



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG -  
ROBINSON PARA REPRESENTAR EXPERIMENTOS  
PVT DE SISTEMAS ACEITE - GAS**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRA EN INGENIERÍA**

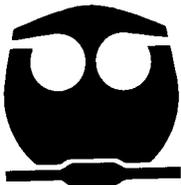
INGENIERÍA QUÍMICA - PROCESOS

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

**ING. DANIA NAYELLI LÓPEZ MERCADO**

TUTOR:

**DR. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE**



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. ENRIQUE RODOLFO BAZÚA RUEDA.  
VOCAL: DRA. CECILIA DE LOS ÁNGELES DURÁN  
VALENCIA.  
SECRETARIO: DR. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS.  
PRIMER SUPLENTE: MTRO. JOSÉ LUIS MENDOZA DE LACRUZ.  
SEGUNDO SUPLENTE: DR. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE.

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

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

**TUTOR DE TESIS:**

DR. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE

---

**FIRMA**

## **Agradecimientos**

Al CONACYT por el apoyo que nos brinda a los estudiantes para poder continuar con estudios de posgrado.

Al Dr. José Fernando Barragán Aroche, al Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda y al M. en I. Q. Humberto Hinojosa Gómez del departamento de Ingeniería Química por su apoyo en la realización de este trabajo.

Al grupo del Ing. Juan Clavel del IMP por su amable colaboración.

A mi familia en especial a mi madre y padre por su cariño y comprensión.

A mis amigos que siempre me dan la mano cuando los necesito.

A José Luis Mendoza de la Cruz por creer siempre en mi y por haberme enseñado y motivado a seguir superándome todos los días.



---

## ÍNDICE

Introducción	1
Objetivo	3
Capítulo 1: Comportamiento de fase de sistemas gas/aceite.	4
1.1.- Fenómeno retrógrado.	5
1.2.- Clasificación de los fluidos de yacimiento.	10
1.3.- Clasificación de aceites según sus grados API.	14
Capítulo 2: Equilibrio de fases y ecuaciones de estado.	17
2.1.- Equilibrio de fases.	17
2.2.- Ecuaciones de Estado Cúbicas.	19
2.2.1.- Ecuación de van der Waals.	20
2.2.2.- Ecuación de Redlich-Kwong.	23
2.2.3.- Ecuación de Soave.	25
2.2.4.- Ecuación de Peng-Robinson.	26
2.3.- La función alfa.	28
2.3.1.- La función alfa de Peng-Robinson.	29
2.3.2.- La función alfa de Twu et al.	30
2.3.3.- La función alfa de Gasem et al.	31



---

2.4.- Reglas de mezclado.	32
Capítulo 3: Caracterización de la fracción pesada.	36
3.1.- Análisis experimental de la fracción $C_{n+}$ .	38
3.2.- Distribución molar.	39
3.3.- Estimación de las propiedades de inspección.	43
3.6.1.- Factores de Caracterización (Densidad relativa, $\gamma$ ).	43
3.6.2.- Temperatura normal de ebullición ( $T_b$ ).	44
3.4.- Propiedades críticas.	45
3.4.1.- Temperatura crítica ( $T_c$ ).	45
3.4.2.- Presión crítica ( $P_c$ ).	45
3.4.3.- Factor acéntrico ( $\omega$ ).	46
Capítulo 4: Diferentes modelos de alfa y parámetros de interacción binaria ( $k_{ij's}$ ).	49
4.1.- Análisis del efecto del número de pseudo-componentes.	50
4.2.- Resultados del análisis del efecto del número de pseudo-componentes.	50
4.3.- Análisis del efecto de la temperatura en los parámetros de interacción binaria ( $k_{ij's}$ ).	52
4.4.- Resultados del análisis de la dependencia de la temperatura en los parámetros de interacción binaria ( $k_{ij's}$ ).	59



---

Capítulo 5: Estrategia para el traslado de volumen.	62
5.1.- Análisis de la estrategia de traslado de volumen.	64
5.2.- Resultados del análisis de la estrategia de traslado de volumen.	71
Conclusiones	74
Recomendaciones para trabajos futuros	75
Referencias Bibliográficas	76
Apéndice A: Destilación <i>TBP</i> y Cromatografía.	80
1.- Destilación <i>TBP</i>	80
2.- Cromatografía	81
Apéndice B: Características de los aceites crudos utilizados.	82
Apéndice C: Experimentos <i>PVT</i> .	96
1.- Experimento de Expansión a Composición Constante. ( <i>CCE, Constant Composition Expansion</i> )	96
2.- Experimento de Expansión de Liberación Diferencial. ( <i>DLE, Differential Liberation Expansion</i> )	100



---

## INTRODUCCIÓN

El comportamiento de fases es el comportamiento del vapor, líquido y sólidos como función de la presión, temperatura y composición. El comportamiento de fases tiene muchas aplicaciones en ingeniería petrolera. Un yacimiento petrolero debe contar con datos de relaciones *PVT* (presión-volumen - temperatura) para estimar las reservas de gas y aceite, así como para hacer pronósticos de la producción y también para desarrollar métodos para aumentar la eficiencia de recuperación de aceite. Los ingenieros de producción utilizan los datos de comportamiento de fases para el diseño de los separadores de crudo y gas y para calcular el flujo que pasará a través de las tuberías. Dichos cálculos están en un intervalo amplio de temperaturas desde la superficie hasta las condiciones del yacimiento. Generalmente estas temperaturas se encuentran desde los 290 a 450 K y con presiones de 0.1 MPa hasta 10 MPa <sup>[1]</sup>.

En los fluidos de los yacimientos petroleros encontramos mezclas de gases y aceite crudo, las cuales están en condiciones de temperatura y presión elevadas. Las composiciones típicas de estos fluidos incluyen cientos y hasta miles de hidrocarburos así como nitrógeno ( $N_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ). Las propiedades de estas mezclas dependen de las condiciones de composición, presión y temperatura a las cuales se encuentran en el yacimiento. La temperatura de un yacimiento puede considerarse prácticamente una función de la profundidad. Durante el periodo de explotación de gas y aceite, la presión del yacimiento disminuye y la composición de la mezcla de hidrocarburos cambia, como consecuencia sus propiedades volumétricas y el comportamiento de fase cambian también <sup>[1]</sup>.

Los hidrocarburos en un yacimiento se encuentran en fase vapor, líquida o sólida. Un fenómeno muy común en un yacimiento de aceite es la formación de gas durante el proceso de agotamiento. El problema del comportamiento de fases



---

se enfoca principalmente al estado de equilibrio, donde no ocurren cambios con el tiempo si se mantienen las condiciones de presión y temperatura constantes. Un sistema alcanza el equilibrio cuando llega a su nivel de energía de Gibbs más bajo [1].

Este estudio busca analizar el comportamiento de fases líquido-vapor en términos generales y parte de una tesis de maestría realizada por un alumno del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la UNAM [18].

Se pueden encontrar diferentes simuladores que representan de modo aceptable el comportamiento de fases de un aceite crudo. Algunos de estos simuladores se encuentran a la venta y otros se rentan, según la compañía que lo haya patentado. El costo para obtener los beneficios de los simuladores es bastante elevado y una de las principales causas que impulsó a llevar a cabo este trabajo es que la Universidad Nacional Autónoma de México cuente con el suyo propio y en un futuro también poder comercializarlo. Además de que los futuros estudiantes del posgrado del Departamento de Ingeniería Química tendrán acceso fácilmente a esta herramienta de estudio e investigación que en incluso podrán mejorar con el tiempo.



---

## OBJETIVOS

1.- Desarrollar un método que permita la caracterización de crudos, tanto ligeros como medianos y pesados, mediante un programa que permita la caracterización de la fracción pesada  $C_{n+}$  de fracciones de petróleo por medio del uso de correlaciones. La caracterización tendrá el fin de estimar las propiedades críticas de un número definido de pseudo-componentes obtenidos a partir de la fracción pesada para posteriormente ser utilizadas en la simulación de los experimentos *PVT*.

2.- Realizar un análisis de sensibilidad de tres funciones de alfa diferentes, así como de los parámetros de interacción binarios ( $k_{ij's}$ ) para concluir cuál es el método que mejor represente el comportamiento *PVT* y cuál es el que presenta la menor dependencia a la temperatura.

3.- Mejorar las predicciones de la densidad en la fase líquida de los experimentos de Expansión a Composición Constante, *CCE* y Expansión de Liberación Diferencial, *DLE* por medio de un traslado de volumen.

4.- Que la Universidad Nacional Autónoma de México cuente con un simulador que represente de modo acertado y confiable el comportamiento de fases de un aceite crudo y así ahorrarse el costo de comprarlo o rentarlo a otra compañía e incluso poder llegar a comercializarlo.

---

## Capítulo 1

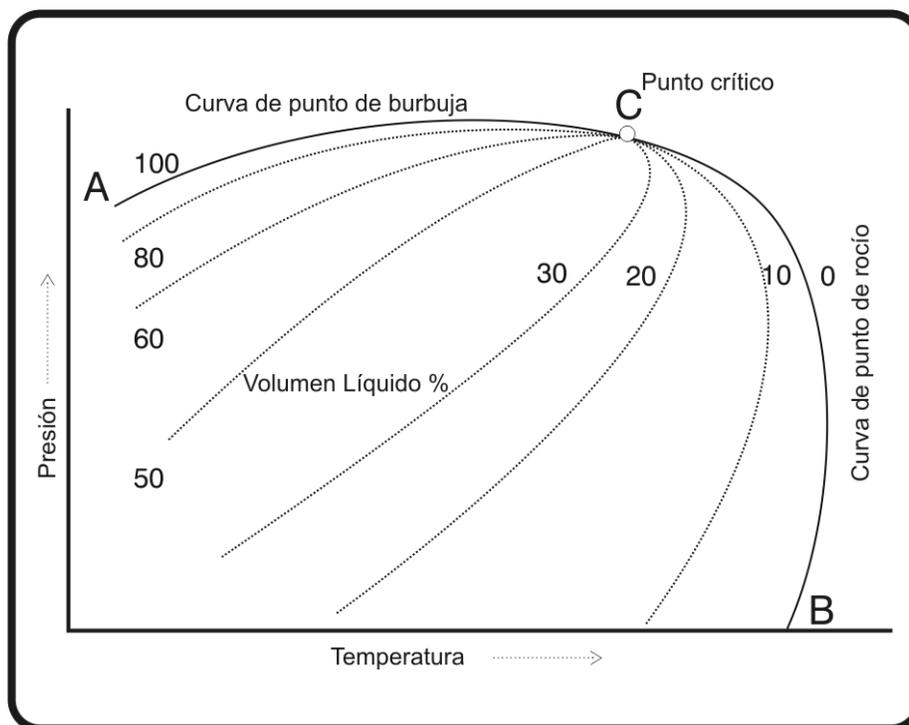
### COMPORTAMIENTO DE FASE DE SISTEMAS GAS/ACEITE

Para la adecuada explotación de los yacimientos petroleros es imprescindible contar con datos del comportamiento de fase lo más exactos y confiables posibles. Si bien la aproximación más simple para predecir los datos *PVT* es considerar que un yacimiento de aceite está compuesto sólo por dos componentes, tales como el gas y el aceite; sin embargo esta estrategia no provee información suficiente. Por esta razón es necesario profundizar en el contenido de las mezclas de yacimiento por medio de una definición de componentes químicos. Estos componentes se identifican sometiendo al fluido del yacimiento a una separación por medio de destilación instantánea (flash) a las condiciones estándar y se procede a la caracterización de las fases de gas y de líquido por separado, según sus valores de densidad relativa y peso molecular; estos procedimientos se denominan análisis *PVT-composicional*. La información principal que proveen las pruebas *PVT* es la distribución de compuestos ligeros y pesados que conforman una muestra a partir de la medición del volumen del flujo de cada fase tanto a las condiciones del yacimiento como a las condiciones de superficie, así como la solubilidad del gas en el aceite <sup>[2]</sup>.

Un análisis relevante para las muestras de yacimiento es la determinación composicional del fluido. El método más común de análisis composicional para fluidos a altas presiones es someter a una separación flash un volumen representativo de la muestra del fluido a la presión atmosférica para formar dos fases estabilizadas de gas y líquido. Las dos fases son analizadas individualmente y luego se reconstituyen por simulación numérica, a partir de la información del flujo de las fases separadas. Las fases gas y líquido son analizadas por cromatografía de gas y destilación, respectivamente <sup>[2]</sup> (ver apéndice A).

## 1.1. FENÓMENO RETRÓGRADO

Para explicar este fenómeno deberá observarse la *Figura 1.1*. En esta figura se presenta el diagrama de fase Líquido-Vapor en el plano Presión-Temperatura ( $P-T$ ), para una mezcla típica de yacimiento. La línea que une los puntos  $A-C$  corresponde a la línea de puntos de burbuja. Se destaca también la línea  $B-C$  que corresponde a los puntos de rocío. El punto  $C$  corresponde al punto crítico de la mezcla. La superficie comprendida entre la línea de puntos de burbuja y la línea de puntos de rocío es la región de dos fases. La región situada a la derecha de la línea de puntos de rocío es la región de la fase vapor. La región situada por encima de la curva de la línea de puntos de burbuja corresponde a la región de la fase líquida. Dentro de la zona de dos fases se encuentran un conjunto de líneas que indican la proporción de vaporización constante. Estas líneas se denominan líneas de calidad constante.



*Figura 1.1.* Diagrama de fase  $P-T$  para una mezcla multicomponente.

En condiciones típicas, si se comprime un vapor se condensará una fase líquida y a medida que la presión aumenta, la proporción del líquido también aumenta hasta la desaparición completa de la fase vapor en la temperatura de burbuja. Para explicar con mayor detalle este fenómeno considere que en la *Figura 1.2* se tiene un proceso de compresión isotérmica (trayectoria vertical) para un fluido que se encuentra en fase vapor, *Punto 1*. Al momento de alcanzar la curva de puntos de rocío se formará la primera gota de líquido, *Punto 2*. Si se continúa aumentando la presión, el vapor se condensará tal y como lo muestran las líneas de calidad. La presión sigue aumentando y la cantidad de vapor va disminuyendo mientras que la fase líquida aumenta, *Puntos 3 y 4*. Al llegar a la curva de puntos de burbuja tenemos la última burbuja de vapor, *Punto 5*. Por último la trayectoria se sitúa fuera de la envolvente y tenemos líquido puro, *Punto 6*.

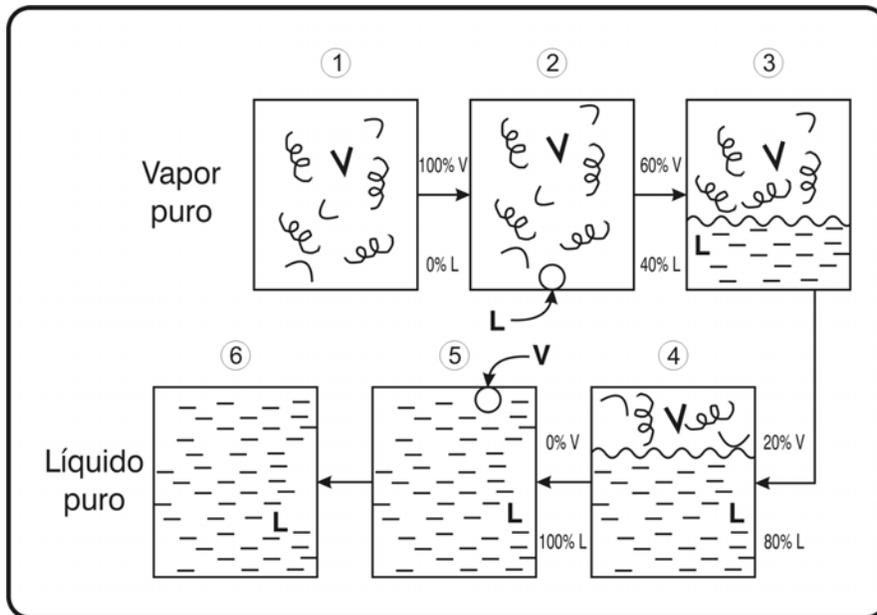
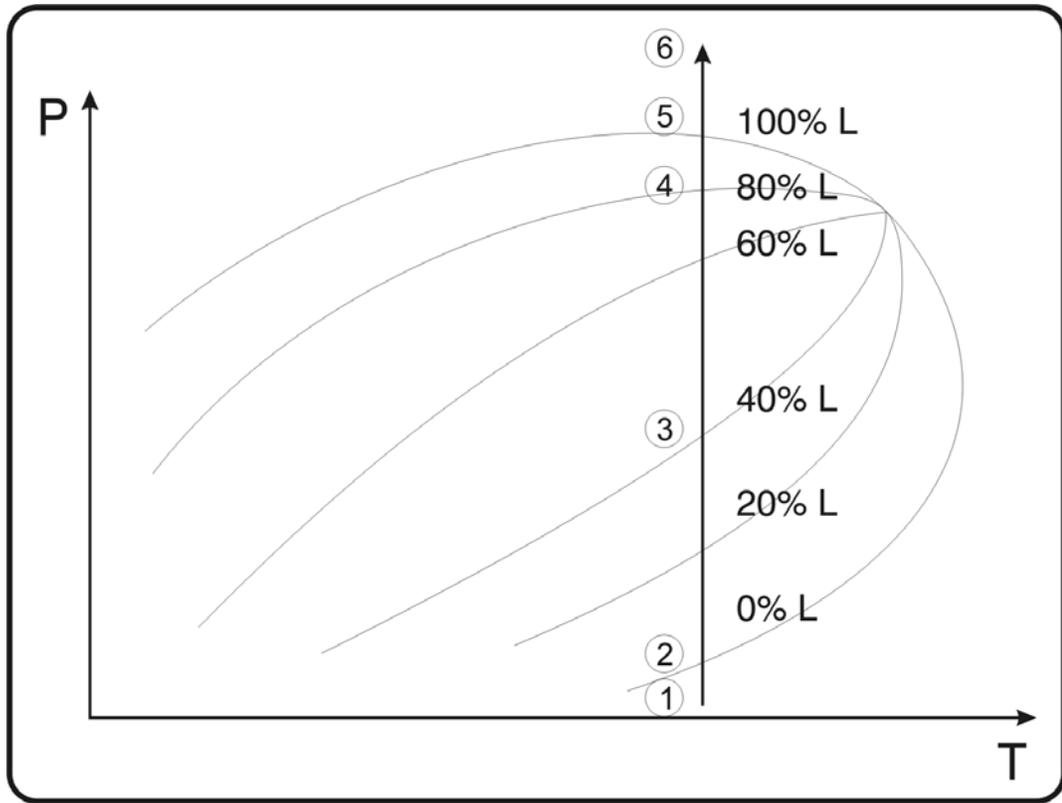


Figura 1.2. Trayectoria de condensación típica para un fluido de yacimiento en una compresión isotérmica.

Sin embargo, en ciertas zonas de la región de dos fases el comportamiento anteriormente explicado de una trayectoria típica no se obedece. A esta anomalía se le conoce como condensación retrógrada. En la *Figura 1.3* se tiene, al igual que en la *Figura 1.2*, un proceso de compresión isotérmica. Sitúese en el *Punto 1* donde se tiene vapor puro. La presión aumenta y la trayectoria alcanza la curva de puntos de rocío en donde se formará la primera gota de líquido, *Punto 2*. A medida que se sigue aumentando la presión, la cantidad de vapor disminuye, mientras que la cantidad de líquido aumenta, *Puntos 3, 4 y 5*. Contrariamente a lo que se podría esperar, la condensación cesará en algún punto, a partir del *Punto 5*. Conforme aumente la presión se observará que la cantidad de líquido disminuye, incrementándose el vapor, *Puntos 6 y 7*. Esto sigue hasta que la trayectoria alcanza la curva de puntos de burbuja donde se encuentra la última gota de líquido, *Punto 8* y por último, el fluido termina en fase vapor, es decir, se vaporiza nuevamente, *Punto 9*.

Note que en el caso de la *Figura 1.2* la trayectoria está a una temperatura menor que la temperatura crítica y que en la *Figura 1.3* la trayectoria se encuentra a una temperatura mayor a la temperatura crítica.

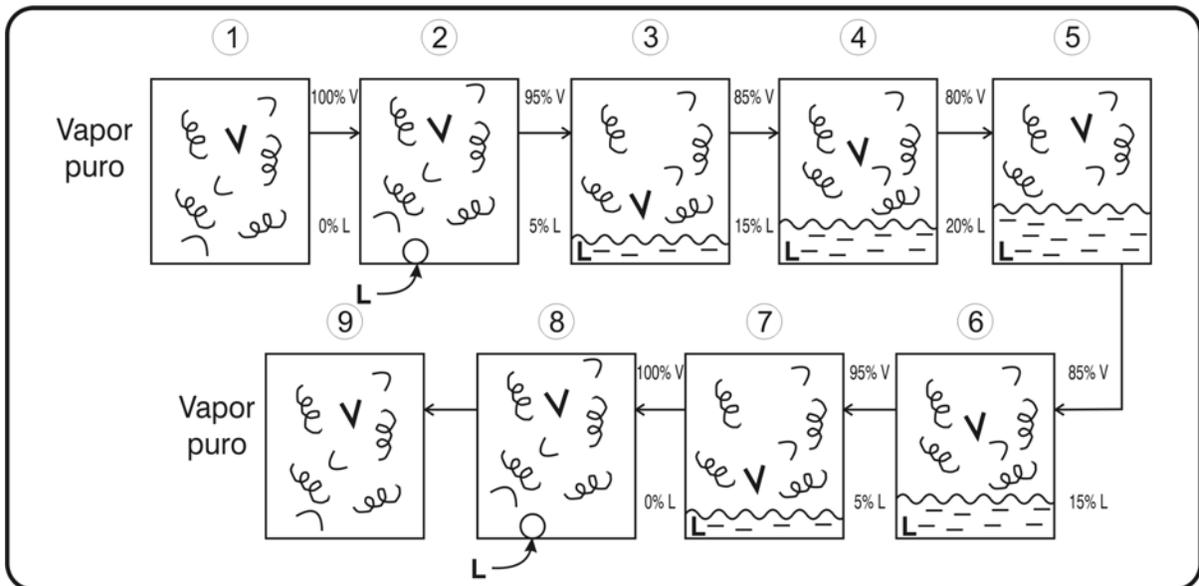
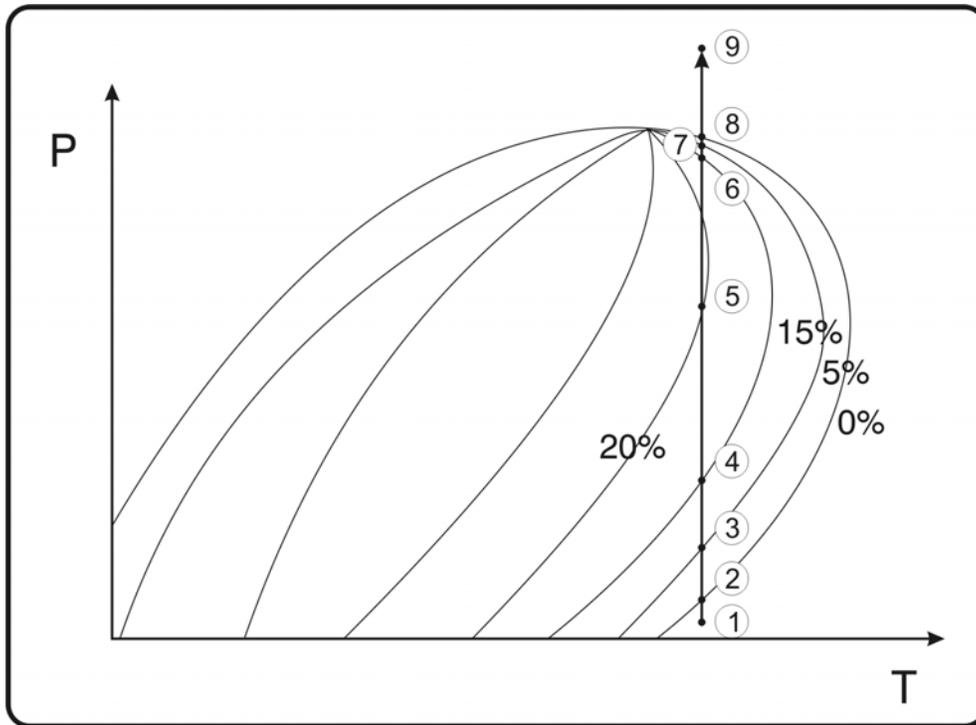
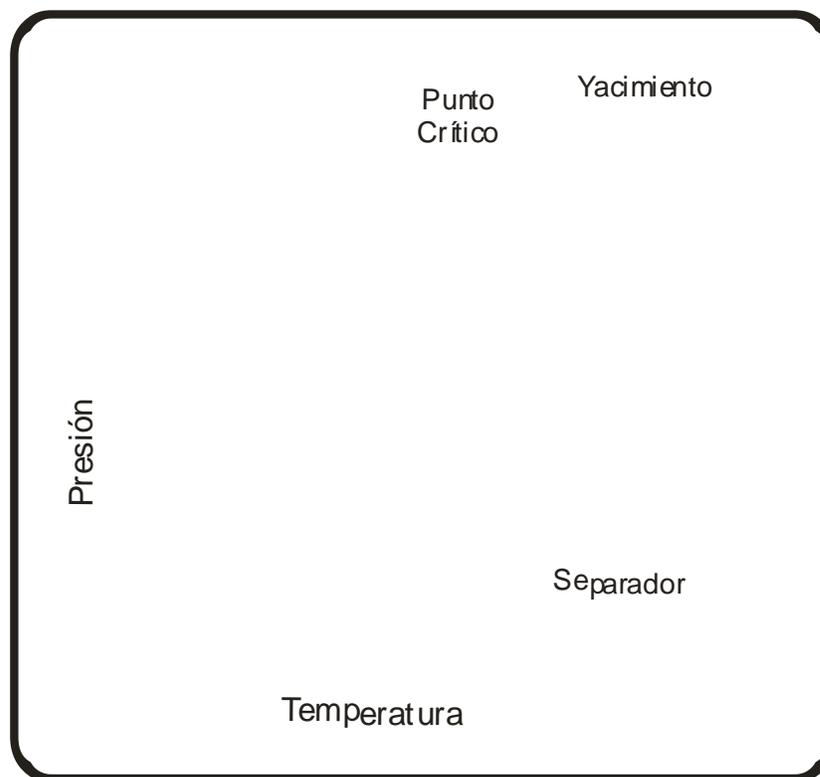


Figura 1.3. Fenómeno retrógrado de condensación en una trayectoria de compresión isotérmica.

## 1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS FLUIDOS DE YACIMIENTO.

Los fluidos de un yacimiento petrolero pueden ser clasificados en cinco categorías, según aumenta su grado de complejidad química: (1) gas seco, (2) gas húmedo, (3) gas condensado, (4) aceite volátil y (5) aceite negro <sup>[2]</sup>.

**Gas seco.** Los gases secos están compuestos en su mayor parte por metano y compuestos distintos de los hidrocarburos como son el nitrógeno y el dióxido de carbono. Un gas seco es una mezcla que a lo largo de la trayectoria de la explotación del yacimiento hasta su estabilización en la superficie (separador) no produce la condensación de una fase líquida. La *Figura 1.4* muestra el comportamiento del gas seco en un diagrama de fases *P-T*. La envolvente de fase es relativamente estrecha y se localiza frecuentemente por debajo de la temperatura ambiente. Aquí las pruebas *PVT* se limitan a mediciones de compresibilidad del gas <sup>[2]</sup>.



*Figura 1.4.* Diagrama de fase *P-T* para un gas seco.

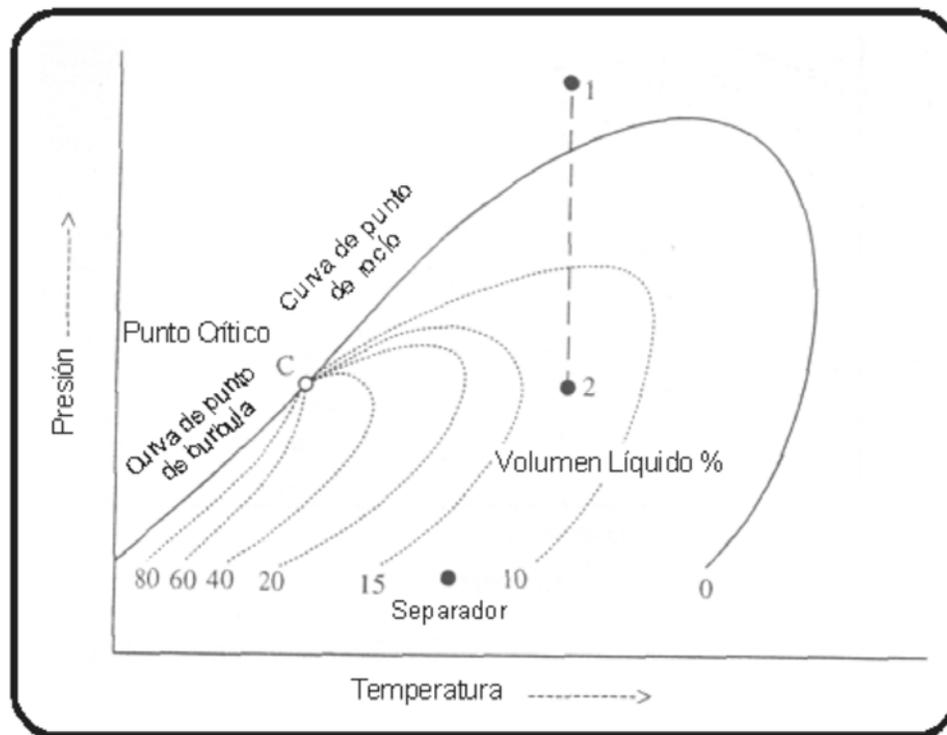
**Gas húmedo.** Un gas húmedo está compuesto principalmente por metano y otros hidrocarburos ligeros. En este caso, en la trayectoria que sigue el fluido desde el yacimiento hasta la superficie, se observa la formación de una fase líquida en pequeña proporción. Sin embargo a las condiciones del yacimiento, no se presenta una fase líquida. En el yacimiento, a medida que la explotación avanza (agotamiento natural), se observa el abatimiento de la presión del mismo, pero su temperatura permanece prácticamente constante. Por esta razón un gas seco en un yacimiento petrolero no condensará durante el proceso de agotamiento, como se ilustra en la trayectoria del *Punto 1* al *Punto 2* de la *Figura 1.5*. Para este tipo de fluidos las únicas pruebas *PVT* requeridas a las condiciones de yacimiento son las mediciones de compresibilidad del gas. Las pruebas de separador son generalmente realizadas para determinar la cantidad y las propiedades de la fase condensada a las condiciones de superficie <sup>[2]</sup>.



Figura 1.5. Diagrama de fase *P-T* para un gas húmedo.

**Gas-condensado.** Un diagrama de fase típico para un gas-condensado es el que se muestra en la *Figura 1.6*. La presencia de hidrocarburos pesados expande la envolvente de fase si se le compara con la de un gas húmedo; sin embargo, la temperatura del yacimiento se encuentra entre el punto crítico y la cricondenterma\*. El gas pasará al estado líquido por condensación retrógrada en el yacimiento cuando la presión caiga por debajo del punto de rocío, dicha trayectoria es la que va del *Punto 1* al *Punto 2*.

\*

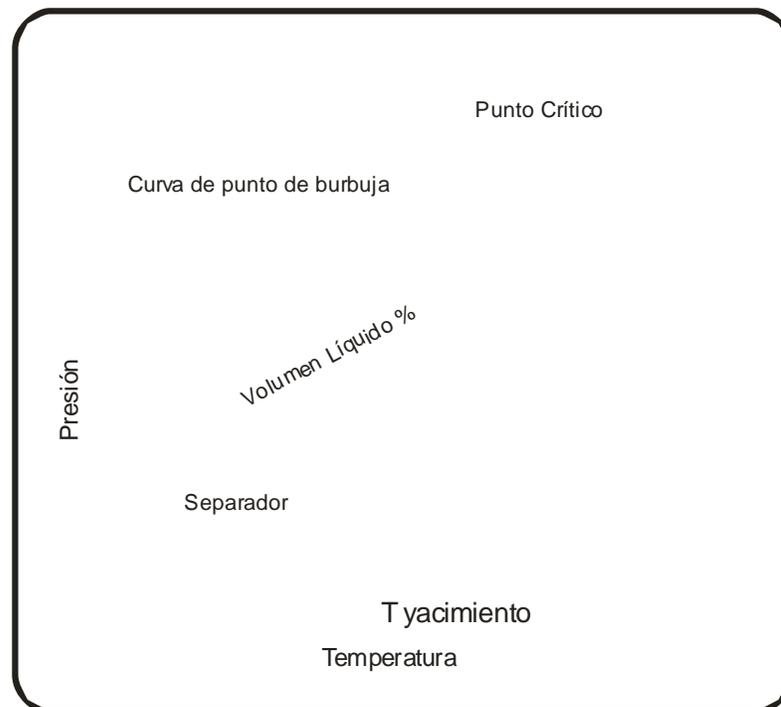


*Figura 1.6.* Diagrama de fase  $P$ - $T$  para un gas-condensado.

En un gas-condensado la concentración de compuestos pesados ( $C_{7+}$ ) generalmente es menor al 12.5%. Aquí se realizan los experimentos  $PVT$  como la Expansión de Liberación Diferencial ( $DLE$ ) y la Expansión a Composición Constante ( $CCE$ ) que se describirán más adelante <sup>[2]</sup>.

\* El punto donde la envolvente de fase en un diagrama  $P$ - $T$  alcanza su máxima temperatura.

**Aceite volátil.** Los aceites volátiles tienen muchas características en común con los gases-condensados pero como poseen compuestos más pesados se comportan más como un líquido a las condiciones de yacimiento. La envolvente de fase para un aceite volátil es más amplia que la de un gas-condensado y con una temperatura crítica más alta debido a su alta concentración de componentes pesados tal y como se aprecia en la *Figura 1.8*.

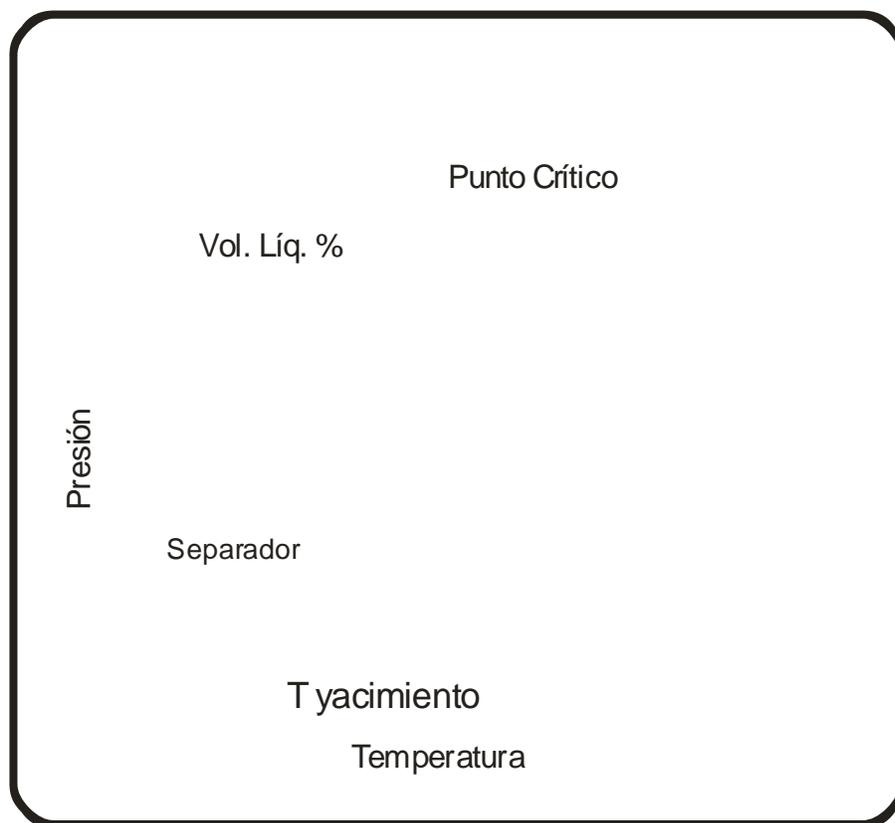


*Figura 1.8.* Diagrama de fase  $P$ - $T$  para un aceite volátil.

Las presiones de saturación de los aceites volátiles son altas y la temperatura de yacimiento está cerca de la temperatura crítica. Los gases producidos por debajo del punto de burbuja son abundantes y se comportan como gases retrógrados <sup>[2]</sup>.

**Aceite negro.** Los aceites negros o aceites ordinarios, son el tipo más común en los yacimientos petroleros. El aceite se compone generalmente de más del 20% mol de heptanos y compuestos más pesados. La envolvente de fase es la más amplia de todos los tipos de fluidos de un yacimiento con su temperatura

crítica por arriba de la temperatura del yacimiento. La *Figura 1.9* muestra el diagrama típico para un aceite negro.



*Figura 1.9.* Diagrama de fase  $P$ - $T$  para un aceite negro.

La presión de saturación de los aceites negros es relativamente baja. La contribución de los compuestos pesados presentes en las fases involucradas con respecto al total de líquido recuperado es alta <sup>[2]</sup>.

### 1.3. CLASIFICACIÓN DE ACEITES SEGÚN SUS GRADOS *API*.

La densidad ( $\rho$ ) se define como la masa de un fluido por unidad de volumen. En general, la densidad varía con la presión y la temperatura. Las unidades de la densidad son  $kg/m^3$  en el Sistema Internacional o  $lb/ft^3$  en el

Sistema Inglés. La densidad relativa ( $\gamma$ ) se define como la relación de la masa de un volumen de líquido a la masa de un volumen igual de agua a la misma temperatura.

$$\gamma_0 = \frac{\rho_0}{\rho_w}, (60^\circ F/60^\circ F) \quad (1.1)$$

donde:

$\gamma_0$ = densidad relativa del aceite

$\rho_0$ = densidad del aceite,  $kg/m^3$

$\rho_w$ = densidad del agua,  $kg/cm^3$

La ecuación (1.1) es adimensional y tanto la densidad del aceite como la densidad del agua están referidas a 60°F y 1 atm.

La densidad relativa de un aceite en la industria del petróleo se mide a menudo mediante algún tipo de hidrómetro que tiene una escala especial. El American Petroleum Institute ha adoptado un hidrómetro para los aceites más ligeros que el agua para la cual la escala, referida como la escala de grados *API*, es:

$$^\circ API = \frac{141.5}{\gamma_0} - 131.5 \quad (1.2)$$

La temperatura de referencia estándar para el comercio internacional del petróleo y sus productos es de 15°C (60°F), pero se puede usar otra referencia para propósitos especiales <sup>[9]</sup>.

En la industria petrolera existe otra clasificación de hidrocarburos según sus grados *API*. El intervalo de densidades usualmente va de 47 °*API* para los aceites

ligeros hasta 10 °API para los aceites pesados <sup>[10]</sup>. A continuación se presenta la *Tabla 1.1* que muestra esta clasificación <sup>[10]</sup>:

Tipo de aceite	Grados API
Extrapesado	°API < 10.0
Pesado	10.1 < °API < 22.3
Mediano	22.4 < °API < 31.1
Ligero	31.2 < °API < 38.9
Superligero	39.0 < °API

*Tabla 1.1.* Clasificación de aceites según sus grados API <sup>[10]</sup>.

En México, para propósitos comerciales se realizan mezclas de aceites de diferentes densidades, mismas que se hacen para asegurar su valor económico. La *Tabla (2.2)* nos muestra su clasificación <sup>[10]</sup>:

Tipo de aceite	Grados API	Clasificación
Maya	22	Pesado
Istmo	32	Ligero
Olmeca	39	Superligero

*Tabla 2.2.* Clasificación de la mezcla de hidrocarburos en México <sup>[10]</sup>.

## Capítulo 2

### EQUILIBRIO DE FASES Y ECUACIONES DE ESTADO

En un sistema homogéneo la fugacidad del componente  $i$  se define por la siguiente ecuación:

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{P_o} \quad (2.1)$$

donde  $\hat{f}_i$  es la fugacidad de  $i$  en la mezcla;  $\hat{\mu}_i$  y  $\hat{f}_i$  corresponden a las propiedades del componente  $i$  en la mezcla y están evaluadas a las mismas  $T$ ,  $P$  y composición y  $\mu_i^\circ$  es el potencial químico de  $i$  puro como gas ideal a  $T$  y  $P_o$ .<sup>[3]</sup>

Hay que recalcar que en la ecuación anterior todos los parámetros están referidos a la misma temperatura,  $T$ .

#### 2.1. EQUILIBRIO DE FASES.

La condición de equilibrio en términos de la fugacidad es la siguiente<sup>[3]</sup>:

para la fase líquida:

$$\hat{\mu}_i^L = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i^L}{P_o} \quad (2.2)$$

para la fase vapor:

$$\hat{\mu}_i^V = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i^V}{P_o} \quad (2.3)$$

restando la ecuación (2.3) a la ecuación (2.2):

$$\hat{\mu}_i^L - \hat{\mu}_i^V = RT \ln \frac{\hat{f}_i^L}{\hat{f}_i^V} \quad (2.4)$$

por lo tanto si  $\hat{\mu}_i^L = \hat{\mu}_i^V$  entonces:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (2.5)$$

En el equilibrio líquido-vapor se pueden utilizar las siguientes aproximaciones <sup>[3]</sup>:

gas ideal para el vapor:

$$\hat{f}_i^V = Py_i \quad (2.6)$$

solución ideal para el líquido:

$$\hat{f}_i^L = P_i^0 x_i \quad (2.7)$$

Si se retoma la ecuación (2.5) se tiene:

$$Py_i = P_i^0 x_i \quad (2.8)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Raoult y se aplica para sistemas a bajas presiones con componentes químicamente similares. <sup>[3]</sup>

Para el cálculo de fugacidades en mezclas reales se utiliza la ecuación:

$$\hat{f}_i = P y_i \hat{\varphi}_i \quad (2.9)$$

donde  $\hat{\varphi}_i$  es el coeficiente de fugacidad de  $i$  en la mezcla y se utiliza como un factor para corregir el comportamiento de mezclas ideales a mezclas reales; por lo tanto, para un gas ideal  $\hat{\varphi}_i = 1$  [3].

## 2.2. ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS.

El término *ecuaciones de estado (EE)* se refiere a las ecuaciones de estado volumétricas, es decir, a la relación que existe entre la presión, la temperatura absoluta y el volumen molar en un sistema. Con una *EE* y haciendo uso adecuado de las relaciones termodinámicas fundamentales es posible obtener la caracterización  $P\rho T$  de fluidos puros y el comportamiento de fase, así como conocer la desviación con respecto al comportamiento ideal. Además, una *EE* es utilizada para correlacionar y/o predecir las propiedades termodinámicas y el comportamiento de fase de fluidos puros y sus mezclas en un amplio intervalo de temperatura y presión, que son de gran importancia en el diseño, simulación, síntesis y optimización de procesos. Existen diferentes tipos de ecuaciones de estado, pero son pocas las utilizadas en el cálculo de las propiedades termodinámicas de fluidos en los procesos industriales [4].

Desde la época de van der Waals [32] muchas *EE* se han propuesto para la caracterización  $P\rho T$  de líquidos puros. A partir de entonces, estas ecuaciones han incrementado su complejidad, esto es que van desde expresiones simples conteniendo dos o tres parámetros hasta expresiones más complicadas conteniendo hasta más de 50 parámetros. Estas últimas, llamadas ecuaciones multi-paramétricas han sido utilizadas para la representación del comportamiento

volumétrico; sin embargo, estas ecuaciones no han sido usadas ampliamente para el estudio del equilibrio de fases ni para la simulación de procesos. Lo anterior se debe a que es difícil obtener formas generalizadas apropiadas de estas expresiones para el cálculo de mezclas multicomponentes <sup>[5]</sup>. De hecho, las ecuaciones que han resultado exitosas para los fines prácticos de las ingenierías son las llamadas ecuaciones de estado cúbicas, por tener esta dependencia con el volumen.

A pesar de que una *EE* cúbica no puede representar apropiada y simultáneamente todas las propiedades termodinámicas con la exactitud deseada, su simplicidad y el uso satisfactorio en la práctica de cálculos de equilibrio de fase han obligado a que se continúe en el mejoramiento de la forma funcional que debe tener dicha ecuación. Actualmente, las ecuaciones de estado son un campo de investigación importante en el área de la termodinámica aplicada. A continuación se describen las ventajas y limitaciones de algunas de las ecuaciones de estado cúbicas más representativas <sup>[6]</sup>.

### 2.2.1. Ecuación de van der Waals <sup>[32]</sup>.

En 1873 van der Waals <sup>[32]</sup> desarrolló la primera *EE* que describió de una manera razonable la fase líquida y la fase vapor de un fluido:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.10)$$

donde  $P$  es la presión,  $v$  el volumen molar,  $T$  la temperatura termodinámica y  $R$  la constante molar del gas. El parámetro  $b$  es el volumen excluido (co-volumen), esto es, la parte del volumen molar que no está disponible para una molécula debido a la presencia de las demás moléculas y por lo que el primer término del segundo miembro de la *ecuación (2.10)* se le denomina término de repulsión. Esta contribución incrementa la presión por encima de la que se presentaría para

un gas ideal a la misma temperatura y densidad. El segundo término del lado derecho, el cual van der Waals <sup>[32]</sup> consideró independiente de la temperatura, representa las fuerzas de atracción entre las moléculas y por lo tanto, la que disminuye el valor de la presión.

Para describir el comportamiento de los fluidos, van der Waals <sup>[32]</sup> supuso que las moléculas se atraen unas a otras cuando se encuentran a distancias moderadas y que se repelen cuando se encuentran a distancias cortas. Se asumió que las fuerzas de atracción eran pequeñas y disminuyen gradualmente con la distancia, mientras que las fuerzas de repulsión son grandes pero disminuyen rápidamente con la distancia. La esencia del modelo de van der Waals <sup>[32]</sup> es que las fuerzas de atracción y repulsión representan dos correcciones distintas a las leyes de los gases ideales.

Las actuales ecuaciones del tipo van der Waals <sup>[32]</sup> tienen en común con su predecesora que conservan los términos de atracción y repulsión, esto es:

$$Z = Z_{repulsión} + Z_{atracción} \quad (2.11)$$

Dentro de este grupo de ecuaciones, las cúbicas han demostrado ser particularmente útiles debido a su simplicidad matemática, cortos tiempos de cómputo y confiabilidad (en un intervalo de temperatura y presión determinado). La *EE* cúbica es la forma polinomial más simple de alcanzar el límite del gas ideal a volumen infinito, y de representar las fases líquida y gas. La forma general de representar a las *EE* cúbicas es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\theta(v-\eta)}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)} \quad (2.12)$$

donde los parámetros  $b, \theta, \delta, \varepsilon, \eta$  son generalmente funciones de la temperatura y difieren para cada *EE* en particular. Estos parámetros pueden obtenerse de dos

formas: (i) ajustar los parámetros con base a datos experimentales (presiones de saturación o densidades de la fase líquida); (ii) obtener los parámetros a partir de una *EE* y ajustarlos de manera que cumplan las condiciones críticas, esto es:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0; \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (2.13)$$

Para la ecuación de van der Waals <sup>[32]</sup> se tiene que:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}; b = \frac{RT_c^2}{P_c} \quad (2.14)$$

La dependencia en la temperatura se introduce mediante el siguiente factor:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (2.15)$$

donde  $\alpha(T)$  es igual a la unidad en el punto crítico y se puede ajustar para mejorar las predicciones en todo el intervalo de temperatura.

Por lo general, el factor de compresibilidad crítico calculado a partir de una *EE* es diferente al obtenido experimentalmente, razón por la cual es considerado como un parámetro de ajuste. En el caso de la ecuación de van der Waals <sup>[32]</sup>, el factor de compresibilidad crítico es:

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} \quad (2.16)$$

donde  $Z_c$  tiene un valor de 0.375 para todos los fluidos, mientras que los valores para diferentes hidrocarburos varía en el intervalo de 0.24 a 0.29. Este intervalo se amplía cuando se consideran otros tipos de compuestos.

A pesar de la importancia histórica, la ecuación de van der Waals <sup>[32]</sup> no es cuantitativamente exacta, razón por la que se han propuesto numerosas modificaciones a la versión original; dos de las *EE* más notables son las de Redlich-Kwong <sup>[33]</sup> y la de Soave <sup>[28]</sup> ya que demostraron que cuando el parámetro *a* es una función de la temperatura, la ecuación de van der Waals <sup>[32]</sup> puede describir cuantitativamente el comportamiento de fluidos.

### 2.2.2. Ecuación de Redlich-Kwong <sup>[33]</sup>

En 1949 Redlich y Kwong <sup>[33]</sup> propusieron la primera ecuación de estado cúbica que fue aceptada como una herramienta útil en los cálculos (fugacidades) en el área de ingeniería. Esta ecuación introduce la dependencia en la temperatura y una ligera diferencia en la dependencia en el volumen del término de atracción. Además Redlich y Kwong <sup>[33]</sup> demostraron que con algunas modificaciones, los conceptos de van der Waals <sup>[32]</sup> podían ser usados para representar realmente el comportamiento de las propiedades de fase de un fluido. En el desarrollo de esta *EE* se enfatizó en mantener la simplicidad algebraica así como satisfacer las condiciones en los límites de alta y baja densidad.

La ecuación propuesta por Redlich y Kwong <sup>[33]</sup> tiene la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)} \quad (2.17)$$

En el límite de baja densidad se supuso que la ecuación no solamente se aproximará al comportamiento ideal sino que se acercará a un valor razonable para el segundo coeficiente virial:

$$B = b - \frac{k}{T^{1/2}} \quad (2.18)$$

donde  $k$  es una constante. Esta fue la condición límite que introdujo el exponente  $3/2$  para la temperatura en la expresión del coeficiente de compresibilidad.

En el intervalo de alta densidad, se observó que a medida que la  $P$  tiende hacia el infinito, el volumen reducido toma un valor aproximado de  $0.26$ . Lo anterior fue la base para establecer una relación simple para obtener el valor del co-volumen:

$$b = 0.26V_c \quad (2.19)$$

En las condiciones de la región crítica, se sustituyó el término  $\frac{a}{v}$  de la ecuación (2.17) por  $\frac{a}{v+b}$ . De este modo, el modelo físico propuesto y su formulación simple de una expresión que cumpliera las condiciones límite, condujeron a la primera *EE* del tipo van der Waals<sup>[32]</sup> que fuera cuantitativamente satisfactoria. Además, la ecuación (2.17) conserva las tres características fundamentales de una ecuación del tipo van der Waals<sup>[32]</sup>: (1) cumple las condiciones límite  $P \rightarrow \infty \Rightarrow v \rightarrow \infty$ ; (2) los parámetros  $a$  y  $b$  tienen significado físico y (3) la ecuación es cúbica en el volumen.

Los resultados satisfactorios obtenidos por esta ecuación ha dado lugar a continuar mejorando las características de las *EE* del tipo van der Waals<sup>[32]</sup>. Para incrementar la capacidad de la ecuación de Redlich-Kwong<sup>[33]</sup> se ha propuesto modificar la dependencia en la temperatura y cambiar la forma funcional de  $P(v)$ .

### 2.2.3. Ecuación de Soave<sup>[28]</sup>

La ecuación de Soave<sup>[28]</sup> es una modificación de la de Redlich-Kwong<sup>[33]</sup> y presenta mejores resultados de las presiones de vapor en sustancias puras

suponiendo que el parámetro  $a$  es función de la temperatura. Esta modificación fue resultado de la necesidad de establecer una mejor  $EE$  para predecir el comportamiento de fase en mezclas. La ecuación de Redlich-Kwong <sup>[33]</sup> proporciona información satisfactoria para compuestos puros. Sin embargo, al aplicarse a mezclas, generalmente los resultados obtenidos no son los esperados. Esto no sólo es atribuido a las reglas de mezclado aplicadas, sino a la imprecisión de los parámetros de la ecuación para expresar la influencia de la temperatura.

La base de la ecuación de Soave <sup>[28]</sup> es que satisface la condición de representar adecuadamente las presiones de vapor de sustancias puras. La ecuación modificada de Soave <sup>[28]</sup> es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (2.20)$$

Los parámetros  $a$  y  $b$  de la ecuación (2.20) pueden calcularse a partir de las condiciones en el punto crítico. En esta forma se obtiene:

$$a(T_c) = a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}; b_c = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (2.21)$$

Para definir la dependencia del parámetro  $a$  con respecto a la temperatura, Soave <sup>[28]</sup> consideró que el parámetro  $a(T)$ , era igual al calculado a las condiciones críticas multiplicado por una función  $\alpha(T)$ . Por lo tanto, los parámetros de la ecuación a cualquier temperatura son:

$$a(T) = a_c \alpha(T, \omega); b = b_c \quad (2.22)$$

Con base en el criterio de equilibrio de fases, Soave <sup>[28]</sup> encontró un conjunto de valores de  $\alpha(T_r)$  para cada una de las sustancia polares analizadas.

Al graficar  $[\alpha(T_r)]^{1/2}$  contra  $(T_r)^{1/2}$  obtuvo un conjunto de puntos que se ajustaron a líneas rectas que debían pasar por el mismo punto  $[T_r = \alpha(T_r) = 1]$ , obteniendo la siguiente relación:

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (2.23)$$

A partir de la definición del factor acéntrico ( $\omega$ ), se obtuvo la siguiente función cuadrática:

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (2.24)$$

La ecuación de Soave <sup>[28]</sup> fue aplicada a una serie de compuestos no polares obteniendo mejores resultados que los logrados con la ecuación de Redlich-Kwong <sup>[33]</sup>.

#### 2.2.4. Ecuación de Peng-Robinson <sup>[11]</sup>

Peng y Robinson <sup>[11]</sup> observaron que el factor de compresibilidad crítica de la ecuación de Redlich-Kwong <sup>[33]</sup> ( $Z_c = 0.333$ ) tenía un valor sobreestimado y afectaba en el cálculo del volumen del líquido. Por lo que propusieron una expresión reduciendo el valor de  $Z_c$  a 0.307, esto es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2.25)$$

Los parámetros  $a$  y  $b$  de la ecuación (2.25) se obtienen a partir de:

$$a(T_c) = 0.42724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}; b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.26)$$

Peng y Robinson <sup>[11]</sup> también modificaron la dependencia en la temperatura de  $\alpha$  para predecir apropiadamente las presiones de vapor de hidrocarburos en el intervalo de  $nC_6 - nC_{10}$ , de la siguiente manera:

$$\alpha = \left[1 + k(1 - T_r^{1/2})\right]^2 \quad (2.27)$$

donde  $k$  es una constante característica definida para cada sustancia obtenida por la ecuación:

$$k = 0.037464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2.28)$$

Es importante mencionar la similitud de la *ecuación (2.27)* con la obtenida por Soave <sup>[28]</sup> (*ecuación 2.23*). La ecuación fue obtenida a partir de datos de presiones de vapor desde el punto normal de ebullición hasta el punto crítico, mientras que la *ecuación (2.27)* utilizó únicamente el punto crítico y valor de la presión de vapor calculado a  $T_r = 0.7$  basándose en la definición del factor acéntrico,  $\omega$ .

Las ecuaciones de Soave <sup>[28]</sup> y de Peng-Robinson <sup>[11]</sup> son comúnmente utilizadas en la industria, particularmente en la simulación de procesos de refinación. Las principales ventajas de estas ecuaciones son (i) requieren de poca información disponible (constantes críticas y  $\omega$ ), y (ii) requieren poco tiempo de cómputo. Sin embargo, estas ecuaciones no representan apropiadamente las densidades de la fase líquida y los parámetros generalizados no siempre son precisos al aplicarse a compuestos que no sean hidrocarburos; además de no representar adecuadamente a compuestos con cadenas largas ni la región crítica.

Por su uso generalizado en la industria petrolera para correlacionar los equilibrios líquido-vapor de sistemas que contienen componentes no polares y

componentes polares en pequeña proporción, en este trabajo se utiliza la ecuación de Peng-Robinson <sup>[11]</sup> para el cálculo de propiedades.

### 2.3. LA FUNCIÓN ALFA

En una ecuación de estado se encuentra un término de atracción:

$$\frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2.29)$$

y un término de repulsión:

$$\frac{RT}{v-b} \quad (2.30)$$

El término de atracción  $a(T)$  es una función de la temperatura. Esta dependencia se describe por medio de una función, que se define de la siguiente manera:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (2.31)$$

En este trabajo se estudiará el efecto, en los sistemas gas-aceite, de las ecuaciones para  $\alpha(T)$  propuestas por tres diferentes autores: Peng y Robinson <sup>[11]</sup>, Twu et al. <sup>[12 y 13]</sup> y Gasem et al. <sup>[14]</sup>.

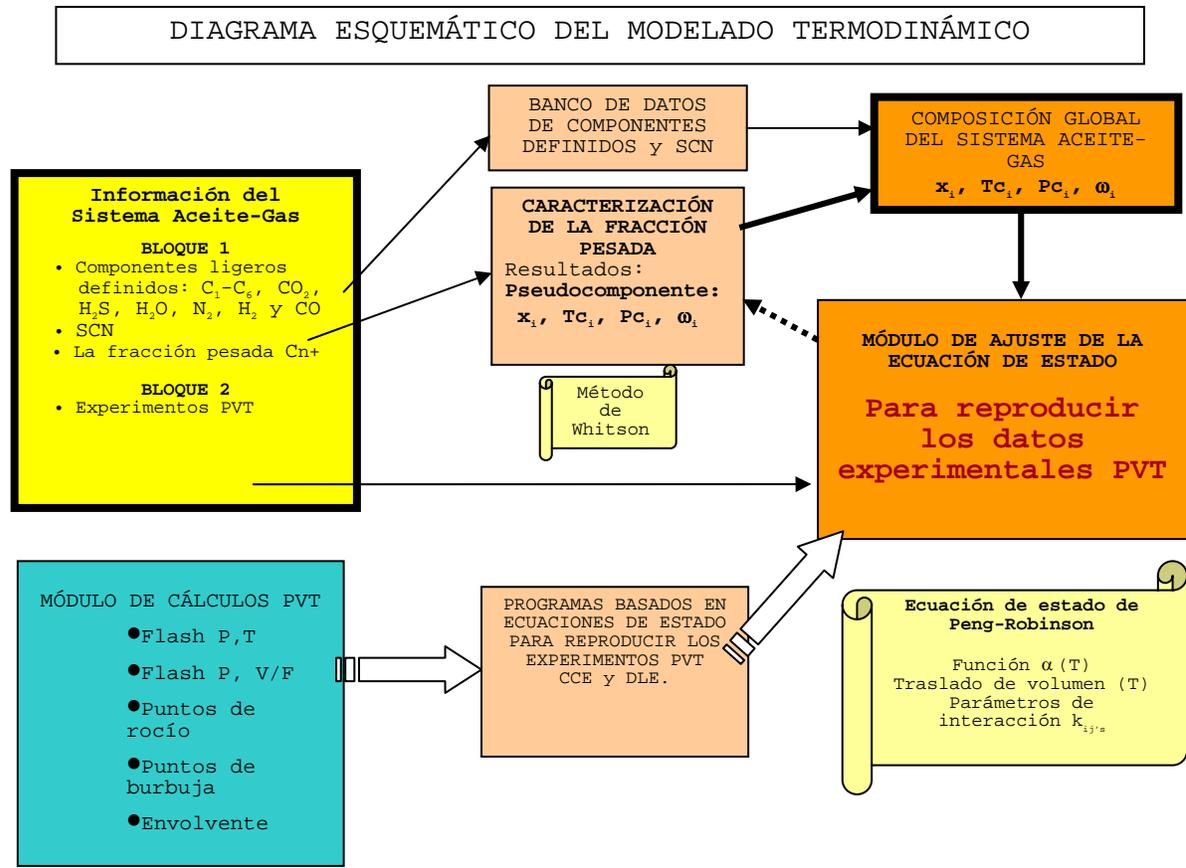


Figura 2.1. Diagrama esquemático del modelo termodinámico utilizado.

El objetivo de calcular el valor de alfa a través de diferentes modelos, es poder hacer un análisis de los valores de alfa obtenidos y así poder determinar cuál de los modelos representa mejor la caracterización de los crudos utilizados.

En la *Figura 2.1* se muestra paso a paso el modelo termodinámico que se utiliza para representar la caracterización de la fracción pesada y los experimentos *PVT*. La inclusión de la función alfa se realiza durante los cálculos con la *EE*, que para este caso es la de Peng y Robinson <sup>[11]</sup>.

### 2.3.1. La función alfa de Peng-Robinson <sup>[11]</sup>

La dependencia a la temperatura, según la forma propuesta por Soave <sup>[28]</sup> está dada por la función alfa ( $\alpha$ ):

$$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (2.32)$$

donde  $m$ , es una función del factor acéntrico,  $\omega$  y para componentes ligeros ( $\omega < 0.49$ ) Peng-Robinson <sup>[11]</sup> propusieron en 1976 la siguiente ecuación:

$$m = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2.33)$$

En 1979 Robinson et al. <sup>[30]</sup> y Robinson y Peng <sup>[31]</sup> propusieron una expresión modificada para  $m$  la cual se recomienda para componentes pesados ( $\omega > 0.49$ ):

$$m = 0.3796 + 1.485\omega - 0.1644\omega^2 + 0.01667\omega^3 \quad (2.34)$$

Una expresión para el cálculo de  $m$ , que correlaciona de una forma muy acertada tanto componentes ligeros como componentes pesados es la propuesta por Stryjek y Vera <sup>[29]</sup>:

$$m = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (2.35)$$

La ecuación (2.35) es la que se utiliza en el trabajo que se presenta.

### 2.3.2. La función alfa de Twu et al. <sup>[12 y 13]</sup>

La ecuación para la función de alfa que proponen Twu et al. <sup>[12 y 13]</sup> tiene la misma forma que la ecuación (2.25) de Peng-Robinson <sup>[11]</sup> pero con una función de alfa calculada diferente. Los parámetros  $a$  y  $b$  están dados por:

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2 \alpha}{P_c} \quad b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.36)$$

Twu et al. <sup>[12 y 13]</sup> mencionan que el uso de la función convencional de alfa propuesto por Soave <sup>[28]</sup> en la ecuación (2.32) con el término  $m$  calculado por medio de una ecuación de tercer orden del factor acéntrico (ecuación 2.34), hace a la función alfa una ecuación de sexto orden. Por lo tanto, la extrapolación de la función a componentes pesados con altos valores del factor acéntrico puede resultar en altas desviaciones particularmente a temperaturas bajas.

Basados en la anterior observación, Twu et al. <sup>[12 y 13]</sup> sugieren la siguiente función linear para alfa:

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (2.37)$$

donde  $\alpha^{(0)}$  y  $\alpha^{(1)}$  están relacionados solamente con la temperatura reducida.

Esta aproximación reduce el riesgo en la extrapolación de la función alfa para componentes con valores de factor acéntrico altos.

Twu et al. <sup>[12 y 13]</sup> correlacionan  $\alpha$  de componentes subcríticos para Peng-Robinson <sup>[11]</sup> como:

$$\alpha^{(0)} = T_r^{-0.171813} \exp\left[0.125283(1 - T_r^{1.77634})\right] \quad (2.38)$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{-0.607352} \exp\left[0.511614(1 - T_r^{2.20517})\right] \quad (2.39)$$

### 2.3.3. La función alfa de Gasem et al. <sup>[14]</sup>

Gasem et al. <sup>[14]</sup> utilizan también la forma de la ecuación (2.25) de Peng-Robinson <sup>[11]</sup> pero proponen la siguiente ecuación para alfa:

$$\alpha = \exp\left[\left(2 + 0.836T_r\right)\left(1 - T_r^{0.134 + 0.508\omega - 0.0467\omega^2}\right)\right] \quad (2.40)$$

La cual es una variación de la función de alfa tipo logarítmica sugerida por Heyen <sup>[15]</sup> y desarrollada más detalladamente por Twu et al. <sup>[16 y 17]</sup>

Se escogieron los tres modelos de alfa anteriormente presentados: Peng y Robinson <sup>[11]</sup>, Twu et al. <sup>[12 y 13]</sup> y Gasem et al. <sup>[14]</sup> ya que son los tres modelos con mejor consistencia y validez tanto en la región subcrítica como en la supercrítica de los aceites crudos analizados. A diferencia de otros modelos, estas no presentan discontinuidad en sus propiedades térmicas y su comportamiento fenomenológico es aceptable <sup>[18]</sup>.

## 2.4. REGLAS DE MEZCLADO

Las ecuaciones de estado cúbicas son aplicables tanto para fluidos como para mezclas. Los dos parámetros  $a$  y  $b$  se calculan como se indica en las ecuaciones (2.41), (2.42) y (2.43) para van der Waals <sup>[32]</sup>, Redlich-Kwong <sup>[33]</sup> y Peng-Robinson <sup>[18]</sup> respectivamente, para una sustancia pura <sup>[19]</sup>:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \qquad b = \frac{RT_c}{8P_c} \qquad (2.41)$$

$$a = 0.42748 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \alpha \qquad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \qquad (2.42)$$

$$a = 0.477235 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \alpha \qquad b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \qquad (2.43)$$

Los resultados son prácticos ya que no es necesario hacer ajuste alguno con los datos  $PVT$  y por lo general se conocen las condiciones críticas de las sustancias. Para mezclas, sin embargo, éste no es el caso, pues el asunto crítico es función de la composición, al igual que las demás propiedades de la mezcla.

La estrategia más comúnmente utilizada ha sido entonces promediar de alguna manera los parámetros  $a$  y  $b$  de cada componente puro para obtener los de la mezcla, con la esperanza de que el resultado sea representativo del comportamiento real del fluido. La receta par realizar este promedio recibe el nombre de regla de mezclado. <sup>[19]</sup>

Una regla de mezclado dice cómo obtener un parámetro de mezcla  $Q$  en función de la composición y de los parámetros de componentes puros de acuerdo con <sup>[19]</sup>:

$$Q = \sum_{i=j}^N \sum_{j=i}^N y_i y_j Q_{ij} = \sum_i \sum_j y_i y_j Q_{ij} \quad (2.44)$$

Los índices iguales se refieren al parámetro del componente puro;  $Q_{ij}$  se halla mediante una regla de combinación. Por ejemplo, si se puede utilizar la regla aritmética <sup>[19]</sup>:

$$Q_{ij} = \frac{Q_{ii} + Q_{jj}}{2} \quad (2.45)$$

o la media geométrica <sup>[19]</sup>:

$$Q_{ij} = \sqrt{Q_{ii} Q_{jj}} \quad (2.46)$$

En ambos casos el cálculo de  $Q$  para la mezcla no requiere de ningún parámetro adicional, basta conocer los valores  $Q_i$  y  $Q_j$  de los componentes puros. Los parámetros de energía se suelen combinar de acuerdo con la *ecuación (2.46)*, mientras que los parámetros de tamaño se suelen combinar usando la *ecuación (2.45)*. Aplicando esto a las ecuaciones de estado cúbicas y substituyendo las *ecuaciones (2.45) y (2.46)* en la *ecuación (2.44)* se llega a <sup>[19]</sup>:

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (2.47)$$

$$a = \left( \sum_i y_i \sqrt{a_i} \right)^2 \quad (2.48)$$

Las ecuaciones (2.47) y (2.48) fueron las originalmente propuestas por van der Waals para su ecuación. Para parejas de hidrocarburos semejantes se pueden utilizar ecuaciones con poco error pero para otras mezclas esto no es suficiente. Se obtienen errores demasiado grandes si los compuestos son polares, o si presentan grandes diferencias químicas, esto es, la no idealidad. Se ha visto la necesidad de añadir nuevos parámetros pero ya no de componentes puros, sino de parejas de componentes. Esto es, si mezcla A y B, se requerirá de un parámetro característico de estos dos componentes, aunque independientemente de las proporciones en que los mezcle, la pareja A y C tendrá su propio parámetro, al igual que B y C. Estos parámetros reciben el nombre de parámetros de interacción binaria, pues son el resultado de una interacción entre los compuestos que no está considerada en las propiedades de cada uno por separado. Los parámetros de interacción son adiciones empíricas y se obtienen de regresiones a partir de tabulaciones de datos experimentales de *ELV* binario de la mezcla en consideración. Su interacción en el parámetro *a* da como resultado [19].

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.49)$$

y sustituyendo en la ecuación (2.44) aplicada a la constante *a* se obtiene [20]:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.50)$$

donde  $k_{ij}$  es el parámetro binario. Se debe cumplir que  $k_{ii}=k_{jj}=0$ , pues no se aplican a componentes puros; además,  $k_{ij}=k_{ji}$ . A esta regla de mezclado a veces se le da el nombre de regla “clásica”. Para una mezcla de  $n$  componentes, se requerirán  $n(n-1)/2$  parámetros binarios. Con esta modificación ya se obtienen resultados aceptables en mezclas de hidrocarburos y en general en reglas de compuestos no polares. Aparentemente el parámetro de energía es el de mayor peso en la bondad de ajuste de los datos *ELV*, por lo cual la gran mayoría de los esfuerzos se ha centrado en la obtención de una regla de mezclado apropiada para  $a$  más que para  $b$  <sup>[19]</sup>.

---

### Capítulo 3

#### CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PESADA

Las pruebas *PVT* están diseñadas para estudiar y cuantificar el comportamiento de fases y las propiedades de un fluido de yacimiento en una simulación experimental de las condiciones de explotación. La mayoría de las pruebas son experimentos de agotamiento, donde la presión de un fluido de una sola fase es reducida en pasos sucesivos ya sea por el incremento de volumen del fluido o extrayendo parte de dicho fluido. La disminución de la presión provoca la formación de una segunda fase con excepción de las mezclas de gas seco y gas húmedo <sup>[2]</sup>. Los experimentos *PVT* se efectúan en ausencia de agua.

El módulo computacional realizado para llevar a cabo el presente trabajo, predice los resultados de dos experimentos *PVT*: Expansión a Composición Constante, *CCE* y Expansión de Liberación de Diferencial, *DLE* que por sus siglas en inglés significan *Constant Composition Expansion* y *Differential Liberation Expansion* respectivamente. Para mayor información sobre estos dos experimentos consultar el *Apéndice C*.

La predicción de propiedades y del comportamiento del equilibrio de fases en la ingeniería de yacimientos petroleros requiere del uso de una ecuación de estado (*EE*). Como consecuencia, las propiedades críticas, factor acéntrico, peso molecular y los parámetros de interacción binarios ( $k_{ij}$ 's) de todos los componentes de la mezcla son necesarios para efectuar los cálculos numéricos con la ecuación de estado. Sin embargo, con las técnicas existentes de separación química, usualmente no se pueden identificar los cientos e incluso miles de compuestos encontrados en yacimientos de petróleo y, aunque fuese posible, las propiedades críticas y otros parámetros de la ecuación de estado de los componentes más pesados no se conocen con exactitud <sup>[18]</sup>.

Para resolver este problema en forma práctica se hace una caracterización aproximada de los componentes pesados mediante el uso conjunto de procedimientos y de información experimental del fluido en cuestión. Cabe destacar que no existe una caracterización única para el fluido de un yacimiento determinado. Por ejemplo, diferentes propiedades son requeridas para diferentes ecuaciones de estado, por lo tanto se tiene que determinar la calidad de una caracterización específica al comparar las predicciones del comportamiento de fases del fluido en cuestión con datos medidos de presión/volumen/temperatura (*PVT*).<sup>[18]</sup>

La caracterización de la fracción pesada puede ser dividida en tres tareas consecutivas<sup>[2]</sup>:

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

Entonces, la cuestión más importante es cómo caracterizar la fracción pesada, *la cual de aquí en adelante será denotada por el símbolo  $C_{n+}$* , cuando solamente son conocidas la fracción mol ( $z_{C_{n+}}$ ), el peso molecular promedio ( $M_{C_{n+}}$ ) y la densidad relativa ( $\gamma_{C_{n+}}$ ) de la misma. Más adelante se presenta un método para llevar a cabo esta tarea. El símbolo que será utilizado en el resto de este trabajo para referirse a la fracción pesada es ( $C_{n+}$ ) e indica que esta fracción agrupa a todos los compuestos que destilan a una temperatura mayor o igual que la de los hidrocarburos con  $n$  átomos de carbono en una destilación *TBP* (ver Apéndice A). Este símbolo dependerá del nivel de análisis composicional del fluido de yacimiento, es decir, si el análisis composicional se llevó a cabo hasta los compuestos que destilan en el intervalo del decano al undecano, la fracción

---

pesada será referida con el símbolo  $C_{11+}$  y corresponderá a aquella fracción pesada en la que sus constituyentes destilan a una temperatura mayor o igual a la temperatura de ebullición del undecano.

### 3. 1. ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE LA FRACCIÓN $C_{n+}$

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

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

Un modelo composicional del comportamiento de fases en principio, es capaz de predecir todos los datos *PVT* utilizando solamente la composición del fluido de yacimiento original. Los modelos, de cualquier forma, requieren ser evaluados y ajustados contra los datos *PVT* obtenidos en el laboratorio antes de ser utilizados para hacer estudios en los yacimientos petroleros. El manejo de métodos computacionales para obtener información confiable rápidamente se está volviendo muy usado en la industria petrolera <sup>[2]</sup>.

### 3. 2. DISTRIBUCIÓN MOLAR

La distribución molar es la relación que guardan la fracción mol y el peso molecular; aunque no existe una relación única entre las dos variables. Por ejemplo, los datos de los cortes de una muestra de la fracción  $C_{n+}$  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 la Distribución Gamma de tres parámetros es un modelo general que ha sido aplicado para describir a dicha distribución.

La función de densidad de probabilidad gamma es:

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp\{-(M - \eta) / \beta\}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad (3.7)$$

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

$$\beta = \frac{M_{C_{n+}} - \eta}{\alpha} \quad (3.8)$$

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 3.1* se muestra la forma de la distribución  $p(M)$  para distintos valores del parámetro  $\alpha$ .

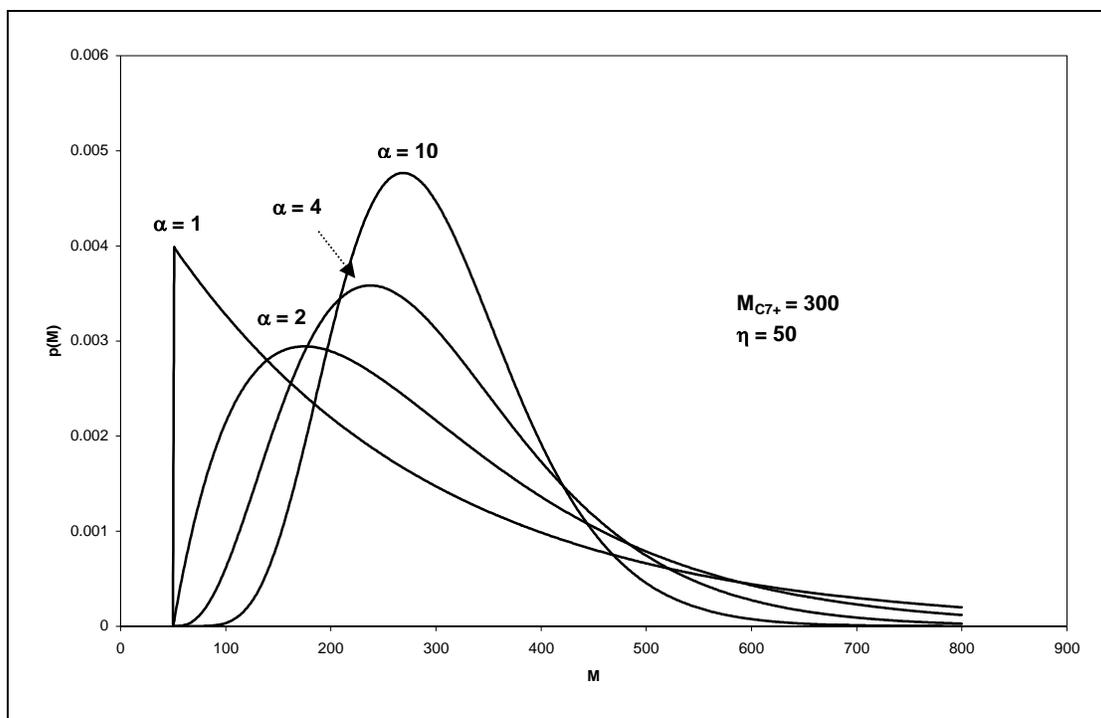


Figura 3.1. Distribuciones Gamma para diferentes valores del parámetro  $\alpha$ . [18]

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:

$$\int_{\eta}^{\infty} p(M) dM = 1 \tag{3.9}$$

La distribución continua  $p(M)$  es aplicada a la fracción  $C_{n+}$  al dividir el área bajo la curva en un número definido de secciones, conocidos como pseudo-componentes. Entonces, el área de una sección asociada a un pseudo-componente 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 pseudo-componente y  $z_{C_{n+}}$  es la fracción mol de la fracción pesada dentro de la mezcla total.

Para llevar a cabo el fraccionamiento del área total bajo la curva en  $i$  áreas asociadas y obtener la fracción mol de cada pseudo-componente se utilizan dos

enfoques distintos, el método de los intervalos y el método de la cuadratura. De la fracción pesada se tiene la siguiente información:

$z_{Cn+}$  = la fracción mol de la fracción pesada

$M_{Cn+}$  = Peso molecular promedio de la fracción pesada.

En primer lugar se especifican los valores de  $\eta$  y  $\alpha$ ; cuando no son conocidos para un fluido específico, el valor recomendado para  $\eta$  tiene que ser cercano al peso molecular mínimo del último corte ( $Cn_+$ ) y para  $\alpha$  el valor recomendado es 1. El valor de  $\beta$  se obtiene con la ecuación (3.8).

**El método de la cuadratura** <sup>[1]</sup>: Este método utiliza la *cuadratura Gaussiana* para evaluar la integral bajo la curva de la función  $p(M)$ . El siguiente procedimiento describe la aplicación de este método a la función de distribución gamma:

1) Especificar el número de pseudo-componentes o fracciones  $N$  requeridas y obtener los valores de cuadratura  $X_i$  y  $W_i$  a partir de tablas matemáticas\*. Los valores de  $X_i$  definen los pesos moleculares de los pseudo-componentes, ecuación (3.13) y el peso  $W_i$  determina la fracción mol, ecuación (3.12) de los pseudo-componentes. Los valores de  $X_i$  están acotados entre cero y uno.

2) Especificar  $\eta$  y  $\alpha$ . Cuando no son conocidos para un fluido específico, los valores recomendados, como ya se mencionó anteriormente son  $\eta =$  un valor cercano al peso molecular mínimo de la fracción  $Cn_+$  y  $\alpha = 1$ .

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

---

\* Abramowitz, M., Stegun, I.A.: Handbook of Mathematical Functions, Dover Publications Inc., New York City (1972), pp 923.

$$\beta^* = \frac{M_N - \eta}{X_N} \quad (3.10)$$

Este término se utiliza para calcular el peso molecular de cada pseudo-componente, ver *ecuación (3.13)*.

4) Calcular el parámetro  $\delta$ :

$$\delta = \exp\left(\frac{\alpha \beta^*}{M_{C7+} - \eta} - 1\right) \quad (3.11)$$

5) Calcular la fracción mol ( $z_i$ ) y el peso molecular promedio de cada pseudo-componente ( $M_i$ ) como:

$$z_i = z_{C7+} [W_i f(X_i)] \quad (3.12)$$

$$M_i = \eta + \beta^* X_i \quad (3.13)$$

donde:

$$f(X) = \frac{(X)^{\alpha-1} (1 + \ln \delta)^\alpha}{\Gamma(\alpha) \delta^X} \quad (3.14)$$

6) Calcular el peso molecular de la fracción pesada a través de la *ecuación (3.15)*; este valor debe coincidir con el que se utilizó para calcular  $\delta$ . En caso contrario se modifica el valor de  $\delta$  hasta que coincida el peso

molecular de la fracción pesada de las ecuaciones (3.15) y (3.11). Debido a que la cuadratura Gaussiana es un procedimiento aproximado, el valor calculado de  $M_{Cn+}$  no coincide con el que se tiene de dato de la fracción pesada y habrá un pequeño error que no afecta el procedimiento de caracterización.

$$M_{Cn+} z_{Cn+} = \sum_{j=1}^N M_j z_j \quad (3.15)$$

### 3. 3. ESTIMACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE INSPECCIÓN

La gravedad específica ( $\gamma$ ) y la temperatura normal de ebullición ( $T_{bi}$ ) de los pseudo-componentes obtenidos al seccionar la función  $p(M)$  tienen que ser estimadas en la ausencia de datos  $TBP$  experimentales. A continuación se enlistan los métodos más utilizados.

#### 3.3.1. Factores de Caracterización (Densidad Relativa, $\gamma$ )

Algunos métodos para estimar la densidad relativa y la temperatura normal de ebullición asumen que los factores de caracterización son constantes para la fracción  $Cn_+$ . Estos métodos son sólo aproximados pero muy utilizados. Entre estos métodos se encuentran el Factor de Caracterización de Watson ( $K_w$ )<sup>[8 y 9]</sup>, el Factor de Aromaticidad de Jacoby ( $Ja$ )<sup>[10]</sup>, el Factor de Aromaticidad de Yarborough ( $Ya$ )<sup>[21]</sup> y el Factor de Aromaticidad de Søreide ( $C_f$ )<sup>[22]</sup>. El método propuesto por Søreide<sup>[22]</sup> es el que se utiliza en este trabajo para la estimación de la densidad relativa.

Søreide<sup>[22]</sup> desarrolló una correlación para estimar de manera precisa la densidad relativa basada en el análisis de 843 curvas de destilación de 68

muestras de  $C_{7+}$ . Al método se le conoce como el Factor de Aromaticidad de Søreide <sup>[22]</sup> y su correlación es la siguiente:

$$\gamma_i = 0.2855 + C_f (M_i - 66)^{0.13} \quad (3.16)$$

### 3.3.2. Temperatura Normal de Ebullición ( $T_b$ )

La temperatura normal de ebullición ( $T_b$ ) puede ser estimada a partir del peso molecular y la densidad relativa con una de las diversas correlaciones que existen. En el presente trabajo, para realizar el cálculo de  $T_b$  se optó por la correlación propuesta por Søreide <sup>[22]</sup>. La  $T_b$  está en unidades Rankine ( $R$ ).

**Søreide** <sup>[22]</sup>

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

(3.17)

La ecuación (3.17) es una expresión que proporciona directamente la temperatura de ebullición si se conocen la densidad relativa ( $\gamma$ ) y el peso molecular promedio ( $M$ ) del corte y es la correlación recomendada por Whitson<sup>[1]</sup> para el cálculo de la temperatura normal de ebullición.

Existen otras correlaciones para el cálculo de  $\gamma$  y  $T_b$  e incluso se han hecho estudios para comparar los resultados obtenidos con cada una de ellas. Para los interesados en conocer más sobre este tema pueden consultar las referencias <sup>[1]</sup> y <sup>[27]</sup>.

### 3. 4. PROPIEDADES CRÍTICAS

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

Las propiedades para fracciones de petróleo son determinadas a partir de correlaciones generalizadas en términos de la temperatura de ebullición ( $T_b$ ), la densidad relativa ( $\gamma$ ) o el peso molecular promedio ( $M$ ). A continuación se presentan las correlaciones más comunes para el cálculo de las propiedades críticas y después se mostrará una correlación basada en una expansión por medio de perturbaciones para calcular todas las propiedades críticas de la fracción del petróleo a partir de una correlación desarrollada para las n-parafinas <sup>[18]</sup>.

#### 3.4.1. Temperatura Crítica ( $T_c$ )

La temperatura crítica es tal vez la propiedad crítica mejor correlacionada para las fracciones del petróleo <sup>[1]</sup> y la correlación que presentan Kesler y Lee <sup>[23]</sup> es la que se utilizará:

**Kesler y Lee** <sup>[23]</sup>

$$T_c = 341.7 + 811\gamma + (0.4244 + 0.1174\gamma)T_b + (0.4669 - 3.2623\gamma) \times 10^5 T_b^{-1} \quad (3.18)$$

#### 3.4.2. Presión Crítica ( $P_c$ )

Las correlaciones existentes para el cálculo de la Presión Crítica ( $P_c$ ) pueden utilizarse indistintamente para estimar esta propiedad crítica de las

fracciones de petróleo en un intervalo de temperatura normal de ebullición desde 600 R (606.5 K) hasta aproximadamente 1500 R (1106.5 K)<sup>[1]</sup>. Sin embargo, al igual que en el cálculo de la  $T_c$  utilizaremos la correlación propuesta por Kesler y Lee<sup>[23]</sup>.

**Kesler y Lee**<sup>[23]</sup>

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

$$+ \left[ \left( 1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2} \right) \times 10^{-7} \right] T_b^2 - \left[ \left( 0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma} \right) \times 10^{-10} \right] T_b^3 \quad (3.19)$$

### 3.4.3. Factor Acéntrico ( $\omega$ )

Pitzer et al.<sup>[24]</sup> definieron el factor acéntrico como:

$$\omega = -\log\left(\frac{P_v^*}{P_c}\right) - 1 \quad (3.20)$$

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

El factor acéntrico proporciona una medida de la pendiente de la curva de presión de vapor desde  $T_r = 0.7$  a  $T_r = 1.0$ . Numéricamente  $\omega \approx 0.01$  para metano,  $\omega \approx 0.1$  para  $C_5$  y  $\omega \approx 0.5$  para  $C_8$  e incrementa hasta valores mayores a 1.0 para fracciones de petróleo más pesadas que  $C_{25}$ . La correlación más utilizada para fracciones de petróleo<sup>[1]</sup> es la de Lee y Kesler<sup>[23, 25]</sup>:

Para  $T_{br} = T_b / T_c < 0.8$ <sup>[25]</sup>:

$$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{P_c}{14.7}\right) + A_1 + A_2 T_{br}^{-1} + A_3 \ln(T_{br}) + A_4 T_{br}^6}{A_5 + A_6 T_{br}^{-1} + A_7 \ln(T_{br}) + A_8 T_{br}^6} \quad (4.21)$$

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>[13]</sup>:

$$\omega = -7.904 + 0.1352K_w - 0.007465K_w^2 + 8.359T_{br} + (1.408 - 0.01063K_w)T_{br}^{-1} \quad (4.22)$$

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.

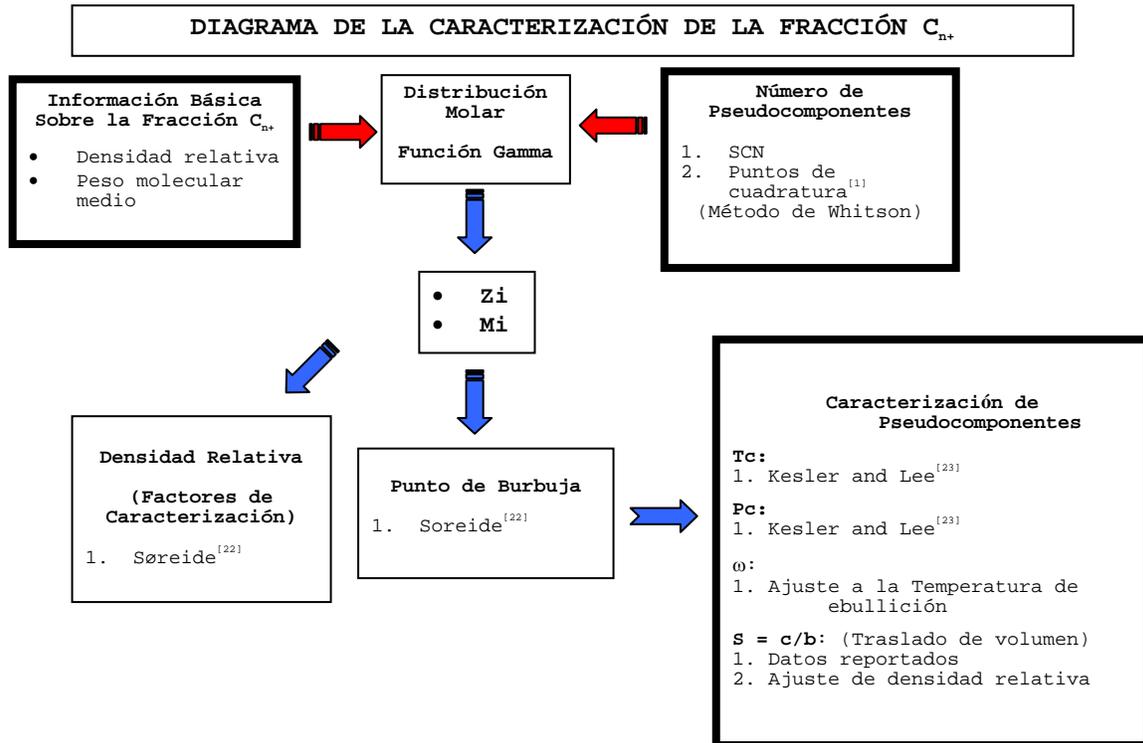


Figura 3.2. Diagrama de la caracterización de la fracción  $C_{n+}$ .

La Figura 3.2 nos muestra un diagrama paso a paso para la caracterización de la fracción  $C_{n+}$ . El módulo computacional realizado para el presente trabajo, necesita como datos de inicialización las  $\gamma_i$ , los  $M_i$  y los  $z_i$  tanto de los componentes definidos como de los SCN del aceite crudo a analizar. Los datos de

$\gamma_i$ , de  $M_i$  y de  $z_i$  de la fracción  $Cn_+$  los calcula el módulo computacional a través de un método de distribución molar propuesto por Whitson<sup>[1]</sup>, el cual ya se explicó anteriormente.

---

## Capítulo 4

### DIFERENTES MODELOS DE ALFA Y PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIA ( $k_{ij}$ 's)

En este capítulo se plantea el problema de responder a las preguntas ¿Cuál es el modelo de alfa más conveniente? y ¿Cuál es la mejor forma de obtener los parámetros de interacción binaria? En ambos casos que mejor representen el comportamiento *PVT* y la dependencia de la temperatura.

Esta pregunta implica una respuesta compleja, tomado en cuenta que la mezcla está definida por pseudo-componentes y que no es posible tener información de componente puro para estos. Entonces se establece como estrategia, primero proponer un modelo de alfa, y calcular los parámetros de interacción binarios correspondientes. Esto se hace para los tres modelos de alfa mencionados en el Capítulo 2 (Peng y Robinson <sup>[11]</sup>, Twu et al. <sup>[12 y 13]</sup> y Gasem et al. <sup>[14]</sup>), de modo que se obtienen tres conjuntos de parámetros. A continuación, se compara la dependencia de estos parámetros con la temperatura considerando que el modelo de alfa más apropiado será aquel que provoque en los parámetros de interacción la menor dependencia con respecto de la temperatura.

Para evaluar de una manera objetiva la dependencia de la temperatura sobre los parámetros de interacción se propone la siguiente estrategia:

1. Realizar la caracterización del crudo de estudio mediante la modificación del número de pseudo-componentes con los que desea dividir la fracción pesada y probar si esto es significativo en su comportamiento *PVT*. Asimismo, se incorpora una correlación fija para todos los casos, para el cálculo de las propiedades de inspección ( $\gamma_i$  y  $T_{bi}$ ), así como para las propiedades críticas ( $T_{ci}$ ,  $P_{ci}$  y  $\omega_i$ ).

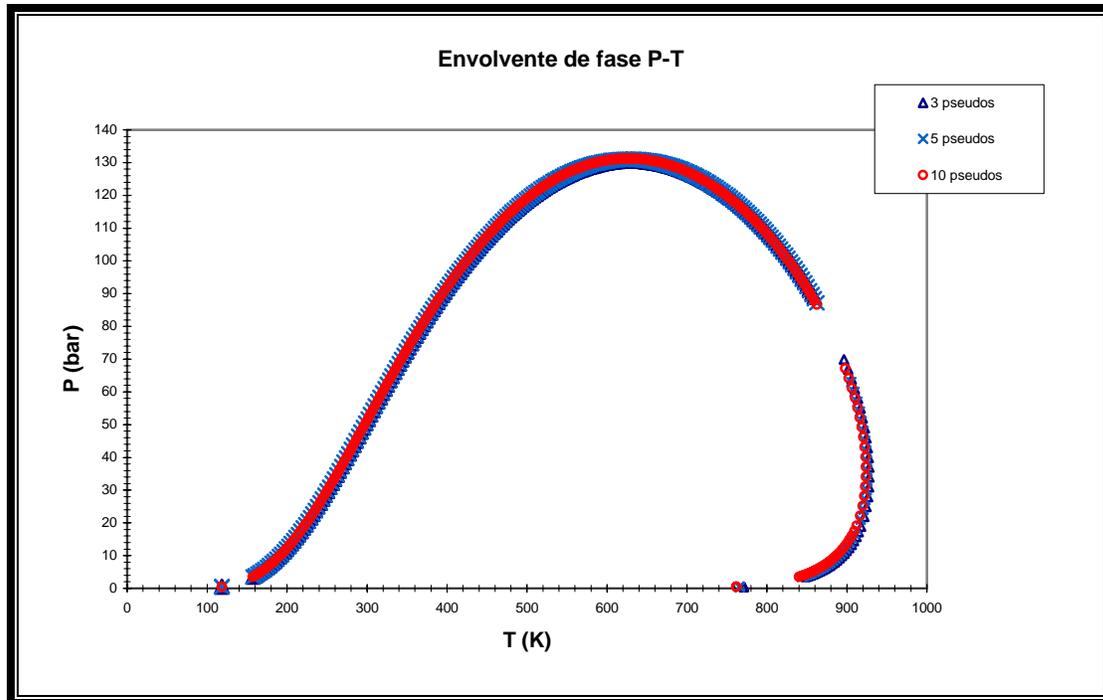
2. Encontrar los  $k_{ij}$ 's que mejor ajusten la presión de burbuja reportada para el pozo a condiciones de yacimiento considerando los tres modelos de alfa. De esta manera la envolvente de fases coincidirá con este dato experimental. Para esto se construirán las envolventes de fases en el plano  $P$  vs  $T$  con los tres modelos de alfa propuestos. Esto permitirá observar el efecto de la dependencia de la temperatura en los  $k_{ij}$ 's. El mejor modelo de alfa será aquel que produzca una menor variación en estos parámetros.

#### 4.1. ANÁLISIS DEL EFECTO DEL NÚMERO DE PSEUDOCOMPONENTES

En el Capítulo 3 se describieron los modelos que se utilizarán en este trabajo tanto para las propiedades de inspección como para las propiedades críticas. Para la elección del número de pseudo-componentes en los que se dividirá la fracción pesada es importante mencionar que cuanto menor sea este número en el sistema, menor será la complejidad de su manejo numérico.

#### 4.2. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DEL EFECTO DEL NÚMERO DE PSEUDOCOMPONENTES

En la *Gráfica (4.1)* se muestra la envolvente  $P$ - $T$  para diferentes cortes de fracción pesada del Crudo 4 (ver Apéndice B), utilizando la alfa de Peng y Robinson <sup>[11]</sup>. Se presentan las envolventes para 3, 5 y 10 pseudo-componentes. Si se observa cuidadosamente, se puede advertir que conforme el número de pseudo-componentes aumenta, la envolvente crece ligeramente hacia arriba. Este comportamiento se encontró para los seis crudos analizados (ver el Apéndice B) y para las tres funciones de alfa: Peng y Robinson <sup>[11]</sup>, Twu et al. <sup>[12 y 13]</sup> y Gasem et al <sup>[14]</sup>.



Gráfica 4.1. Envolvente de fase  $P$ - $T$  para diferentes cortes de pseudo-componentes del Crudo 6 (ver Apéndice B) con alfa de Peng y Robinson <sup>[11]</sup>.

Al observar que la elección del número de pseudo-componentes para desdoblar la fracción pesada tiene un efecto insignificante sobre la envolvente, se decidió utilizar 5 pseudo-componentes para la caracterización de los crudos en los siguientes análisis.

En conclusión para esta etapa, se encontró una ventaja con el método propuesto, la cual es que el efecto sobre la envolvente es prácticamente despreciable con respecto al número de pseudo-componentes utilizados para dividir la fracción pesada.

### 4.3. ANÁLISIS DE LA DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA EN LOS PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIA ( $k_{ij's}$ )

A través del tiempo han sido sugeridas diversas correlaciones para estimar los parámetros de interacción binarios ( $k_{ij's}$ ) para ecuaciones de estado específicas, tales como la de *PRK* [34] y *PR* [35]. En este estudio se desea desacoplar el efecto de la temperatura de los efectos moleculares debidos al tamaño de las especies químicas. Para esto se propone la descomposición del parámetro en dos contribuciones conforme a la ecuación modificada de Chueh, P. L. y Prausnitz, J. M. [37 y 38]:

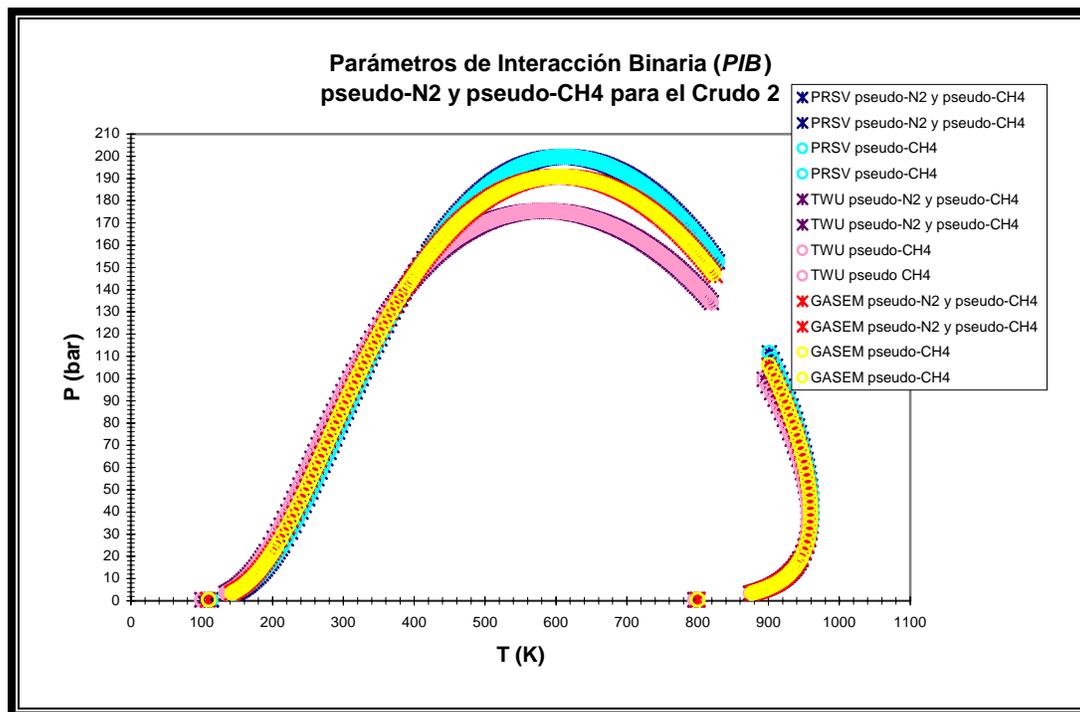
$$k_{ij} = k_{Tij} \left[ 1 - \left( \frac{2(v_{c_i}^{1/3} v_{c_j}^{1/3})^{1/2}}{v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3}} \right)^\theta \right] \quad (4.1)$$

donde a la constante  $k_{Tij}$  se le atribuye la dependencia de la temperatura y se determina por ajuste para la *EE* dada, utilizando datos binarios disponibles o ajustando la *EE* para un sistema en particular. Por otro lado, el factor asociado a los términos volumétricos es dependiente al tamaño molecular y se determinan como una función del peso molecular donde  $\theta$  tiene un valor de 2 [36].

No hay duda de que la inclusión de parámetros de interacción binarios en reglas de mezclado de *EE* proporciona una mayor flexibilidad y en algunos casos mayor confiabilidad. Ajustar las *EE* contra los datos experimentales de un yacimiento es una potente herramienta. Se puede obtener flexibilidad adicional haciendo los  $k_{ij's}$  dependientes a la temperatura, a la presión y a la composición. Hay que destacar que hacer los  $k_{ij's}$  dependientes de la presión y de la composición provoca una complejidad adicional en las expresiones de fugacidad [2].

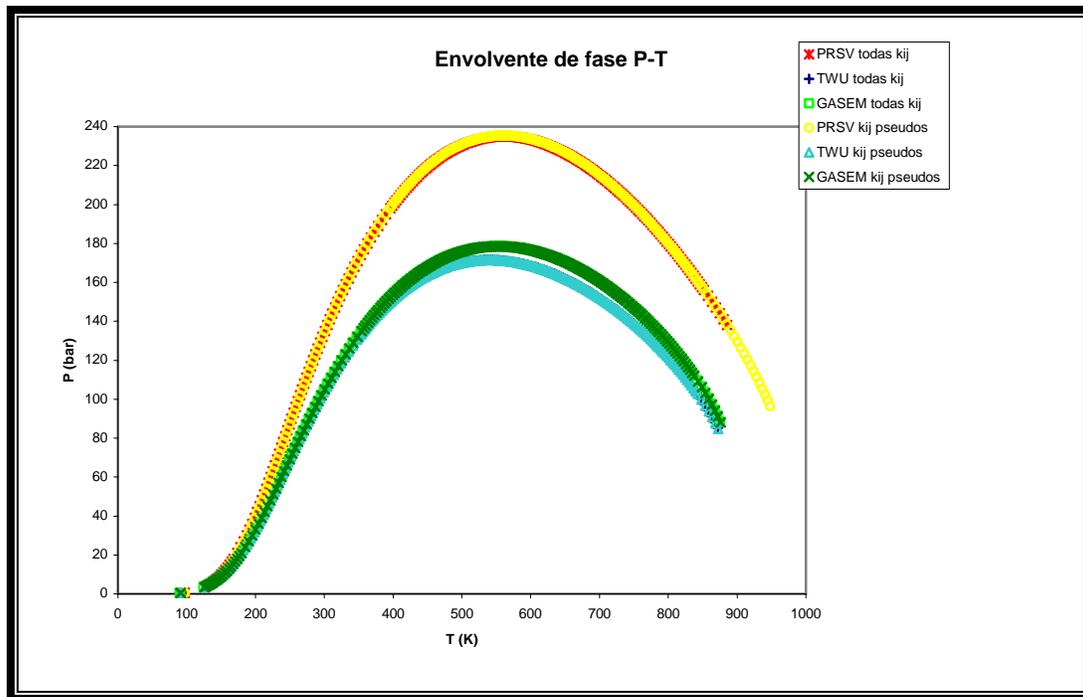
En este trabajo, se utilizaron las interacciones binarias de todos los componentes del crudo (componentes definidos, SCN y fracción pesada) con los componentes de mayor fracción mol, es decir, los que se encuentran en mayor proporción en el aceite. En general, el componente que se encuentra en mayor proporción para los crudos estudiados es el metano ( $CH_4$ ). Sin embargo, pensando en que el tamaño de partícula que tiene el nitrógeno ( $N_2$ ) podría tener efectos considerables en la interacción binaria con el resto de los componentes, se consideró el efecto de éste.

En la *Gráfica 4.2* se observa que el efecto de la interacción binaria del nitrógeno es despreciable; por lo tanto en el resto de los análisis sólo se consideró el efecto de la interacción del metano con los componentes definidos, SCN y la fracción pesada.



*Gráfica 4.2.* Envolvente de fase  $P$ - $T$  para los parámetros de interacción binaria ( $k_{ij's}$ ) del Crudo 2 (ver Apéndice B)

Se utilizaron los valores de interacción binaria reportados para los componentes definidos y los SCN para la ecuación de Peng y Robinson [36]. También se utilizaron para los mismos componentes definidos y SCN valores de cero en los  $k_{ij's}$ . La *Gráfica 4.3* muestra que para los dos casos anteriores ( $k_{ij's}$  reportados para PR [36] y  $k_{ij's}=0$  para los componentes definidos y los SCN) la envolvente reporta el mismo comportamiento.



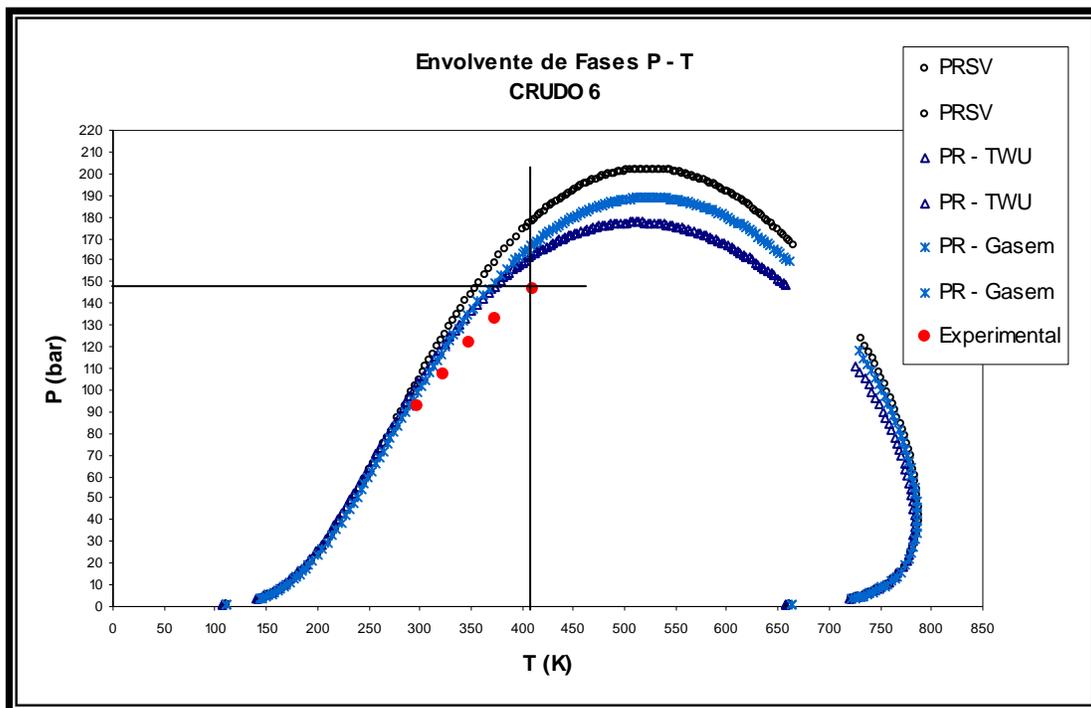
*Gráfica 4.3.* Envolvente de fases  $P$ - $T$  con  $k_{ij's}$  para todo el sistema y  $k_{ij's}$  únicamente para los pseudo-componentes.

Con base a la observación anterior, para el resto de los análisis presentados se utilizan valores de  $k_{ij's}=0$  para los componentes definidos y los SCN. La *ecuación (4.1)* se utilizó para el cálculo de los  $k_{ij's}$  pero sólo para los componentes de la fracción pesada ( $Cn+$ ) con el metano.

La *Gráfica 4.4* muestra las envolventes construidas con los  $k_{ij's}$  obtenidos con la *ecuación (4.1)* para la fracción pesada del Crudo 6, el cual es un crudo ligero (ver Apéndice B). Se grafican los tres modelos de alfa explicados en el

Capítulo 2 (Peng y Robinson <sup>[11]</sup>, Twu et al. <sup>[12 y 13]</sup> y Gasem et al. <sup>[14]</sup>). Se pueden apreciar las  $P_b$  experimentales a diferentes temperaturas reportadas para el Crudo 6 (ver Apéndice B).

Ninguno de los tres modelos de alfa (Peng y Robinson <sup>[11]</sup>, Twu et al. <sup>[12 y 13]</sup> y Gasem et al. <sup>[14]</sup>) logra representar los datos de  $P_b$  experimentales, tal y como lo muestra la *Gráfica 4.4*.



*Gráfica 4.4.* Envolvente de fase  $P$ - $T$  para un crudo ligero (Crudo 6) con  $k_{ij}$ 's sin ajuste (ver Apéndice B).

Para construir las envolventes en la *Gráfica 4.4* el parámetro  $k_{Tij}$  de la ecuación (4.1) se fijó con un valor inicial de 0.18. La forma en que se logra representar lo mejor posible los datos  $P_b$  experimentales reportados a condiciones de yacimiento (Temperatura de yacimiento,  $T_y$ ) es ajustando el parámetro  $k_{Tij}$ .

El parámetro  $k_{Tij}$  es el término dependiente de la temperatura en la ecuación (4.1) y el resto de la expresión es el término dependiente al volumen, es decir, al

tamaño de partícula de cada pseudo-componente en particular de la fracción pesada, tal y como lo muestra la ecuación (4.2) y el cual se denominará  $k_{Mij}$ . La ecuación (4.3) nos muestra la parte dependiente al tamaño de partícula de la ecuación (4.1).

$$v_{c_i} = 0.4804 + 0.0601M_i + 0.00001076M_i^2 \quad (4.2)$$

$$k_{Mij} = 1 - \left( \frac{2(v_{c_i}^{1/3} v_{c_j}^{1/3})^{1/2}}{v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3}} \right)^{\theta} \quad (4.3)$$

La *Tabla 4.1* muestra un ejemplo de cómo se calculan los valores  $k_{ij}$ 's para un crudo. Nótese que se tienen que calcular los valores de  $k_{ij}$ 's para los cinco pseudo-componentes en los cuales se dividió la fracción pesada. Se puede observar que la parte dependiente a la temperatura es constante para los cinco pseudo-componentes, mientras que la parte dependiente al volumen crece conforme el pseudo-componente es más pesado.

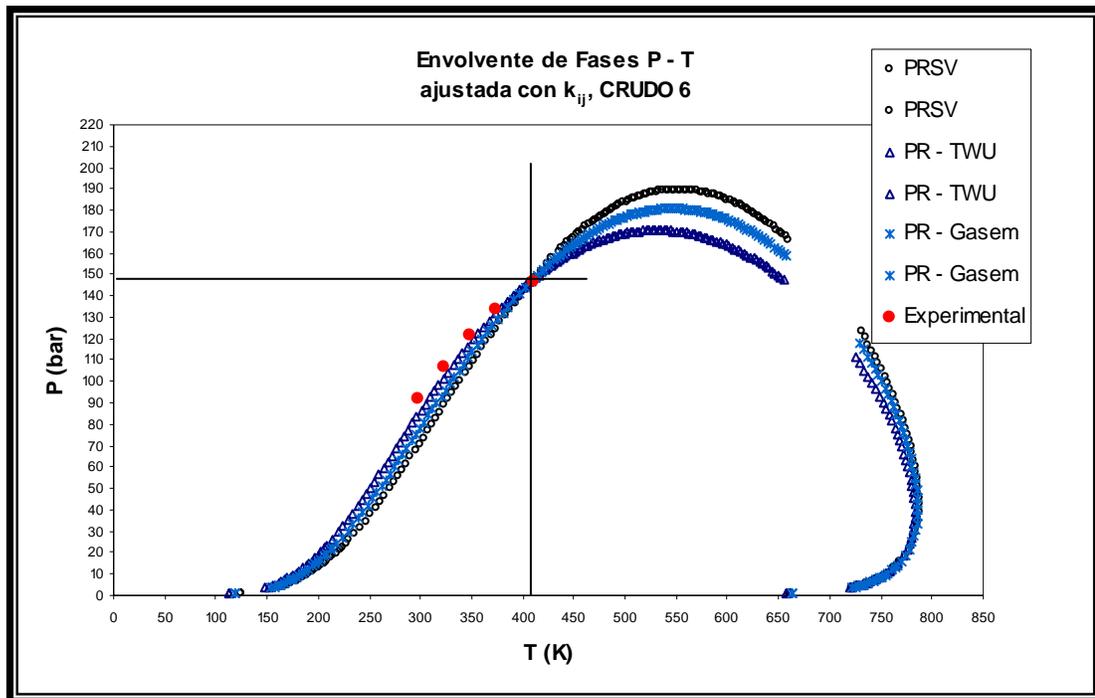
	$M$	$k_{Tij}$	$k_{Mij}$	$k_{ij}$
k <sub>CH4-pseudo1</sub>	155.132	-0.3114	0.2651	-0.0826
k <sub>CH4-pseudo2</sub>	209.420	-0.3114	0.3346	-0.1043
k <sub>CH4-pseudo3</sub>	312.487	-0.3114	0.4309	-0.1347
k <sub>CH4-pseudo4</sub>	477.232	-0.3114	0.5323	-0.1657
k <sub>CH4-pseudo5</sub>	739.501	-0.3114	0.6316	-0.1967

Tabla 4.1. Valores de  $k_{ij}$ 's para un crudo.

El producto de  $k_{Tij} * k_{Mij}$  es el valor de  $k_{ij}$  que se utiliza para poder representar la envolvente a la  $P_b$  experimental reportada a condiciones de yacimiento, tal y como lo muestra la ecuación (4.4):

$$k_{ij} = k_{Tij} * k_{Mij} \quad (4.4)$$

En la *Gráfica 4.5* se puede apreciar el cambio en las envolventes para las diferentes correlaciones de la función alfa (Peng y Robinson <sup>[11]</sup>, Twu et al. <sup>[12 y 13]</sup> y Gasem et al. <sup>[14]</sup>) del Crudo 6 (ver Apéndice B).

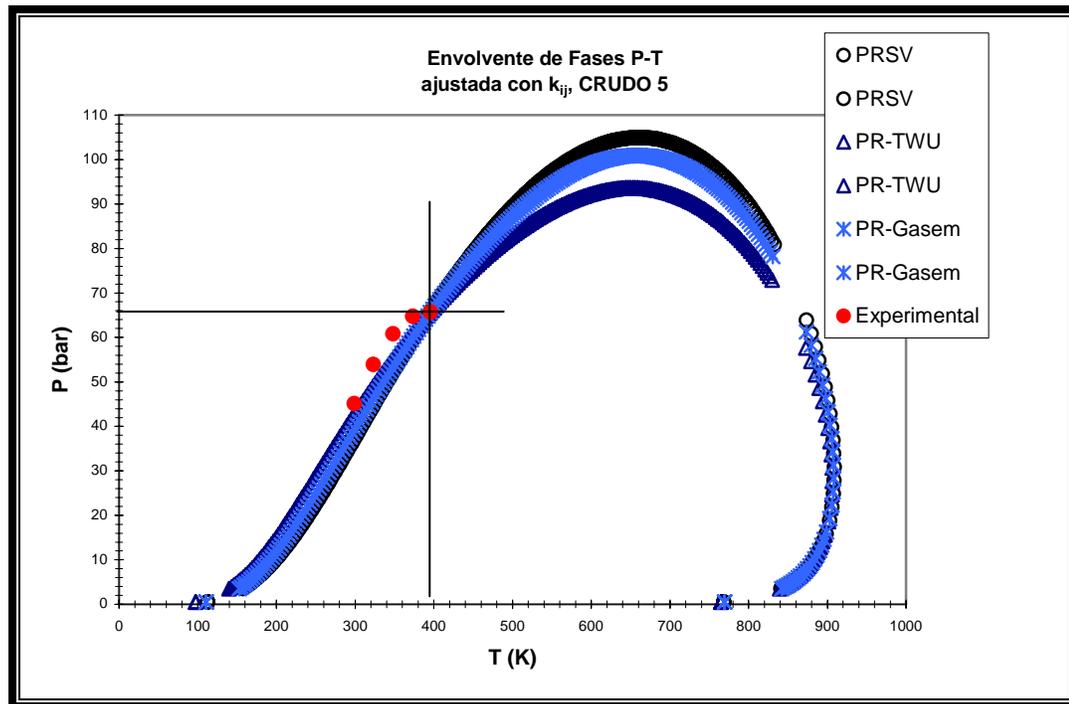


*Gráfica 4.5.* Envolvente de fase *P-T* para un crudo ligero (Crudo 6) con  $k_{ij's}$  ajustados (ver Apéndice B).

Los valores  $k_{ij's}$  se fueron modificando hasta que el error relativo de la presión calculada fuera menor a 0.05 con respecto a la  $P_b$  reportada por medio de la ecuación (4.5):

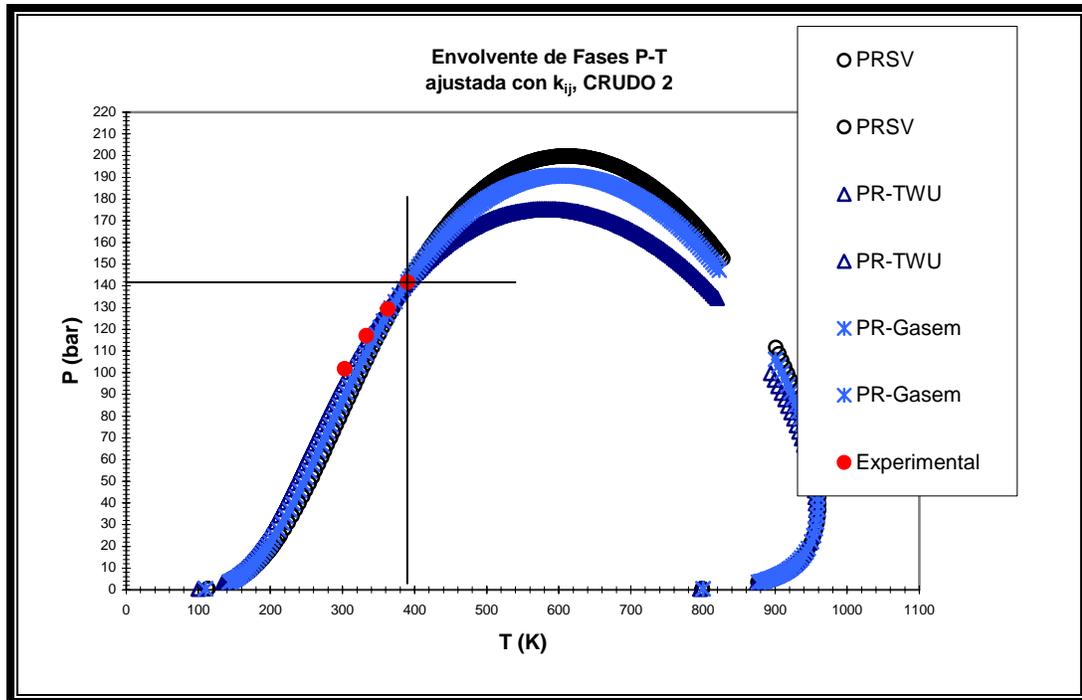
$$\varepsilon = \frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \times 100\% < 0.05 \quad (4.5)$$

Ahora se realiza el mismo procedimiento aplicado para el Crudo 6 (ver Apéndice B) pero para un crudo mediano. La *Gráfica 4.6* muestra al Crudo 5 (ver Apéndice B) con valores de  $k_{ij's}$  calculados con la *ecuación (4.1)* y ajustados a la  $P_b$  experimental reportada.



*Gráfica 4.6.* Envolvente de Fase  $P$ - $T$  para un crudo mediano (Crudo 5) con  $k_{ij's}$  ajustados (ver Apéndice B).

Por último, la *Gráfica 4.7* muestra al Crudo 2 (ver apéndice B), el cual es un crudo pesado. Al igual que en los dos casos anteriores, los  $k_{ij's}$  fueron ajustados a la  $P_b$  experimental reportada.



Gráfica 4.7. Envolvente de Fase  $P$ - $T$  para un crudo pesado (Crudo 2) con  $k_{ij}$ 's ajustados (ver Apéndice B).

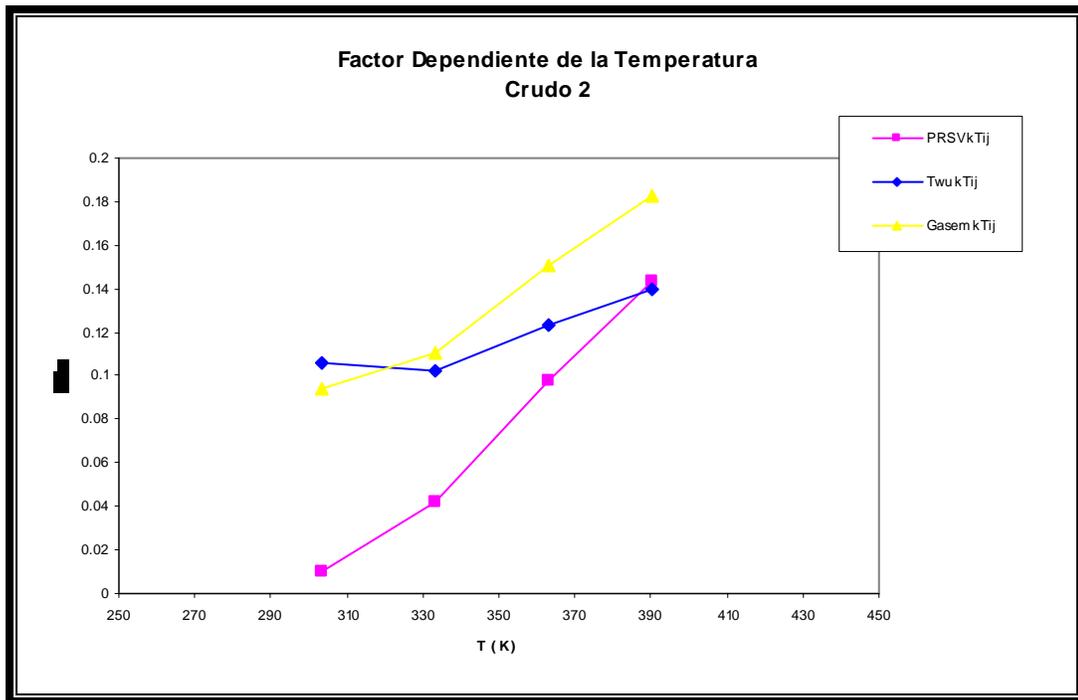
#### 4.4. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LA DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA EN LOS PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIA ( $k_{ij}$ 's)

En la *Tabla 4.2* se observan los valores de  $k_{ij}$ 's que se utilizaron para ajustar las envolventes del Crudo 2 (ver Apéndice B) para la función alfa de Peng y Robinson <sup>[11]</sup> pero únicamente para la primera  $P_b$  experimental reportada (a  $T$  de yacimiento,  $T_y$ ). Si se sigue el mismo procedimiento anterior para ajustar las otras tres  $P_b$  reportadas, se obtendrían otras tres tablas similares a la *Tabla 4.2* pero para diferentes  $T$ .

	$M$	$k_{Tij}$	$k_{Mij}$	$k_{ij}$
$k_{CH4-pseudo1}$	462.323	0.0099	0.5248	0.00519
$k_{CH4-pseudo2}$	656.340	0.0099	0.6054	0.00599
$k_{CH4-pseudo3}$	1024.690	0.0099	0.6994	0.00692
$k_{CH4-pseudo4}$	1613.467	0.0099	0.7825	0.00775
$k_{CH4-pseudo5}$	2550.782	0.0099	0.8515	0.00843

Tabla 4.2. Valores de  $k_{ij}$ 's para el Crudo 2 (ver Apéndice B).

En la Gráfica 4.8 se muestra  $k_{Tij}$  contra  $T$  para las cuatro  $P_b$  reportadas. Se observa la dependencia de  $k_{Tij}$  a la  $T$ . Conforme  $T$  aumenta,  $k_{Tij}$  también aumenta. Otra observación que se aprecia en esta gráfica es que la ecuación de alfa de Peng y Robinson <sup>[11]</sup> es la más dependiente de  $T$ .

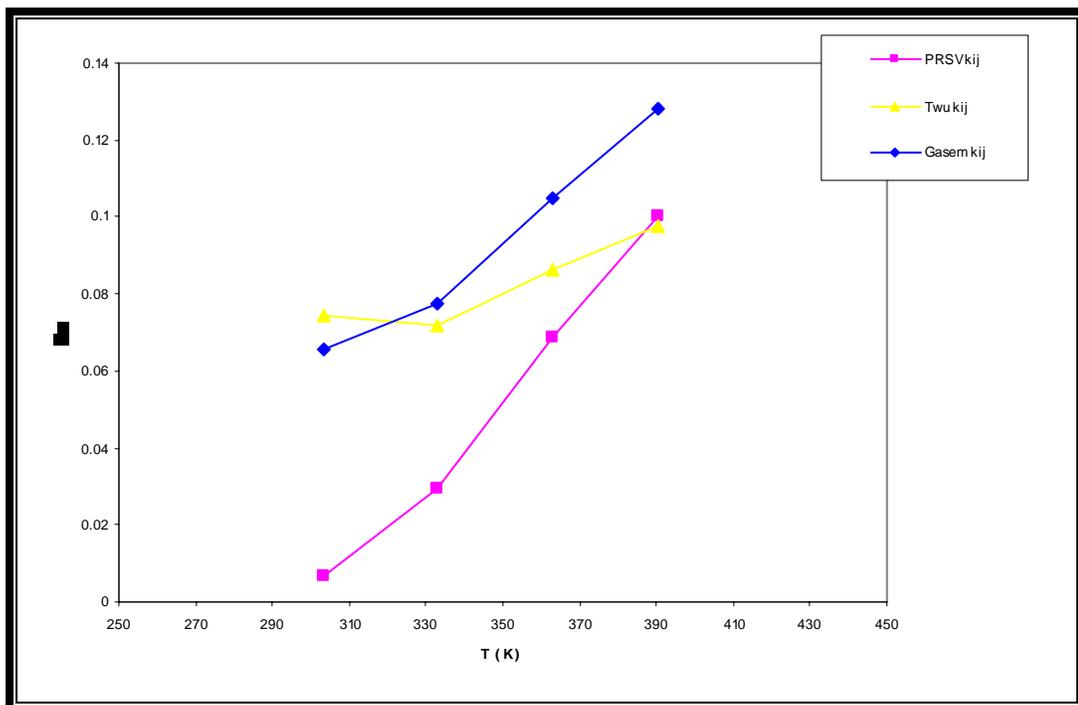


Gráfica 4.8.  $k_{Tij}$  contra  $T$  para el Crudo 2 (ver Apéndice B).

En el Capítulo 2 se explicaron las tres diferentes correlaciones de alfa utilizadas para el análisis de sensibilidad en este campo: Peng y Robinson <sup>[11]</sup>,

Twu et al. <sup>[12 y 13]</sup> y Gasem et al <sup>[14]</sup>. Siendo para todos los crudos analizados Twu et al. <sup>[12 y 13]</sup> el que presenta la menor dependencia a la temperatura. Gasem et al <sup>[14]</sup> queda en segundo término y Peng y Robinson <sup>[11]</sup> es el que muestra mayor dependencia. Esta conclusión se puede corroborar en todas las Gráficas anteriormente presentadas en este capítulo, ya que la curva de Peng y Robinson <sup>[11]</sup> es la que queda siempre por arriba de las demás. Es importante mencionar que el modelo que presente la menor dependencia a la temperatura es el que mejor representa una envolvente de fases.

En la *Gráfica 4.9* se tiene a  $k_{ij}$  vs  $T$  y se observa también la dependencia con  $T$  para el mismo Crudo 2. Si se grafica  $k_{Mij}$  contra  $T$  se obtiene una línea recta, ya que se trata de los mismos cinco pseudo-componentes pero para modelos de alfa diferentes.

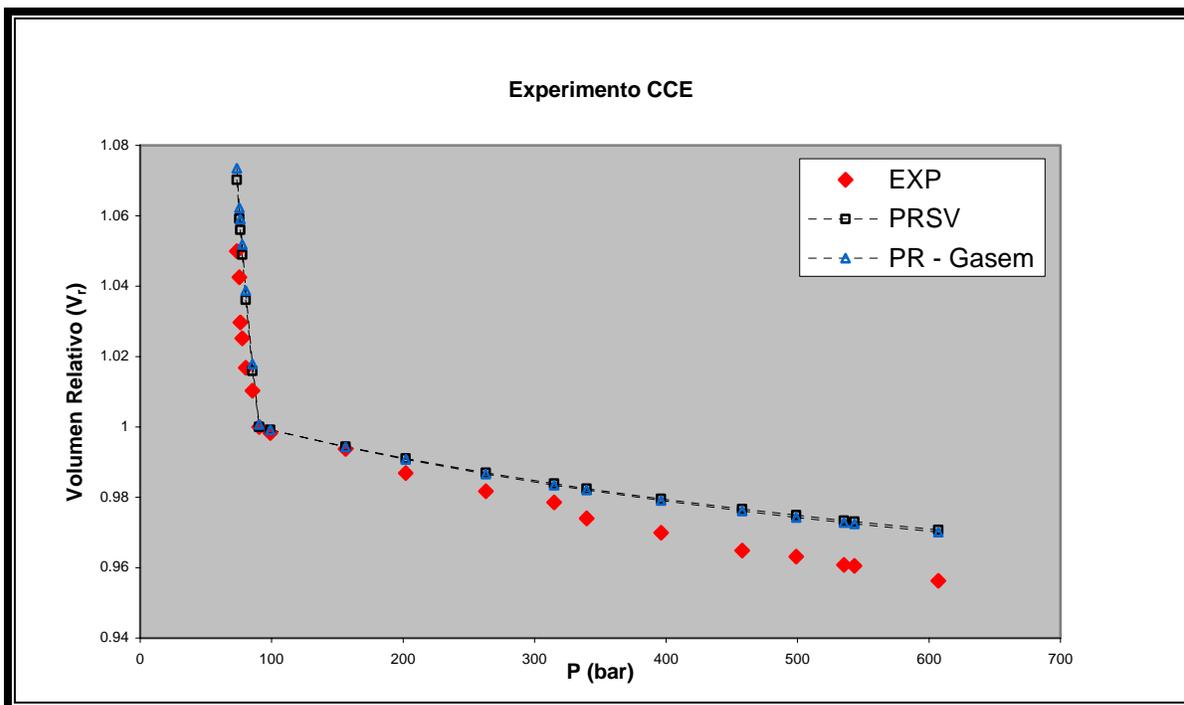


Gráfica 4.9.  $k_{Mij}$  contra  $T$  para el Crudo 2 (ver Apéndice B).

## Capítulo 5

### ESTRATEGIA PARA EL TRASLADO DE VOLUMEN

En este último capítulo se reportan los resultados de la predicción de la *EE* en la reproducción de los experimentos *CCE* y *DLE*. En cuanto al *CCE* se puede construir una gráfica de la presión contra el volumen relativo, en la cual se puede apreciar el cambio de la presión en cada etapa durante experimento *CCE*. El volumen relativo es el resultado de dividir el volumen total de la mezcla de hidrocarburos en cada etapa del experimento *CCE* entre el volumen a la presión de saturación tal y como lo muestra la *ecuación (5.1)*. La *Gráfica 5.1* nos muestra los datos de la presión contra el volumen relativo obtenidos de la simulación del *CCE* para un aceite crudo.



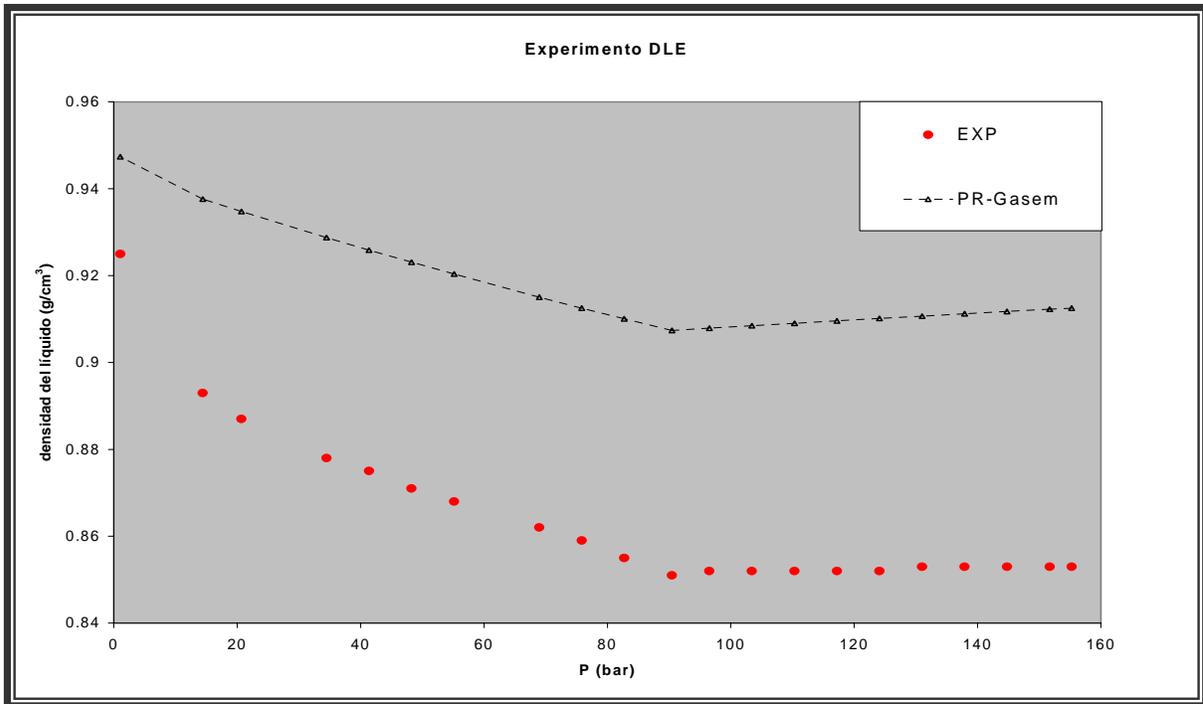
*Gráfica 5.1.* Datos de la presión contra el volumen relativo obtenidos del experimento *CCE* para un aceite crudo.

Si se comparan los datos experimentales con los arrojados por la simulación, se observa que la parte que representa la fase gaseosa (situada a la izquierda de la *Gráfica 5.1*) presenta una buena predicción. Se llega a un punto de quiebre donde se encuentra la presión de burbuja a  $T$  de yacimiento y se prolonga la línea pero ahora el fluido se encuentra en estado líquido (lado derecho de la *Gráfica 5.1*). Conforme la presión aumenta la predicción de los datos del simulador con respecto a los experimentales en la fase líquida ya no es exacta, como lo fue en la fase vapor. Este error es debido al uso de ecuaciones de estado, en este caso la de Peng y Robinson <sup>[11]</sup>. Como ya se explicó en el Capítulo 2, las  $E'sE$  tienen su punto débil en la predicción del volumen molar de la fase líquida. Por la razón anterior no se pueden mejorar los datos presentados en la *Gráfica 5.1*.

$$V_r = V_T / v^s \quad (5.1)$$

Todas las envolventes  $P-T$  reportadas en el Capítulo 4 también fueron construidas con datos obtenidos de la simulación del experimento *CCE*, las cuales son puntos de burbuja y puntos de rocío reportados a diferentes  $P$  y  $T$ .

Para el experimento *DLE* la *Gráfica 5.2* es de las más representativas ya que ilustra mejor el problema de la densidad:



Gráfica 5.2. Experimento *DLE* donde se aprecia el problema de la predicción de la densidad en la fase líquida.

A través de la *Gráfica 5.2* se puede observar de nuevo el problema del cálculo de densidades por medio de *E'sE*. La predicción que hace la *EE* está bastante alejada de los datos experimentales.

## 5.1. ANÁLISIS DE LA ESTRATEGIA DE TRASLADO DE VOLUMEN

Buscando mejorar la predicción de la densidad se incorpora la estrategia de traslado de volumen. El método utilizado fue el de Peneloux <sup>[39]</sup> con los siguientes pasos:

1. Obtención del parámetro de traslado de los componentes puros por ajuste de la presión específica a las condiciones de referencia.

2. Desarrollo de una expresión para corregir el parámetro de traslado en función de la temperatura para los SCN y fracción pesada (pseudo-componentes).
3. Modificación del parámetro de traslado de los componentes ligeros en función de la temperatura por ajuste de la densidad del fluido de yacimiento a la presión de saturación de la temperatura de yacimiento.

Peneloux et al. <sup>[39]</sup> fueron los primeros en introducir el concepto de traslado de volumen y lo aplicaron para la *EE* de Soave <sup>[28]</sup>:

$$v^{cor} = v - c \quad (5.2)$$

donde  $v^{cor}$  es el volumen molar corregido y  $c$  es el factor de corrección determinado por el ajuste del volumen líquido molar experimental al volumen líquido molar calculado a  $Tr=0.7$  <sup>[2]</sup>. Para determinar  $c$  en mezclas multicomponentes se utiliza la siguiente regla de mezclado <sup>[2]</sup>:

$$c = \sum_{i=1}^N x_i c_i \quad (5.3)$$

donde  $x_i$  es la fracción mol del componente  $i$  en la mezcla.

Peneloux et al. <sup>[39]</sup> correlacionaron el parámetro de traslado de volumen  $c$  con la *ecuación* (5.4):

$$c = 0.40768(0.29441 - Z_{RA}) \frac{RT_c}{P_c} \quad (5.4)$$

donde puede ser calculado por medio de la *ecuación* (5.9).

Jhaveri y Youngren <sup>[43]</sup> al igual que Peneloux et al. <sup>[39]</sup> aplicaron el concepto del traslado de volumen a la *EE* de Peng y Robinson <sup>[11]</sup> y correlacionaron *c* con el parámetro *b* por medio de un parámetro de ajuste adimensional, *S<sub>E</sub>*:

$$S_E = c/b \tag{5.5}$$

donde *S<sub>E</sub>* se determina ajustando el volumen molar calculado con el volumen molar experimental de varios hidrocarburos. Existen valores fijos para *S<sub>E</sub>* cuando se trata de componentes ligeros <sup>[2]</sup>:

Componente	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	iC <sub>4</sub>	nC <sub>4</sub>	iC <sub>5</sub>	nC <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
<i>S<sub>E</sub></i>	-0.1540	-0.1002	-0.08501	-0.07935	-0.06413	-0.04350	-0.04183	-0.01478

*Tabla 5.1.* Valores de los parámetros de ajuste para la ecuación de Peng y Robinson <sup>[11]</sup>.

Jhaveri y Youngren <sup>[43]</sup> correlacionaron el parámetro de ajuste con el peso molecular por medio de la *ecuación (5.6)*:

$$S_E = 1 - \psi / M^\chi \tag{5.6}$$

donde  $\psi$  y  $\chi$  son coeficientes positivos. Los valores sugeridos para ambos coeficientes se muestran en la *Tabla 5.2*:

Tipo de componente	$\psi$	$\chi$
Parafínico	2.258	0.1823
Nafténico	3.004	0.2324
Aromático	2.516	0.2008

*Tabla 5.2.* Coeficientes para la correlación del parámetro de ajuste.

En 1973, Rackett <sup>[40]</sup> propuso una ecuación que predecía densidades líquidas de una manera bastante acertada y que mejoraba en forma considerable

las predicciones de las  $E'sE$ . La *ecuación 5.7* muestra la ecuación original de Rackett <sup>[40]</sup>, la cual hace uso del factor de compresibilidad crítico:

$$v^s / v_c = Z_c^{(1-T_r)^{2/7}} \quad (5.7)$$

donde  $v^s$  y  $v_c$  son el volumen saturado y el volumen crítico, respectivamente. Sin embargo se puede realizar una estimación del volumen molar líquido mucho más acertada utilizando la *ecuación 5.8* de Spencer y Danner <sup>[41]</sup>, la cual es una modificación de la ecuación de Rackett <sup>[40]</sup>:

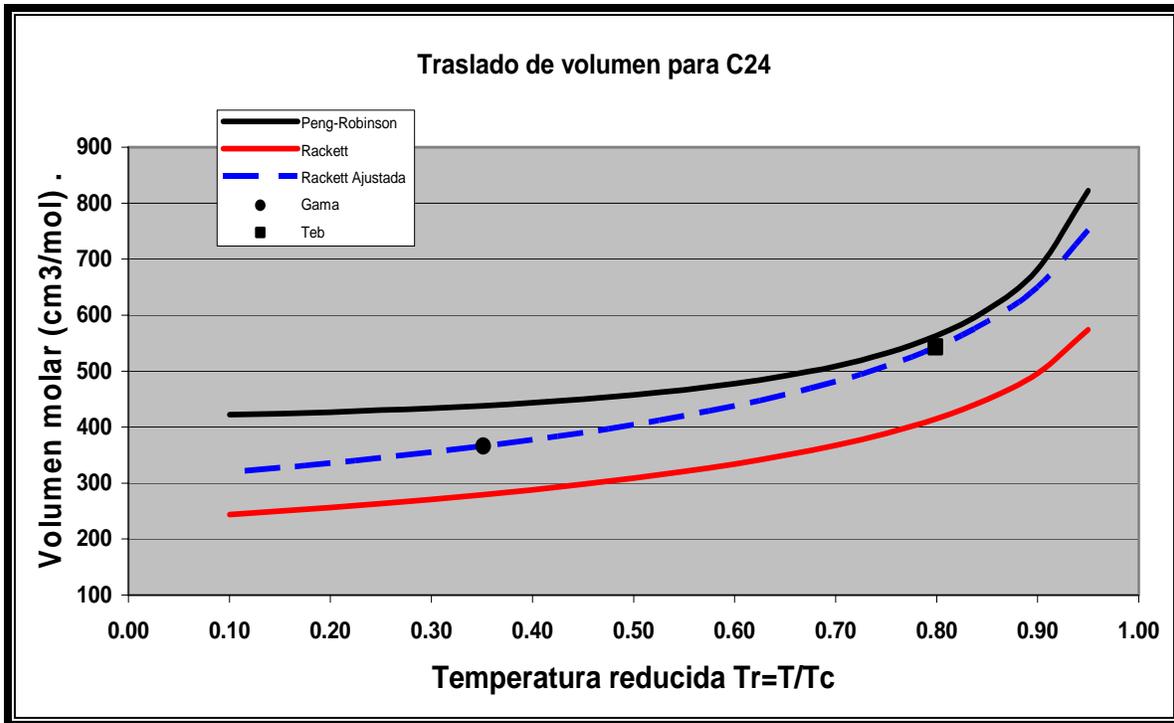
$$v^s = (RT_c / P_c) Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (5.8)$$

donde el factor de compresibilidad crítico ha sido reemplazado por el parámetro  $Z_{RA}$ , conocido como el factor de compresibilidad de Rackett <sup>[2]</sup>, el cual es una constante específica para cada componente.

Existen tablas que reportan los valores de  $Z_{RA}$  para cada componente <sup>[2]</sup> y en caso de que no esté definido su valor para algún compuesto, se puede estimar por medio de la ecuación de Yamada-Gunn <sup>[42]</sup>:

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (5.9)$$

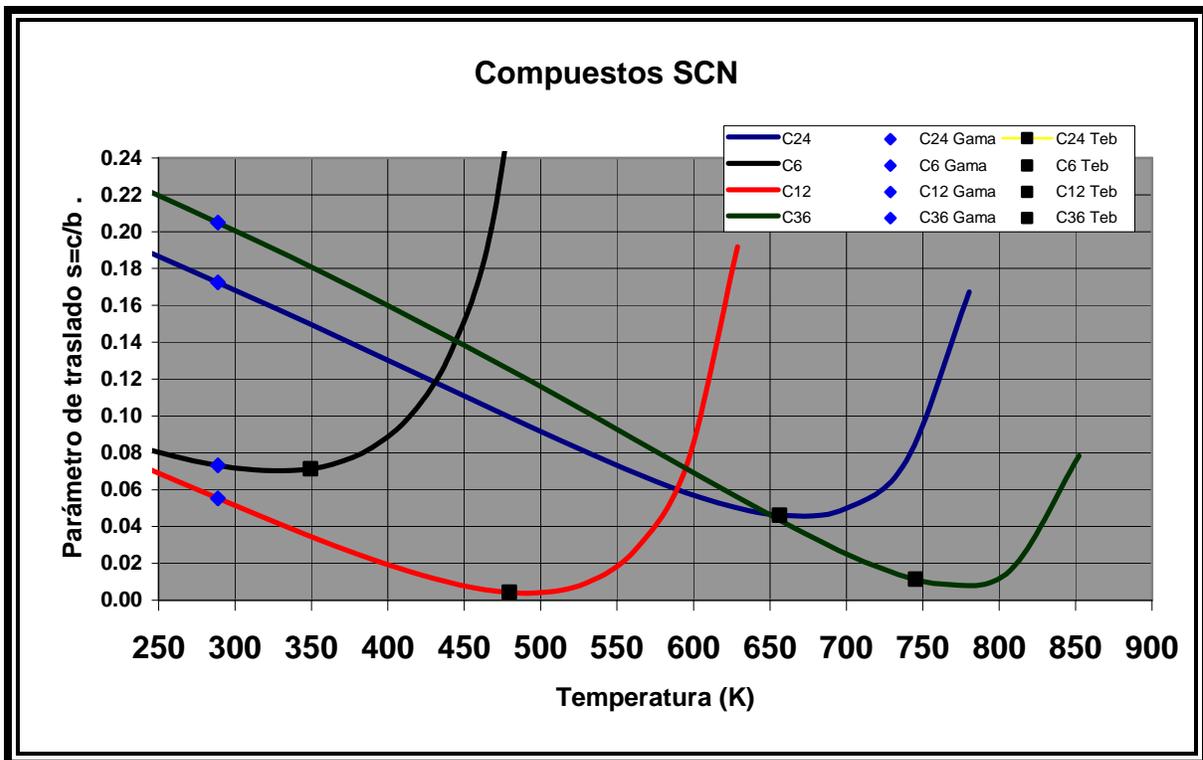
El traslado de volumen mejora la predicción de las densidades líquidas y tiene un efecto mínimo en las densidades del vapor.



Gráfica 5.3. Método para el traslado de volumen.

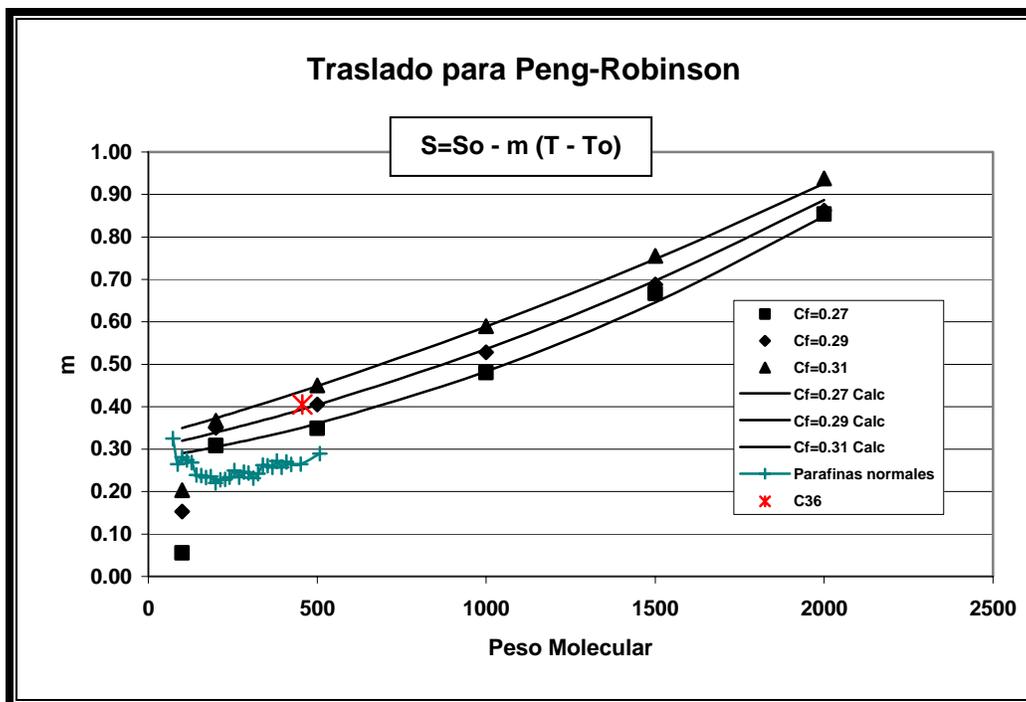
En la Gráfica 5.3 se ilustra la metodología del traslado de volumen. La línea negra muestra la trayectoria que sigue la ecuación Peng y Robinson <sup>[11]</sup> la cual se observa que no pasa por la  $T_b$  experimental. La línea roja es la ecuación de Spencer y Danner <sup>[41]</sup> la cual tampoco pasa por el punto de la  $T_b$  experimental. La línea azul punteada es la ecuación de Spencer y Danner <sup>[41]</sup> multiplicada por un parámetro para así lograr una correcta predicción de la  $T_b$  reportada en la literatura y que además pase por el punto gama para el componente en específico, en este caso, el  $C_{24}$ . Gama se le denominó al cociente de  $M$  entre el volumen molar líquido por medio de la ecuación (5.10):

$$\gamma_i = M_i / v_i^L \quad (5.10)$$



Gráfica 5.4. Metodología del traslado de volumen.

La estrategia explicada para la *Gráfica 5.3*, se aplica para todos los demás componentes con excepción de la fracción pesada. La *Gráfica 5.4* muestra el traslado con la ecuación de Rackett <sup>[40 y 41]</sup> ajustada para varios componentes. Se observa que para cada componente la gráfica pasa por la  $T_b$  experimental y el punto de gama.



Gráfica 5.5. Metodología del traslado de volumen.

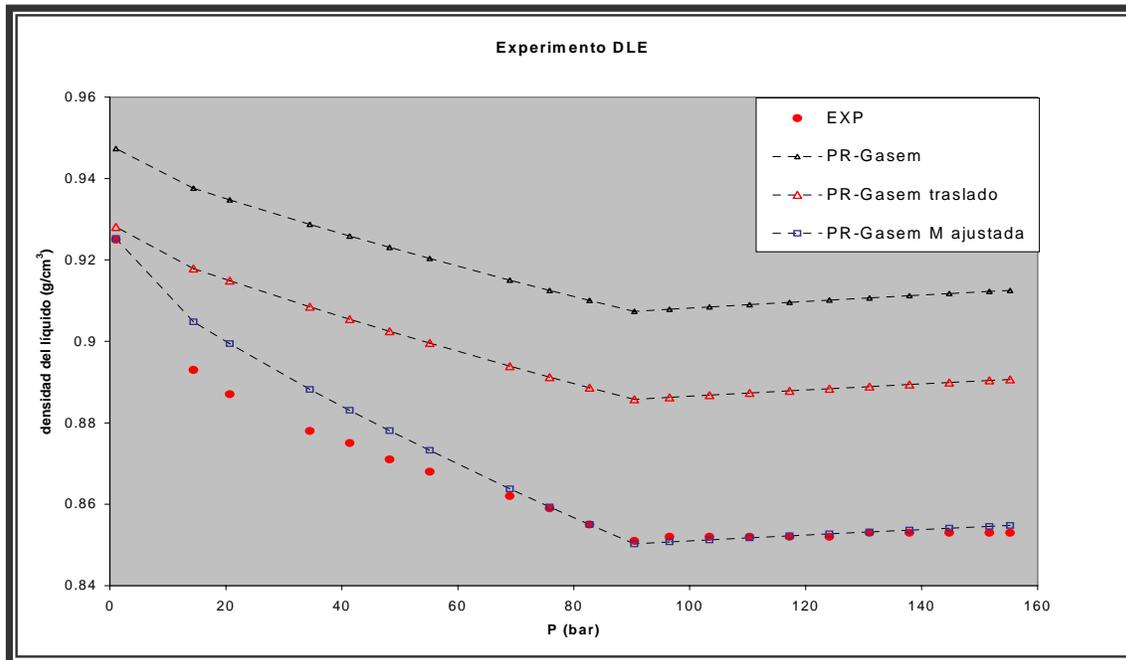
En la Gráfica 5.5 se aprecia el traslado de volumen teórico y el calculado. El traslado de volumen se calcula con la ecuación (5.11):

$$S = S_0 - m(T - T_0) \tag{5.11}$$

El traslado de volumen teórico se obtiene por medio de los pesos moleculares ( $M$ ) de los componentes y se relacionan por medio de la ecuación 5.12:

$$m = a_0 + b_0 \left( \frac{M}{1000} \right) + c_0 \left( \frac{M}{1000} \right)^2 + (C_f - 0.27) \left[ a_1 + b_1 \left( \frac{M}{1000} \right) + c_1 \left( \frac{M}{1000} \right)^2 \right] \tag{5.12}$$

## 5.2. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LA ESTRATEGIA DEL TRASLADO DE VOLUMEN

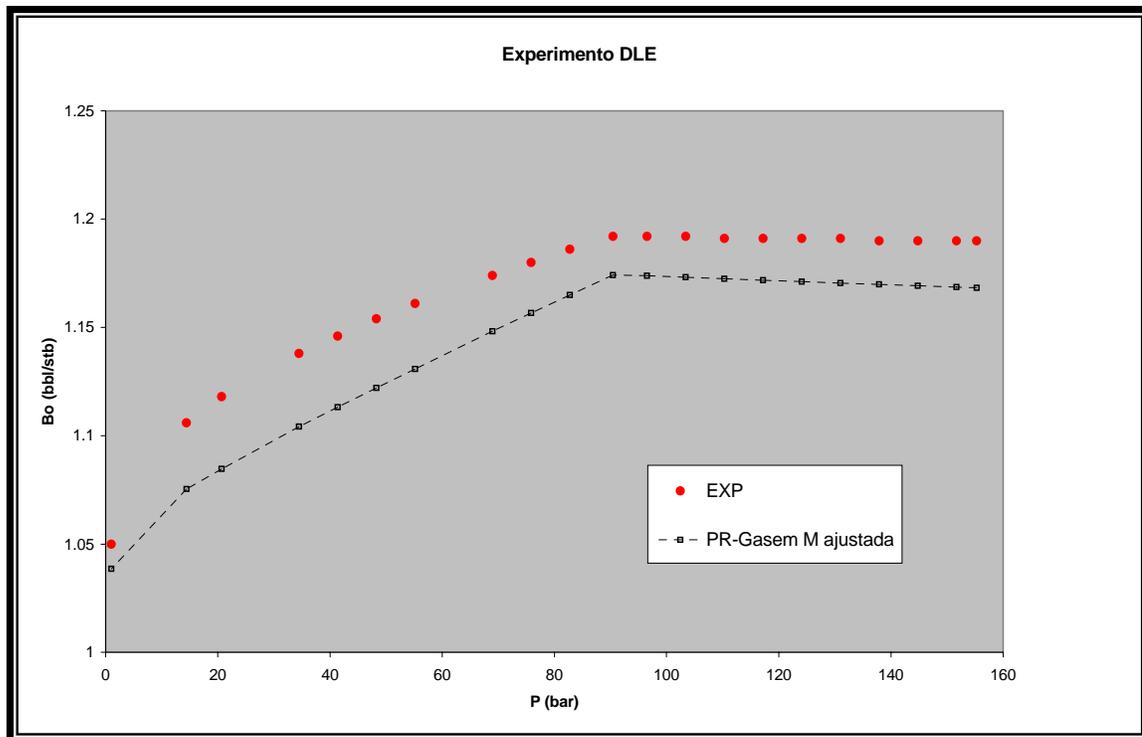


Gráfica 5.6. Diferentes estrategias para el traslado de volumen.

En la Gráfica 5.6 se observa de arriba para abajo, la trayectoria que sigue la ecuación de Peng y Robinson <sup>[11]</sup> con la función de alfa de Gasem et al. <sup>[14]</sup>, sin ningún tipo de estrategia de traslado. En seguida se encuentra la línea de la ecuación de Peng y Robinson <sup>[11]</sup> con la función de alfa de Gasem et al. <sup>[14]</sup> con únicamente el traslado de volumen para los componentes ligeros. Por último encontramos a ecuación de Peng y Robinson <sup>[11]</sup> con la función de alfa de Gasem et al. <sup>[14]</sup> ajustada a un punto experimental ( $T_b$ ) y con traslado tanto para los componentes ligeros como para los componentes pesados. Las predicciones de esta última estrategia se acercan a los puntos experimentales.

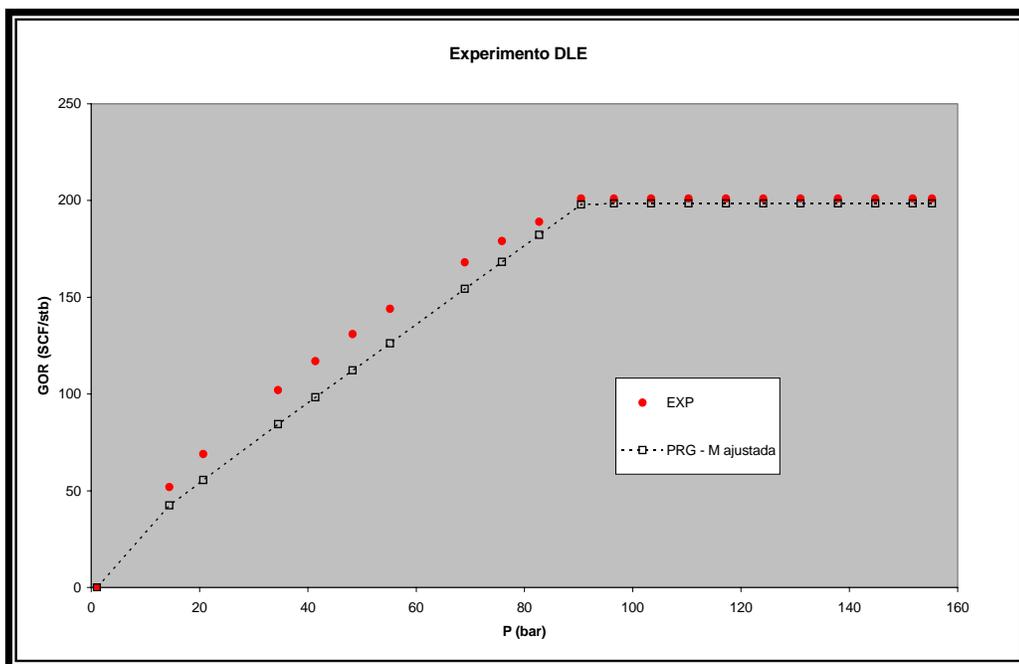
Otras gráficas relevantes que se pueden construir con los valores obtenidos de la simulación del DLE son las Gráficas 5.7 y 5.8.

La *Gráfica 5.7* nos muestra el factor de formación de volumen del aceite ( $B_0$ ) contra la Presión:



Gráfica 5.7. Factor de formación de volumen contra Presión. Resultados de la simulación *DLE*.

En la *Gráfica 5.8* se observa la relación gas/aceite (*GOR*) calculada para cada presión del experimento. Este parámetro indica la cantidad (en volumen) de gas que puede liberar un volumen definido de aceite del yacimiento, ambos volúmenes expresados a condiciones de superficie.



Gráfica 5.8. Relación gas/aceite (GOR) contra la Presión. Resultados de la simulación *DLE*.

## CONCLUSIONES

1. Se mejoró el programa ya existente en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad Química de la UNAM para la caracterización de la fracción pesada  $C_{n+}$ , mediante el cual se estiman las propiedades de inspección y las propiedades críticas de un número definido de pseudo-componentes a partir del peso molecular medio, densidad relativa media y fracción mol de la fracción pesada. La mejora consistió principalmente en la implantación de los modelos de alfa, los parámetros de interacción binarios ( $k_{ij}^s$ ) y un modelo para el traslado de volumen en la fase correspondiente al líquido.
2. El estudio de sistemas como los aceites crudos representan un alto grado de complejidad debido al enorme número de componentes de los cuales se conforman, por lo tanto entre menor sea el número de componentes en los que se divide la fracción pesada, su manejo será más sencillo. Para el método de caracterización de la fracción pesada propuesto, la elección de 3, 5 o 10 pseudo-componentes para el desdoblamiento de la fracción pesada no afecta significativamente la representación de la envolvente de fases  $P-T$ .
3. De los tres modelos de alfa estudiados (Peng y Robinson <sup>[11]</sup>, Twu et al. <sup>[12 y 13]</sup> y Gasem et al. <sup>[14]</sup>) podemos concluir que el modelo que presenta la menor dependencia a la temperatura es el de Twu et al. <sup>[12 y 13]</sup>. Gasem et al <sup>[14]</sup> queda en segundo término y Peng y Robinson <sup>[11]</sup> es el que muestra mayor dependencia.
4. Se logró mejorar considerablemente la predicción de los experimentos  $CCE$  y  $DLE$  en cuanto a la densidad en la fase líquida por medio de un traslado de volumen.



---

## RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

1. Mejorar la predicción de la densidad relativa en la región de líquido.
2. Incorporar el efecto de la densidad relativa en la región de líquido para el ajuste de los kij's.
3. Estudio y desarrollo de modelos moleculares para sustancias extra pesadas (asfaltenos).



---

## Referencias Bibliográficas

- [1] Whitson, C.H. and Brule, M.R.: "Phase Behavior"; *Monograph Volume 20, Society of Petroleum Engineers*, 2000.
- [2] Danesh, A.: "PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids"; *ELSEVIER*, Third Impression, 2003.
- [3] Bazúa, E.R.: "Equilibrio Físico"; Facultad de Química, UNAM (febrero 1999).
- [4] Escobedo, G.N.: "Desarrollo de nuevas reglas de mezclado para la ecuación de Soave a partir de la energía libre de exceso de Helmholtz". Master's thesis, 1995, Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE.
- [5] López, S.: "Nueva regla de mezclado para la ecuación cúbica de Patel-Teja". Master's thesis, 1996, Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE.
- [6] López, D.N.: "Determinación de densidades líquidas de hidrocarburos mediante la técnica de densimetría de tubo vibrante". Thesis, April 2004. Universidad Autónoma Metropolitana campus Azcapotzalco.
- [7] Designation D2892-84, "Distillation of Crude Petroleum", *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM, Philadelphia, Pennsylvania (1984).
- [8] Watson, K.M., Nelson, E.F., and Murphy, G.B.: "Characterization of Petroleum Fractions", *Ind. Eng. Chem.* (1935) **27**: 1460.
- [9] Watson, K.M., Nelson, E. F.: "Improved Methods for Approximating Critical and Thermal Properties of Petroleum", *Ind. Eng. Chem.* (1933) **25**: No. 8, 880.
- [10] <http://www.pemex.com>
- [11] Peng, D.Y. and Robinson, D.B.: "A new two-constant equation of state". *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, (1976) **15**: 58-64.
- [12] Twu, C.H.; Coon, J.E. and Cunningham, J.R.: "A new generalized alpha function for a cubic equation of state". Part 1. *Fluid Phase Equilibria*, (1995) **105**: 49-59.
- [13] Twu, C.H.; Coon, J.E. and Cunningham, J.R.: "A new generalized alpha function for a cubic equation of state". Part 2. *Fluid Phase Equilibria*, (1995) **105**: 61-69.



- 
- [14] Gasem, K.A.M.; Gao, W.; Pan, Z. and Robinson Jr., R.L.: "A modified temperature dependence for the Peng-Robinson equation of state". *Fluid Phase Equilibria*, (2001) **181**: 113-125.
- [15] Heyen, G.: Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Phase Equilibria Fluid Properties in the Chemical Industry, *DECHEMA*, Frankfurt/Main, (1980) 9-13.
- [16] Twu, C.H.; Bluck, D.; Cunningham, J.R. and Coon, J.E. *Fluid Phase Equilibria*, (1991) **69**: 33-45.
- [17] Twu, C.H.; Bluck, D.; Cunningham, J.R. and Coon, J.E. *Fluid Phase Equilibria*, (1995) **105**: 49-61.
- [18] Hinojosa, H.; "Desarrollo de un módulo computacional para representar los experimentos *PVT* de sistemas gas-aceite". Master's thesis, 2006 Facultad de Química, UNAM.
- [19] Solórzano, M.: "Estudio comparativo de algunas reglas de mezclado para ecuaciones de estado cúbicas en la predicción de equilibrio líquido-vapor multicomponente". Thesis, 1993 Facultad de Química, UNAM.
- [20] Whitson, C.H.; Andersen, T.F. and Soreide, I.: "C<sub>7+</sub> Characterization of related equilibrium fluids using the gamma distribution". C<sub>7+</sub> Fraction characterization, L.G. Chornand G.A. Mansoori (eds.), *Advances in Thermodynamics*, Taylor & Francis, New York City, (1989) **1**: 35-36.
- [21] Yarborough, L.: "Application of a generalized equation of state to petroleum reservoir fluids". Equations of state in engineering and research, K. C. Chao, R.L. Robinson Jr. (eds.) *Advances in Chemistry Series*, American Chemical Soc., Washington, D.C., (1978) 182, 386.
- [22] Soreide, 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).
- [23] Kesler, M.G. and Lee, B.I.: "Improve predictions of enthalpy of fractions". *Hydro. Proc.*, (March 1976) **55**: 153.



- 
- [24] Pitzer, K.S. et al.: "The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids, II. Compressibility factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization", *J. Amer. Chem. Soc.* (1955) **77**: No. 13, 3433.
- [25] Lee, B.I. and Kesler, M.G.: "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States", *AIChE J.* (1975) **21**: 510.
- [26] Kennedy, H.T., Olson, C.R.: "Bubble Formation in Supersaturated Hydrocarbon Mixtures", *Oil & Gas J.* (October 1952) 271.
- [27] Jaramillo, I.: "Análisis de correlaciones para caracterizar sistemas aceite-gas y representar experimentos PVT" Master's thesis. (2007), Facultad de Química, UNAM.
- [28] Soave, G.: "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state". *Chem. Eng. Sci.*, (1972) **27**: 1197-1203.
- [29] Stryjek, R. and Vera, J.H.: "An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures". *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, (1986) **64**: 323-333.
- [30] Robinson, D.B., Peng D.Y. and Ng, H.Y.: "Capabilities of the Peng-Robinson programs" Part 2: *Three Phase and Hydrate Calculation Hydrocarbon Proc.* (1979) **58**: 269.
- [31] Robinson, D.B., Peng D.Y. and Ng, H.Y.: "The characterization of the heptane and heavier fractions". *Research Report 28, Gas Producers Assn.*, Tsa, Oklahoma (1978).
- [32] van der Waals, J.D.: "Continuity of the gaseous liquid state of matter". (1873).
- [33] Redlich, O. and Kwong, J.N.S.: "On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state fugacities of gaseous solutions". *Chem. Rev.* (1949) **44**: 233.
- [34] Elliot, J. and Daubert, T.: "Revised procedure for phase equilibrium calculations with Soave equation of state". *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, (1985) **23**: 743-748.
- [35] Varotsis, N.; Stewart, G., Todd, A.C. and Clancy, M.: "Phase behavior of systems comprising north sea reservoir fluids and injection gases". *JTP*, (November 1986) 38, **11**: 1221-1233.



- 
- [36] Knapp, H.: "Vapor-Liquid equilibria for mixtures of low boiling substances". Chemistry Data Series, *DECHEMA*, (1982) **6**.
- [37] Chueh, P.L. and Prausnitz, J.M.: "Calculation of high pressure vapor-liquid equilibria". *Ind. Eng. Chem.* (1968) **60**: 13.
- [38] Chueh, P.L. and Prausnitz, J.M.: "Vapor-Liquid equilibria at high pressures, calculation of partial molar volume in non-polar liquid mixtures". *AICHE* (1967) **13**, **6**: 1099-1113.
- [39] Peneloux, A.; Rauzy, E. and Freze, R.: "A consistent correction Redlich-Kwong-Soave volumes". *J. Fluid Phase Equilibria*, (1982) **8**: 7-23.
- [40] Rackett, H.G.: "Equation of state for saturated liquids". *J. Chem. Eng. Data*, (1973) **15**, **4**: 514-517.
- [41] Spencer, C.F. and Danner, R.P. : "Prediction of bubble point pressure of mixtures". *J. Chem. Eng. Data*, (1973) **18**, **2**: 230-234.
- [42] Yamada, T. and Gunn, R.: "Saturated liquid molar volumes: the Rackett equation". *J. Chem. Eng. Data*, (1973) **18**, **2**: 234-236.
- [43] Jhaveri, B.S. and Youngren, G.K.: "Three parameter modification of Peng-Robinson equation of state to improve volumetric predictions", *SPE* (1984) 13118.



---

## APÉNDICE A

### Destilación *TBP* y Cromatografía

#### 1.- Destilación *TBP*

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

En la norma ASTM D-2892<sup>[7]</sup> se tiene el procedimiento utilizado para análisis *TBP* de líquidos provenientes del tanque de almacenaje. En esta norma se especifica el procedimiento general para la destilación *TBP*, incluyendo las características del equipo, relación de reflujo, tamaño de la muestra y los procedimientos de cálculo necesarios para obtener la gráfica de volumen de destilado acumulado contra la presión.

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

La masa,  $m_i$ , de cada corte de destilación es medida directamente durante el análisis *TBP*, y es convertida a moles,  $n_i$ , a través del peso molecular  $M_i$ . El



volumen de la fracción  $V_i$  es calculado a partir de la masa  $m_i$  y la densidad  $\rho_i$ .  $M_i$  es medida por el método de disminución del punto de congelación y  $\gamma_i$  mediante un picnómetro o un densímetro. Las propiedades promedio de la fracción  $C_{n+}$  están dadas por:

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

$$\rho_{C_{7+}} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N V_i} \quad (2)$$

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

## 2.- Cromatografía

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

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



## APÉNDICE B

### Características de los aceites crudos utilizados

#### Características del CRUDO 1

1. Propiedades a condiciones de yacimiento:

Tipo de crudo	Pesado
Presión de yacimiento ( $P_y$ )	15.1 MPa
Temperatura de yacimiento ( $T_y$ )	389 K
Grados API	13.65
Número de componentes	34 ( $C_{30+}$ )
Presión de burbuja ( $P_b$ ) a $T_y$	12.7 MPa

2. Reporta 4 puntos de burbuja:

Presión (MPa)	Temperatura de burbuja (K)
9.0	303.15
10.4	333.15
11.5	363.15
12.7	389.45

3. Método de caracterización del crudo:

Propiedad	Método
$T_c$ y $P_c$	Lee-Kesler <sup>[23]</sup>
$\gamma_i$	Soreide <sup>[22]</sup>
$T_b$	Soreide <sup>[22]</sup>
$\omega_i$ ajuste de $T_b$	Ajuste de $T_b$
5 pseudo-componentes	Cuadratura gaussiana



#### 4. Resultados de la caracterización

Componente	$Z$	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	$\omega$	$M$
N2	0.0032	126	3.4	0.045	28.01
CO2	0.0240	304	7.4	0.231	44
H2S	0.0201	373	9.0	0.1	34.08
C1	0.2535	190	4.6	0.011	16.04
C2	0.0581	305	4.8	0.091	30.07
C3	0.0469	369	4.2	0.145	44.1
iC4	0.0062	408	3.6	0.175	58.12
C4	0.0239	425	3.8	0.193	58.12
iC5	0.0098	460	3.4	0.227	72.15
C5	0.0155	469	3.3	0.251	72.15
C6	0.0240	519	3.0	0.299	84
C7	0.0291	546	3.1	0.324	96
C8	0.0330	571	2.9	0.354	107
C9	0.0305	598	2.7	0.396	121
C10	0.0272	621	2.5	0.436	134
C11	0.0231	641	2.4	0.477	147
C12	0.0209	662	2.2	0.519	161
C13	0.0200	681	2.0	0.560	175
C14	0.0181	700	1.9	0.602	190
C15	0.0175	719	1.8	0.647	206
C16	0.0160	735	1.7	0.692	222
C17	0.0140	751	1.6	0.731	237
C18	0.0135	763	1.5	0.769	251
C19	0.0132	774	1.5	0.799	263
C20	0.0119	784	1.4	0.829	275



---

Componente	$z$	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	$\omega$	$M$
C21	0.0112	796	1.4	0.869	291
C22	0.0107	804	1.3	0.888	300
C23	0.0100	813	1.3	0.915	312
C24	0.0097	821	1.2	0.942	324
C25	0.0093	830	1.2	0.972	337
C26	0.0094	838	1.19	0.998	349
C27	0.0090	845	1.16	1.020	360
C28	0.0086	852	1.13	1.046	372
C29	0.0095	858	1.10	1.066	382
Pseudo 1	0.0251	926	1.32	1.013	459.895
Pseudo 2	0.0431	993	1.10	1.194	646.690
Pseudo 3	0.0397	1070	0.93	1.382	1001.328
Pseudo 4	0.0229	1137	0.86	1.477	1568.187
Pseudo 5	0.0079	1192	0.87	1.461	2470.609



## Características del CRUDO 2

1. Propiedades a condiciones de yacimiento:

Tipo de crudo	Pesado
Presión de yacimiento ( $P_y$ )	15.4 MPa
Temperatura de yacimiento ( $T_y$ )	390 K
Grados API	12.93
Número de componentes	34 (C <sub>30+</sub> )
Presión de burbuja ( $P_b$ ) a $T_y$	14.2 MPa

2. Reporta 4 puntos de burbuja:

Presión (MPa)	Temperatura de burbuja (K)
10.2	303.15
11.7	333.15
12.9	363.15
14.1	390.45

3. Método de caracterización del crudo:

Propiedad	Método
$T_c$ y $P_c$	Lee-Kesler <sup>[23]</sup>
$\gamma_i$	Soreide <sup>[22]</sup>
$T_b$	Soreide <sup>[22]</sup>
$\omega_i$ ajuste de $T_b$	Ajuste de $T_b$
5 pseudo-componentes	Cuadratura gaussiana



#### 4. Resultados de la caracterización

Componente	$z$	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	$\omega$	$M$
N2	0.0032	399.4	3.39	0.045	28.01
CO2	0.024	577.3	7.38	0.231	44
H2S	0.0201	646.7	9.00	0.1	34.08
C1	0.2535	463.7	4.60	0.011	16.04
C2	0.0581	578.6	4.88	0.091	30.07
C3	0.0469	642.9	4.25	0.145	44.1
iC4	0.0062	681.3	3.65	0.176	58.12
C4	0.0239	698.3	3.79	0.193	58.12
iC5	0.0098	733.6	3.38	0.227	72.15
C5	0.0155	742.8	3.37	0.251	72.15
C6	0.0232	792.9	3.05	0.299	84
C7	0.0269	820.1	3.07	0.324	96
C8	0.03	844.1	2.94	0.354	107
C9	0.0281	871.4	2.73	0.396	121
C10	0.0257	894.2	2.55	0.436	134
C11	0.0217	914.7	2.38	0.477	147
C12	0.0195	935.2	2.22	0.519	161
C13	0.0187	954.5	2.08	0.560	175
C14	0.0168	973.7	1.96	0.603	190
C15	0.0163	992.3	1.84	0.647	206
C16	0.0147	1008.8	1.72	0.692	222
C17	0.0129	1023.9	1.64	0.731	237
C18	0.0123	1036.5	1.56	0.769	251
C19	0.0123	1047.1	1.49	0.799	263
C20	0.0104	1057.2	1.44	0.829	275



---

Componente	$z$	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	$\omega$	$M$
C21	0.01	1069.6	1.37	0.869	291
C22	0.0095	1077.1	1.35	0.888	300
C23	0.0088	1086.2	1.31	0.915	312
C24	0.0084	1094.7	1.27	0.942	324
C25	0.0084	1103.0	1.22	0.973	337
C26	0.008	1110.9	1.19	0.998	349
C27	0.0072	1118.1	1.16	1.020	360
C28	0.0076	1125.2	1.13	1.046	372
C29	0.0079	1131.1	1.11	1.066	382
Pseudo 1	0.0239	1197.6	1.28	1.029	462.323
Pseudo 2	0.0417	1266.8	1.06	1.223	656.340
Pseudo 3	0.0383	1345.7	0.89	1.419	1024.690
Pseudo 4	0.0224	1413.0	0.83	1.515	1613.467
Pseudo 5	0.0079	1466.8	0.85	1.494	2550.782



## Características del CRUDO 3

1. Propiedades a condiciones de yacimiento:

Tipo de crudo	Mediano
Presión de yacimiento ( $P_y$ )	44.4 MPa
Temperatura de yacimiento ( $T_y$ )	403 K
Grados <i>API</i>	25.19
Número de componentes	15 ( $C_{11+}$ )
Presión de burbuja ( $P_b$ ) a $T_y$	20.1 MPa

2. Reporta 4 puntos de burbuja:

Presión (MPa)	Temperatura de burbuja (K)
12.6	295.15
15.1	323.15
17.1	348.15
18.5	373.15
20.1	403.15

3. Método de caracterización del crudo:

Propiedad	Método
$T_c$ y $P_c$	Lee-Kesler <sup>[23]</sup>
$\gamma_i$	Soreide <sup>[22]</sup>
$T_b$	Soreide <sup>[22]</sup>
$\omega_i$ ajuste de $T_b$	Ajuste de $T_b$
5 pseudo-componentes	Cuadratura gaussiana



#### 4. Resultados de la caracterización

Componente	$z$	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	$\omega$	$M$
N2	0.00254	399.4	3.39	0.045	28.01
CO2	0.08364	577.4	7.38	0.231	44
H2S	0.02764	646.7	9.00	0.1	34.08
C1	0.25696	463.7	4.60	0.012	16.04
C2	0.06665	578.6	4.88	0.091	30.07
C3	0.05738	642.9	4.25	0.145	44.1
iC4	0.0095	681.3	3.65	0.176	58.12
C4	0.04364	698.3	3.79	0.193	58.12
iC5	0.01941	733.6	3.38	0.227	72.15
C5	0.02709	742.8	3.37	0.251	72.15
C6	0.041	792.9	3.05	0.298	84
C7	0.0348	819.5	2.95	0.331	96.5
C8	0.03258	848.9	2.77	0.373	111
C9	0.02912	869.2	2.64	0.403	121.4
C10	0.02814	890.6	2.52	0.437	133
Pseudo 1	0.0409	946.8	2.42	0.498	160.145
Pseudo 2	0.0726	1033.7	1.80	0.696	235.190
Pseudo 3	0.0685	1138.1	1.25	0.999	377.666
Pseudo 4	0.0420	1236.4	0.89	1.339	605.403
Pseudo 5	0.0159	1323.2	0.70	1.645	967.952



## Características del CRUDO 4

### 1. Propiedades a condiciones de yacimiento:

Tipo de crudo	Pesado
Presión de yacimiento ( $P_y$ )	32.08 MPa
Temperatura de yacimiento ( $T_y$ )	390 K
Grados <i>API</i>	15.1
Número de componentes	15 ( $C_{11+}$ )
Presión de burbuja ( $P_b$ ) a $T_y$	8.8 MPa

### 2. Reporta 4 puntos de burbuja:

Presión (MPa)	Temperatura de burbuja (K)
6.7	293.15
7.5	323.15
8.2	348.15
8.8	390.15

### 3. Método de caracterización del crudo:

Propiedad	Método
$T_c$ y $P_c$	Lee-Kesler <sup>[23]</sup>
$\gamma_i$	Soreide <sup>[22]</sup>
$T_b$	Soreide <sup>[22]</sup>
$\omega_i$ ajuste de $T_b$	Ajuste de $T_b$
5 pseudo-componentes	Cuadratura gaussiana



#### 4. Resultados de la caracterización

Componente	$z$	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	$\omega$	$M$
N2	0.00233	399.4	3.39	0.045	28.0
CO2	0.00589	577.3	7.38	0.231	44.0
H2S	0.00151	646.7	9.00	0.1	34.1
C1	0.1832	463.7	4.60	0.012	16.0
C2	0.03997	578.6	4.88	0.091	30.1
C3	0.0575	642.9	4.25	0.145	44.1
iC4	0.00594	681.3	3.65	0.176	58.1
C4	0.02916	698.3	3.79	0.193	58.1
iC5	0.01351	733.6	3.38	0.227	72.2
C5	0.02344	742.8	3.37	0.251	72.2
C6	0.04047	792.9	3.05	0.299	84.0
C7	0.03473	821.4	2.83	0.340	98.0
C8	0.02695	839.1	2.72	0.367	107.0
C9	0.05597	861.6	2.56	0.404	119.0
C10	0.03303	902.4	2.23	0.484	144.0
Pseudo 1	0.0733	991.4	2.32	0.547	183.846
Pseudo 2	0.1317	1086.3	1.72	0.765	280.818
Pseudo 3	0.1273	1193.9	1.22	1.064	464.924
Pseudo 4	0.0812	1289.9	0.93	1.349	759.201
Pseudo 5	0.03278	1370.7	0.79	1.546	1227.682



## Características del CRUDO 5

### 1. Propiedades a condiciones de yacimiento:

Tipo de crudo	Mediano
Presión de yacimiento ( $P_y$ )	61.4 MPa
Temperatura de yacimiento ( $T_y$ )	396 K
Grados <i>API</i>	22.47
Número de componentes	15 ( $C_{11+}$ )
Presión de burbuja ( $P_b$ ) a $T_y$	6.6 MPa

### 2. Reporta 4 puntos de burbuja:

Presión (MPa)	Temperatura de burbuja (K)
4.5	299.15
5.4	323.15
6.1	348.15
6.5	373.15
6.6	396.15

### 3. Método de caracterización del crudo:

Propiedad	Método
$T_c$ y $P_c$	Lee-Kesler <sup>[23]</sup>
$\gamma_i$	Soreide <sup>[22]</sup>
$T_b$	Soreide <sup>[22]</sup>
$\omega_i$ ajuste de $T_b$	Ajuste de $T_b$
5 pseudo-componentes	Cuadratura gaussiana



#### 4. Resultados de la caracterización

Componente	$z$	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	$\omega$	$M$
N2	0.01137	399.4	3.39	0.045	28.0
CO2	0.00622	577.4	7.38	0.231	44.0
H2S	0	646.7	9.00	0.1	34.1
C1	0.12632	463.7	4.60	0.012	16.0
C2	0.04952	578.6	4.88	0.091	30.1
C3	0.05583	642.9	4.25	0.145	44.1
iC4	0.0162	681.3	3.65	0.176	58.1
C4	0.05655	698.3	3.79	0.193	58.1
iC5	0.01567	733.6	3.38	0.227	72.2
C5	0.01671	742.8	3.37	0.251	72.2
C6	0.03741	792.9	3.05	0.299	84.0
C7	0.05166	821.8	2.87	0.339	98.0
C8	0.04986	850.0	2.72	0.378	112.0
C9	0.04585	874.6	2.63	0.409	124.0
C10	0.04173	897.9	2.48	0.448	137.0
Pseudo 1	0.06861	960.8	2.28	0.531	171.232
Pseudo 2	0.12345	1056.9	1.64	0.765	262.467
Pseudo 3	0.11955	1167.6	1.11	1.109	435.680
Pseudo 4	0.07648	1267.1	0.79	1.469	712.547
Pseudo 5	0.03101	1350.7	0.65	1.750	1153.312



## Características del CRUDO 6

1. Propiedades a condiciones de yacimiento:

Tipo de crudo	Ligero
Presión de yacimiento ( $P_y$ )	77.11 MPa
Temperatura de yacimiento ( $T_y$ )	410 K
Grados <i>API</i>	38.69
Número de componentes	15 ( $C_{11+}$ )
Presión de burbuja ( $P_b$ ) a $T_y$	14.71 MPa

2. Reporta 5 puntos de burbuja:

Presión (MPa)	Temperatura de burbuja (K)
9.2	298.15
10.6	323.15
12.2	348.15
13.3	373.15
14.7	410.65

3. Método de caracterización del crudo:

Propiedad	Método
$T_c$ y $P_c$	Lee-Kesler <sup>[23]</sup>
$\gamma_i$	Soreide <sup>[22]</sup>
$T_b$	Soreide <sup>[22]</sup>
$\omega_i$ ajuste de $T_b$	Ajuste de $T_b$
5 pseudo-componentes	Cuadratura gaussiana



#### 4. Resultados de la caracterización

Componente	$Z$	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	$\omega$	$M$
N2	0.00258	399.4	3.39	0.045	28.01
CO2	0.00472	577.4	7.38	0.231	44
H2S	0.00053	646.7	9.00	0.1	34.08
C1	0.35949	463.7	4.60	0.011	16.04
C2	0.06609	578.6	4.88	0.091	30.07
C3	0.04904	642.9	4.25	0.145	44.1
iC4	0.00661	681.3	3.65	0.176	58.12
C4	0.0372	698.3	3.79	0.193	58.12
iC5	0.01588	733.6	3.38	0.227	72.15
C5	0.02512	742.8	3.37	0.251	72.15
C6	0.04434	792.9	3.05	0.299	84
C7	0.04556	815.7	2.91	0.329	95
C8	0.03973	846.4	2.75	0.372	110
C9	0.0393	867.8	2.72	0.394	119.6
C10	0.03428	894.0	2.54	0.437	134
Pseudo 1	0.04447	934.3	2.40	0.490	155.132
Pseudo 2	0.07527	1002.1	1.90	0.643	209.420
Pseudo 3	0.06490	1091.4	1.37	0.894	312.487
Pseudo 4	0.03448	1182.9	0.98	1.209	477.232
Pseudo 5	0.01040	1270.6	0.73	1.552	739.501



---

## APÉNDICE C

### Experimentos *PVT*

#### EXPERIMENTO DE EXPANSIÓN A COMPOSICIÓN CONSTANTE (*CCE, Constant Composition Expansion*)

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

La *Figura 1* ilustra el procedimiento para llevar a cabo el experimento *CCE*, el cual inicia cuando una celda se llena con un volumen conocido de fluido y después se lleva a una presión apenas por arriba de la presión de yacimiento, asegurando que el fluido esté en la zona de una fase <sup>[1]</sup>. La temperatura del sistema se mantiene constante e igual a la temperatura del yacimiento.

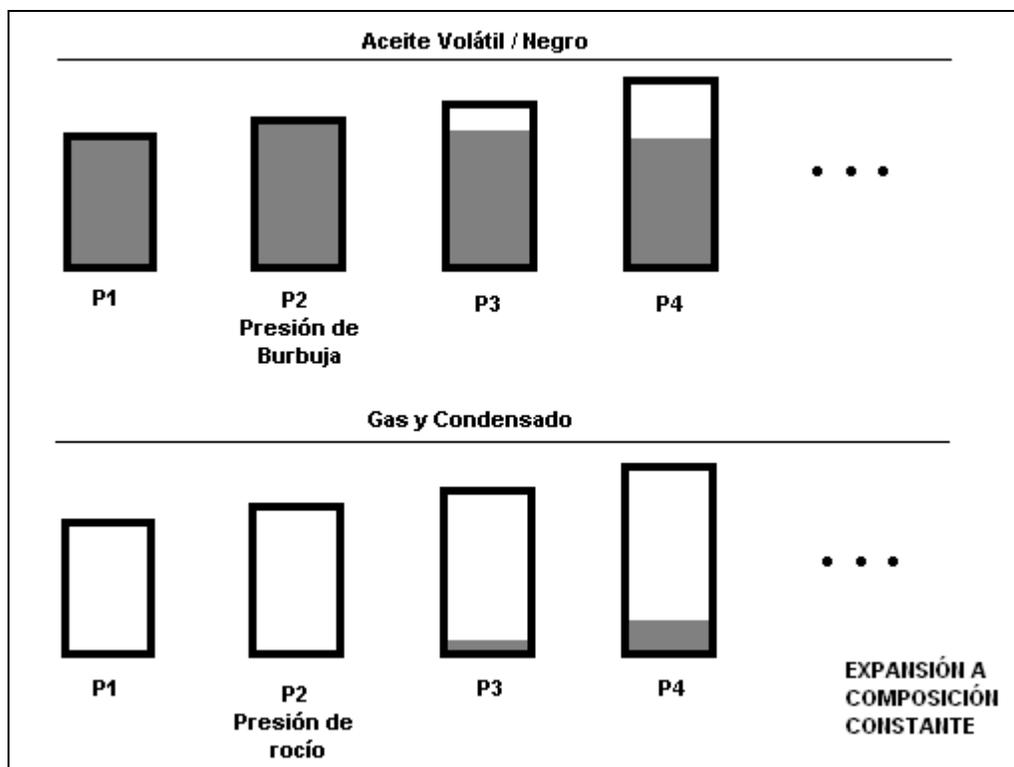


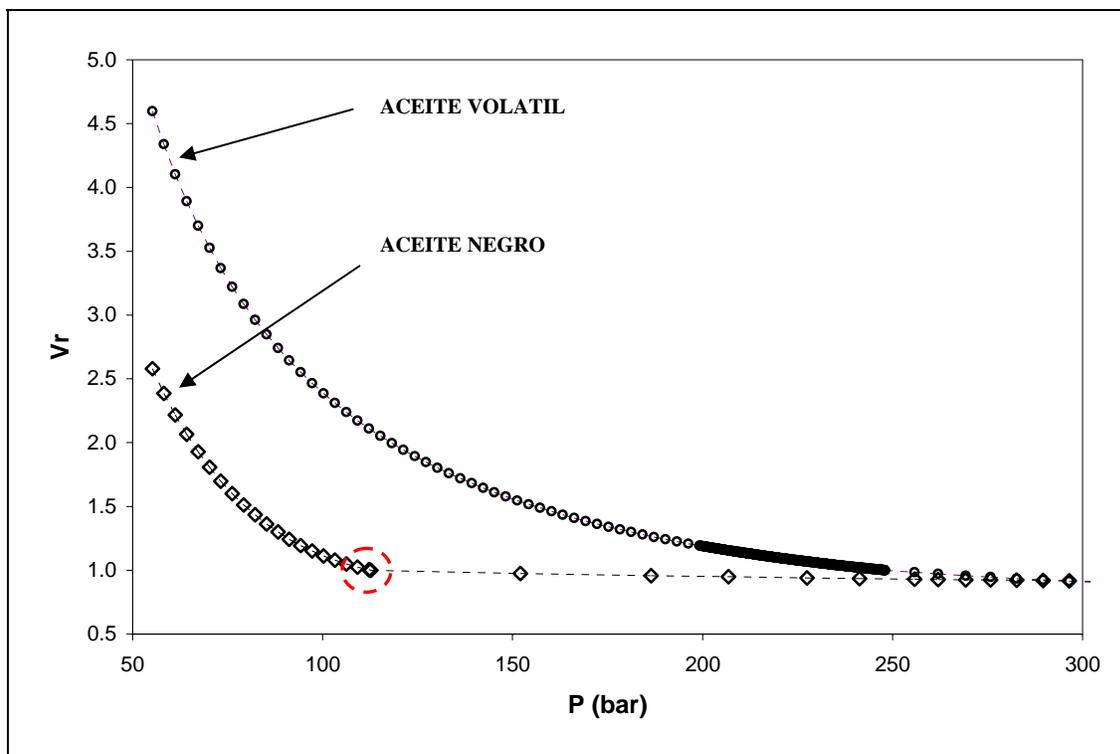
Figura 1. Descripción de un Experimento CCE para un Aceite y para un Gas Condensado <sup>[18]</sup>.

A medida que la presión disminuye, el volumen del aceite, o del aceite más el gas liberado, es medido. El fluido es agitado a cada presión mediante un agitador magnético en la parte más baja de la celda para evitar el fenómeno de súper saturación o equilibrio meta estable, donde la mezcla permanece como una sola fase aunque debería existir en dos fases <sup>[26]</sup>. En algunos casos, la súper saturación ocurre de 50 a 100 psí (0.35 MPa a 0.70 MPa) por debajo del punto de burbuja. Al agitar la mezcla a cada nueva presión, la condición de súper saturación es evitada, además de permitir una determinación más precisa del punto de burbuja.

Justo debajo del punto de burbuja, el volumen medido aumentará más rápidamente porque el gas es liberado del aceite, lo que aumenta la compresibilidad de todo el sistema. El volumen total  $V_T$ , es medido después de que la mezcla de dos fases ha llegado al equilibrio. La presión se va



disminuyendo en etapas que varían de 5 a 200 psí (0.04 MPa a 1.4 MPa), donde el equilibrio es obtenido a cada presión. Cuando la presión menor se alcanza, el volumen total es de tres a cinco veces el volumen del punto de burbuja. El volumen de la celda es graficado contra la presión y la gráfica resultante debe ser similar a la *Gráfica 1*.



*Gráfica 1.* Gráficas típicas del volumen relativo  $V_r$ , contra la presión para un aceite volátil y un aceite negro. <sup>[18]</sup>

Para un aceite negro (aquel sistema en el que la temperatura del yacimiento es mucho menor que la temperatura crítica de la mezcla), la discontinuidad en la tendencia del volumen en función de la presión a la presión de burbuja es muy marcada y puede ser leída de la gráfica (ver círculo en la *Gráfica 1*). Los aceites volátiles no exhiben una discontinuidad clara porque la compresibilidad del aceite es similar a la compresibilidad del sistema en dos fases. Este hecho imposibilita la determinación del punto de burbuja en una celda visual óptica. En su lugar, una



celda con mirilla es usada y la saturación es determinada visualmente cuando aparece la primera burbuja <sup>[18]</sup>.

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

$$V_r = \frac{V_T}{V_{ob}} \quad (1)$$

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

$$c = -\frac{1}{V_r} \left( \frac{\partial V_r}{\partial P} \right)_T ; \quad P > P_b \quad (2)$$

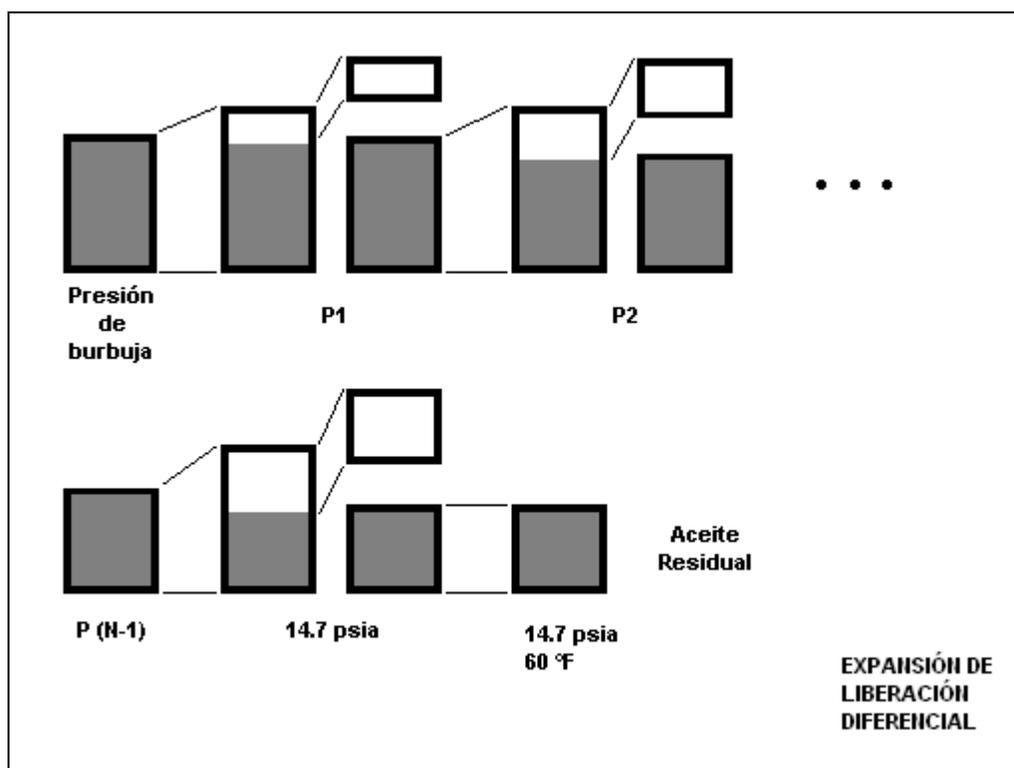
La información del experimento *CCE* para gas y condensado incluyen el volumen total relativo  $V_{ts}$ , (definido como el volumen de gas o gas más aceite dividido por el volumen en el punto de rocío) y los factores de compresibilidad (para presiones mayores a la presión de rocío) <sup>[18]</sup>.

La mayoría de los experimentos *CCE* son llevados a cabo en una celda visual para sistemas de gas y condensado. Adicionalmente el volumen relativo del aceite ( $V_r$ ) puede ser reportado a presiones menores a la presión de rocío. El volumen relativo del aceite puede ser relacionado al volumen total o al volumen del sistema en la saturación <sup>[18]</sup>.



## 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 y por lo tanto entregar datos *PVT* confiables para estimar el desarrollo del yacimiento. La *Figura 2* ilustra el procedimiento de laboratorio para el experimento *DLE* <sup>[1]</sup>.



*Figura 2.- Descripción del experimento DLE para un aceite.* <sup>[18]</sup>

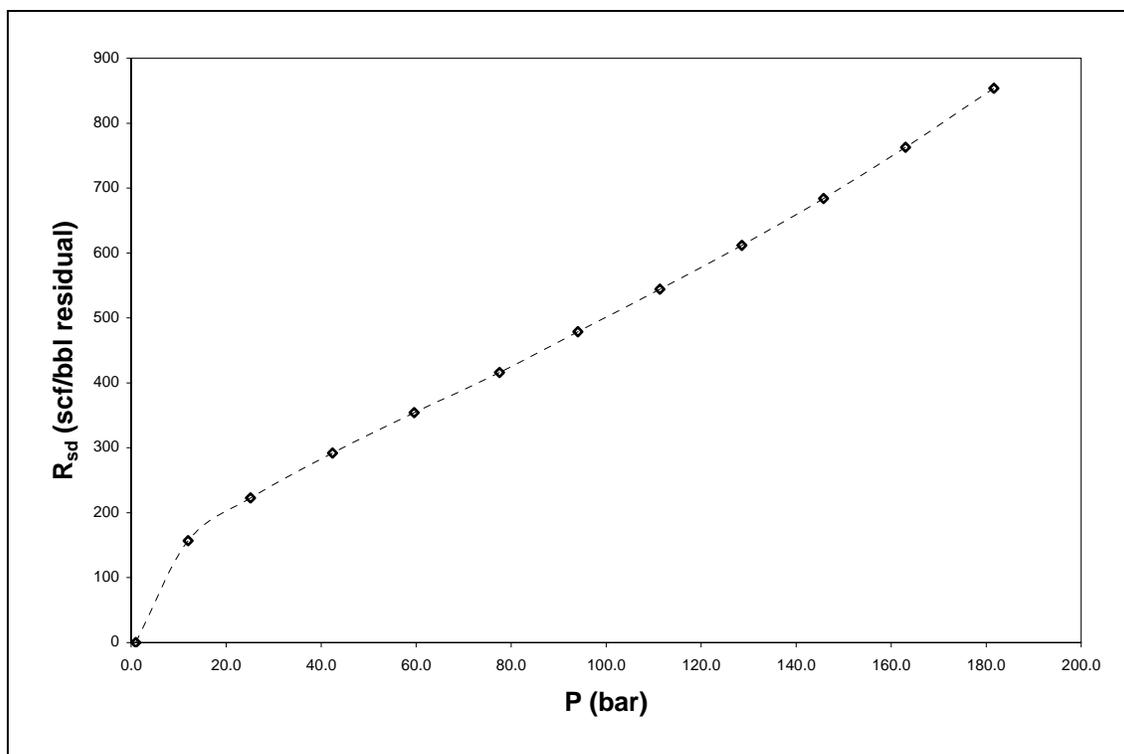
Una celda de presión no-visual se llena con una muestra del aceite, el cual se lleva a una sola fase a la temperatura del yacimiento. La presión se disminuye hasta que el fluido alcanza su punto de burbuja, donde el volumen del aceite  $V_{ob}$ , se mide. Debido a que la masa inicial de la muestra es conocida, la densidad del punto de burbuja  $\rho_{ob}$ , puede ser calculada <sup>[18]</sup>.



La presión se lleva por debajo de la presión de saturación y la celda se agita hasta que el equilibrio se alcanza. Todo el gas que se liberó se remueve a presión constante. Entonces, el volumen  $\Delta V_g$ , moles  $\Delta n_g$  y la densidad relativa  $\gamma_g$  del gas que fue retirado son medidas. El volumen de aceite restante también se mide. Este procedimiento se repite 10 a 15 veces a presiones menores y finalmente a presión atmosférica. El volumen de aceite residual ( $V_{or}$ ) y su densidad relativa  $\gamma_{or}$ , se miden a  $60^\circ\text{F}$  ( $288.7\text{ K}$ ). Otras propiedades son calculadas con base en los datos medidos ( $\Delta V_g$ ,  $V_o$ ,  $\Delta n_g$ ,  $\gamma_g$ ,  $V_{or}$ ,  $\gamma_{or}$ ), las cuales incluyen los siguientes parámetros [18]:

- A. Relación gas/aceite diferencial ( $R_{sd}$ ): Este parámetro es función de la presión e indica la cantidad de gas que se libera por una cantidad definida de aceite cuando la presión se reduce. La ecuación (3) se utiliza para calcular la  $R_{sd}$  en unidades de pies cúbicos estándar por barril de aceite.

$$(R_{sd})_k = \frac{\sum_{j=1}^k 379(\Delta n_g)_j}{V_{or}} \quad (3)$$



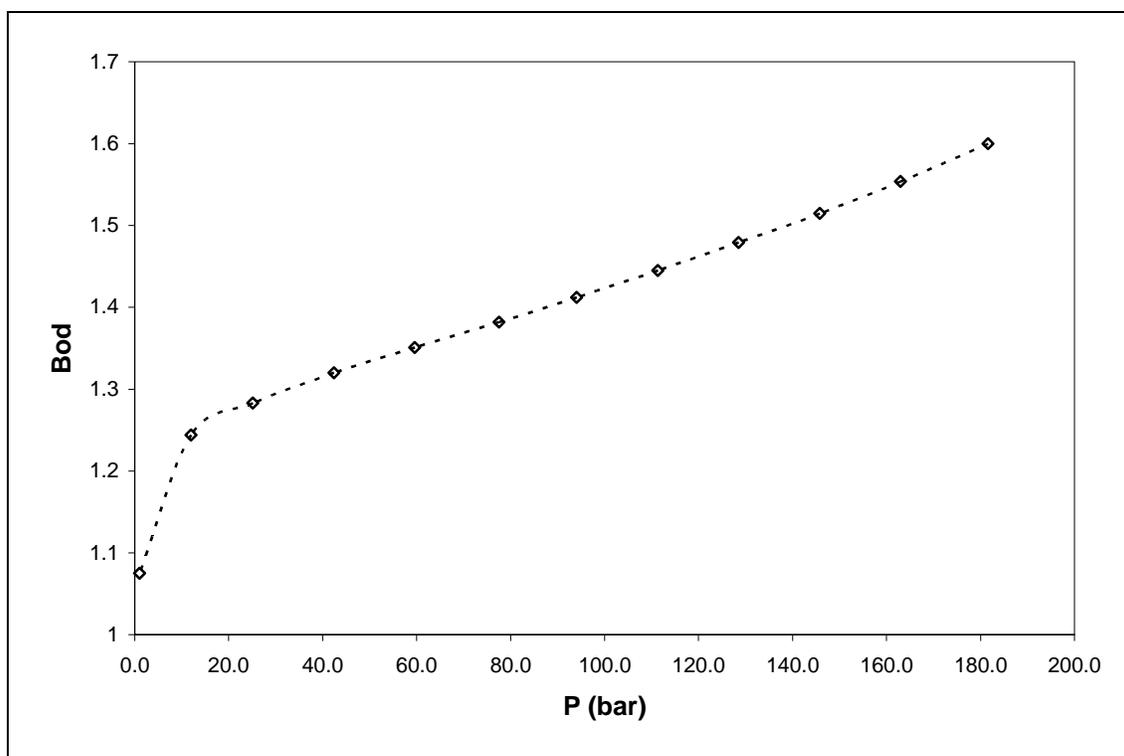
Gráfica 2. Gráfica típica de la Relación Gas/Aceite  $R_{sd}$  (ecuación 3) contra la presión para un aceite volátil. <sup>[18]</sup>

La Gráfica 2 muestra el comportamiento típico de la relación gas/aceite de un aceite volátil en función de la presión. Se observa que la cantidad de gas que puede ser liberada (volumen de gas referido a condiciones estándar) disminuye de forma casi lineal hasta que a presiones bajas cae abruptamente a cero. Esto indica que a presión atmosférica el aceite ya no es capaz de liberar gas <sup>[18]</sup>.

B. Factor de Volumen del Aceite ( $B_{od}$ ): Este parámetro indica la forma en la que el volumen del líquido que está dentro de la celda va evolucionando a medida de que la presión es reducida. La ecuación (4) muestra la forma de calcular el  $B_{od}$ , el cual refiere el volumen del aceite contenido en la celda a una presión del experimento y la temperatura del yacimiento con el volumen de aceite residual  $V_{or}$  o volumen de aceite al final del experimento a temperatura estándar.



$$(B_{od})_k = \frac{(V_o)_k}{V_{or}} \quad (4)$$



Gráfica 3. Gráfica típica del Factor de Volumen  $B_{od}$  (ecuación 4) contra la presión para un aceite volátil. <sup>[18]</sup>

En la *Gráfica 3* se muestra el factor de formación de volumen para un aceite volátil en función de la presión. Este parámetro indica que a medida que la presión disminuye, la cantidad de aceite en la celda disminuirá porque el aceite se va agotando en los compuestos ligeros. El comportamiento es muy similar al mostrado en la *Gráfica 2* porque la cantidad de aceite remanente en la celda está relacionada directamente con la cantidad de gas que es liberado durante una disminución en la presión <sup>[18]</sup>.



C. Factor de compresibilidad del gas producido ( $Z$ ): Este parámetro se calcula para la muestra de gas que es retirada de la celda después de cada expansión. La *ecuación (5)* muestra con cuales parámetros se calcula.

$$(z)_k = \left( \frac{1}{RT} \right) \left( \frac{P \Delta V_g}{\Delta n_g} \right)_k \quad (5)$$

D. Densidad del aceite ( $\rho_o$ ): La densidad del aceite se calcula a partir de la *ecuación (6)* para cada presión del experimento.

$$(\rho_o)_k = \frac{V_{or} (62.4 \gamma_{or}) + \sum_{j=1}^k \frac{28.97}{5.615} (\Delta n_g)_j (\gamma_g)_j}{(V_o)_k} \quad (6)$$

En las *ecuaciones (3) a (6)*,  $V_{or}$  y  $V_o$  están en barriles,  $R_{sd}$  en pies cúbicos estándar por barril,  $B_{od}$  en volumen de gas por volumen de aceite (adimensional),  $\Delta V_g$  en  $\text{ft}^3$ ,  $P$  en psía,  $\Delta n_g$  en lbmol y  $T$  en R. El subíndice  $j=1$  indica la etapa final del *DLE* a presión atmosférica y temperatura de yacimiento <sup>[18]</sup>.



## Nomenclatura

$\omega_i$	Factor Acéntrico
$M_i$	Peso Molecular
$z_i$	Fracción Mol
$P_{ci}$	Presión Crítica
$P_b$	Presión de Burbuja
$T_{ci}$	Temperatura Crítica
$\gamma_i$	Densidad Relativa o Gravedad Específica
$\gamma_o$	Densidad del aceite
$\gamma_{or}$	Densidad Relativa Residual
$\gamma_g$	Densidad del gas
$\rho_i$	Densidad Relativa del gas
$\rho_{ob}$	Densidad del aceite en el Punto de Burbuja
$T_{bi}$	Temperatura Normal de Ebullición
$v_i$	Volumen Específico
$v_{ob}$	Volumen Específico del aceite en el Punto de Burbuja
$V_o$	Volumen Inicial del aceite
$V_T$	Volumen Total
$V_t$	Volumen Total Relativo
$V_r$	Volumen Relativo
$V_{or}$	Volumen de Aceite Residual
$V_{ob}$	Volumen del aceite en el punto de burbuja
$v^s$	Volumen saturado
$v_c$	Volumen crítico
$v_i^L$	Volumen Molar Líquido
$c$	Compresibilidad isotérmica
$\Delta V_g$	Incremento de Volumen del gas
$\Delta n_g$	Incremento de Moles del gas
$R_{sd}$	Relación Gas/Aceite Diferencial
$B_{od}$	Factor de Volumen del Aceite
$PIB$	Parámetros de Interacción Binaria
$EE$	Ecuaciones de estado
$CCE$	Expansión a Composición Constante
$DLE$	Expansión de Liberación Diferencial
$C_{n+}$	Fracción Pesada
$z_{Cn+}$	Fracción Mol de la Fracción Pesada
$\gamma_{Cn+}$	Densidad Relativa de la Fracción Pesada
$TBP$	True Boiling Point
$EVL$	Equilibrio Líquido Vapor
$SCN$	Single Carbon Numbers
$Z_c$	Factor de Compresibilidad Crítico
$Z_{RA}$	Factor de Compresibilidad de Rackett