



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS DE CORRELACIONES PARA  
CARACTERIZAR SISTEMAS ACEITE-GAS Y  
REPRESENTAR EXPERIMENTOS PVT.**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRA EN INGENIERÍA**

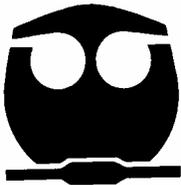
INGENIERÍA QUÍMICA - PROCESOS

P R E S E N T A:

**IRMA JARAMILLO ALBITER**

TUTOR:

**DR. ENRIQUE R. BAZÚA RUEDA**



2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE: DR. SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ.  
VOCAL: DR. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE.  
SECRETARIO: DR. MILTON T. GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA.  
PRIMER SUPLENTE: DR. RODOLFO GABRIEL CAMACHO VELÁZQUEZ.  
SEGUNDO SUPLENTE: DR. ENRIQUE RODOLFO BAZÚA RUEDA.

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA.  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO.  
FACULTAD DE QUÍMICA.  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**TUTOR DE TESIS:**

DR. ENRIQUE R. BAZÚA RUEDA

---

**FIRMA**

Gracias a la vida porque me enseñó a vivir en presente.

A mis padres por que sembraron en mí valores  
que me han sacado a delante,  
gracias por su confianza y ejemplo de vida.

A mi esposo por estar a mi lado,  
por tu amor y comprensión gracias.

A mis hermanos y hermanas  
porque abrieron la brecha en donde ahora camino.

A Ana Jazmín por compartir esta etapa de nuestras vidas.

A la UNAM por su generosidad y cobijo.

Al Dr. Bazúa por su tiempo y sus enseñanzas.

A cada uno de los sinodales por el tiempo dedicado.

A Humberto y Karla por su disposición.

Gracias a todos aquellos que hicieron posible que este ciclo concluya satisfactoriamente.



## ÍNDICE

Introducción.	1
Capítulo 1: Caracterización de la fracción pesada.	
Influencia de las correlaciones para estimar propiedades en los experimentos PVT.	5
1.1.- Experimentos PVT para sistemas aceite-gas.	5
1.1.1.- Expansión a Composición Constante (CCE).	5
1.1.2.- Expansión de Liberación Diferencial (DLE).	6
1.2.- Datos disponibles del reporte PVT.	8
1.3.- Caracterización de la fracción pesada.	9
1.3.1.- Distribución molar.	9
1.3.2.- Obtención de los parámetros de la función de distribución Gamma.	12
1.3.2.- Obtención de los pseudocomponentes de la fracción pesada.	13
1.3.3.- Obtención de las propiedades de los SCN y pseudocomponentes.	14
1.3.4.- Efecto de las correlaciones para temperatura y presión crítica.	15
1.3.5.- Efecto de las correlaciones para densidad relativa.	25
1.3.6.- Efecto de las correlaciones para temperatura normal de ebullición.	27
1.3.7.- Efecto de las correlaciones para factor acéntrico.	29
Capítulo 2: Ajuste de la presión de saturación.	31
Capítulo 3: Traslado de volumen.	54
Conclusiones.	70

Recomendaciones para trabajos futuros.	73
Apéndice A: Ecuación de Estado.	74
Apéndice B: Correlaciones para estimar propiedades.	76
Apéndice C: Resultados finales.	83
Apéndice D: Algoritmo del traslado de volumen.	113
Referencias.	114



## ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
bbbl	Barriles
CCE	Experimento a Composición Constante
$C_f$	Factor de caracterización de Soreide
$C_{n+}$	Corte de la fracción pesada
DLE	Experimento de Liberación Diferencial
FVF	Factor de formación de volumen del aceite
$\gamma$	Densidad relativa
GOR	Relación gas-aceite a condiciones estándar
$P_c$	Presión crítica
PIB	Parámetros de interacción binaria ( $k_{ij}$ )
PVT	Experimentos Presión Volumen Temperatura
scf	Pies cúbicos estándar
SCN	Single Carbon Number
stb	Barriles estándar ( $T = 60^\circ \text{ F}$ , $P = 1 \text{ atm}$ )
$T_b$	Temperatura normal de ebullición
$T_c$	Temperatura crítica
$T_r$	Temperatura reducida
$T_y$	Temperatura de yacimiento
$V_r$	Volumen relativo al volumen de saturación
$V^{\text{EOS}}$	Volumen predicho por la ecuación de estado
$\omega$	Factor acéntrico



## INTRODUCCIÓN

Los fluidos de un yacimiento de petróleo son mezclas de gas natural y crudo a temperaturas y presiones elevadas; la composición típica de tales mezclas es de cientos o miles de hidrocarburos y pocos no hidrocarburos. Los compuestos más ligeros y simples son producidos como gas natural, los más pesados y complejos forman el crudo. Cuando el gas y el crudo se producen, la presión en el yacimiento decrece, haciendo que la mezcla de hidrocarburos restantes cambie en composición, propiedades volumétricas y el comportamiento de fases.

Para conocer el comportamiento de un pozo previo a su explotación, se realiza una serie de pruebas relativamente simples que simulan los procesos de recuperación de petróleo, las cuales son llevadas a cabo en un laboratorio y consisten en variar la presión del fluido para determinar datos volumétricos Presión-Volumen-Temperatura; de ahí que estos experimentos reciban el nombre de experimentos PVT.

Los experimentos PVT se pueden simular a su vez mediante alguna ecuación de estado y para ello es absolutamente necesario conocer las propiedades críticas, factor acéntrico, peso molecular y los parámetros de interacción binaria (PIB) de todos los componentes de la mezcla.

En general la información composicional de los fluidos de yacimiento se describe por un número de componentes conocidos y por una fracción que representa a los componentes más pesados, esta fracción es comúnmente denominada fracción pesada, de ésta se desconoce la composición química y por lo tanto las propiedades termodinámicas de cada componente que la conforma. Sin embargo este problema puede ser resuelto a través de una caracterización aproximada de los componentes pesados mediante el uso conjunto de procedimientos y de información experimental del fluido en cuestión. Entonces, para la correcta representación de los fluidos de yacimiento, la cuestión más importante estriba en cómo caracterizar la fracción pesada. Cabe mencionar que dada la gran variedad de



procedimientos y correlaciones no existe una caracterización única para el fluido de un yacimiento determinado.

En vista de la importancia de lograr una caracterización apropiada para la fracción pesada que ayude a la correcta predicción de las propiedades volumétricas, este trabajo surge para proponer cual de las correlaciones ya existentes para caracterizar las propiedades de los componentes es la más idónea para representar a los sistemas aceite-gas de nuestro país. Cabe mencionar que tales correlaciones son resultado del análisis del comportamiento de crudos cuya naturaleza es diferente a los que se pretende estudiar, sin embargo en este trabajo se analiza si la caracterización arrojada es consistente con la información experimental del crudo analizado o se tiene la necesidad de crear otras correlaciones apropiadas para nuestros crudos.

Una vez caracterizado el sistema aceite-gas, en este trabajo se utiliza la ecuación de estado de Peng-Robinson para representar las propiedades volumétricas y el equilibrio de fases líquido-vapor.

Dentro de los objetivos que se plantea para este trabajo de tesis se encuentran:

1. Determinar si las correlaciones existentes para la caracterización de las propiedades termodinámicas de cada uno de los componentes y pseudocomponentes son aplicables a los diversos crudos mexicanos.
2. Recomendar un conjunto de correlaciones que sean válidas para la caracterización de las propiedades de la fracción pesada de los crudos mexicanos, tomando como base cual de éstas representa mejor los resultados obtenidos en los experimentos PVT.

En el capítulo 1, se describe brevemente los experimentos PVT que se simulan. De acuerdo con la naturaleza de los crudos analizados solo se presentan dos de los experimentos, Expansión a Composición Constante (CCE) y Liberación Diferencial (DLE), también se



menciona las propiedades que se miden en cada uno de los experimentos y las unidades en que generalmente se reportan. Además se presentan las consideraciones bajo las cuales se caracteriza la fracción pesada de cada uno de los crudos que en este caso es mediante la función de distribución Gamma que sirve de base para obtener los pseudocomponentes de la fracción pesada, con lo cuales se obtienen las propiedades críticas que se requieren en la ecuación de estado.

Se presentan los resultados del análisis de sistemas aceite-gas reales que se obtienen al estimar las propiedades de cada uno de los componentes y pseudocomponentes de la mezcla usando las diferentes correlaciones disponibles. Además se presenta el efecto que esto tiene en la representación de los experimentos PVT del sistema en cuestión.

En el capítulo 2, una vez que se ha caracterizado el crudo, se plantea una estrategia para ajustar la presión de saturación, de cada uno de los crudos probados, a través de los parámetros de interacción binaria entre el metano y los pseudocomponentes creados mediante la distribución molar para dividir la fracción pesada y se presentan tablas detalladas con los resultados encontrados; además se relaciona dichos parámetros de ajuste con algunas de las propiedades del crudo para que estos sean predictivos.

En el capítulo 3 se presenta la herramienta de traslado de volumen desarrollada específicamente para los crudos analizados, primeramente se explica la metodología y después se muestra detalladamente el efecto que tiene su aplicación en el mejoramiento de los resultados obtenidos en la simulación de los experimentos PVT.

En el apéndice A se encuentra la ecuación de estado de Peng-Robinson<sup>12</sup> que se utiliza para la simulación de los experimentos PVT, además de las diferentes expresiones para la dependencia de temperatura de  $\alpha$  en el término atractivo, se mencionan las expresiones de Gasem, Twu y Stryek-Vera.

En el apéndice B se encuentran todas las correlaciones que se emplean para estimar las propiedades termodinámicas de los componentes y pseudocomponentes del crudo, tales



como densidad relativa ( $\gamma$ ), temperatura normal de ebullición ( $T_b$ ), temperatura crítica ( $T_c$ ), presión crítica ( $P_c$ ) y factor acéntrico ( $\omega$ ) que se requieren para poder emplear la ecuación de estado.

En el apéndice C se presenta un resumen de los resultados obtenidos para todos los crudos estudiados en esta tesis. Todos ellos son crudos de yacimientos mexicanos que se han identificado por letras para guardar la confidencialidad de la información proporcionada por el Instituto Mexicano del Petróleo.

En el apéndice D se presenta el diagrama de flujo del algoritmo para corregir la densidad a través del traslado de volumen, este procedimiento se aplica en el experimento CCE y DLE para corregir las cantidades medidas como el GOR, FVF, densidad del líquido y volumen relativo.

En los capítulos de esta tesis se presentan con detalle los resultados para el crudo identificado como crudo A.

El intervalo de densidad de los crudos analizados se encuentra entre 8 y 39° API, con lo cual se cubre una amplia gama de crudos, desde ligeros hasta pesados. Para procesar toda la información, tanto de los reportes PVT como la de la caracterización lograda, se hace uso de los módulos computacionales previamente creado en otros trabajos de tesis sin los cuales no se podría obtener la cantidad de resultados aquí presentados.



## CAPÍTULO 1

### CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PESADA

#### INFLUENCIA DE LAS CORRELACIONES PARA ESTIMAR PROPIEDADES EN LOS EXPERIMENTOS PVT

La elección de las correlaciones para estimar las propiedades de cada uno de los componentes de un crudo es una tarea importante dentro de la explotación de un yacimiento, ya que de esto depende el acercamiento que se logra entre la simulación y el comportamiento real del pozo.

##### 1.1 EXPERIMENTOS PVT PARA SISTEMAS ACEITE-GAS

En esta sección se explica someramente los principales experimentos PVT que se aplican a los sistemas aceite-gas. En este trabajo se compara el comportamiento predicho a través de la ecuación de estado con los datos experimentales de crudos mexicanos.

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

El experimento CCE se usa para determinar la presión de burbuja y especialmente el comportamiento volumétrico a presiones por debajo del punto de burbuja. La figura 1.1 ilustra el procedimiento para llevar a cabo el experimento CCE, el cual inicia cuando el fluido es llevado a una presión apenas por arriba de la presión de yacimiento  $P_1$ , asegurando que el fluido esté en la zona de una fase<sup>25</sup>. La temperatura del sistema es mantenida constante e igual a la temperatura del yacimiento.

A medida que la presión disminuye, el volumen del aceite, o del aceite más el gas liberado, es medido, cuando la mezcla llega al equilibrio. Los datos que se toman del reporte PVT



son la presión de burbuja  $P_b$ , y el volumen relativo (volumen total/ volumen del punto de burbuja).

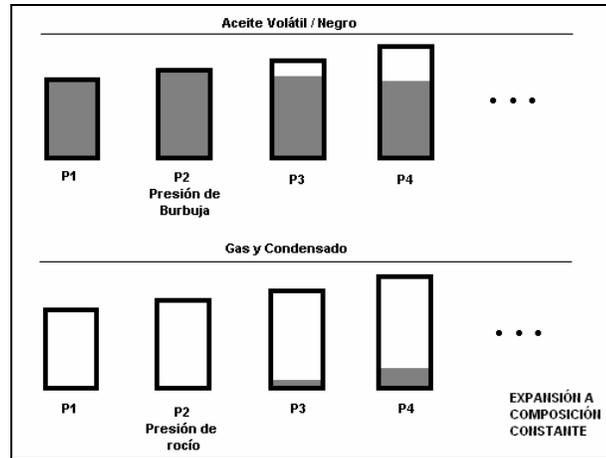


Figura 1.1. Descripción de un experimento CCE para un aceite y para un gas y condensado.

Los volúmenes totales para presiones menores a la presión de burbuja pueden ser correlacionados por la función  $Y^{25}$ , definida como:

$$Y = \frac{P_b - P}{P(V_r - 1)}; \quad P < P_b \quad (1.1)$$

La gráfica de la función  $Y$  en función de la presión debe presentar una tendencia lineal si es que los datos experimentales son de buena calidad.

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

El experimento DLE está diseñado para aproximar la disminución de la presión dentro del yacimiento, una muestra del aceite, es llevada a una sola fase a la temperatura del yacimiento. La presión es disminuida hasta que el fluido alcanza su punto de burbuja. La figura 1.2 ilustra el procedimiento de laboratorio para el experimento DLE<sup>25</sup>.

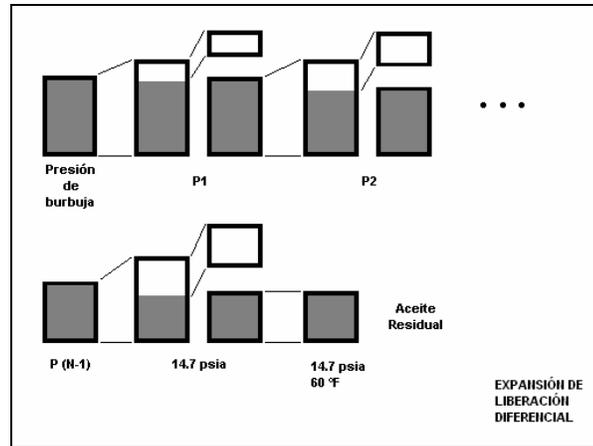


Figura 1.2. Descripción del experimento DLE para un aceite.

La presión es llevada por debajo de la presión de saturación y la celda es agitada hasta que el equilibrio se alcanza. Todo el gas que se libera es removido a presión constante. Entonces, el volumen, moles y la densidad relativa del gas que es retirado son medidas. El volumen de aceite restante, también es medido. Este procedimiento se repite hasta la presión atmosférica. El volumen de aceite residual y la densidad relativa, son medidas a 60° F. Las propiedades que se toman del reporte PVT son las siguientes:

**Densidad del aceite ( $\rho$ ):** La densidad del aceite remanente en la celda, medida en *gramos por centímetro cúbico* ( $\text{g/cm}^3$ ).

**Relación gas/aceite diferencial (*GOR*):** Indica la cantidad de gas que se libera por una cantidad definida de aceite cuando la presión se reduce. El *GOR* esta dado en unidades de *pies cúbicos estándar por barril de aceite* ( $\text{scf/stb}$ ).

**Factor de Volumen del aceite (*FVF*):** Refiere el volumen del aceite contenido en la celda a una presión del experimento y la temperatura del yacimiento con el volumen de aceite al final del experimento a temperatura estándar, medido en *barriles por barril estándar* ( $\text{bbl/stb}$ ).



## 1.2 DATOS DISPONIBLES DEL REPORTE PVT

Para ilustrar el procedimiento de caracterización y el efecto que tienen las diferentes correlaciones utilizadas en los experimentos PVT se toma como ejemplo el crudo A, el cual tiene como características principales las siguientes: 8.5° API densidad del líquido de tanque y presión de saturación de 90.45 bar a temperatura de yacimiento de 369.25 K.

La tabla 1.1 muestra la información composicional típica para el fluido de yacimiento en la cual están indicados los componentes definidos considerados hasta el pentano, los SCN (single carbon number) del C<sub>6</sub> al C<sub>35</sub>, así como su composición y peso molecular, además de algunas propiedades promedio de la fracción pesada que en este caso se indica como C<sub>36+</sub>. En algunas ocasiones también se cuenta con datos de la envolvente de fases como los de la tabla 1.2 correspondientes al crudo A.

En lo referente a los experimentos PVT también se tienen los datos reportados para los experimentos CCE y DLE que se presentan en las tablas 1.3 y 1.4, respectivamente. La función Y se puede calcular, en caso de no se incluya en el reporte, a partir de los datos reportados de presión y volumen relativo mediante la ecuación (1.1).

*Tabla 1.1. Información composicional típica del reporte PVT para el crudo A.*

COMPONENTE	PESO MOLECULAR	COMPOSICIÓN % Mol	COMPONENTE	PESO MOLECULAR	COMPOSICIÓN % Mol
N2	28.01	1.62	C17	237	1.11
CO2	44.01	3.39	C18	251	1.05
H2S	34.08	4.59	C19	263	0.73
C1	16.04	25.93	C20	275	0.62
C2	30.07	3.81	C21	291	0.56
C3	44.1	2.84	C22	300	0.39
iC4	58.12	1.08	C23	312	0.25
C4	58.12	1.13	C24	324	0.16
iC5	72.15	0.38	C25	337	0.08
C5	72.15	0.49	C26	349	0.04
C6	84	0.69	C27	360	0.02
C7	96	0.69	C28	372	0.02
C8	107	0.4	C29	382	0.02
C9	121	0.52	C30	394	0.02
C10	134	1.52	C31	404	0.02
C11	147	2.81	C32	415	0.02
C12	161	3.29	C33	426	0.02
C13	175	2.34	C34	437	0.03
C14	190	2.19	C35	445	0.01
C15	206	1.81	C36+	793.7	31.78
C16	222	1.52	Densidad C <sub>36+</sub> = 1.087 g/cm <sup>3</sup>		



Tabla 1.2. Puntos de burbuja, crudo A.

T (K)	P(bar)
303.15	101.765
33.15	117.005
363.15	129.420
390.45	141.688

Tabla 1.3. Reporte de la Expansión a Composición Constante (CCE), crudo A.

P (psia)	Volumen relativo (Vr)	Y	P (psia)	Volumen relativo (Vr)	Y
1065	1.0500	4.6385	3814	0.9817	
1095	1.0426	4.6551	4566	0.9786	
1104	1.0297	6.3406	4927	0.9740	
1125	1.0251	6.6111	5745	0.9700	
1166	1.0169	7.4280	6641	0.9649	
1240	1.0103	5.6452	7239	0.9631	
1312	1.0000		7762	0.9609	
1436	0.9983		7881	0.9606	
2265	0.9937		8805	0.9563	
2930	0.9869				

Tabla 1.4. Propiedades de la fase aceite de la Vaporización Diferencial (DLE), crudo A.

Presión psia	GOR scf/stb	FVF bbl/stb	$\rho$ Líquido g/cm <sup>3</sup>	Presión psia	GOR scf/stb	FVF bbl/stb	$\rho$ Líquido g/cm <sup>3</sup>
2252	201	1.190	0.853	1200	189	1.186	0.855
2200	201	1.190	0.853	1100	179	1.180	0.859
2100	201	1.190	0.853	1000	168	1.174	0.862
2000	201	1.190	0.853	800	144	1.161	0.868
1900	201	1.191	0.853	700	131	1.154	0.871
1800	201	1.191	0.852	600	117	1.146	0.875
1700	201	1.191	0.852	500	102	1.138	0.878
1600	201	1.191	0.852	300	69	1.118	0.887
1500	201	1.192	0.852	209	52	1.106	0.893
1312	201	1.192	0.851	15	0	1.050	0.925

## 1.3 CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PESADA

### 1.3.1 Distribución Molar.

La distribución molar es la relación que guardan la fracción mol y el peso molecular; aunque no existe una relación única entre las dos variables, por ejemplo, los datos de los cortes de una muestra de la fracción C<sub>n+</sub> destilada en 10 cortes separados por los puntos



normales de ebullición de las n-parafinas serán diferentes si se comparan con los datos obtenidos de la muestra si ésta es destilada en cortes constantes de 10% de volumen.

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

La función de densidad de probabilidad gamma es:

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp\{-(M - \eta) / \beta\}}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \quad (1.2)$$

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

$$\beta = \frac{M_{C_{n+}} - \eta}{\alpha} \quad (1.3)$$

Los tres parámetros de la función gamma son  $M_{C_{n+}}$  (el peso molecular promedio de la fracción pesada)  $\alpha$  y  $\eta$ . El parámetro clave es  $\alpha$ , el cual define la forma de la distribución y  $\eta$  puede ser interpretado como el peso molecular mínimo encontrado en la fracción  $C_{n+}$ . En la figura 1.3 se muestra la forma de la distribución  $p(M)$  para distintos valores del parámetro  $\alpha$ .

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

$$\int_{\eta}^{\infty} p(M) dM = 1 \quad (1.4)$$

La distribución continua  $\mathbf{p}(\mathbf{M})$  es aplicada a la fracción  $C_{n+}$  al dividir el área bajo la curva en un número definido de secciones, conocidos como pseudocomponentes. Entonces, el



área de una sección asociada a un pseudocomponente será la fracción mol normalizada  $z_i/z_{C_{n+}}$  para el intervalo de pesos moleculares  $M_{b_{i-1}}$  a  $M_{b_i}$ , donde  $z_i$  es la fracción mol del pseudocomponente y  $z_{n+}$  es la fracción mol de la fracción pesada dentro de la mezcla total.

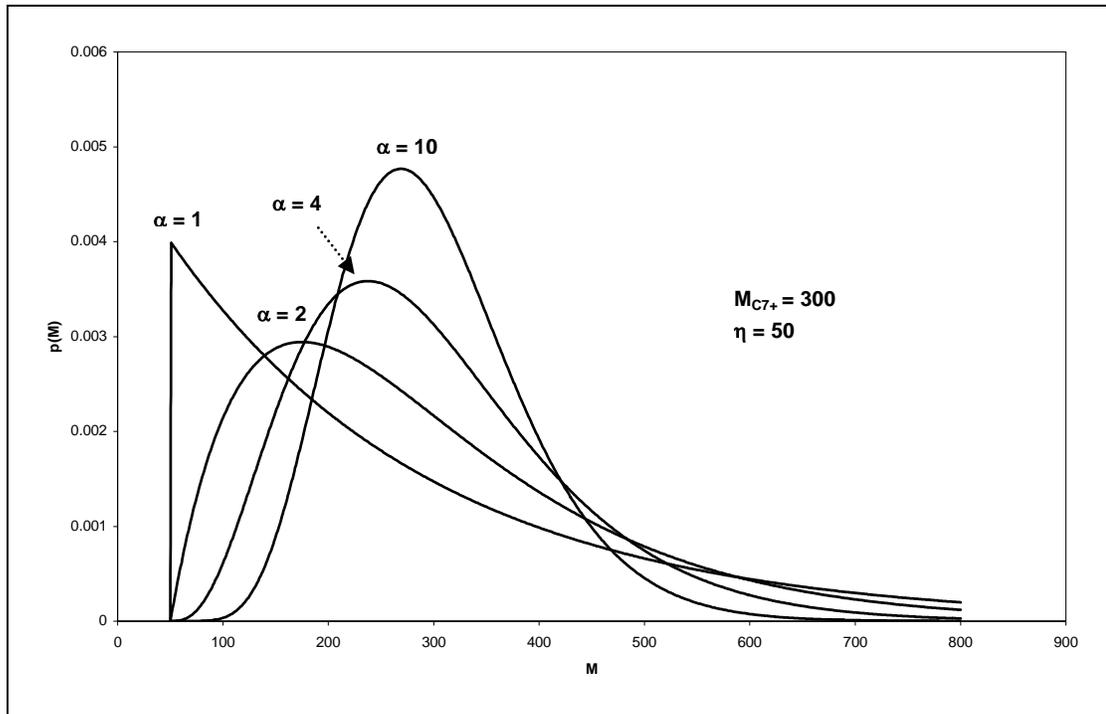


Figura 1.3. Distribución Gamma para diferentes valores del parámetro  $\alpha$ .

Para llevar a cabo el fraccionamiento del área total bajo la curva en  $i$  áreas asociadas y obtener la fracción mol de cada pseudocomponente se utilizan dos enfoques distintos, el método de los intervalos y el método de la cuadratura<sup>6</sup>.

De la fracción pesada se tiene la siguiente información:

$z_{C_{n+}}$ : Fracción mol de la fracción pesada

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

En primer lugar se deben especificar los valores de  $\eta$  y  $\alpha$ . Cuando el último valor no es conocido para un fluido específico, se toma  $\alpha = 1$ <sup>23</sup>.



### 1.3.2 Obtención de los parámetros de la función de distribución Gamma.

Con base en la información de la tabla 1.1 se puede caracterizar la fracción pesada mediante el módulo computacional<sup>2, 6</sup> ya desarrollado, donde se encuentran implementadas las correlaciones y la simulación de los experimentos PVT.

La caracterización de los componentes pesados se realiza con base en la distribución gamma<sup>24, 23</sup> cuyos parámetros son  $\alpha$ ,  $\eta$  y  $\beta$  que determina el peso molecular promedio de la fracción pesada y se calcula a partir de la ecuación (1.3). El procedimiento de caracterización que se utiliza en este estudio está basado en el método de cuadratura Gaussiana<sup>23</sup> que se explica con detalle en la tesis de maestría de Humberto Hinojosa<sup>6</sup>, con un número de cinco pseudocomponentes para todos los sistemas estudiados.

En el caso del valor de  $\eta$  requerido en las variables de entrada al programa se toma la mitad de la diferencia entre los dos últimos pesos moleculares de los componentes definidos, reportados anteriores a la fracción pesada y se suma este valor al peso molecular del último componente definido, esto ayuda a mantener la continuidad entre los pesos moleculares que se obtienen de la caracterización.

En la mayoría de los sistemas estudiados no se cuenta con información suficiente para determinar el valor de  $\alpha$  en la función de distribución Gamma. Con objeto de estudiar la influencia de este parámetro se tomó a vía de ejemplo la información composicional del crudo A a partir del C<sub>12</sub>. Para este caso el valor de  $\eta$  está dado por:

$$\eta = 147 + (147 - 134) / 2 = 153.5 \quad (1.5)$$

El valor de  $\alpha$  en la función de distribución Gamma se determina mediante la gráfica de la figura 1.1, en la cual se encuentra la fracción mol de los componentes definidos como SCN (single carbon number) a partir del C<sub>12</sub> en función de su peso molecular, las curvas restantes se generaron con el modelo de distribución Gamma de tres parámetros<sup>25</sup> en el que se varia  $\alpha$  desde un valor de 0.2 hasta 1.5, para encontrar el valor de este parámetro que



mejor se ajusta a los datos reportados. El valor de  $\beta$  se determina a partir del peso molecular promedio de la fracción pesada, en este caso  $C_{12+}$ .

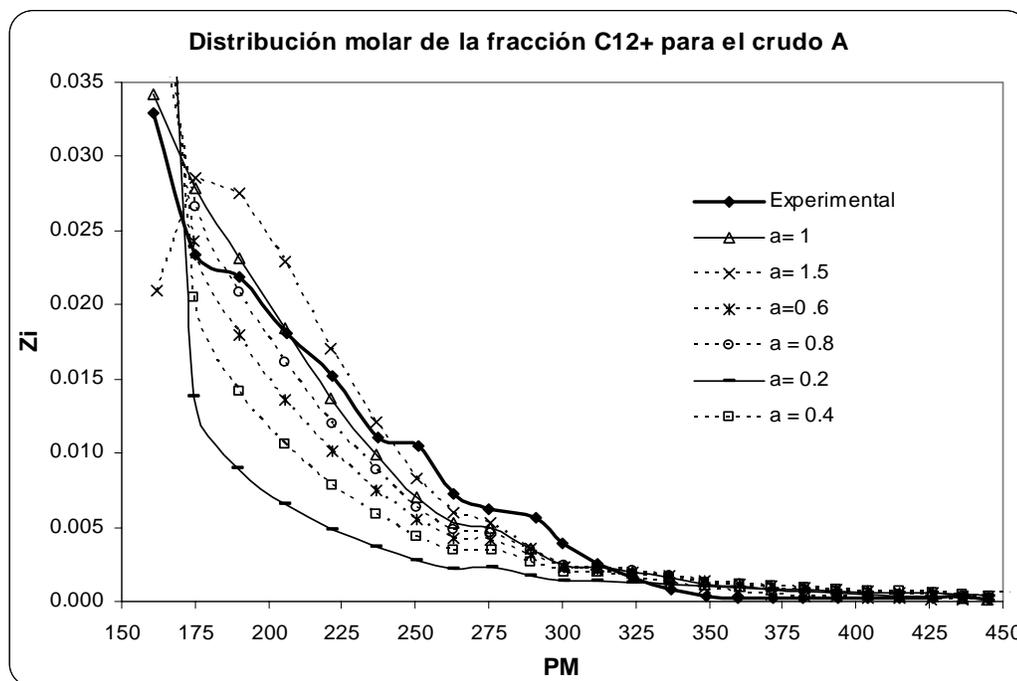


Figura 1.4. Distribución Gamma del crudo A para diferentes valores del parámetro  $\alpha$ .

En la figura 1.4 se observa que el valor de  $\alpha$  que mejor representa la distribución molar del sistema es  $\alpha=1$ , valores por debajo de este valor inician con fracciones mol más grandes que decrecen rápidamente, para valores mayores a 1 la curva presenta un máximo e inicia en valores mucho menores. Todas las curvas muestran la misma tendencia para pesos moleculares mayores a 400.

Debido a este comportamiento se escoge el valor de  $\alpha=1$  de aquí en adelante para llevar a cabo la caracterización de todos los sistemas estudiados.

### 1.3.3 Obtención de los pseudocomponentes de la fracción pesada.

Para caracterizar al crudo A se toma la información composicional completa incluyendo a los componentes definidos y a todos los SCN, del  $C_6$  al  $C_{35}$ , además se cuenta también con



el peso molecular de la fracción pesada que en este caso corresponde a 793.7 y una composición de 31.79 % mol. La fracción  $C_{36+}$  se descompone en 5 pseudocomponentes por el método de cuadratura y se obtienen los resultados mostrados en la tabla 1.5.

*Tabla 1.5. Distribución Gamma de la fracción pesada, crudo A.*

COMPONENTE	PESO MOLECULAR	FRACCIÓN MOL %
Pseudocomponente 1	483.30	6.94
Pseudocomponente 2	623.61	11.17
Pseudocomponente 3	890.00	8.75
Pseudocomponente 4	1315.81	3.99
Pseudocomponente 5	1993.68	0.94

### 1.3.4 Obtención de las propiedades de los SCN y pseudocomponentes.

Las propiedades de los componentes definidos, tales como densidad relativa ( $\gamma$ ),  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $T_b$  y  $\omega$  se obtienen de los datos reportados por Whitson<sup>25</sup>. Para los SCN y la fracción pesada se obtienen a partir de correlaciones haciendo uso del módulo computacional<sup>6</sup>. La información requerida para caracterizar a un componente es la densidad relativa y el peso molecular. Cuando para un fluido no se proporcione el peso molecular o la densidad relativa de los componentes SCN se toman los reportados por Danesh<sup>1</sup>.

Una vez definidos el conjunto de los SCN y los pseudocomponentes se puede iniciar la inspección de las correlaciones para calcular sus propiedades y determinar cual es la combinación más apropiada para representar los experimentos PVT reportados. Sin embargo hay una amplia variedad de correlaciones y por razones de tiempo se concentra el análisis de este trabajo solo en las recomendadas por Whitson<sup>25</sup> que son las que se mencionan a continuación:

Densidad relativa ( $\gamma$ ): **Soreide**<sup>16</sup> y Watson<sup>22</sup>.

Temperatura normal de ebullición ( $T_b$ ): **Soreide**<sup>16</sup>, Lee-Kesler<sup>8</sup> y Riazi-Daubert<sup>15</sup>.

Temperatura crítica ( $T_c$ ): Lee-Kesler<sup>8</sup>, Cavett<sup>20</sup>, **Twu**<sup>20</sup> y Riazi-Daubert<sup>15</sup>.

Presión crítica ( $P_c$ ): Lee-Kesler<sup>8</sup>, Cavett<sup>4</sup>, **Twu**<sup>20</sup> y Riazi-Daubert<sup>15</sup>.

Factor acéntrico ( $\omega$ ): **Lee Kesler**<sup>8,9</sup> y ajuste a  $T_b$ .



Las correlaciones que se encuentran en negritas son las que se toman como base (ver apéndice B), debido a que son las más recomendadas en la bibliografía<sup>1, 25</sup>, y permanecen fijas cuando se este variando la correlación para alguna otra propiedad, por ejemplo si se va determinar que correlación de  $T_b$  representa mejor los experimentos PVT, se calcula  $\gamma$  con la correlación Soreide;  $T_c$  y  $P_c$  con las expresiones de  $T_{wu}$  y  $\omega$  con la correlación Lee-Kesler.

Los datos que se obtienen de la caracterización ( $M_i$ ,  $z_i$ ,  $\gamma_i$ ,  $T_{ci}$ ,  $P_{ci}$ ,  $\omega_i$ ), en conjunto con las propiedades de los componentes definidos, forman los datos correspondientes de la mezcla, y es la información que se introduce a la ecuación de estado para calcular el comportamiento PVT. Los datos correspondientes al experimento se toman de las tablas 1.3 y 1.4 dependiendo del experimento a simular; los dos conjuntos de datos son indispensables para la simulación de experimentos PVT. Los resultados de la caracterización y de la simulación de los experimentos PVT se pueden observar en el apéndice C para el total de crudos estudiados.

La exploración de las correlaciones y la simulación de los experimentos se hace bajo las siguientes consideraciones: Se utiliza la ecuación de estado de Peng-Robinson<sup>12</sup> con la función  $\alpha$  del término atractivo calculada mediante la correlación de  $T_{wu}$ <sup>19</sup>, (ver apéndice A). Por el momento para ilustrar el efecto de la variación de cada correlación, los parámetros de interacción binaria se toman igual a cero, y no se utiliza la herramienta del traslado de volumen. Se toma como ejemplo ilustrativo la variación de  $T_c$  y  $P_c$ , debido a que son de las propiedades más importantes dentro de la ecuación de estado; para la variación de las demás propiedades solo se dan los resultados condensados debido a que se presenta un comportamiento similar.

### **1.3.5 Efecto de las correlaciones para temperatura y presión crítica ( $T_c$ , $P_c$ )**

Para explorar el efecto que tiene el utilizar diferentes correlaciones de  $T_c$  y  $P_c$ ; manteniendo el cálculo del resto de las propiedades con las mismas correlaciones, se toman las expresiones correspondientes del mismo autor, para no hacer demasiadas



combinaciones y se encuentra que las propiedades presentan comportamientos como los mostrados en las figuras 1.5, 1.6 y 1.7, en las cuales se presenta tanto las propiedades de los componentes SCN como de los 5 pseudocomponentes generados y se grafican en función del peso molecular, también se muestran en las figuras los datos de las tablas correspondientes a los Single Carbon Number (SCN) reportados por Whitson<sup>25</sup> para encontrar alguna posible relación con ellos.

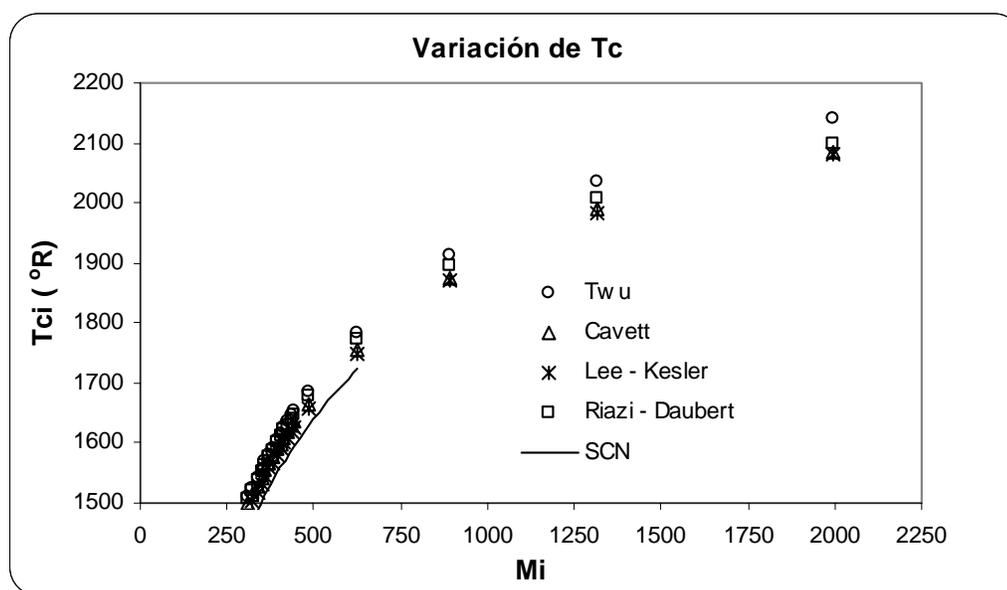


Figura 1.5. Temperatura crítica de los SCN y pseudocomponentes en función del peso molecular para el crudo A, utilizando diferentes correlaciones para Tc.

En la figura 1.5 se observa que, la correlación de Twu genera los valores más altos de Tc, para pesos moleculares altos, seguidos de los predichos por Riazi-Daubert, los valores de las correlaciones de Cavett y Lee-Kesler son muy parecidos entre sí y también son los que más se acercan a la tendencia de los reportados en la tabla de Whitson<sup>25</sup>.

En lo que se refiere a la presión crítica, presentada en la figura 1.6, las correlaciones de Lee-Kesler, Twu y Riazi-Daubert, presentan la misma tendencia, que es similar a la de los SCN de Whitson, disminuye el valor de P<sub>c</sub> a medida que aumenta el peso molecular, la correlación de Cavett presenta más variaciones, ya que a pesos moleculares altos invierte la tendencia que presenta a pesos moleculares bajos y tiende a aumentar el valor de P<sub>c</sub> conforme se incrementa el peso molecular. Cabe mencionar que en la zona de los



pseudocomponentes es donde más se pueden apreciar las diferencias entre las correlaciones, las propiedades de los componentes SCN no varían mucho con la variación de la correlación.

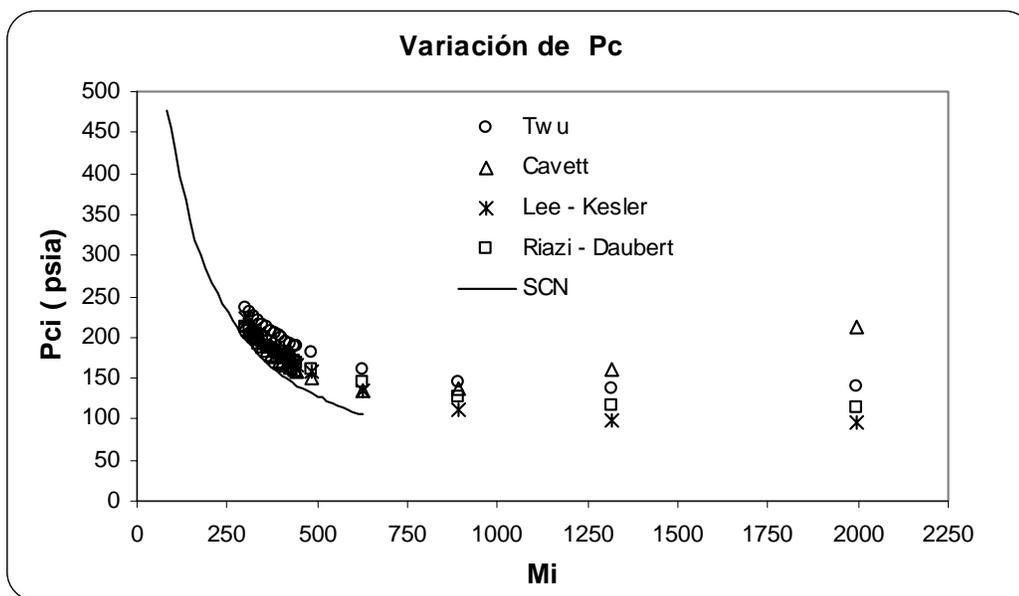


Figura 1.6. Presión crítica de los SCN y pseudocomponentes en función del peso molecular para el crudo A, utilizando diferentes correlaciones para  $P_c$ .

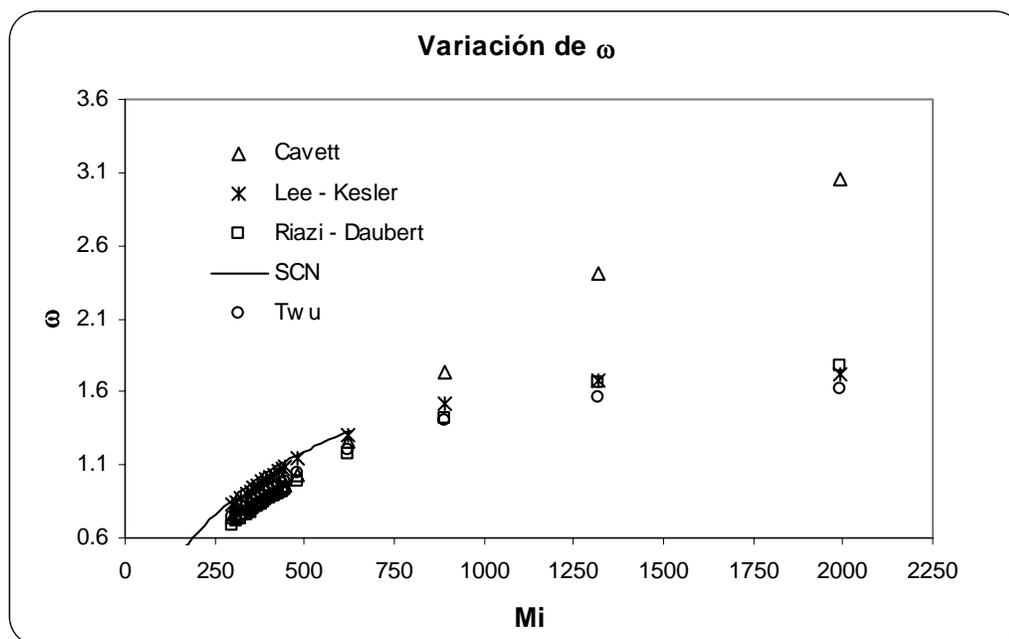


Figura 1.7. Factor acéntrico de los SCN y pseudocomponentes en función del peso molecular para el crudo A, utilizando diferentes correlaciones para  $T_c$  y  $P_c$ .



La figura 1.7 muestra el comportamiento del factor acéntrico respecto al peso molecular, donde una vez más se puede notar que la correlación de Cavett presenta un cambio en la tendencia mientras que las correlaciones restantes mantienen un comportamiento similar; siendo la correlación de Twu la que caracteriza con valores de  $\omega$  menores y Cavett con los valores más altos, esto para pesos moleculares altos, también se aprecia que la tendencia de los SCN es seguida por la correlación de Lee-Kesler.

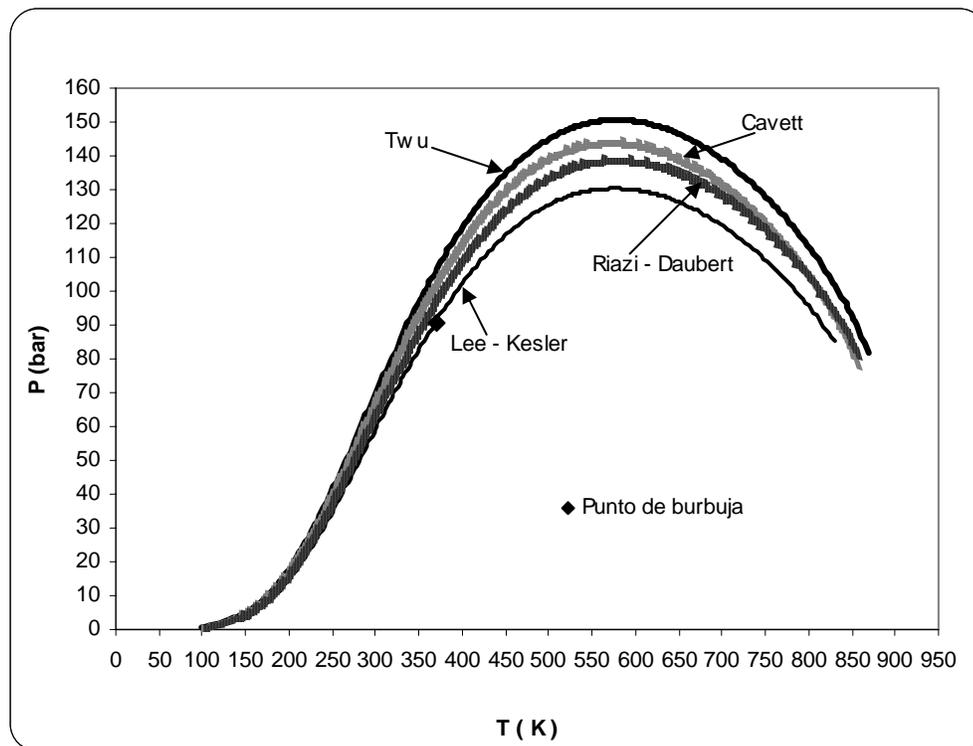


Figura 1.8. Envolventes P-T para el crudo A, generadas utilizando diferentes correlaciones de  $T_c$  y  $P_c$ .

La figura 1.8 presenta la envolvente de fases que genera cada correlación, para el crudo A, en donde se aprecia claramente que si se desea predecir la presión de saturación a la temperatura de yacimiento la curva que más se acerca a este valor es la que se produce con la correlación de Lee-Kesler, la más alejada es la que se produce por la correlación de Twu, entre estos dos extremos se encuentra las dos correlaciones restantes; siendo la de Riazi-Daubert la que produce una menor presión de burbuja.



Los resultados de la simulación del experimento CCE se encuentran en las figuras 1.9, 1.10 y 1.11; los correspondientes al DLE en las figuras 1.12, 1.13 y 1.14, ambos se presentan graficados como una función de la presión.

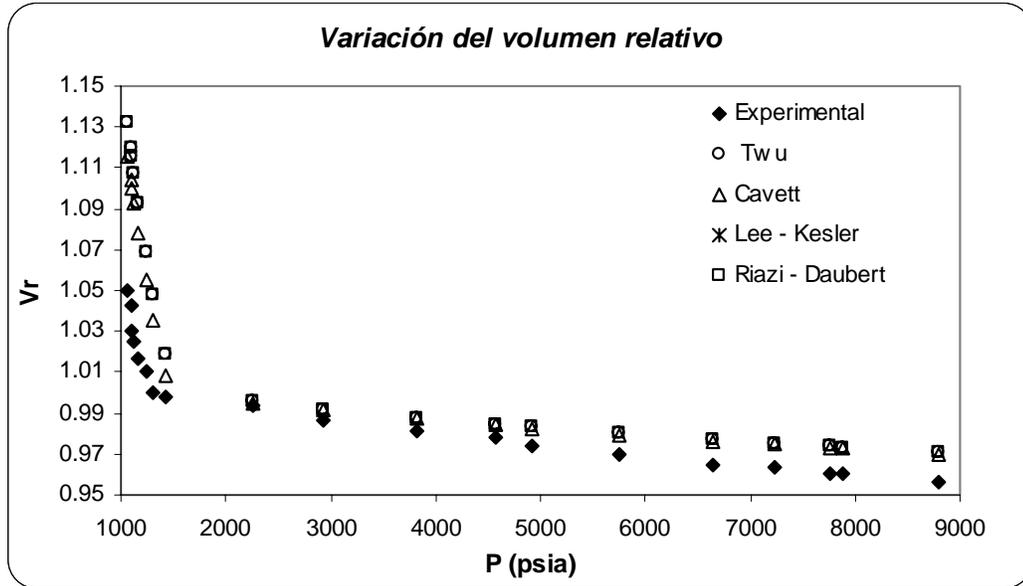


Figura 1.9. Volumen relativo contra la presión para el crudo A, utilizando diferentes correlaciones para  $T_c$  y  $P_c$ .

La figura 1.9 presenta información del volumen de la mezcla aceite-gas, desde presiones altas donde se encuentra en una sola fase, hasta presiones bajas en donde aparecen las dos fases, todos los volúmenes están relacionados al volumen predicho en el punto de saturación, se observa claramente el punto de quiebre donde aparecen las dos fases, este punto de quiebre puede no estar exactamente en el punto experimental, lo que indica que se está prediciendo una presión de saturación diferente y por ello la curva calculada que representa este experimento puede estar desfasada con respecto a los datos experimentales.

En la figura 1.10 se presenta la parte correspondiente a presiones altas, se observa que las predicciones hechas por la ecuación de estado, para el volumen relativo, a partir de los datos generados de las correlaciones son muy parecidas entre sí y se asemejan más a los datos experimentales cuanto más cercana sea la presión al valor de la presión de saturación, aproximadamente hasta 2 veces este valor. Para fines prácticos no se encuentran diferencias significativas entre las predicciones de las diferentes correlaciones.

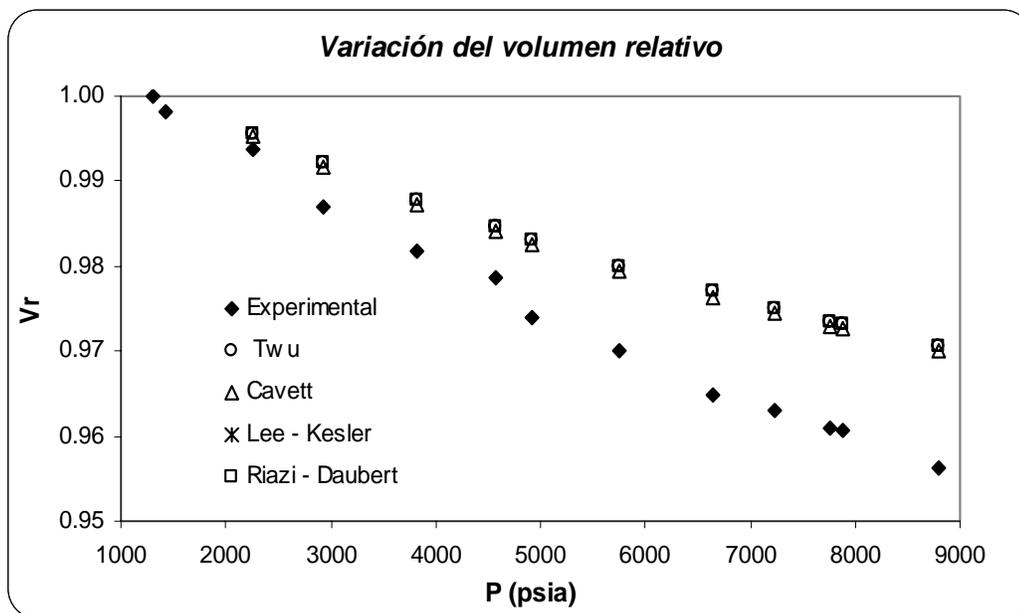


Figura 1.10. Volumen relativo contra la presión para el crudo A, para presiones mayores al punto de saturación, utilizando diferentes correlaciones para Tc y Pc.

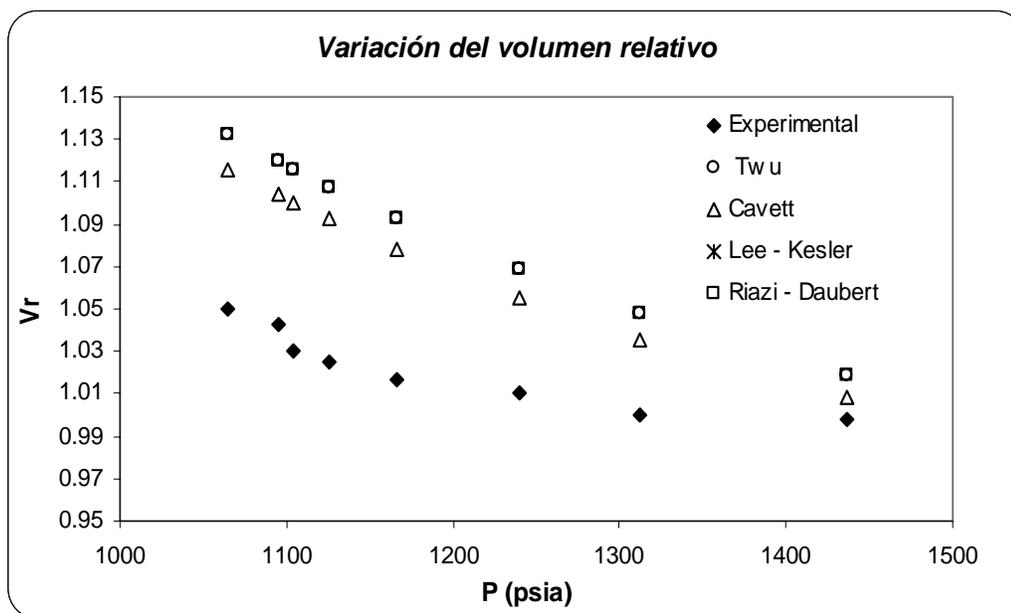


Figura 1.11. Volumen relativo contra la presión para el crudo A, para presiones por debajo del punto de saturación, utilizando diferentes correlaciones para Tc y Pc.

La figura 1.11 presenta la parte correspondiente a las predicciones realizadas para el experimento CCE a presiones bajas, donde las correlaciones de Lee-Kesler, Twu y Riazi-Daubert tienen un mismo valor para el volumen relativo mientras que la correlación de



Cavett, predice un valor menor, porque el volumen de saturación es más grande; es decir, estamos vaporizando más rápidamente la mezcla que los datos reportados.

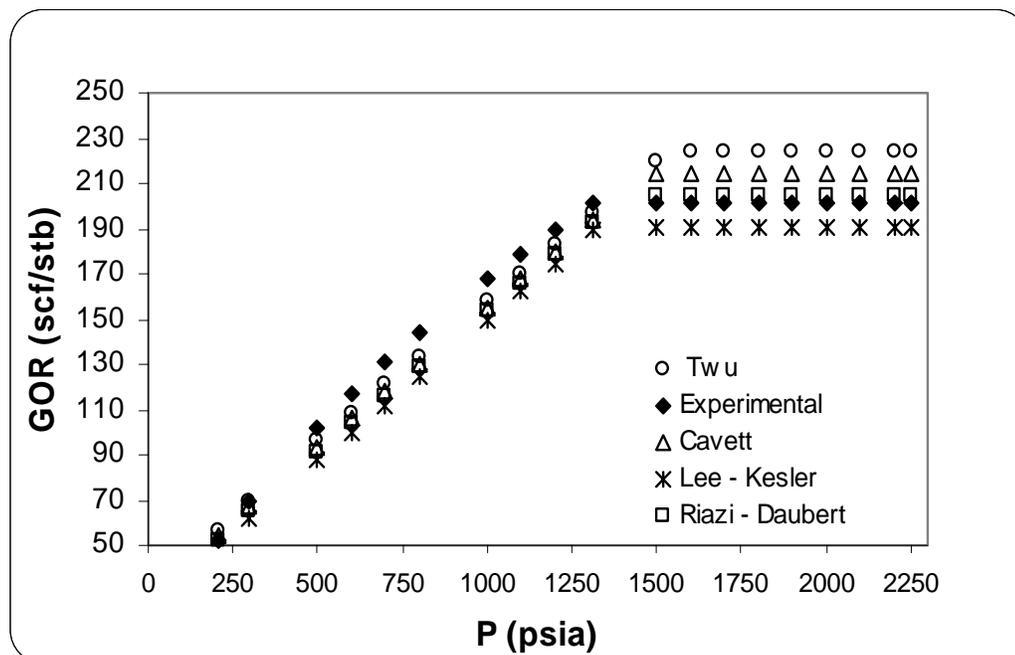


Figura 1.12. Relación gas-aceite en función de la presión para el crudo A, utilizando diferentes correlaciones para  $T_c$  y  $P_c$ .

En la figura 1.12 se presentan los resultados del experimento DLE donde muestra la relación gas-aceite (GOR) que se produce al disminuir la presión. La correlación de Lee-Kesler indica que se tiene una menor cantidad de gas disuelto en el aceite y las demás correlaciones indican valores semejantes. Las predicciones de la ecuación de estado son buenas en este caso, siendo la correlación de Riazi-Daubert la que se acerca más a los datos experimentales.

Otra manera de presentar los resultados del experimento DLE es a través del factor de formación de volumen (FVF) que indica el volumen de aceite-gas que se debe tener al inicio del experimento, a presiones altas, para producir un barril de aceite en condiciones estándar. Este comportamiento se presenta en la figura 1.13, en la cual se observa que la correlación de Twu predice un mayor requerimiento de barriles para tener al final un barril estándar que cualquiera de las otras correlaciones, Lee-Kesler presenta el menor valor predicho. Por debajo de la presión de saturación los valores predichos con cualquiera de las



correlaciones son prácticamente los mismos, los cuáles están todavía muy alejados de los datos experimentales reportados.

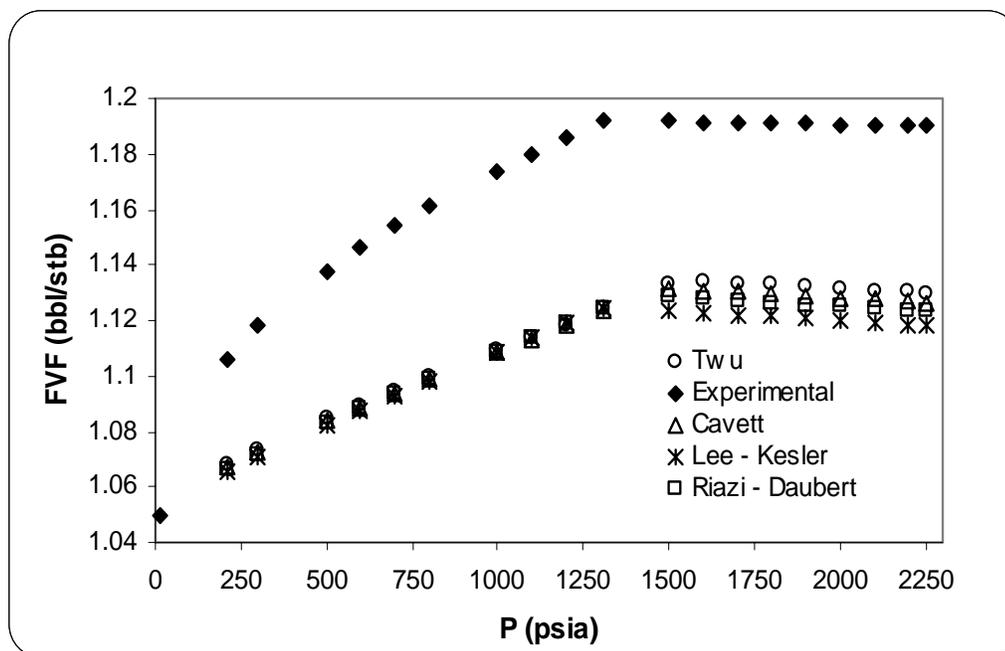


Figura 1.13. Factor de formación de volumen del aceite contra presión para el crudo A, utilizando diferentes correlaciones para  $T_c$  y  $P_c$ .

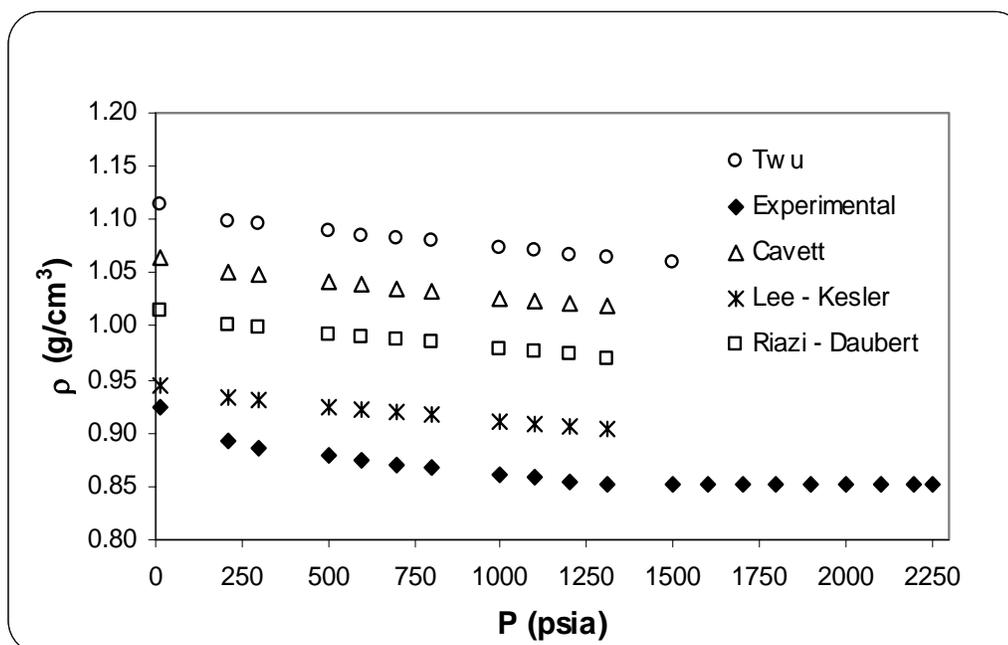


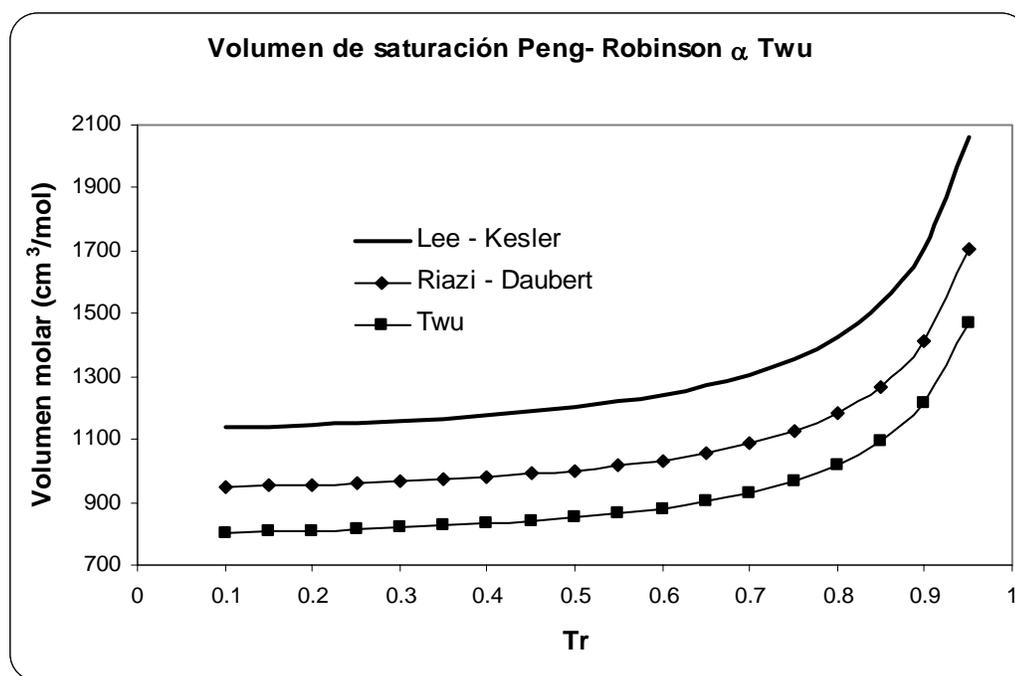
Figura 1.14. Densidad de la fase aceite remanente contra presión para el crudo A, utilizando diferentes correlaciones para  $T_c$  y  $P_c$ .



En la figura 1.14, se puede apreciar la relación de la densidad del líquido remanente, la cual aumenta a medida que se disminuye la presión, debido a que los componentes ligeros son retirados en cada etapa, quedando solo los más pesados, los valores predichos más cercanos a los datos reportados son los de la correlación de Lee-Kesler, seguidos por los de Riazi-Daubert, Cavett y finalmente Twu, que predice los valores más altos.

Como se observa en los resultados anteriores, la predicción de la densidad por la ecuación de estado no es satisfactoria. Este resultado está ampliamente documentado en la literatura.

Para entender un poco más los resultados de densidad que se obtienen de la simulación de los experimentos PVT se presenta la figura 1.15, en donde se encuentra graficado el volumen molar del líquido del último pseudocomponente del crudo A, el más pesado, cuyo peso molecular es de 1993 y tiene una densidad relativa de 1.11, calculado con la ecuación de estado en función de la temperatura reducida para cada una de las correlaciones de  $T_c$  y  $P_c$ .



*Figura 1.15.* Volumen molar del líquido para el último pseudocomponente en función de temperatura reducida para el crudo A, utilizando diferentes correlaciones de  $T_c$  y  $P_c$ .



Como se puede observar en la figura 1.15, la correlación de Twu predice el volumen molar menor y la de Lee-Kesler el mayor, lo cual concuerda con la densidad mayor y la menor del crudo, respectivamente, como se muestra en la figura 1.14; el orden en que se encuentran las curvas es el mismo en las dos figuras, tomando en cuenta que se habla de una relación inversa, obviamente esto también impacta en las figuras 1.12 y 1.13.

Por otro lado, no se tiene relación alguna entre el comportamiento del experimento y las propiedades de los componentes por separado. Del análisis de los resultados que se tienen hasta el momento, a partir de la forma de las curvas de  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega$  en función de peso molecular; no se puede predecir el comportamiento de los experimentos en lo relativo a la densidad del líquido; sino que es algo más complejo como la combinación de todas estas propiedades que se pueden representar como en este caso mediante el volumen.

Para dar mayor soporte a la figura 1.15, la figura 1.16 muestra la relación que presenta el volumen molar del líquido del último pseudocomponente, calculado con la ecuación de estado a una temperatura de  $60^\circ\text{F}$  y el término  $b$  de la ecuación de estado de Peng-Robinson<sup>12</sup>, esta dependencia se muestra para cada correlación con las que se estiman las propiedades críticas de los cinco pseudocomponentes.

En la figura 1.16, se ve claramente que existe una relación entre la densidad del pseudocomponente y el valor del parámetro  $b$ , incluso vistos todos los resultados en su conjunto, sin importar la correlación para las propiedades críticas que se utilizó. Hay que recordar que el peso molecular de cada pseudocomponente no depende de la correlación utilizada. Entonces, cada una de las correlaciones predice volúmenes diferentes debido a que cada una de ellas tiene valores diferentes del término  $b$ , la correlación de Twu presenta los menores valores tanto del término  $b$  como del volumen y los mayores se presentan para Lee-Kesler, esto coincide con lo mostrado en la figura 1.15 para un solo pseudocomponente.

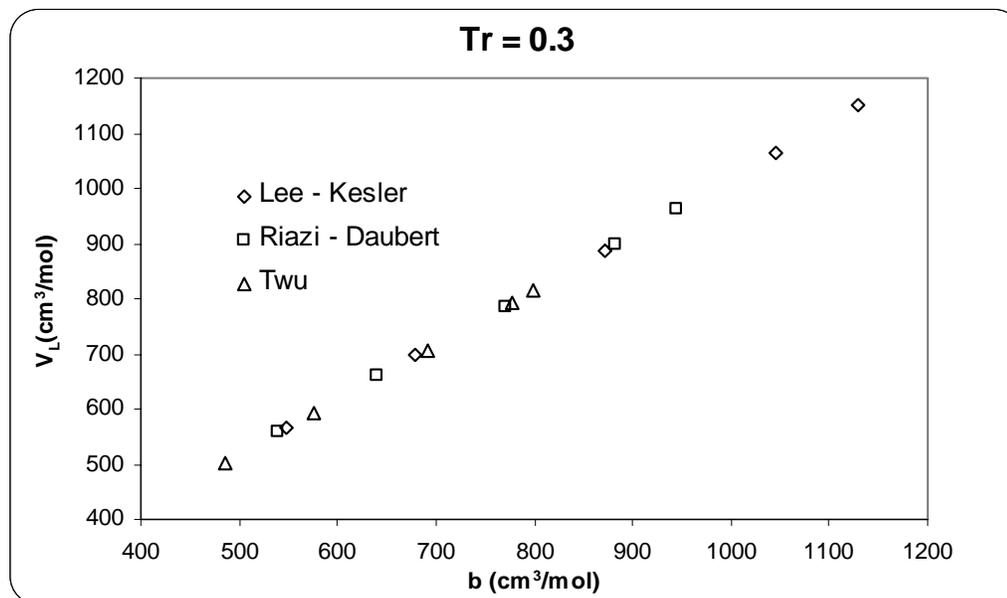


Figura 1.16. Volumen molar de los pseudocomponentes para el crudo A, calculado con la ecuación de estado a una temperatura de 60° F, en función del parámetro  $b$ , para diferentes correlaciones para  $T_c$ ,  $P_c$ .

La conclusión de este análisis indica que para mejorar la predicción de la densidad del líquido es necesario introducir alguna modificación a la ecuación de estado, como la metodología de traslado de volumen. Esta modificación se presenta en el capítulo 3.

### 1.3.6 Efecto de las correlaciones para la densidad relativa ( $\gamma$ ).

La densidad relativa o gravedad específica, nombrada así en el campo de la ingeniería petrolera, es una propiedad muy importante dentro de la caracterización de los componentes pesados, al igual que el peso molecular y la temperatura de ebullición, pues estas propiedades aparecen en todas las correlaciones para el cálculo de las propiedades críticas y el factor acéntrico. En esta parte se inspeccionan solo dos correlaciones debido a que las restantes son modificaciones de éstas, y por ello los resultados obtenidos se pueden generalizar a todas las expresiones. Los resultados de los experimentos PVT obtenidos en esta parte son parecidos a los mostrados anteriormente, en este caso en particular no se presenta ninguna variación perceptible en las gráficas por ello solo se presenta la envolvente de fases P-T.



En la figura 1.17 se puede observar que no se presenta una diferencia apreciable por la correlación utilizada para calcular la propiedad  $\gamma$  y resulta prácticamente igual emplear cualquiera de las correlaciones, las envolventes presentadas son prácticamente iguales sobre todo en el punto de burbuja que se está prediciendo. La correlación de Watson levanta un poco más la envolvente; sin embargo, al final de la línea de burbuja ambas curvas coinciden. Cabe mencionar que no solamente se obtienen resultados similares para los dos experimentos PVT para este crudo, sino también para el resto de los crudos probados.

Debido a lo mencionado anteriormente queda descartado algún posible mejoramiento en la representación de los datos experimentales PVT a través de la selección de la correlación para esta propiedad.

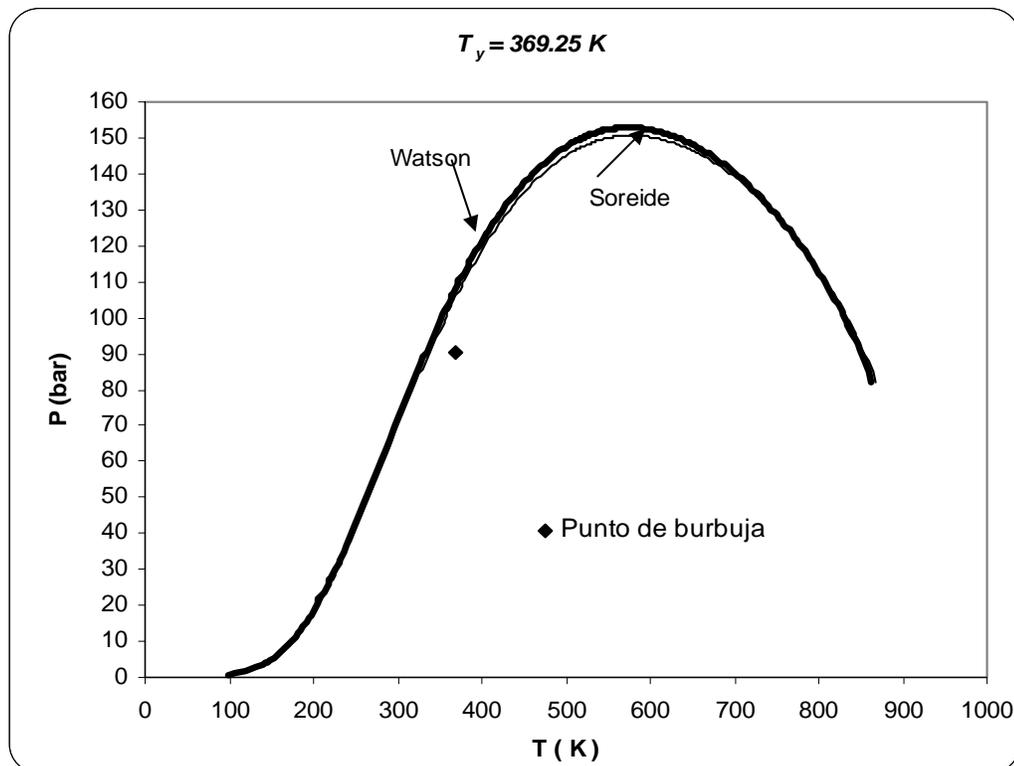


Figura 1.17. Envolventes P-T para el crudo A, generadas por diferentes correlaciones de  $\gamma$  para caracterizar a los pseudocomponentes.



### 1.3.7 Efecto de las correlaciones para temperatura normal de ebullición ( $T_b$ ).

Se ha visto que la correlación empleada para calcular  $\gamma$  no es tan relevante en la representación de los experimentos PVT, entonces la elección de la correlación para estimar la temperatura de ebullición sin duda cobra más importancia, ya que esta propiedad va a determinar el comportamiento de  $T_c$ ,  $P_c$  y  $\omega$ .

Al modificar durante la caracterización la correlación para estimar la temperatura normal de ebullición se encuentra un comportamiento similar al de la variación de la temperatura y presión crítica, propiedades ya presentadas.

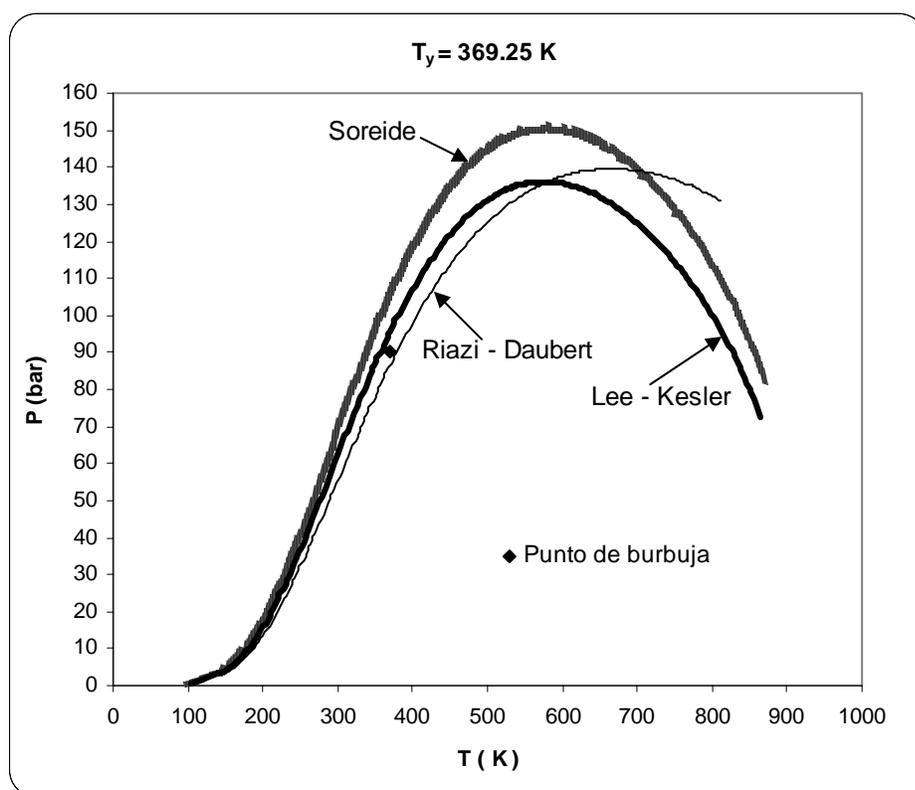


Figura 1.18. Envolturas P-T para el crudo A, generadas utilizando diferentes correlaciones para  $T_b$ .

En la figura 1.18 se presentan las envolturas de fases P-T generadas con cada una de las correlaciones tomadas para predecir  $T_b$ . Se puede notar que la envolvente calculada con las correlaciones de Soreide y de Lee-Kesler son parecidas en cuanto a la curvatura, aunque



Soreide presenta valores más altos de presión, para una misma temperatura, mientras que la de Riazi-Daubert se encuentra más hacia la derecha y es más ancha que las anteriores. El punto de saturación experimental se encuentra entre las curvas de Lee-Kesler y Riazi-Daubert para este crudo.

A pesar de los efectos notables en las envolventes P-T, en los experimentos PVT se nota que las correlaciones de Lee-Kesler y Soreide asemejan mucho sus resultados, son los que mejor representan los datos experimentales reportados; mientras que los cálculos con Riazi-Daubert son los más alejados de los experimentales, lo que descarta esta opción. Entonces ahora sólo se puede escoger, para estimar la temperatura normal de ebullición, entre las correlaciones de Soreide y de Lee-Kesler. Por otra parte también se encontró que la expresión de Soreide en función del peso molecular es la que más se asemeja a la curva de los SCN, como se aprecia en la figura 1.19.

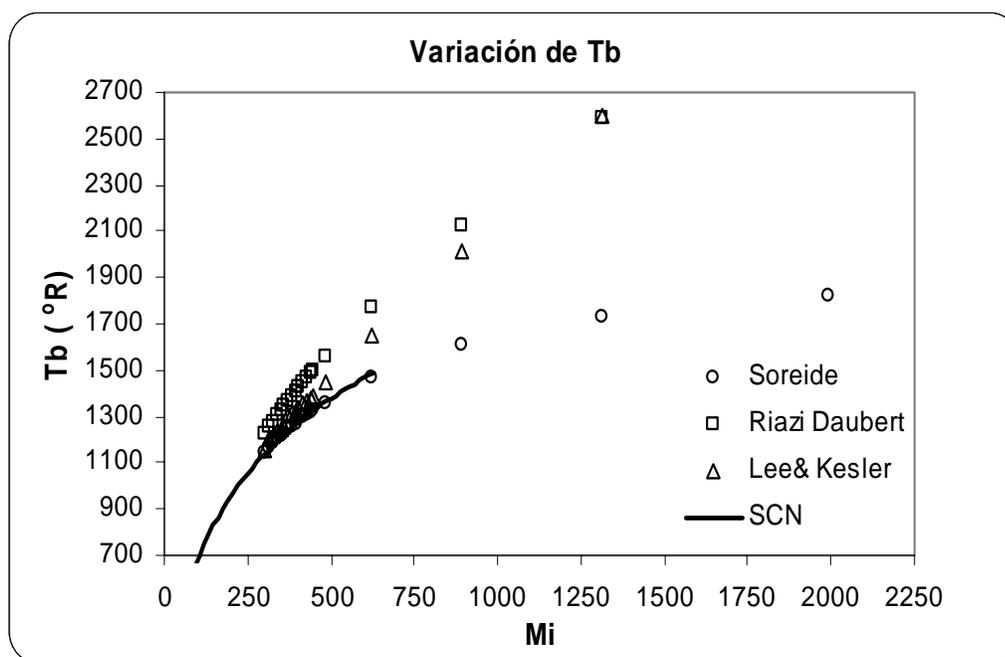


Figura 1.19. Temperatura normal de ebullición de los SCN y pseudocomponentes en función del peso molecular para el crudo A, utilizando diferentes correlaciones para esta propiedad.



### 1.3.8 Efecto de las correlaciones para el factor acéntrico ( $\omega$ )

Acorde con las recomendaciones de Whitson<sup>25</sup>, se calcula el factor acéntrico, por un lado mediante la correlación de Lee-Kesler y por otro, ajustando  $\omega$  para obtener el valor de la temperatura normal de ebullición que le corresponde a la presión de 1 atm, calculado con la ecuación de estado, mediante un método iterativo. Este último procedimiento permite tener una mayor consistencia en la estrategia de caracterización.

En la figura 1.20 se presentan las envolventes P-T construidas con los dos métodos para estimar el factor acéntrico y es evidente que el procedimiento de ajuste de  $\omega$  que se hace, mejora notablemente los resultados, pues se acercan más a los datos experimentales reportados, la envolvente generada de esta manera es más pequeña que la reproducida con la estimación de Lee-Kesler; en cuanto a los experimentos PVT el ajuste de  $\omega$  también mejora los resultados, acercándolos más a los datos experimentales.

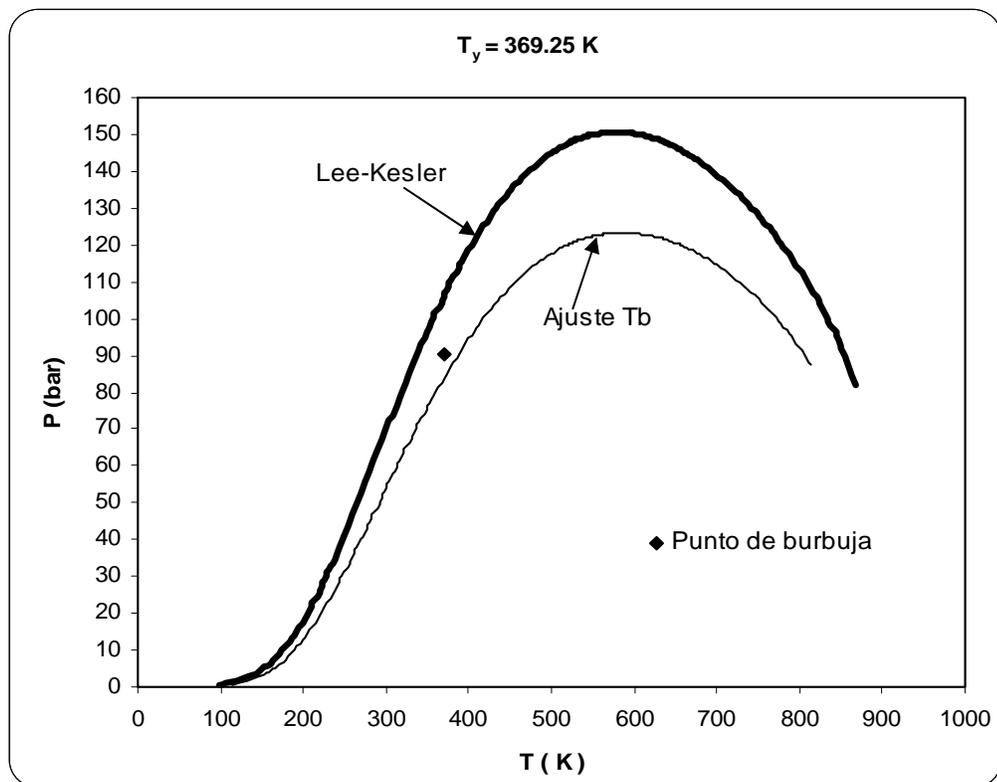


Figura 1.20. Envolventes P-T para el crudo A, generadas utilizando diferentes metodologías para calcular  $\omega$ .



Una vez que se ha terminado de inspeccionar la variación de las correlaciones existentes para predecir las propiedades de la fracción pesada podemos decir que, en cada análisis realizado se encontró una correlación que se acerca más a la representación deseada de los datos experimentales que se tienen reportados. Sin embargo, este acercamiento no es tan preciso como se requiere, y para lograr una representación mejor de los datos experimentales se necesitan otras herramientas, además de la selección de las correlaciones para cada una de las propiedades que caracterizan a los SCN y pseudocomponentes.

Por el momento, en base a las gráficas presentadas y al análisis de los resultados para los crudos estudiados, se puede decir que los mejores resultados en la estimación de las propiedades PVT, de las expresiones para  $T_c$  y  $P_c$  son las que más se acercan a las curvas experimentales de los reportes PVT, que en este caso corresponden a las correlaciones de Lee-Kesler; en cuanto a la temperatura de ebullición la correlación de Soreide concuerda más con los datos experimentales reportados para crudos ligeros y que se pueden extrapolar para los crudos pesados como se muestra en la figura 1.19; en lo que se refiere al factor acéntrico, el ajustar este valor a la temperatura normal de ebullición mejora notablemente los resultados de la simulación, acercándolos en gran medida a los datos reportados y finalmente escoger entre cualquiera de las dos correlaciones existentes para estimar  $\gamma$  es irrelevante para la representación de los experimentos.



## CAPÍTULO 2

### AJUSTE DE LA PRESIÓN DE SATURACIÓN

La correcta reproducción de la presión de saturación de una mezcla de hidrocarburos es fundamental en el estudio del comportamiento de un yacimiento. Es evidente, con los resultados presentados en el capítulo anterior, que no es suficiente la selección de las correlaciones para calcular las propiedades críticas y el factor acéntrico de los SCN y pseudocomponentes, para lograr ajustar la simulación de los experimentos PVT con los datos experimentales reportados. Tal deficiencia en el ajuste se atribuye a dos factores: primero, la mala predicción de la presión de saturación que origina que curvas como la envolvente P-T se encuentren recorridas y que las correspondientes a los experimentos PVT presenten el punto de quiebre, que indica el cambio de fase, a una presión diferente y afecten la representación de todo el experimento simulado. El segundo factor, también muy importante, es la predicción de la densidad del líquido remanente en el experimento DLE, las grandes diferencias presentadas en esta propiedad no permite que se acerque lo suficiente las curvas originadas a partir de la simulación del experimento a la curva reportada experimentalmente.

En este capítulo se presenta una estrategia para mejorar el primer factor, el ajuste de la predicción de la presión de saturación, mediante el uso de los parámetros de interacción binaria ( $k_{ij}$ ), el segundo factor se tratará en el capítulo 3.

Para ilustrar el efecto que tiene la estrategia planteada en la simulación de los experimentos PVT, una vez más se toma, como ejemplo, la variación de la correlación de la temperatura y la presión crítica. En este caso se establece únicamente asignar un valor diferente de cero a los parámetros de interacción binaria entre el metano y los 5 pseudocomponentes resultantes de la caracterización de la fracción pesada. Esta decisión se basa en que son los componentes que se encuentran en mayor cantidad dentro del crudo (ver apéndice C); se propone que el valor de  $k_{ij}$  metano-pseudocomponente sea el mismo para los 5 pseudocomponentes y que se ajuste hasta obtener la presión de saturación deseada, mediante prueba y error a través del programa<sup>6</sup> ya existente.



El crudo que se presenta en este ejemplo es el crudo A con las características ya mencionadas, la caracterización se realiza de la siguiente manera:  $\gamma$  con Soreide<sup>16</sup>,  $T_b$  con Soreide<sup>16</sup>, la estimación del factor acéntrico mediante el ajuste a la temperatura normal de ebullición y las diferentes correlaciones para las propiedades críticas. Se introduce una variación con respecto a los cálculos del capítulo anterior; se utiliza la ecuación de estado de Peng-Robinson<sup>12</sup> con la función  $\alpha$  del término atractivo calculada mediante la ecuación propuesta por Gasem<sup>5</sup>, (ver apéndice A) para la simulación de los experimentos PVT. En este capítulo todavía no se introduce la herramienta del traslado de volumen para corregir el volumen calculado por la ecuación de estado.

El cambio de la ecuación para el cálculo de  $\alpha$  se toma en base a los resultados encontrados en el trabajo de tesis que se llevó a cabo al mismo tiempo, en donde se analiza el efecto que tiene los cambios de la función  $\alpha$  en la representación de los experimentos PVT<sup>10</sup>.

En la figura 2.1 se presenta las envolventes producidas para el crudo A con diferentes valores de  $k_{ij}$  para la correlación de Lee-Kesler<sup>8</sup>, en donde se puede apreciar que a cada valor asignado al parámetro de ajuste le corresponde una envolvente y que sólo hay un valor que pasa por el punto de saturación. Para todos los crudos probados, las envolventes son más altas y anchas cuanto mayor es el valor de las  $k_{ij}$ , estos cambios son más perceptibles en la línea de burbuja, la línea de rocío no presenta variaciones importantes.

Con el ajuste de los parámetros de interacción binaria para cada correlación de las propiedades críticas, se encuentra que los valores de estos son diferentes para cada expresión de  $T_c$  y  $P_c$ , debido a que las correlaciones predicen diferentes puntos de saturación cuando todas las  $k_{ij}$  son cero, como se muestra en el capítulo anterior, el orden de los valores encontrados para cada correlación puede verse junto con la gráfica de las envolventes generadas una vez que se ajusta la presión de saturación en la figura 2.2.

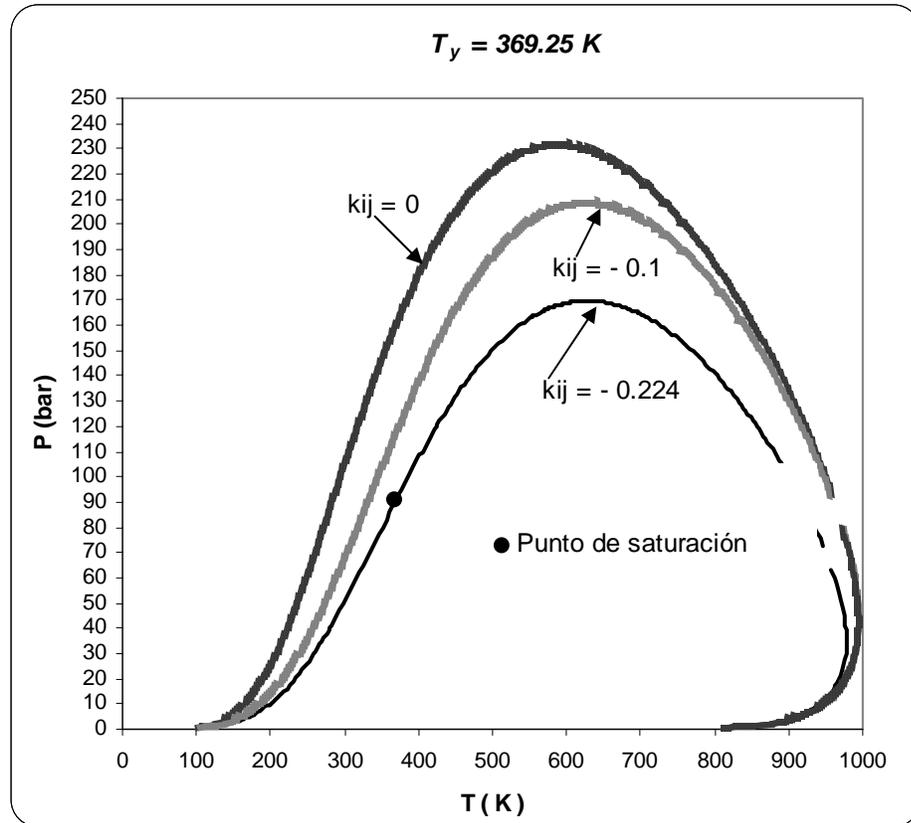


Figura 2.1. Envoltentes P-T para diferentes valores de  $k_{ij}$  para el crudo A, utilizando la correlación de Lee-Kesler para  $T_c$ , y  $P_c$ .

En la figura 2.2 se aprecia que efectivamente las envoltentes de cada una de las correlaciones pasan por el punto de saturación correspondiente a la temperatura del yacimiento y después de este punto cada una toma valores diferentes. La correlación de Lee-Kesler<sup>8</sup> es la que requiere el valor (comparando los valores absolutos) más pequeño del parámetro de interacción, seguida por la de Riazi-Daubert<sup>15</sup> y finalmente la correlación de Twu<sup>20</sup> presenta los valores más altos, este orden concuerda con las envoltentes que se presentan en el capítulo anterior en donde no se había ajustado la presión de saturación.

Cabe mencionar que todos los valores encontrados en este caso son negativos, sin embargo, en otros crudos inspeccionados se encontraron todos positivos o incluso negativos y positivos como se muestra en las tablas 2.1 y 2.2. En la tabla 2.1 se incluyen los crudos para los que se ajustó la presión de saturación a una sola temperatura, debido a que no se proporciona la información de la envoltente de fases y en la tabla 2.2 están los crudos que cuentan con información de presión de saturación a varias temperaturas.

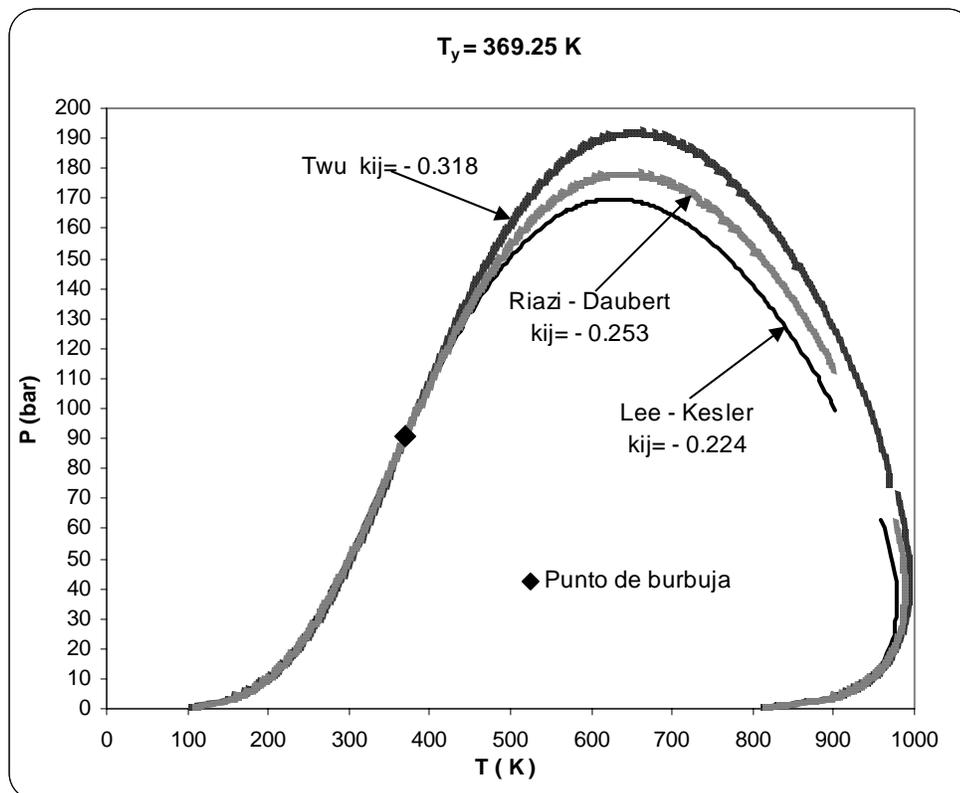


Figura 2.2. Envoltentes P-T producidas mediante el ajuste de  $k_{ij}$  para el crudo A, utilizando diferentes correlaciones para  $T_c$  y  $P_c$ .

En estas tablas se incluyen algunas propiedades características de los crudos, entre ellas el factor de caracterización de Soreide, que es el valor que ajusta la densidad relativa de la fracción pesada reportada con la densidad relativa estimada mediante esta correlación. Los valores de los parámetros de interacción binaria son positivos cuando las envoltentes generadas, sin ajustar la presión de saturación (con los parámetros de interacción binaria igual a cero), se encuentran por debajo de este punto y negativos cuando están por arriba del mismo.

En la tabla 2.1 se presentan las características de tres crudos, con un solo punto de saturación, y los valores de  $k_{ij}$  requeridos para cada una de las correlaciones, donde se aprecia que el orden ascendente de los valores de los parámetros de interacción binarios en dos de los tres casos es el siguiente: Twu, Lee-Kesler y Riazi-Daubert



Tabla 2.1. Valores de  $k_{ij}$  que ajustan la presión de saturación de diferentes crudos, utilizando diferentes correlaciones para  $T_c$  y  $P_c$ .

Crudo	Fracción pesada	T (K)	°API	Cf	$T_c, P_c$	$k_{ij}$	$P_{sat}$ (bar)
A	C36+ $Z_{C36+} = 0.3178$ $M_{C36+} = 793.7$ $\gamma_{C36+} = 1.02$	369.25	8.5	0.31	Lee-Kesler	0	123.48
						-0.224	90.45
					Twu	0	146.19
						-0.318	90.45
					Riazi-Daubert	0	127.98
					-0.253	90.45	
B	C36+ $Z_{C36+} = 0.2835$ $M_{C36+} = 799.16$ $\gamma_{C36+} = 1.05$	376.5	8	0.32	Lee-Kesler	0	159.78
						-0.031	149.34
					Twu	0	194.70
						-0.115	149.34
					Riazi-Daubert	0	154.24
					-0.015	149.34	
C	C20+ $Z_{C20+} = 0.1402$ $M_{C20+} = 628$ $\gamma_{C20+} = 0.9951$	389.26	21.6	0.31	Lee-Kesler	0	164.73
						0.069	184.00
					Twu	0	181.79
						0.008	184.00
					Riazi-Daubert	0	163.90
					0.075	184.00	

Hasta aquí se alcanza el objetivo de que la presión de saturación obtenida con la ecuación de estado sea la misma que la experimental del reporte PVT; ahora se analiza el efecto que tiene este procedimiento en los experimentos PVT, el cual se ve en las figuras 2.3 y 2.4, para el experimento CCE y 2.5, 2.6 y 2.7 para el experimento DLE. Nuevamente se utiliza el crudo A como vía de ejemplo.

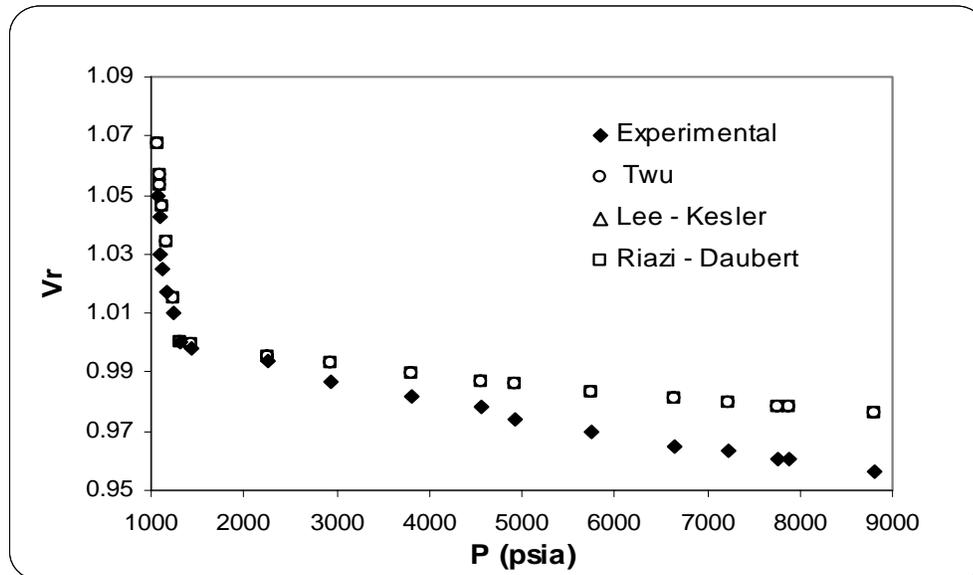


Figura 2.3. Volumen relativo contra la presión para el crudo A, utilizando diferentes correlaciones para  $T_c$  y  $P_c$ , una vez que se ajusta la presión de saturación.

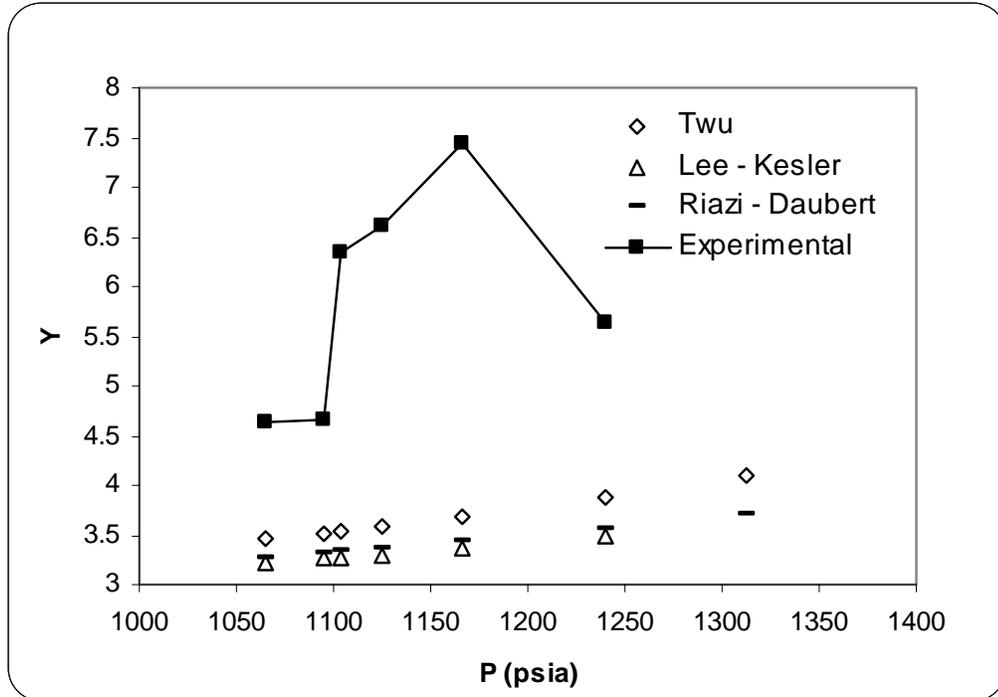


Figura 2.4. Función Y contra la presión para el crudo A, utilizando diferentes correlaciones para  $T_c$  y  $P_c$ , una vez que se ajusta la presión de saturación.

En la figura 2.4 se presenta la función  $Y^{25}$  en función de la presión. De acuerdo con diferentes autores<sup>25</sup>, esta función debe tener una dependencia lineal con la presión para que los datos experimentales se consideren confiables. En la figura 2.4 se observa que los datos experimentales no tienen una tendencia lineal, lo que indica que alguno de ellos no son confiables, sin embargo no se puede decir cuales son correctos; en este caso los puntos que pueden ser confiables son: los primeros dos y el último o los tres de en medio. Por otro lado, se ve que cualquiera de las correlaciones predice una línea recta para esta función; aunque no se acerca a los datos experimentales. En los resultados obtenidos para los otros crudos la función Y experimental se parece más que en este caso a una línea recta y las predicciones hechas por la ecuación de estado, para las diferentes correlaciones, siguen teniendo el mismo comportamiento que en este caso (ver apéndice C).

En el caso de la relación gas-aceite presentada en la figura 2.5 observamos que las tres correlaciones están prediciendo correctamente la cantidad total de gas disuelto que se puede liberar y concuerdan con el punto de saturación, esto no ocurría en el capítulo anterior cuando no se realizaba el ajuste; además, por debajo del punto de saturación hay diferencias

pequeñas en algunos puntos y, en lo general, se mejora bastante la representación del experimento en esta cantidad medida, una vez que se ha ajustado el parámetro de interacción binaria.

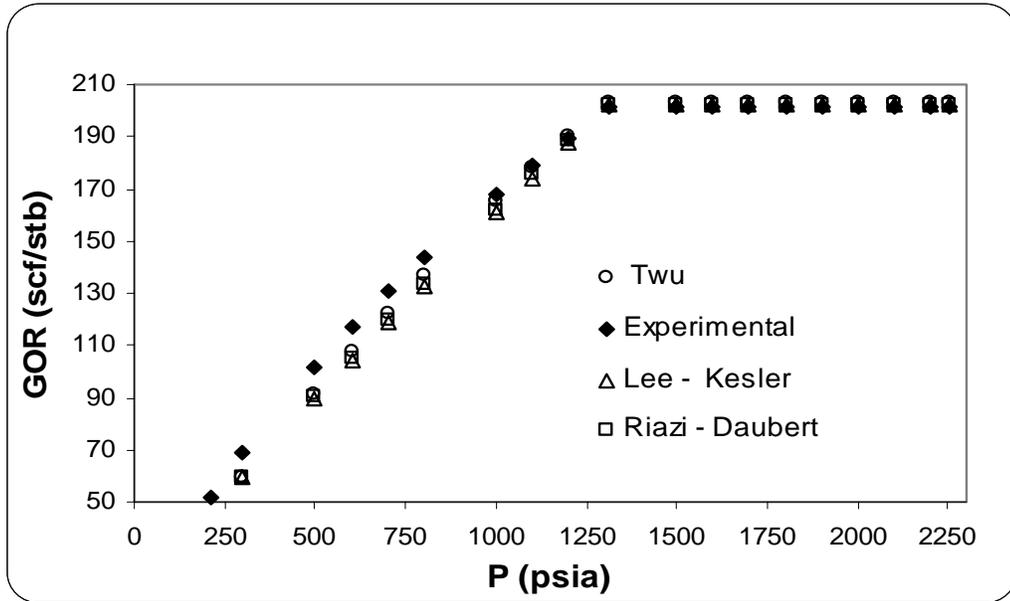


Figura 2.5. Relación gas-aceite en función de la presión para el crudo A, utilizando diferentes correlaciones para  $T_c$  y  $P_c$ , una vez que se ajusta la presión de saturación.

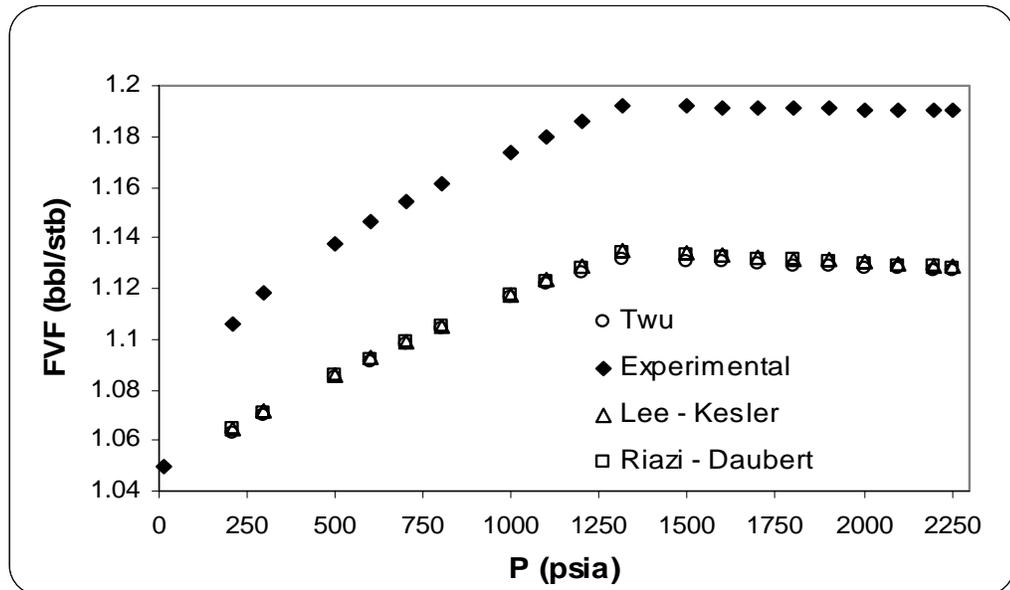


Figura 2.6. Factor de formación de volumen del aceite contra la presión para el crudo A, utilizando diferentes correlaciones para  $T_c$  y  $P_c$ , una vez que se ajusta la presión de saturación.

En la figura 2.6 se observa el comportamiento del factor de formación de volumen del aceite como una función de la presión y una vez más se hace hincapié en que no hay ninguna diferencia entre los resultados obtenidos de las simulaciones con cada una de las correlaciones utilizadas para estimar  $T_c$  y  $P_c$ . Para esta propiedad medida la simulación se encuentra todavía muy lejos del comportamiento experimental reportado.

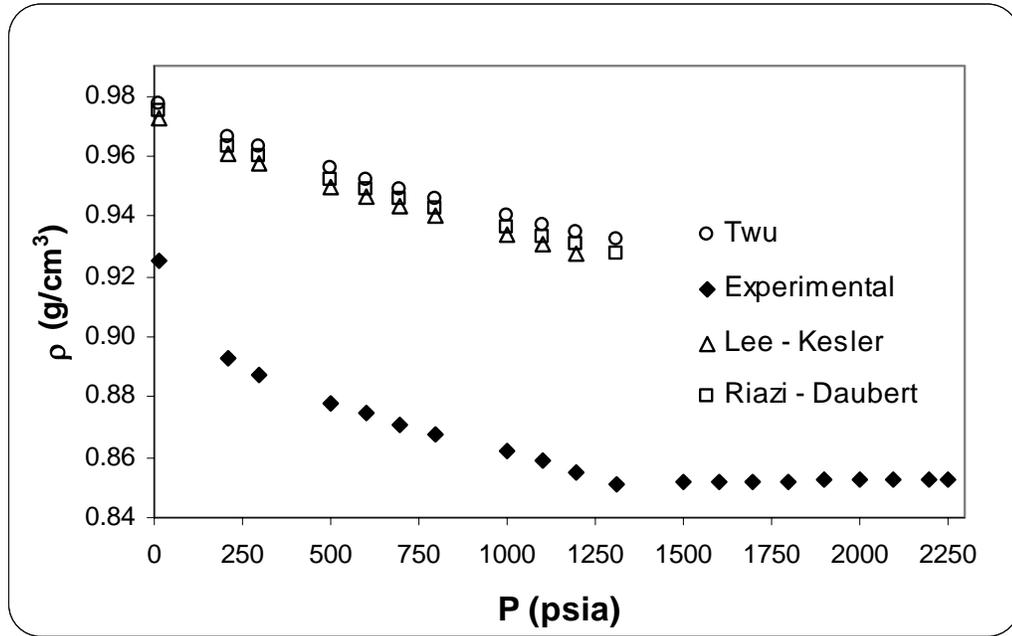


Figura 2.7. Densidad de la fase aceite remanente contra la presión para el crudo A, utilizando diferentes correlaciones para  $T_c$  y  $P_c$ , una vez que se ajusta la presión de saturación.

En la figura 2.7, tal vez la más importante y que sirve para explicar un poco la disparidad de la figura anterior, se ve el comportamiento de la densidad del aceite durante el experimento DLE, donde se confirma que, sin importar la correlación que se desee usar para estimar las propiedades críticas, el resultado de la simulación del experimento es prácticamente el mismo. En este caso todavía las predicciones se encuentran bastante lejos de los datos experimentales y esto impacta en la representación del GOR y del FVF, tal vez con la herramienta del traslado de volumen se corrija un poco este comportamiento deficiente. La secuencia en la que se encuentran las correlaciones en esta gráfica concuerda con el comportamiento presentado para un pseudocomponente en la figura 1.12 del capítulo anterior.

En algunos casos se encuentran reportes PVT en los que se dan más de un punto de saturación experimental; en estos casos se ajusta cada punto por separado, dando como resultado un valor del parámetro de interacción  $k_{ij}$  para cada temperatura. En la tabla 2.2 se encuentran reportados 5 crudos con sus características, así como también los valores de  $k_{ij}$  que ajustan la presión de saturación para cada una de las temperaturas, con cada una de las correlaciones de Tc y Pc empleadas.

Para algunos crudos no se encuentran reportados los valores de  $k_{ij}$  para todas las correlaciones debido a limitaciones del programa para hacer la simulación de los experimentos, principalmente cuando se estiman valores de  $\omega$  mayores a 3 en la caracterización para el pseudocomponente de mayor peso molecular.

*Tabla 2.2.* Valores de  $k_{ij}$  en función de la temperatura para diferentes crudos con diferentes correlaciones para Tc y Pc.

Crudo	Fracción pesada	°API	Cf	Tc, Pc	T (K)	P <sub>sat</sub> (bar)	k <sub>ij</sub>	
<b>D</b>	C11+	38.69	0.274	Lee-Kesler	298.15	92.18	-0.0286	
					323.15	106.89	-0.0438	
					348.15	121.60	-0.05245	
					373.15	133.37	-0.06575	
					410.15	147.10	-0.0875	
					Twu	298.15	92.18	-0.03075
						323.15	106.89	-0.0471
						348.15	121.60	-0.057
						373.15	133.37	-0.072
						410.15	147.10	-0.09742
				Cavett	298.15	92.18	-0.02075	
					323.15	106.89	-0.03499	
					348.15	121.60	-0.04239	
					373.15	133.37	-0.05439	
					410.15	147.10	-0.0743	
				Riazi-Daubert	298.15	92.18	-0.00575	
					323.15	106.89	-0.0189	
					348.15	121.60	-0.02515	
					373.15	133.37	-0.03621	
					410.15	147.10	-0.05495	
<b>E</b>	C30+	13	0.3296	Lee-Kesler	303.15	90.11474	0.0928	
					333.15	104.1189	0.0642	
					363.15	114.7298	0.0235	
					389.45	127.4885	0.0191	
				Twu	303.15	90.11474	0.0352	
					333.15	104.1189	-0.0054	
					363.15	114.7298	-0.0607	
					389.45	127.4885	-0.0787	
				Riazi-Daubert	303.15	90.11474	0.12915	
					333.15	104.1189	0.1042	
					363.15	114.7298	0.067	
					389.45	127.4885	0.0666	



<b>F</b> C30+ $Z_{C30+} = 0.1343$ $M_{C30+} = 998.7$ $\gamma_{C30+} = 1.08$ 12.93 0.3243	Lee-Kesler	303.15	101.7652	0.13155
		333.15	117.005	0.1088
		363.15	129.4204	0.08018
		390.45	141.6887	0.06715
	Twu	303.15	101.7652	0.073
		333.15	117.005	0.039
		363.15	129.4204	-0.0031
		390.45	141.6887	-0.03231
	Riazi-Daubert	303.15	101.7652	0.1577
		333.15	117.005	0.1371
		363.15	129.4204	0.1101
		390.45	141.6887	0.09875
<b>G</b> C11+ $Z_{C11+} = 0.4464$ $M_{C11+} = 474$ $\gamma_{C11+} = 0.9962$ 15.45 0.3193	Lee-Kesler	293.15	66.68628	0.1055
		323.15	75.51241	0.08988
		348.15	82.37717	0.07795
		390.15	88.26125	0.03485
	Twu	293.15	66.68628	0.06743
		323.15	75.51241	0.04583
		348.15	82.37717	0.02796
		390.15	88.26125	-0.02715
	Cavett	293.15	66.68628	0.0921
		323.15	75.51241	0.07415
		348.15	82.37717	0.05995
		390.15	88.26125	0.01245
Riazi-Daubert	293.15	66.68628	0.12665	
	323.15	75.51241	0.11323	
	348.15	82.37717	0.1033	
	390.15	88.26125	0.06345	
<b>H</b> C11+ $Z_{C11+} = 0.4191$ $M_{C11+} = 445$ $\gamma_{C11+} = 0.9531$ 22.47 0.3027	Lee-Kesler	299.15	45.11131	0.0896
		323.15	53.93743	0.1043
		348.15	60.8022	0.10395
		373.15	64.72492	0.0812
	Twu	396.15	65.7056	0.0331
		299.15	45.11131	0.0556
		323.15	53.93743	0.0657
		348.15	60.8022	0.0596
	Cavett	373.15	64.72492	0.0298
		396.15	65.7056	-0.0265
		299.15	45.11131	0.06295
		323.15	53.93743	0.07385
Riazi-Daubert	348.15	60.8022	0.06895	
	373.15	64.72492	0.0408	
	396.15	65.7056	-0.0134	
	299.15	45.11131	0.0918	
Riazi-Daubert	323.15	53.93743	0.1061	
	348.15	60.8022	0.1049	
	373.15	64.72492	0.0808	
	396.15	65.7056	0.0308	

La tendencia que se aprecia en la mayoría de los crudos presentados en la tabla 2.2 es que el valor de  $k_{ij}$  disminuye al aumentar la temperatura dentro de una misma correlación para el mismo crudo, tal es el caso de los crudos D, E, F y G; en el caso del crudo H se presenta un máximo en el valor de los parámetros. En los ocho crudos presentados en las tablas 2.1 y 2.2 se observa que la correlación de Twu requiere los menores valores de  $k_{ij}$ , seguido por

Lee-Kesler, tendencia presente en 5 de los 8 casos, después Cavett 2 de 8 y finalmente los valores más grandes se requieren para Riazi-Daubert comportamiento que se presenta en 6 de los 8 casos.

Cuando se ajusta cada punto experimental de la envolvente por separado, se logra que los parámetros  $k_{ij}$  sean función de la temperatura; entonces, a partir de estos resultados se puede encontrar alguna relación que represente tal dependencia, con la que se pueda aproximar los valores de los parámetros a diferentes temperaturas sin necesidad de que se busquen por separado.

La figura 2.8, correspondiente al crudo F, muestra los parámetros  $k_{ij}$  en función de la temperatura, así como la regresión hecha para cada correlación; en este caso la relación que se busca es de la forma de una línea recta  $k_{ij} = A + BT$ , donde T es la temperatura en Kelvin. La forma de las curvas de este crudo también se presenta en cada uno de los crudos restantes. En esta gráfica se puede notar que la correlación de Riazi-Daubert requiere de valores más grandes de  $k_{ij}$  que las correlaciones de Lee-Kesler y Twu respectivamente.

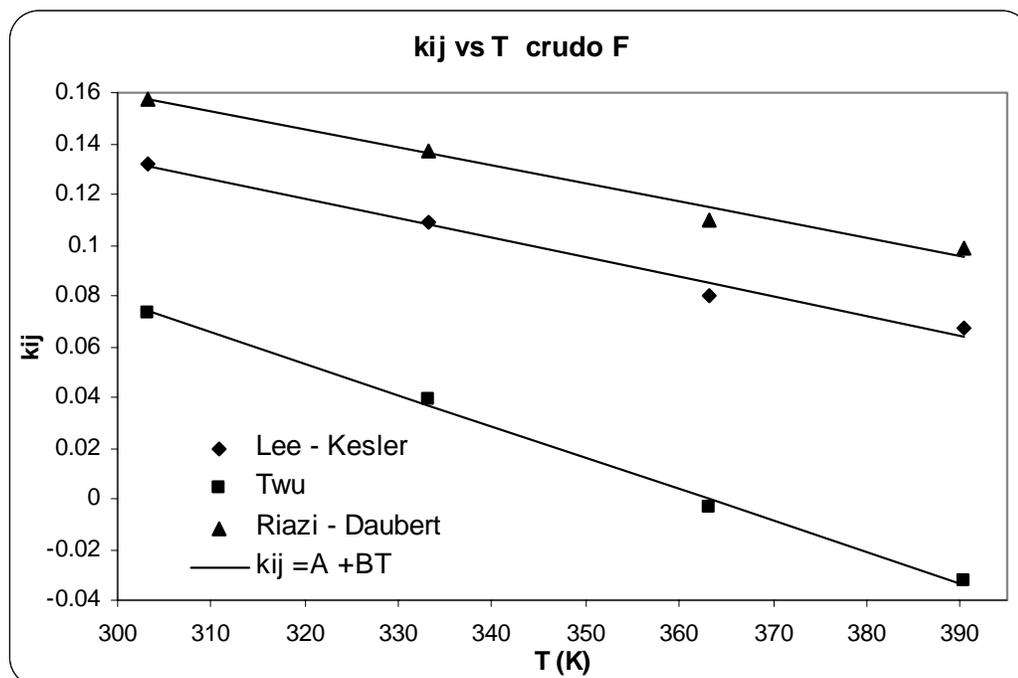


Figura 2.8. Parámetros de interacción binaria ( $k_{ij}$ ) en función de temperatura para el crudo F, utilizando diferentes correlaciones para Tc y Pc.

Los valores encontrados para las constantes A y B para cada correlación y para cada crudo se encuentran reportados en la tabla 2.3. El valor de A corresponde al valor del parámetro cuando la temperatura es  $T = 0$  y B es el valor de la pendiente de la línea recta que representa a  $k_{ij}$  en función de temperatura.

*Tabla 2.3.* Valores de las constantes A y B para diferentes crudos para las diferentes correlaciones de Tc y Pc.

Crudo	Fracción Pesada			A				B			
	PM	$\gamma$	Cf	Lee-Kesler	Twu	Cavett	Riazi-Daubert	Lee-Kesler	Twu	Cavett	Riazi-Daubert
D	292.3	0.894	0.297	0.1246	0.1434	0.1179	0.1214	-0.0005	-0.0006	-0.0005	-0.0004
H	445.0	0.953	0.302	0.2760	0.3215	0.3109	0.2923	-0.0006	-0.0008	-0.0008	-0.0006
G	474.0	0.996	0.319	0.3231	0.3585	0.3372	0.3216	-0.0007	-0.0010	-0.0008	-0.0006
E	969.1	1.088	0.329	0.3682	0.4531		0.3657	-0.0009	-0.0014		-0.0008
F	998.7	1.087	0.324	0.3629	0.4469		0.3705	-0.0008	-0.0012		-0.0007

En la tabla 2.3 los crudos se encuentran ordenados en función del peso molecular de la fracción pesada, esta secuencia no coincide con el orden de la densidad relativa, ni con el valor del factor de caracterización de Soreide<sup>16</sup> ( $C_f$ ), específicamente en los dos últimos crudos, de hecho el crudo E es el que altera el orden de esta secuencia. La secuencia de la densidad relativa coincide con la del valor de  $C_f$ , como debe ser, ya que este parámetro depende de  $\gamma$ .

En lo referente al término A de la ecuación sugerida se puede observar que para las correlaciones de Cavett y Riazi-Daubert, los valores de dicha constante tienen una misma tendencia respecto al peso molecular y la densidad relativa e indica que al aumentar estas dos propiedades el valor de la constante aumenta. Este comportamiento se ve alterado para la correlación de Lee-Kesler y Twu donde la secuencia de los valores coincide con el orden de los valores de  $C_f$ , es decir se incrementan al aumentar este valor.

Los valores de la pendiente muestran que la correlación de Twu requiere de la menor pendiente en todos los casos y la correlación de Riazi-Daubert de la mayor, en este caso comparando todos los crudos se puede decir que todas las correlaciones presentan la misma tendencia respecto al valor de  $C_f$ , es decir el valor de la pendiente disminuye si se

incrementa el valor del factor de caracterización de Soreide. Sí se busca alguna tendencia con el peso molecular y la densidad relativa, el crudo E rompe con el orden que se presenta.

En las figuras de la 2.9 a 2.14 se encuentran graficados las constantes A y B en función del peso molecular, densidad relativa y factor de caracterización de Soreide, características de la fracción pesada para cada uno de los crudos presentados en la tabla 2.2, con el propósito de relacionar los valores de  $k_{ij}$ , a través de los valores de A y B encontrados, con cada una de estas propiedades y hacer que el valor de los parámetros de interacción binaria sean parcialmente predictivos en base a alguna de las características del crudo. Así desde el momento de la caracterización se puede contar con los valores de  $k_{ij}$  necesarios para alcanzar la presión de saturación de cualquier crudo.

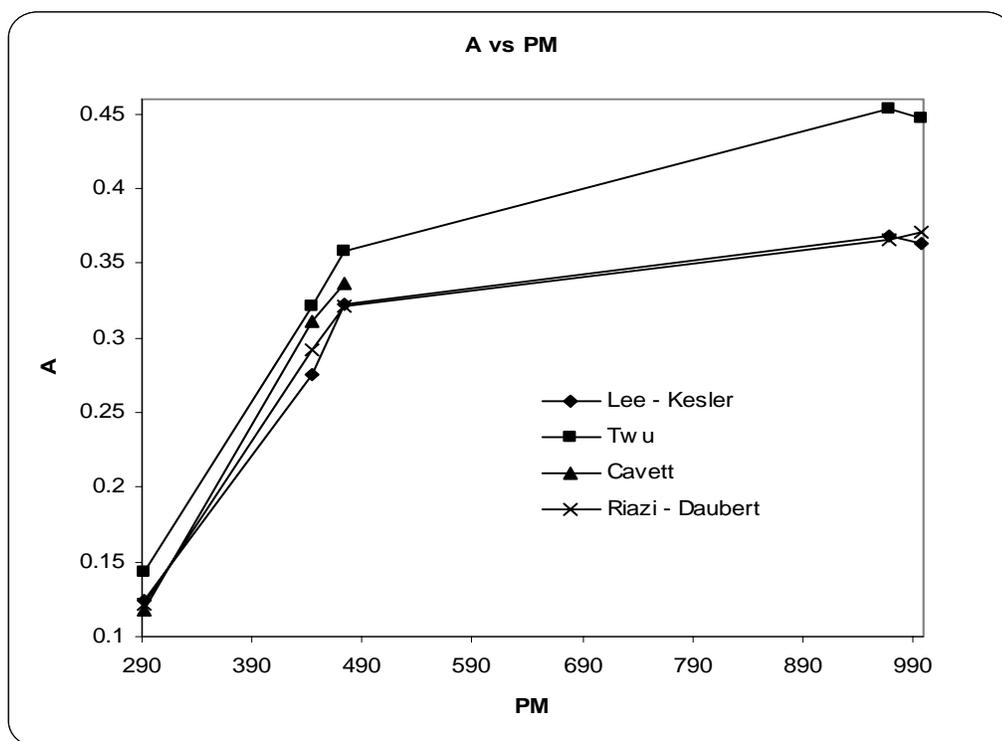


Figura 2.9. Constante A en función del peso molecular de la fracción pesada.

En la figura 2.9 se observa que, la constante A tiene una tendencia clara y definida respecto al peso molecular, ésta aumenta al aumentar el peso molecular de la fracción pesada, sin embargo para el crudo más pesado el valor cae, esto rompe con la tendencia que se presenta en los crudos más ligeros; este comportamiento se encuentra cuando se utilizan las

correlaciones de Twu y Lee-Kesler. También se observa que los valores de A para las correlaciones de Lee-Kesler y Riazi-Daubert son muy parecidos, además que a pesos moleculares bajos estas dos correlaciones coinciden con la de Cavett, comportamiento que no presenta la correlación de Twu que requiere de los valores mayores en cualquier caso.

En la figura 2.10 se muestra la constante A en función de la densidad relativa, se puede observar que con cada correlación se tiene la misma tendencia y comportamiento que la figura 2.9, con la diferencia de que hay una ligerísima diferencia en el último crudo, el valor de A se incrementa con el aumento de la densidad relativa de la fracción pesada.

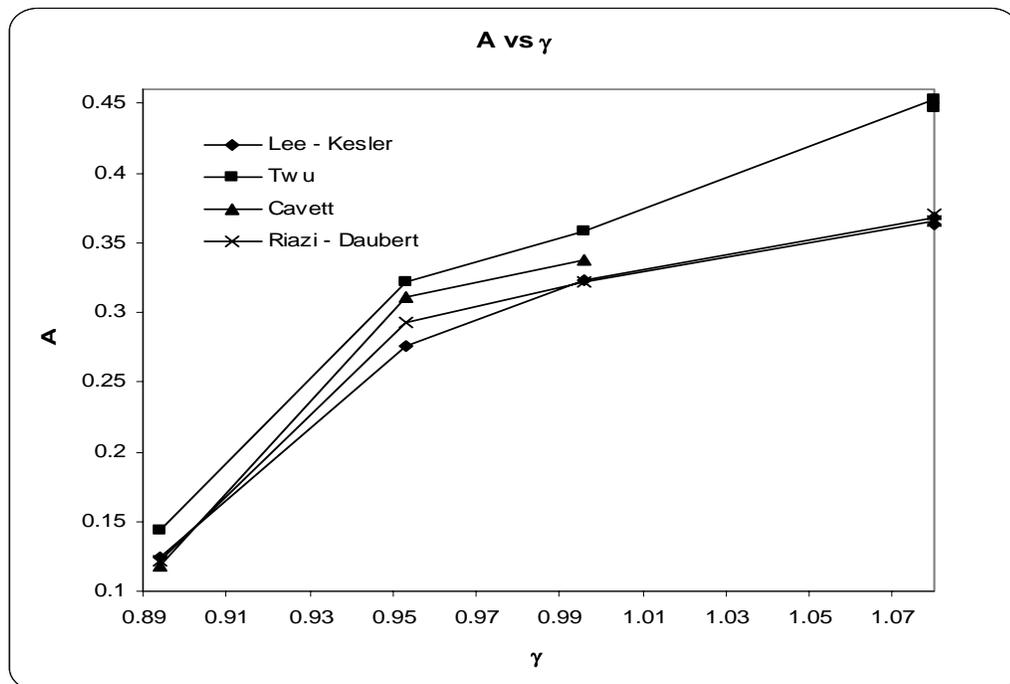


Figura 2.10. Constante A en función de la densidad relativa de la fracción pesada.

En la figura 2.11 se muestra la relación A con el valor de  $C_f$ , donde se observa la misma tendencia que en las figuras anteriores, el orden en que se encuentran los resultados obtenidos con las diferentes correlaciones es el mismo, sin embargo los cambios de pendiente mostrados son más abruptos con cada una de las correlaciones, a pesar de que este factor es totalmente dependiente de la densidad relativa, no presenta el mismo comportamiento que dicha propiedad. Hasta este punto del análisis se puede decir que la

característica que presenta una tendencia más clara y consistente con el valor de A es la densidad relativa.

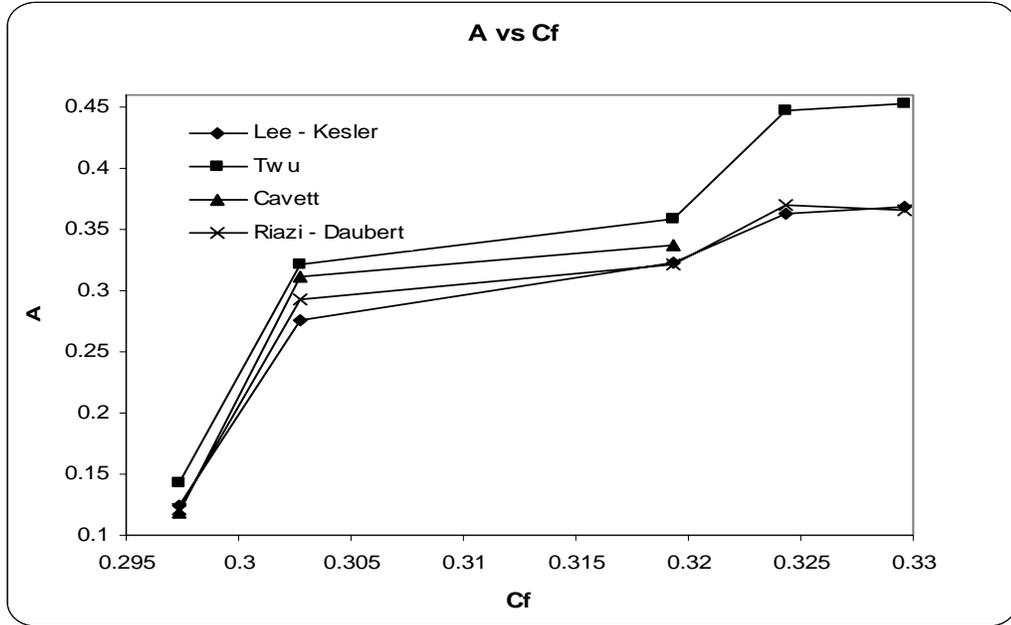


Figura 2.11. Constante A en función del factor de caracterización de Soreide de la fracción pesada.

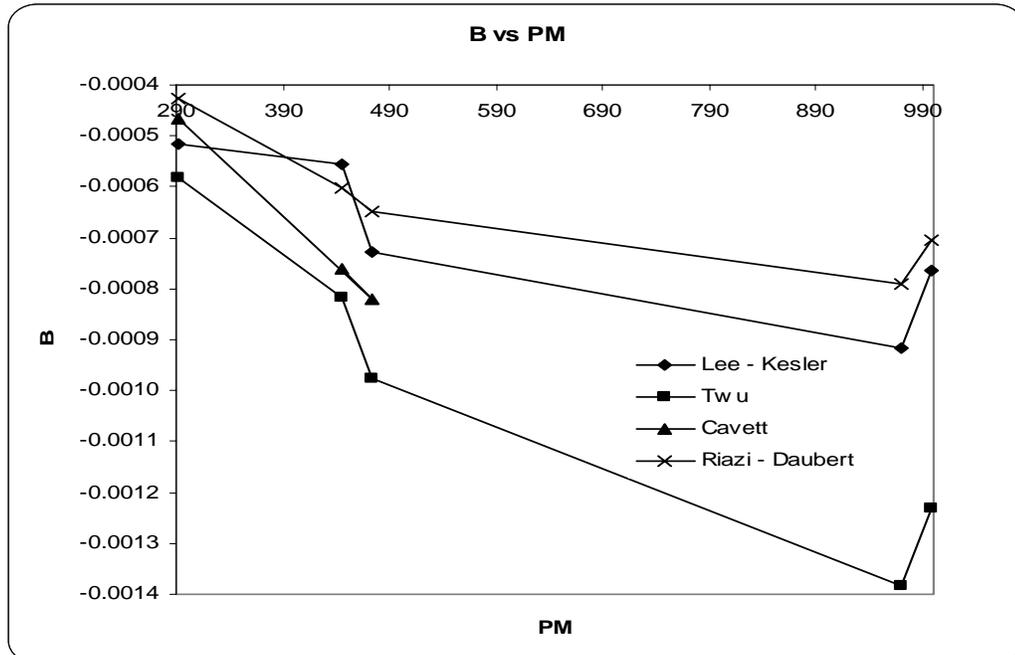


Figura 2.12. Constante B en función del peso molecular de la fracción pesada.



La relación entre la pendiente, constante B, y el peso molecular se muestra en la figura 2.12, en donde se observa que ésta disminuye al incrementar el peso molecular de la fracción pesada, sin embargo la tendencia se rompe en el caso del crudo más pesado, como sucedió con la figura mostrada para la constante A. También se presentan en las curvas cambios de pendientes drásticos, siendo Cavett la que menor variación muestra. La correlación de Riazi-Daubert requiere de los valores mayores de B mientras que la correlación de Twu de los menores, en el caso de Cavett la tendencia es más consistente sin embargo no se tienen valores para los crudos más pesados lo que dificulta su comparación bajo estas circunstancias.

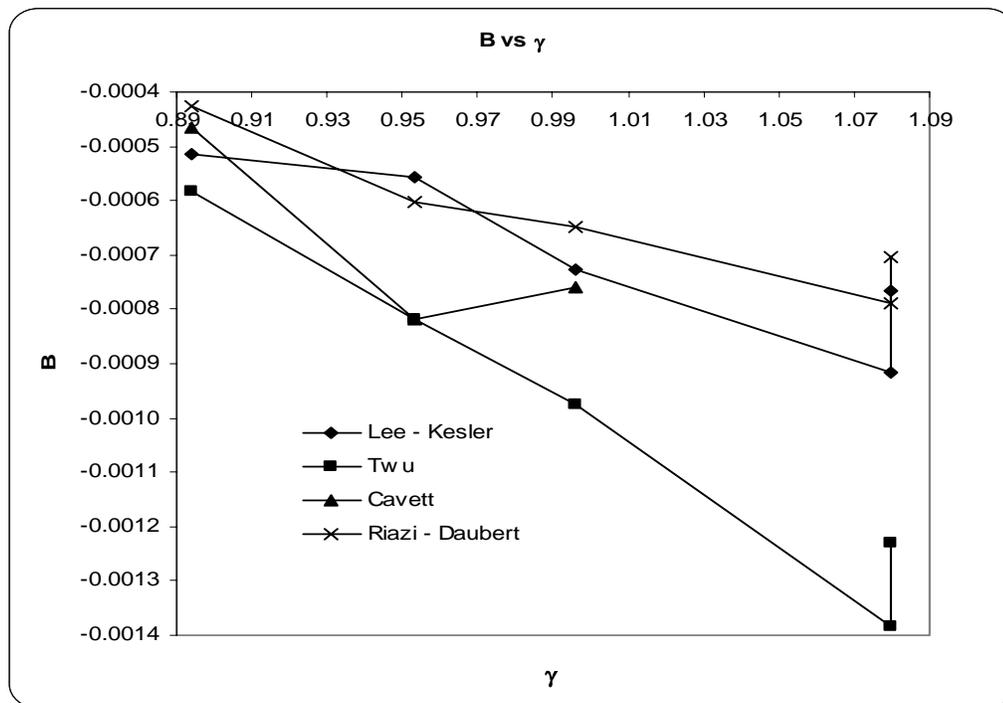


Figura 2.13. Constante B en función de la densidad relativa de la fracción pesada.

En la figura 2.13 se encuentra la pendiente B de la ecuación de  $k_{ij}$  en función de la densidad relativa, en donde se observa que se repite el comportamiento presentado en la figura anterior, el crudo más pesado requiere de un valor menor de B que los que muestran los crudos menos pesados y además altera la tendencia presentada. El orden en el cual se encuentran las correlaciones es el mismo que en otras figuras, la correlación de Twu y Cavett son las que presentan menor variación en la pendiente. Las figuras donde se muestra

la pendiente B realzan las diferencias que no se alcanzan a percibir en las figuras de la constante A, como se ve en este caso de la densidad relativa para el crudo más pesado.

En la figura 2.14 se muestra la relación de B con el factor de caracterización de Soreide, donde se observa que la pendiente disminuye al incrementar  $C_f$  y la tendencia se mantiene sin presentar alteración alguna. Cuando se utiliza la correlación de Twu se obtiene los valores menores de B, mientras que para la correlación de Riazi-Daubert los mayores, la correlación de Lee-Kesler presenta muy pocos cambios de pendiente, logrando un poco de más consistencia que las demás. Si se desea representar a B en función de alguna de las propiedades del crudo la más idónea es en función de  $C_f$ .

Si se ignora el crudo que rompe con la tendencia en las figuras de A y B, se puede decir que, entre más pesado sea el crudo es más denso y más aromático, de acuerdo con el valor de  $C_f$ , y requiere valores mayores de A, para representar a  $k_{ij}$  en función de temperatura, mientras que el valor de la pendiente de la recta debe ser cada vez menor.

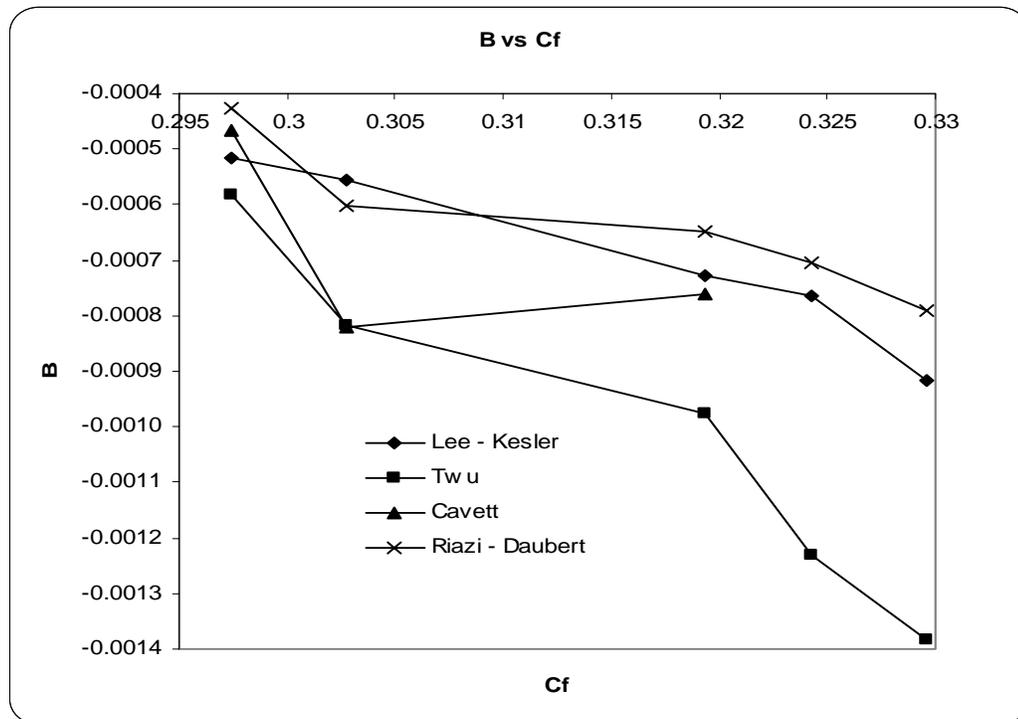


Figura 2.14. Constante B en función del factor de caracterización de Soreide de la fracción pesada.

Hasta este punto se han analizado cada uno de los valores A y B por separado, ahora se analiza la relación que podrían tener entre sí. En la figura 2.15 se grafica A contra B y se observa que efectivamente guardan alguna relación, a medida que A aumenta B disminuye y para los crudos más pesados un pequeño incremento en A produce que el valor de B disminuya rápidamente. El orden en que se presentan las correlaciones es: Riazi-Daubert, Lee-Kesler, Cavett y Twu. Las correlaciones de Lee-Kesler y Cavett presentan menor consistencia entre A y B.

Las figuras anteriores muestran que es posible relacionar, si se desea, las constantes A y B con las propiedades del crudo o entre ellas mismas; esto para reducir la búsqueda de dos valores a uno solo que representen la dependencia de las  $k_{ij}$  con la temperatura, aunque decir esto es muy aventurado por el momento, debido a los pocos crudos que se probaron. Se necesita de un mayor número de crudos para constatar los resultados obtenidos.

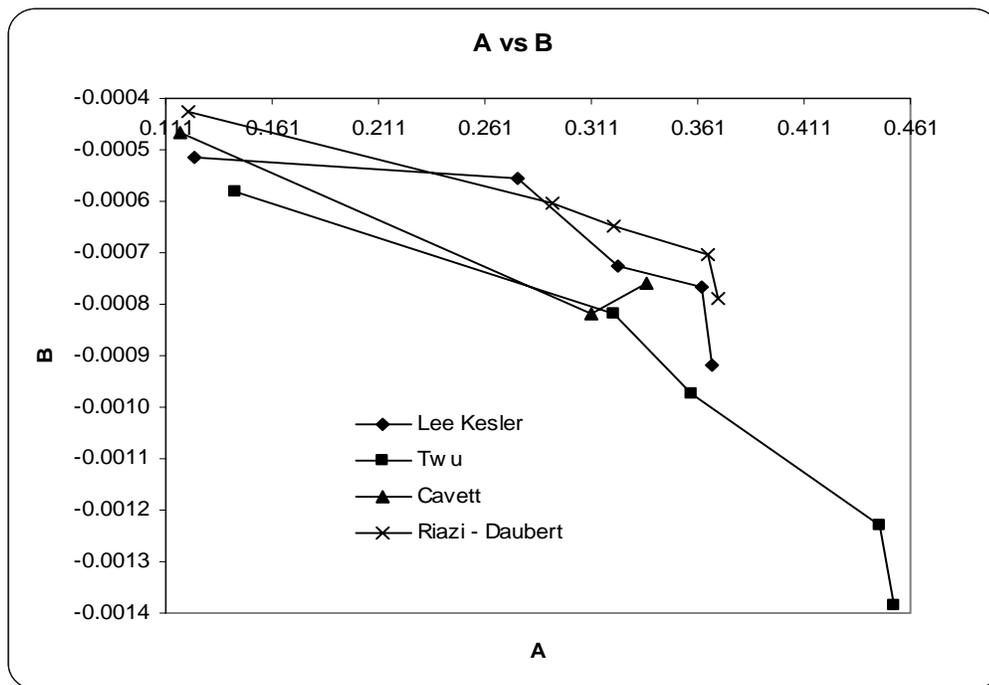


Figura 2.15. Constante B en función de la constante A para los diferentes crudos.

A pesar del pleno conocimiento de la poca información manejada, es atrevido proponer las posibilidades para expresar la relación de  $k_{ij}$  en función de la temperatura haciendo A o B función de alguna propiedad de la fracción pesada del crudo. De este modo con poca



información se puede obtener el parámetro de interacción  $k_{ij}$  en función de la temperatura para un crudo dado. Algunas de tales propuestas se enlistan a continuación.

**Caso 1.** Siguiendo sobre la línea de ajustar sólo el punto de saturación a la temperatura de yacimiento ( $T_y$ ), que es un dato siempre disponible, el procedimiento es el siguiente:

- i. Obtener el valor de  $k_{ij}$  a la temperatura del yacimiento,  $T_y$ .
- ii. Hacer A o B función de alguna propiedad, se recomienda la densidad relativa en caso de A o  $C_f$  para B.
- iii. Determinar la constante restante despejando de la ecuación de la línea recta, usando el valor de  $k_{ij}$  a la temperatura del yacimiento:

$$(k_{ij})_{T_y} = A + (B)T_y \quad (2.1)$$

- iv. Aplicar las constantes encontradas para calcular  $k_{ij}$  a otras condiciones de temperatura mediante la expresión de la línea recta.

Para ilustrar este procedimiento se toma el caso del crudo F y la correlación de Lee-Kesler para el cálculo de las propiedades críticas. La constante B se hace función de  $C_f$  como se muestra en la figura 2.16. En esta figura se han utilizado los resultados para los cinco crudos D a H, utilizando la correlación de Lee-Kesler para calcular  $T_c$  y  $P_c$ .

La constante B se hace función de  $C_f$  como se muestra en la figura 2.16. El valor del parámetro de Soreide para el crudo F es  $C_f = 0.324$ , entonces se calcula la constante  $B = -0.00083$  para este crudo. La temperatura del yacimiento es 390.45 K donde se encuentra que  $k_{ij} = 0.06715$ . Con este valor de  $k_{ij}$  y el valor de B se obtiene A despejando de la ecuación (2.1), el valor obtenido es  $A = 0.3896$ , lo que lleva a una expresión para  $k_{ij}$  en función de temperatura para el crudo F como la siguiente:

$$k_{ij} = 0.3896 - 0.00083T \quad (2.2)$$

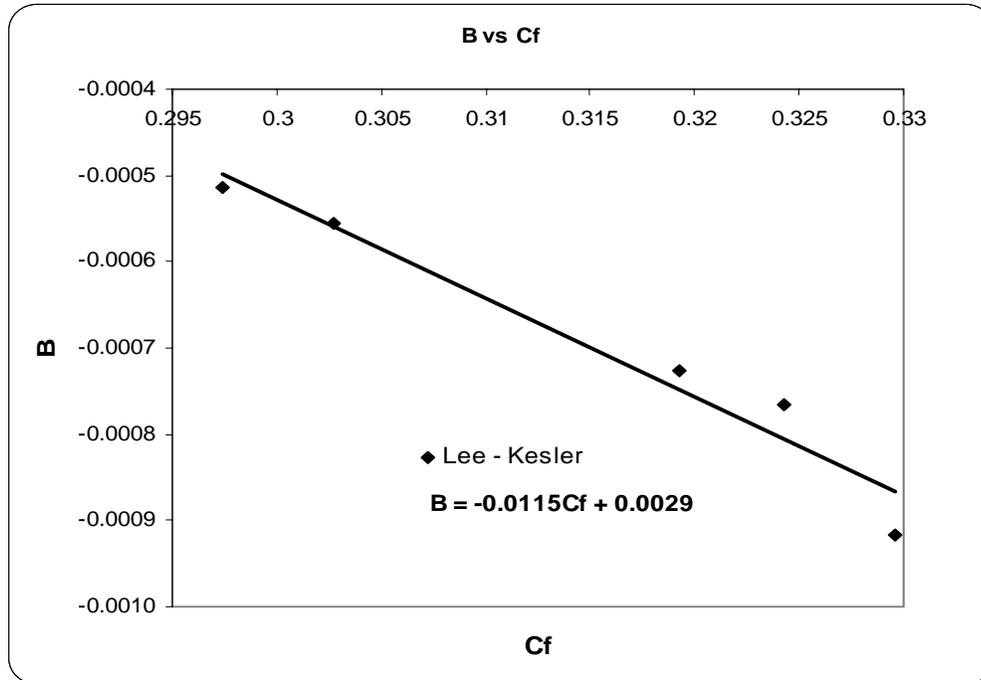


Figura 2.16. Regresión de la constante B en función del parámetro  $C_f$  de la fracción pesada para los crudos D a H, utilizando la correlación de Lee-Kesler para  $T_c$  y  $P_c$ .

**Caso 2.** Si se desea encontrar una ecuación de  $k_{ij}$  en función de temperatura, basada sólo en las propiedades de caracterización de la fracción pesada se puede seguir el siguiente procedimiento:

- i. Hacer A o B función de alguna propiedad recomendada del crudo, se recomienda la densidad relativa en caso de A o  $C_f$  para B.
- ii. Relacionar A y B en base a la figura 2.15.
- iii. Obtener la constante restante mediante la relación encontrada en el punto anterior.
- iv. Aplicar los parámetros en la ecuación de la línea recta propuesta para obtener  $k_{ij}$  a la temperatura deseada

Siguiendo con el ejemplo del crudo F y la correlación de Lee-Kesler, la constante B se hace función de  $C_f$  como se muestra en la figura 2.16. El valor del parámetro de Soreide para el crudo F es  $C_f = 0.324$ , entonces se calcula la constante  $B = -0.00083$  para este crudo. La relación entre A y B encontrada para los crudos probados, D a H, se muestra en la figura

2.17, con esta relación y el valor de B se calcula A, dando  $A = 0.3757$ . Entonces la expresión para  $k_{ij}$  en función de temperatura es:

$$k_{ij} = 0.3757 - 0.00083T \tag{2.3}$$

Los valores correspondientes a otras temperaturas, basadas en las expresiones (2.2) y (2.3) encontradas mediante los caso 1 y 2 respectivamente, se muestran en la figura 2.18 junto con los datos de  $k_{ij}$  encontrados punto por punto mediante ajuste directo de la presión de saturación y su regresión correspondiente.

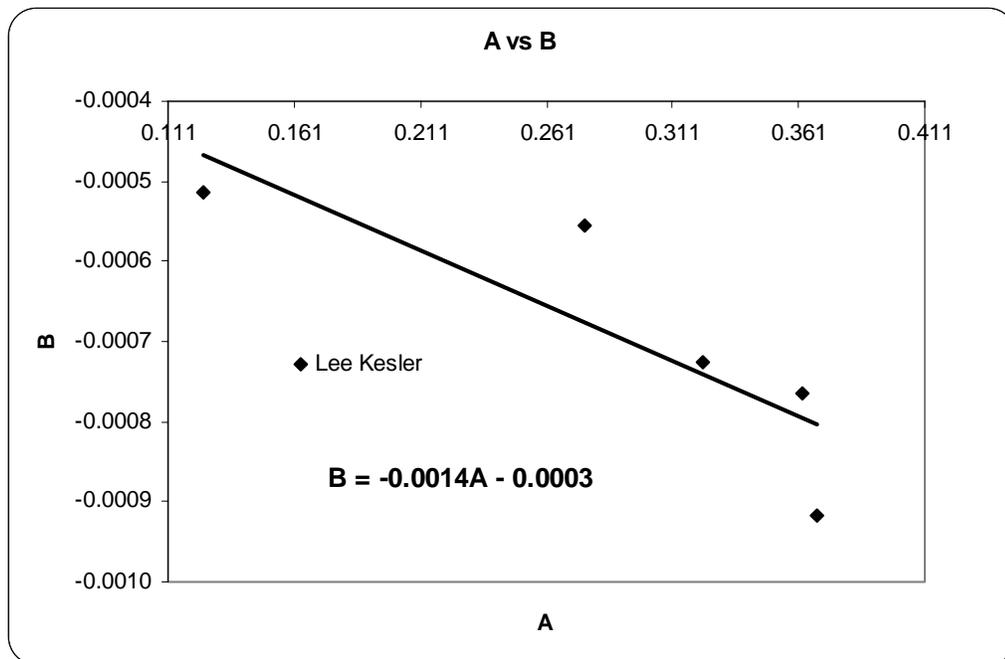


Figura 2.17 Regresión de la constante B en función de la constante A para los crudos D a H, utilizando la correlación de Lee-Kesler para calcular  $T_c$  y  $P_c$ .

En la figura 2.18 se observa claramente que la  $k_{ij}$  que se obtiene para el crudo F con el caso 1 es ligeramente mayor que la calculada con la regresión y con el caso 2, éste último por su parte muestra los valores menores de  $k_{ij}$  calculados. En los casos 1 y 2 la línea recta sugerida tiene la misma pendiente, la diferencia es que para temperaturas menores el caso 2 se encuentra más cerca de los valores encontrados por ajuste directo de la presión de saturación, mientras que los cálculos en el caso 1 se acercan más a los valores de temperaturas altas.

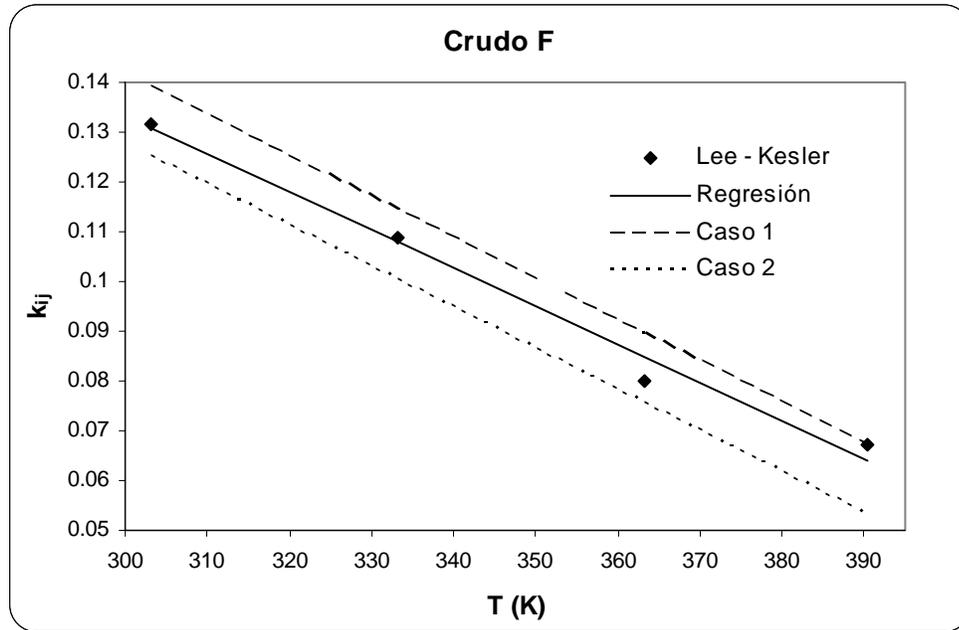


Figura 2.18 Parámetro de interacción  $k_{ij}$  en función de temperatura obtenidas por diferentes procedimientos.

Con cualquiera de las formas propuestas el valor calculado de la  $k_{ij}$  en función de temperatura es predictivo, a través del cálculo de la constante B que es una función de las propiedades de la fracción pesada. El comportamiento mostrado en esta gráfica es ilustrativo y se obtienen resultados similares para los demás crudos probados. Sin embargo todavía no se pudo generalizar a otros crudos debido al reducido número de crudos probados. A pesar de ello los resultados son alentadores.

Posiblemente se puede lograr mejores correlaciones mediante prueba con un mayor número de crudos que den mayor solides a los valores encontrados, pero esta tarea esta fuera del alcance de este trabajo.

Se han propuesto varias opciones para calcular los parámetros de interacción binaria, ahora es momento de ver el efecto que tienen estos valores predichos en el cálculo de la presión de saturación a diferentes temperaturas. Para ello se toma como ejemplo ilustrativo el dato de la temperatura menor a la cual se tiene el dato de la presión de saturación del crudo F ( $T = 303.15$  K) con la caracterización hecha mediante las correlaciones de Lee-Kesler para  $T_c$  y  $P_c$ . Se analizan los siguientes casos:



1. Los parámetros de interacción binaria son cero ( $k_{ij} = 0$ ).
2. La  $k_{ij}$  es constante a cualquier temperatura, es decir no depende de ésta, y se toma el valor de  $k_{ij}$  a la temperatura del yacimiento que se encuentra mediante el ajuste de la presión de saturación. Para el crudo F el valor es:  $k_{ij} = 0.06715$ .
3. La  $k_{ij}$  es función de temperatura y se calcula mediante la ecuación (2.2), correspondiente al caso 1. Para 303.15 K el valor es:  $k_{ij} = 0.1393$ .
4. La  $k_{ij}$  es función de temperatura y se calcula mediante la ecuación (2.3), correspondiente al caso 2. Para 303.15 K el valor es  $k_{ij} = 0.1253$ .

Los resultados de la presión de saturación calculada mediante los casos de los puntos anteriores se encuentran en la tabla 2.4, la presión de saturación reportada experimentalmente a la temperatura de 303.15 K es de 101.76 bar.

*Tabla 2.4.* Presión de saturación calculada a 303.15 K para  $k_{ij}$  obtenida por diferentes procedimientos.

Caso	$k_{ij}$	$P^{sat}$ (bar)	% desviación
1	0	77.84	23.51
2	0.06715	88.80	12.74
3	0.1393	103.53	1.74
4	0.1253	100.37	1.37

En la tabla 2.4 se puede observar que, a medida que el valor de  $k_{ij}$  aumenta también aumenta el valor de la presión de saturación calculada por la ecuación de estado, se logra un acercamiento mayor al dato experimental si se hace que la  $k_{ij}$  sea diferente de cero, sin embargo se puede acercar aún más si se considera  $k_{ij}$  en función de temperatura y no como un solo valor constante. Para este ejemplo ilustrativo como ya se comentó anteriormente el caso 2 se acerca más al valor deseado, sin embargo no se puede generalizar tal resultado al resto de los crudos.



## CAPÍTULO 3

### TRASLADO DE VOLUMEN

La comparación del volumen molar de líquido predicho mediante la ecuación de estado con los datos experimentales muestra desviaciones sistemáticas, como se observa en las figuras 1.11 y 2.7 referentes a la densidad del líquido saturado. Esta desviación es casi constante en un amplio intervalo de presión, entonces restando al volumen molar predicho un término de corrección constante se puede mejorar la predicción de densidad del líquido<sup>1</sup>.

Peneloux et al.<sup>11</sup> es el primero en introducir el concepto de cambio de volumen que implica simplemente desplazar el eje del volumen en un diagrama P-V, su principal contribución muestra que el cambio de volumen no afecta los cálculos de equilibrio de componentes puros o mezclas, entonces no altera las capacidades originales de las ecuaciones de estado para el cálculo del equilibrio líquido-vapor.

El traslado de volumen resuelve el gran problema de las ecuaciones de estado, como la ecuación de Peng-Robinson, que son las pobres predicciones volumétricas del líquido. Un término simple para la corrección se aplica al volumen molar calculado con la ecuación de estado<sup>25</sup>.

$$v = v^{EOS} - c \quad (3.1)$$

Donde,  $v$  es el volumen molar corregido,  $v^{EOS}$  es el volumen molar calculado con la ecuación de estado y  $c$  una constante específica del componente que corrige el volumen predicho. La siguiente regla de mezclado se usa para determinar  $c$  en mezclas:

$$c = \sum_{i=1}^{nc} x_i c_i \quad (3.2)$$

donde,  $x_i$ , es la fracción mol del componente,  $i$ , en la mezcla y  $c_i$  la constante para el componente  $i$ .



Peneloux et al.<sup>11</sup> propone que  $c_i$  se determine para cada componente por separado mediante la igualación de la densidad del líquido saturado a  $T_r = 0.7$ . Actualmente  $c_i$  se puede calcular igualando la predicción de la ecuación de estado al valor de densidad a una temperatura y presión específicas.

Jhaveri y Youngren<sup>7</sup> expresan  $c_i$  como una relación mostrada en la ecuación (3.3), y dan valores para el coeficiente de traslado de volumen ( $s_i$ ) para componentes puros, los cuales se obtienen igualando la densidad del líquido saturado a  $T_r = 0.7$ .

$$s_i = c_i / b_i \quad (3.3)$$

El volumen del líquido saturado de un componente puro se puede estimar, además de la ecuación de estado, por otra vía mediante la ecuación de Rackett<sup>13</sup> y la modificación propuesta por Spencer y Danner<sup>17</sup>.

$$v^s = (RT_c / P_c) Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (3.4)$$

donde  $v^s$  es el volumen molar del líquido saturado y  $Z_{RA}$  se puede estimar a partir de la correlación de Yamada-Gunn<sup>26</sup>.

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (3.5)$$

Si se cuenta con un dato experimental se puede lograr que la ecuación de Rackett prediga tal valor multiplicando el valor obtenido con la ecuación (3.4) por el factor necesario.

En este capítulo se propone una estrategia para el traslado de volumen, el cual se hace bajo las siguientes condiciones para la caracterización de la fracción pesada: la densidad relativa se estima con la correlación de Soreide, al igual que la temperatura normal de ebullición, las propiedades críticas se calculan con las correlaciones de Lee-Kesler, el factor acéntrico con la estrategia de ajuste de la temperatura normal de ebullición. Para los componentes SCN se toma sólo el valor de peso molecular y  $\gamma$  reportados por Danesh<sup>1</sup>, las propiedades restantes son producto de la caracterización. La ecuación de trabajo es Peng-Robinson<sup>12</sup> con  $\alpha$  de Gasem<sup>5</sup>

para la dependencia de temperatura del término atractivo, hay que recordar que el cambio de la función  $\alpha$  se hace en base a resultados obtenidos en otro trabajo de tesis<sup>10</sup>.

En primera instancia se intenta mejorar la predicción de la densidad del líquido mediante el uso de la expresión de Jhaveri y Youngren<sup>7</sup> para estimar el parámetro “s” de la fracción pesada tomando los valores que proponen para las constantes considerándola como parafínica y para los componentes SCN se toman los valores de la tabla 4.3 reportada por Whitson<sup>25</sup>, sin embargo los resultados obtenidos bajo este método no mejoran las predicciones hechas por la ecuación de estado, más aun se tienen valores más cercanos a los datos experimentales cuando no se usa la herramienta del traslado.

En este momento surge la inquietud de que posiblemente exista un volumen de mezclado en el líquido que no se esté tomando en cuenta en el cálculo, para comprobar esta hipótesis se hace una serie de cálculos tomando como ejemplo una mezcla binaria de componentes pesados, decano y un pseudocomponente cuyo peso molecular es 1500, se calcula el volumen de la mezcla líquida para diferentes concentraciones a la temperatura de 60° F y presión de 1 atm, primero considerándola una mezcla real y después ideal.

Los resultados obtenidos son prácticamente iguales en ambos casos y la diferencia de volúmenes es relativamente pequeña comparada con el orden de los volúmenes encontrados, como se aprecia en la tabla 3.1, en donde también se encuentra reportado el peso molecular de la mezcla y la densidad calculada mediante los dos procedimientos.

*Tabla 3.1.* Volumen de mezclado para diferentes concentraciones de la mezcla líquida binaria C<sub>10</sub>-pseudocomponente (peso molecular de 1500), a 60° F y 1 atm.

X <sub>C10</sub>	X <sub>pseudo</sub>	Volumen (cm <sup>3</sup> /mol)		$\Delta V$ mezclado (cm <sup>3</sup> /mol)	PM mezcla	$\gamma$	
		Real (P-R)	Ideal			Real	Ideal
0.0	1.0	1438.67	1438.67	0.00	1500.00	1.0426	1.0426
0.1	0.9	1312.58	1312.11	0.47	1363.40	1.0387	1.0391
0.2	0.8	1186.48	1185.55	0.93	1226.80	1.0340	1.0348
0.3	0.7	1060.36	1058.99	1.36	1090.20	1.0281	1.0295
0.4	0.6	934.21	932.44	1.77	953.60	1.0208	1.0227
0.5	0.5	808.02	805.88	2.14	817.00	1.0111	1.0138
0.6	0.4	681.76	679.32	2.43	680.40	0.9980	1.0016
0.7	0.3	555.38	552.76	2.62	543.80	0.9791	0.9838
0.8	0.2	428.80	426.21	2.59	407.20	0.9496	0.9554
0.9	0.1	301.72	299.65	2.07	270.60	0.8969	0.9031
1.0	0.0	173.09	173.09	0.00	134.00	0.7742	0.7742

Los resultados reportados en la tabla 3.1 muestran que, cuando la mezcla es más pesada las diferencias en el volumen de mezclado son menores, mientras que las mezclas más ligeras presentan mayor volumen de mezclado; aunque este valor no es significativo, estos resultados se pueden generalizar a cualquier otra mezcla con componentes pesados, los resultados son similares.

Entonces si la mezcla líquida entre componentes pesados no cambia el volumen al mezclarse, talvez la diferencia entre el volumen calculado y el experimental se debe al mezclado con los componentes ligeros presentes en el crudo como el metano. En la figura 3.1 se presentan los resultados encontrados cuando se introduce a la mezcla de componentes pesados, diferentes concentraciones de metano, el volumen del metano como líquido es considerado como un volumen molar parcial y el valor propuesto concuerda con la densidad relativa reportada por Danesh<sup>1</sup> y Whitson<sup>25</sup>.

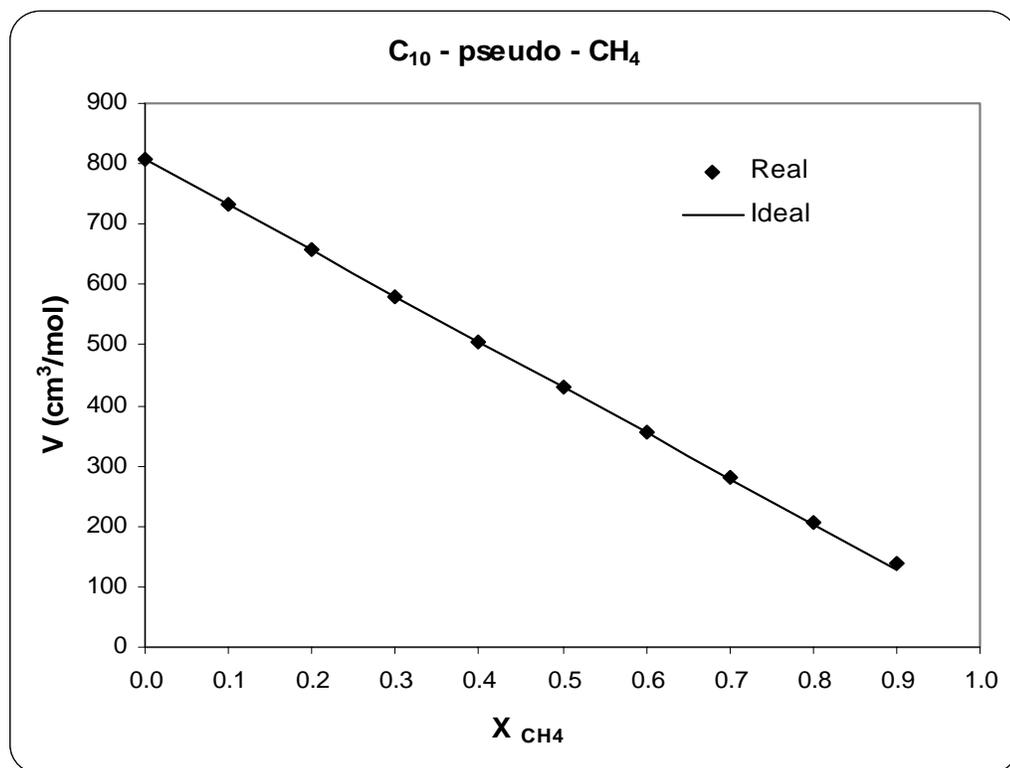


Figura 3.1. Volumen molar de la mezcla ternaria C<sub>10</sub>-pseudo-CH<sub>4</sub> en función  $X_{CH_4}$ , para una relación molar C<sub>10</sub>/Pseudo igual a uno, a 60° F y 1 atm.



En la figura 3.1 se puede observar que el volumen de la mezcla calculado de manera real mediante la ecuación de Peng-Robinson, es prácticamente igual al que se obtiene cuando se considera la mezcla ideal, este comportamiento no se ve afectado por el incremento en la concentración del componente ligero o al variar la temperatura, por lo tanto el cambio de volumen debido a la mezcla de componentes ligeros con pesados o pesados con pesados no es el responsable de las diferencias encontradas en los gráficos de la densidad del aceite contra presión.

Ahora bien una vez que se descarta el volumen de exceso como causa de las desviaciones mostradas, se toma la recomendación de Whitson<sup>25</sup> acerca de que el traslado de volumen puede ser función de temperatura. Para ello se calcula el volumen del líquido saturado de diferentes componentes SCN a diferentes temperaturas con la ecuación de Peng-Robinson<sup>12</sup>. Para los SCN se conoce solo el valor del volumen molar a 60° F y 1 atm calculado a través de su densidad relativa y su peso molecular. Como no se disponen de datos experimentales para la variación del volumen molar con la temperatura, se utiliza la ecuación de Rackett<sup>13</sup> para su estimación, además se ajusta esta última multiplicándola por un factor para que se pueda predecir correctamente la densidad relativa de cada componente a 60° F. Estos valores dados por la ecuación de Rackett ajustada se toman como los valores experimentales para el volumen molar de los SCN. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.2 para el caso del SCN C24 reportado por Danesh<sup>1</sup>.

El traslado de volumen que requiere la ecuación de estado se calcula por medio de la ecuación (3.1). Se toma el volumen calculado por la ecuación de Rackett modificada (línea punteada en la figura 3.2) como el volumen molar real del componente. Una vez calculado el parámetro de traslado  $c$  se calcula el parámetro “ $s$ ” por la ecuación (3.3). En la figura 3.2 se observa que la constante de traslado  $c$  es función de la temperatura. Para el punto denominado gama, correspondiente al volumen real del componente C<sub>24</sub> a 60° F dado por Danesh<sup>1</sup>, el factor de traslado es mayor y disminuye a medida que aumenta la temperatura.

En la figura 3.3 se presenta la relación que guarda el parámetro “ $s$ ” con la temperatura para diferentes SCN entre C6 y C36. Los puntos marcados como Gama corresponden a la temperatura de 60° F y los puntos Teb corresponden a la temperatura de ebullición normal de cada componente.

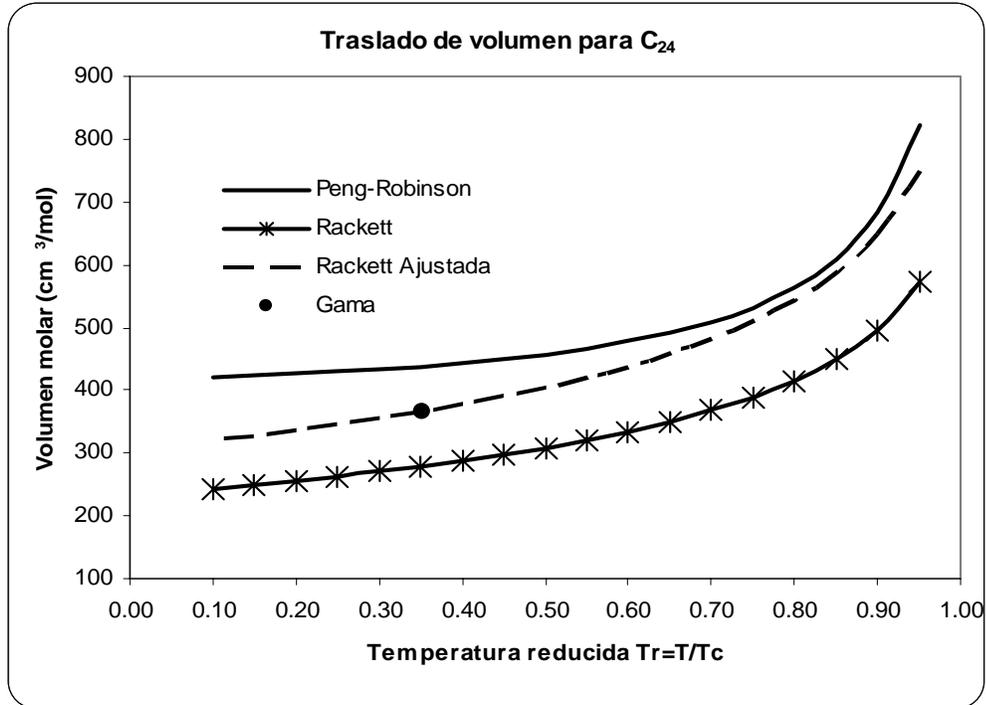


Figura 3.2. Volumen molar del líquido saturado para el SCN C<sub>24</sub> calculado con la ecuación de Peng-Robinson y con la ecuación de Rackett.

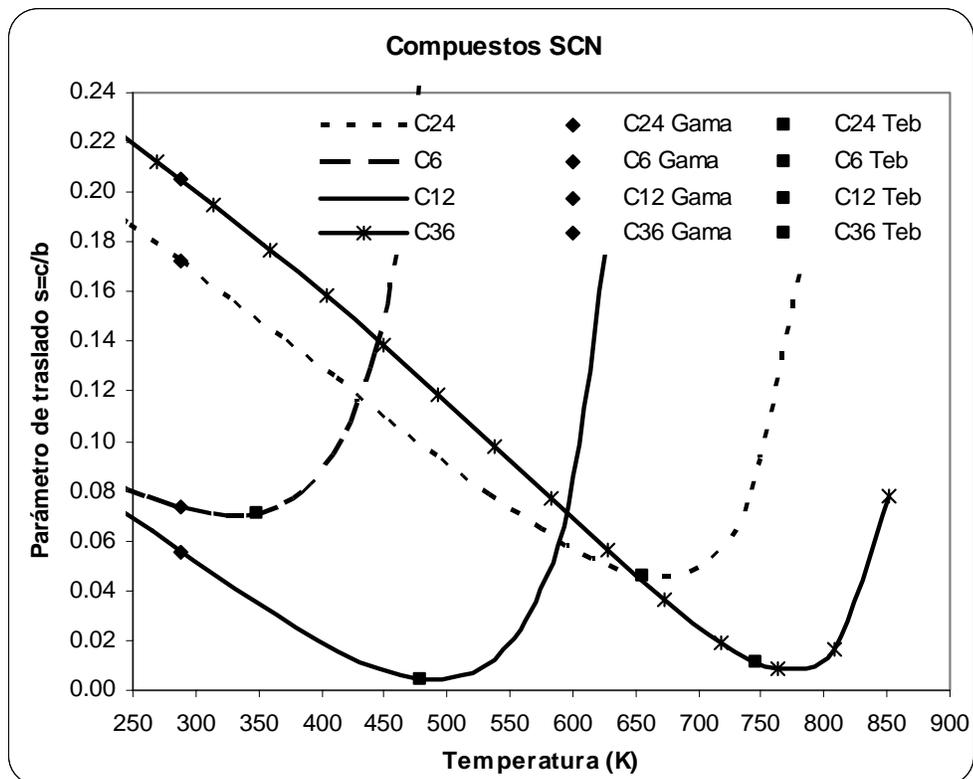


Figura 3.3. Parámetro de traslado de volumen en función de temperatura para diferentes SCN.



En la figura 3.3 se aprecia que, para todos los componentes graficados, que se pueden considerar pesados,  $C_{12}$  en adelante, el parámetro “ $s$ ” disminuye al aumentar la temperatura y cuando llega a la temperatura normal de ebullición del componente empieza a subir si se aumenta la temperatura. La región de interés práctico en la aplicación al comportamiento PVT de los crudos es para temperaturas por debajo de los 500 K. En esta región el comportamiento de “ $s$ ” en función de temperatura es lineal.

Las temperaturas de yacimiento de los crudos probados en este trabajo están alrededor de 400 K, por lo que el análisis se hace hasta esta temperatura y se puede notar que las curvas de todos los componentes hasta esta temperatura se comportan como una línea recta. Entonces se propone la ecuación (3.6) para representar la variación de  $s$  con la temperatura para cada SCN o pseudocomponente.

$$s = s_0 - m(T - T_0) \quad (3.6)$$

donde  $s_0$  es el valor de “ $s$ ” que corresponde a 60° F, que es la temperatura estándar ( $T_0$ ), y se calcula como la diferencia del volumen molar de líquido calculado mediante la ecuación estado y el volumen molar calculado a través de la relación del peso molecular y la densidad relativa, y  $m$  es la pendiente para cada componente. La pendiente  $m$  se calcula con los valores de “ $s$ ” a las temperaturas de 60° F y 400 K.

En la figura 3.4 se muestra el mejoramiento que se obtiene en las predicciones del volumen molar con la ecuación de Peng-Robinson empleando el procedimiento de traslado en función de temperatura, en este caso se trata de un pseudocomponente cuyo peso molecular es 2000 y su valor de  $C_f$  es 0.309, el cual se caracteriza bajo las condiciones mencionadas inicialmente. En esta figura se puede observar como efectivamente las predicciones hechas con el traslado coinciden con el valor de densidad relativa a 60° F y tienden a seguir la línea de la ecuación de Rackett ajustada, también es notoria la enorme diferencia que presentan los volúmenes molares calculados con la ecuación de estado con y sin traslado.

Esta estrategia para calcular el parámetro de traslado de volumen se aplicó a un conjunto de pseudocomponentes caracterizados por su peso molecular y factor de caracterización de



Soreide. Los resultados para el parámetro “s”, calculado a 60° F y 400 K se presentan en la tabla 3.2 y se muestran en la figura 3.5. Como se aprecia en esta figura, los componentes pesados presentan curvas muy parecidas, entonces el parámetro de traslado es función del peso molecular y del factor de Soreide  $C_f$ .

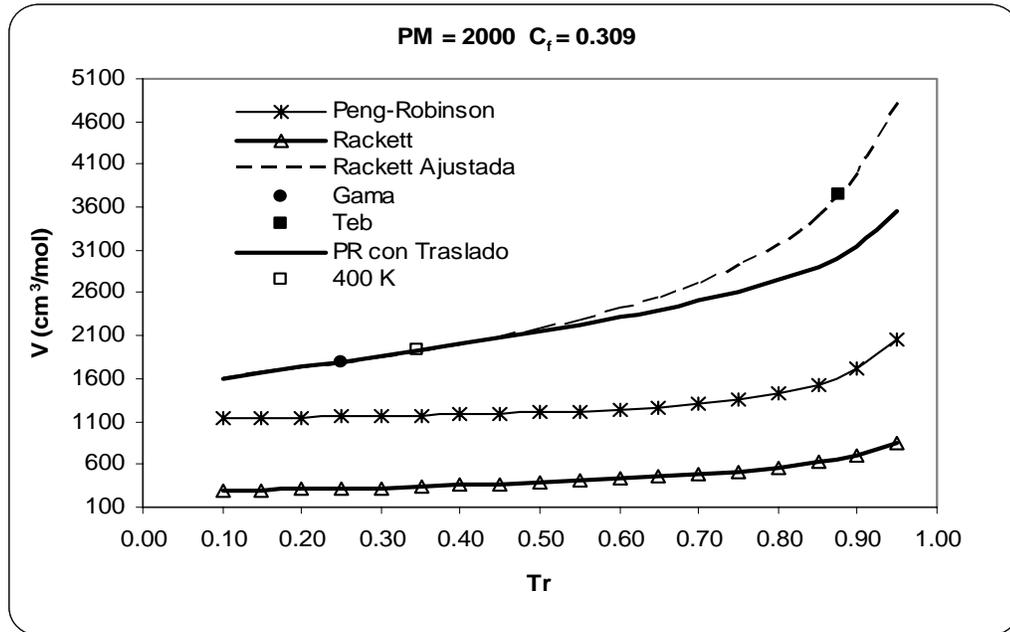


Figura 3.4. Volumen molar del líquido saturado para un pseudocomponente de peso molecular igual a 2000 calculado con la ecuación de Peng-Robinson, con y sin traslado, y con la ecuación de Rackett. El traslado es función de temperatura y esta calculado con la ecuación (3.6).

En la figura 3.5 se observa que para un mismo valor de  $C_f$  el parámetro de traslado “s” disminuye al aumentar la temperatura, también disminuye el parámetro cuando se incrementa el valor de  $C_f$ . Para una misma temperatura y valor de  $C_f$  a pesos moleculares altos, arriba de 500, el valor de “s” tiende a disminuir cuando se incrementa el peso molecular.

Una vez que se comprueba que el parámetro de traslado “s” es función del peso molecular y del factor de caracterización de Soreide,  $C_f$ , se procede a obtener una correlación para estimarlo. En primer lugar se toman los valores de “s” a 60° F y 400 K para cada pseudocomponente y se aplica la ecuación (3.6) para obtener la pendiente  $m$ . Los resultados se presentan en la tabla 3.2. Esta pendiente es función del peso molecular y del factor de caracterización de Soreide,  $C_f$ , del pseudocomponente. Los resultados se muestran en la figura 3.6, en donde se aprecia que el valor de la pendiente se incrementa al aumentar  $C_f$  y el peso molecular.

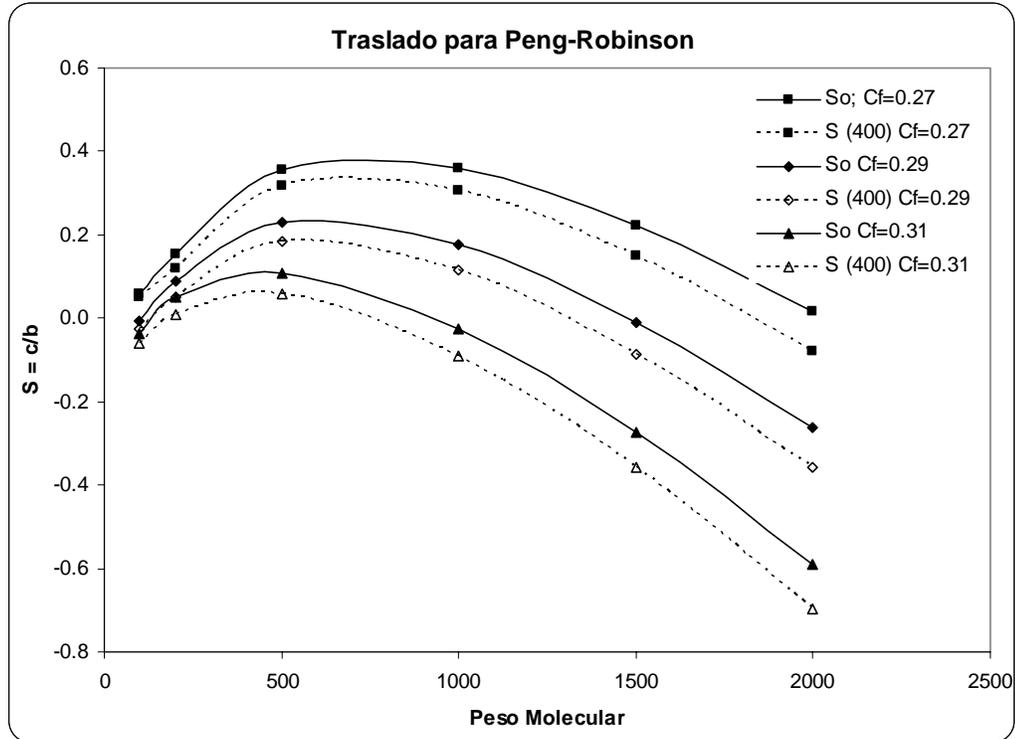


Figura 3.5. Parámetro de traslado “ $s$ ” para pseudocomponentes en función del peso molecular, para diferentes valores de  $C_f$ , a  $60^\circ\text{F}$  y  $400\text{K}$ .

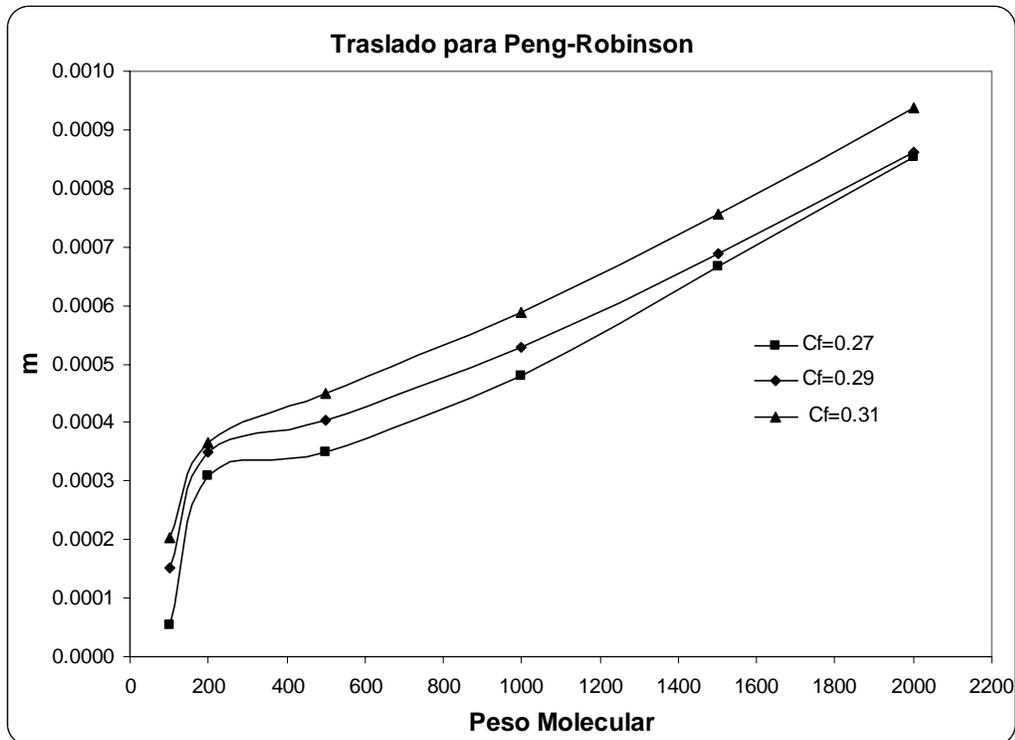


Figura 3.6. Pendiente  $m$  en la ecuación (3.6), para el parámetro de traslado, en función del peso molecular para diferentes valores de  $C_f$ .

Estos resultados se correlacionan con la expresión polinomial de la siguiente forma:

$$m = a_0 + b_0M + c_0M^2 + (C_f - 0.27)(a_1 + b_1M + c_1M^2) \tag{3.7}$$

donde  $m$  es la pendiente en la ecuación (3.6),  $M$  es el peso molecular y  $C_f$  el factor de caracterización de Soreide. Aplicando la técnica de mínimos cuadrados para ajustar los valores de la tabla 3.2 con la ecuación (3.7), se obtienen las siguientes constantes:  $a_0 = 0.2765$ ,  $a_1 = 1.25520$ ,  $b_0 = 0.12744$ ,  $b_1 = 2.42260$ ,  $c_0 = 0.07918$ ,  $c_1 = -1.0388$ . El valor obtenido con estas constantes corresponde a  $10^3 \cdot m$ , y se presenta en la tabla 3.2, junto con el error correspondiente.

*Tabla 3.2.* Pendiente  $m$  en la ecuación (3.6) para el traslado de volumen, de pseudocomponentes caracterizados por el peso molecular y el factor de Soreide  $C_f$ .

$C_f$	Peso molecular	$S_o$ (60° F)	$S$ (400 K)	$10^3 m$	$10^3 m$ Calc	Error <sup>2</sup>	$S$ calc (400 K)	Error
<b>0.31</b>	<b>200</b>	0.0512	0.0104	0.36661	0.37313	0.0000426	0.009631	-0.000725
<b>0.31</b>	<b>500</b>	0.1097	0.0595	0.45041	0.44834	0.0000043	0.059770	0.000233
<b>0.31</b>	<b>1000</b>	-0.0252	-0.0908	0.58936	0.58874	0.0000004	-0.090728	0.000072
<b>0.31</b>	<b>1500</b>	-0.2751	-0.3592	0.75508	0.74795	0.0000509	-0.358371	0.000797
<b>0.31</b>	<b>2000</b>	-0.5910	-0.6954	0.93769	0.92599	0.0001369	-0.694054	0.001307
<b>0.29</b>	<b>200</b>	0.0895	0.0505	0.35050	0.33917	0.0001284	0.051764	0.001254
<b>0.29</b>	<b>500</b>	0.2301	0.1851	0.40500	0.40420	0.0000006	0.185146	0.000096
<b>0.29</b>	<b>1000</b>	0.1760	0.1173	0.52790	0.53596	0.0000649	0.116353	-0.000897
<b>0.29</b>	<b>1500</b>	-0.0089	-0.0855	0.68760	0.69692	0.0000868	-0.086500	-0.001020
<b>0.29</b>	<b>2000</b>	-0.2634	-0.3593	0.86230	0.88708	0.0006140	-0.362073	-0.002753
<b>0.27</b>	<b>200</b>	0.1544	0.1202	0.30798	0.30521	0.0000077	0.120483	0.000310
<b>0.27</b>	<b>500</b>	0.3576	0.3187	0.34894	0.36007	0.0001239	0.317479	-0.001237
<b>0.27</b>	<b>1000</b>	0.3600	0.3066	0.47990	0.48318	0.0000107	0.306233	-0.000362
<b>0.27</b>	<b>1500</b>	0.2232	0.1490	0.66695	0.64588	0.0004440	0.151317	0.002348
<b>0.27</b>	<b>2000</b>	0.0175	-0.0775	0.85374	0.84817	0.0000310	-0.076896	0.000624

En la figura 3.7 se muestran los valores de la pendiente calculados a partir del ajuste además de los valores originales para cada valor de  $C_f$ , donde se observa claramente que el ajuste es bastante bueno para pesos moleculares superiores a 200, con excepción de dos puntos para los pesos moleculares más altos en  $C_f = 0.29$  y  $C_f = 0.27$ .

El ajuste que se muestra en la tabla 3.2 y la ecuación (3.7) se aplican únicamente a componentes pesados cuyo peso molecular sea mayor a 100, para la ecuación de Peng-

Robinson y cuando las propiedades críticas se estimen con las correlaciones de Lee-Kesler. Para otras correlaciones es necesario repetir el procedimiento, ya que como se muestra en la figura 1.12, cada correlación de  $T_c$  y  $P_c$  predice volúmenes diferentes y, por consiguiente, requiere de un traslado de volumen diferente.

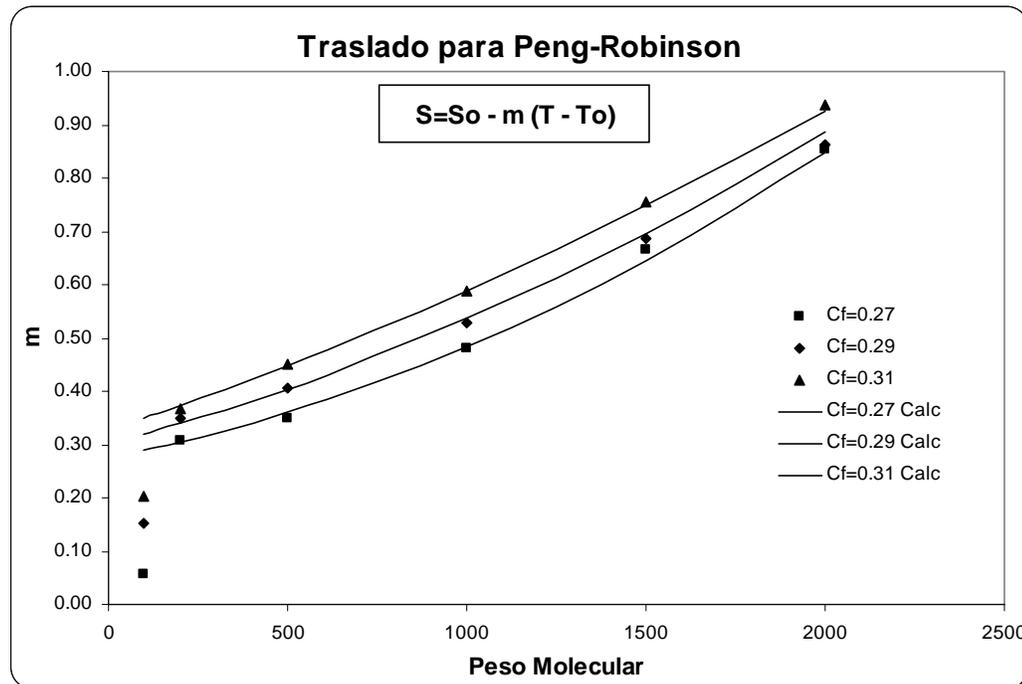


Figura 3.7. Ajuste de  $m$  en la ecuación (3.6) en función del peso molecular para diferentes valores de  $C_f$ .

Para los componentes ligeros (cuyo peso molecular sea menor a 100) se propone una expresión igual que la ecuación (3.6) y en este caso  $m$  es un parámetro de ajuste para igualar la densidad del aceite en el punto de saturación a la temperatura de yacimiento.

Entonces el traslado de volumen depende de las propiedades de cada uno de los componentes presentes en la mezcla y se estima mediante el siguiente procedimiento, ver diagrama de flujo en el apéndice D:

1. Componentes pesados (SCN y pseudocomponentes con peso molecular superior a 100):



- i. El parámetro  $s_0$  se calcula igualando la densidad del componente a  $60^\circ$  F con la predicción de la ecuación de estado a las mismas condiciones de P y T.
  - ii. Se aplica la ecuación (3.6), calculando  $m$  con la ecuación (3.7), para obtener “ $s$ ” a la temperatura de yacimiento.
2. Componentes ligeros (peso molecular menor a 100):
- i. El parámetro  $s_0$  es tomado de la tabla 4.3 de Whitson<sup>25</sup>.
  - ii. Se aplica la ecuación (3.6) para obtener “ $s$ ” a la temperatura de yacimiento, donde  $m$  se ajusta hasta obtener la densidad del aceite en el punto de saturación. Se toma un valor único de  $m$  para todos estos componentes.

Con este procedimiento se logra representar la densidad del aceite a lo largo del experimento de Liberación Diferencial como se muestra en la figura 3.8, para el crudo A, donde se presenta las predicciones de la densidad sin traslado y con traslado, cuando se aplica el procedimiento solo para los componentes pesados (punto 1) y cuando se aplica para todos los componentes, ligeros y pesados (puntos 1 y 2).

Como se observa en la figura 3.8, las predicciones de la ecuación de estado sin usar el traslado de volumen están muy lejos de los datos experimentales reportados; cuando se aplica el traslado para los componentes pesados se logra un mayor acercamiento a tales valores, sin embargo este que no es suficiente; y cuando se aplica el traslado en función de temperatura para los componentes pesados y ligeros se logra predecir correctamente la densidad del fluido de yacimiento en el punto de saturación y a condiciones estándar ( $60^\circ$  F y 1 atm). Esta mejoría en la representación del líquido se logra, finalmente, por el parámetro  $m$  para los componentes ligeros, que se escoge para ajustar la densidad del líquido a la temperatura de yacimiento y a la presión de saturación.

La estrategia desarrollada predice la densidad del líquido a altas presiones de manera aceptable, sin embargo a bajas presiones, donde se tienen dos fases, la densidad predicha es

mayor que la reportada en los datos experimentales, a medida que se reduce la presión la diferencia entre los valores crece y desaparece en las condiciones estándar.

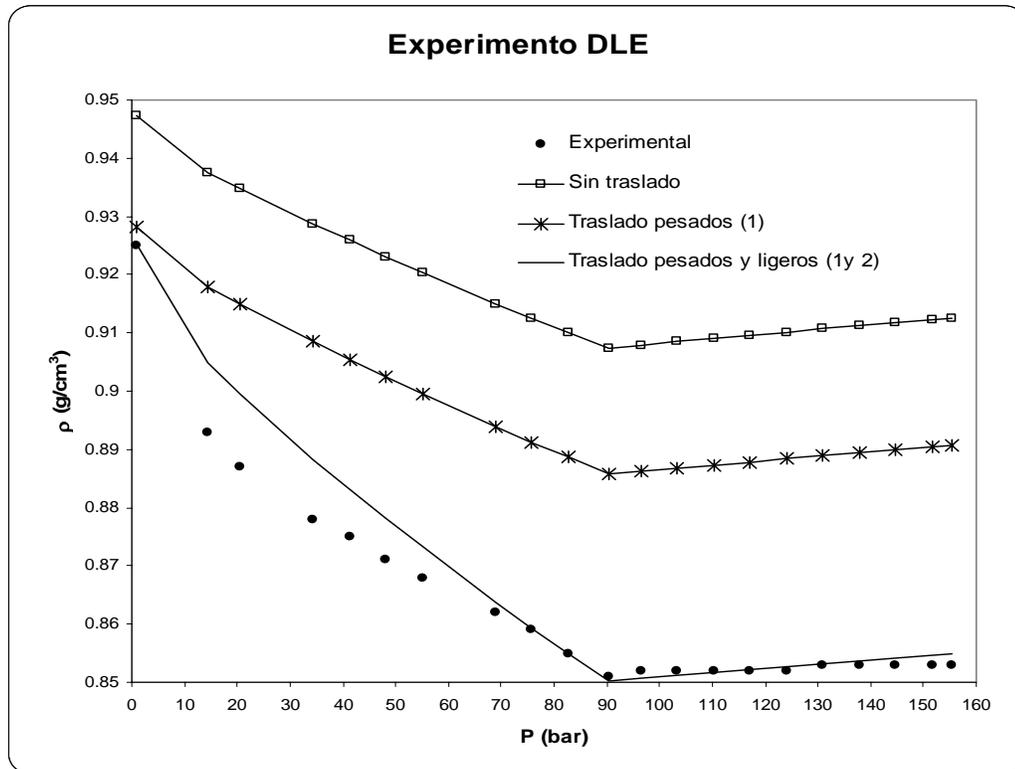


Figura 3.8. Mejoramiento de las predicciones de la densidad del líquido aplicando el traslado de volumen a componentes ligeros y pesados.

En este momento se puede comprobar si la estrategia encontrada realmente ayuda a mejorar la representación de los experimento PVT de otros crudos, para esto se muestran las figura 3.9, 3.10, 3.11, con los resultados obtenidos de la simulación del experimento DLE, la relación gas-aceite, el factor de formación de volumen y la densidad del aceite respectivamente, contra presión cuando se hacen los cálculos con y sin traslado. El crudo B se toma como ejemplo ilustrativo.

En la figura 3.9 se observa que la estrategia de traslado planteada ayuda a mejorar las predicciones hechas por lo ecuación de estado, las cuales son similares a los datos experimentales reportados a bajas presiones, en cuanto al ajuste hecho para los componentes pesados y ligeros se puede ver que, la estrategia completa logra una buena predicción a altas presiones y a bajas presiones tanto la estrategia completa como la que se

emplea únicamente para los componentes pesados dan resultados similares. En la cantidad total de gas que se puede liberar ambas estrategias están muy cerca del dato experimental, situación que no se presenta cuando no se usa el traslado de volumen.

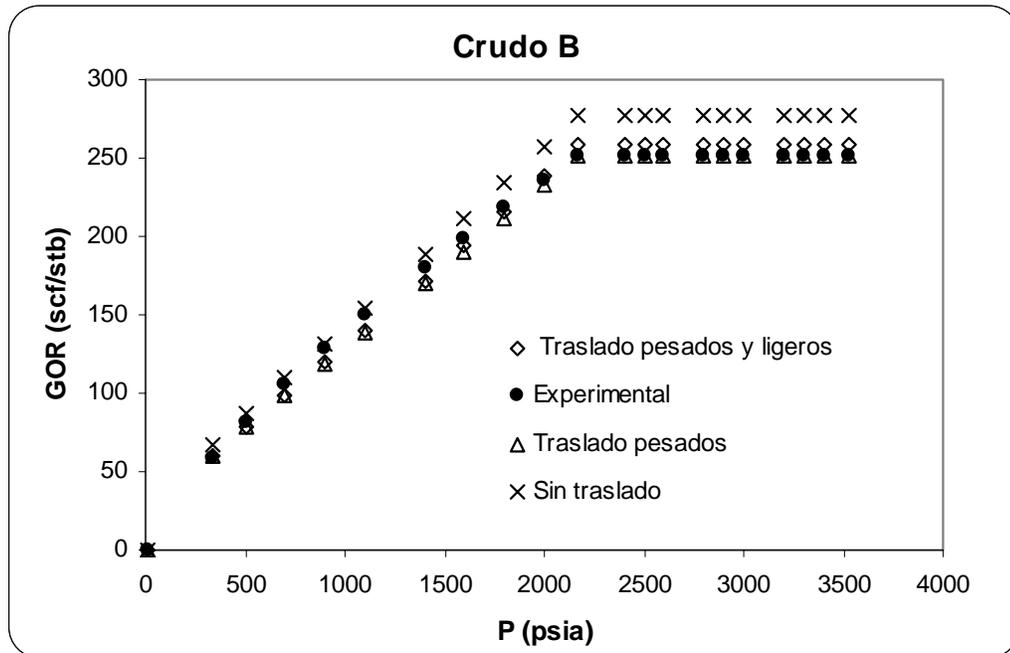


Figura 3.9. Relación aceite-gas contra presión para el crudo B, sin traslado de volumen y con traslado a) para componentes pesados y b) para componentes pesados y ligeros.

En la figura 3.10 se observa que la estrategia de ajuste para el parámetro de traslado de los componentes pesados arroja resultados similares a la ecuación de estado cuando no se usa la herramienta del traslado, y la estrategia planteada al final, con traslado para los componentes pesados y ligeros, es la que logra una mayor similitud con los datos experimentales. En esta figura se presenta una mayor discrepancia debido a que el último punto de presiones bajas todavía no se predice adecuadamente, situación que no se presenta en la relación gas-aceite ni en la densidad del líquido, donde tal punto si se predice acertadamente.

En la figura 3.11 se ven las diferencias entre las estrategias planteadas las cuales son definitivamente notorias y también donde se ve claramente que cuando no se emplea la herramienta de traslado las predicciones hechas por la ecuación de estado no son muy

buenas. En esta figura además se puede ver que el comportamiento de las predicciones hechas por la estrategia donde se ajustan tanto los componentes ligeros como los pesados se comporta de manera similar a las obtenidas para el crudo A presentados en la figura 3.8.

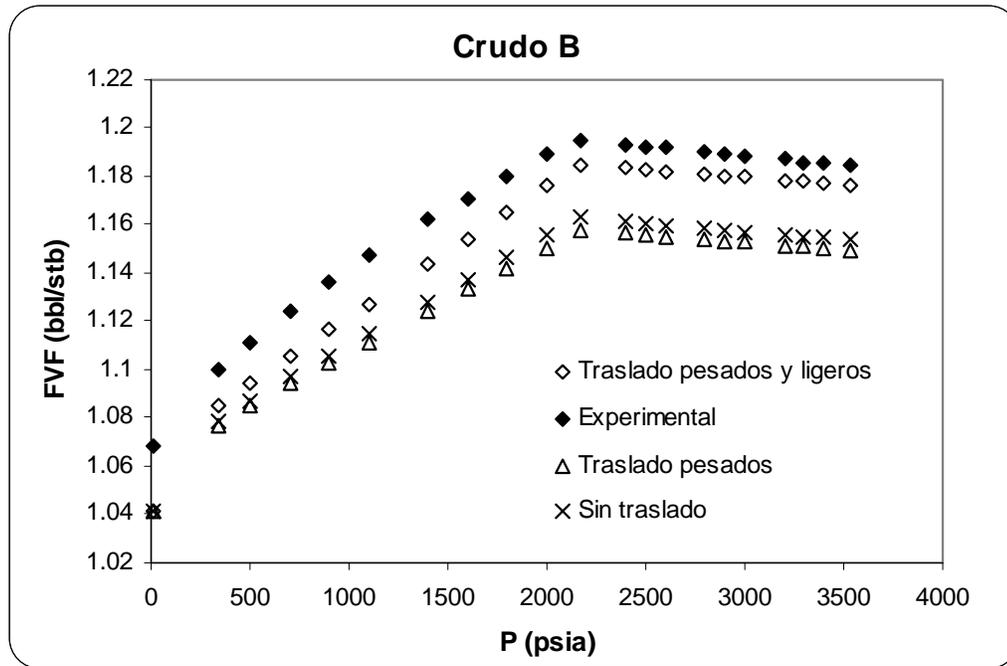


Figura 3.10. Factor de formación del aceite contra presión. Uso de traslado de volumen.

Los resultados obtenidos para los otros crudo probados son similares, en general se mejora la predicción de la ecuación de estado al utilizar la estrategia de traslado. El parámetro de ajuste en cada caso es la pendiente  $m$  de la ecuación (3.6), que representa la dependencia de la temperatura del parámetro de traslado “ $s$ ” para los componentes ligeros. Los valores para el parámetro  $m$  encontrados para los crudos estudiados se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Pendiente  $m$  en la ecuación (3.6) (parámetro de ajuste) para el traslado de volumen de los componentes ligeros, para los crudos estudiados

Crudo	A	B	C	D	E	F	G	H
$m$	11.66	5.35	-1.3	9.63	-0.88	-1.5	2.5	2.2

Los valores de la tabla 3.3 no muestran ninguna tendencia con alguna de las características del crudo, por lo que sólo son parámetros que ajustan la densidad en el punto de saturación y se encuentran mediante prueba y error. Este parámetro es un valor único para los

componentes ligeros dentro de un crudo, mientras que para los componentes pesados este parámetro depende del peso molecular del componente.

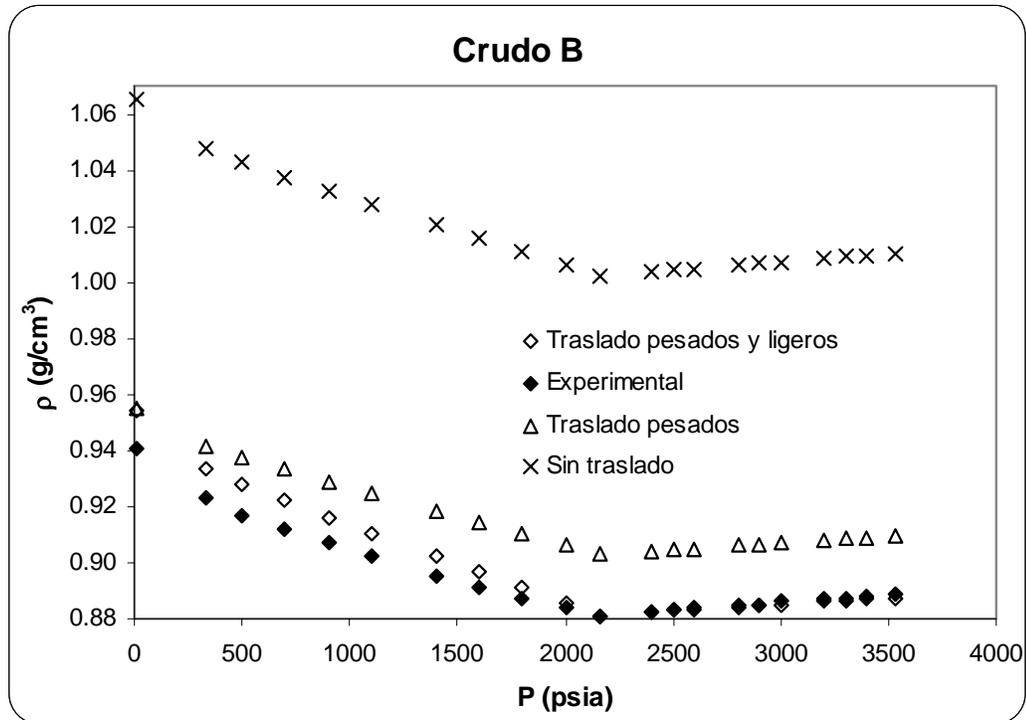


Figura 3.11. Densidad del aceite contra presión para el crudo B, sin traslado de volumen y con traslado a) para componentes pesados y b) para componentes pesados y ligeros.

En el apéndice C se muestra un resumen de los resultados de la caracterización y representación de las propiedades PVT para todos los crudos estudiados en este trabajo de tesis.



## CONCLUSIONES

Existen una gran variedad de correlaciones con las que se pueden caracterizar las propiedades termodinámicas de un crudo, cada una de ellas provee de una caracterización diferente. Es importante notar que estas correlaciones se están extrapolando debido a los pesos moleculares altos presentados en los crudos probados. A pesar de esto las correlaciones siguen siendo aplicables y prueba de ello es que se obtiene una caracterización razonable y acorde con las características de cada sistema estudiado.

La correlación que muestra menor consistencia respecto al peso molecular es la correlación de Cavett para estimar presión y temperatura crítica, por lo que no es recomendable para la estimación de tales propiedades, la correlación de Lee-Kesler es la más consistente y la que mejor representa los experimentos PVT. La correlación de Twu produce los resultados más alejados de los datos experimentales.

Para estimar la densidad relativa se puede tomar cualquiera de las correlaciones presentadas, ya que los resultados obtenidos no presentan gran variación, en cuanto a la temperatura normal de ebullición la correlación de Soreide es más consistente respecto al peso molecular y concuerda con la tendencia de los SCN.

Respecto al factor acéntrico, ajustar este valor a la temperatura normal de ebullición mejora la representación de los resultados PVT y da mayor consistencia a la estrategia de caracterización.

Las diferencias presentadas durante la caracterización desaparecen cuando se ajusta la presión de saturación mediante los parámetros de interacción binaria, entonces es poco relevante que correlación se escoja para estimar cada una de las propiedades, los resultados en la representación de los experimentos PVT son prácticamente iguales.

Las predicciones de la ecuación de estado mejoran cuando se ajusta el parámetro de interacción binario metano-pseudocomponentes, para representar correctamente la



presión de saturación. Los valores de los parámetros de interacción binaria para metano-pseudocomponentes, empleados para ajustar la presión de saturación, dependen de la correlación con la que se lleve a cabo la caracterización, así para la correlación de Twu se requieren valores menores de  $k_{ij}$  que para cualquier otra correlación, le siguen en orden creciente Lee-Kesler, Cavett y Riazi-Daubert.

Los valores de  $k_{ij}$  muestran una dependencia con la temperatura, la cual se puede representar a través de una línea recta, los valores de las constantes de A y B de tal línea tienen relación con las propiedades de la fracción pesada del crudo. Mediante esta dependencia encontrada se pueden tener una  $k_{ij}$  totalmente predicativa o una  $k_{ij}$  que se ajusta sólo a la temperatura de yacimiento y sirve para predecir el comportamiento del crudo en puntos de saturación a otras temperaturas.

La predicción de la densidad del líquido por la ecuación de estado es deficiente. Para mejorarla se desarrollo una estrategia de traslado de volumen que contiene los siguientes puntos:

1. El traslado de volumen funciona de manera adecuada cuando se considera que es una función de temperatura y depende de la naturaleza de los componentes presentes en el crudo. Se propone una dependencia lineal con temperatura que cubre todo el intervalo de aplicación hasta 500 K.
2. En primer lugar se obtiene el parámetro de traslado a las condiciones estándar por ajuste de la densidad relativa a estas condiciones para cada componente.
3. Para los componentes pesados, SCN y pseudocomponentes, la funcionalidad de temperatura depende del peso molecular y el factor de caracterización de Soreide. Se obtuvo una correlación generalizada.



4. Para los componentes ligeros, la funcionalidad de temperatura se obtiene mediante un solo parámetro de ajuste que iguala la densidad del fluido de yacimiento en la presión de saturación. La estrategia presentada para obtener el traslado de volumen no afecta el equilibrio líquido-vapor y es aplicable tanto para los crudos ligeros como para los pesados.

El ajuste de la presión de saturación en conjunto con la estrategia de traslado de volumen propuesto ayuda a mejorar en gran medida la representación de los experimentos PVT, independientemente de la naturaleza del crudo, funciona para los crudos ligeros (39° API) y para crudos pesados (8° API). En ambos casos los resultados obtenidos con la ecuación de estado se comparan razonablemente bien con los datos experimentales del reporte PVT para los experimentos CCE y DLE.

Los ajustes que se proponen en ambas estrategias,  $m$  para el traslado de volumen de componentes ligeros y  $k_{ij}$  para igualar de la presión de saturación, son ajustes fáciles y sencillos, tanto en forma como en el manejo dentro del módulo computacional, esto no les resta importancia ya que la introducción de tales parámetro de ajuste permite mejorar notablemente los resultados que se obtienen en la representación de los experimentos PVT, lo cual no se logra cuando solo se cambia alguna correlación para estimar las propiedades de los componentes del crudo.



## RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

1. Probar las estrategias planteadas de ajuste de presión de saturación y traslado de volumen para un mayor número de crudos, con un previo análisis de confiabilidad realizado a los reportes PVT.
2. Explorar el efecto que tiene en la representación de los experimentos PVT, la introducción de parámetros de interacción binaria entre algunos otros compuestos definidos, SCN y los pseudocomponentes.
3. Proponer expresiones del ajuste del parámetro de traslado de los componentes pesados para algunas de las correlaciones restantes de  $T_c$  y  $P_c$ .
4. Indagar más a fondo en la estrategia de traslado de volumen para los componentes ligeros, sobre todo en la relación de la dependencia de temperatura. Proponer dependencia del parámetro  $m$  en función de alguna propiedad del componente ligero.
5. Investigar el origen de las diferencias mostradas en la representación del experimento DLE a través de un estudio minucioso del régimen de liberación del gas.



## APÉNDICE A

### ECUACIÓN DE ESTADO

La ecuación de trabajo es la propuesta por Peng-Robinson<sup>12</sup> en 1976 que esta dada por:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (\text{A1})$$

Donde  $p$  es la presión,  $R$  constante de los gases,  $v$  volumen molar,  $T$  temperatura,  $a$  y  $b$  son constantes de la ecuación de estado que para una mezcla se calculan mediante el módulo computacional<sup>2</sup> con las siguientes expresiones.

$$b = \sum_{i=1}^{n_c} x_i b_i \quad (\text{A2})$$

$$a = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j a_{ij} \quad (\text{A3})$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{A4})$$

$$k_{ji} = k_{ij} \quad (\text{A5})$$

$$k_{ii} = 0 \quad (\text{A6})$$

Donde  $n_c$  es el número de componentes,  $k_{ij}$  son los parámetros de interacción binaria,  $x_i$  fracción mol del componente en la mezcla.

Para un componente puro o pseudocomponente las constantes  $a$  y  $b$  están dados por:

$$a_i = \frac{0.45723553(RTc_i)^2}{Pc_i} \alpha_i \quad (\text{A7})$$

$$b_i = \frac{0.077796074RTc_i}{Pc_i} \quad (\text{A8})$$



Donde  $T_c$ ,  $P_c$  y  $\alpha$  son temperatura crítica, presión crítica y la expresión de la dependencia de la temperatura en el parámetro  $a$  de la ecuación de estado, respectivamente. Las propiedades críticas de los pseudocomponentes se estiman mediante la caracterización del módulo computacional<sup>6</sup>.

Las expresiones de  $\alpha$  manejadas en este trabajo son las siguientes:

1. Stryjek-Vera<sup>18</sup>

$$\alpha_i = \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (\text{A9})$$

$$m_i = 0.378893 + 1.4897153\omega_i - 0.17131848\omega_i^2 + 0.0196554\omega_i^3 \quad (\text{A10})$$

2. Twu<sup>19</sup>

$$\alpha_i = T_r^A \exp\left(B\left(1 - T_r^C\right)\right) + \omega_i \left( T_r^D \exp\left(E\left(1 - T_r^F\right)\right) - T_r^A \exp\left(B\left(1 - T_r^C\right)\right) \right) \quad (\text{A11})$$

3. Gasem<sup>5</sup>

$$\alpha_i = \exp\left(\left(A + BT_r\right)\left(1 - T_r^{C+D\omega_i+E\omega_i^2}\right)\right) \quad (\text{A12})$$

Donde  $\omega$  es el factor acéntrico y las constantes se encuentran reportadas en la tabla A.1.

Tabla A.1. Constantes para las ecuaciones de  $\alpha$  de Twu y Gasem.

$\alpha$		A	B	C	D	E	F
Twu <sup>19</sup>	Tr < 1	-0.171813	0.125283	1.77634	-0.607352	0.511614	2.20517
	Tr > 1	-0.792615	0.401219	-0.99262	-1.98471	0.02496	-9.98471
Gasem <sup>5</sup>		2	0.836	0.134	0.508	-0.0467	



## APÉNDICE B

### CORRELACIONES PARA ESTIMAR PROPIEDADES

#### Densidad relativa

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

**Factor de Caracterización de Watson ( $K_w$ )**<sup>21, 22</sup>: Este factor también es conocido como Universal Oil Products (UOP) Characterization Factor, y está basado en el punto normal de ebullición (en grados Rankine) y la densidad relativa. Una relación aproximada para el factor de Watson, basada en el peso molecular y densidad relativa es<sup>21</sup>:

$$\gamma_i = 6.0108 M_i^{0.17947} K_w^{-1.18241} \quad (C1)$$

El valor de  $K_w$  debe ser escogido tal que la densidad relativa de la fracción pesada calculada con la ecuación (C2) sea igual a la experimental.

$$(\gamma_{C_{n+}})_{\text{exp}} = \frac{z_{C_{n+}} M_{C_{n+}}}{\sum_{i=1}^N \left( \frac{z_i M_i}{\gamma_i} \right)} \quad (C2)$$

Para encontrar el valor de  $K_w$  que satisface la ecuación (C2) es necesario utilizar un método numérico como Newton-Rapson.

**Factor de Aromaticidad de Soreide ( $C_f$ )**<sup>16</sup>: Soreide desarrolló una correlación para la gravedad específica precisa basada en el análisis de 843 curvas de destilación de 68 muestras de  $C_{7+}$ . Su correlación es la siguiente:



$$\gamma_i = 0.2855 + C_f (M_i - 66)^{0.13} \quad (C3)$$

Al igual que para el factor  $K_w$ ,  $C_f$  se escoge tal que la densidad relativa de la fracción pesada calculada con la ecuación (C2) sea igual a la experimental.

### Temperatura normal de ebullición

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

#### Soreide<sup>16</sup>

$$T_b = 1928.3 - (1.695 \times 10^5) M^{-0.03522} \gamma^{3.266} \exp[-(4.922 \times 10^{-3}) M - 4.7685 \gamma + (3.462 \times 10^{-3}) M \gamma] \quad (C4)$$

#### Kesler y Lee<sup>8</sup>

$$M = [-12,272.6 + 9,486.4 \gamma + (4.6523 - 3.3287 \gamma) T_b] + \left\{ (1 - 0.77084 \gamma - 0.02058 \gamma^2) \times \left[ (1.3437 - 720.79 T_b^{-1}) * 10^7 \right] T_b^{-1} \right\} + \left\{ (1 - 0.080882 \gamma + 0.02226 \gamma^2) \times \left[ (1.8828 - 181.98 T_b^{-1}) \times 10^{12} \right] T_b^{-3} \right\} \quad (C5)$$

#### Riazi y Daubert<sup>14, 15</sup>

$$M = (4.5673 \times 10^{-5}) T_b^{2.1962} \gamma^{-1.0164} \quad (C6)$$

La ecuación (C4) es una expresión que proporciona directamente la temperatura de ebullición si se conocen la densidad relativa ( $\gamma$ ) y el peso molecular promedio ( $M$ ) del pseudocomponente. La ecuación (C5) tiene que ser resuelta para la temperatura de ebullición en términos de  $M$  y  $\gamma$  mediante algún método numérico, la ecuación (C6) también es un cálculo directo ya que se puede despejar  $T_b$ . La correlación recomendada para el cálculo de la temperatura normal de ebullición es la ecuación (C4)<sup>25</sup>.



## Propiedades críticas

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

Las unidades de las ecuaciones restantes son  $T_b$  en  $R$ ,  $T_{bF}$  en  $^{\circ}F$ ,  $T_c$  en  $R$  y  $P_c$  en psía. La densidad API es denotada por ( $\gamma_{API}$ ) y está relacionada con la densidad relativa ( $\gamma$ ) por medio de la siguiente expresión:

$$\gamma_{API} = \frac{141.5}{\gamma} - 131.5 \quad (C7)$$

## Temperatura Crítica:

La temperatura crítica es tal vez la propiedad crítica mejor correlacionada para fracciones de petróleo<sup>25</sup> y las correlaciones que a continuación se presentan se pueden utilizar para estimar esta propiedad.

### Kesler y Lee<sup>8</sup>

$$T_c = 341.7 + 811\gamma + (0.4244 + 0.1174\gamma)T_b + (0.4669 - 3.2623\gamma) \times 10^5 T_b^{-1} \quad (C8)$$

### Cavett<sup>4</sup>

$$T_c = 768.07121 + 1.7133693T_{bF} - (0.10834003 \times 10^{-2})T_{bF}^2 - (0.89212579 \times 10^{-2})\gamma_{API}T_{bF} + (0.38890584 \times 10^{-6})T_{bF}^3$$



$$+ (0.5309492 \times 10^{-5}) \gamma_{API} T_{bF}^2 + (0.327116 \times 10^{-7}) \gamma_{API}^2 T_{bF}^2 \quad (C9)$$

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

$$T_c = 24.27871 T_b^{0.58848} \gamma^{0.3596} \quad (C10)$$

**Presión Crítica:**

**Kesler y Lee<sup>8</sup>**

$$\begin{aligned} \ln(P_c) = & 8.3634 - \frac{0.0566}{\gamma} - \left[ \left( 0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2} \right) \times 10^{-3} \right] T_b \\ & + \left[ \left( 1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2} \right) \times 10^{-7} \right] T_b^2 \\ & - \left[ \left( 0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma^2} \right) \times 10^{-10} \right] T_b^3 \end{aligned} \quad (C11)$$

**Cavett<sup>4</sup>**

$$\begin{aligned} \log(P_c) = & 2.8290406 + (0.94120109 \times 10^{-3}) T_{bF} - (0.30474749 \times 10^{-5}) T_{bF}^2 \\ & - (0.2087611 \times 10^{-4}) \gamma_{API} T_{bF} + (0.15184103 \times 10^{-8}) T_{bF}^3 \\ & + (0.11047899 \times 10^{-7}) \gamma_{API} T_{bF}^2 - (0.48271599 \times 10^{-7}) \gamma_{API}^2 T_{bF} \\ & + (0.13949619 \times 10^{-9}) \gamma_{API}^2 T_{bF}^2 \end{aligned} \quad (C12)$$

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

$$P_c = (3.12281 \times 10^9) T_b^{-2.3125} \gamma^{2.3201} \quad (C13)$$

Las correlaciones anteriores pueden ser utilizadas indistintamente para estimar las propiedades críticas de las fracciones de petróleo para un intervalo de temperatura normal de ebullición desde 600 R hasta aproximadamente 1500 R<sup>25</sup>.



### Factor acéntrico

La correlación más utilizada para fracciones de petróleo<sup>25</sup> es la de Lee y Kesler<sup>8,9</sup>:

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

$$\varpi = \frac{-\ln\left(\frac{P_c}{14.7}\right) + A_1 + A_2 T_{br}^{-1} + A_3 \ln(T_{br}) + A_4 T_{br}^6}{A_5 + A_6 T_{br}^{-1} + A_7 \ln(T_{br}) + A_8 T_{br}^6} \quad (C14)$$

Donde  $A_1 = -5.92714$ ,  $A_2 = 6.09648$ ,  $A_3 = 1.28862$ ,  $A_4 = -0.169347$ ,  
 $A_5 = 15.2518$ ,  $A_6 = -15.6875$ ,  $A_7 = -13.4721$ ,  $A_8 = 0.43577$

Para  $T_{br} = T_b / T_c > 0.8$ <sup>8</sup>:

$$\varpi = -7.904 + 0.1352K_w - 0.007465K_w^2 + 8.359T_{br} + (1.408 - 0.01063K_w)T_{br}^{-1} \quad (C15)$$

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

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

Estas correlaciones tienen su origen en el uso de expansiones por medio de perturbaciones, donde inicialmente se correlacionan la temperatura crítica y la gravedad específica de la parafina con el mismo punto de ebullición del pseudocomponente para posteriormente calcular las propiedades del pseudocomponente a través de los métodos perturbativos (Twu et al.<sup>20</sup>). Se presentan primero las correlaciones para las n-parafinas y después para las fracciones de petróleo.



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

$$T_{cP} = T_b \left[ 0.533272 + (0.191017 \times 10^{-3})T_b + (0.779681 \times 10^{-7})T_b^2 - (0.284376 \times 10^{-10})T_b^3 + \frac{(0.959468 \times 10^2)}{(0.01T_b)^3} \right]^{-1} \quad (C16)$$

$$P_{cP} = (3.83354 + 1.19629\alpha^{0.5} + 34.8888\alpha + 36.1952\alpha^2 + 104.193\alpha^4)^2 \quad (C17)$$

$$v_{cP} = \left[ 1 - (0.419869 - 0.505839\alpha - 1.56436\alpha^3 - 9481.7\alpha^{14}) \right]^8 \quad (C18)$$

$$\gamma_P = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12} \quad (C19)$$

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

$$\alpha = 1 - \frac{T_b}{T_{cP}} \quad (C20)$$

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

$$T_c = T_{cP} \left( \frac{1 + 2f_T}{1 - 2f_T} \right)^2 \quad (C21)$$

$$f_T = \Delta\gamma_T \left[ \frac{-0.362456}{T_b^{0.5}} + \left( 0.0398285 - \frac{0.948125}{T_b^{0.5}} \right) \Delta\gamma_T \right] \quad (C22)$$

$$\Delta\gamma_T = \exp[5(\gamma_P - \gamma)] - 1 \quad (C23)$$



$$v_c = v_{cP} \left( \frac{1 + 2f_v}{1 - 2f_v} \right)^2 \quad (\text{C24})$$

$$f_v = \Delta\gamma_v \left[ \frac{0.466590}{T_b^{0.5}} + \left( -0.182421 + \frac{3.01721}{T_b^{0.5}} \right) \Delta\gamma_v \right] \quad (\text{C25})$$

$$\Delta\gamma_v = \exp[4(\gamma_p^2 - \gamma^2)] - 1 \quad (\text{C26})$$

$$P_c = P_{cP} \left( \frac{T_c}{T_{cP}} \right) \left( \frac{v_{cP}}{v_c} \right) \left( \frac{1 + 2f_p}{1 - 2f_p} \right)^2 \quad (\text{C27})$$

$$f_p = \Delta\gamma_p \left[ \left( 2.53262 - \frac{46.1955}{T_b^{0.5}} - 0.00127885T_b \right) + \left( -11.4277 + \frac{252.14}{T_b^{0.5}} - 0.00230535T_b \right) \Delta\gamma_p \right] \quad (\text{C28})$$

$$\Delta\gamma_p = \exp[0.5(\gamma_p - \gamma)] - 1 \quad (\text{C29})$$

Twu et al.<sup>20</sup> aseguran que sus correlaciones son validas desde C<sub>6</sub> hasta C<sub>100</sub>, aunque las propiedades de compuestos tan pesados son aproximados porque los datos experimentales para n-parafinas más pesadas que C<sub>45</sub> no están reportadas<sup>25</sup>.



## APÉNDICE C

### RESULTADOS FINALES

Los resultados que se presentan en este apartado se obtienen bajo la caracterización de  $\gamma$  y  $T_b$  con las correlaciones de Soreide,  $T_c$  y  $P_c$  con las correlaciones de Lee-Kesler y  $\omega$  con el ajuste de  $T_b$ . Se utiliza la ecuación de Peng-Robinson con la expresión de Gasem<sup>5</sup> para la dependencia de  $\alpha$  respecto a la temperatura. Los resultados de los experimentos PVT incluyen el ajuste de la presión de saturación y de la densidad del líquido

Tabla E1. Caracterización final de los SCN y la fracción pesada del crudo A

COMPONENTE	PM	$\gamma$	$T_c$ °R	$P_c$ psia	$\omega$	Z %	$T_b$ °R	$s_0$
N2	28.01	0.4700	227.3	493.0	0.045	1.62	139.3	-0.1927
CO2	44.01	0.5000	547.6	1070.6	0.231	3.39	350.4	-0.0817
H2S	34.08	0.5000	672.4	1306.0	0.100	4.59	383.1	-0.1288
C1	16.04	0.3300	343.0	667.8	0.012	25.93	201.0	-0.1595
C2	30.07	0.4500	549.8	707.8	0.091	3.81	332.2	-0.1134
C3	44.10	0.5077	665.7	616.3	0.145	2.84	416.0	-0.0863
iC4	58.12	0.5613	734.7	529.1	0.176	1.08	470.6	-0.0844
C4	58.12	0.5844	765.3	550.7	0.193	1.13	490.8	-0.0675
iC5	72.15	0.6274	828.8	490.4	0.227	0.38	541.8	-0.0608
C5	72.15	0.6301	845.4	488.6	0.251	0.49	556.6	-0.0390
C6	84.00	0.6900	914.0	476.0	0.271	0.69	606.7	0.0731
C7	96.00	0.7270	976.0	457.0	0.310	0.69	657.1	0.0113
C8	107.00	0.7490	1027.0	428.0	0.349	0.40	701.7	0.0021
C9	121.00	0.7680	1077.0	397.0	0.392	0.52	747.6	0.0106
C10	134.00	0.7820	1120.0	367.0	0.437	1.52	790.1	0.0237
C11	147.00	0.7930	1158.0	341.0	0.479	2.81	828.6	0.0393
C12	161.00	0.8040	1195.0	318.0	0.523	3.29	866.6	0.0553
C13	175.00	0.8150	1228.0	301.0	0.561	2.34	900.6	0.0691
C14	190.00	0.8260	1261.0	284.0	0.601	2.19	935.2	0.0824
C15	206.00	0.8360	1294.0	268.0	0.644	1.81	970.5	0.0963
C16	222.00	0.8430	1321.0	253.0	0.684	1.52	1001.1	0.1120
C17	237.00	0.8510	1349.0	240.0	0.723	1.11	1031.7	0.1226
C18	251.00	0.8560	1369.0	230.0	0.754	1.05	1055.1	0.1349
C19	263.00	0.8610	1388.0	221.0	0.784	0.73	1076.7	0.1431
C20	275.00	0.8660	1408.0	212.0	0.816	0.62	1100.1	0.1503
C21	291.00	0.8710	1428.0	203.0	0.849	0.56	1123.5	0.1615
C22	300.00	0.8760	1447.1	195.4	0.888	0.39	1145.1	0.1628
C23	312.00	0.8810	1463.5	189.8	0.915	0.25	1163.6	0.1670
C24	324.00	0.8850	1478.7	184.0	0.942	0.16	1181.5	0.1724
C25	337.00	0.8880	1493.8	177.4	0.973	0.08	1200.1	0.1803
C26	349.00	0.8920	1508.1	172.6	0.998	0.04	1216.6	0.1842
C27	360.00	0.8960	1520.9	168.9	1.020	0.02	1231.3	0.1864
C28	372.00	0.8990	1533.7	164.2	1.046	0.02	1246.8	0.1912
C29	382.00	0.9020	1544.4	160.9	1.066	0.02	1259.3	0.1937
C30	394.00	0.9050	1556.5	156.8	1.090	0.02	1273.9	0.1975
C31	404.00	0.9090	1567.2	154.7	1.106	0.02	1285.4	0.1965
C32	415.00	0.9120	1577.9	151.6	1.127	0.02	1298.0	0.1985
C33	426.00	0.9150	1588.3	148.8	1.147	0.02	1310.1	0.1999
C34	437.00	0.9170	1597.9	145.5	1.168	0.03	1322.1	0.2036
C35	445.00	0.9200	1605.6	144.2	1.180	0.01	1330.3	0.2019
PSEUDO 1	483.30	0.9627	1657.7	158.1	1.146	6.94	1361.4	0.1157
PSEUDO 2	623.61	0.9887	1750.5	134.4	1.320	11.17	1470.1	0.0994
PSEUDO 3	890.00	1.0254	1869.6	112.0	1.539	8.75	1606.9	0.0260
PSEUDO 4	1315.81	1.0665	1982.8	99.1	1.704	3.99	1729.1	-0.1623
PSEUDO 5	1993.68	1.1118	2080.2	96.1	1.754	0.94	1820.7	-0.5708

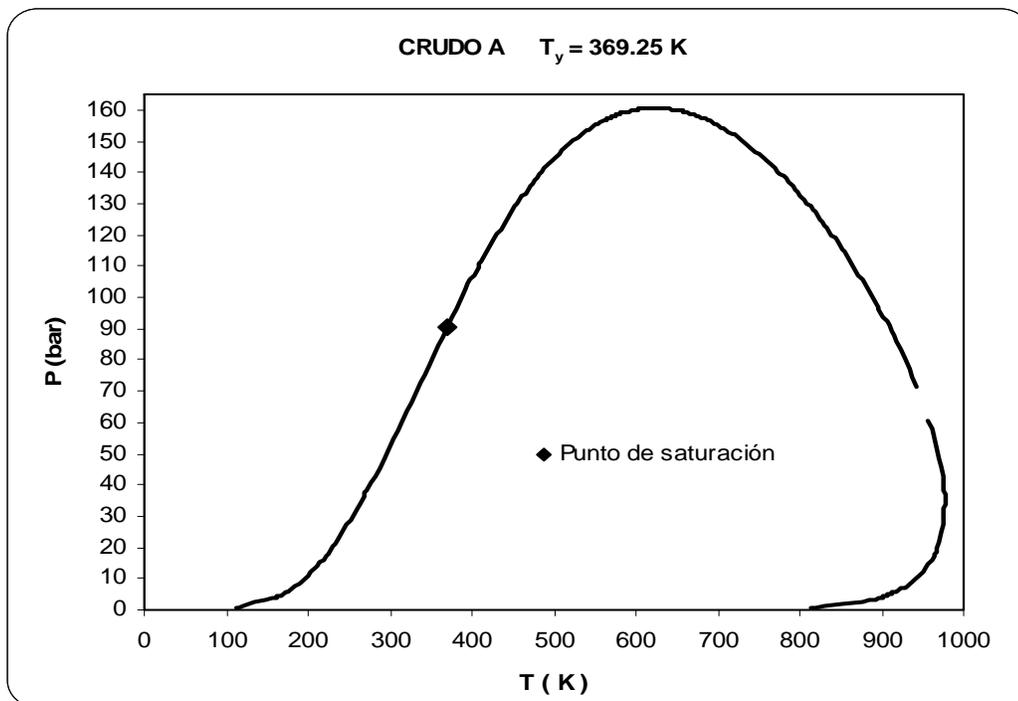


Figura E1. Envoltente P-T del crudo A con ajuste de la presión de saturación.

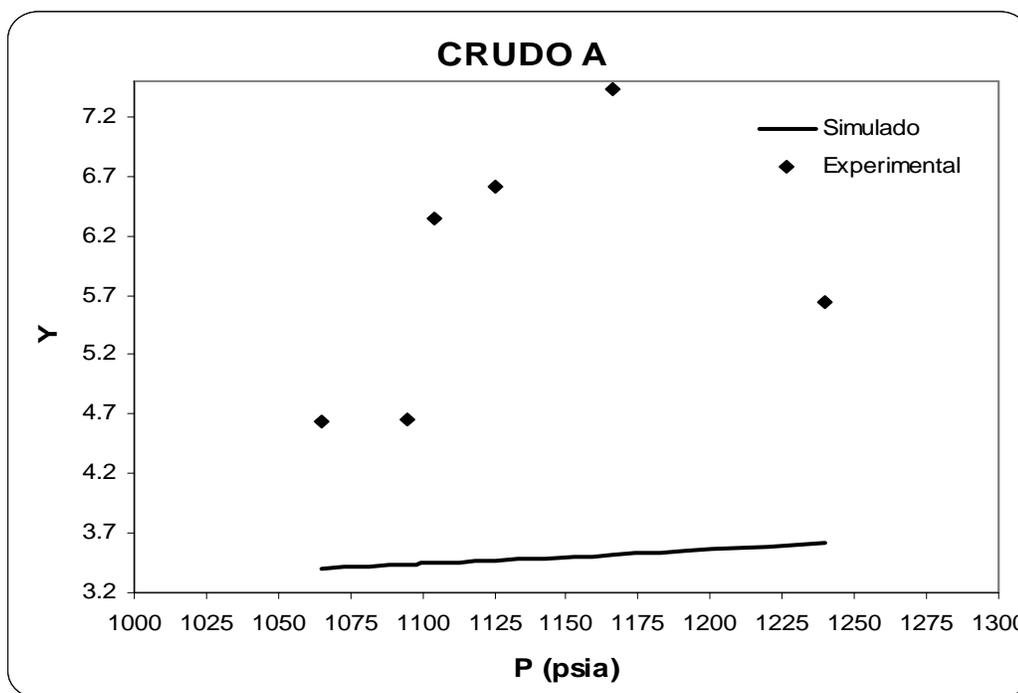


Figura E2. Función Y contra presión para el crudo A, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

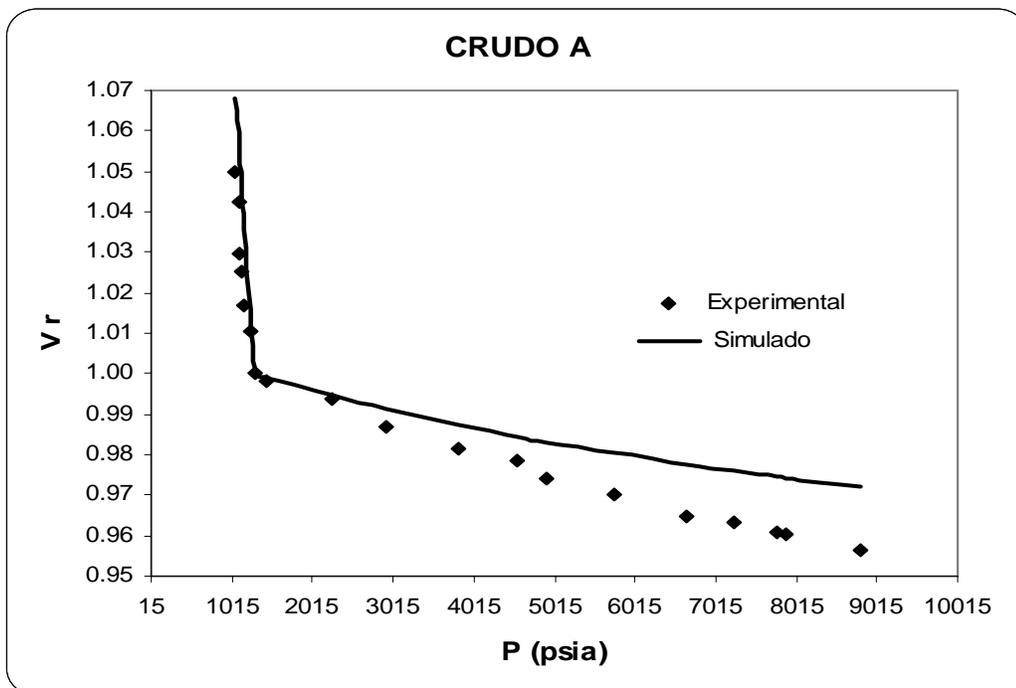


Figura E3. Volumen relativo contra la presión para el crudo A, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

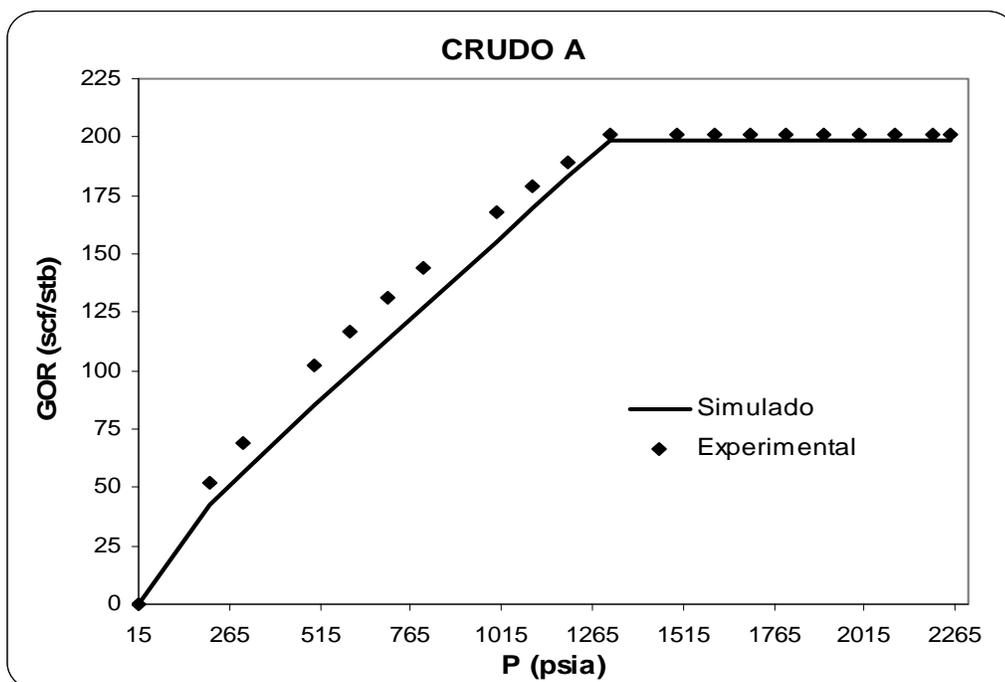


Figura E4. Relación gas-aceite en función de la presión para el crudo A, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

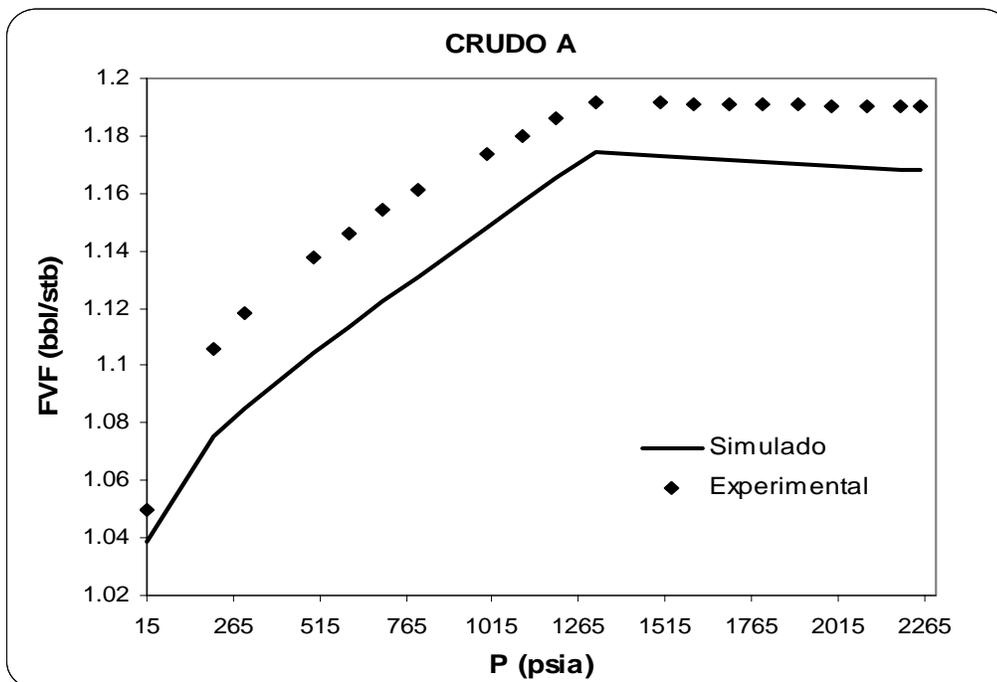


Figura E5. Factor de formación del aceite contra presión, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

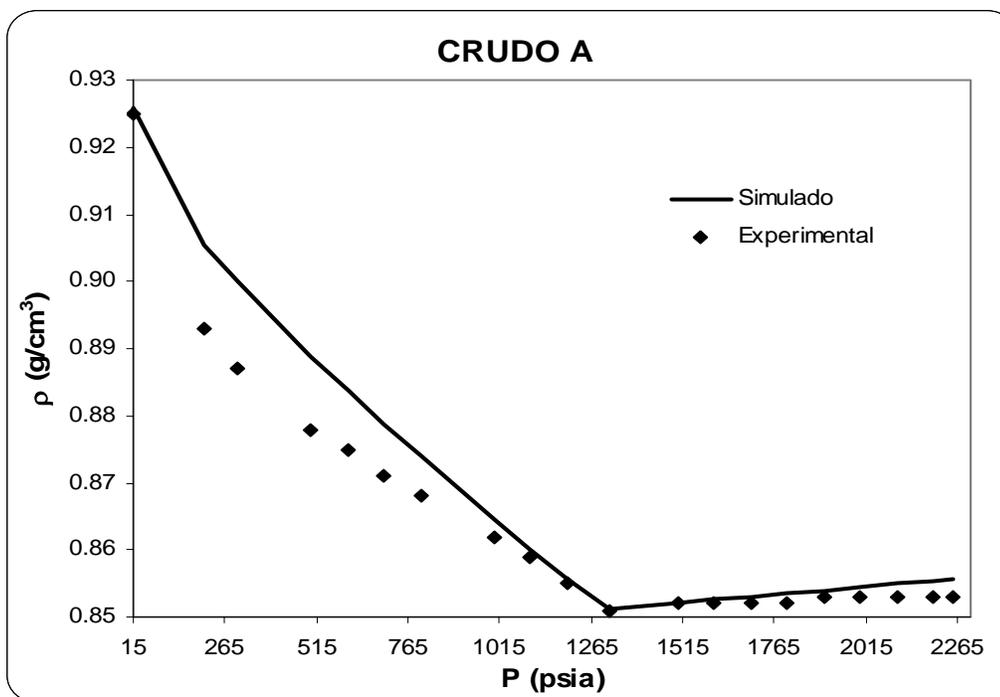


Figura E6. Densidad del aceite contra presión para el crudo A, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.



*Tabla E2.* Caracterización final de los SCN y la fracción pesada del crudo B

COMPONENTE	PM	$\gamma$	Tc °R	Pc psia	$\omega$	Z %	Tb °R	S <sub>0</sub>
N2	28.01	0.4700	227.3	493.0	0.0450	0.55	139.3	-0.1927
CO2	44.01	0.5000	547.6	1070.6	0.2310	4.46	350.4	-0.0817
H2S	34.08	0.5000	672.4	1306.0	0.1000	5.97	383.1	-0.1288
C1	16.04	0.3300	343.0	667.8	0.0115	30.33	201.0	-0.1595
C2	30.07	0.4500	549.8	707.8	0.0908	4.06	332.2	-0.1134
C3	44.10	0.5077	665.7	616.3	0.1454	2.96	416.0	-0.0863
iC4	58.12	0.5613	734.7	529.1	0.1756	0.43	470.6	-0.0844
C4	58.12	0.5844	765.3	550.7	0.1928	1.17	490.8	-0.0675
iC5	72.15	0.6274	828.8	490.4	0.2273	0.50	541.8	-0.0608
C5	72.15	0.6301	845.4	488.6	0.2510	0.66	556.6	-0.0390
C6	84.00	0.6900	935.5	442.4	0.2987	0.89	629.0	0.0731
C7	96.00	0.7270	984.5	445.0	0.3241	0.92	665.7	0.0113
C8	107.00	0.7490	1027.7	426.7	0.3544	1.07	702.6	0.0021
C9	121.00	0.7680	1076.9	396.4	0.3966	1.27	748.0	0.0106
C10	134.00	0.7820	1118.0	369.8	0.4366	1.33	787.8	0.0237
C11	147.00	0.7930	1154.9	344.8	0.4770	1.28	825.1	0.0393
C12	161.00	0.8040	1191.7	321.6	0.5195	1.23	863.1	0.0553
C13	175.00	0.8150	1226.4	302.3	0.5604	1.16	899.0	0.0691
C14	190.00	0.8260	1261.0	284.4	0.6027	1.07	935.2	0.0824
C15	206.00	0.8360	1294.6	267.1	0.6471	1.10	971.4	0.0963
C16	222.00	0.8430	1324.2	250.2	0.6923	0.90	1005.0	0.1120
C17	237.00	0.8510	1351.5	237.8	0.7314	0.95	1035.1	0.1226
C18	251.00	0.8560	1374.0	225.8	0.7693	0.85	1061.5	0.1349
C19	263.00	0.8610	1393.0	217.1	0.7999	0.82	1083.3	0.1431
C20	275.00	0.8660	1411.3	209.4	0.8295	0.74	1104.2	0.1503
C21	291.00	0.8710	1433.6	199.0	0.8699	0.65	1130.8	0.1615
C22	300.00	0.8760	1447.1	195.4	0.8884	0.63	1145.1	0.1628
C23	312.00	0.8810	1463.5	189.8	0.9148	0.59	1163.6	0.1670
C24	324.00	0.8850	1478.7	184.0	0.9419	0.50	1181.5	0.1724
C25	337.00	0.8880	1493.8	177.4	0.9729	0.47	1200.1	0.1803
C26	349.00	0.8920	1508.1	172.6	0.9982	0.40	1216.6	0.1842
C27	360.00	0.8960	1520.9	168.9	1.0200	0.31	1231.3	0.1864
C28	372.00	0.8990	1533.7	164.2	1.0458	0.34	1246.8	0.1912
C29	382.00	0.9020	1544.4	160.9	1.0657	0.25	1259.3	0.1937
C30	394.00	0.9050	1556.5	156.8	1.0901	0.19	1273.9	0.1975
C31	404.00	0.9090	1567.2	154.7	1.1063	0.20	1285.4	0.1965
C32	415.00	0.9120	1577.9	151.6	1.1267	0.13	1298.0	0.1985
C33	426.00	0.9150	1588.3	148.8	1.1465	0.13	1310.1	0.1999
C34	437.00	0.9170	1597.9	145.5	1.1684	0.11	1322.1	0.2036
C35	445.00	0.9200	1605.6	144.2	1.1797	0.08	1330.3	0.2019
PSEUDO 1	483.70	0.9956	1678.9	180.1	1.0617	6.15	1357.3	0.0350
PSEUDO 2	625.30	1.0231	1770.5	156.4	1.2057	9.93	1461.0	-0.0062
PSEUDO 3	894.13	1.0617	1888.2	133.8	1.3796	7.82	1591.4	-0.1204
PSEUDO 4	1323.82	1.1051	2000.9	120.8	1.5030	3.59	1708.4	-0.3665
PSEUDO 5	2007.89	1.1527	2099.7	118.2	1.5345	0.86	1798.0	-0.8612

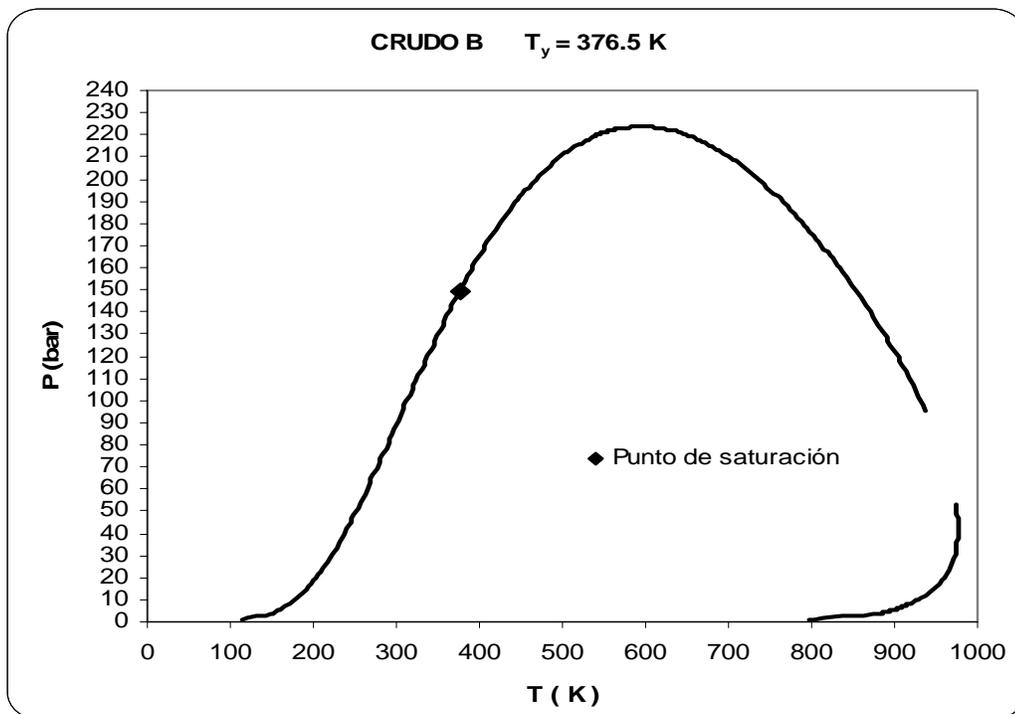


Figura E7. Envoltura P-T del crudo B con ajuste de la presión de saturación.

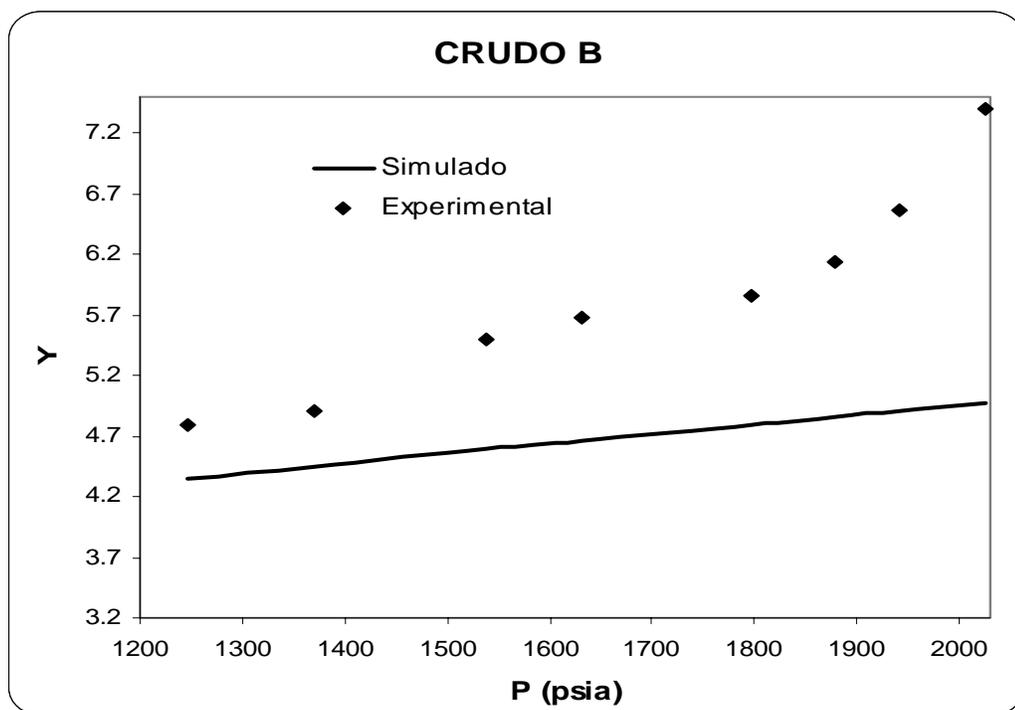


Figura E8. Función Y contra presión para el crudo B, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

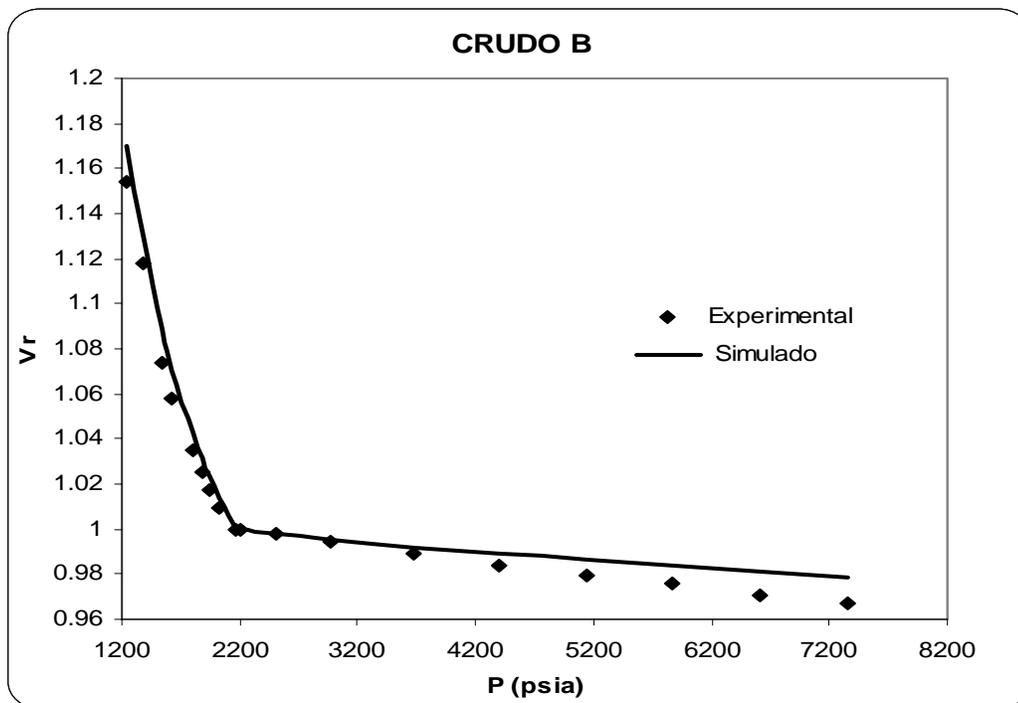


Figura E9. Volumen relativo contra la presión para el crudo B, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

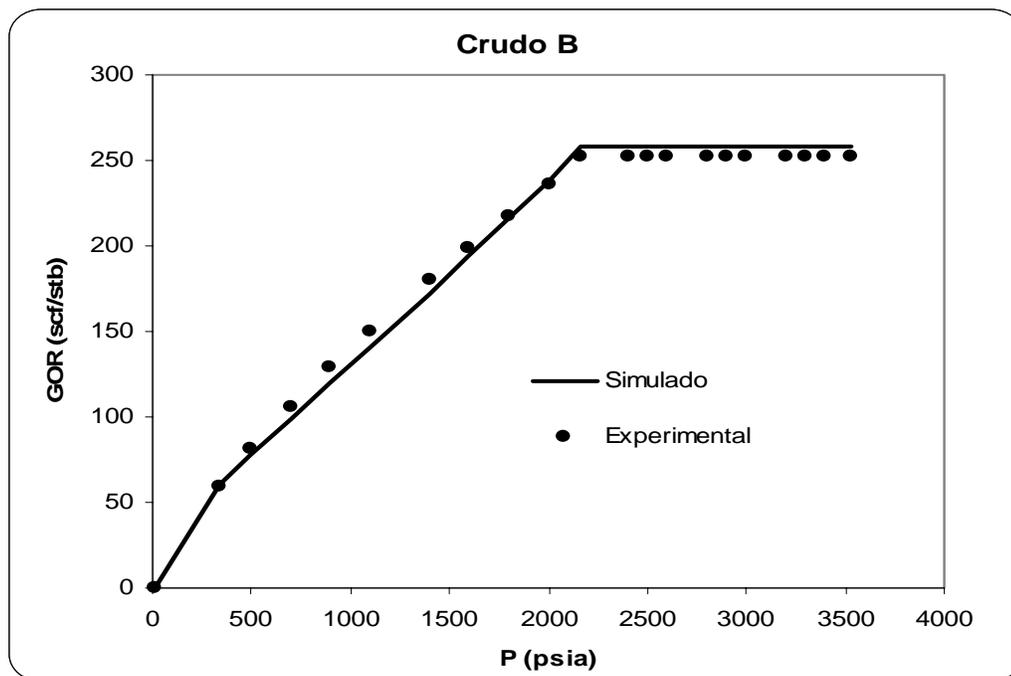


Figura E10. Relación gas-aceite en función de la presión para el crudo B, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

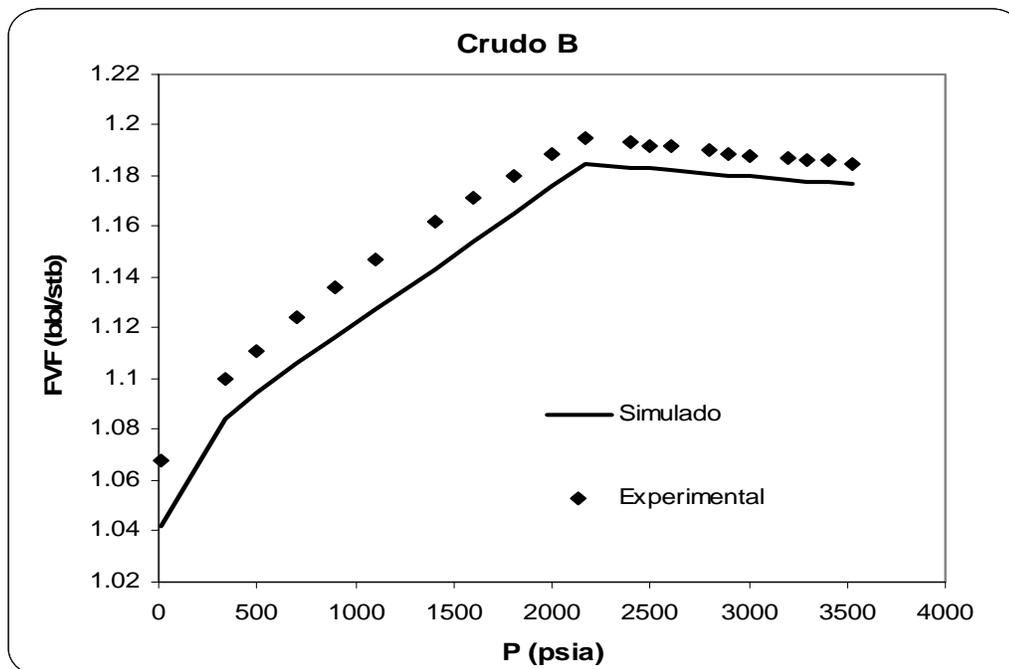


Figura E11. Factor de formación del aceite contra presión, para el crudo B una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

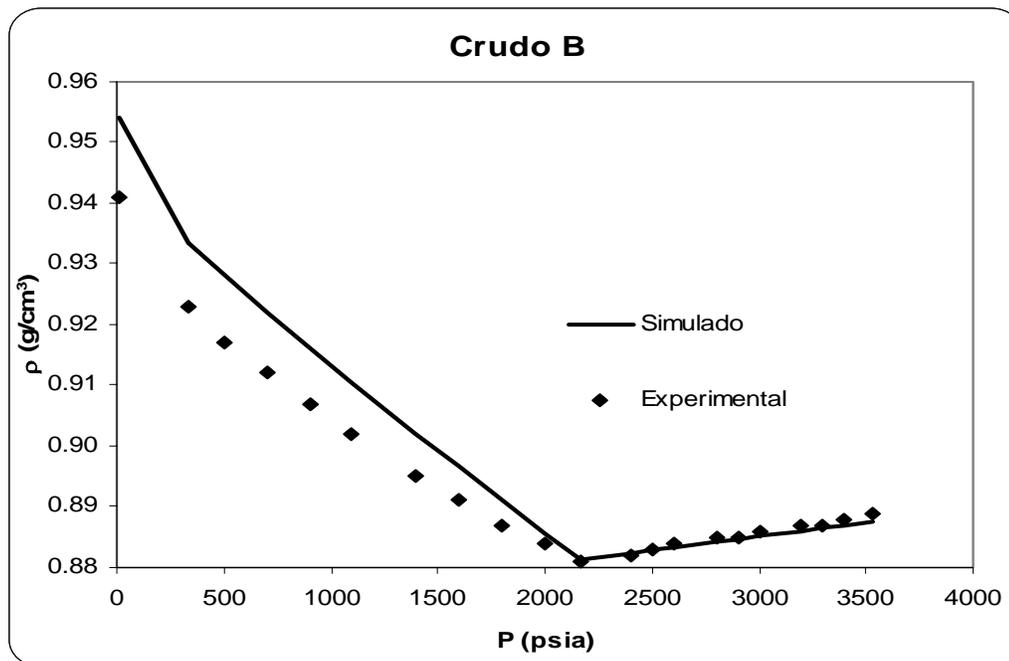




Figura E12. Densidad del aceite contra presión para el crudo B, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

Tabla E3. Caracterización final de los SCN y la fracción pesada del crudo C

COMPONENTE	PM	$\gamma$	Tc °R	Pc psia	$\omega$	Z %	Tb °R	s <sub>0</sub>
N2	28.01	0.4700	227.3	493.0	0.0450	0.37	139.3	-0.1927
CO2	44.01	0.5000	547.6	1070.6	0.2310	2.68	350.4	-0.0817
H2S	34.08	0.5000	672.4	1306.0	0.1000	1.41	383.1	-0.1288
C1	16.04	0.3300	343.0	667.8	0.0115	32.44	201.0	-0.1595
C2	30.07	0.4500	549.8	707.8	0.0908	8.62	332.2	-0.1134
C3	44.10	0.5077	665.7	616.3	0.1454	6.13	416.0	-0.0863
iC4	58.12	0.5613	734.7	529.1	0.1756	0.85	470.6	-0.0844
C4	58.12	0.5844	765.3	550.7	0.1928	3.32	490.8	-0.0675
iC5	72.15	0.6274	828.8	490.4	0.2273	1.39	541.8	-0.0608
C5	72.15	0.6301	845.4	488.6	0.2510	1.95	556.6	-0.0390
C6	84.00	0.6900	935.5	442.4	0.2987	2.78	629.0	0.0731
C7	99.00	0.7409	999.5	451.2	0.3285	6.69	675.7	-0.0059
C8	112.00	0.7633	1049.6	424.3	0.3659	3.60	719.8	-0.0050
C9	126.00	0.7770	1095.1	389.6	0.4102	2.50	764.0	0.0114
C10	140.00	0.7910	1137.8	361.7	0.4531	1.83	805.9	0.0266
C11	153.00	0.8017	1173.6	338.2	0.4929	0.90	842.3	0.0417
C12	167.00	0.8142	1210.5	318.0	0.5334	1.31	879.6	0.0549
C13	182.00	0.8252	1246.3	298.0	0.5764	1.84	917.0	0.0693
C14	198.00	0.8403	1284.6	283.2	0.6171	1.21	955.1	0.0777
C15	212.00	0.8490	1313.3	269.0	0.6543	1.27	985.8	0.0882
C16	226.00	0.8598	1342.1	258.5	0.6875	0.93	1015.3	0.0940
C17	240.00	0.8640	1364.8	244.5	0.7259	0.94	1042.3	0.1070
C18	253.00	0.8731	1388.7	236.9	0.7543	0.45	1066.9	0.1102
C19	264.00	0.8796	1407.3	230.5	0.7784	0.57	1086.6	0.1134
PSEUDO 1	302.17	0.9103	1473.5	218.9	0.8411	2.55	1150.3	0.1038
PSEUDO 2	422.68	0.9447	1604.4	170.5	1.0646	4.42	1302.5	0.1256
PSEUDO 3	651.48	0.9886	1763.3	128.1	1.3666	3.99	1489.5	0.1089
PSEUDO 4	1017.19	1.0344	1908.3	103.5	1.6331	2.29	1655.0	-0.0017
PSEUDO 5	1599.40	1.0824	2029.0	93.7	1.7757	0.78	1780.0	-0.2905

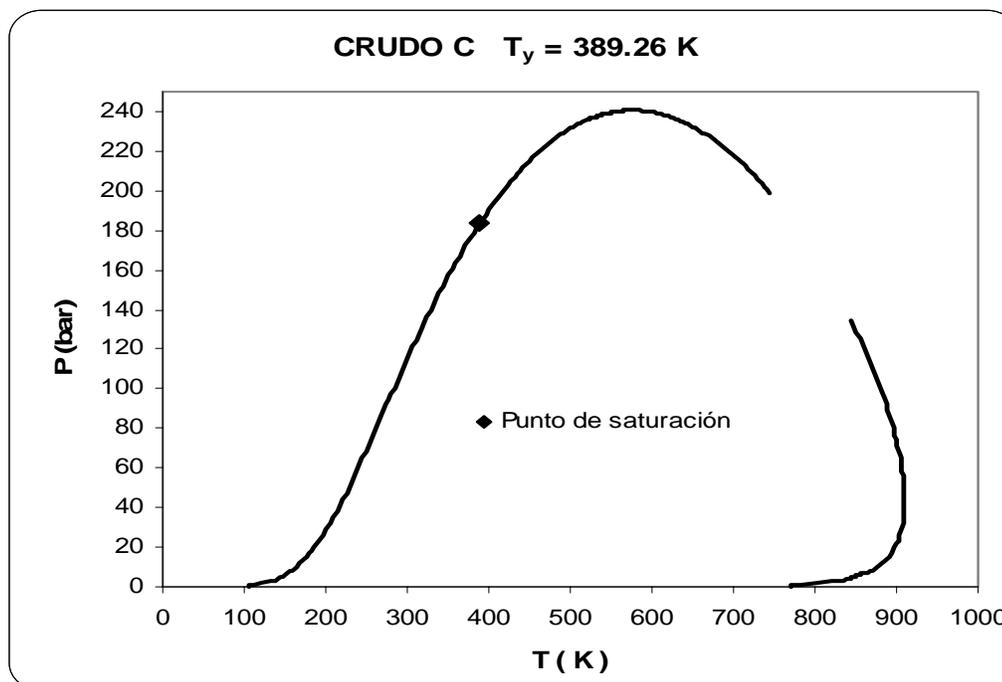




Figura E13. Envoltente P-T del crudo C con ajuste de la presión de saturación.

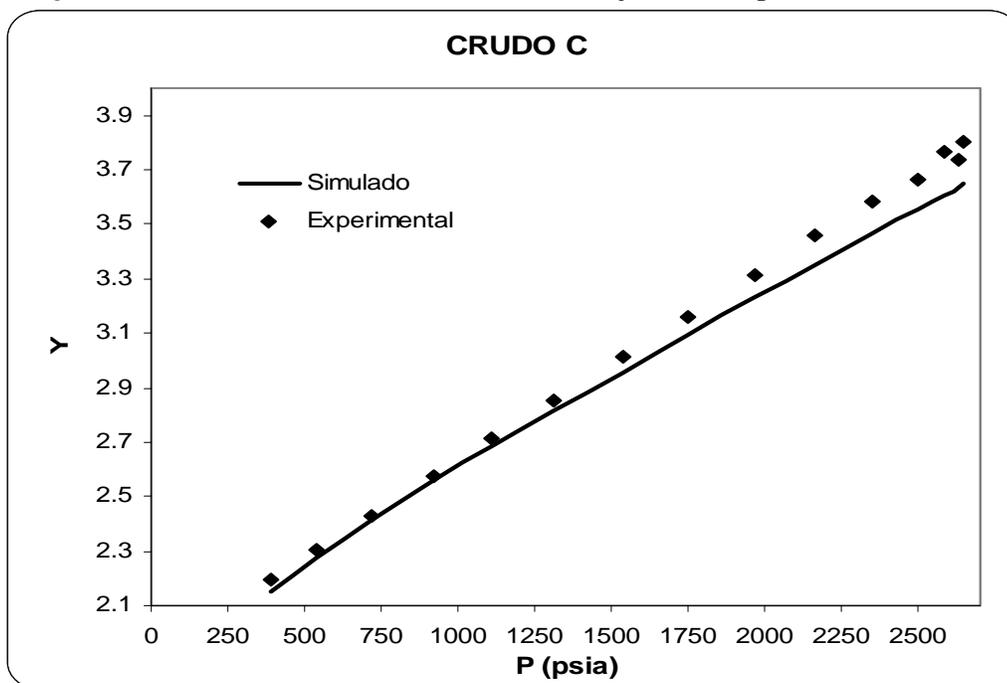


Figura E14. Función Y contra presión para el crudo C, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

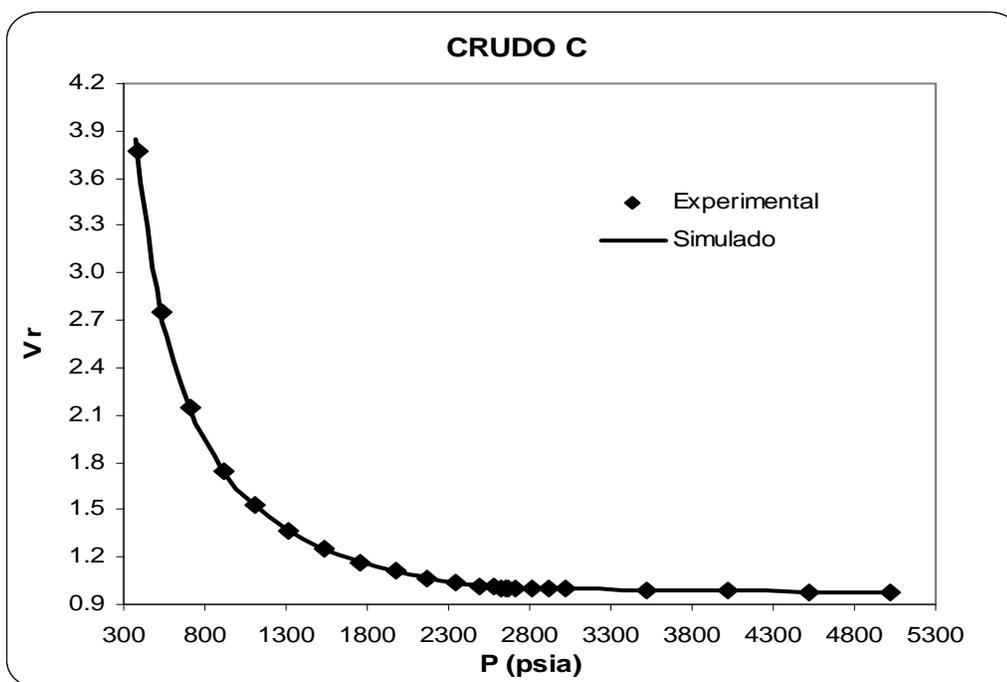


Figura E15. Volumen relativo contra la presión para el crudo C, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

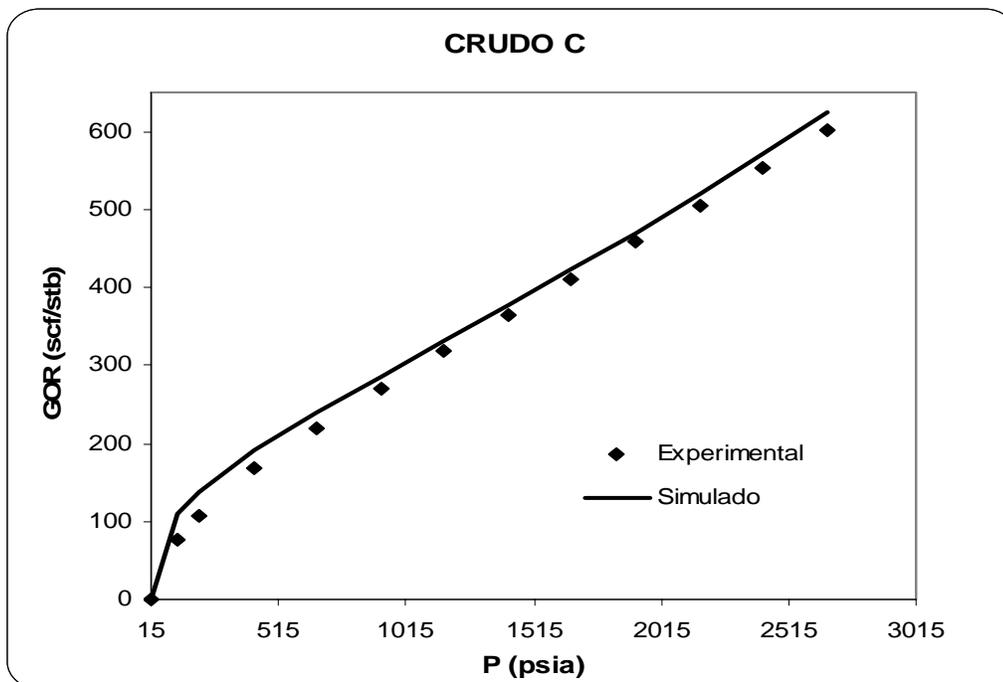


Figura E16. Relación gas-aceite en función de la presión para el crudo C, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

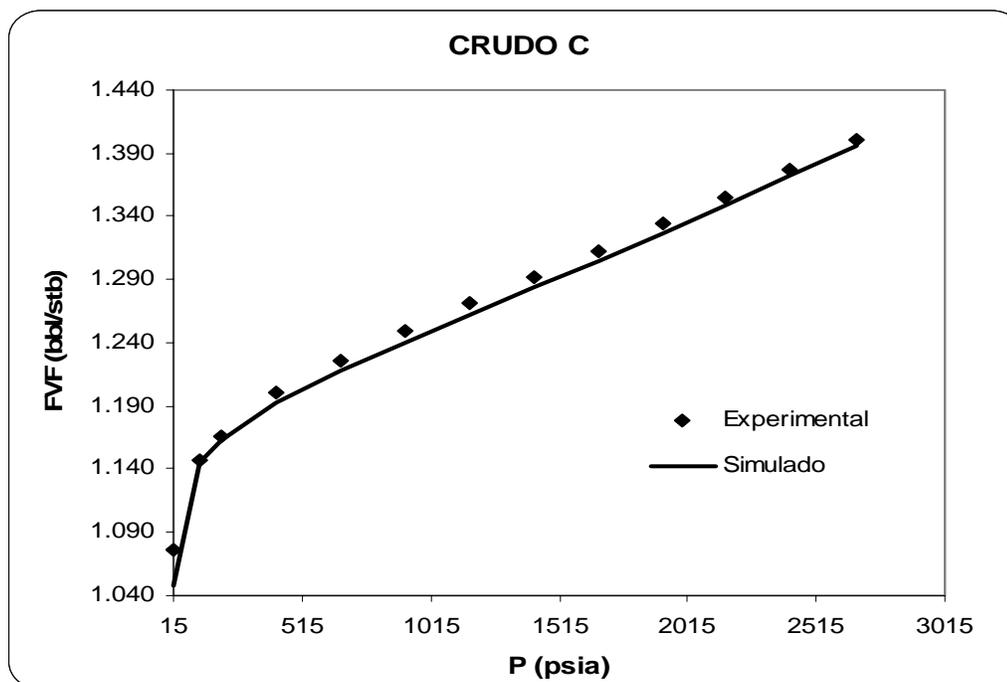


Figura E17. Factor de formación del aceite contra presión, para el crudo C una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

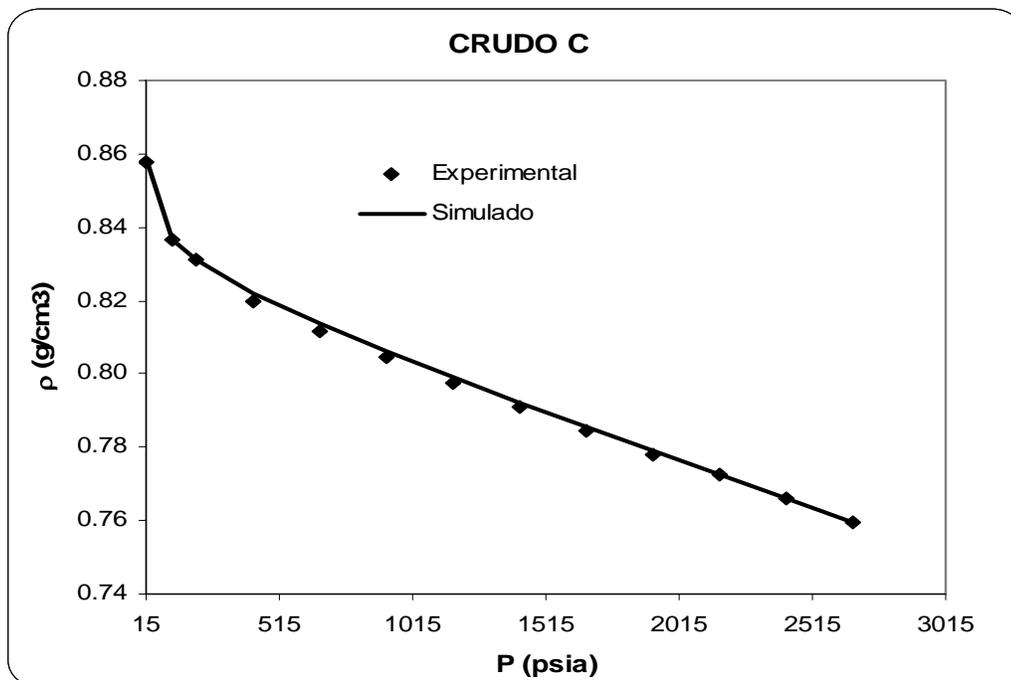


Figura E18. Densidad del aceite contra presión para el crudo C, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

Tabla E4. Caracterización final de los SCN y la fracción pesada del crudo D

COMPONENTE	PM	$\gamma$	Tc °R	Pc psia	$\omega$	Z %	Tb °R	s <sub>0</sub>
N2	28.01	0.4700	227.3	493.0	0.0450	0.26	139.3	-0.1927
CO2	44.01	0.5000	547.6	1070.6	0.2310	0.47	350.4	-0.0817
H2S	34.08	0.5000	672.4	1306.0	0.1000	0.05	383.1	-0.1288
C1	16.04	0.3300	343.0	667.8	0.0115	35.95	201.0	-0.1595
C2	30.07	0.4500	549.8	707.8	0.0908	6.61	332.2	-0.1134
C3	44.10	0.5077	665.7	616.3	0.1454	4.90	416.0	-0.0863
iC4	58.12	0.5613	734.7	529.1	0.1756	0.66	470.6	-0.0844
C4	58.12	0.5844	765.3	550.7	0.1928	3.72	490.8	-0.0675
iC5	72.15	0.6274	828.8	490.4	0.2273	1.59	541.8	-0.0608
C5	72.15	0.6301	845.4	488.6	0.2510	2.51	556.6	-0.0390
C6	84.00	0.6900	935.5	442.4	0.2987	4.43	629.0	0.0731
C7	95.00	0.7102	976.6	422.5	0.3298	4.56	664.4	0.0481
C8	110.00	0.7379	1031.8	399.4	0.3718	3.97	712.4	0.0300
C9	119.60	0.7629	1070.4	395.4	0.3941	3.93	743.2	0.0140
C10	134.00	0.7814	1117.6	369.1	0.4369	3.43	787.7	0.0244
PSEUDO 1	155.32	0.8188	1190.5	348.4	0.4907	4.45	852.0	0.0296
PSEUDO 2	209.58	0.8528	1312.4	275.6	0.6432	7.53	981.6	0.0801
PSEUDO 3	312.61	0.8941	1473.0	199.0	0.8942	6.49	1164.6	0.1420
PSEUDO 4	477.29	0.9360	1637.7	142.5	1.2095	3.44	1360.7	0.1824
PSEUDO 5	739.45	0.9790	1795.4	106.1	1.5519	1.04	1549.5	0.1685

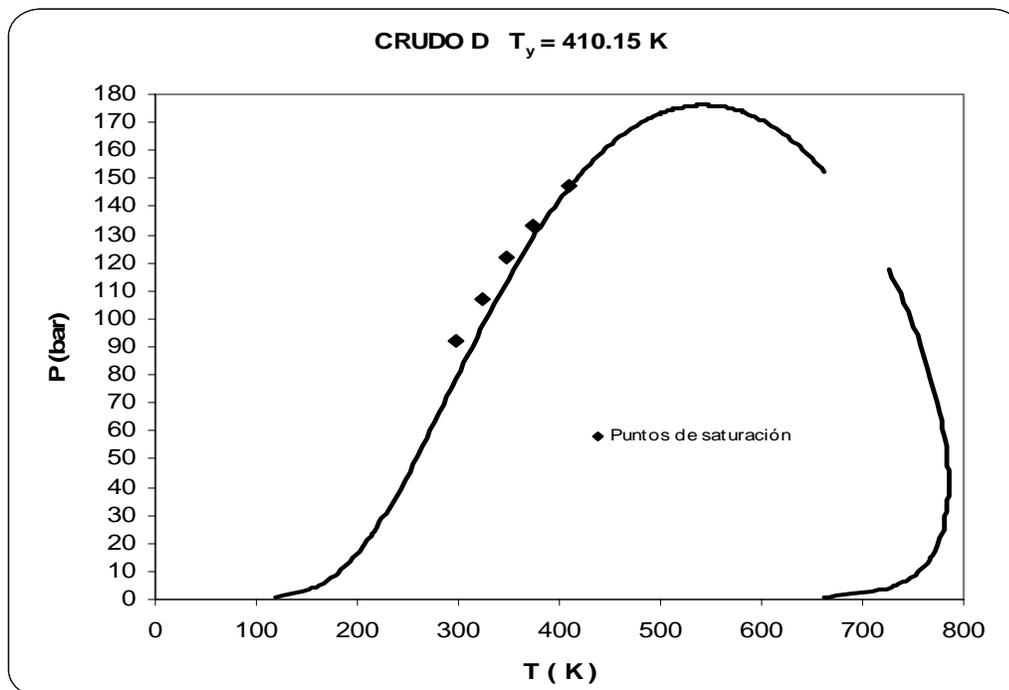


Figura E19. Envoltura P-T del crudo D con ajuste de la presión de saturación.

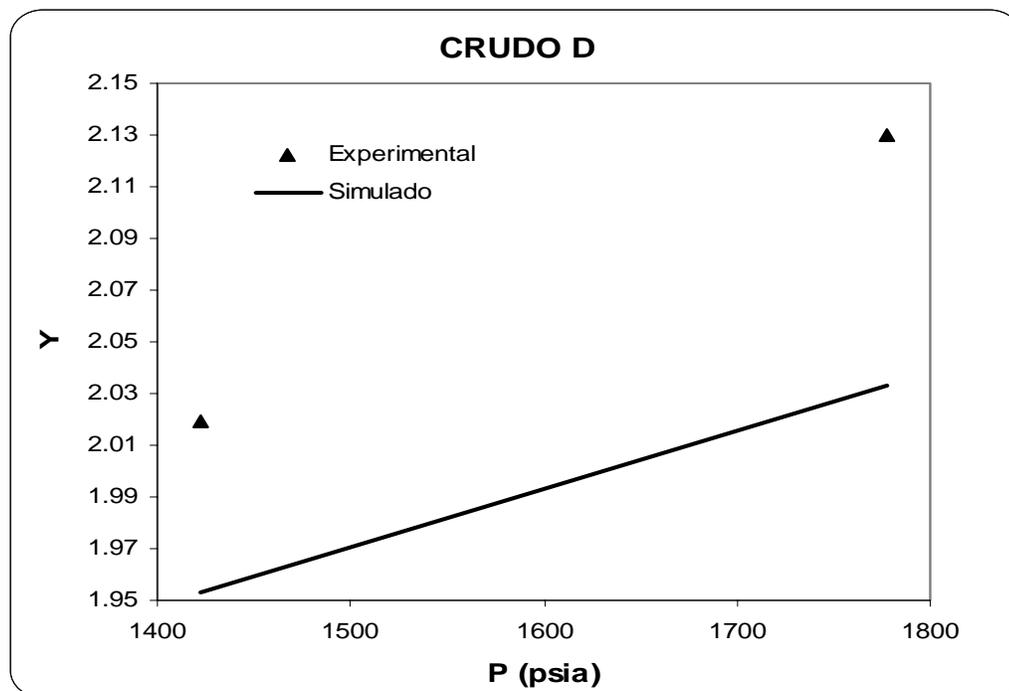


Figura E20. Función Y contra presión para el crudo D, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

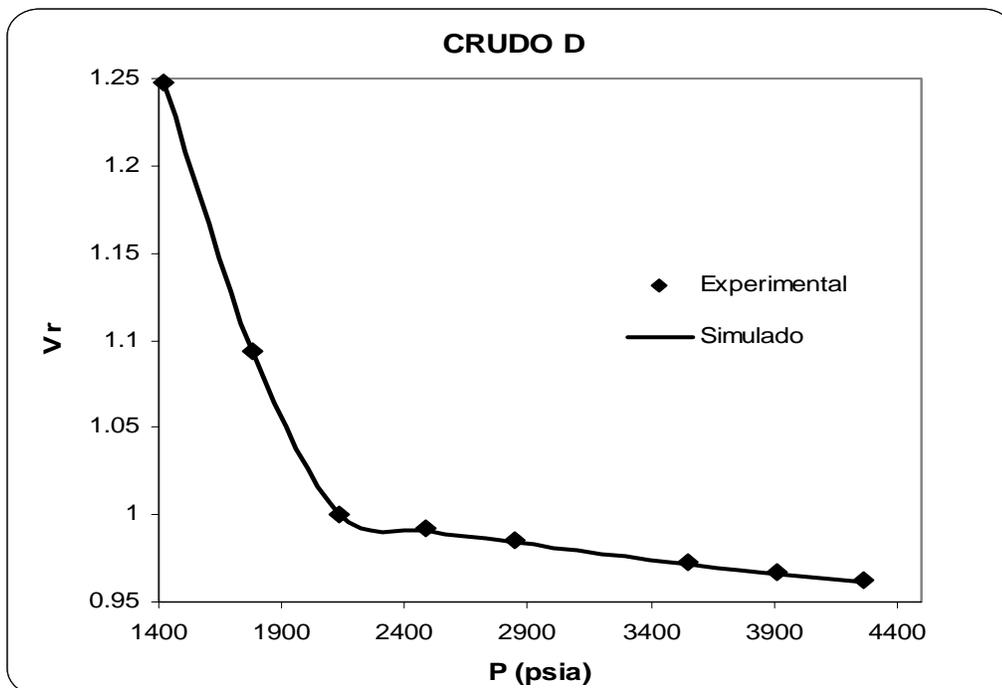


Figura E21. Volumen relativo contra la presión para el crudo D, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

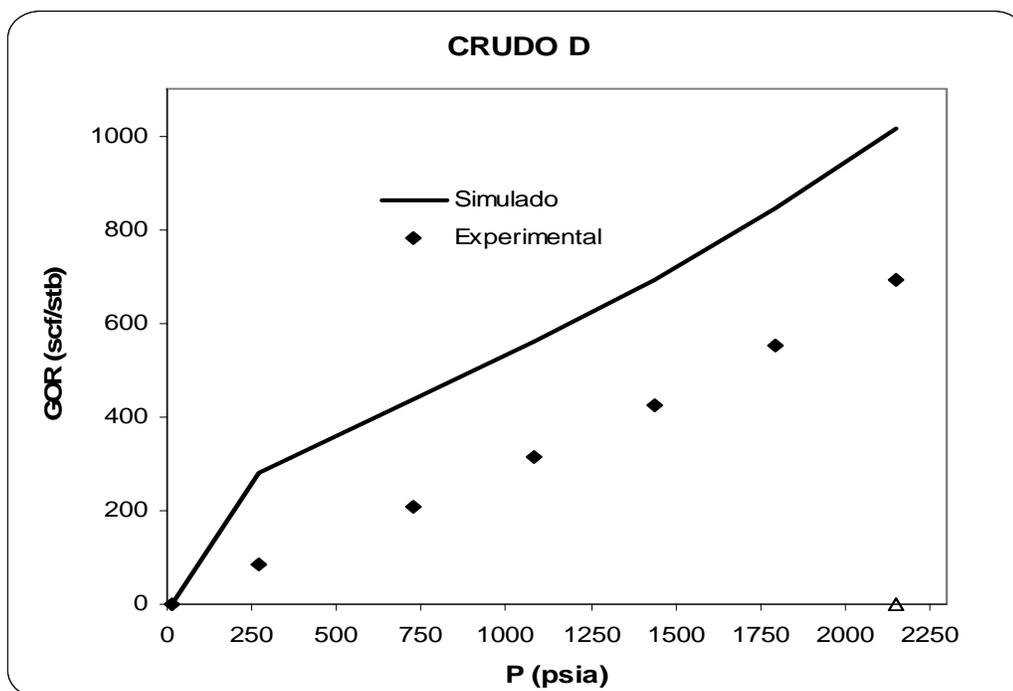


Figura E22. Relación gas-aceite en función de la presión para el crudo D, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

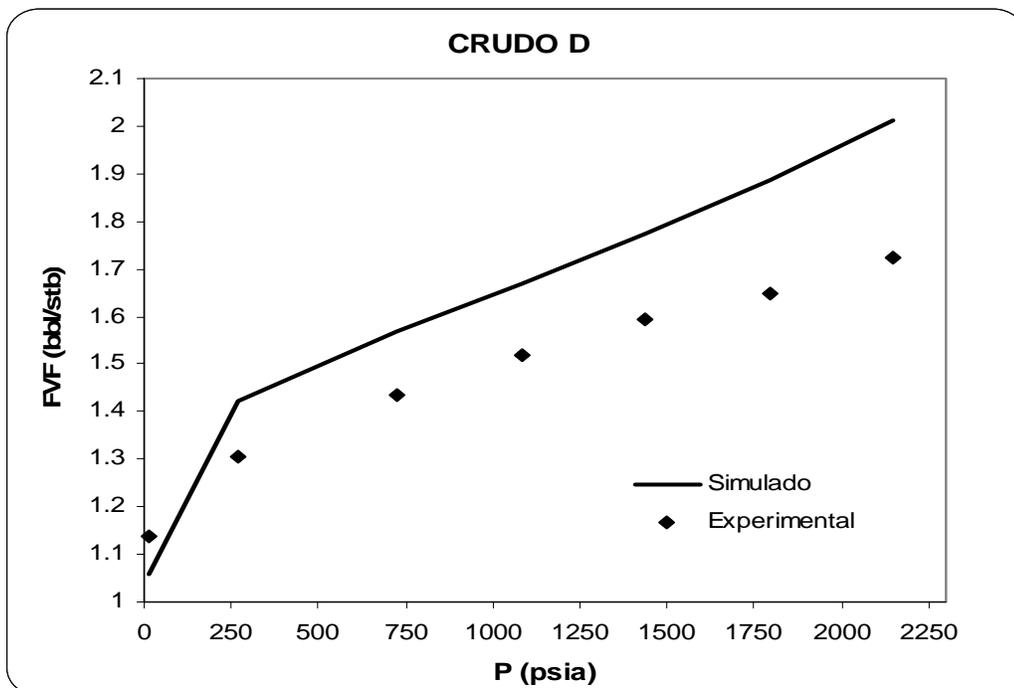


Figura E23. Factor de formación del aceite contra presión, para el crudo D una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

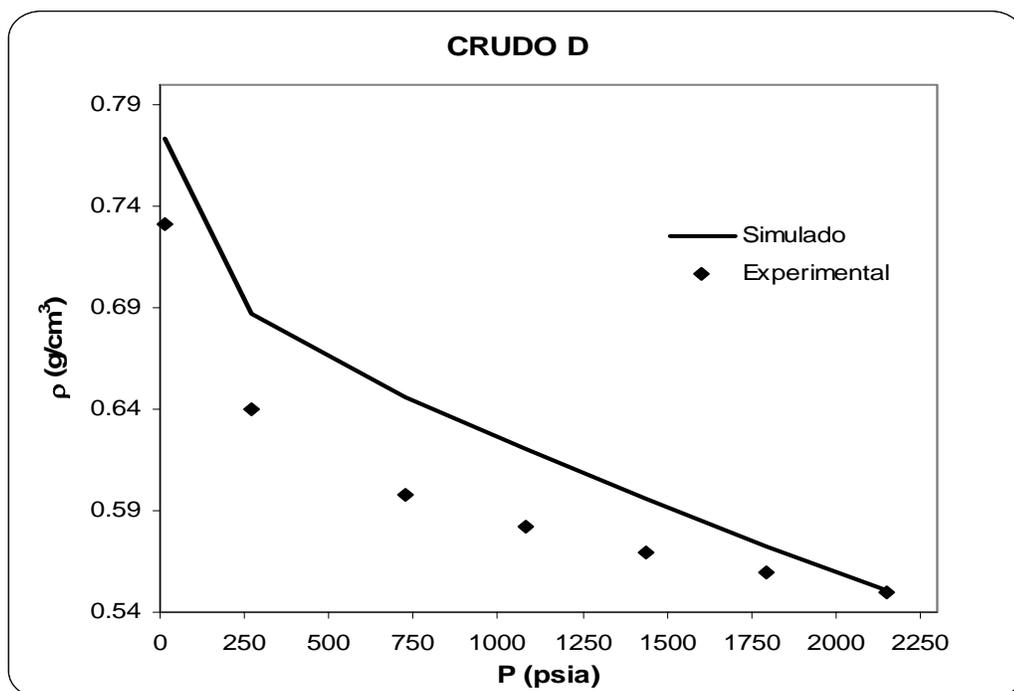


Figura E24. Densidad del aceite contra presión para el crudo D, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.



*Tabla E5. Caracterización final de los SCN y la fracción pesada del crudo E*

COMPONENTE	PM	$\gamma$	Tc °R	Pc psia	$\omega$	Z %	Tb °R	s <sub>0</sub>
N2	28.01	0.4700	227.3	493.0	0.0450	0.32	139.3	-0.1927
CO2	44.01	0.5000	547.6	1070.6	0.2310	2.40	350.4	-0.0817
H2S	34.08	0.5000	672.4	1306.0	0.1000	2.01	383.1	-0.1288
C1	16.04	0.3300	343.0	667.8	0.0115	25.35	201.0	-0.1595
C2	30.07	0.4500	549.8	707.8	0.0908	5.81	332.2	-0.1134
C3	44.10	0.5077	665.7	616.3	0.1454	4.69	416.0	-0.0863
iC4	58.12	0.5613	734.7	529.1	0.1756	0.62	470.6	-0.0844
C4	58.12	0.5844	765.3	550.7	0.1928	2.39	490.8	-0.0675
iC5	72.15	0.6274	828.8	490.4	0.2273	0.98	541.8	-0.0608
C5	72.15	0.6301	845.4	488.6	0.2510	1.55	556.6	-0.0390
C6	84.00	0.6900	935.5	442.4	0.2987	2.40	629.0	0.0731
C7	96.00	0.7270	984.5	445.0	0.3241	2.91	665.7	0.0113
C8	107.00	0.7490	1027.7	426.7	0.3544	3.30	702.6	0.0021
C9	121.00	0.7680	1076.9	396.4	0.3966	3.05	748.0	0.0106
C10	134.00	0.7820	1118.0	369.8	0.4366	2.72	787.8	0.0237
C11	147.00	0.7930	1154.9	344.8	0.4770	2.31	825.1	0.0393
C12	161.00	0.8040	1191.7	321.6	0.5195	2.09	863.1	0.0553
C13	175.00	0.8150	1226.4	302.3	0.5604	2.00	899.0	0.0691
C14	190.00	0.8260	1261.0	284.4	0.6027	1.81	935.2	0.0824
C15	206.00	0.8360	1294.6	267.1	0.6471	1.75	971.4	0.0963
C16	222.00	0.8430	1324.2	250.2	0.6923	1.60	1005.0	0.1120
C17	237.00	0.8510	1351.5	237.8	0.7314	1.40	1035.1	0.1226
C18	251.00	0.8560	1374.0	225.8	0.7693	1.35	1061.5	0.1349
C19	263.00	0.8610	1393.0	217.1	0.7999	1.32	1083.3	0.1431
C20	275.00	0.8660	1411.3	209.4	0.8295	1.19	1104.2	0.1503
C21	291.00	0.8710	1433.6	199.0	0.8699	1.12	1130.8	0.1615
C22	300.00	0.8760	1447.1	195.4	0.8884	1.07	1145.1	0.1628
C23	312.00	0.8810	1463.5	189.8	0.9148	1.00	1163.6	0.1670
C24	324.00	0.8850	1478.7	184.0	0.9419	0.97	1181.5	0.1724
C25	337.00	0.8880	1493.8	177.4	0.9729	0.93	1200.1	0.1803
C26	349.00	0.8920	1508.1	172.6	0.9982	0.94	1216.6	0.1842
C27	360.00	0.8960	1520.9	168.9	1.0200	0.90	1231.3	0.1864
C28	372.00	0.8990	1533.7	164.2	1.0458	0.86	1246.8	0.1912
C29	382.00	0.9020	1544.4	160.9	1.0657	0.95	1259.3	0.1937
PSEUDO 1	439.43	0.9973	1651.8	198.9	0.9809	2.45	1316.7	0.0195
PSEUDO 2	628.91	1.0363	1779.8	164.4	1.1692	4.30	1459.9	-0.0456
PSEUDO 3	988.65	1.0861	1925.0	138.1	1.3609	3.98	1617.3	-0.2286
PSEUDO 4	1563.67	1.1382	2048.7	127.4	1.4570	2.36	1739.3	-0.6180
PSEUDO 5	2479.08	1.1927	2147.9	129.9	1.4403	0.85	1819.7	-1.3913

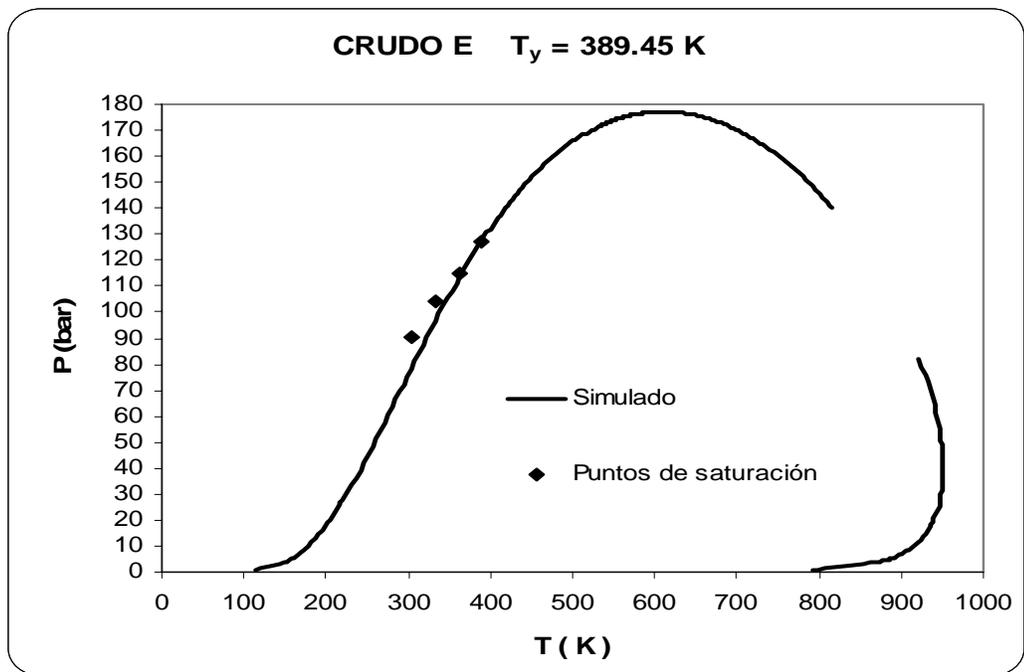


Figura E25. Envolvente P-T del crudo E con ajuste de la presión de saturación.

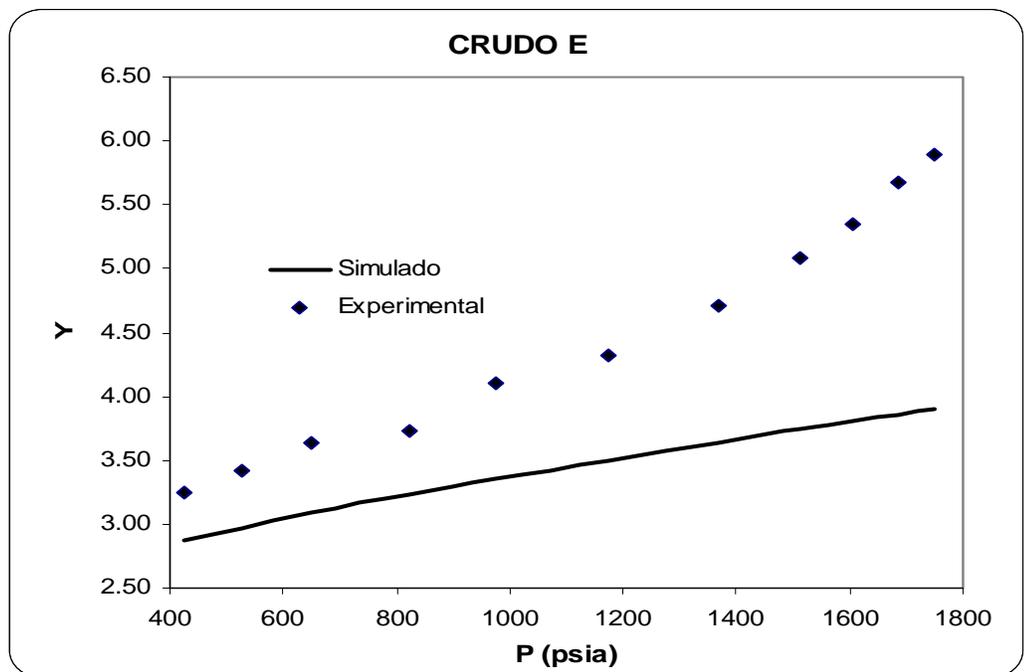


Figura E26. Función Y contra presión para el crudo E, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

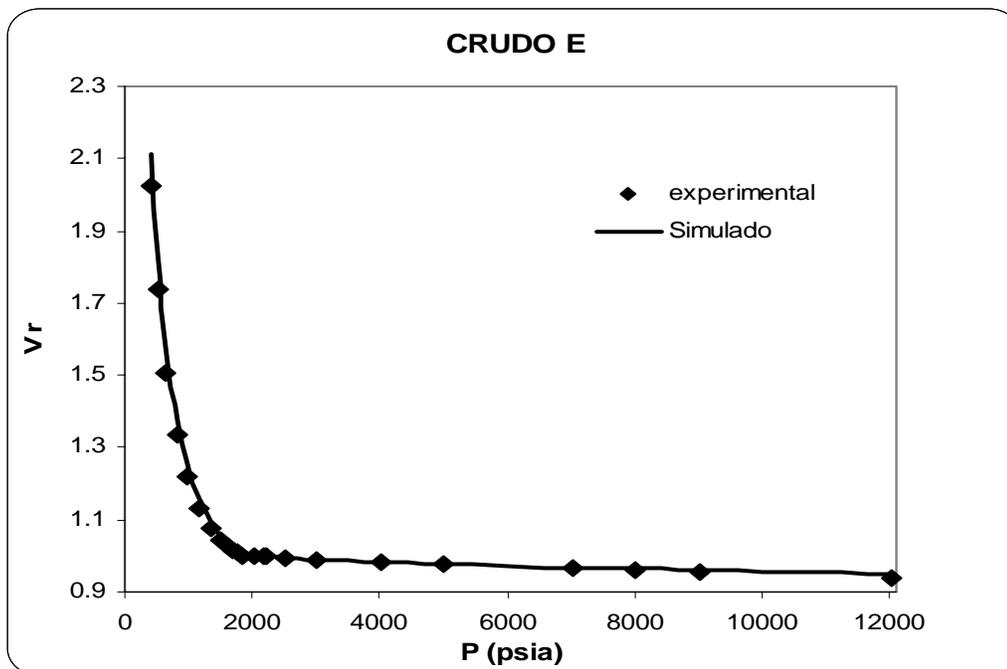


Figura E27. Volumen relativo contra la presión para el crudo E, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

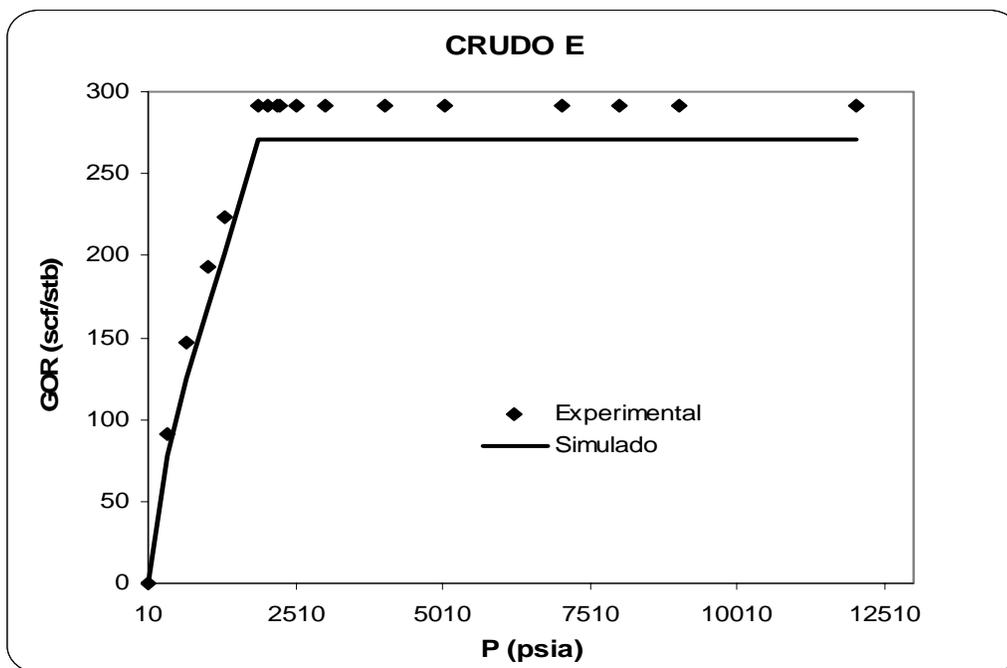


Figura E28. Relación gas-aceite en función de la presión para el crudo E, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

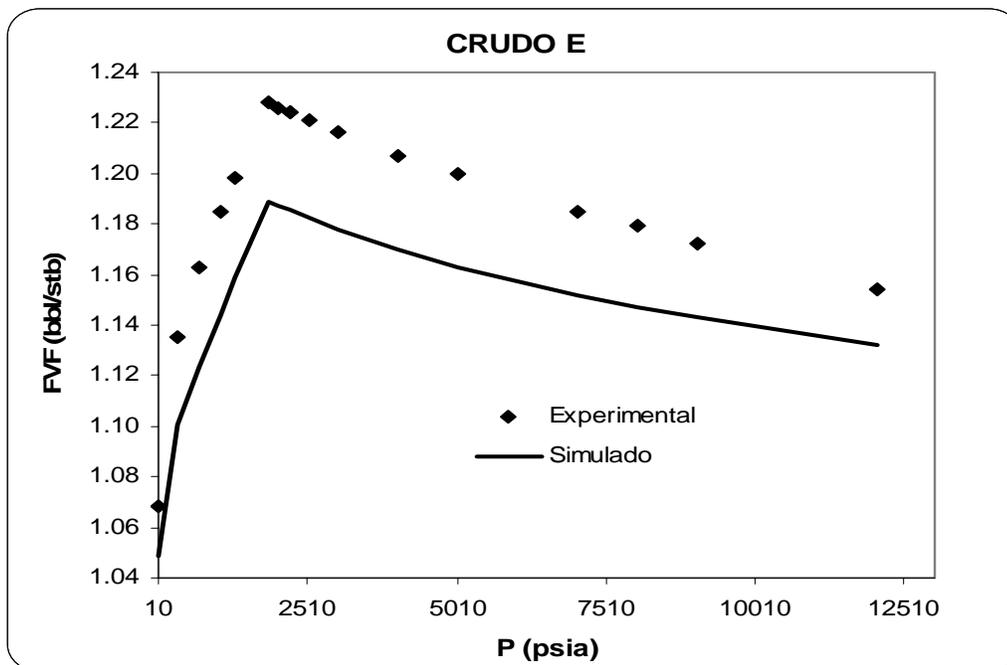


Figura E29. Factor de formación del aceite contra presión, para el crudo E una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

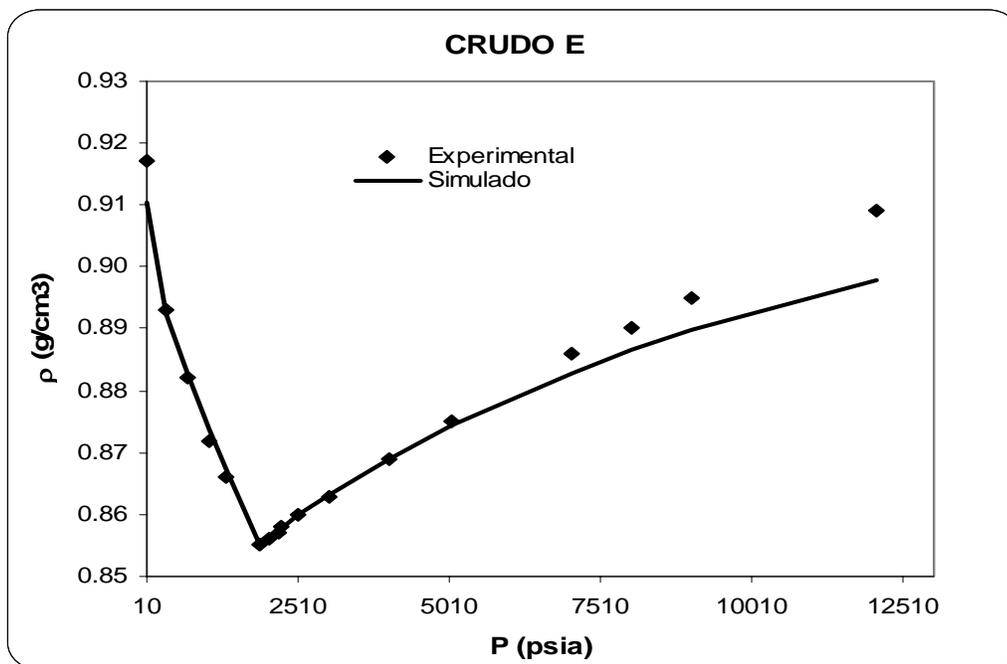


Figura E30. Densidad del aceite contra presión para el crudo E, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.



*Tabla E6.* Caracterización final de los SCN y la fracción pesada del crudo F

COMPONENTE	PM	$\gamma$	Tc °R	Pc psia	$\omega$	Z %	Tb °R	s <sub>0</sub>
N2	28.01	0.4700	227.3	493.0	0.0450	0.33	139.3	-0.1927
CO2	44.01	0.5000	547.6	1070.6	0.2310	2.47	350.4	-0.0817
H2S	34.08	0.5000	672.4	1306.0	0.1000	2.25	383.1	-0.1288
C1	16.04	0.3300	343.0	667.8	0.0115	26.25	201.0	-0.1595
C2	30.07	0.4500	549.8	707.8	0.0908	5.86	332.2	-0.1134
C3	44.10	0.5077	665.7	616.3	0.1454	4.83	416.0	-0.0863
iC4	58.12	0.5613	734.7	529.1	0.1756	1.13	470.6	-0.0844
C4	58.12	0.5844	765.3	550.7	0.1928	4.30	490.8	-0.0675
iC5	72.15	0.6274	828.8	490.4	0.2273	1.02	541.8	-0.0608
C5	72.15	0.6301	845.4	488.6	0.2510	1.58	556.6	-0.0390
C6	84.00	0.6900	935.5	442.4	0.2987	2.32	629.0	0.0731
C7	96.00	0.7270	984.5	445.0	0.3241	2.69	665.7	0.0113
C8	107.00	0.7490	1027.7	426.7	0.3544	3.00	702.6	0.0021
C9	121.00	0.7680	1076.9	396.4	0.3966	2.81	748.0	0.0106
C10	134.00	0.7820	1118.0	369.8	0.4366	2.57	787.8	0.0237
C11	147.00	0.7930	1154.9	344.8	0.4770	2.17	825.1	0.0393
C12	161.00	0.8040	1191.7	321.6	0.5195	1.95	863.1	0.0553
C13	175.00	0.8150	1226.4	302.3	0.5604	1.87	899.0	0.0691
C14	190.00	0.8260	1261.0	284.4	0.6027	1.68	935.2	0.0824
C15	206.00	0.8360	1294.6	267.1	0.6471	1.63	971.4	0.0963
C16	222.00	0.8430	1324.2	250.2	0.6923	1.47	1005.0	0.1120
C17	237.00	0.8510	1351.5	237.8	0.7314	1.29	1035.1	0.1226
C18	251.00	0.8560	1374.0	225.8	0.7693	1.23	1061.5	0.1349
C19	263.00	0.8610	1393.0	217.1	0.7999	1.23	1083.3	0.1431
C20	275.00	0.8660	1411.3	209.4	0.8295	1.04	1104.2	0.1503
C21	291.00	0.8710	1433.6	199.0	0.8699	1.00	1130.8	0.1615
C22	300.00	0.8760	1447.1	195.4	0.8884	0.95	1145.1	0.1628
C23	312.00	0.8810	1463.5	189.8	0.9148	0.88	1163.6	0.1670
C24	324.00	0.8850	1478.7	184.0	0.9419	0.84	1181.5	0.1724
C25	337.00	0.8880	1493.8	177.4	0.9729	0.84	1200.1	0.1803
C26	349.00	0.8920	1508.1	172.6	0.9982	0.80	1216.6	0.1842
C27	360.00	0.8960	1520.9	168.9	1.0200	0.72	1231.3	0.1864
C28	372.00	0.8990	1533.7	164.2	1.0458	0.76	1246.8	0.1912
C29	382.00	0.9020	1544.4	160.9	1.0657	0.79	1259.3	0.1937
PSEUDO 1	441.85	0.9864	1645.9	190.5	1.0086	2.33	1319.3	0.0427
PSEUDO 2	638.59	1.0258	1778.1	155.1	1.2154	4.11	1469.1	-0.0123
PSEUDO 3	1012.12	1.0758	1926.1	128.8	1.4254	3.83	1631.4	-0.1838
PSEUDO 4	1609.17	1.1277	2050.1	118.6	1.5279	2.30	1754.5	-0.5635
PSEUDO 5	2559.65	1.1819	2148.1	121.4	1.5063	0.85	1833.8	-1.3300

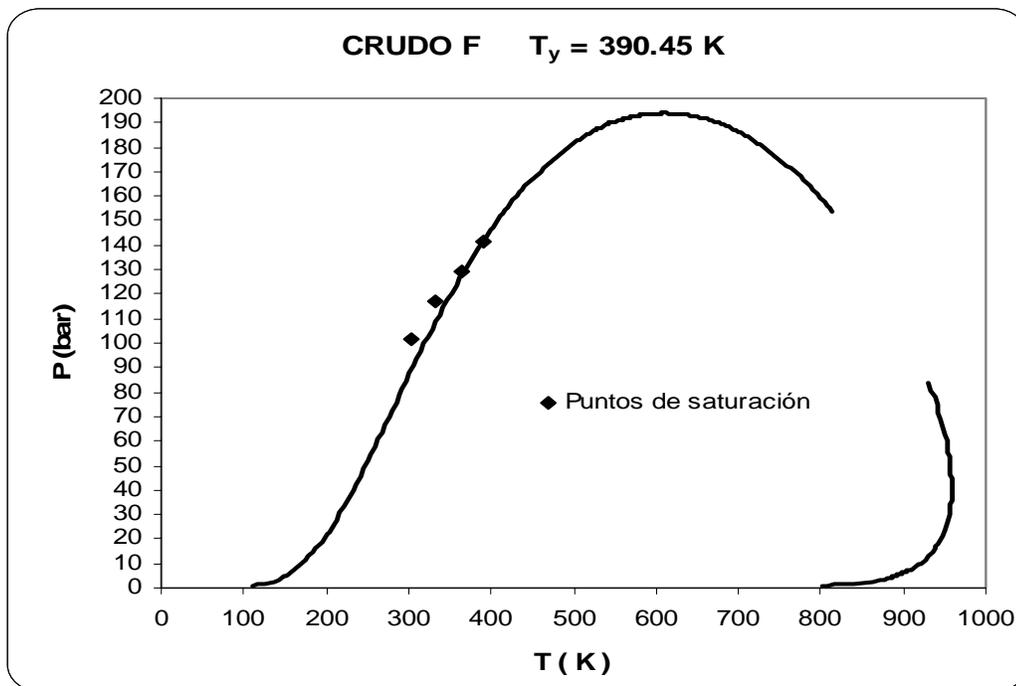


Figura E31. Envoltura P-T del crudo F con ajuste de la presión de saturación.

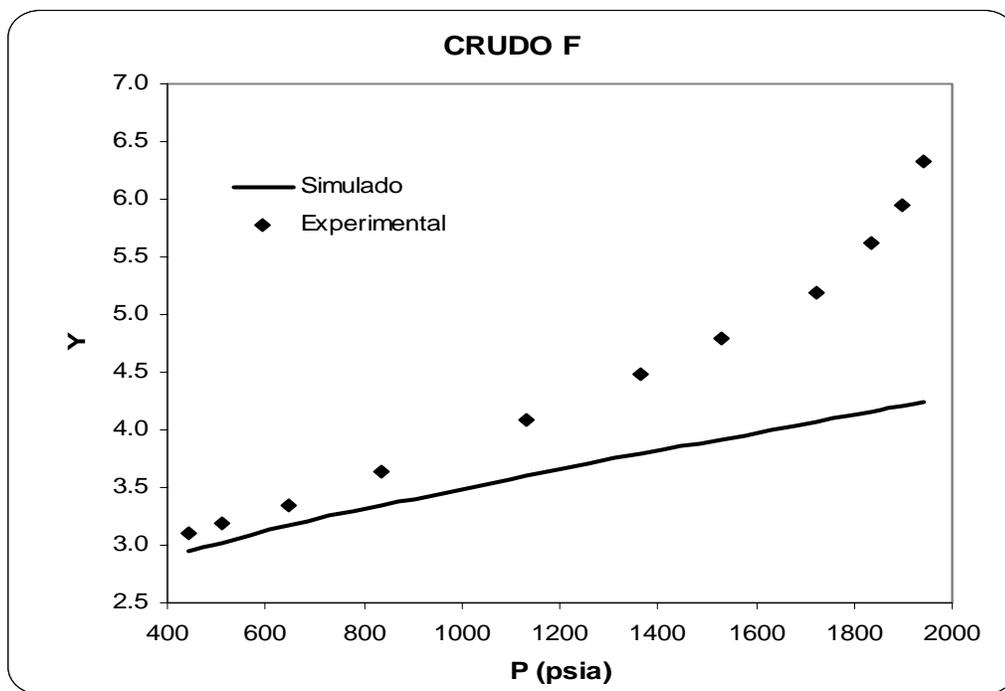


Figura E32. Función Y contra presión para el crudo F, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

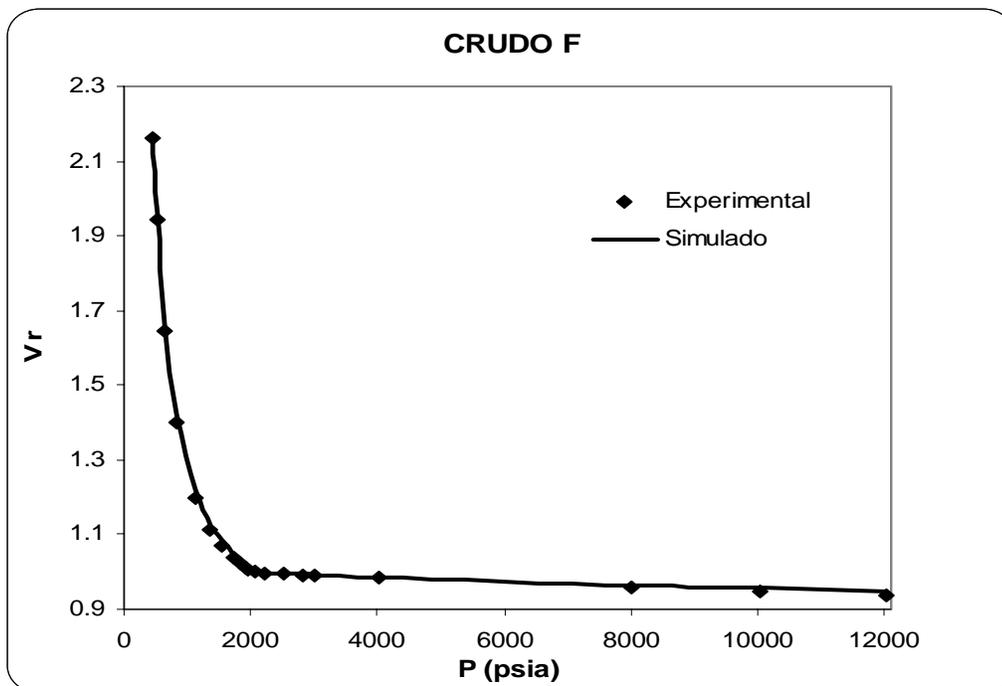


Figura E33. Volumen relativo contra la presión para el crudo F, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

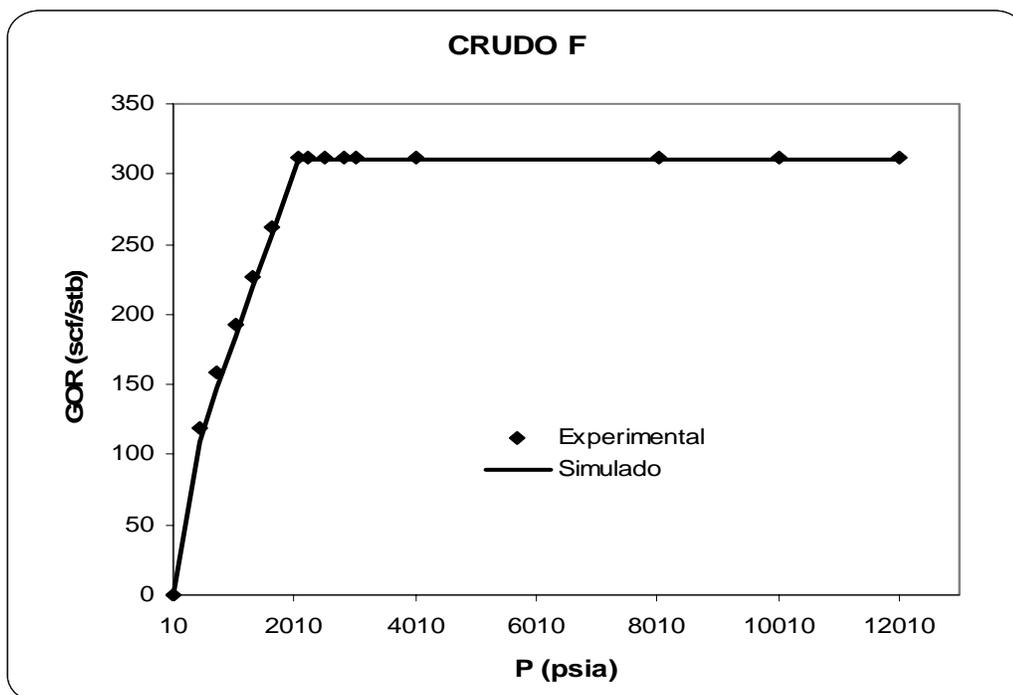


Figura E34. Relación gas-aceite en función de la presión para el crudo F, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

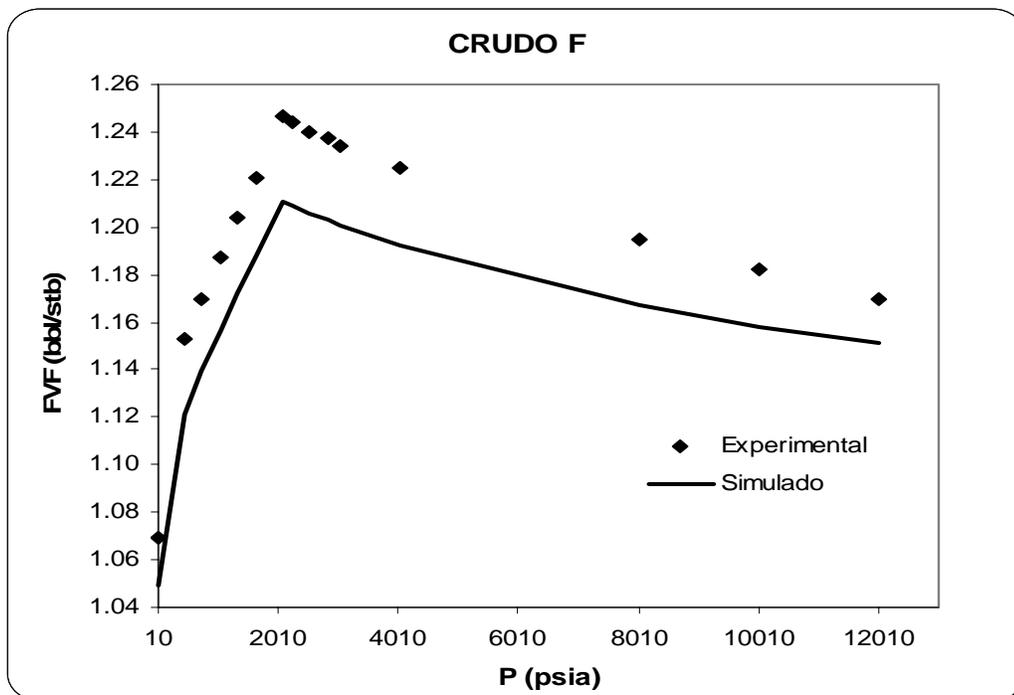


Figura E35. Factor de formación del aceite contra presión, para el crudo F una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

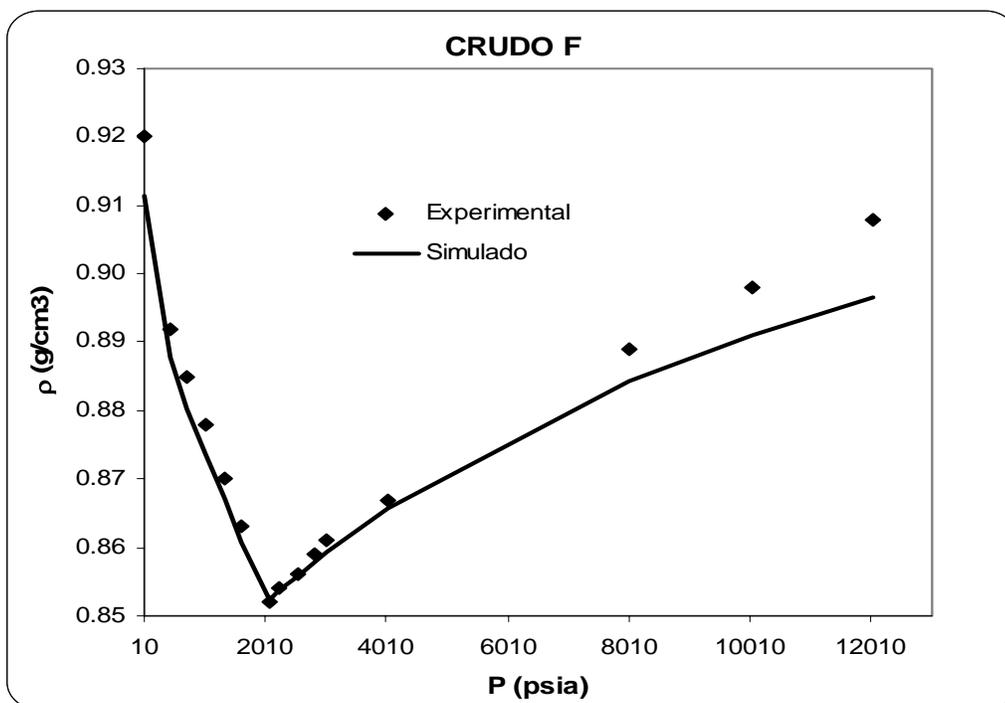


Figura E36. Densidad del aceite contra presión para el crudo F, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.



Tabla E7. Caracterización final de los SCN y la fracción pesada del crudo G

COMPONENTE	PM	$\gamma$	Tc °R	Pc psia	$\omega$	Z %	Tb °R	s <sub>0</sub>
N2	28.01	0.4700	227.3	493.0	0.0450	0.23	139.3	-0.1927
CO2	44.01	0.5000	547.6	1070.6	0.2310	0.59	350.4	-0.0817
H2S	34.08	0.5000	672.4	1306.0	0.1000	0.15	383.1	-0.1288
C1	16.04	0.3300	343.0	667.8	0.0115	18.32	201.0	-0.1595
C2	30.07	0.4500	549.8	707.8	0.0908	4.00	332.2	-0.1134
C3	44.10	0.5077	665.7	616.3	0.1454	5.75	416.0	-0.0863
iC4	58.12	0.5613	734.7	529.1	0.1756	0.59	470.6	-0.0844
C4	58.12	0.5844	765.3	550.7	0.1928	2.92	490.8	-0.0675
iC5	72.15	0.6274	828.8	490.4	0.2273	1.35	541.8	-0.0608
C5	72.15	0.6301	845.4	488.6	0.2510	2.34	556.6	-0.0390
C6	84.00	0.6900	935.5	442.4	0.2987	4.05	629.0	0.0731
C7	98.00	0.7119	986.8	411.2	0.3407	3.47	674.7	0.0532
C8	107.00	0.7265	1018.8	395.0	0.3671	2.70	703.4	0.0455
C9	119.00	0.7428	1059.2	372.1	0.4037	5.60	741.0	0.0468
C10	144.00	0.7663	1132.7	324.1	0.4841	3.30	814.7	0.0728
PSEUDO 1	184.32	0.8794	1294.0	335.8	0.5486	7.34	938.3	0.0338
PSEUDO 2	281.22	0.9274	1464.3	248.7	0.7658	13.18	1122.2	0.0651
PSEUDO 3	465.20	0.9811	1657.7	177.3	1.0639	12.74	1341.9	0.0628
PSEUDO 4	759.27	1.0329	1830.3	135.5	1.3485	8.12	1538.6	-0.0182
PSEUDO 5	1227.43	1.0847	1975.6	115.2	1.5454	3.27	1695.3	-0.2448

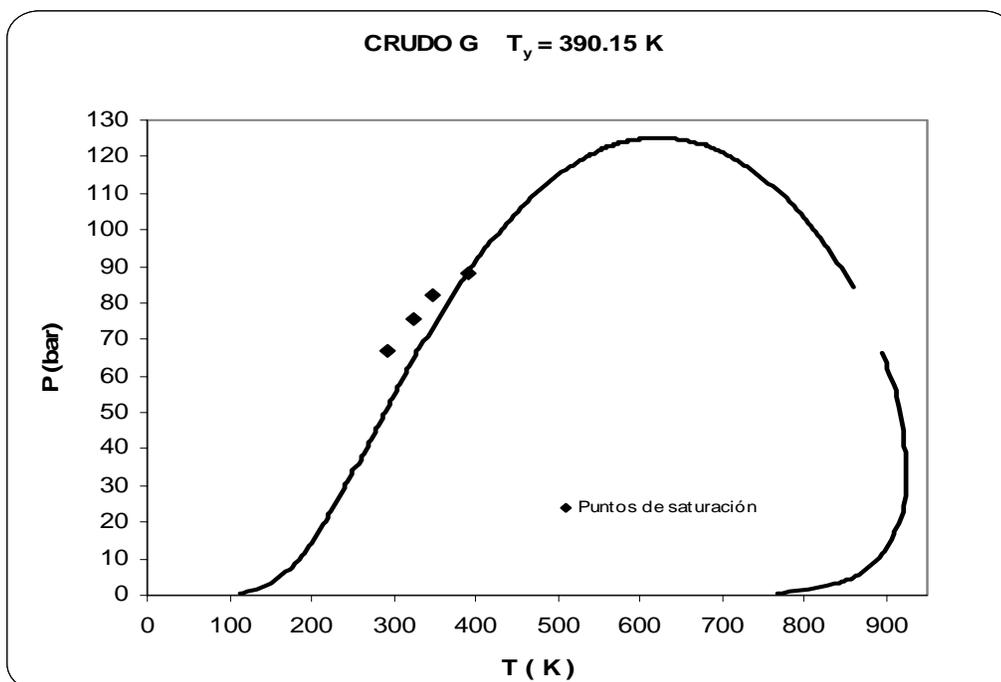


Figura E37. Envoltura P-T del crudo G con ajuste de la presión de saturación.

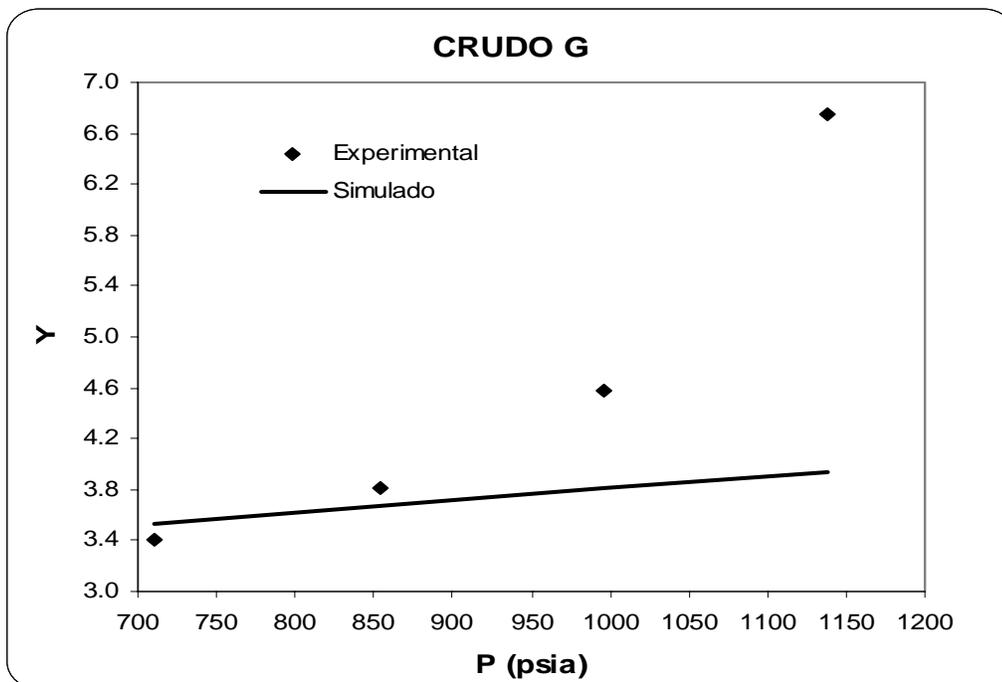


Figura E38. Función Y contra presión para el crudo G, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

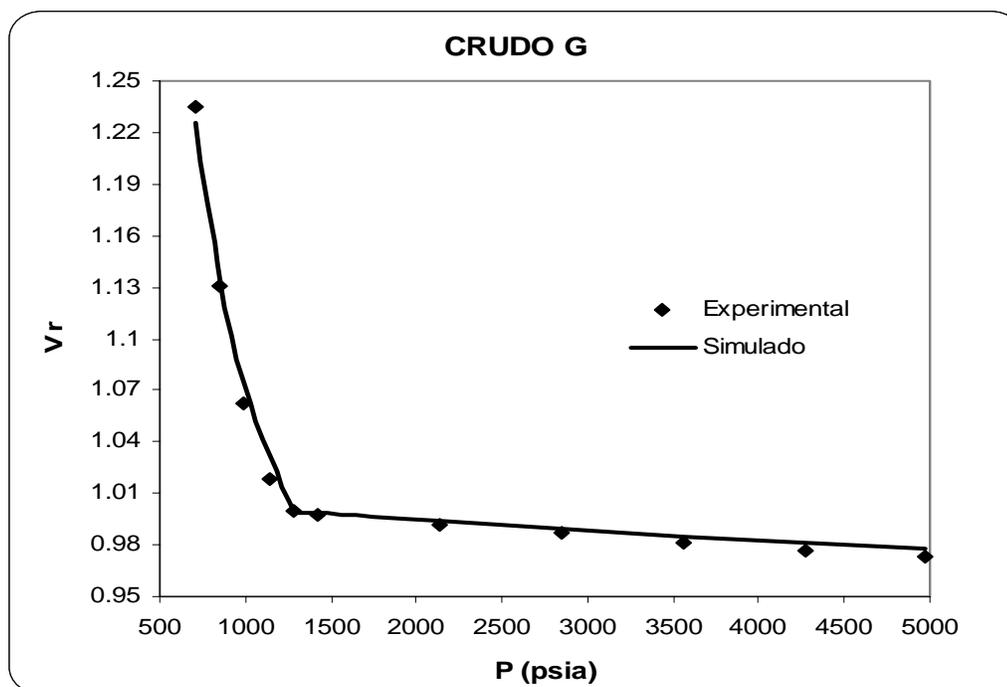


Figura E39. Volumen relativo contra la presión para el crudo G, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

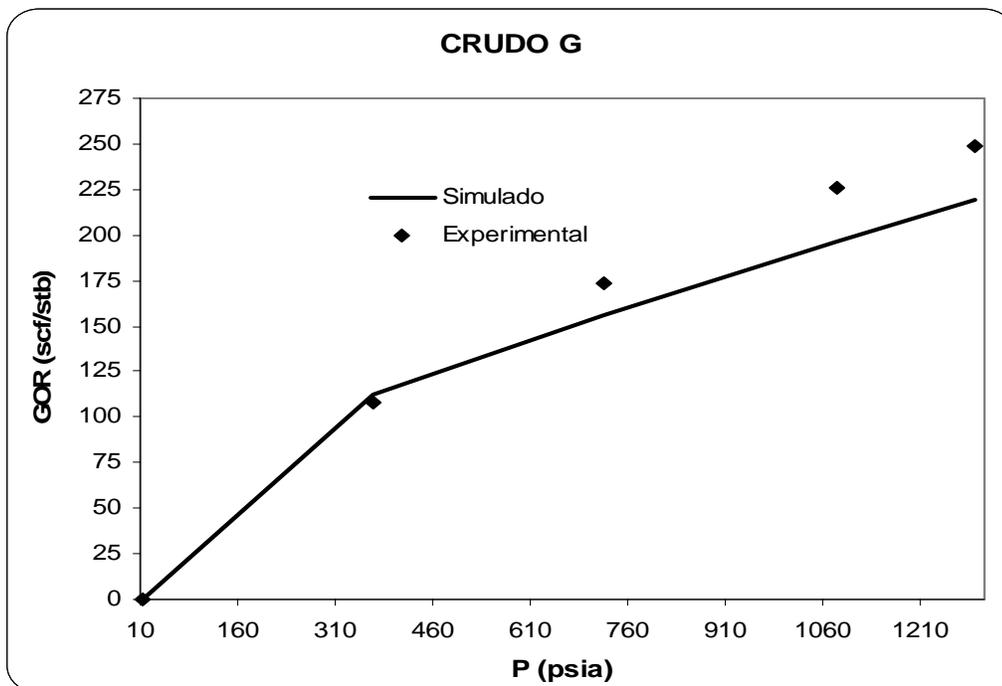


Figura E40. Relación gas-aceite en función de la presión para el crudo G, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

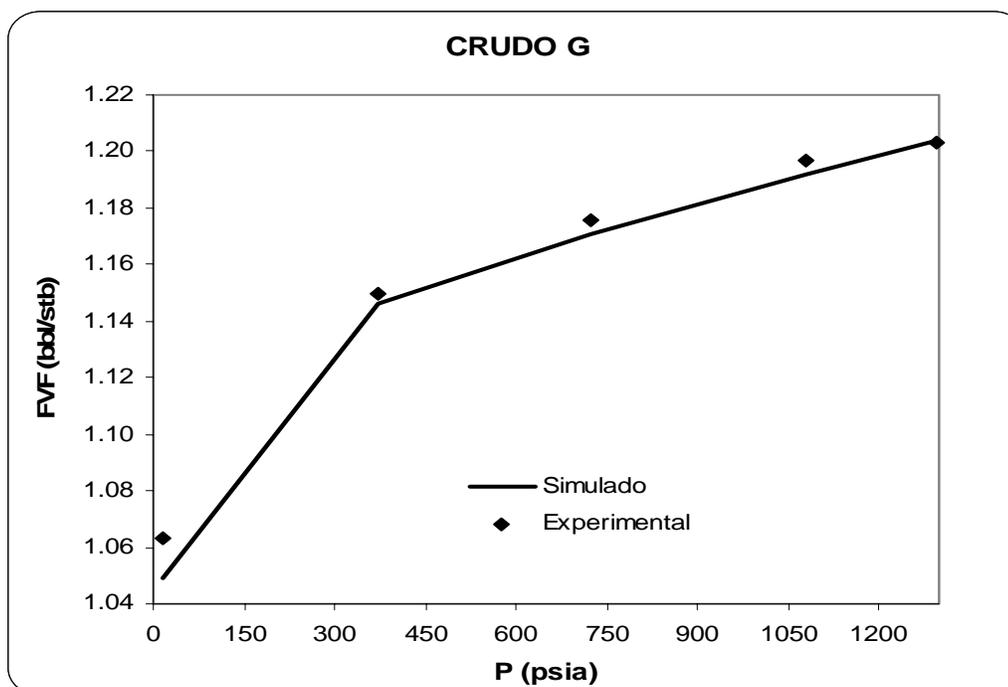


Figura E41. Factor de formación del aceite contra presión, para el crudo G una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

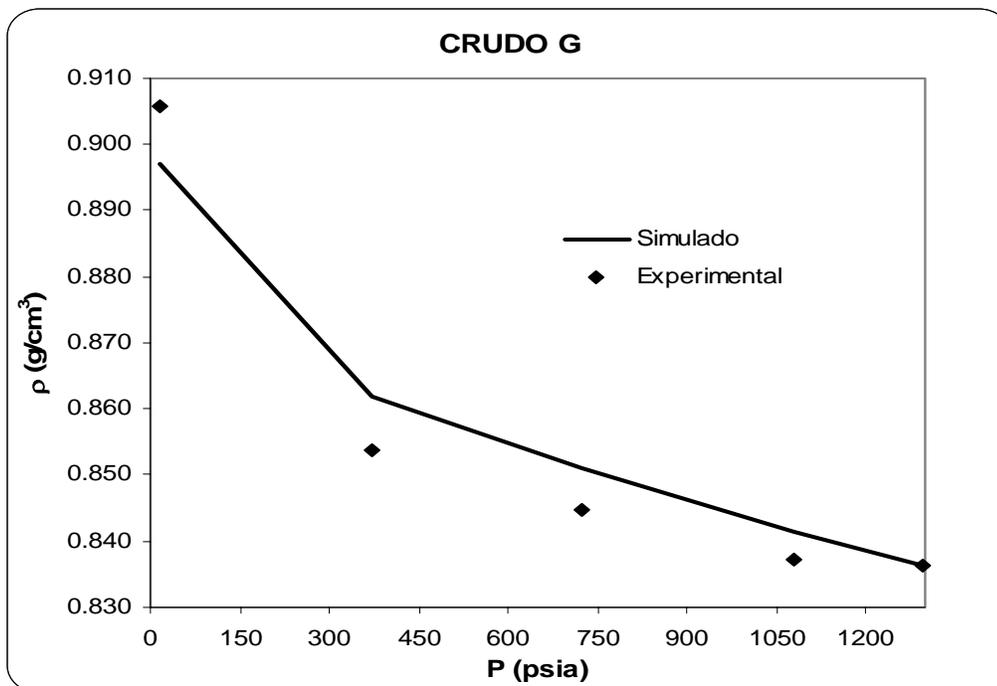


Figura E42. Densidad del aceite contra presión para el crudo G, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

Tabla E8. Caracterización final de los SCN y la fracción pesada del crudo H

COMPONENTE	PM	$\gamma$	Tc °R	Pc psia	$\omega$	Z %	Tb °R	s <sub>0</sub>
N2	28.01	0.4700	227.3	493.0	0.0450	1.14	139.3	-0.1927
CO2	44.01	0.5000	547.6	1070.6	0.2310	0.62	350.4	-0.0817
H2S	34.08	0.5000	672.4	1306.0	0.1000	0.00	383.1	-0.1288
C1	16.04	0.3300	343.0	667.8	0.0115	12.63	201.0	-0.1595
C2	30.07	0.4500	549.8	707.8	0.0908	4.95	332.2	-0.1134
C3	44.10	0.5077	665.7	616.3	0.1454	5.58	416.0	-0.0863
iC4	58.12	0.5613	734.7	529.1	0.1756	1.62	470.6	-0.0844
C4	58.12	0.5844	765.3	550.7	0.1928	5.66	490.8	-0.0675
iC5	72.15	0.6274	828.8	490.4	0.2273	1.57	541.8	-0.0608
C5	72.15	0.6301	845.4	488.6	0.2510	1.67	556.6	-0.0390
C6	84.00	0.6900	935.5	442.4	0.2987	3.74	629.0	0.0731
C7	98.00	0.7150	987.5	416.3	0.3387	5.17	674.1	0.0451
C8	112.00	0.7400	1038.4	394.4	0.3783	4.99	718.8	0.0317
C9	124.00	0.7641	1082.6	381.6	0.4098	4.59	756.6	0.0234
C10	137.00	0.7811	1124.6	360.0	0.4480	4.17	796.1	0.0317
PSEUDO 1	169.82	0.8391	1234.4	333.4	0.5269	6.84	892.4	0.0370
PSEUDO 2	261.26	0.8865	1409.0	238.4	0.7621	12.32	1082.9	0.1003
PSEUDO 3	434.86	0.9383	1609.3	160.7	1.1076	11.95	1316.4	0.1487
PSEUDO 4	712.34	0.9876	1789.0	115.7	1.4691	7.67	1529.4	0.1307
PSEUDO 5	1154.08	1.0368	1939.8	93.6	1.7516	3.13	1700.5	-0.0103

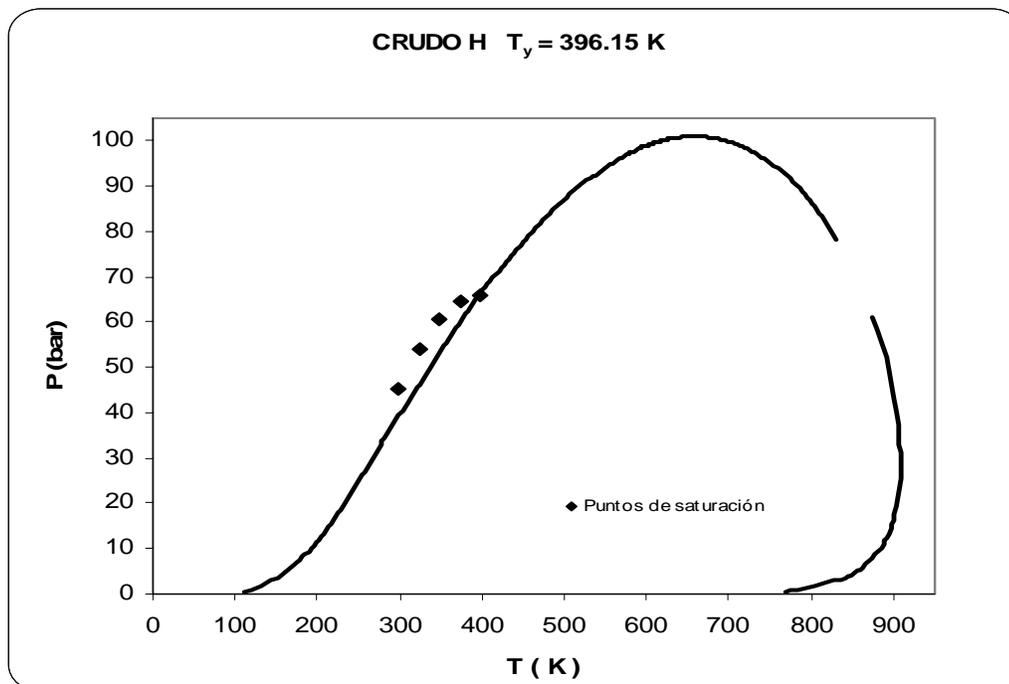


Figura E43. Envolvente P-T del crudo H con ajuste de la presión de saturación.

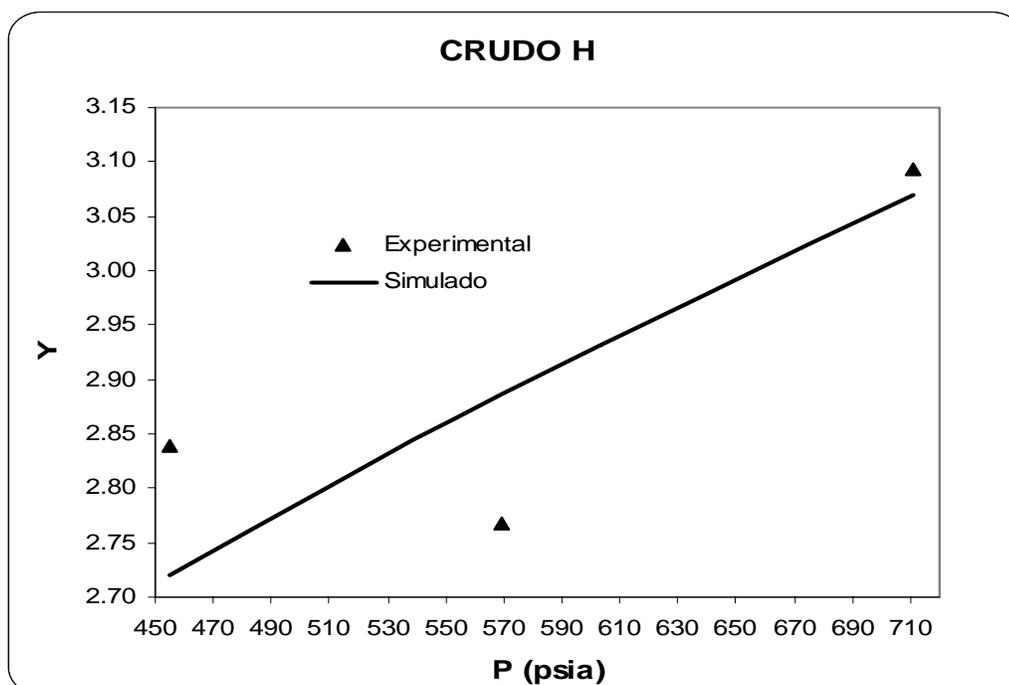


Figura E44. Función Y contra presión para el crudo H, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

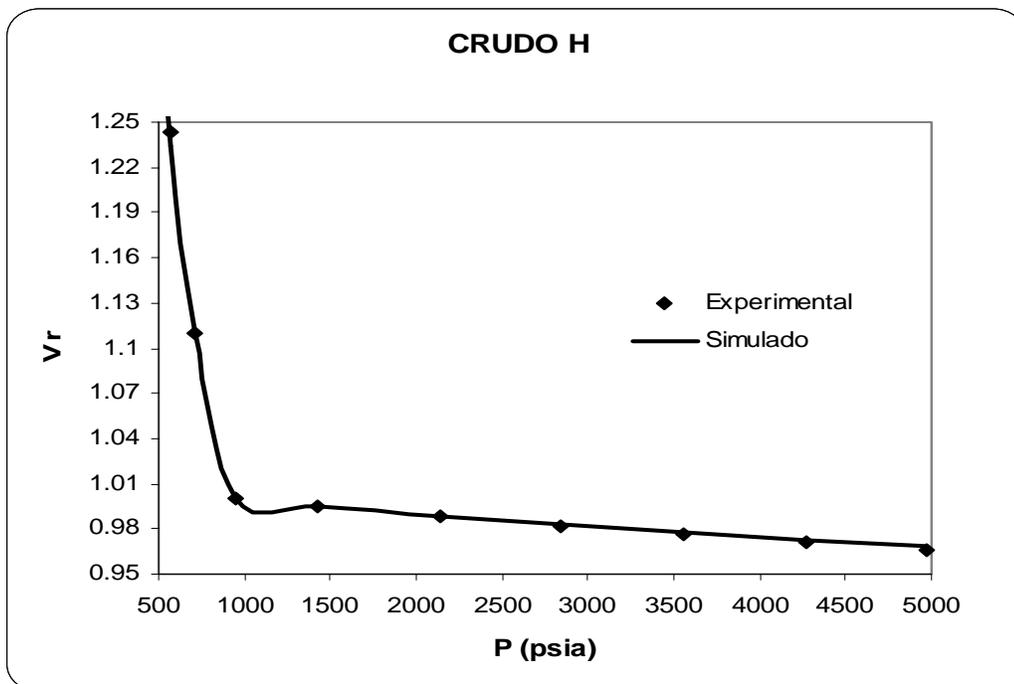


Figura E45. Volumen relativo contra la presión para el crudo H, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

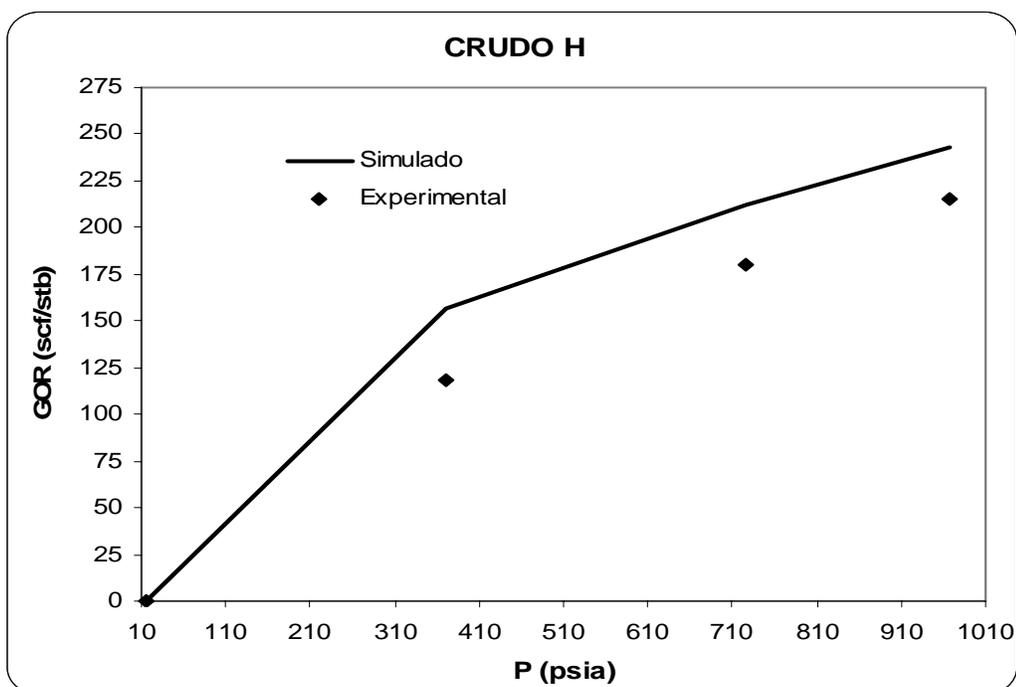


Figura E46. Relación gas-aceite en función de la presión para el crudo H, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

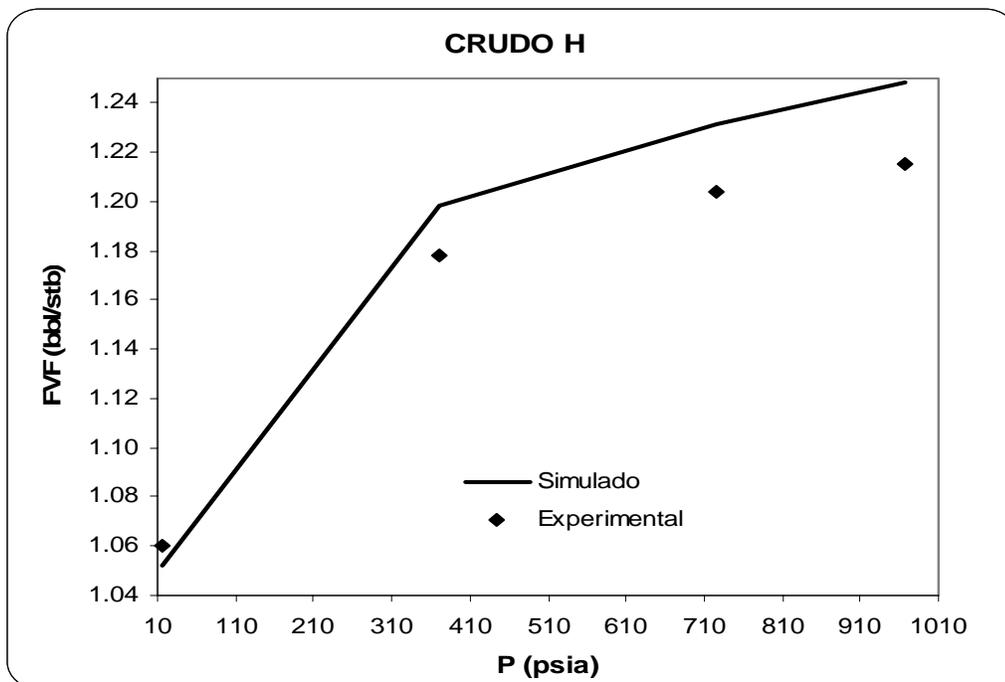


Figura E47. Factor de formación del aceite contra presión, para el crudo H una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.

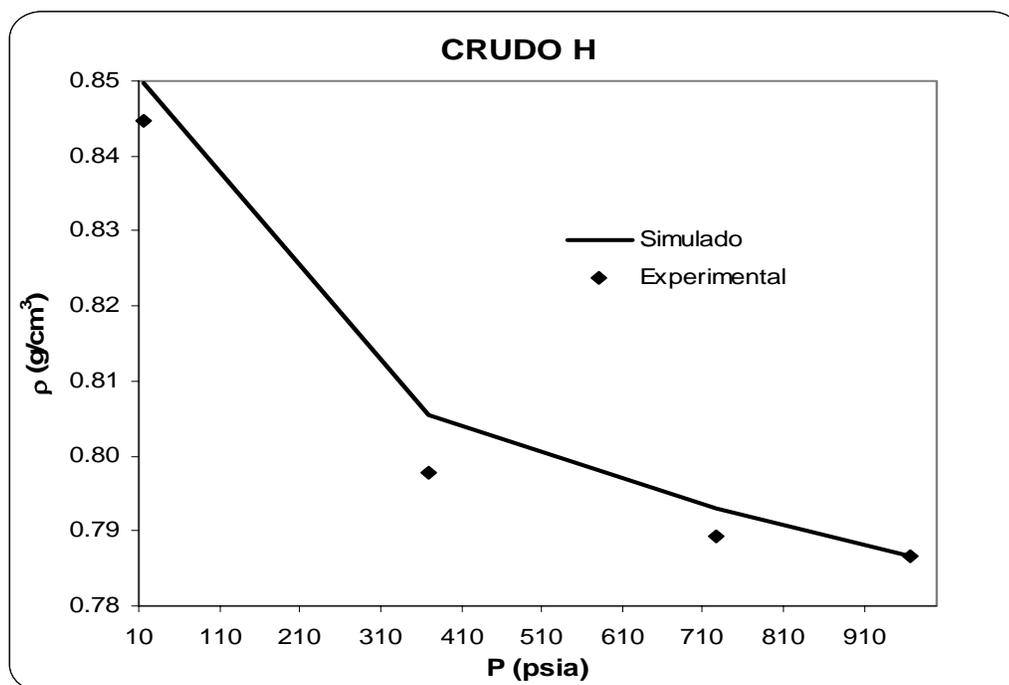


Figura E48. Densidad del aceite contra presión para el crudo H, una vez que se ajusta la presión de saturación y la densidad del líquido.



## APÉNDICE D

### ALGORITMO DEL TRASLADO DE VOLUMEN

El diagrama de flujo del programa de traslado de volumen para corregir el volumen calculado mediante la ecuación de estado se muestra en la figura D.1, el proceso inicia cuando se recibe una primera estimación del volumen calculado mediante la ecuación de estado ( $V^{EOS}$ ) de la simulación de los experimentos PVT, este valor es corregido y regresado a la simulación para corregir el GOR, FVF,  $V_r$  y la densidad del líquido.

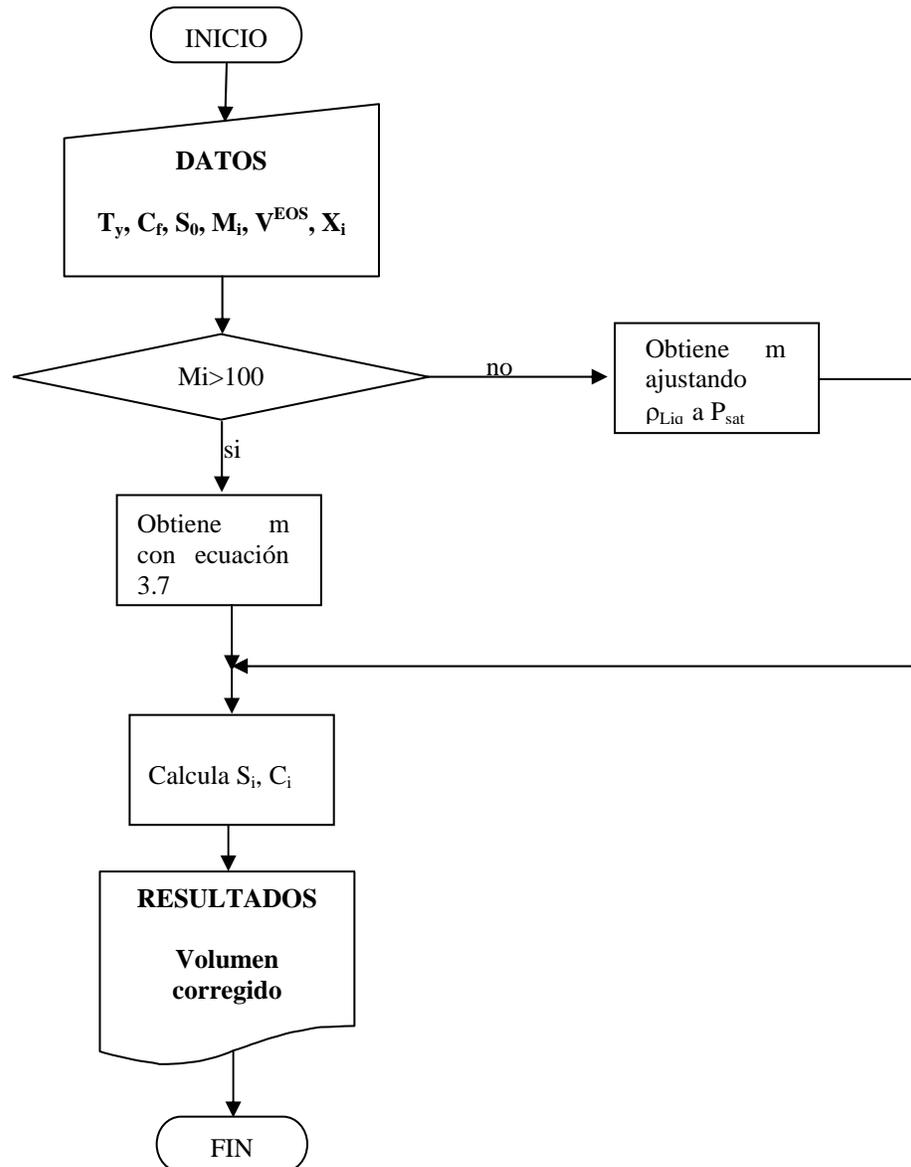


Figura D.1. Diagrama de flujo del algoritmo para el traslado de volumen.



## REFERENCIAS

1. Danesh, A.: "PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids"; *ELSEVIER*, Third Impression, 2003.
2. Barragán-Aroche, J.F.: "Desarrollo de Programas de Cálculo de Equilibrio de Fases en Sistemas Multicomponentes", *Tesis de Maestría*, Facultad de Química, UNAM. (1995).
3. Bazúa-Rueda, E.R.: Notas del Curso "Equilibrio Físico", Facultad de Química, UNAM. (1994).
4. Cavett, R.H.: "Physical Data for Distillation Calculations-Vapor-Liquid Equilibria", *Proc.*, 27<sup>th</sup> API Meeting, San Francisco (1962) 351.
5. Gasem, K.A.M., Gao, W., Pan, Z. and Robinson Jr.: "A modified temperature dependence for the Peng-Robinson equation of state", *Fluid Phase Equilibria* (2001) 181, 113.
6. Hinojosa-Gómez, H.: "Desarrollo de un Módulo Computacional para Representar los Experimentos PVT de Sistemas Aceite-gas", *Tesis de Maestría*, Facultad de Química, UNAM. (2006).
7. Jhaveri, B.S. and Youngren, G.K.: "Three-Parameter Modification of the Peng – Robinson Equation of State to Improve Volumetric Predictions", *SPERE* (August 1988), 1033.
8. Kesler, M.G. and Lee, B.I.: "Improve Predictions of Enthalpy of Fractions", *Hydro. Proc.* (March 1976) 55, 153.
9. Lee, B.I. and Kesler, M.G.: "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States", *AIChE J.* (1975) 21, 510.
10. López, D.N.: "Análisis para Representar Experimentos PVT de Sistemas Aceite-gas con la Ecuación de Estado de Peng-Robinson", *Tesis de Maestría*, Facultad de Química, UNAM, en elaboración.
11. Peneloux, A., Rauzy, E. and Freze, R.: "A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes", *Fluid Phase Equilibria* (1982) 8, 7.
12. Peng, D.Y. and Robinson, D.B.: "A New-Constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15(1), 59-65, (1976).



13. Rackett, H.G.: "Equation of State for Saturated Liquids", *J. Chem. Eng. Data* (1973) 15 No 4, 514.
14. Riazi, M.R. and Daubert, T.E.: "Analytical Correlations Interconvert Distillation-Curve Types", *Oil & Gas J.* (August 1986) 50.
15. Riazi, M.R. and Daubert, T.E.: "Simplify Property Predictions", *Hydro. Proc.* (March 1980) 115.
16. Søreide, I.: "Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State", *Dr. Ing. Dissertation*, Norwegian Inst. of Technology, Trondheim, Norway (1989).
17. Spencer, C.F. and Danner, R.P.: "Prediction of Bubble Point Pressure of Mixtures", *J. Chem. Eng. Data*, (1973), 18 No 2, 230.
18. Stryjek, R. and Vera J.H, Can. J.: "An Improved Equation of State", *Chem. Eng.* (1986), 64, 323.
19. Twu, C.H., Coon, J.E., and Cunningham, J.R.: "A New Generalized Alpha Function for a Cubic Equation of State Part 1. Peng-Robinson Equation", *Fluid Phase Equilibria* (1995) 105, 49.
20. Twu, C.H.: "An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids", *Fluid Phase Equilibria* (1984) No. 16, 137.
21. Watson, K.M. and Nelson, E.F.: "Improved Methods for Approximating Critical and Thermal Properties of Petroleum", *Ind. Eng. Chem.* (1933) 25, No. 8, 880.
22. Watson, K.M., Nelson, E.F., and Murphy, G.B.: "Characterization of Petroleum Fractions", *Ind. Eng. Chem.* (1935) 27, 1460.
23. Whitson, C.H., Andersen, T.F. and Søreide, I.: "C<sub>7+</sub> Characterization of Related Equilibrium Fluids Using the Gamma Distribution", *C<sub>7+</sub> Fraction Characterization*, L. G. Chorn and G. A. Mansoori (eds.), Advances in Thermodynamics, Taylor & Francis, New York City (1989) 1, 35-56.
24. Whitson, C.H.: "Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions"; *SPEJ* (August 1983) 683; *Trans., AIME*, 275.
25. Whitson, C.H. and Brule, M.R.: "Phase Behavior"; *Monograph Volume 20, Society of Petroleum Engineers*, 2000.



- 
26. Yamada, T. and Gunn, R.: "Saturated Liquid Molar Volumes: the Rackett Equation", *J. Chem. Eng., Data* (1973) 18 No 2, 234.