
C4	0.0428
C5	0.0208
C6	0.0161
C7	0.0186
C8	0.0203
C9	0.0133
C10	0.0104
C11	0.0068
C12+	0.0505
TEMP. YAC., °K	423.00
PRESIÓN., YAC., kPa	34565.62
MC+	259
$\rho_{c+}$	0.8530

### MEZCLA 5

Esta muestra corresponde a gas y condensado del pozo Girdas No. 32 de Huimanguillo Tabasco y se presenta en la Tabla 5.5 ;siendo analizada por Core Lab., Inc. La temperatura tomada fue de 409.26 °K y la presión de yacimiento de 51963.19 kPa. La presión de saturación a esa temperatura, fué de 45628.65 kPa ; la fracción pesada está representada por C<sub>7+</sub><sup>(23)</sup>.

TABLA 5.5 COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA 5

COMPOSICIÓN	% MOL
C1	0.6938
N2	0.0164
CO2	0.0274
H2S	0.0014
C2	0.0752
C3	0.0374
ic4	0.0086
nc4	0.0165
ic5	0.0075
nc5	0.0169
C6+	0.0100
C7+	0.0975
TEMP. YAC., °K	409.26
PRESIÓN., YAC., kPa	51963.20
MC+	191.00
ρ <sub>c+</sub>	0.8305

### MEZCLA 6

Corresponde al aceite volátil, que aparece en el trabajo de Coats y Smart<sup>(26)</sup>, donde se le designa como muestra de aceite 4, con una presión del punto de burbuja de 17,657.43 kPa a la temperatura de 394.26 °K ; la composición se muestra en la Tabla 5.6, la fracción pesada en esta mezcla es C<sub>7+</sub><sup>(23)</sup>

TABLA 5.6 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA 6

COMPONENTE	%MOL
C1	0.3521
N2	0.0011
CO2	0.0235
C2	0.0672
C3	0.0624
C4	0.0507
C5	0.0523
C6	0.0410
C7+	0.3497
TEMP. YAC., °K	394.26
PRESIÓN., YAC., kPa	25000.00
MC+	213.00
ρ <sub>c+</sub>	0.8405

Las propiedades críticas de la fracción pesada se obtienen como se indica en el Apéndice A de este trabajo ; además del cálculo del coeficiente de interacción binaria para todas las mezclas.

TABLA 5.7.-PROPIEDADES CRÍTICAS, FACTOR ACÉNTRICO Y COEFICIENTES DE INTERACCIÓN BINARIA PARA LAS MEZCLAS

MEZCLA	Tc(°K)	Pc(kPa)	$\omega_c$	$\delta_{c_1} - \delta_{c_+}$
1	769.71	1604.21	0.650920	0.051495
2	650.35	2503.42	0.472385	0.044661
3	725.13	1883.86	0.586956	0.048527
4	779.98	1467.58	0.679856	0.050857
5	710.95	2002.50	0.546175	0.047925
6	737.40	1797.24	0.605380	0.049264

**5.2 Resultados del ajuste de Parámetros  $\Omega_{aCH_4}$ ,  $\Omega_{bCH_4}$ ,  $\Omega_{aC_+}$ ,  $\Omega_{bC_+}$  y  $\delta_{CH_4-C_+}$  de la Ecuación de Estado de Peng-Robinson con el método MLAV.**

### 5.2.1 Ajuste Empleando Datos del Factor de Compresibilidad Z

Para propósitos de comparación y discusión se presentan aquí los resultados de los omegas ajustados con el método implementado por Trujillo y Rodríguez<sup>(23)</sup>, que es denominado método iterativo usando la técnica de regresión no-lineal con mínimos cuadrados.

Para ajustar los parámetros ya mencionados para las cinco mezclas de gas y condensado se emplearon inicialmente datos experimentales del factor de compresibilidad Z de la fase gaseosa, obtenidos en un proceso de expansión a masa constante. La Tabla 5.8 muestra los resultados de los parámetros ajustados para cada una de las mezclas , notando un conjunto de parámetros diferentes.

En la Tabla 5.9 y Fig. 5.1 , se presentan los valores de Z calculados mediante la ecuación de estado ajustada empleando el método MLAV , así como los datos experimentales empleados en el ajuste y los calculados mediante la ecuación ajustada por el método iterativo. En esta tabla se observa que los valores de Z son muy parecidos a los experimentales, además que para la mezcla 4 mejoran notablemente los valores de Z con el método MLAV en comparación con el método iterativo. Para las muestras restantes los valores de Z dan resultados aceptables.

Resulta interesante comentar que el conjunto de omegas ajustados aunque es diferente a los encontrados con el método iterativo, reproduce los valores de Z en forma aceptable. (Ver Tabla 5.8).

En las Tablas 5.10 a 5.14, se presentan resultados de la composición de las fases líquida y vapor, durante el cálculo del coeficiente de interacción binaria entre el metano y la fracción pesada de las mezclas. También se presentan los factores de compresibilidad de las fases, a la misma presión de saturación.

La determinación de la presión de saturación para cada una de las muestras, con objeto de verificar la reproducción de las mismas, se muestra en las tablas 5.15 a 5.19, donde se observan valores satisfactorios. En la tabla 5.20 se presentan en forma comparativa los valores calculados de la presión de saturación con los obtenidos en el laboratorio mostrando valores dentro de un rango aceptable.

En la tabla 5.21 se muestra la desviación relativa medias del factor Z con respecto a los datos experimentales durante el ajuste, notando una desviación mínima.

La EDE ajustada con el método MLAV se utilizó en la simulación de procesos de expansión a masa constante para cada una de las mezclas de gas y condensado, calculándose los volúmenes relativos, que fueron comparados con los experimentales y con los obtenidos con el método iterativo. Estos resultados se muestran en las tablas 5.22 a la 5.26. Las desviaciones relativas de los volúmenes relativos calculados para la EDE ajustada empleando datos del factor Z se muestra en la tabla 5.27, donde se nota una mejoría con el método MLAV con respecto al método iterativo para la mezcla 2, dando para las demás muestras valores muy aceptables.

### 5.2.2 Ajuste Empleando Datos de Volúmenes Relativos con MLAV

En esta sección se presentan resultados del ajuste de los parámetros  $\Omega_{aCH_4}$ ,  $\Omega_{bCH_4}$ ,  $\Omega_{aC+}$ ,  $\Omega_{bC+}$  y  $\delta_{CH_4-C+}$  de la ecuación de estado de Peng-Robinson, en el que se emplearon volúmenes relativos experimentales de la mezclas, en la región de una y dos fases; dichos volúmenes fueron obtenidos por medio de un proceso de expansión a masa constante.

En la Tabla 5.28 se muestran los resultados de los ajustes de la ecuación de estado utilizando los volúmenes relativos experimentales observando que para las muestras 1, 4, 5 y 6 los coeficientes de interacción binaria dan resultados parecidos; no fué el caso de la muestra 3 donde se aprecia una variación notable del coeficiente y del  $\Omega_{aCH_4}$ ; el conjunto de parámetros reprodujo resultados satisfactorios de la presión de saturación de las muestras.

En la Tabla 5.34 se muestran los resultados de los factores Z obtenidos durante el proceso de regresión, notando resultados dentro de rangos confiables.

### 5.3 Resultados del ajuste de Parámetros $\Omega_{aCH_4}$ , $\Omega_{bCH_4}$ , $\Omega_{aC+}$ , $\Omega_{bC+}$ y $\delta_{CH_4-C+}$ de la Ecuación de Estado de Peng-Robinson con el método LAV.

#### 5.3.1 Ajuste Empleando Datos del Factor de Compresibilidad Z con la técnica LAV

En la Tabla 5.37 se muestran los resultados para los omegas ajustados en las muestras, notándose variaciones notables para el coeficiente de interacción binaria en la muestra 4. A pesar de ser el conjunto de omegas diferentes para cada muestra con respecto a los resultados con el método MLAV, se reproduce la presión de saturación en un rango aceptable. El caso extremo es la muestra 5 donde tenemos una desviación relativa de 0.364 %.

En la Tabla 5.38 se presentan los factores de compresibilidad Z ajustados durante el proceso de regresión notando que se reproducen en forma notable sobre todo en el caso de la muestra 4. Estos resultados son semejantes a los obtenidos con el método MLAV.

En la Tabla 5.39 se presentan las desviaciones relativas para las presiones de saturación.

Las desviaciones relativas para el factor Z se presentan en la Tabla 5.40.

A continuación se presentan las iteraciones efectuadas con lo métodos MLAV Y LAV :

	MET. MLAV	TIEMPO	MET. LAV	TIEMPO
<b>MUESTRA 1</b>	3	2 MIN	4	25 SEG.
<b>MUESTRA 3</b>	4	2 MIN	4	35 SEG.
<b>MUESTRA 4</b>	6	1.5 MIN	23	2.5 MIN.
<b>MUESTRA 5</b>	4	40 SEG.	2	20 SEG.

El tiempo de cómputo es menor para la muestra 1,3, y 5, aunque en la muestra 4 se efectúan mayor número de iteraciones; se reproducen con buena exactitud los factores de compresibilidad Z. Aunque lo anterior no es determinante para evaluar el método si nos da un criterio importante para conclusiones en esta sección del trabajo.

### 5.3.2 Ajuste Empleando Datos de Volúmenes Relativos con la técnica LAV

En esta sección se discuten los resultados del ajuste en los parámetros  $\Omega_{aCH_4}$ ,  $\Omega_{bCH_4}$ ,  $\Omega_{aC+}$ ,  $\Omega_{bC+}$  y  $\delta_{CH_4-C+}$  de la ecuación de estado de Peng-Robinson en el que se emplearon volúmenes relativos experimentales de las mezclas, correspondientes a la región de una y dos fases, obtenidos de igual forma que en 5.2.2.

En la Tabla 5.41 se muestran los resultados de los parámetros ajustados para las muestras notando que para las muestras 2 y 5 se obtuvo un coeficiente de interacción binaria diferente al obtenido con la técnica MLAV; sin embargo, las presiones de saturación calculadas no muestran una variación considerable con respecto a los valores experimentales (2.9 y 2.63 kg/cm<sup>2</sup>) respectivamente.

La reproducción de los valores del factor de compresibilidad Z utilizando la EDE ajustada con este procedimiento se muestra en la Tabla 5.42, en la que solo para la muestra 2 se muestra una variación de 0.786%, resultando los demás valores muy aproximados a los experimentales.

En la Tabla 5.43 se muestran los valores de la presión de saturación calculados con la EDE ajustada, para las muestras restantes observándose valores similares a los valores experimentales. Las presiones de saturación se calcularon con el procedimiento mencionado en el Apéndice B, considerándolos satisfactorios. En la Tabla 5.44 se observan los tiempos de cómputo para cada una de las muestras notando sólo para la muestra líquida un mayor tiempo con respecto al método MLAV y el iterativo.

Finalmente en las Tablas 5.46 a 5.51 se muestran los resultados de los volúmenes relativos experimentales y ajustados para las muestras en cuestión, donde se nota una buena reproductibilidad de los mismos, lo cual demuestra que el método LAV empleando volúmenes relativos muestra resultados bastante aceptables. Los resultados para los volúmenes relativos ajustados para la muestra 6 (aceite volátil) se muestran en la Tabla 5.52, donde se observan valores muy cercanos a los experimentales.

Es importante comentar que se efectuaron corridas del simulador desarrollado por Trujillo y Rodríguez para una y dos fases donde se emplea la regresión no lineal con mínimos cuadrados, con el fin de determinar los tiempos de cómputo para cada una de las muestras y efectuar comparaciones con los métodos implementados en este trabajo.

**TABLA 5.8 PARAMETROS OMEGAS AJUSTADOS CON FACTORES "Z"**

**MUESTRA 1**

<b>PARAMETROS (EDE DE PR)</b>	<b>VALORES ORIGINALES</b>	<b>OMEGAS AJUST. MET. ITERATIVO</b>	<b>OMEGAS AJUST. MET. MLAV</b>
$\Omega_{aCH4}$	0.457240	0.531009	0.560146
$\Omega_{bCH4}$	0.077800	0.095082	0.095241
$\Omega_{aC+}$	0.457240	0.457240	0.493706
$\Omega_{bC+}$	0.077800	0.077801	0.084284
$\delta_{CH4-C+}$	0.051495	0.121470	0.167937

**MUESTRA 2**

<b>PARAMETROS (EDE DE PR)</b>	<b>VALORES ORIGINALES</b>	<b>OMEGAS AJUST. MET. TERATIVO</b>	<b>OMEGAS AJUST. MET. MLAV</b>
$\Omega_{aCH4}$	0.457240	1.095592	0.564846
$\Omega_{bCH4}$	0.077800	0.128398	0.092946
$\Omega_{aC+}$	0.457240	0.457240	0.629522
$\Omega_{bC+}$	0.077800	0.077810	0.099949
$\delta_{CH4-C+}$	0.044661	0.268467	0.070205

**MUESTRA 3**

<b>PARAMETROS (EDE DE PR)</b>	<b>VALORES ORIGINALES</b>	<b>OMEGAS AJUST. MET. TERATIVO</b>	<b>OMEGAS AJUST. MET. MLAV</b>
$\Omega_{aCH4}$	0.457240	0.537336	0.534452
$\Omega_{bCH4}$	0.077800	0.092540	0.092271
$\Omega_{aC+}$	0.457240	0.457240	0.460581
$\Omega_{bC+}$	0.077800	0.077819	0.078506
$\delta_{CH4-C+}$	0.048527	0.213344	0.214765

**MUESTRA 4**

<b>PARAMETROS (EDE DE PR)</b>	<b>VALORES ORIGINALES</b>	<b>OMEGAS AJUST. MET. TERATIVO</b>	<b>OMEGAS AJUST. MET. MLAV</b>
$\Omega_{aCH4}$	0.457240	0.457095	0.316236
$\Omega_{bCH4}$	0.077800	0.080151	0.068797
$\Omega_{aC+}$	0.457240	0.457240	0.310501
$\Omega_{bC+}$	0.077800	0.077800	0.067797
$\delta_{CH4-C+}$	0.050857	0.123379	0.255743

**TABLA 5.8 CONTINUACIÓN**

**MUESTRA 5**

<b>PARAMETROS (EDE DE PR)</b>	<b>VALORES ORIGINALES</b>	<b>OMEGAS AJUST. MET. TERATIVO</b>	<b>OMEGAS AJUST. MET. MLAV</b>
$\Omega_{aCH4}$	0.457240	0.681841	0.523609
$\Omega_{bCH4}$	0.077800	0.098019	0.085596
$\Omega_{aC+}$	0.457240	0.457240	0.540631
$\Omega_{bC+}$	0.077800	0.077803	0.087198
$\delta_{CH4-C+}$	0.050857	0.132202	0.099268

**TABLA 5.9 FACTORES Z EXPERIMENTALES Y AJUSTADOS EN EL PROCESO DE REGRESIÓN**

**MUESTRA 1**

<b>PRESIÓN (Kpa)</b>	<b>Z EXPERIM.</b>	<b>Z CALCULADA (MET. ITERAT.)</b>	<b>Z AJUSTADA (MÉTODO MLAV)</b>
41,458.48	1.1570	1.1544	1.1569
38012.05	1.0940	1.0975	1.0991
34,565.62	1.0400	1.0411	1.0418
33,187.05	1.0190	1.0187	1.0190
32,980.26	1.0170	1.0153	1.0156

**MUESTRA 2**

<b>PRESIÓN (Kpa)</b>	<b>Z EXPERIM.</b>	<b>Z AJUSTADA (MET. ITERAT.)</b>	<b>Z AJUSTADA (MÉTODO MLAV)</b>
63,793.41	1.6695	1.6554	1.6513
55,142.87	1.4851	1.4817	1.4793
48,250.01	1.3407	1.3416	1.3407
41,357.15	1.1956	1.2001	1.2006
34,464.30	1.0497	1.0570	1.0592
27,571.44	0.9058	0.9130	0.9172
20,850.90	0.7810	0.7741	0.7810

**MUESTRA 3**

<b>PRESIÓN (Kpa)</b>	<b>Z EXPERIM.</b>	<b>Z AJUSTADA (MET. ITERAT.)</b>	<b>Z AJUSTADA (MÉTODO MLAV)</b>
44,904.91	1.1460	1.1450	1.1446
43,629.73	1.1290	1.1291	1.1288
41,940.98	1.1080	1.1083	1.1080
39,838.66	1.0820	1.0827	1.0823
37,639.84	1.0560	1.0563	1.0561
36,288.84	1.0400	1.0403	1.0402
34,634.55	1.0210	1.0211	1.0210
33,386.94	1.0070	1.0068	1.0068
32,649.41	0.9990	0.9985	0.9986

**TABLA 5.9 CONTINUACIÓN**

**MUESTRA 4**

<b>PRESIÓN (Kpa)</b>	<b>Z EXPERIM.</b>	<b>Z AJUSTADA (MET. ITERAT.)</b>	<b>Z AJUSTADA (MÉTODO MLAV)</b>
<b>35,875.26</b>	<b>1.0860</b>	<b>1.0888</b>	<b>1.0860</b>
<b>34565.62</b>	<b>1.0620</b>	<b>1.0620</b>	<b>1.0621</b>
<b>33,187.05</b>	<b>1.0370</b>	<b>1.0353</b>	<b>1.0370</b>
<b>32,911.33</b>	<b>1.0320</b>	<b>1.0342</b>	<b>1.0320</b>

**MUESTRA 5**

<b>PRESIÓN (Kpa)</b>	<b>Z EXPERIM.</b>	<b>Z AJUSTADA (MET. ITERAT.)</b>	<b>Z AJUSTADA (MÉTODO MLAV)</b>
<b>55,244.19</b>	<b>1.4380</b>	<b>1.4371</b>	<b>1.4373</b>
<b>51,693.19</b>	<b>1.3740</b>	<b>1.3747</b>	<b>1.3743</b>
<b>49,729.90</b>	<b>1.3320</b>	<b>1.3322</b>	<b>1.3320</b>
<b>49,729.90</b>	<b>1.3050</b>	<b>1.3058</b>	<b>1.3058</b>
<b>48,351.33</b>	<b>1.2670</b>	<b>1.2662</b>	<b>1.2665</b>
<b>46,2823.47</b>	<b>1.2540</b>	<b>1.2537</b>	<b>1.2520</b>

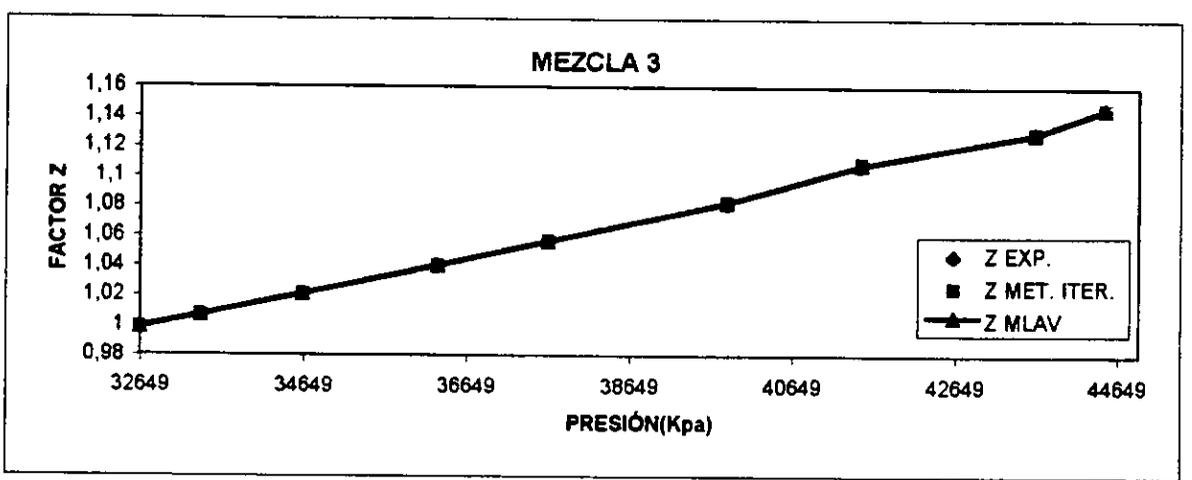
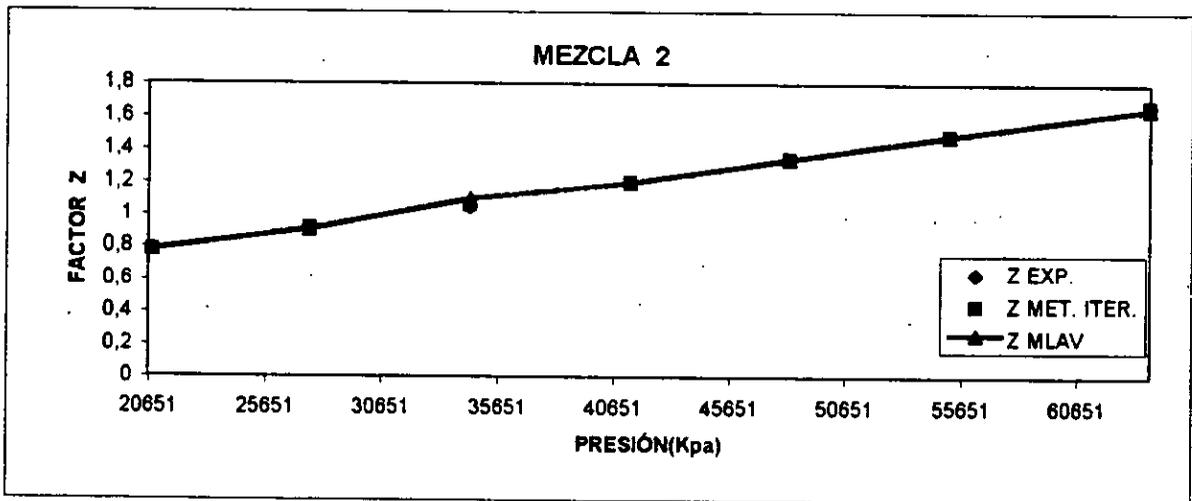
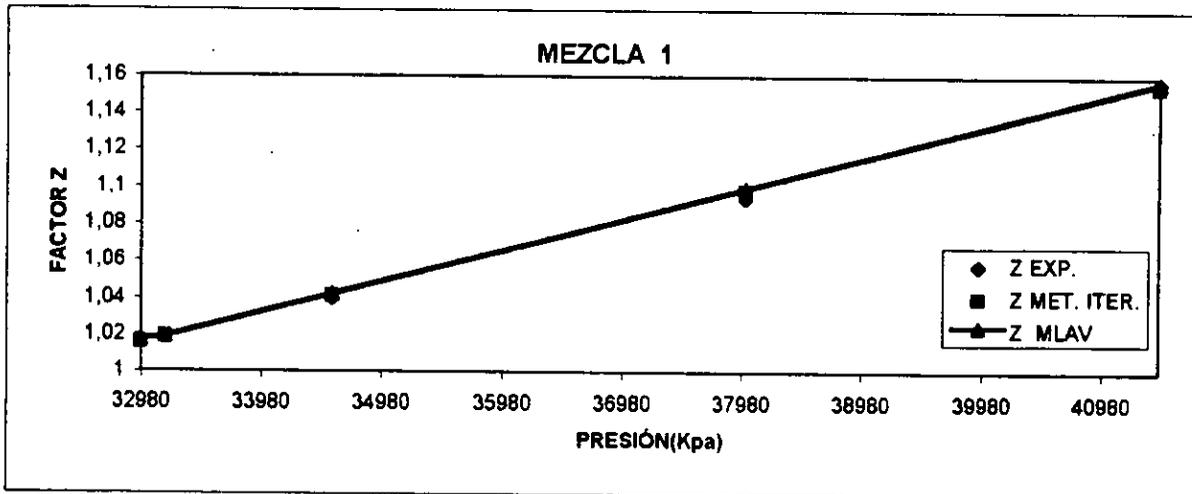


FIG.5.1 VALORES DE Z EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN( AJUSTE DE OMEGAS MLAV)

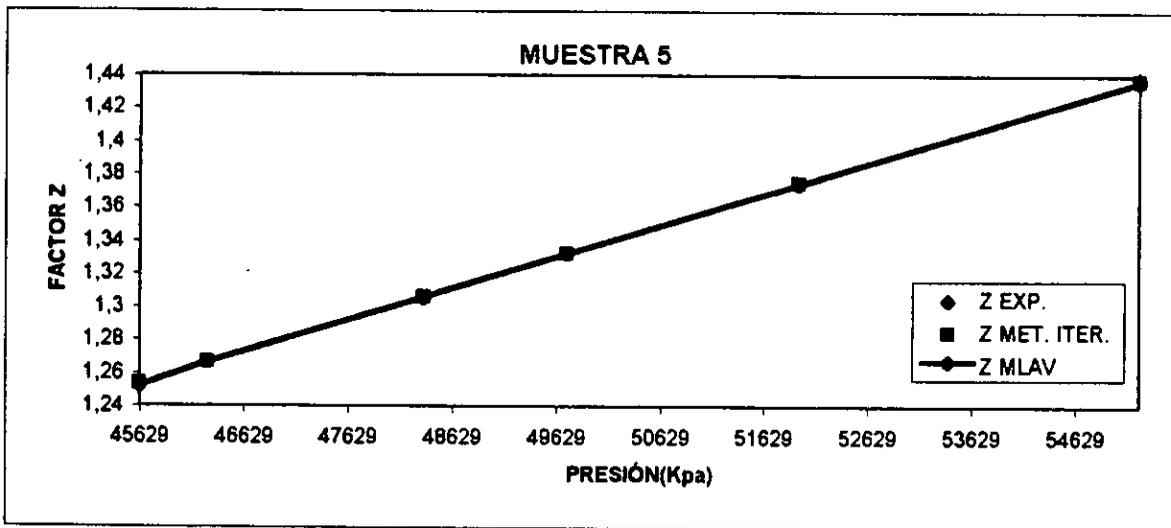
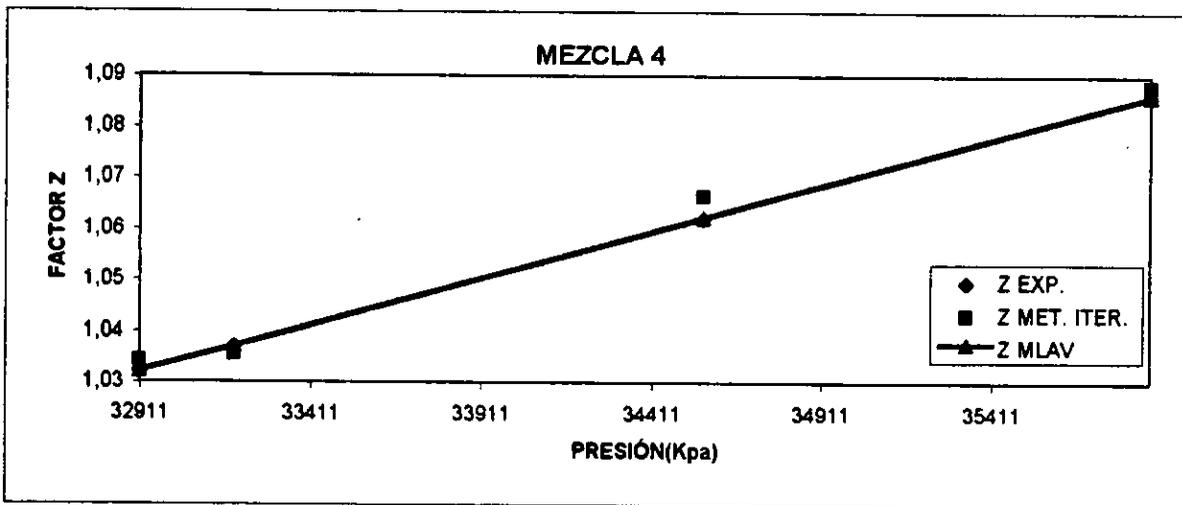


FIG. 5.1 CONTINUACIÓN

**TABLA 5.10.-COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA No.1, A LA PRESIÓN DE SATURACIÓN**

**PRESIÓN DEL PUNTO DE ROCÍO :**

**32,980.26 Kpa**

**4784.70 Psia**

<b>COMPOSICIÓN</b>	<b>X(I)</b>	<b>Y(I)</b>
C1	0.542153	0.667100
N2	0.007221	0.009000
CO2	0.003309	0.003000
C2	0.116063	0.115100
C3	0.071753	0.064600
C4	0.047898	0.039300
C5	0.024415	0.018400
C6	0.020730	0.014200
C7	0.026504	0.016900
C8	0.020837	0.012200
C9	0.015017	0.008200
C10	0.012132	0.006200
C11	0.008133	0.004100
C12+	0.083835	0.021400
	-----	-----
	1.000000	1.000000
<b>FACTOR "Z"</b>	<b>ZLIQUIDO=1.140814</b>	
	<b>ZVAPOR = 1.019476</b>	

**TABLA 5.11.-COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA No.2, A LA PRESIÓN DE SATURACIÓN**

**PRESIÓN DEL PUNTO DE ROCÍO :**

**20,850.90 Kpa**

**3,025.00 Psia**

<b>COMPOSICIÓN</b>	<b>X(I)</b>	<b>Y(I)</b>
C1	0.432196	0.457400
N2	0.052577	0.056700
CO2	0.022093	0.022600
C2	0.112985	0.114700
C3	0.076563	0.075900
C4	0.065893	0.063800
C5	0.045481	0.043100
C6	0.063823	0.059200
C7+	0.128389	0.106600
	-----	-----
	1.000000	1.00000
<b>FACTOR "Z"</b>	<b>ZLIQUIDO=0.778323</b>	<b>ZVAPÒR=0.784582</b>

**TABLA 5.12.-COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA No.3, A LA PRESIÓN DE SATURACIÓN**

**PRESIÓN DEL PUNTO DE ROCÍO :**

**32,290.98 Kpa**

**4,684.70 Psia**

COMPOSICIÓN	X(I)	Y(I)
C1	0.403489	0.819800
N2	0.015551	0.030300
CO2	0.023091	0.021200
H2S	0.009429	0.006500
C2	0.056744	0.052500
C3	0.031902	0.021600
C4	0.024997	0.012600
C5	0.017771	0.006800
C6	0.017039	0.004800
C7	0.025326	0.005700
C8	0.032162	0.005700
C9	0.026593	0.003700
C10	0.024028	0.002700
C11	0.016203	0.001800
C12+	0.275673	0.004300
	-----	-----
	1.000000	1.000000
FACTOR "Z"	ZLIQUIDO=1.449552	
	ZVAPOR = 0.999482	

**TABLA 5.13.-COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA No.4, A LA PRESIÓN DE SATURACIÓN**

**PRESIÓN DEL PUNTO DE ROCÍO :**

**32,911.33 Kpa**

**4,774.70 Psia**

<b>COMPOSICIÓN</b>	<b>X(I)</b>	<b>Y(I)</b>
C1	0.582705	0.583500
N2	0.013081	0.013100
CO2	0.001500	0.001500
C2	0.123523	0.123500
C3	0.078866	0.078800
C4	0.042863	0.042800
C5	0.020842	0.020800
C6	0.016142	0.016100
C7	0.018657	0.018600
C8	0.020372	0.020300
C9	0.013353	0.013300
C10	0.104450	0.010400
C11	0.006831	0.006800
C12+	0.050820	0.050500
	-----	-----
	1.000000	1.000000
<b>FACTOR "Z"</b>	<b>ZLIQUIDO=1.040080</b>	
	<b>ZVAPOR = 1.035158</b>	

**TABLA 5.14.-COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA No.5, A LA PRESIÓN DE SATURACIÓN**

**PRESIÓN DEL PUNTO DE ROCÍO :**

**45,628.65 Kpa**

**6,619.70 Psia**

<b>COMPOSICIÓN</b>	<b>X(D)</b>	<b>Y(D)</b>
C1	0.666590	0.693800
N2	0.015630	0.016400
CO2	0.027566	0.027400
H2S	0.001436	0.001400
C2	0.075318	0.075200
C3	0.038206	0.037400
IC4	0.008897	0.008600
C4	0.017166	0.016500
IC5	0.007866	0.007500
C5	0.008789	0.008300
C8	0.010782	0.010000
C7+	0.121755	0.097500
	-----	-----
	1.000000	1.000000
<b>FACTOR "Z"</b>		
	<b>ZLIQUIDO=1.30730021</b>	
	<b>ZVAPOR=1.255446</b>	

**TABLA 5.15.- REPRODUCCIÓN DE LA PRESIÓN DE SATURACIÓN  
(OMEGAS AJUST. MLAV)**

**MUESTRA 1**

**PRESIÓN DE ROCÍO CALCULADA :**

**32980.69 Kpa**

**4,784.76 Psia**

<b>COMPOSICIÓN</b>	<b>X(I)</b>	<b>Y(I)</b>
C1	0.542272	0.667100
N2	0.007222	0.009000
CO2	0.003309	0.003000
C2	0.116065	0.115100
C3	0.071749	0.064600
C4	0.047892	0.039300
C5	0.024410	0.018400
C6	0.020725	0.014200
C7	0.026496	0.016900
C8	0.020830	0.012200
C9	0.015011	0.008200
C10	0.012127	0.006200
C11	0.008129	0.004100
C12+	0.083762	0.021400
	1.000000	1.000000
<b>FACTOR "Z"</b>	<b>ZLIQUIDO=1.140646</b>	<b>ZVAPOR=1.01948326</b>

**TABLA 5.16.- REPRODUCCIÓN DE LA PRESIÓN DE SATURACIÓN  
(OMEGAS AJUST. MLAV)**

**MUESTRA 2**  
**PRESIÓN DEL PUNTO DE ROCÍO CALCULADA :**  
**20843.31 Kpa**  
**3023.9 Psia**

<b>COMPOSICIÓN</b>	<b>X(I)</b>	<b>Y(I)</b>
C1	0.431729	0.457400
N2	0.052511	0.056700
CO2	0.022086	0.022600
C2	0.112959	0.114700
C3	0.076574	0.0759000
C4	0.065928	0.063800
C5	0.045521	0.043100
C6	0.063900	0.059200
C7+	0.128791	0.106600
	-----	-----
	1.000000	1.000000
<b>FACTOR "Z"</b>	<b>ZLIQUIDO=0.778095</b>	<b>ZVAPOR=0.784434</b>

**TABLA 5.17.- REPRODUCCIÓN DE LA PRESIÓN DE SATURACIÓN  
(OMEGAS AJUST. MLAV)**

**MUESTRA 3**  
**PRESIÓN DEL PUNTO DE ROCÍO CALCULADA :**  
**32290.86 Kpa**  
**4684. 68 Psia**

<b>COMPOSICIÓN</b>	<b>X(I)</b>	<b>Y(I)</b>
<b>C1</b>	<b>0.403476</b>	<b>0.819800</b>
<b>N2</b>	<b>0.01550</b>	<b>0.030300</b>
<b>CO2</b>	<b>0.023091</b>	<b>0.021200</b>
<b>H2S</b>	<b>0.009429</b>	<b>0.006500</b>
<b>C2</b>	<b>0.056744</b>	<b>0.052500</b>
<b>C3</b>	<b>0.031902</b>	<b>0.021600</b>
<b>C4</b>	<b>0.024997</b>	<b>0.012600</b>
<b>C5</b>	<b>0.017771</b>	<b>0.006800</b>
<b>C6</b>	<b>0.017038</b>	<b>0.004800</b>
<b>C7</b>	<b>0.025326</b>	<b>0.005700</b>
<b>C8</b>	<b>0.032162</b>	<b>0.005700</b>
<b>C9</b>	<b>0.026595</b>	<b>0.003700</b>
<b>C10</b>	<b>0.024028</b>	<b>0.002700</b>
<b>C11</b>	<b>0.016203</b>	<b>0.001800</b>
<b>C12+</b>	<b>0.275689</b>	<b>0.004300</b>
	-----	-----
	<b>1.000000</b>	<b>1.00000</b>
<b>FACTOR Z</b>	<b>ZLIQUIDO=1.449577</b>	<b>ZVAPOR=0.999481</b>

**TABLA 5.18.- REPRODUCCIÓN DE LA PRESIÓN DE SATURACIÓN  
(OMEGAS AJUST. MLAV)**

**MUESTRA 4**  
**PRESIÓN DEL PUNTO DE ROCÍO CALCULADA :**  
**33087.21 Kpa**  
**4800.21 Psia**

<b>COMPOSICIÓN</b>	<b>X(I)</b>	<b>Y(I)</b>
C1	0.583634	0.583500
N2	0.013103	0.013100
CO2	0.001500	0.001500
C2	0.123501	0.123500
C3	0.078793	0.078800
C4	0.042792	0.042800
C5	0.020794	0.020800
C6	0.016093	0.016100
C7	0.018591	0.018600
C8	0.020288	0.020300
C9	0.013291	0.013300
C10	0.010392	0.010400
C11	0.006794	0.006800
C12+	0.050434	0.050500
	-----	-----
	1.000000	1.000000
<b>FACTOR Z</b>	<b>ZLIQUIDO=1.038063</b>	<b>ZVAPOR=1.038169</b>

**TABLA 5.19.- REPRODUCCIÓN DE LA PRESIÓN DE SATURACIÓN  
(OMEGAS AJUST. MLAV)**

**MUESTRA 5**  
**PRESIÓN DEL PUNTO DE ROCÍO CALCULADA :**  
**45673.00 Kpa**  
**6626.13 Psia**

<b>COMPOSICIÓN</b>	<b>X(I)</b>	<b>Y(I)</b>
C1	0.667655	0.693800
N2	0.015662	0.016400
CO2	0.027562	0.027400
H2S	0.001434	0.001400
C2	0.075321	0.075200
C3	0.038179	0.037400
IC4	0.008886	0.008600
C4	0.017142	0.016500
IC5	0.007852	0.007500
C5	0.008770	0.008300
C6	0.010752	0.010000
C7+	0.120785	0.097500
	-----	-----
	1.000000	1.000000
<b>FACTOR "Z"</b>	<b>ZLIQUIDO=1.306152</b>	<b>ZVAPOR=1.256365</b>

TABLA 5.20 DESVIACIÓN RELATIVA DE LA PRESIÓN DE SATURACIÓN CON LA EDE AJUSTADA EMPLEANDO DATOS DEL FACTOR Z.

PRESIÓN SAT. (Kpa)	MEZCLA 1	MEZCLA 2	MEZCLA 3	MEZCLA 4	MEZCLA 5
EXP.	32,980.26	20850.90	32,290.98	32,911.33	45,628.65
MET. ITER.	32,990.95	20,849.80	32,290.86	33,042.81	45,623.24
MET. MLAV	32,980.69	20,847.06	32,290.90	33,087.21	45,664.00
DESV. REL. MET. ITER.	0.032	-0.005	0.0	0.399	0.012
DESV. REL. MET. MLAV	0.0	-0.036	0.0	0.534	-0.07

TABLA 5.21.- DESVIACIÓN RELATIVA DEL FACTOR Z CON RESPECTO A LOS DATOS EXPERIMENTALES DURANTE EL AJUSTE.

	MEZCLA 1	MEZCLA 2	MEZCLA 3	MEZCLA 4	MEZCLA 5
FACTOR DE COMP. Z	DESV. REL.* MEDIA(%)				
AJUSTE MET. ITER.	0.169	0.553	0.051	0.163	0.047
AJUSTE MET. MLAV	0.156	0.578	0.028	0.0023	0.040

- DESVIACIÓN REL. = (VALOR CALCULADO-VALOR EXPERIMENTAL)/VALOR CALCULADO

**TABLA 5.22 VOLUMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS  
CON LA EDE AJUSTADA.  
(AJUSTE DE OMEGAS)**

**MEZCLA 1**

<b>PRESIÓN (Kpa)</b>	<b>VOLUMEN REL. EXPERIMENTAL</b>	<b>VOLUMEN REL. MET. ITER.</b>	<b>VOLUMEN REL. MET. MLAV</b>
20848.33	1.39500	1.36508	1.35399
22640.97	1.28700	1.28057	1.27138
24570.98	1.21500	1.20600	1.19879
26638.83	1.14390	1.14046	1.13525
27879.55	1.10660	1.10674	1.10267
28982.40	1.07940	1.07971	1.07660
30016.33	1.05500	1.05656	1.05432
30292.05	1.04870	1.05071	1.04870
30567.76	1.04300	1.04500	1.04320
30981.33	1.03700	1.03666	1.03552
32980.26	1.00000	1.00000	1.00000
33187.05	0.99580	0.99702	0.99707
38012.05	0.93400	0.93737	0.93854
41458.48	0.90470	0.90376	0.90552

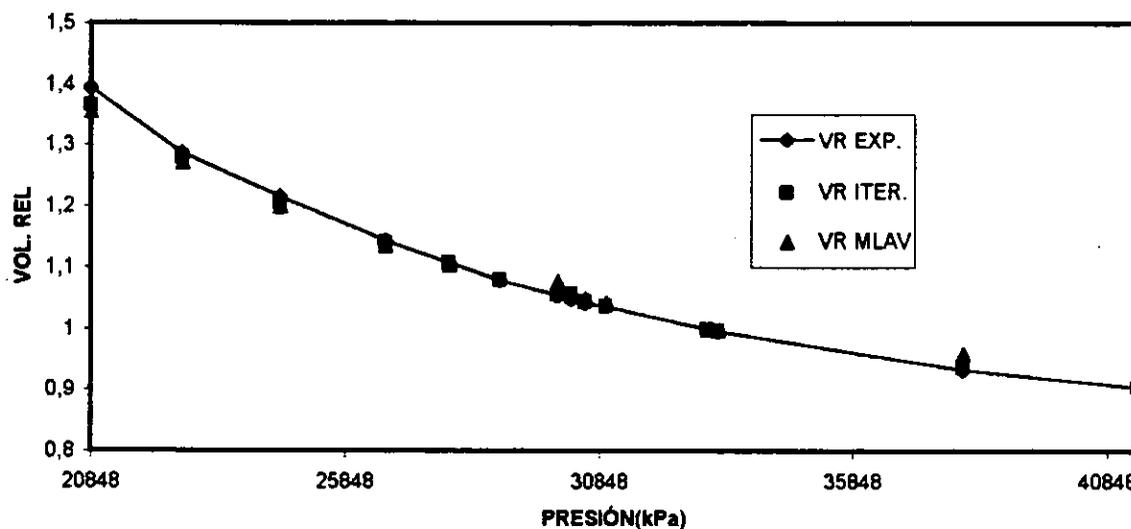
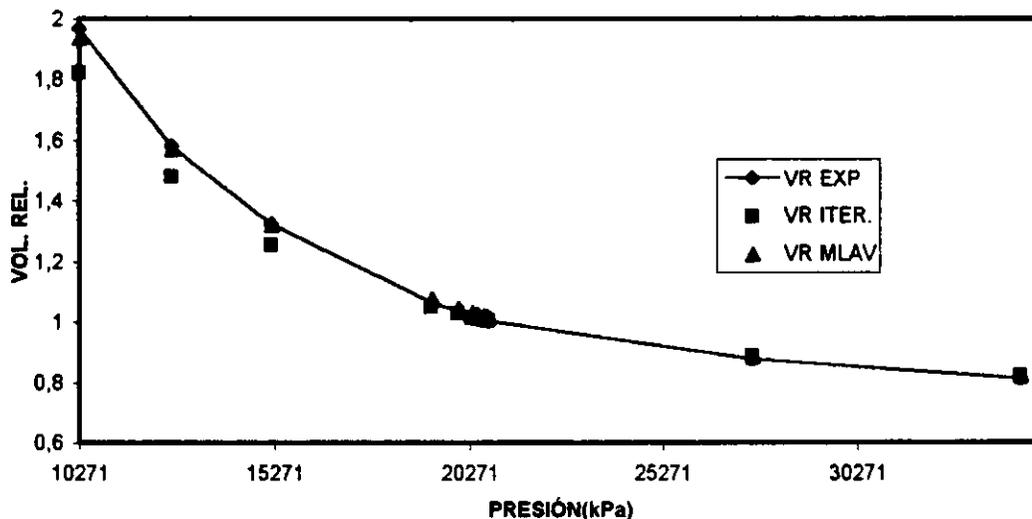


FIG. 5.2- VOLUMEN RELATIVO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN MEZCLA 1.

**TABLA 5.23 VOLUMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS  
CON LA EDE AJUSTADA.  
(AJUSTE DE OMEGAS)**

**MEZCLA 2**

<b>PRESIÓN (Kpa)</b>	<b>VOLUMEN REL. EXPERIMENTAL</b>	<b>VOLUMEN REL. MET. ITER.</b>	<b>VOLUMEN REL. MET. MLAV</b>
10270.36	1.97030	1.82409	1.93721
12648.40	1.58340	1.48101	1.57294
15198.75	1.32350	1.25628	1.32231
19300.00	1.06720	1.05056	1.07565
19989.29	1.03500	1.02668	1.04581
20333.93	1.02210	1.01588	1.03185
20471.79	1.01570	1.01167	1.02645
20644.11	1.00930	1.00655	1.01984
20713.04	1.00600	1.00455	1.01726
20781.97	1.00280	1.00259	1.01440
27571.44	0.87710	0.89063	0.88717
34464.30	0.81320	0.82421	0.81903



**FIG.5.3- VOLUMEN RELATIVO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN MEZCLA 2**

**TABLA 5.24 VOLUMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y  
CALCULADOS CON LA EDE AJUSTADA.  
(AJUSTE DE OMEGAS)**

**MEZCLA 3**

<b>PRESIÓN (Kpa)</b>	<b>VOLUMEN REL. EXPERIMENTAL</b>	<b>VOLUMEN REL. MET. ITER.</b>	<b>VOLUMEN REL MET. MLAV</b>
18849.90	1.55840	1.36006	1.35630
22627.19	1.32160	1.29003	1.29054
23916.15	1.26000	1.21683	1.21687
26997.26	1.13930	1.13493	1.13520
28775.62	1.08700	1.07960	1.07757
30636.69	1.03850	1.03721	1.03988
31132.98	1.02630	1.02590	1.03165
31753.33	1.01250	1.00817	1.01275
32139.33	1.00590	1.00228	1.00157
32290.98	1.00000	1.00000	1.00000
32649.41	0.99280	0.99297	0.99295
33386.94	0.97870	0.97904	0.97900
34634.55	0.95660	0.95702	0.95695
39838.66	0.88100	0.88182	0.88164
41940.98	0.85720	0.85732	0.85701
43629.73	0.83960	0.83951	0.83927
44904.91	0.82590	0.82704	0.82677

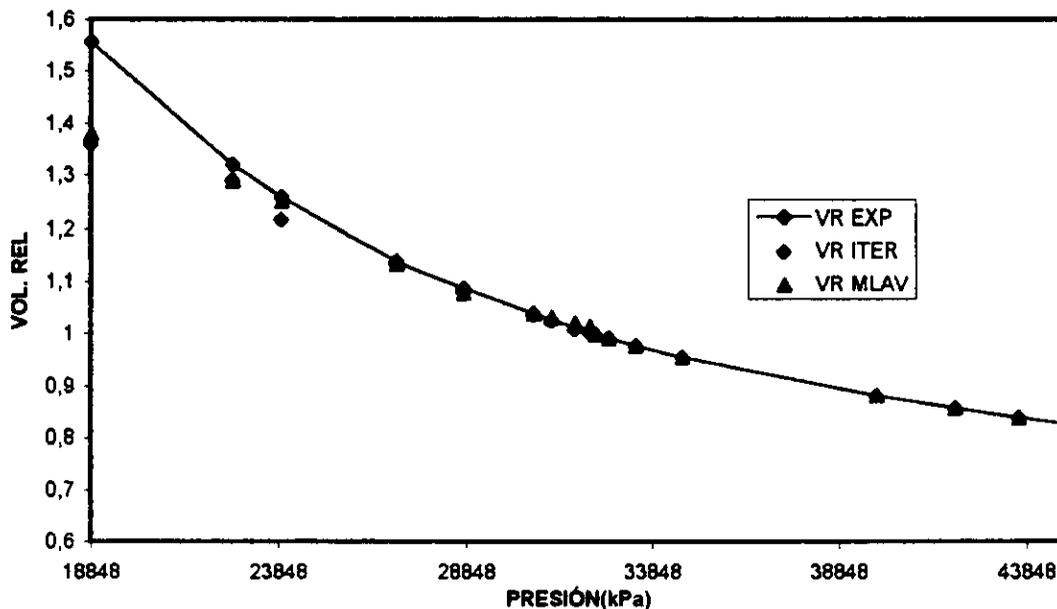


FIG. 5.4- VOLUMEN RELATIVO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN MEZCLA 3

**TABLA 5.25 VOLUMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS  
CON LA EDE AJUSTADA.  
(AJUSTE DE OMEGAS)**

**MEZCLA 4**

<b>PRESIÓN (Kpa)</b>	<b>VOLUMEN REL. EXPERIMENTAL</b>	<b>VOLUMEN REL. MET. ITER.</b>	<b>VOLUMEN REL MET. MLAV</b>
8028.11	3.26690	3.23597	3.28947
9199.90	2.82730	2.81601	2.86735
10854.19	2.38810	2.38739	2.43543
12922.04	2.02270	2.01788	2.06082
15265.62	1.73080	1.73180	1.76841
17678.12	1.51250	1.52607	1.55605
20435.12	1.33840	1.35899	1.38165
22847.76	1.22280	1.25145	1.26828
24915.62	1.15100	1.17902	1.19137
27052.40	1.09390	1.11814	1.12640
28568.83	1.06570	1.08163	1.08732
29189.19	1.05150	1.06801	1.07274
29740.62	1.04220	1.05647	1.06037
30429.91	1.03220	1.04271	1.04560
30774.55	1.02640	1.03603	1.03847
31119.19	1.02230	1.02950	1.03145
31463.83	1.01800	1.02301	1.02444
31808.48	1.01140	1.01640	1.01726
32153.12	1.00930	1.00874	0.99251
32497.76	1.00500	0.99278	0.99732
32915.33	1.00000	1.00000	1.00000
33187.05	0.99670	0.99707	0.99648
34565.62	0.98000	0.98313	0.98978

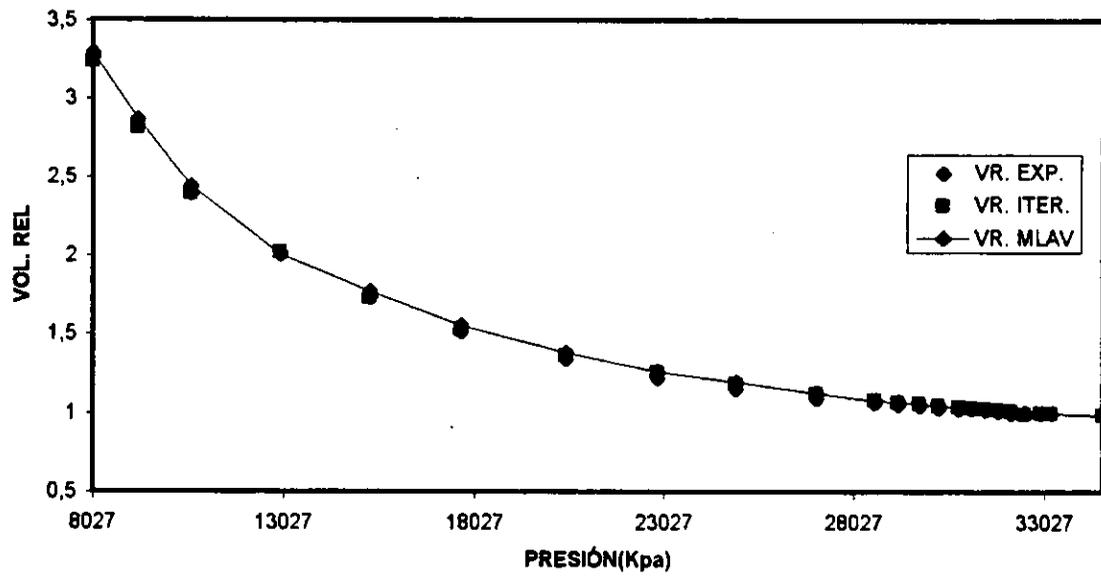
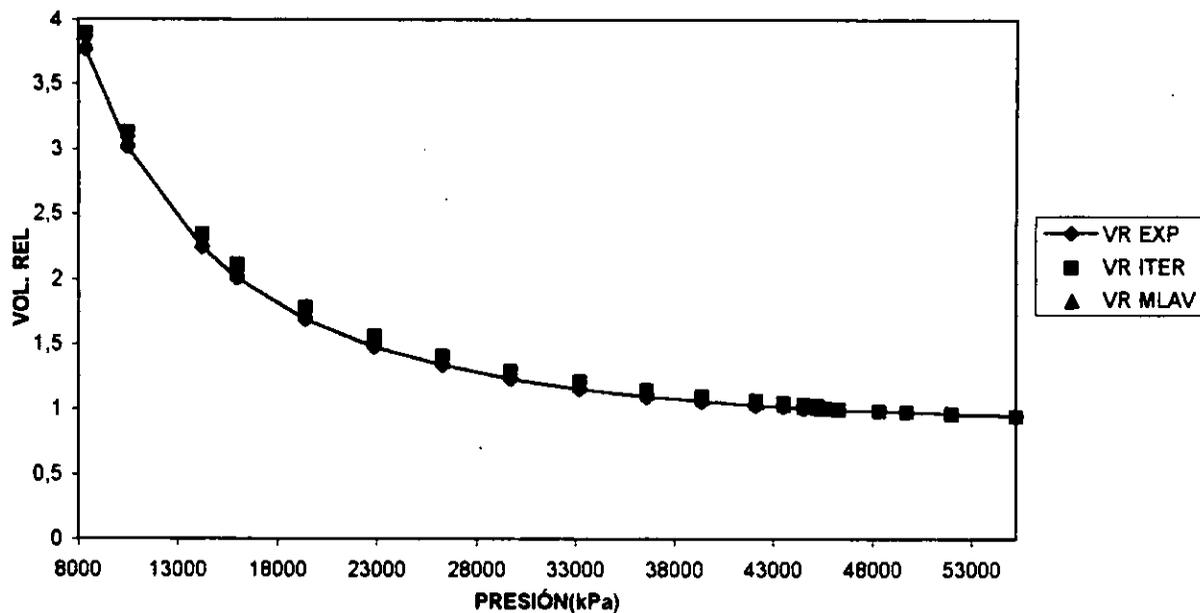


FIG. 5.5- VOLUMEN RELATIVO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN MEZCLA 4

**TABLA 5.26 VOLUMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS  
CON LA EDE AJUSTADA.  
(AJUSTE DE OMEGAS)**

**MEZCLA 5**

<b>PRESIÓN (Kpa)</b>	<b>VOLUMEN REL. EXPERIMENTAL</b>	<b>VOLUMEN REL. MET. ITER.</b>	<b>VOLUMEN REL MET. MLAV</b>
8372.75	3.76950	3.89087	3.81962
10440.61	3.01710	3.12767	3.07460
14197.22	2.23790	2.33440	2.30034
15954.90	2.00560	2.09986	2.07092
19401.33	1.68680	1.77398	1.75239
22847.76	1.47690	1.55650	1.53954
26294.19	1.33230	1.40309	1.38916
29740.61	1.22880	1.29027	1.27837
33187.04	1.15160	1.20448	1.19396
36633.47	1.09420	1.13748	1.12796
39390.62	1.05770	1.09337	1.08487
42147.76	1.02820	1.05683	1.04837
43526.33	1.01530	1.04379	1.03218
44560.26	1.00600	1.02886	1.00208
45249.55	1.00210	1.02153	1.00136
45628.65	1.00000	1.00000	1.00000
46283.47	0.99630	0.99520	0.99503
48351.33	0.98210	0.98091	0.98206
49729.90	0.97450	0.97201	0.97369
51963.19	0.96210	0.96271	0.96101
55244.19	0.94690	0.94067	0.94412



FIGS.6 VOLUMEN RELATIVO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN MEZCLA 5

TABLA 5.27 DESVIACIÓN DE VOLUMENES RELATIVOS CALCULADOS CON LA EDE AJUSTADA CON DATOS DEL FACTOR Z.

EDE DE PR	MEZCLA 1	MEZCLA 2	MEZCLA 3	MEZCLA 4	MEZCLA 5
VOLUMEN RELATIVO	DESV. REL. MEDIA(%)				
MÉTODO ITERATIV	0.592	2.049	1.230	0.910	1.732
MÉTODO MLAV	0.565	0.877	1.040	1.418	1.380

TABLA 5.28 VALORES DE PARAMETROS OMEGAS DE LA EDE DE PR AJUSTADOS CON VOLUMENES RELATIVOS :MÉTODOS ITERATIVO Y MLAV.

MEZCLA 1

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. ITERATIVO	OMEGAS AJUST. MET. MLAV
$\Omega_{aCH_4}$	0.457240	0.576975	0.599858
$\Omega_{bCH_4}$	0.077800	0.097680	0.099087
$\Omega_{aC^+}$	0.457240	0.457240	0.457240
$\Omega_{bC^+}$	0.077800	0.077801	0.077800
$\delta_{CH_4-C^+}$	0.051459	0.147679	0.158045

MEZCLA 2

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. ITERATIVO	OMEGAS AJUST. MET. MLAV
$\Omega_{aCH_4}$	0.457240	1.095592	0.8093452
$\Omega_{bCH_4}$	0.077800	0.128398	0.1166052
$\Omega_{aC^+}$	0.457240	0.457240	0.4572399
$\Omega_{bC^+}$	0.077800	0.077810	0.0777999
$\delta_{CH_4-C^+}$	0.044661	0.268467	0.16937581

MEZCLA 3

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. ITERATIVO	OMEGAS AJUST. MET. MLAV
$\Omega_{aCH_4}$	0.457240	0.469837	0.535000
$\Omega_{bCH_4}$	0.077800	0.087758	0.092695
$\Omega_{aC^+}$	0.457240	0.457240	0.457239
$\Omega_{bC^+}$	0.077800	0.077801	0.077806
$\delta_{CH_4-C^+}$	0.048527	0.173922	0.210860

MEZCLA 4

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. ITERATIVO	OMEGAS AJUST. MET. MLAV
$\Omega_{aCH_4}$	0.457240	0.457253	0.457237
$\Omega_{bCH_4}$	0.077800	0.077802	0.077799
$\Omega_{aC^+}$	0.457240	0.457240	0.457239
$\Omega_{bC^+}$	0.077800	0.077800	0.077999
$\delta_{CH_4-C^+}$	0.050857	0.137468	0.127345

MEZCLA 5

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. ITERATIVO	OMEGAS AJUST. MET. MLAV
$\Omega_{aCH_4}$	0.457240	0.817109	0.828114
$\Omega_{bCH_4}$	0.077800	0.102111	0.102439
$\Omega_{aC^+}$	0.457240	0.457237	0.457240
$\Omega_{bC^+}$	0.077800	0.077802	0.077802
$\delta_{CH_4-C^+}$	0.047925	0.161399	0.163224

TABLA 5.28..... CONTINUACIÓN

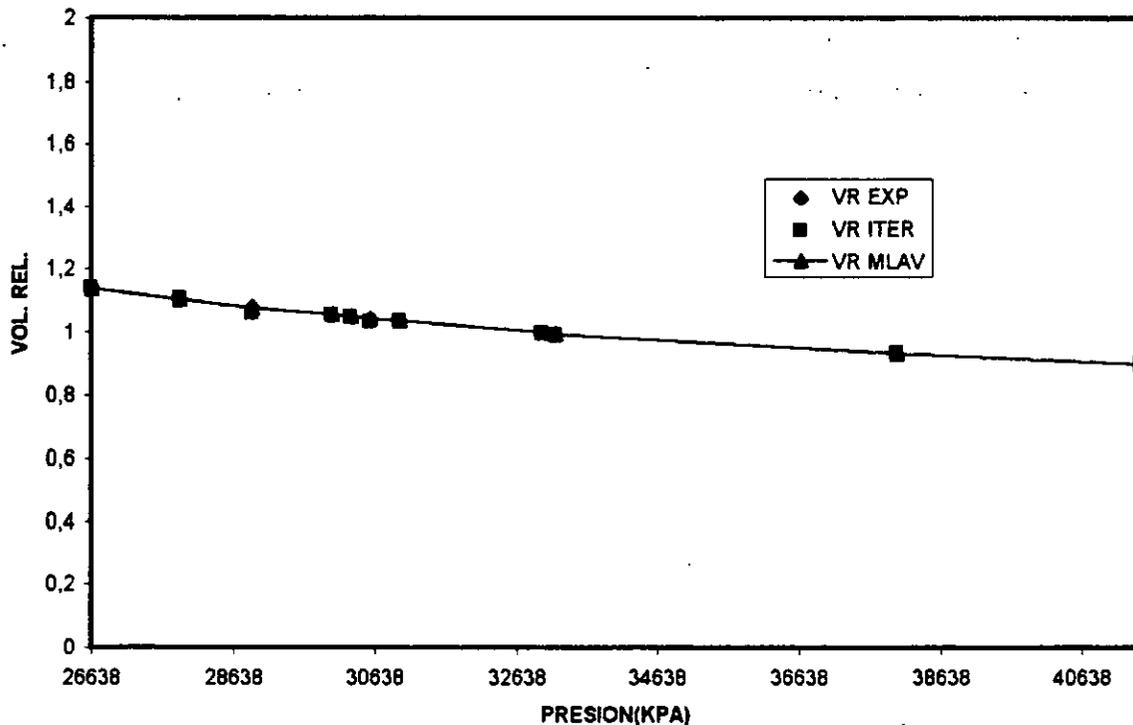
MEZCLA 6

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. ITERATIVO	OMEGAS AJUST. MET. MLAV
$\Omega_{aCH_4}$	0.457240	0.457237	0.457239
$\Omega_{bCH_4}$	0.077800	0.052486	0.077799
$\Omega_{aC^+}$	0.457240	0.478472	0.457239
$\Omega_{bC^+}$	0.077800	0.076825	0.077799
$\delta_{CH_4-C^+}$	0.047925	0.193047	0.206285

**TABLA 5.29 RESULTADOS DE VOLUMENES RELATIVOS AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN CON EL MÉTODO MLAV.**

**MEZCLA 1**

<b>PRESIÓN (kPa)</b>	<b>VOL. RELATIVO EXPERIMENTAL</b>	<b>VOL. RELATIVO MET. DIRECTO</b>	<b>VOL. RELATIVO MET. MLAV</b>
41458.48	0.90470	0.90332	0.89992
38012.05	0.93400	0.93613	0.93400
33187.05	0.99580	0.99429	0.99475
32980.26	1.00000	1.00000	1.00000
30981.33	1.03700	1.03705	1.03711
30567.76	1.04300	1.03360	1.04508
30292.05	1.04870	1.04881	1.05055
30016.33	1.05500	1.05618	1.05616
28982.40	1.07940	1.05936	1.07843
27879.55	1.10660	1.10695	1.10459
26638.83	1.14360	1.13958	1.13745

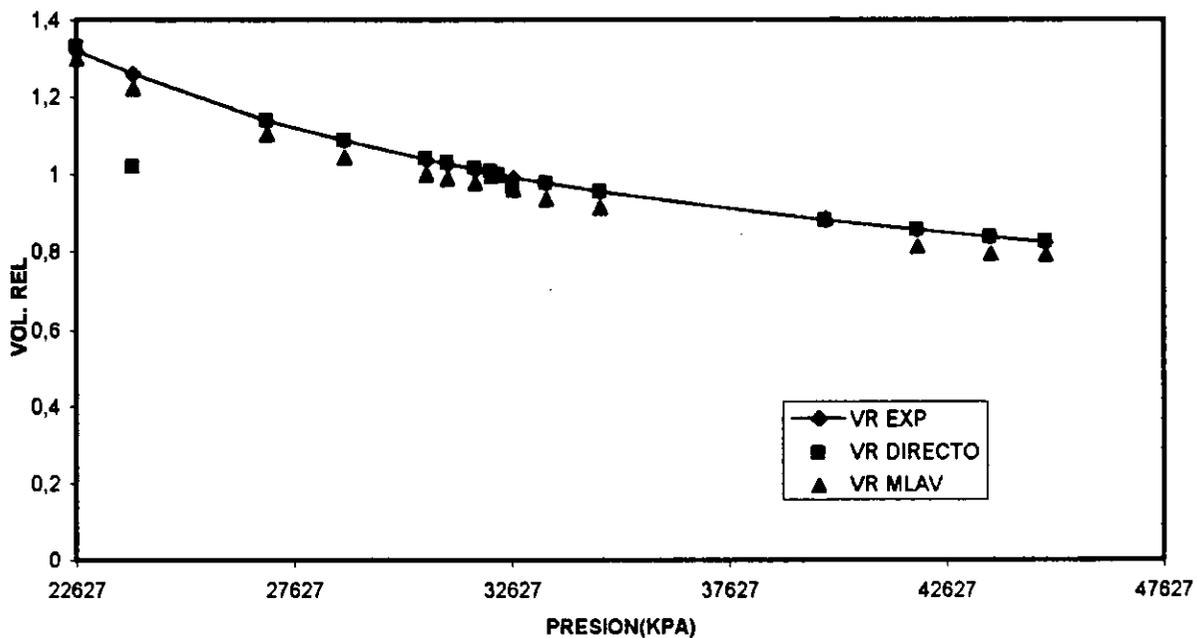


**FIG.5.7- VOLUMEN RELATIVO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN MEZCLA 1**

**TABLA 5.30 RESULTADOS DE VOLUMENES RELATIVOS AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN CON EL MÉTODO MLAV.**

**MEZCLA 3**

<b>PRESIÓN (kPa)</b>	<b>VOL. RELATIVO EXPERIMENTAL</b>	<b>VOL. RELATIVO MET. DIRECTO</b>	<b>VOL. RELATIVO MET. MLAV</b>
22627.19	1.32160	1.33170	1.29735
23916.15	1.26000	1.01812	1.22238
26997.26	1.13930	1.13990	1.10316
28775.62	1.08700	1.08821	1.04474
30636.69	1.03850	1.04190	0.99939
31132.98	1.02630	1.03008	0.98895
31753.33	1.01250	1.01550	0.97689
32139.33	1.00590	1.00879	0.99696
32290.98	1.00000	0.99999	1.00000
32649.41	0.99280	0.96632	0.95209
33386.94	0.97870	0.97870	0.93781
34634.55	0.95660	0.95664	0.91527
39838.65	0.88100	0.88133	0.88814
41940.98	0.85720	0.85679	0.81370
43629.73	0.83960	0.83897	0.79566
44904.91	0.82590	0.82648	0.79304



**FIG. 5.8- VOLUMEN RELATIVO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN MEZCLA 3**

**TABLA 5.31 RESULTADOS DE VOLUMENES RELATIVOS AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN CON EL MÉTODO MLAV.**

**MEZCLA 4**

<b>PRESIÓN (kPa)</b>	<b>VOL. RELATIVO EXPERIMENTAL</b>	<b>VOL. RELATIVO MET. DIRECTO</b>	<b>VOL. RELATIVO MET. MLAV</b>
9199.90	2.82730	2.86993	2.80487
10854.19	2.38810	2.42582	2.37607
12922.04	2.02270	2.04225	2.00639
15265.62	1.73080	1.74436	1.72026
17678.12	1.51250	1.52912	1.51464
20435.26	1.33840	1.35291	1.34789
22847.76	1.22280	1.23831	1.24079
24915.62	1.15100	1.16000	1.16879
27052.40	1.09390	1.09005	1.10483
28568.83	1.06570	1.05167	1.07229
29189.19	1.05150	1.03347	1.05883
29740.62	1.04220	1.02762	1.04744
30429.91	1.03220	1.01617	1.03820
30774.55	1.02640	1.01041	1.02726
31119.19	1.02230	1.00480	1.02080
31463.83	1.01800	0.99950	1.01438
31808.48	1.01400	1.00324	1.00778
32153.12	1.00930	0.99938	0.99995
32497.76	1.00500	0.99851	0.97650
32911.33	1.00000	0.98936	0.98922
33187.05	0.99670	0.98649	0.98635
34565.62	0.98000	0.97283	0.97269

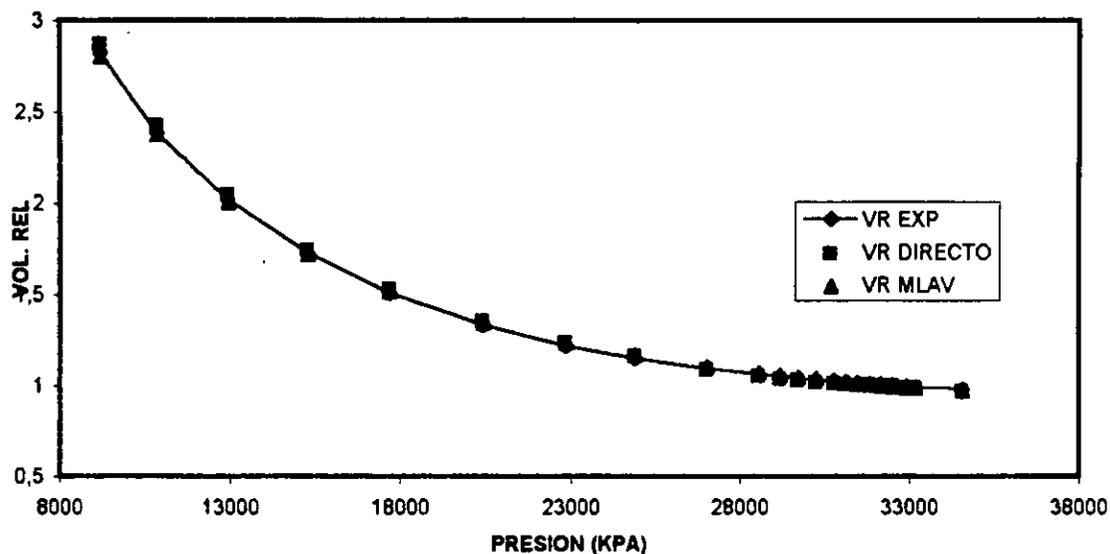


FIG.5.9-VOLUMEN RELATIVO EN FUNCION DE LA PRESION MEZCLA 4

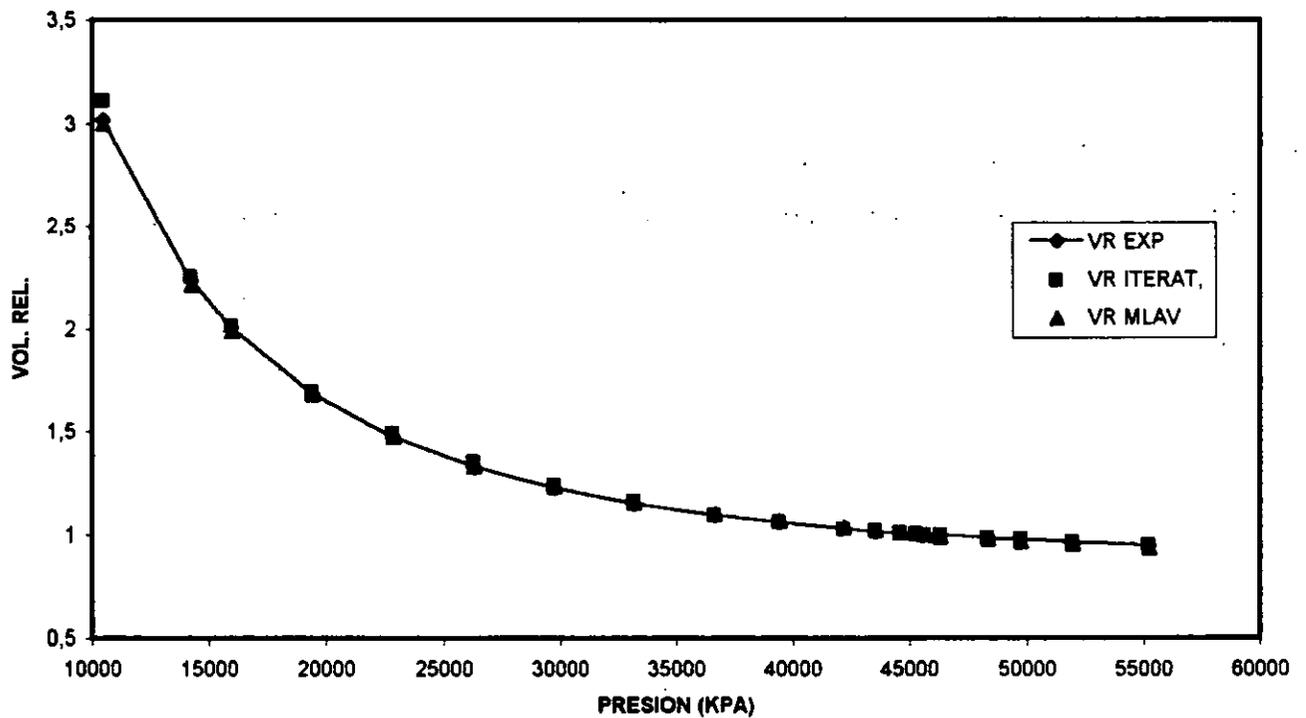
**TABLA 5.32 RESULTADOS DE VOLUMENES RELATIVOS AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN CON EL MÉTODO MLAV. MEZCLA 5**

PRESIÓN (kPa)	VOL. RELATIVO EXPERIMENTAL	VOL. RELATIVO MET. DIRECTO	VOL. RELATIVO MET. MLAV
10440.61	3.01710	3.11111	2.99669
14197.22	2.23790	2.25390	2.21385
15954.90	2.00560	2.01360	1.98904
19401.33	1.68680	1.68981	1.67863
22847.76	1.47690	1.48800	1.47427
26294.19	1.33230	1.35105	1.33287
29740.61	1.22880	1.23892	1.23129
33187.04	1.15160	1.16254	1.15598
36633.47	1.09420	1.09530	1.09858
39390.62	1.05770	1.05992	1.06189
42147.76	1.02820	1.02560	1.03131
43526.33	1.01530	1.01558	1.01788
44560.26	1.00600	1.00651	1.00845
45249.55	1.00210	1.00200	1.00249
45628.65	1.00000	1.00000	1.00000
46283.47	0.99630	0.99584	0.98934
48351.33	0.98210	0.98289	0.97564
49729.90	0.97450	0.97484	0.96711
51963.19	0.96210	0.96264	0.95420
55244.19	0.94690	0.94636	0.93702

**TABLA 5.33 RESULTADOS DE VOLUMENES RELATIVOS AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN CON EL MÉTODO MLAV.**

**MEZCLA 6**

<b>PRESIÓN (kPa)</b>	<b>VOL. RELATIVO EXPERIMENTAL</b>	<b>VOL. RELATIVO MET. ITERATIVO</b>	<b>VOL. RELATIVO MET. MLAV</b>
4581.68	2.60250	2.65193	2.66980
9020.68	1.47980	1.47903	1.51769
14273.04	1.23810	1.23790	1.28038
16230.61	1.03630	1.04025	1.01841
17657.43	1.00000	1.00545	1.01400
24226.33	0.98230	0.90885	1.03651



**FIG.5.10 VOLUMEN RELATIVO EN FUNCION DE LA PRESION MEZCLA 5**

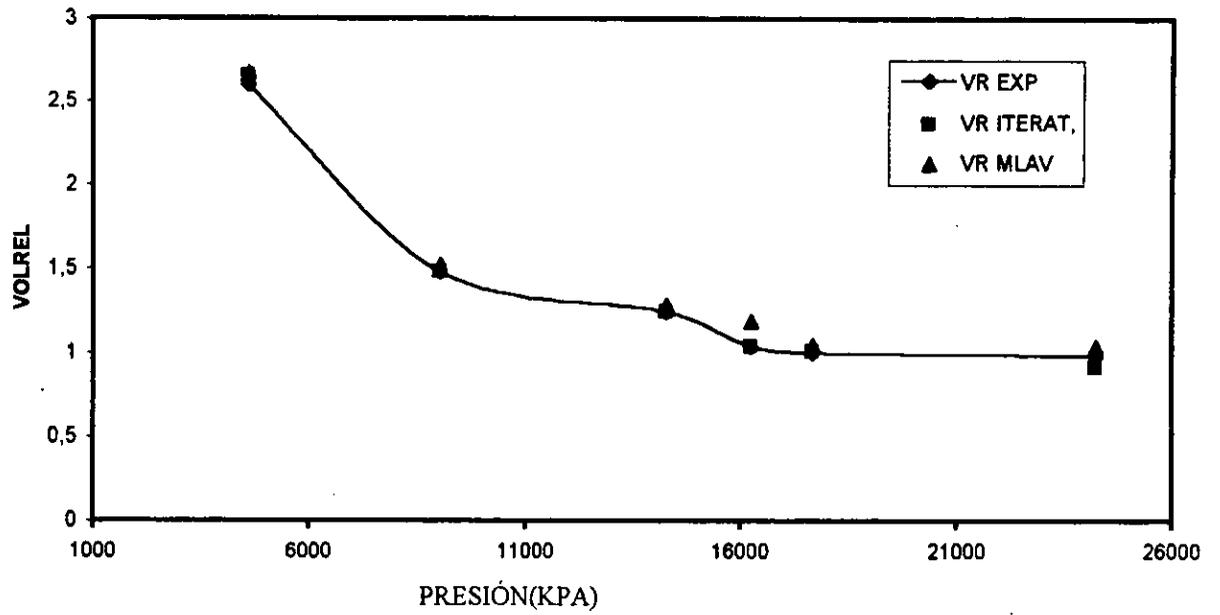


FIG.5.11- VOLUMEN RELATIVO EN FUNCIÓN DE LA PRESION MEZCLA 6

TABLA 5.34.- REPRODUCCION DE FACTORES Z CON LA EDE AJUSTADA CON VOLUMENES RELATIVOS (MLAV)

MEZCLA 1

PRESION (KPA)	FACTOR Z EXPERIMENTAL	FACTOR Z CALCULADA
2980.26	1.0170	1.01777
33187.05	1.0190	1.02120
34565.62	1.0400	1.04451
38012.12	1.0940	1.10198
41458.48	1.1570	1.16002

MEZCLA 2

PRESION (KPA)	FACTOR Z EXPERIMENTAL	FACTOR Z CALCULADA
20850.90	0.7810	0.78318
27571.44	0.9058	0.91486
34464.30	1.0497	1.04315
41357.15	1.1956	1.19120
48250.01	1.3407	1.32816
55142.87	1.4851	1.46380
63793.41	1.6695	1.66225

MEZCLA 3

PRESION (KPA)	FACTOR Z EXPERIMENTAL	FACTOR Z CALCULADA
32649.41	0.9999	1.00539
33386.94	1.0070	1.01367
34634.55	1.0210	1.02678
36288.84	1.0400	1.04710
37639.84	1.0560	1.06303
39838.66	1.0820	1.08938
41940.98	1.1080	1.11498
43629.73	1.1290	1.13576
44904.91	1.1460	1.15157

MEZCLA 4

PRESION (KPA)	FACTOR Z EXPERIMENTAL	FACTOR Z CALCULADA
32911.33	1.0320	1.02340
33187.05	1.0370	1.02965
34565.62	1.0620	1.05645
35875.26	1.0860	1.08285

MEZCLA 5

<b>PRESION (KPA)</b>	<b>FACTOR Z EXPERIMENTAL</b>	<b>FACTOR Z CALCULADA</b>
45628.65	1.2540	1.25314
46283.47	1.2670	1.26000
48351.33	1.3050	1.30652
49729.90	1.3320	1.33347
51963.19	1.3740	1.37701
55244.19	1.4380	1.44072

<b>DESVIACIONES RELATIVAS MEDIAS (%)</b>
MEZCLA 1 : 0.3
MEZCLA 2 : 0.725
MEZCLA 3 : 0.4790
MEZCLA 4 : 0.59
MEZCLA 5 : 0.21

**TABLA 5.35.- REPRODUCCIÓN DE VOLÚMENES RELATIVOS CON LA EDE AJUSTADA CON LOS PROPIOS VOLÚMENES RELATIVOS. MEZCLA 6(ACEITE VOLÁTIL)**

<b>PRESION (Kpa)</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	<b>CALCULADOS (MLAV)</b>
3361.64690	3.553200	3.492320
4581.68280	2.602500	2.615511
9020.68340	1.479800	1.527458
11688.21950	1.238100	1.303244
14286.82700	1.103300	1.177250
16230.6130	1.036300	1.114485
17657.43460	1.000000	1.000000
24226.3300	0.982300	0.978718

**TABLA 5.36.- REPRODUCCION DE LA PRESION DE SATURACION CON LA EDE AJUSTADA EMPLEANDO DATOS DE VOLUMENES RELATIVOS CON EL MÉTODO MLAV**

<b>PRESIÓN (kPa)</b>	<b>MEZCLA 1</b>	<b>MEZCLA 2</b>	<b>MEZCLA 3</b>	<b>MEZCLA 4</b>	<b>MEZCLA 5</b>	<b>MEZCLA 6</b>
<b>EXPERIM</b>	32980.26	20850.90	32290.98	32911.33	45628.65	17657.43
<b>MET.IT</b>	32976.77	20855.00	32289.85	33032.95	45597.18	17657.73
<b>MLAV</b>	32976.48	20854.52	32290.24	33033.59	45596.43	17653.23
<b>% ERROR MLAV</b>	0.0114	-0.0173	0.0022	-0.370	0.070	0.023
<b>% ERROR ITER.</b>	0.0114	-0.0196	0.0029	-0.371	0.070	-0.0169

**TABLA 5.37 PARÁMETROS OMEGAS AJUSTADOS CON FACTORES "Z" CON EL MÉTODO LAV(Mínimo Valor Absoluto)**

**MUESTRA 1**

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. MLAV	OMEGAS AJUST. MET. LAV
$\Omega_{aCH_4}$	0.457240	0.560146	0.57153310
$\Omega_{bCH_4}$	0.077800	0.095241	0.09774262
$\Omega_{aC^+}$	0.457240	0.493706	0.45723999
$\Omega_{bC^+}$	0.077800	0.084284	0.0778000
$\delta_{CH_4-C^+}$	0.051495	0.167937	0.14309480

**MUESTRA 2**

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. MLAV	OMEGAS AJUST. MET. LAV
$\Omega_{aCH_4}$	0.457240	0.561411	1.591340
$\Omega_{bCH_4}$	0.077800	0.092810	0.077800
$\Omega_{aC^+}$	0.457240	0.624302	0.4572399
$\Omega_{bC^+}$	0.077800	0.099769	0.1162300
$\delta_{CH_4-C^+}$	0.051495	0.077016	0.5905171

**MUESTRA 3**

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. MLAV	OMEGAS AJUST. MET. LAV
$\Omega_{aCH_4}$	0.457240	0.534452	0.53451215
$\Omega_{bCH_4}$	0.077800	0.092271	0.09230545
$\Omega_{aC^+}$	0.457240	0.460581	0.45723999
$\Omega_{bC^+}$	0.077800	0.078506	0.077800
$\delta_{CH_4-C^+}$	0.048527	0.214765	0.21185947

**MUESTRA 4**

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. MLAV	OMEGAS AJUST. MET. LAV
$\Omega_{aCH_4}$	0.457240	0.316474	0.4572399
$\Omega_{bCH_4}$	0.077800	0.068814	0.077800
$\Omega_{aC^+}$	0.457240	0.310737	0.23146530
$\Omega_{bC^+}$	0.077800	0.067817	0.05972936
$\delta_{CH_4-C^+}$	0.050857	0.255463	0.49203655

MUESTRA 5

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. MLAV	OMEGAS AJUST. MET. LAV
$\Omega_{aCH4}$	0.457240	0.523609	0.45723999
$\Omega_{bCH4}$	0.077800	0.085596	0.07800000
$\Omega_{aC+}$	0.457240	0.540631	0.59647598
$\Omega_{bC+}$	0.077800	0.087198	0.09366551
$\delta_{CH4-C+}$	0.047925	0.099268	0.09698752

**TABLA 5.38 FACTORES Z EXPERIMENTALES Y AJUSTADOS EN EL PROCESO DE REGRESIÓN CON MÉTODO LAV**

**MEZCLA 1**

PRESIÓN (Kpa)	Z EXPERIMEN.	Z AJUSTADA (MET. ITERAT)	Z AJUSTADA (MET. MLAV)	Z AJUSTADA (MET. LAV)
41,458.48	1.1570	1.1544	1.1569	1.1570
38,012.05	1.0940	1.0975	1.0991	1.0992
34,565.62	1.0400	1.0411	1.0418	1.0418
33,187.05	1.0190	1.0187	1.0190	1.0190
32,980.26	1.0170	1.0153	1.0156	1.0156

**MEZCLA 2**

PRESIÓN (Kpa)	Z EXPERIMEN.	Z AJUSTADA (MET. ITERAT)	Z AJUSTADA (MET. MLAV)	Z AJUSTADA (MET. LAV)
63793.41	1.6695	1.6554	1.6513	1.6616
55142.87	1.4851	1.4817	1.4793	1.4852
48250.01	1.3407	1.3416	1.3407	1.3429
41357.15	1.1956	1.2001	1.2006	1.1989
34464.30	1.0497	1.0570	1.0592	1.0531
27571.44	0.9058	0.9130	0.9172	0.9059
20850.90	0.7810	0.7741	0.7810	0.7629

**MEZCLA 3**

PRESIÓN (Kpa)	Z EXPERIMEN.	Z AJUSTADA (MET. ITERAT)	Z AJUSTADA (MET. MLAV)	Z AJUSTADA (MET. LAV)
44,904.91	1.1460	1.1450	1.1446	1.1446
43,629.73	1.1290	1.1291	1.1288	1.1288
41,490.98	1.1080	1.1083	1.1080	1.1080
39,838.66	1.0820	1.0827	1.0823	1.0824
37,639.84	1.0560	1.0563	1.0561	1.0561
36,288.84	1.0400	1.0403	1.0402	1.0402
34,634.55	1.0210	1.0211	1.0210	1.0210
33,386.94	1.0070	1.0068	1.0068	1.0068
32,649.41	0.9990	0.9985	0.9986	0.9987

**MEZCLA 4**

PRESIÓN (Kpa)	Z EXPERIMEN.	Z AJUSTADA (MET. ITERAT)	Z AJUSTADA (MET. MLAV)	Z AJUSTADA (MET. LAV)
1.0860	1.0860	1.0888	1.0860	1.0860
1.0620	1.0620	1.0620	1.0621	1.0620
1.0370	1.0370	1.0353	1.0370	1.0370
1.0320	1.0320	1.0342	1.0320	1.0320

**MEZCLA 5**

<b>PRESIÓN (Kpa)</b>	<b>Z EXPERIMEN.</b>	<b>Z AJUSTADA (MET. ITERAT)</b>	<b>Z AJUSTADA (MET. MLAV)</b>	<b>Z AJUSTADA (MET. LAV)</b>
55,244.19	1.4380	1.4371	1.4373	1.4363
51,693.19	1.3740	1.3747	1.3743	1.3743
49,729.90	1.3320	1.3322	1.3320	1.3320
48,351.33	1.3050	1.3058	1.3058	1.3058
46,283.47	1.2670	1.2662	1.2665	1.2665
45,628.65	1.2540	1.2537	1.2520	1.2540

TABLA 5.39 DESVIACIÓN RELATIVA DE LA PRESIÓN DE SATURACIÓN CON LA EDE AJUSTADA EMPLEANDO DATOS DEL FACTOR Z CON EL MÉTODO LAV.

<b>PRESIÓN SAT. (Kpa)</b>	<b>MEZCLA 1</b>	<b>MEZCLA 2</b>	<b>MEZCLA 3</b>	<b>MEZCLA 4</b>	<b>MEZCLA 5</b>
<b>EXP.</b>	32,980.26	20850.90	32,290.98	32,911.33	45,628.65
<b>MET. ITER.</b>	32,990.95	20,849.80	32,290.86	33,042.81	45,623.24
<b>MET. MLAV</b>	32,980.69	20,843.31	32,290.90	33,087.21	45,623.00
<b>MET. LAV</b>	32,998.04	20,813.81	32,290.87	32,845.06	45462.57
<b>DESV. REL. MET. ITER.</b>	0.032	-0.005	0.0	0.399	0.012
<b>DESV. REL. MET. MLAV</b>	0.0	-0.036	0.0	0.534	-0.012
<b>DES. REL. MET. LAV</b>	0.053	0.177	0.0	0.200	0.364

TABLA 5.40 DESVIACIÓN RELATIVA DEL FACTOR Z CON RESPECTO A LOS DATOS EXPERIMENTALES DURANTE EL AJUSTE.

	<b>MEZCLA 1</b>	<b>MEZCLA 2</b>	<b>MEZCLA 3</b>	<b>MEZCLA 4</b>	<b>MEZCLA 5</b>
<b>FACTOR DE COMP. Z</b>	<b>DESV. REL.* MEDIA(%)</b>				
<b>AJUSTE MET. ITER.</b>	0.169	0.553	0.051	0.163	0.047
<b>AJUSTE MET. MLAV</b>	0.156	0.578	0.028	0.0023	0.040
<b>AJUSTE LAV</b>	0.155	0.510	0.028	0.0	0.042

- DESVIACIÓN REL. =( VALOR CALCULADO-VALOR EXPERIMENTAL)/VALOR CALCULADO

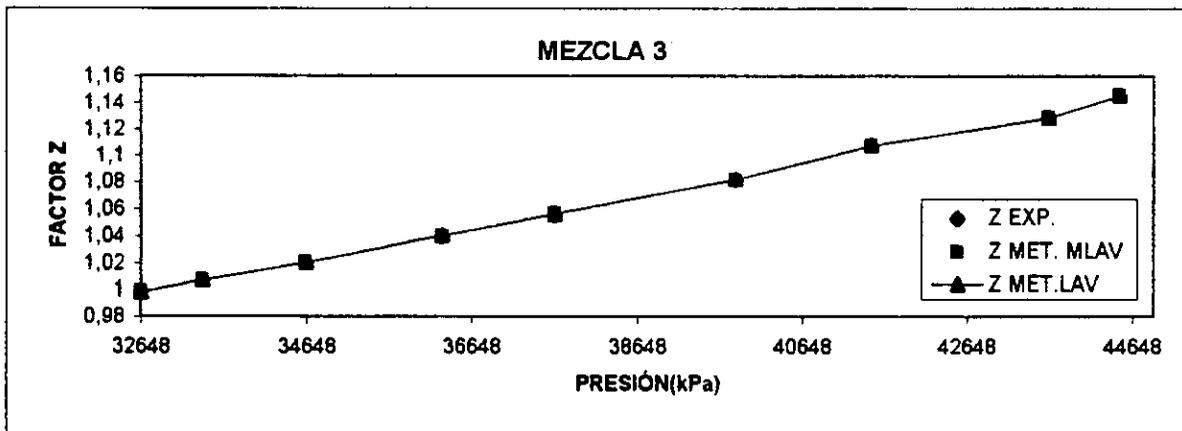
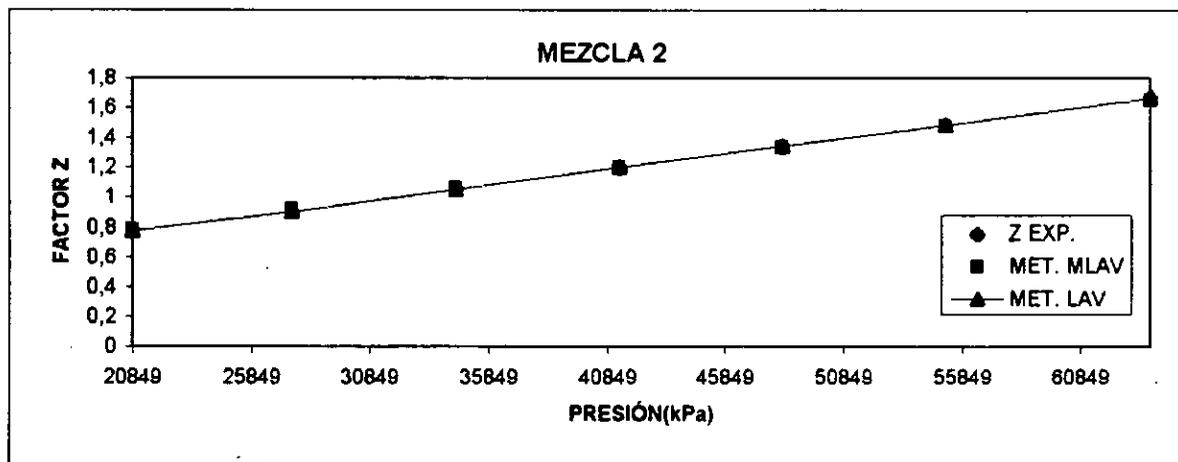
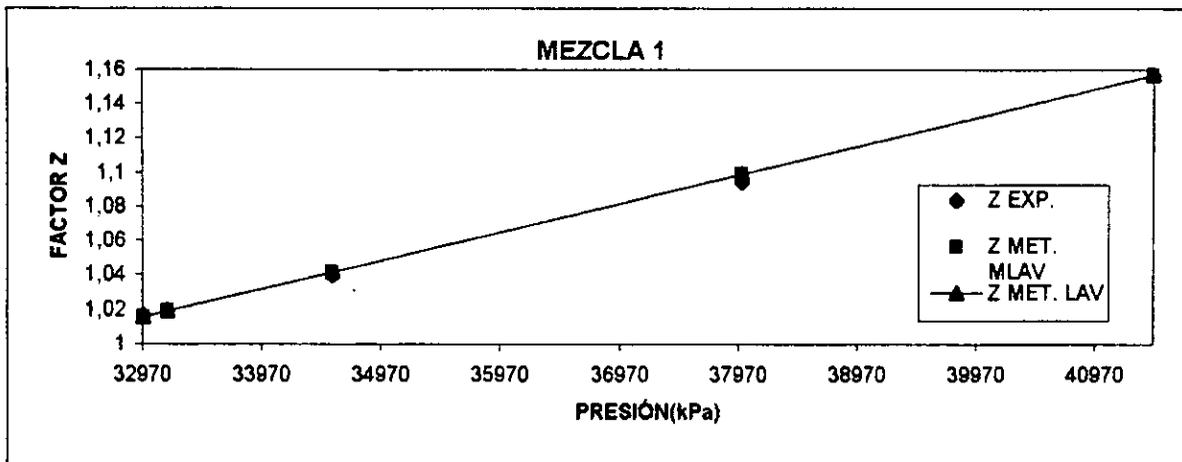


FIG. 5.12 VALORES DE Z EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN(AJUSTE DE OMEGAS LAV)

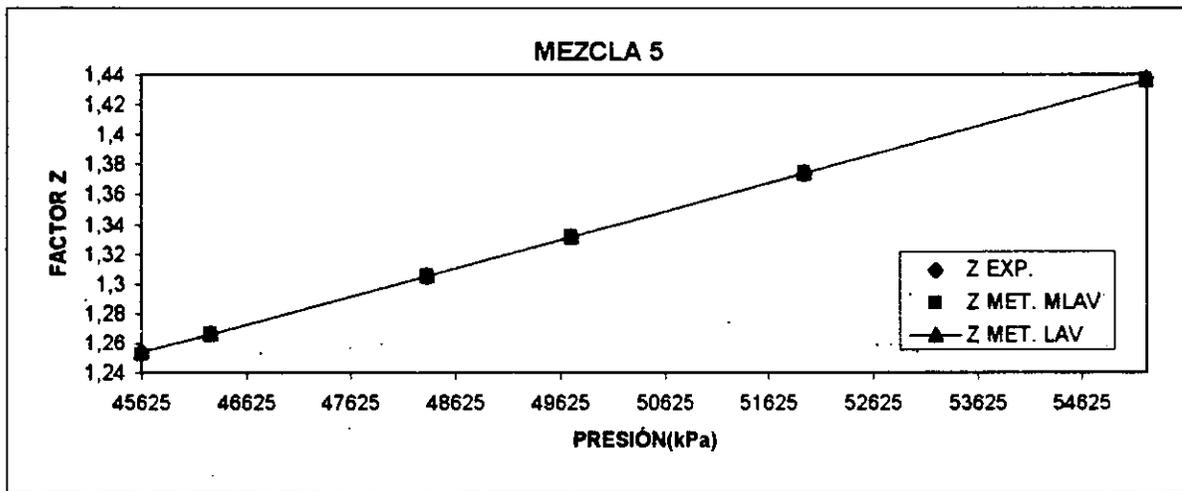
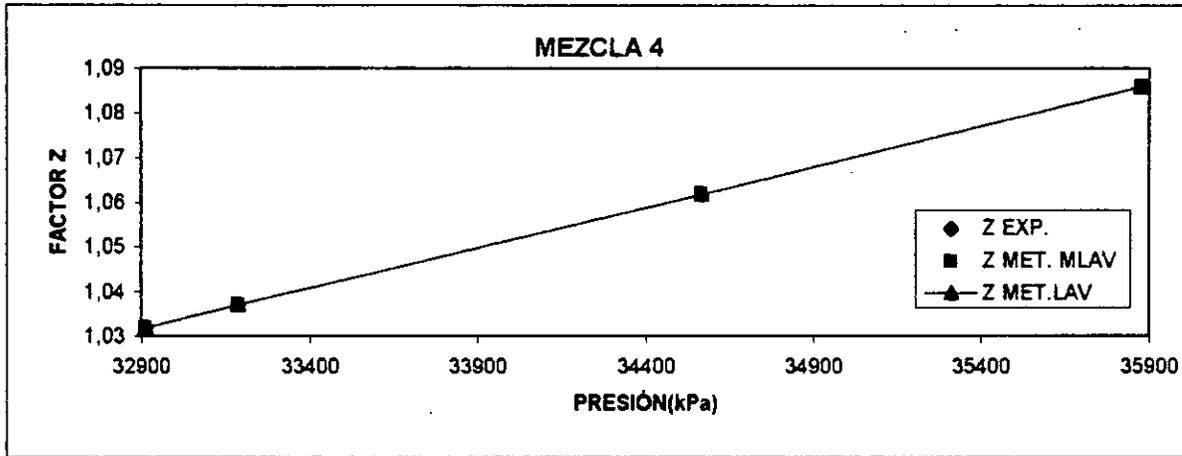


FIG. 5.12 CONTINUACIÓN

**TABLA 5.41 PARÁMETROS OMEGAS AJUSTADOS CON VOLUMENES RELATIVOS EMPLEANDO LA TÉCNICA LAV.**

**MUESTRA 1**

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. MLAV	OMEGAS AJUST. MET. LAV
$\Omega_{aCH_4}$	0.457240	0.599858	0.36255447
$\Omega_{bCH_4}$	0.077800	0.099087	0.07610526
$\Omega_{aC^+}$	0.457240	0.457240	0.4572399
$\Omega_{bC^+}$	0.077800	0.077800	0.0908565
$\delta_{CH_4-C^+}$	0.051495	0.158045	0.2043805

**MUESTRA 2**

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. MLAV	OMEGAS AJUST. MET. LAV
$\Omega_{aCH_4}$	0.457240	0.8093452	0.4446443
$\Omega_{bCH_4}$	0.077800	0.1166052	0.0833682
$\Omega_{aC^+}$	0.457240	0.4572399	0.4272399
$\Omega_{bC^+}$	0.077800	0.0777999	0.0823118
$\delta_{CH_4-C^+}$	0.044661	0.16937581	0.0789671

**MUESTRA 3**

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. MLAV	OMEGAS AJUST. MET. LAV
$\Omega_{aCH_4}$	0.457240	0.53500	0.518011
$\Omega_{bCH_4}$	0.077800	0.092695	0.090468
$\Omega_{aC^+}$	0.457240	0.457239	0.457239
$\Omega_{bC^+}$	0.077800	0.077806	0.092656
$\delta_{CH_4-C^+}$	0.048527	0.210860	0.205669

**MUESTRA 4**

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. MLAV	OMEGAS AJUST. MET. LAV
$\Omega_{aCH_4}$	0.457240	0.427237	0.4572039
$\Omega_{bCH_4}$	0.077800	0.077799	0.077763
$\Omega_{aC^+}$	0.457240	0.457239	0.457239
$\Omega_{bC^+}$	0.077800	0.077799	0.077763
$\delta_{CH_4-C^+}$	0.050857	0.127345	0.137401

MUESTRA 5

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. MLAV	OMEGAS AJUST. MET. LAV
$\Omega_{aCH_4}$	0.457240	0.828114	0.568080
$\Omega_{bCH_4}$	0.077800	0.102439	0.097177
$\Omega_{aC^+}$	0.457240	0.457240	0.457239
$\Omega_{bC^+}$	0.077800	0.077802	0.078249
$\delta_{CH_4-C^+}$	0.047925	0.163224	0.096123

MUESTRA 6(ACEITE VOLÁTIL)

PARAMETROS (EDE DE PR)	VALORES ORIGINALES	OMEGAS AJUST. MET. MLAV	OMEGAS AJUST. MET. LAV
$\Omega_{aCH_4}$	0.457240	0.4572399	0.45723990
$\Omega_{bCH_4}$	0.077800	0.077799	0.06910546
$\Omega_{aC^+}$	0.457240	0.457239	0.45723995
$\Omega_{bC^+}$	0.077800	0.077799	0.0777839
$\delta_{CH_4-C^+}$	0.047925	0.206285	0.0686384

TABLA 5.42 REPRODUCCION DE FACTORES Z CON LA EDE AJUSTADA CON VOLUMENES RELATIVOS (LAV)

MEZCLA 1

PRESION (KPA)	FACTOR Z EXPERIMENTAL	FACTOR Z CALCULADA
32980.26	1.0170	1.01974
33187.05	1.0190	1.02274
34565.62	1.0400	1.04228
38012.12	1.0940	1.09400
41458.48	1.1570	1.14568

MEZCLA 2

PRESION (KPA)	FACTOR Z EXPERIMENTAL	FACTOR Z CALCULADA
20850.90	0.7810	0.7810
27571.44	0.9058	0.9143
34464.30	1.0497	1.0532
41357.15	1.1956	1.1931
48250.01	1.3407	1.3311
55142.87	1.4851	1.4677
63793.41	1.6695	1.6373

MEZCLA 3

PRESION (KPA)	FACTOR Z EXPERIMENTAL	FACTOR Z CALCULADA
32649.41	0.9999	1.0051
33386.94	1.0070	1.0132
34634.55	1.0210	1.0271
36288.84	1.0400	1.0460
37639.84	1.0560	1.0617
39838.66	1.0820	1.0876
41940.98	1.1080	1.1127
43629.73	1.1290	1.1332
44904.91	1.1460	1.1487

MEZCLA 4

PRESION (KPA)	FACTOR Z EXPERIMENTAL	FACTOR Z CALCULADA
32911.33	1.0320	1.0230
33187.05	1.0370	1.0300
34565.62	1.0620	1.0564
35875.26	1.0860	1.0828

**MEZCLA 5**

<b>PRESION (KPA)</b>	<b>FACTOR Z EXPERIMENTAL</b>	<b>FACTOR Z CALCULADA</b>
45628.65	1.2540	1.2531
46283.47	1.2670	1.2660
48351.33	1.3050	1.3065
49729.90	1.3320	1.3334
51963.19	1.3740	1.3770
55244.19	1.4380	1.4407

<b>DESVIACIONES RELATIVAS MEDIAS (%)</b>
MEZCLA 1 : 0.375
MEZCLA 2: 0.756
MEZCLA 3 : 0.488
MEZCLA 4 : 0.592
MEZCLA 5 : 0.124

TABLA 5.43 ECUACIÓN DE ESTADO AJUSTADA CON DATOS DE VOLUMENES RELATIVOS PARA EL MÉTODO LAV

PRESION (kPa)	MEZCLA 1	MEZCLA 2	MEZCLA 3	MEZCLA 4	MEZCLA 5	MEZCLA 6
EXPERIM.	32980.26	20850.90	32290.98	32911.33	45628.65	17657.43
ITERATIVO	32976.77	20848.88	32289.85	33042.95	45597.18	17657.73
MLAV	32976.77	20838.66	32290.24	33033.59	45596.43	17653.23
LAV	33163.78	20638.22	31953.68	33053.92	45906.15	17915.58
DESV(%)						
ITERATIVO	-0.910	0.10	0.03	0.40	0.070	0.001
MLAV	0.010	0.10	0.003	-0.36	0.070	0.020
LAV	-0.556	0.99	0.900	-0.43	-0.600	1.046

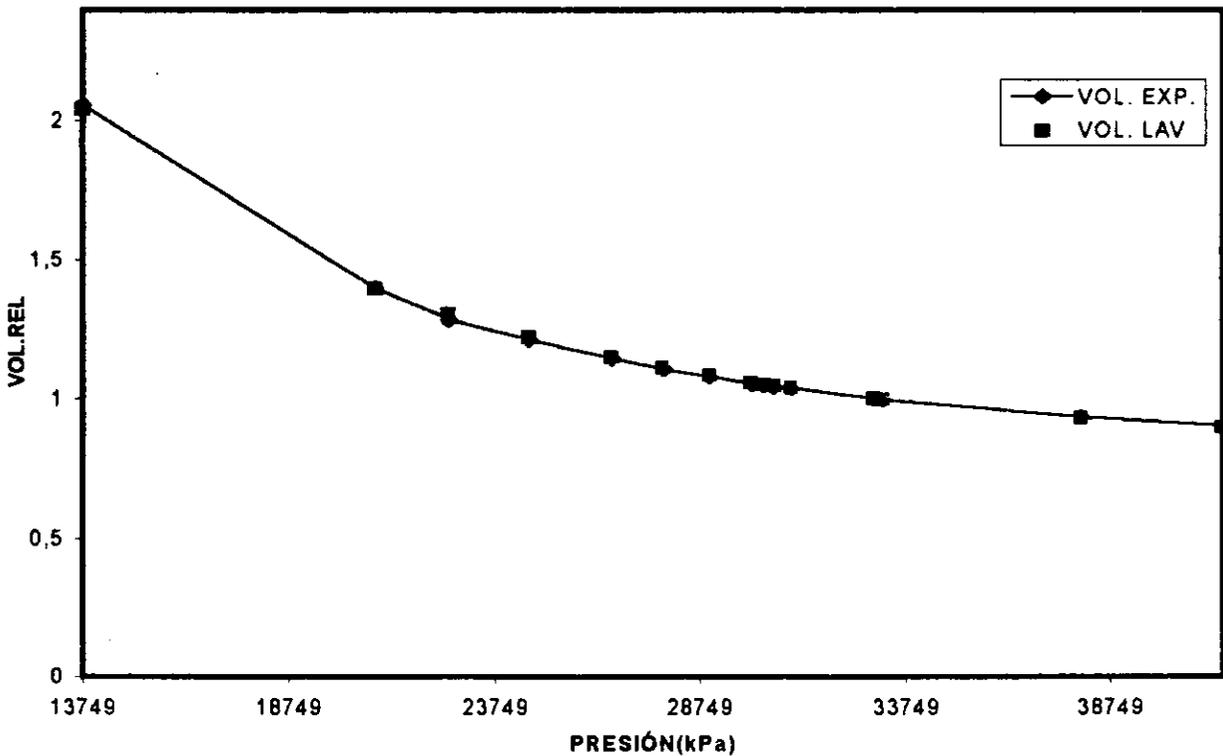
TABLA 5.44 TIEMPOS DE COMPUTO PARA EL AJUSTE DE LA EDE EMPLEANDO VOLUMENES RELATIVOS.

	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3	MUESTRA 4	MUESTRA 5	MUESTRA 6
TIEMPO (MINUTOS)						
MET. IT	720	540	480	460	420	7.5
MLAV	540	480	330	320	300	5
MET. LAV	240	300	270	200	240	9

**TABLA 5.45 TABLA COMPARATIVA DE VOLUMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN (AJUSTE DE OMEGAS LAV).**

**MUESTRA 1**

PRESIÓN (kPa)	VOL. RELATIVO EXPERIMENTAL	VOL. RELATIVO METODO LAV
13749.19	2.05640	2.03769
20848.83	1.39500	1.39311
22640.97	1.28700	1.30146
24570.98	1.21500	1.22017
26638.83	1.14390	1.14846
27879.55	1.10660	1.11161
28982.40	1.07940	1.08211
30016.33	1.05500	1.05547
30292.05	1.04870	1.04972
30567.76	1.04300	1.04535
30981.33	1.03700	1.03728
32980.26	1.00000	1.00000
33187.05	0.99580	0.99577
38012.05	0.93400	0.93022
41458.48/	0.90470	0.89950

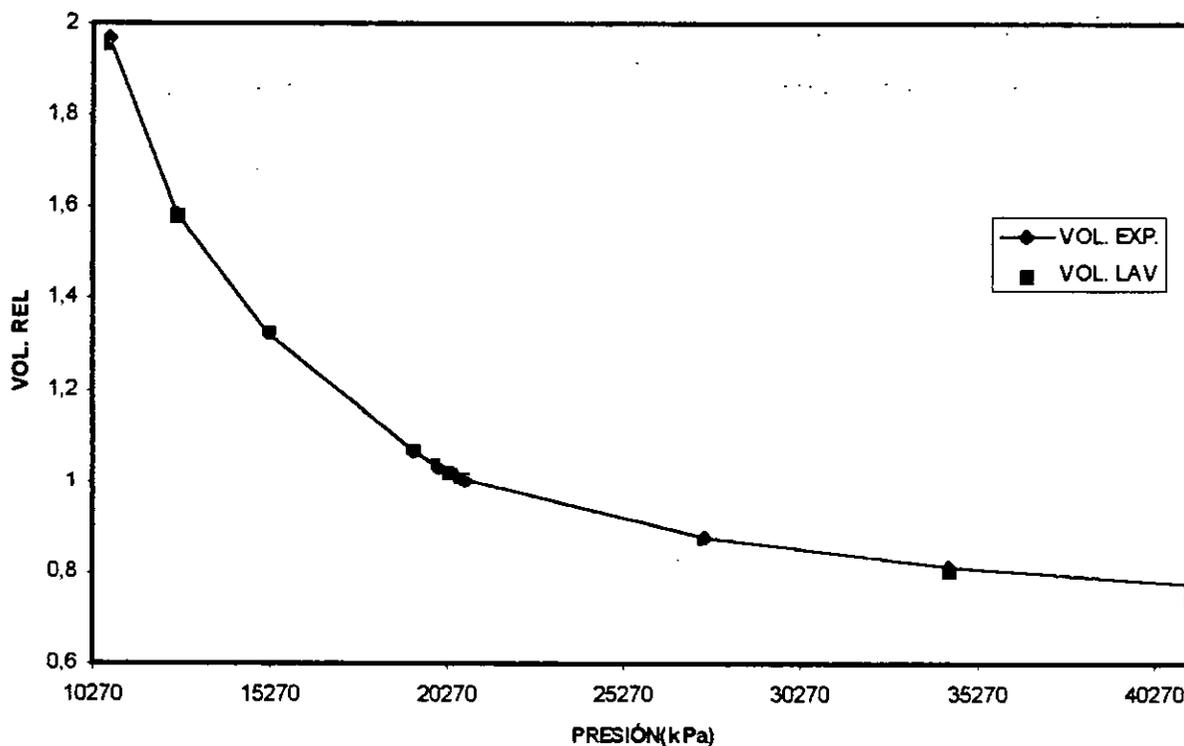


**FIG. 5.13 VOLUMEN RELATIVO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN MEZCLA 1**

**TABLA 5.46 TABLA COMPARATIVA DE VOLUMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN (AJUSTE DE OMEGAS LAV).**

**MUESTRA 2**

PRESIÓN (kPa)	VOL. RELATIVO EXPERIMENTAL	VOL. RELATIVO METODO LAV
10270.36	1.97030	1.95505
12648.401	1.58340	1.58156
15198.75	1.32350	1.32343
19300.00	1.06720	1.06771
19989.29	1.03500	1.03467
20333.93	1.02210	1.02198
20471.79	1.01570	1.01588
20644.11	1.00930	1.00165
20713.04	1.00600	1.00364
20781.97	1.00280	1.00613
27571.44	0.87710	0.86904
15198.75	0.81320	0.79350
19300.00	0.77180	0.74375



**FIG. 5.14 VOLUMEN RELATIVO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN MEZCLA 2**

**TABLA 5.47 TABLA COMPARATIVA DE VOLUMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN (AJUSTE DE OMEGAS LAV).**

**MUESTRA 3**

<b>PRESIÓN (kPa)</b>	<b>VOL. RELATIVO EXPERIMENTAL</b>	<b>VOL. RELATIVO METODO LAV</b>
22627.19	1.32160	1.29603
23916.15	1.13930	1.13931
28775.62	1.08700	1.08616
30636.69	1.03850	1.04379
31132.98	1.02630	1.03468
31753.33	1.01250	1.02390
32139.33	1.00590	1.01746
32290.98	1.00000	0.99995
32649.41	0.99280	0.99238
33386.94	0.97870	0.97836
34634.55	0.95660	0.95621
36288.83	0.93000	0.92950
37639.83	0.91010	0.90965
39838.65	0.88100	0.88056
41940.97	0.85720	0.85592
43629.73	0.83960	0.83802
44904.90	0.82590	0.82548

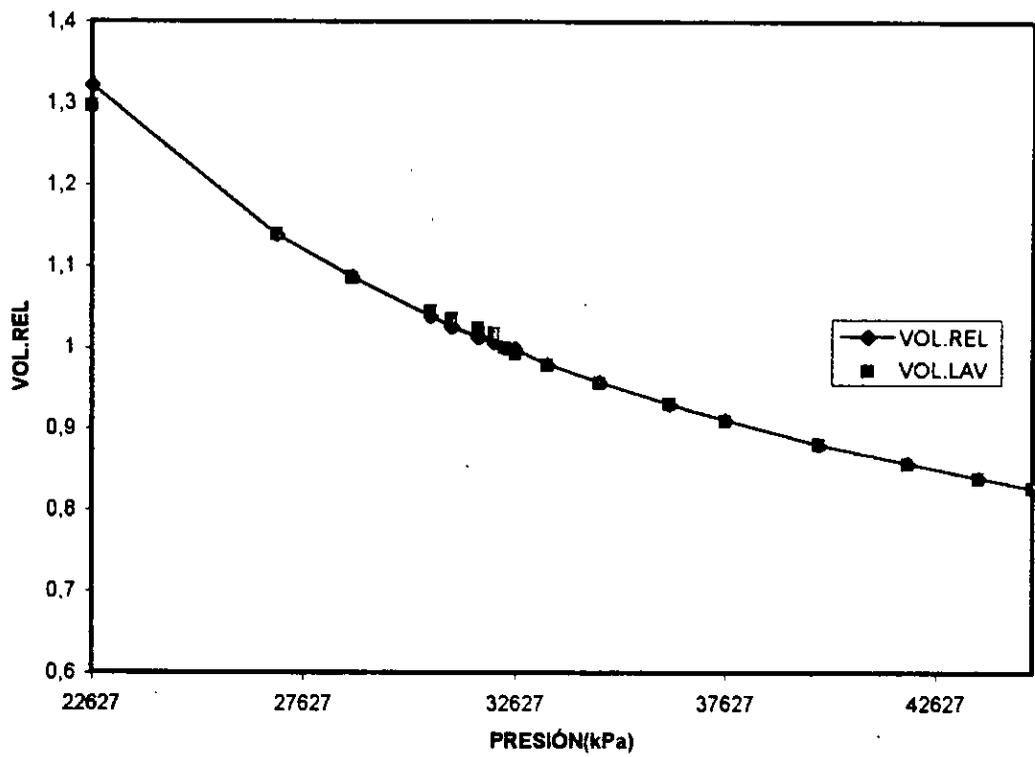


FIG. 5.15 VOLUMEN RELATIVO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN MEZCLA 3

**TABLA 5.48 TABLA COMPARATIVA DE VOLUMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN (AJUSTE DE OMEGAS LAV).**

**MUESTRA 4**

<b>PRESIÓN (kPa)</b>	<b>VOL. RELATIVO EXPERIMENTAL</b>	<b>VOL. RELATIVO METODO LAV</b>
12922.043	2.02720	2.00621
15265.615	1.73080	1.72007
17678.116	1.51250	1.51446
20435.259	1.33840	1.34771
22847.760	1.22280	1.24060
24915.617	1.15100	1.16864
27052.404	1.09390	1.10825
28568.833	1.06570	1.06212
29189.190	1.05150	1.05866
29740.619	1.04220	1.04727
30429.905	1.03220	1.03366
31119.191	1.02230	1.02064
31463.834	1.01800	1.01423
31808.476	1.01400	1.00764
32153.119	1.00930	0.99995
32911.334	1.00000	0.98906
33187.048	0.99670	0.98620
34565.620	0.98000	0.97256

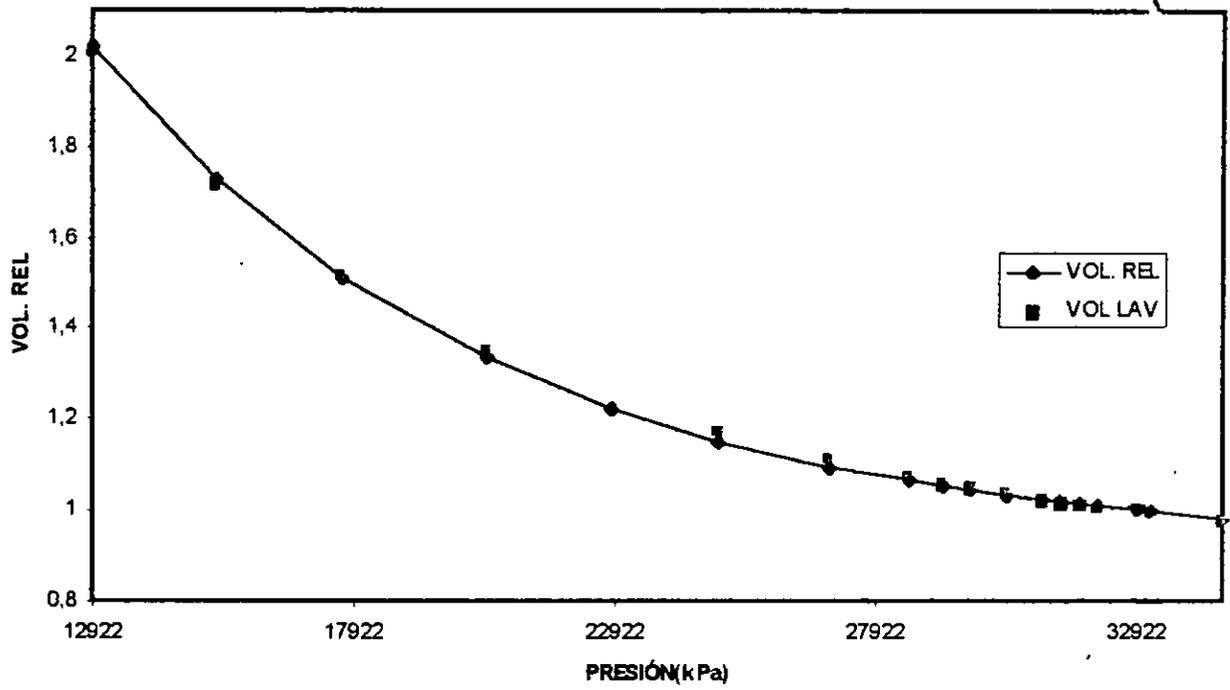


FIG. 5.16 VOLUMEN RELATIVO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN MEZCLA 4

**TABLA 5.50 CALCULO DE VOLUMENES RELATIVOS CON LA EDE DE PR AJUSTADA CON VOLUMENES RELATIVOS.(LAV)**

**MUESTRA 6**

<b>PRESIÓN (KPA)</b>	<b>VOLUMEN REL. EXPERIMENTAL</b>	<b>VOLUMEN REL. CALCULADO</b>
3361.65	3.55320	3.43430
4581.68	2.60250	2.53641
9020.68	1.47980	1.41645
11688.2195	1.23810	1.18418
14286.82700	1.10330	1.05339
17657.43460	1.00000	1.00000
24226.32840	0.98230	0.97995
<b>DESVIACIÓN REL MEDIA(%)</b>	<b>1.49</b>	

**TABLA 5.51 COMPARATIVA DE VOLÚMENES RELATIVOS EXPERIMENTALES Y AJUSTADOS DURANTE EL PROCESO DE REGRESIÓN(AJUSTE DE OMEGAS -LAV)ACEITE VOLÁTIL.**

**MUESTRA 6**

<b>PRESION (kPa)</b>	<b>VOLUMENES REL. EXPERIMENTALES</b>	<b>VOLUMENES REL. CALCULADOS</b>
3361.65	3.553200	3.58296
4581.68	2.602500	2.64606
9020.68	1.479800	1.47787
14286.83	1.238100	1.23592
16230.61	1.036390	1.03149
17657.43	1.000000	0.99360
24226.33	0.982300	1.02186

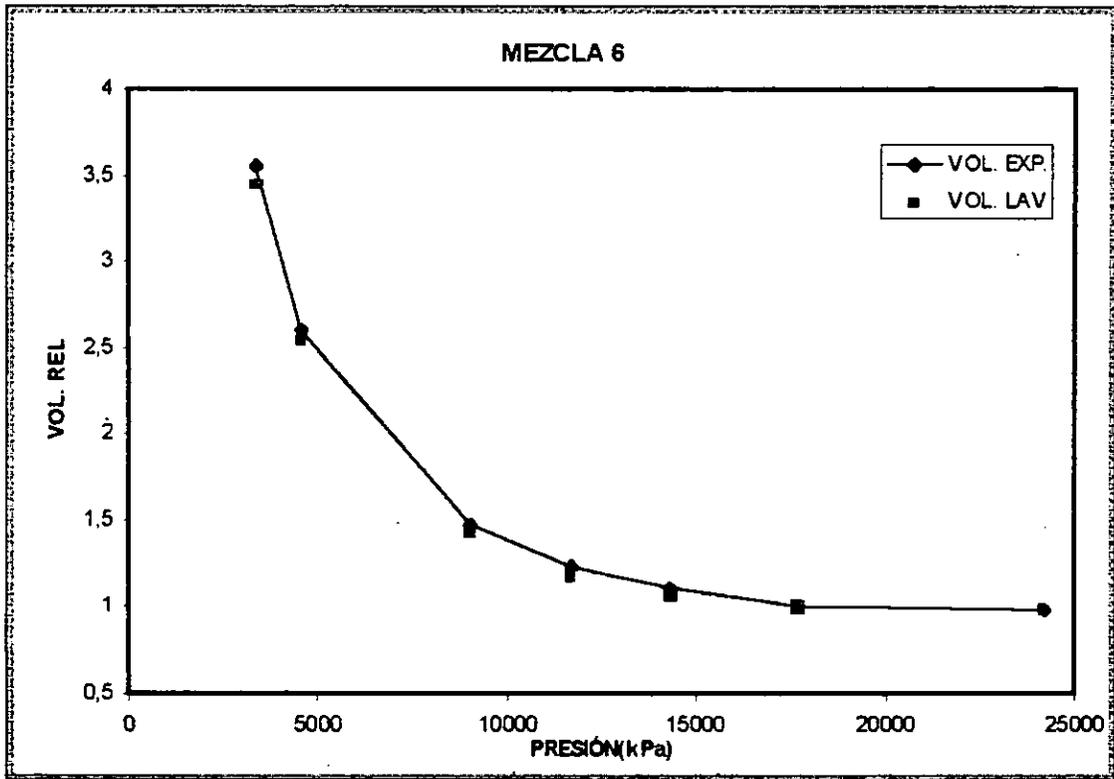


FIG. 5.17 VOLUMENES RELATIVOS CALCULADOS CON LA EDE AJUSTADA CON VOLUMENES RELATIVOS(LAV)

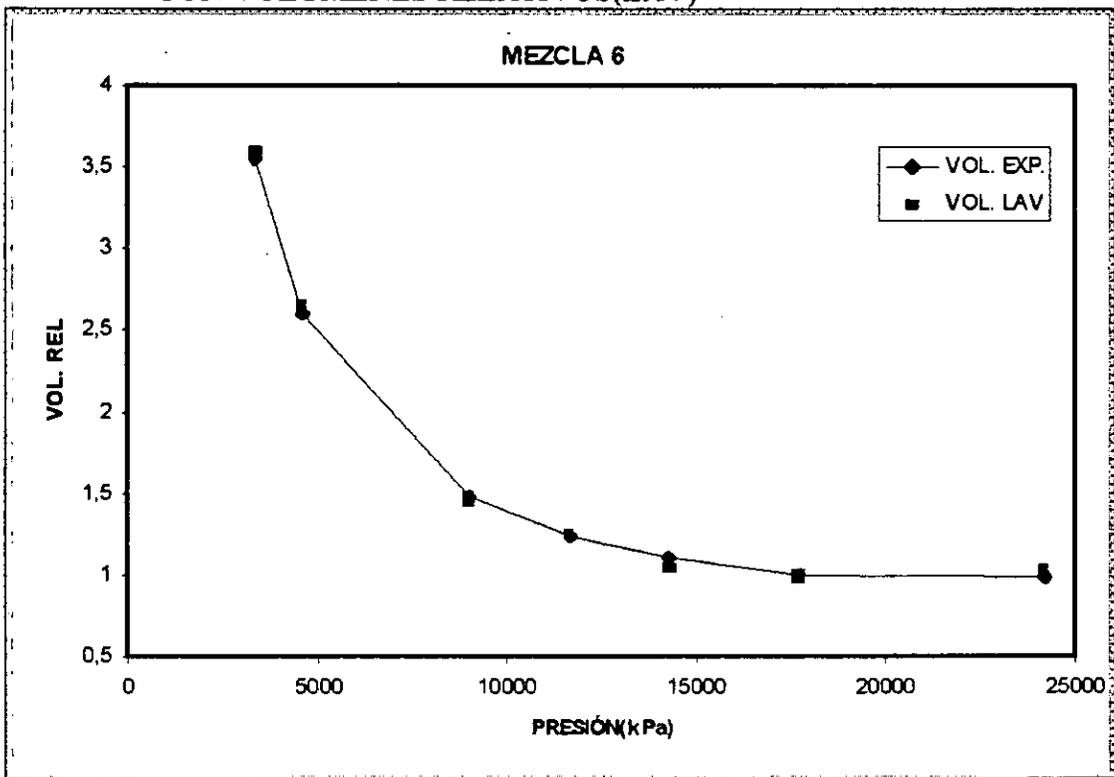


FIG. 5.18 VOLUMENES RELATIVOS EXP. Y AJUSTADOS DURANTE LA REGRESIÓN.(LAV)

## 6.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 6.1 Conclusiones

Las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos en el presente trabajo son las siguientes :

1. A través de las técnicas de regresión MLAV Y LAV, se desarrollaron, mediante el procedimiento previamente establecido, métodos alternos de ajuste de la EDE de Peng-Robinson, empleando datos PVT experimentales de mezclas naturales de hidrocarburos, obtenidos en procesos de expansión a masa constante, obteniéndose resultados muy semejantes entre los datos experimentales y los calculados con la ecuación de estado ajustada empleando el método de regresión no lineal con mínimos cuadrados.
2. Los simuladores PVT implementados para ambos métodos permiten : (a) ajustar automáticamente la ecuación de estado para mezclas de hidrocarburos, (b) efectuar cálculos flash de mezclas a diferentes condiciones de presión y temperatura, (c) determinar la presión de saturación, ya sea el punto de burbuja o el punto de rocío, de mezclas de aceite de gas y condensado, respectivamente, y (d) simular procesos de expansión a masa constante y de agotamiento a volumen constante.

Los métodos implementados en los simuladores PVT tienen la gran ventaja de un ahorro considerable en los tiempos de cómputo, sobre todo al entrar a la región de dos fases. El ahorro estimado oscila entre 40-60%.

4. Los métodos estudiados fueron aplicados a seis mezclas de hidrocarburos :gas y condensado y aceite volátil. Los conjuntos de parámetros de regresión  $\Omega_{gCH_4}$ ,  $\Omega_{bCH_4}$ ,  $\Omega_{gC+}$ ,  $\Omega_{bC+}$  y  $\delta_{CH_4-C+}$  considerados en ambos métodos proporcionaron buenos resultados ; aunque se observaron mejores resultados para la técnica de ajuste MLAV ; si consideramos los tiempos de cómputo que resultaron menores para el LAV, podemos concluir que ambas técnicas de regresión pueden usarse para ajustar muestras de gas y condensado y aceite volátil.
5. Para los métodos estudiados, se logró un ajuste más eficiente que la técnica de mínimos cuadrados. En particular el método MLAV obtuvo los mejores resultados. Los tiempos de regresión para el MLAV y el LAV fueron dos y tres veces más rápidos que el empleado en la técnica de regresión no-lineal con mínimos cuadrados.

## 6.2 Recomendaciones para futuros trabajos

1. Implementar otras ecuaciones de estado cúbicas en los métodos estudiados.
2. Otra observación importante sería inicializar el método MLAV con los resultados obtenidos en la primera iteración del método LAV ya que como es sabido en los métodos de ajuste existe mucha sensibilidad a los valores iniciales de los parámetros de ajuste. Se recomienda implementar lo anterior para la región de una y dos fases.
3. Implementar la subrutina de cálculo dual<sup>(31)</sup> para resolver un sistema de ecuaciones sobredeterminado, en la región de dos fases para observar si existe una mejora en los tiempos de cómputo.
4. Ajustar en la ecuación de estado mediante los métodos estudiados, propiedades críticas de la fracción pesada tales como la gravedad específica y el punto de ebullición.

## NOMENCLATURA

- P = presión del sistema
- R = constante universal de los gases, (10.73 psia-pie<sup>3</sup>/lb-mole-R)
- V = volumen de gas, (pie<sup>3</sup>/mole)
- T = temperatura del sistema,(°R)
- T<sub>c</sub> = temperatura crítica,(°R)
- P<sub>c</sub> = presión crítica
- Z = factor de compresibilidad del gas
- T<sub>r</sub> = temperatura reducida
- x = composición fase líquida
- y = composición fase gaseosa
- T<sub>b</sub> = temperatura de ebullición (°K)
- z = composición global
- K<sub>i</sub> = constante de equilibrio
- F = función del modelo
- MC+ = peso molecular de la fracción pesada
- d = derivada

## Nomenclatura griega

$\vec{\alpha}$  = vector de parámetros de regresión

$\vec{\delta\alpha}$  = vector de cambios en los parámetros durante el proceso iterativo

$\partial$  = derivada parcial

$\beta_j$  = parámetros transformados a ser estimados

$\delta$  = coeficiente de interacción binaria

$\omega$  = factor acéntrico

$\rho_{c+}$  = gravedad específica de la fracción pesada

$v$  = iteración previa

$\psi$  = coeficiente de fugacidad

$\varepsilon$  = tolerancia

$\Omega$  = omegas de la ecuación de estado

### **Subíndices**

- i = inicial**
- j = número de parámetro**
- k = número de parámetro**
- n = número de datos experimentales**
- np = número de parámetros**
- L = fase líquida**
- V = fase vapor**
- d = rocío**
- b = burbuja**

### **Superíndices**

- L = fase líquida**
- V = fase vapor**
- k = número de iteraciones**
- 0 = valor inicial**
- \* = aproximación**

## REFERENCIAS

1. Rosa and Horne . : "Automated Well Test Analysis Using Robust (LAV) Non Linear Parameters Estimation", artículo presentado en la 66 th-Anual Technical Conference, Dallas, TX, Octubre 6-9, 1991.
2. Rosa and Horne : "New Approaches for Robust Non Linear Parameter Estimation in Automates Well Test Analysis Using the Least Absolute Values Criterion", SPE 26964 1029-1041, artículo presentado en el Third Congreso Latin/Caribeño de Ingeniería Petrolera, Buenos Aires, Argentina 27-29 Abril , 1994.
3. Ahmed,T.H., Texto : "Hidracarbon Phase Behavior",Gulg Publising Co., Houston,Texas. TN870.5A.35, 1989.
4. Bacci Da S.,M. y Rodríguez,F., "Automatic Fitting of Equations of States for Phase Behavior",Artículo SPE 23703 presentado en SPE-II LAPEC, Caracas, Venezuela, Marzo 8-11,1992.
5. Bacci Da S.,M."Desarrollo de un Simulador PVT para Caracterizar Mezclas de Hidrocarburos", Tesis Universidad Estatal de Campinas, Fac. Ing. Mecánica, Depto. Ingría. Del Petróleo,Brasil, May 1991(en portugués).
6. Barua,J. And HornerR.N., "Improved Estimation Algoritms for Automated Type Curve Analysis of Well test Data", SPE 14255, artículo presentado en la 60<sup>th</sup> Anual Technical Conference, Las Vegas, NV,Sept. 22-25 1985, pág. 1-6.
7. Barrodale, I. and Roberts, F. D. K. : "Solution of an overdetermined system of ecuations in the  $L_1$  norm", Communications of the ACM (1974), 17, 319-320.
8. Cavett,R.H, "Physical Data for Distillation Calculations Vapor-Liquid Equilibrium", Proc.27<sup>th</sup> Meeting,API, pág. 351-366,San Francisco Ca,1962.
9. Edmister W.C. "Compressibility Factors and Equations of State" texto ; Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Parte 4,Vol.1, Gulf Publising Co., Houston, Texas, 1961.
- 10.Gani,R., Fredenslund,A., "Thermodinamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hidrcarbons : An Expert Tuning System",American Chemical Society, Ind. Eng. Chem.Res., Vol 26,No. 7,1304-1312,1987.

11. Gill, P.E., Murray, W y Wright, M.H.: Practical Optimization, Academic Press, New York, 1983.
12. Hanson, J.M.: "Non Linear Inversion of Pressure Transient Data", SPEFE, Agosto 1986, 355-362.
13. IMSL FORTRAN Subroutines for Statistical Analysis, Vol 1, Version 1.0 Abril, 1987.
14. Kato, K., Ngahama, K., y Hirata, M.: "Generalized interaction Parameters for the Peng-Robinson Equation of State: Carbon Dioxide-n Parffin Binary Systems", Elsevier Scientific Publishing C., Amsterdam, Fluid Phase Equilibria, (1981), 219-231.
15. Katz, D.L., y Firoozabady, A., "Predicting Phase Behavior of Condensate Crude Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients", JPT, United States, 1649-1655, Nov. 1978.
16. Knapp, H. et al., "Vapor -Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances, DECHEMA Chemistry Data Series, Germany, 6, 1982.
17. Nghiem, L.X., Aziz, K., Li, Y.K., "A Robust Iterative Method for Flash Calculation Using Soave-Redlich Kwong or the Peng-Robinson Equation of State" SPEJ (Jun 1983)
18. Pedersen, K.S., Fredenslund, A y Thomasen, P "Properties of Oil and Natural Gases", Gulf Publishing Co., Book Division, Houston, Tx, 1989.
19. Pedersen, K.S., Thomasen, P., and Fredenslund, A., "On the Danger of Tuning Equation of State Parameters", Chem. Eng. Science, Vol. 43, No. 2., 269-278, 1987.
20. Pitzer, K., et al "Journal of the American Chemical Society", Vol. 77, Jul. 66, 1955 No. 13, Partes I y II, 3427-3433.
21. Rosa, A.J. y Horne, R.H.: "Automated Type-Curve Matching in Well Test Analysis Using Laplace State Determination of Parameter Gradients", artículo SPE 12131 presentado en la 58<sup>th</sup>, San Francisco, CA, Oct. 5-8, 1983.
22. Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State"; Chem. Eng. Sci., 27 : 1197-1203, 1972.

23. Trujillo Córdova W. "Ajuste Automático de la Ecuación de Estado de Peng-Robinson a Mezclas de Hidrocarburos" Tesis UNAM 1996
24. Watson, A.J., Gatens III, J.M. and Lane, H.S. : "Model Selection for Well Test and Production Data Analysis", SPEFE, (Marzo 1988), 215-221.
25. Watson and Lee, W.J. "A New Algorithm, for Automatic History Matching Production Data", artículo SPE 15228 presentado en el Symposium of Technology of Gas, Louisville, K.Y, Mayo 18-21, 1986.
26. Coats, K.H., Smart G.T., "Application of A Regression-Based EOS PVT Program to Laboratory Data", SPE 11197, 1-11, Sep. 1982
27. Petersen, S., Olie, O. "A Systematic and Consistent Approach to Determine binary Interaction Coefficients for the Peng-Robinson Equation of State", SPE 6491, Sept, 1987, 81-90.
28. Standing, M.B., "Volumetric and Phase Behavior of Oil Field Hydrocarbon Systems, SPE, Dallas, 1977, pág. 124.
29. Whitson, C.H., "Effect of C7+ Properties on Equation of State Predictions", SPEJ, (Dic. 1984) 685-696.
30. Nanba, T. and Horne, R.N. : "An Improved Regression Algorithm for Automated Well Test Analysis", artículo SPE 18161 presentado en el 63<sup>rd</sup> Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers", Houston, TX, Oct. 2-5, 1988.
31. Module DRLAV in IMSLS "Fortran Subroutine in IMSL Library"
32. Redlich, O., Kwong, J.N.S., "An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions", On the Thermodynamics of Solutions. V, SPE, trabajo presentado en el Symposium en Portland, Oregon, Sep 13-14, 1948, 52-63.

## APÉNDICE A

### Correlaciones utilizadas para caracterizar la fracción pesada.

A continuación se presenta un breve resumen de las correlaciones empleadas en este trabajo para caracterizar la fracción pesada C+, en las que la temperatura crítica y la presión crítica, están dadas en °R y psia, respectivamente.

#### Correlaciones de Cavett<sup>(3)</sup>

Cavett en 1962, propuso correlaciones para estimar propiedades críticas de fracciones pesadas de hidrocarburos. Las correlaciones han recibido gran aceptación en la industria petrolera, debido a su consistencia cuando son extrapoladas más allá de valores usados en el desarrollo de las mismas. Estas correlaciones son expresadas analíticamente como funciones del punto normal de ebullición y la densidad API :

#### Temperatura Crítica

$$T_c = 768.07121 + 1.7133693T_b - 0.001083400T_b^2 - 0.0089212579(API)(T_b) + 0.38890584 \times 10^{-6}T_b^3 + 0.53094920 \times 10^{-5}(API)(T_b)^2 + 0.327116 \times 10^{-7}(API)^2(T_b)^2 \quad (A.1)$$

#### Presión Crítica

$$\log P_c = 2.8290406 + 0.94120109 \times 10^{-3}T_b - 0.30474749 \times 10^{-5}T_b^2 - 0.2087611 \times 10^{-4} * (API)(T_b) + 0.15184103 \times 10^{-8}T_b^3 + 0.11047899 \times 10^{-7}(API)(T_b)^2 - 0.482711599 * 10^{-7}(API)^2(T_b) + 0.13949619 \times 10^{-9}(API)^2(T_b)^2 \quad (A.2)$$

#### Correlación de Edmister para el Factor Acéntrico

Para el factor acéntrico de Pitzer<sup>(20)</sup>, se tiene la siguiente expresión para su determinación, según, Edmister<sup>(9)</sup>:

$$\omega = \frac{3}{7} \left[ \frac{\log(P_c / 14.695)}{(T_c / T_b - 1.0)} \right] - 1.0 \quad (A.3)$$

donde :

$\omega$  = Factor Acéntrico

$P_c$  = Presión crítica, psia.

$T_c, T_b$  = Temperatura crítica y temperatura de ebullición, °K

Cuando no se conocen los valores de la densidad específica o del punto de ebullición de la fracción C+, es necesario estimarlos para proceder con el uso de la correlaciones antes descritas. En el trabajo de Katz y cols.<sup>(27)</sup>, se reportan valores de puntos normales de ebullición de hasta 500°C, así como también densidades y pesos moleculares para fracciones pesadas a partir de C<sub>6</sub> hasta C<sub>45</sub>, basados en el análisis de 26 condensados e hidrocarburos líquidos naturales. Con los valores promedio anteriores, se determinó la siguiente correlación para el punto de ebullición<sup>(5)</sup>:

$$T_b = 447.08723 \ln\left(\frac{M}{64.2576}\right) \quad (A.4)$$

En la cual, la temperatura normal de ebullición,  $T_b$  está dada en °F.

Al graficarse los valores de la densidad vs temperatura normal de ebullición para cada fracción pesada<sup>(15)</sup>, la correlación obtenida es<sup>(5)</sup>:

$$\rho = 0.13246 \ln(T_b) + 0.0116483 \quad (A.5)$$

### **Coefficiente de interacción binaria**

Para el cálculo de los coeficientes de interacción binaria se hizo con base en lo recomendado por Knapp, H., (DECHEMA)<sup>(28)</sup>, para la ecuación de estado de PR, que son valores experimentales, empleándose la siguiente correlación para estimar el coeficiente de interacción binaria entre el metano y la fracción pesada :

$$\delta_{ij} = 0.1275\rho - 0.0579 \quad (A.6)$$

## APÉNDICE B.- PROCEDIMIENTOS PARA CÁLCULOS DE EQUILIBRIO<sup>(23)</sup>

### B.1.- Cálculo Flash

Existen diferentes métodos de solución para resolver sistemas de ecuaciones que resultan para el cálculo flash de mezclas, entre los que se encuentran :

- Método de Aproximaciones Sucesivas
- Método de Newton-Raphson
- Método Híbrido

#### B.1.1 Método de Aproximaciones Sucesivas

Para este método las ecuaciones que describen el cálculo flash, se resuelven desacopladamente mediante un proceso iterativo. Las ecuaciones se indican a continuación :

Aplicando la ecuación de balance molar por componentes :

$$z_i = x_i L + y_i V \quad i=1, \dots, n \quad (B.1)$$

Aplicando la definición de  $K_i$  se resuelve  $x_i$ :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (B.2)$$

$$x_i = \frac{z_i}{L + VK_i} \quad (B.3)$$

De la misma manera se resuelve para  $y_i$ :

$$y_i = \frac{z_i K_i}{L + K_i V} \quad (B.4)$$

Aplicando las ecuaciones restrictivas :

$$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{L + VK_i} = 1 \quad (B.5)$$

$$\sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n \frac{z_i K_i}{L + VK_i} = 1 \quad (B.6)$$

Sabiendo que :

$$\sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i = 0 \quad , \text{ por lo tanto :}$$

$$\sum_{i=1}^n \left( \frac{z_i K_i}{L + VK_i} - \frac{z_i}{L + VK_i} \right) = 0$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i(K_i - 1)}{L + VK_i} = 0, \text{ sustituyendo } L \text{ por } (1-V) :$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i(K_i - 1)}{V(K_i - 1) + 1} = 0 \quad (\text{B.7})$$

Estableciéndose un esquema iterativo, donde (B.7) se evalúa en la iteración previa  $v$  :

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i(K_i^{(v)} - 1)}{V(K_i^{(v)} - 1) + 1} = 0 \quad (\text{B.8})$$

(B.8) representa una ecuación no lineal en la incógnita  $V$ , que puede resolverse por el Método de Newton-Raphson, es decir, con (B.8) se construye la siguiente función de residuos :

$$f(V) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i(K_i^{(v)} - 1)}{V(K_i^{(v)} - 1) + 1} = 0 \quad (\text{B.9})$$

Por lo tanto :

$$F(V^{(v+1)}) = F(V^{(v)}) + \left( \frac{dF}{dV} \right)^v \delta V^{(v+1)} = 0$$

$$\delta V^{(v+1)} = V^{(v+1)} - V^{(v)} = - \frac{F(V^{(v)})}{\left( \frac{dF}{dV} \right)^{(v)}}$$

o bien

$$V^{(v+1)} = V - f(V) / f'(V)$$

$v=0,1,2,\dots$

$$f'(V) = - \sum_i \left[ \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[V(K_i - 1) + 1]^2} \right] \quad (\text{B.10})$$

Para iniciar el proceso anterior, se requieren los valores iniciales de  $K_i$  y  $V$  ; podemos usar  $V^{(0)} = 0.50$   $K_i^{(0)}$  se puede obtener con la correlación de Wilson :

$$K_i^{(0)} = \frac{P_{ci}}{P} \exp \left[ 5.37(1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \quad (\text{B.11})$$

donde :

$P_{ci}$  = presión crítica del componente i, psia

$P$  = presión del sistema, psia

$T_{ci}$  = temperatura crítica, °R

$T$  = temperatura del sistema, °R

$\omega_i$  = factor acéntrico del componente i

Para comenzar el proceso iterativo de solución de  $V^{(v+1)(0)}$ , es conveniente emplear :

$$V^{(v+1)(0)} = V^{(v)} \quad (\text{B.12})$$

Resuelto el sistema  $V^{(v)}$  se determina :

$$L^{(v+1)} = 1 - V^{(v+1)} \quad (\text{B.13})$$

y empleando las ecuaciones (B.1 y B.2), se obtienen las composiciones de las fases líquido y vapor, respectivamente, y se actualiza

$$K^{(v+1)} = \left( \frac{f_i^L}{f_i^V} \right) K^{(v)} \quad (\text{B.14})$$

Repitiéndose el proceso iterativo hasta que :

$$\sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{f_i^L}{f_i^V} \right)^{(v+1)} - 1 \right]^2 \leq \varepsilon \quad (\text{B.15})$$

donde

$$10^{-5} \leq \varepsilon \leq 10^{-8}$$

### B.1.2 Método de Newton-Raphson

En este método las ecuaciones que describen el cálculo flash se resuelven simultáneamente y es conveniente reducir el sistema a  $2n$  ecuaciones en  $2n$  incógnitas. Las  $2n+2$  incógnitas son :

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_n, \quad y_1, y_2, \dots, y_n, \quad L \text{ y } V$$

Utilizando las ecuaciones de restricción de (B.5) y (B.6), para eliminar una fracción molar en cada fase, tenemos :

$$x_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i \quad (B.16)$$

$$y_1 = 1 - \sum_{i=2}^n y_i \quad (B.17)$$

Entonces mediante las ecuaciones del balance molar y las ecuaciones del equilibrio termodinámico de fases :

$$z_i = x_i L + y_i V \quad (B.18)$$

$$f_i^L = f_i^V \quad i=1,2,\dots,n \quad (B.19)$$

Podemos definir las siguientes funciones de residuos :

$$F_i = x_i L + y_i V - z_i = 0 \quad i=1,2,\dots,n \quad (B.20)$$

$$F_{n+1} = f_1^V - f_1^L \quad i=1,2,\dots,n \quad (B.21)$$

En lo general se puede definir la siguiente relación funcional de las funciones de residuos de la incógnitas :

$$F_j = F_j(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, y_2, y_3, \dots, L, V) \quad j=1,2,\dots,2n \quad (B.22)$$

El esquema iterativo es obtenido como sigue :

$$\frac{\partial F_j^{(v)}}{\partial x_1} \delta x_1^{(v+1)} + \frac{\partial F_j^{(v)}}{\partial x_2} \delta x_2^{(v+1)} + \dots + \frac{\partial F_j^{(v)}}{\partial x_{n-1}} \delta x_{n-1}^{(v+1)} + \frac{\partial F_j^{(v)}}{\partial y_2} \delta y_2^{(v+1)} +$$

$$\frac{\partial F_j^{(v)}}{\partial y_3} \delta y_3^{(v+1)} + \dots + \frac{\partial F_j^{(v)}}{\partial y_n} \delta y_n^{(v+1)} + \frac{\partial F_j^{(v)}}{\partial L} \delta L^{(v+1)} + \frac{\partial F_j^{(v)}}{\partial V} \delta V^{(v+1)} = -F_j^{(v)} \quad j=1,2,\dots,2n$$

(B.22)

Como  $F_1 = x_1 L + V\{1 - y_2 - y_3 - \dots - y_n\} - z_1$ , por lo tanto las derivadas de las funciones de residuos, se presentan a continuación :

$$\frac{\partial F_1}{\partial x_1} = L \quad (\text{B.23})$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial x_i} = 0, \quad i=2, \dots, n-1 \quad (\text{B.24})$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial y_2} = \frac{\partial F_1}{\partial y_3} = \dots = \frac{\partial F_1}{\partial y_n} = -V \quad (\text{B.25})$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial L} = x_1 \quad (\text{B.26})$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial V} = 1 - \sum_{i=2}^n y_i \quad (\text{B.27})$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial x_1} = 0; \quad \frac{\partial F_2}{\partial x_2} = L; \quad \frac{\partial F_2}{\partial x_3} = \frac{\partial F_2}{\partial x_4} = \dots = \frac{\partial F_2}{\partial x_{n-1}} = 0 \quad (\text{B.28}), (\text{B.29}), (\text{B.30})$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial y_2} = V \quad (\text{B.31})$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial y_3} = \frac{\partial F_2}{\partial y_4} = \dots = \frac{\partial F_2}{\partial y_n} = 0 \quad (\text{B.32})$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial L} = x_2 \quad (\text{B.33})$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial V} = y_2 \quad (\text{B.34})$$

Y en lo sucesivo, hasta que :

$$F_n = (1 - x_1 - x_2 - x_3 - \dots - x_{n-1})L + y_n V - z_n \quad (\text{B.35})$$

en que :

$$\frac{\partial F_n}{\partial x_1} = \frac{\partial F_n}{\partial x_2} = \dots = \frac{\partial F_n}{\partial x_{n-1}} = -L \quad (\text{B.36})$$

$$\frac{\partial F_n}{\partial y_n} = V \quad (\text{B.37})$$

$$\frac{\partial F_n}{\partial y_1} = 0 \quad (\text{B.38})$$

$$\frac{\partial F_n}{\partial L} = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i \quad (\text{B.39})$$

$$\frac{\partial F_n}{\partial V} = y_n \quad (\text{B.38})$$

$$\frac{\partial F_{n+1}}{\partial x_1} = - \frac{\partial f_i^L}{x_1} \quad (\text{B.39})$$

$$\frac{\partial F_{n+1}}{\partial y_1} = - \frac{\partial f_i^v}{y_1} \quad (\text{B.40})$$

$$\frac{\partial F_{n+i}}{\partial L} = \frac{\partial F_{n+i}}{\partial V} = 0 \quad (\text{B.41})$$

Las derivadas de la fugacidad en las fases líquida y vapor, se pueden determinar numéricamente empleando el método de diferencias finitas centradas.

### B.1.3 Método Híbrido

El método híbrido, es una versión modificada del método de Nghiem y Cols.<sup>(17)</sup>, empleada por Bacci<sup>(5)</sup>. El proceso iterativo se inicia con el método de aproximaciones sucesivas. Se efectúan entre cinco y ocho iteraciones, en las que de no haber convergencia en la solución, se toma la última como estimación inicial del método de Newton-Raphson; que es sensible a la estimación inicial y es de alta velocidad de convergencia.

## B.2 Procedimiento para calcular la Presión del Punto de Burbuja.

### B.2.1 Método de Aproximaciones Sucesivas.

En este método las ecuaciones se resuelven de manera desacoplada, y se parte de la Ec.(B.2) :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad i=1,2,\dots,n$$

Combinando la ecuación anterior con la de restricción en la composición global  $z$ , resulta :

$$y_i = K_i z_i \quad i=1,2,\dots,n \quad (\text{B.42})$$

De la ecuación restrictiva en  $y$  :

$$\sum_{i=1}^n K_i z_i = 1 \quad (\text{B.43})$$

Siendo que :

$$K_i = \frac{\psi_i^L}{\psi_i^v} = \frac{f_i^L}{x_i P \psi_i^v} \quad (\text{B.44})$$

En el punto de saturación :

$$K_i = \frac{f_i^L}{z_i P_b \psi_i^v} \quad (\text{B.45})$$

Sustituyendo (B.45) en (B.42) :

$$F = \sum_{i=1}^n \left( \frac{f_i^L}{\psi_i^v} \right) - P_b = 0 \quad (\text{B.46})$$

La ecuación anterior tiene la siguiente dependencia :

$$F(P_b, y_1, y_2, \dots, y_n) \quad (\text{B.47})$$

Estableciéndose el siguiente esquema iterativo de aproximaciones sucesivas :

$$F(P_b^{(v+1)}, y_1^{(v)}, y_2^{(v)}, \dots, y_n^{(v)}) \quad (\text{B.48})$$

De los esquemas (B.47) y (B.48) se genera una ecuación con la incógnita  $P_b^{(v+1)}$  que se resuelve por el método de Newton-Raphson :

$$P_{b(m+1)}^{(v+1)} = P_{b(m)}^{(v+1)} - \frac{F(P_{b(m)}^{(v+1)})}{\left(\frac{\partial F}{\partial P_b}\right)^{(m)(v+1)}} \quad (B.49)$$

Como  $P_b^{(0)(v+1)} = P_b^{(v)}$  (B.50)

y 
$$\frac{dF}{dP_b} = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\psi_i^v \frac{df_i^L}{dP_b} - f_i^L \frac{d\psi_i^v}{dP_b}}{(\psi_i^v)^2} \right\} - 1 \quad (B.51)$$

Donde  $\frac{df_i^L}{dP_b}$  y  $\frac{d\psi_i^L}{dP_b}$  pueden evaluarse numéricamente.

El proceso termina cuando  $|P_b^{(m+1)(v+1)} - P_b^{(m)(v+1)}| < \text{tolerancia}$

Después de resolverse  $P_b^{(v+1)}$  se resuelve de (B.45)  $y_i^{(v+1)}$  considerando (B.42)

$$y_i^{(v+1)} = \frac{1}{P_b^{(v+1)}} \left( \frac{f_i^L}{\psi_i^v} \right)^v \quad (B.52)$$

El proceso iterativo termina cuando

$$\sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{f_i^L}{f_i^v} \right) - 1 \right]^2 \leq \epsilon \approx 10^{-6} \quad (B.53)$$

$y_i^{(0)}$  se obtiene de la siguiente relación :

$$y_i^{(0)} = K_i^{(0)} z_i \quad (B.54)$$

Para calcular  $K_i^{(0)}$  se aplica la correlación de Wilson mencionada en la Ec. (B.11), que emplea el estimado de  $P_b^{(0)}$ .

### B.2.2 Método de Newton-Raphson

Se reduce el número de incógnitas de  $n+1$  a  $n$ , aplicando la ecuación de restricción en la composición de la fase vapor, teniéndose un sistema de  $n$  ecuaciones no lineales en las incógnitas.

$$P_b, y_1, y_2, \dots, y_n$$

De las ecuaciones de equilibrio termodinámico :

$$f_i^l = f_i^v = f_i^F \quad i=1,2,\dots,n \quad (\text{B.55})$$

Se establecen las funciones de residuos :

$$F_i = f_i^v - f_i^l = 0 \quad i=1,2,\dots,n \quad (\text{B.56})$$

donde

$$F_i = F_i(P_b, y_2, \dots, y_n)$$

Siendo el esquema de iteración el siguiente :

$$F_i^{(v+1)} = F_i^{(v)} + \frac{\partial F_i^{(v)}}{\partial P_b} \delta P_b^{(v+1)} + \sum_{j=2}^n \frac{\partial F_i^{(v)}}{\partial y_j} \delta y_j^{(v+1)} = 0$$

también :

$$-F_i^{(v)} = \frac{\partial F_i^{(v)}}{\partial P_b} \delta P_b^{(v+1)} + \sum_{j=2}^n \frac{\partial F_i^{(v)}}{\partial y_j} \delta y_j^{(v+1)} \quad i=1,2,\dots,n \quad (\text{B.57})$$

Desarrollando :

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial P_b} & \frac{\partial F_1}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial y_n} \\ \frac{\partial F_2}{\partial P_b} & \frac{\partial F_2}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial y_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial F_n}{\partial P_b} & \frac{\partial F_n}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial y_n} \end{bmatrix}^{(v)} \begin{bmatrix} \delta P_b \\ \delta y_2 \\ \dots \\ \delta y_n \end{bmatrix}^{(v+1)} = - \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \dots \\ F_n \end{bmatrix}^{(v)}$$

(B.58)

Se estima  $P_b^{(0)}$ , se calcula  $K_i^{(0)}$ , para obtener  $y_i^{(0)}$ . El proceso termina cuando el criterio (B.53) se cumple.

### B.3 Cálculo de la Presión del Punto de Rocío

#### B.3.1 Método de Aproximaciones Sucesivas

El procedimiento es similar al cálculo de la presión del punto de burbuja, la solución por Aproximaciones Sucesivas requiere partir de los siguientes conceptos :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad \text{ó} \quad x_i = \frac{y_i}{K_i} \quad (\text{B.59})$$

Considerando la ecuación de restricción :

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (\text{B.60})$$

y sustituyéndola en la Ec.(B.59) :

$$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (\text{B.61})$$

Sustituyendo la composición global  $z_i$  por  $y_i$  y empleando  $K_i = \frac{\psi_i^L}{\psi_i^V}$  en la presión de rocío :

$$K_i = \frac{\psi_i^L}{f_i^V} y_i P_d \quad (\text{B.62})$$

Sustituyendo (B.62) en (B.61) :

$$\sum_{i=1}^n \frac{f_i^V}{P_d \psi_i^L} = 1$$
$$F_d = \sum_{i=1}^n \frac{f_i^V}{\psi_i^L} - P_d = 0 \quad (\text{B.63})$$

La ecuación anterior depende de las siguientes incógnitas :

$$F_d = F_d(P_d, x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Por lo tanto se establece el sistema iterativo siguiente :

$$F_d = F_d(P_d^{(v+1)}, x_1^{(v)}, \dots, x_n^{(v)})$$

La Ec.(B.63) se resuelve mediante el Método de Newton-Raphson,

$$P_d^{(m+1)^{(v+1)}} = P_d^{(m)^{(v+1)}} - \frac{F(P_d)^{(m)^{(v+1)}}}{\left(\frac{dF}{dP_d}\right)^{(m)^{(v+1)}}}$$

m = 0, 1, 2, \dots \quad (B.64)

Donde

$$P_d^{(0)^{(v+1)}} = P_d^{(v)}$$

$$\frac{dF}{dP_d} = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\psi_i^L \frac{df_i^v}{dP_d} - f_i^v \frac{d\psi_i^L}{dP_d}}{(\psi_i^L)^2} \right\} - 1 \quad (B.65)$$

Las derivadas de la fugacidad y del coeficiente de fugacidad son evaluadas numéricamente.

El proceso iterativo de  $P_d^{(v+1)}$  termina cuando  $|P_d^{(m+1)^{(v+1)}} - P_d^{(m)^{(v+1)}}| < \text{tolerancia}$ .

Después de resolver  $P_d^{(v+1)}$ , se resuelve de (B.60)

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\psi_i^L}{f_i^v} y_i P_d$$

$$x_i^{(v+1)} = \left( \frac{f_i^v}{f_i^L} \right)^{(v)} \frac{1}{P_d^{(v+1)}}$$

El proceso termina cuando :

$$\sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{f_i^L}{f_i^v} \right)^{(v+1)} - 1 \right]^2 \leq \varepsilon \approx 10^{-6}$$

La estimación inicial de  $x_i^{(0)}$  se realiza en forma similar a los cálculos de  $P_b$ .

### B.3.2 Método de Newton-Raphson

Se establece como en el caso del cálculo de la presión de burbuja, las siguientes funciones de residuos :

$$F_i = f_i^v - f_i^L \quad i=1,2,\dots,n-1 \quad (\text{B.66})$$

donde

$$F_i = F_i(P_d, x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$$

Ahora las incógnitas son las composiciones en la fase líquida, y no las de vapor como en el cálculo de la presión del punto de burbuja.

El esquema iterativo de solución es el siguiente :

$$F_i^{(v+1)} = F_i^{(v)} + \frac{\partial F_i^{(v)}}{\partial P_d} \delta P_d^{(v+1)} + \sum_{j=2}^n \frac{\partial F_i^{(v)}}{\partial y_j} \delta y_j^{(v+1)} = 0$$

o también

$$-F_i^{(v)} = \frac{\partial F_i^{(v)}}{\partial P_d} \delta P_d^{(v+1)} + \sum_{j=2}^n \frac{\partial F_i^{(v)}}{\partial y_j} \delta y_j^{(v+1)} \quad i=1,2,\dots,n \quad (\text{B.67})$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial P_d} & \frac{\partial F_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial x_{n-1}} \\ \frac{\partial F_2}{\partial P_d} & \frac{\partial F_2}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial x_{n-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial F_n}{\partial P_d} & \frac{\partial F_n}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial x_{n-1}} \end{bmatrix}^{(v)} \begin{bmatrix} \delta P_d \\ \delta x_1 \\ \dots \\ \delta x_{n-1} \end{bmatrix}^{(v+1)} = - \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \dots \\ F_n \end{bmatrix}^{(v)} \quad (\text{B.68})$$

En la iteración cero,  $P_d^{(0)}$  se estima como la presión del yacimiento ;  $K_i^{(0)}$  se calcula con la correlación de Wilson de donde se obtiene  $x_i^{(0)}$ .

El proceso iterativo termina cuando se satisface la siguiente condición :

$$\sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{f_i^L}{f_i^V} \right)^{(v+1)} - 1 \right]^2 \leq \varepsilon \approx 10^{-6}$$

## APÉNDICE C

### SOLUCIÓN DE UN SISTEMA DE ECUACIONES SOBREDETERMINADO EN LA NORMA $L_1$ (ALGORITMO 478)<sup>(7)</sup>

El algoritmo calcula una solución  $L_1$  para un sistema sobredeterminado de  $m$  ecuaciones lineales en  $n$  incógnitas ; dadas las ecuaciones :

$$\sum_{j=1}^n a_{i,j} x_j = b_i \text{ para } i=1,2,3,\dots,m, m \geq n,$$

el algoritmo determina un vector  $x = \{x_j\}$  que minimiza la suma de los valores absolutos de los residuos :

$$e(x) = \sum_{i=1}^m \left| b_i - \sum_{j=1}^n a_{i,j} x_j \right| \quad (C.1)$$

Una aplicación típica del algoritmo es resolver el problema de ajuste  $L_1$ . Suponga que los datos consisten de  $m$  puntos con coordenadas  $(t_i, y_i)$  y son aproximados por una función de aproximación lineal  $\alpha_1 \phi_1(t) + \alpha_2 \phi_2(t) + \dots + \alpha_n \phi_n(t)$  en la norma  $L_1$ . Esto equivale a encontrar una solución  $L_1$  al sistema de ecuaciones lineales :

$$\sum_{j=1}^n \phi_j(t_i) \alpha_j = y_i \text{ para } i=1,2,\dots,m$$

Si los datos contienen valores fuera de la tendencia es recomendable calcular una aproximación  $L_1$  en lugar de una aproximación  $L_2$  (mínimos cuadrados).

El algoritmo es una modificación del método Simplex de programación lineal, aplicado a la formulación del problema  $L_1$ .

Los parámetros  $m$  y  $n$  representan los números de ecuaciones e incógnitas, respectivamente.  $m_2$  y  $n_2$  deben ser fijadas a  $m+2$  y  $n+2$ , respectivamente. Las iteraciones simplex son llevadas en el arreglo  $A$  de dimensiones  $(m_2, n_2)$ . Inicialmente los coeficientes de la matriz  $\{a_{i,j}\}$  deben almacenarse en las primeras  $m$  filas y las primeras  $n$  columnas de  $A$ , y el lado derecho del vector  $\{b_i\}$  debe almacenarse en el arreglo  $B$ . Estos valores son destruidos por la subrutina. Esencialmente la subrutina permite cualquier cantidad de ceros a menos que su magnitud exceda a la tolerancia.