



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

REPRESENTACIÓN TERMODINÁMICA DE SISTEMAS
ACEITE-GAS POR FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN.
COMPARACIÓN CON DATOS EXPERIMENTALES DE
YACIMIENTOS MEXICANOS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

PRESENTA:

P R E S E N T A :

I.Q.I. SANTIAGO GEORGE HERMAN PECK SCHRAGE

TUTOR:

DR. ENRIQUE RODOLFO BAZÚA RUEDA

422;





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: DR. FERNANDO SAMANIEGO VERDUZCO.

Vocal: DR. FERNANDO BARRAGÁN AROCHE.

Secretario: DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA.

1^{er}. Suplente: DR. MILTON THADEU GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA.

2^{do}. Suplente: DR. ENRIQUE RODOLFO BAZÚA RUEDA.

Lugar donde se realizó la tesis:

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE QUÍMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

TUTOR DE TESIS.

DR. ENRIQUE RODOLFO BAZÚA RUEDA

**“SE AGRADECE A CONACyT POR APOYO FINANCIERO
OTORGADO PARA REALIZAR LA MAESTRÍA”**

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada quiero agradecer a mi familia por el apoyo que siempre me ha brindado para continuar estudiando. En especial, agradezco a mi papá cuyas desiciones fueron fundamentales para que yo haya elegido este camino. También agradezco a mi hermano Christopher por su ayuda para estudiar la maestría, a mis abuelitos Rosa (†) y Santiago (†) por haber confiado siempre en mi capacidad, a mis hermanos Tomás, Rosa, Abi y Clarivel y a mi sobrino Fernando, todos han influido en lo que soy y en lo que hago, por eso solo puedo darles las gracias.

Le doy las más sinceras gracias a mi asesor el Dr. Enrique Bazúa por haberme apoyado con útiles consejos para desarrollar este tema de tesis y que serán de gran utilidad en el futuro.

Agradezco a los miembros del jurado por haberme ayudado en la redacción apropiada de la tesis, sus consejos fueron de gran utilidad y lo seguirán siendo para trabajos posteriores.

Finalmente agradezco a mis compañeros y amigos María, Carlos, Teddy, Ricardo y Geovanny ya que sin su compañía durante este tiempo mi vida hubiera sido muy aburrida.

CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
1. PRELIMINARES.....	3
1.1 Introducción	3
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivo general	4
1.2.2 Objetivos específicos.....	4
1.3 Materiales y métodos	5
1.3.1 Materiales	5
1.3.2 Metodología	5
2. ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS.....	6
2.1 Ecuaciones de estado cúbicas principales.....	8
2.1.1 Ecuación de van der Waals.....	8
2.1.2 Ecuación de Redlich-Kwong	10
2.1.3 Ecuación de Soave-Redlich-Kwong.....	11
2.1.4 Ecuación de Peng-Robinson	12
2.2 Traslado de volumen	14
3. CARACTERIZACIÓN DE FRACCIONES DEL PETRÓLEO	18
3.1 Análisis experimentales.....	18
3.1.1 Destilación TBP	19
3.1.2 Destilación simulada por cromatografía	20
3.2 Distribución molar	20
3.2.1 Distribuciones exponenciales.....	20
3.2.2 Modelo de la distribución Gamma	22
3.3 Estimación de propiedades	24
3.3.1 Factores de caracterización.....	25
3.3.1.1 Factor de caracterización de Watson (K_w)	25
3.3.1.2 Factor de aromaticidad de Jacoby (J_a).....	26
3.3.1.3 Factor de aromaticidad de Yarborough (Y_a).....	27
3.3.1.4 Factor de Sørenseide (C_f)	28

3.3.2	Temperatura de ebullición	28
3.3.3	Propiedades críticas	29
3.3.3.1	Temperatura crítica.....	29
3.3.3.2	Presión crítica	30
3.3.3.3	Factor acéntrico	31
3.3.3.4	Correlación basada en expansión por medio de perturbaciones	32
4.	EXPERIMENTOS PVT	35
4.1	Análisis composicional	35
4.1.1	Muestras de fondo de pozo	35
4.1.2	Muestras recombinadas.....	36
4.2	Experimento de expansión de liberación diferencial (DLE)	37
5.	RECOLECCIÓN DE DATOS	40
5.1	Análisis composicional, temperatura del yacimiento y presión de saturación.....	40
5.2	Expansión de liberación diferencial	42
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
6.1	Caracterización de la fracción pesada C_7^+ de las muestras del yacimiento.	47
6.1.1	Cálculo de los parámetros de interacción binarios.	47
6.1.2	Evaluación de la densidad del líquido residual	48
6.1.3	Evaluación del parámetro α de la función de distribución	55
7.	CONCLUSIONES	66
	REFERENCIAS.....	67
	APÉNDICES	70
A.	Programa PCTSAG	70
B.	Solución de las ecuaciones de estado cúbicas	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Comportamiento PVT de una sustancia pura	7
Figura 2. Interpretación gráfica de las áreas bajo la curva de la función de densidad gamma proporcionales a la fracción mol normalizada	23
Figura 3. Procedimiento para recombinar la muestra del fondo del pozo para obtener la composición global de la muestra.	
MFY: Muestra del fondo del yacimiento, CG: Cromatografía de gases	
DPC: Depresión del punto de congelación, DD: Determinación de densidad.....	37
Figura 4. Representación esquemática del experimento DLE.....	38
Figura 5. Gráfica comparativa de la densidad del líquido residual del yacimiento 1, sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de densidad con la pendiente del traslado de volumen.....	48
Figura 6 Gráfica comparativa de la densidad del líquido residual del yacimiento 2, sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de densidad con la pendiente del traslado de volumen.....	49
Figura 7. Gráfica comparativa de la densidad del líquido residual del yacimiento 3, sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de densidad con la pendiente del traslado de volumen.....	49
Figura 8. Gráfica comparativa de la densidad del líquido residual del yacimiento 4, sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de densidad con la pendiente del traslado de volumen.....	50
Figura 9. Gráfica comparativa de la densidad del líquido residual del yacimiento 5, sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de densidad con la pendiente del traslado de volumen.....	50
Figura 10. Gráfica comparativa de la densidad del líquido residual del yacimiento 6, sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de densidad con la pendiente del traslado de volumen.....	51
Figura 11. Gráfica comparativa de la densidad del líquido residual del yacimiento 7, sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de densidad con la pendiente del traslado de volumen.....	51
Figura 12. Gráfica comparativa de la densidad del líquido residual del yacimiento 8, sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de densidad con la pendiente del traslado de volumen.....	52
Figura 13. Comportamiento del factor de Sørreide con respecto a la pendiente de los componentes ligeros de los crudos.	54
Figura 14. Comportamiento peso molecular de la fracción pesada con respecto al factor de ajuste de pendiente de la fracción pesada.	54
Figura 15. Relación gas – aceite a diferentes valores de α del yacimiento 1.	55
Figura 16. Relación gas – aceite a diferentes valores de α del yacimiento 2.....	56
Figura 17. Relación gas – aceite a diferentes valores de α del yacimiento 3	56
Figura 18. Relación gas – aceite a diferentes valores de α del yacimiento 4	57
Figura 19. Relación gas – aceite a diferentes valores de α del yacimiento 5.....	57
Figura 20. Relación gas – aceite a diferentes valores de α del yacimiento 6	58
Figura 21. Relación gas – aceite a diferentes valores de α del yacimiento 7	58
Figura 22. Relación gas – aceite a diferentes valores de α del yacimiento 8.....	59
Figura 23. Densidad del líquido residual a diferentes valores de α del yacimiento 1.....	59
Figura 24. Densidad del líquido residual a diferentes valores de α del yacimiento 2	60
Figura 25. Densidad del líquido residual a diferentes valores de α del yacimiento 3.....	60
Figura 26. Densidad del líquido residual a diferentes valores de α del yacimiento 4.....	61

Figura 27. Densidad del líquido residual a diferentes valores de α del yacimiento 5	61
Figura 28. Densidad del líquido residual a diferentes valores de α del yacimiento 6	62
Figura 29. Densidad del líquido residual a diferentes valores de α del yacimiento 7.....	62
Figura 30. Densidad del líquido residual a diferentes valores de α del yacimiento 7	63
Figura 31. Comportamiento de la pendiente de los componentes ligeros a diferentes valores de α para los yacimientos 1, 6, 7 y 8.....	63
Figura 32 . Comportamiento de la pendiente de los componentes ligeros a diferentes valores de α para los yacimientos 2, 3, 4 y 5.....	64
Figura 33 . Comportamiento del factor de ajuste de pendiente de los componentes pesados a diferentes valores de α	64
Figura 34. Comportamiento del parámetro de interacción binaria (k_{ij}) entre el metano y los pseudocomponentes a diferentes valores de α	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Constantes para la ecuación (35)	14
Tabla 2. Valores de los coeficientes para calcular el parámetro de traslado.....	16
Tabla 3. Valores del parámetro A de la función gamma	24
Tabla 4. Constantes para la correlación del factor de aromaticidad de Yarborough.....	27
Tabla 5. Constantes para la ecuación (91)	32
Tabla 6. Temperaturas del yacimiento y presiones de saturación del yacimiento.	40
Tabla 7. Análisis composicional de los yacimientos 1, 2, 3 y 4.	41
Tabla 8. Análisis composicional de los yacimientos 5, 6, 7 y 8.	41
Tabla 9. Propiedades de la fracción C_7^+ de los yacimientos.....	42
Tabla 10. Relación gas – aceite, factor de formación de volumen y densidad por etapa de expansión del yacimiento 1.	42
Tabla 11. Relación gas – aceite, factor de formación de volumen y densidad por etapa de expansión del yacimiento 2.	42
Tabla 12. Relación gas – aceite, factor de formación de volumen y densidad por etapa de expansión del yacimiento 3.	43
Tabla 13. Relación gas – aceite, factor de formación de volumen y densidad por etapa de expansión del yacimiento 4.	44
Tabla 14. Relación gas – aceite, factor de formación de volumen y densidad por etapa de expansión del yacimiento 5.	44
Tabla 15. Relación gas – aceite, factor de formación de volumen y densidad por etapa de expansión del yacimiento 6.	45
Tabla 16. Relación gas – aceite, factor de formación de volumen y densidad por etapa de expansión del yacimiento 7.	45
Tabla 17. Relación gas – aceite, factor de formación de volumen y densidad por etapa de expansión del yacimiento 8.	46
Tabla 18. Porcentaje de mejora de la predicción de la densidad del líquido residual con ajuste de pendiente de los yacimientos.	52
Tabla 19. Factores usados para el ajuste de la densidad.	53

RESUMEN

Los estudios de las propiedades termodinámicas del petróleo han sido de importancia fundamental para la optimización del uso de este recurso; por ejemplo en las operaciones de extracción de crudo del yacimiento. Las ecuaciones de estado cúbicas han demostrado ser capaces de predecir de manera razonablemente precisa el comportamiento de fases de los fluidos del yacimiento. Sin embargo, su capacidad para predecir datos volumétricos, en especial, densidad de líquidos, presenta limitaciones severas. Con el propósito de mejorar la predicción de la densidad del líquido se propuso un término correctivo llamado “traslado de volumen”. En este trabajo se propuso manejar el traslado de volumen como función lineal de la temperatura.

Los fluidos del yacimiento están compuestos por varias decenas de cientos de compuestos por lo que no es posible determinar su composición exacta. Con el fin de poder usar datos de composición en las ecuaciones de estado se ha recurrido a la caracterización de la fracción pesada del fluido para generar pseudocomponentes. El modelo de distribución gamma se emplea ampliamente para dividir la fracción pesada en pseudocomponentes. Esta distribución tiene tres parámetros característicos: el peso molecular de la fracción a caracterizar y otros dos parámetros que determinan la forma de la distribución y el peso molecular inicial de la fracción a caracterizar.

Se caracterizaron fluidos de ocho yacimientos empleando el programa PCTSAG y manejando el traslado de volumen para reproducir los resultados de los experimentos de expansión de liberación diferencial, poniendo especial atención en la densidad del líquido residual. Adicionalmente, se realizaron caracterizaciones de los fluidos variando el valor del parámetro alfa de la función de distribución para determinar el impacto que ésta tenía sobre los resultados obtenidos. Se mejoró la predicción de la densidad del líquido residual al emplear el procedimiento del traslado de volumen propuesto, encontrándose que el impacto de alfa depende de la naturaleza del fluido del yacimiento.

ABSTRACT

Studies of thermodynamic properties of petroleum have been fundamentally important in optimizing use of this resource, for example, in the extraction and uses of crude oil. In the course of these studies, it has been proven that cubic equations of state are able to made accurate predictions of phase behavior of reservoir fluids. However, their ability to make volumetric data predictions; e.g., especially with respect to density of liquids, is poor. A corrective term called "Volume Translation" was proposed to improve such predictions of liquid density. This thesis proposes to handle the volume translation as a linear function of temperature.

Reservoir fluid compositions typically include hundreds or thousands of hydrocarbons, as well as a several nonhydrocarbon species such as nitrogen, carbon dioxide and hydrogen sulfide, thus making it is impossible to determinate exact composition. Characterization of the heavy fraction has been used to generate pseudocomponents in order to effectively employ the composition data required for equations of state. A three-parameter gamma distribution model is widely used to split the heavy fraction into pseudocomponents. The three parameters of the gamma distribution are: molecular weight of the heavy fraction and other two parameters that determine the form of the distribution and the initial molecular weight of the heavy fraction.

Eight reservoir fluids were characterized using the program PCTSAG and incorporating volume translation to reproduce results of differential liberation expansion experiments. Particular attention was given to calculation of the residual liquid densities. The fluids were additionally characterized by varying the alpha parameter to determine impact of these changes on the results. By handling the volume translation according to the method proposed above, it was possible to obtain improved liquid density predictions. It was also found that alpha parameter impact in on the predictions was dependant on the nature of the reservoir fluid.

1. PRELIMINARES

1.1 Introducción

En los yacimientos de petróleo podemos encontrar mezclas complejas de gas natural y petróleo; los yacimientos están formados por miles de hidrocarburos y unos pocos compuestos no hidrocarbonados como el CO_2 y el H_2S . Como para cualquier mezcla existen tres factores que determinan si el yacimiento se encuentra en estado líquido, gaseoso o como mezcla líquido-gas, estos factores son la temperatura, la presión y la composición del yacimiento¹. Dada la complejidad de los yacimientos, una buena simulación es esencial para ayudar a la industria del petróleo a establecer un plan óptimo de explotación, así como para determinar la calidad y cantidad del fluido².

Para poder verificar la validez de la simulación es necesario contar con datos confiables obtenidos experimentalmente en laboratorio. Estos experimentos se llevan a cabo variando la presión y observando los efectos causados en los datos volumétricos por lo que son llamados experimentos PVT (presión-volumen-temperatura). Los experimentos PVT están diseñados para estudiar el comportamiento de fases y el comportamiento del fluido del yacimiento a condiciones de recuperación simuladas. Con el fin de reproducir los datos experimentales la simulación emplea ecuaciones de estado.

Las ecuaciones de estado son ecuaciones matemáticas que relacionan presión, volumen y temperatura. La más simple es la ley de gas ideal, sin embargo solo es aplicable a gases. Fue en 1873 que van der Waals propuso la primera ecuación de estado cúbica que se basaba en la teoría de la continuidad de los líquidos y los gases, desde entonces se han desarrollado muchas modificaciones a las ecuaciones de estado cúbicas que han sido de gran utilidad en la industria especialmente en la industria petrolera debido a su simplicidad matemática³.

Se han determinado las propiedades termodinámicas del petróleo mediante diversos estudios con el fin de mejorar las operaciones realizadas en la industria petrolera, principalmente en la explotación de yacimientos y transporte de crudo. Sin embargo, es necesario mantener un esfuerzo continuo para mejorar los modelos utilizados debido a la complejidad de las mezclas, los cuales, se enfocan a la necesidad de obtener más precisión en los cálculos, mayor poder predictivo y eficiencia de cálculo en sistemas no ideales.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

- A partir de los resultados de experimentos PVT, caracterizar la fracción pesada de diferentes crudos mexicanos y determinar los parámetros necesarios para reproducir los experimentos de expansión por liberación diferencial (DLE) de mezclas de petróleo crudo, empleando el programa PCTSAG.

1.2.2 Objetivos específicos

- Reproducir los resultados de la densidad del líquido residual de los experimentos de vaporización diferencial (DLE) de las diferentes mezclas de crudos mexicanos.
- Determinar los parámetros necesarios para reproducir la densidad del líquido residual.
- Estudiar el efecto del parámetro α de la función de distribución sobre los resultados de las caracterizaciones.

1.3 Materiales y métodos

1.3.1 Materiales

Para realizar el presente trabajo se emplearon los materiales siguientes:

- Computadora portátil con 2 GB de ram y procesador AMD Athlon de 1.8 GHz, con Windows Vista Home Premium.
- Programa PCTSAG, con interfaz Excel – Fortran.

1.3.2 Metodología

- a) Se emplearon los datos experimentales de diferentes crudos mexicanos incluidos en reportes PVT y se les realizó la caracterización de sus fracciones pesadas con el programa PCTSAG.
- b) Se ajustan los parámetros de interacción binarios de la ecuación de estado para reproducir la presión de saturación.
- c) Se simularon experimentos DLE a dichos crudos utilizando el programa PCTSAG.
- d) Con el fin de ajustar la curva de densidad del líquido residual, en la función de traslado de volumen se modificaron las pendientes de las fracciones ligeras y pesadas de los crudos, la pendiente de los pesados en función de los pesos moleculares de los componentes y la fracción ligera directamente por diferencia de densidades.
- e) Se realizaron comparaciones de los resultados obtenidos con respecto a los datos experimentales reportados.
- f) Se analizaron tendencias de diferentes parámetros en relación a las pendientes de la fracción pesada.

2. ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS

Una ecuación de estado es una expresión matemática que relaciona presión, volumen y temperatura. La más sencilla es la ley de los gases ideales; sin embargo ésta al igual que la ecuación virial tienen la limitación de que solo pueden emplearse para cálculos en estado gaseoso y a presiones de bajas a moderadas. Para una descripción más exacta del comportamiento PVT de los fluidos en intervalos más amplios de temperatura y presión, se requiere de una ecuación de estado más completa⁴. Tal ecuación debe tener la capacidad suficiente para aplicarse tanto a gases como en líquidos; además de esto no debe ser tan compleja, de tal forma presenten grandes dificultades para su solución numérica o analítica.

Las ecuaciones polinomiales de tipo cúbico para volumen molar, presentan la ventaja de ser fáciles de resolver y tener la exactitud necesaria para muchos sistemas. La Figura 1 muestra el comportamiento PVT de una sustancia pura a temperaturas mayor, igual y menor a la temperatura crítica. Se puede observar que el comportamiento de las isothermas varía dependiendo de la región en que se encuentre, así en la región que se localiza por debajo de la temperatura crítica se puede encontrar tres soluciones para el volumen, siendo el valor menor el que corresponde al líquido y el valor mayor el que corresponde al gas; la otra solución se desprecia por carecer de sentido físico.

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

$$V^3 + aV^2 + bV + c = 0 , \quad (1)$$

donde V es el volumen molar y a, b y c dependen de la presión, temperatura y composición de la mezcla. También es común sustituir el volumen molar por el factor de compresibilidad, $Z = \frac{pV}{RT}$, quedando la ecuación

$$Z^3 + a'Z^2 + b'Z + c' = 0 , \quad (2)$$

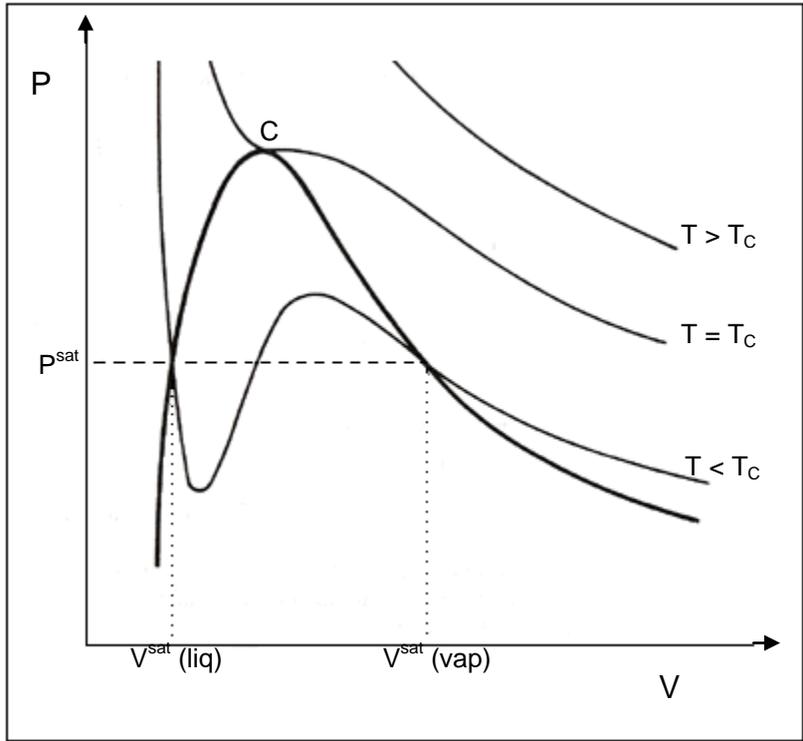


Figura 1. Comportamiento PVT de una sustancia pura

El equilibrio de fases se calcula empleando la ecuación de estado, satisfaciendo las condiciones de equilibrio termodinámico. De este modo, en un sistema de dos fases el potencial químico de cada componente en la fase líquida $\mu_i^L(T, p, x)$ debe ser igual a su potencial químico en la fase vapor $\mu_i^V(T, p, y)$. Se suele expresar el potencial químico en términos de fugacidad, f_i , empleando la ecuación

$$\mu_i = RT \ln \left(\frac{f_i}{p_0} \right) + \mu_i^0, \quad (3)$$

donde μ_i^0 es el potencial químico del componente i puro como gas ideal a T y p_0 . Por lo que se puede concluir que $\mu_i^L(T, p, x) = \mu_i^V(T, p, y)$ cuando las fugacidades del componente i son iguales $f_i^L = f_i^V$, donde los superíndices L y V representan los estados líquido y vapor respectivamente. La fugacidad se calcula empleando la ecuación

$$\ln \phi_i = \ln \frac{f_i}{y_i p} = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln Z. \quad (4)$$

2.1 Ecuaciones de estado cúbicas principales

2.1.1 Ecuación de van der Waals

La primera ecuación cúbica de estado fue propuesta por J.D. van der Waals en 1873, la la cual se expresa de la forma siguiente:

$$p = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}, \quad (5)$$

Para hallar el volumen (V) teniendo los valores de presión (P) y temperatura se puede hacer un rearrreglo de la ecuación (5) quedando de la siguiente manera:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (6)$$

Se puede observar que la ecuación (6) es cúbica en términos de V ; los parámetros a y b tienen significado físico. El parámetro b también llamado “covolumen” (volumen molecular efectivo) o parámetro de repulsión, representa el volumen de una mol de núcleos rígidos de moléculas y tiene las mismas unidades que el volumen molar (V), el parámetro a es conocido como el parámetro de atracción y tiene las unidades de pV^2 . La aportación de van der Waals con respecto al gas ideal fue proponer términos que representen la no idealidad del comportamiento de los gases; en la ecuación (5) el término $RT/(V-b)$ representa el término repulsivo de la molécula, mientras que el término a/V^2 representa el término atractivo. Si los parámetros a y b toman valores de cero la ecuación de vdW se reduce a la ley de gases ideales. Los parámetros a y b pueden determinarse experimentalmente; sin embargo también pueden calcularse matemáticamente si tenemos en cuenta que la isoterma crítica muestra un punto de inflexión en el punto crítico; entonces, la

primera y segunda derivada de la presión con respecto al volumen, a temperatura constante, en ese punto adquieren el valor cero.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0. \quad (7)$$

Aplicando la condición anterior a la ecuación (5), se obtiene:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0; \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0. \quad (9)$$

Las ecuaciones (5), (8) y (9) forman un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas: a , b y V_c . Conociendo la presión crítica y la temperatura crítica se resuelve el sistema, obteniéndose como resultado:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}; \quad (10)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}; \quad (11)$$

$$V_c = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{P_c}. \quad (12)$$

Con el volumen crítico se puede generar el factor de compresibilidad crítico:

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (13)$$

2.1.2 Ecuación de Redlich-Kwong

Desde que van der Waals propuso su ecuación cúbica de estado se han desarrollado docenas de ecuaciones. La ecuación de estado de Redlich-Kwong (RK) es una modificación a la ecuación de vdW; está dada por la relación matemática siguiente⁵:

$$p = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b)} ; \quad (14)$$

o, en términos del factor de compresibilidad Z :

$$Z^3 - Z^2 + (A-B-B^2)Z - AB = 0 . \quad (15)$$

Las constantes de la ecuación de RK se definen de la forma siguiente:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) ; \quad (16)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} , \quad (17)$$

donde $\Omega_a = 0.42748$ y $\Omega_b = 0.08664$. Los parámetros A y B son adimensionales y se calculan con las ecuaciones siguientes:

$$A = a \frac{P}{(RT)^2} = \Omega_a \frac{P_r}{T_r^2} \alpha(T_r) ; \quad (18)$$

$$B = b \frac{P}{RT} = \Omega_b \frac{P_r}{T_r} , \quad (19)$$

donde el parámetro α es una función de la temperatura, $\alpha(T_r)$; para RK se tiene que $\alpha = T_r^{-0.5}$. En una mezcla para calcular A se emplea una regla de mezclado cuadrática y para calcular B se emplea una regla de mezclado lineal. Para la fase de vapor con composición y_i se calcula de la siguiente manera:

$$A = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j A_{ij} ; \quad (20)$$

$$B = \sum_{i=1}^N y_i B_i ; \quad (21)$$

$$A_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j} , \quad (22)$$

donde k_{ij} es el parámetro de interacción binaria y se cumple que $k_{ij} = k_{ji}$ y que $k_{ii}=0$. Usualmente el valor de k_{ij} es igual a cero para la mayoría de las parejas hidrocarburo/hidrocarburo, excepto para los pares Metano/ C_7^+ ; para las parejas no-hidrocarburo/hidrocarburo los valores de k_{ij} varían entre 0.1 a 0.15.

Para calcular la fugacidad de un componente en una mezcla se emplea la ecuación siguiente:

$$\ln \phi_i = \ln \frac{f_i}{p y_i} = \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{2}{A} \sum_{j=1}^N y_j A_{ij} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) . \quad (23)$$

El desempeño de la ecuación de RK para la predicción de equilibrio líquido-vapor es mucho mejor que el de la ecuación de vdW, aunque aun así solo puede emplearse para predecir el comportamiento de fluidos simples o gases nobles, como el Kr, CH₄ y el O₂, pero no es una buena ecuación para predecir el comportamiento de compuestos más complejos y pesados.

2.1.3 Ecuación de Soave-Redlich-Kwong

Se han realizado numerosos intentos para mejorar la predicción de equilibrio líquido-vapor de la ecuación de RK; la primera modificación que tuvo aceptación amplia para aplicaciones en ingeniería la realizó Soave en 1972 la cual consistió en modificar el parámetro α en términos de temperatura⁶. Soave obtuvo el parámetro α de la ecuación (16) para diferentes compuestos puros, empleando

datos de presión de vapor y densidad de líquido saturado. Después obtuvo la correlación siguiente de α con respecto al factor acéntrico (ω) y la temperatura reducida:

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 ; \quad (23)$$

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 . \quad (24)$$

La ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK) es la más empleada de las ecuaciones RK, a pesar de que subestima la predicción de la densidad del líquido de mezclas de petróleo. Sin embargo, es una herramienta excelente cuando se necesitan valores precisos de equilibrio líquido-vapor y propiedades del vapor.

2.1.4 Ecuación de Peng-Robinson

En 1976 Peng y Robinson propusieron una nueva ecuación de estado que creó muchas expectativas en cuanto a la mejora en la predicción de propiedades, especialmente en la densidad del líquido. La ecuación de Peng-Robinson (PR) está dada por⁷:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} ; \quad (25)$$

o, en términos del factor de compresibilidad Z :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 . \quad (26)$$

Las constantes de PR se han expresado por medio de las ecuaciones (27) y (28):

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha ; \quad (27)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} . \quad (28)$$

donde $\Omega_a = 0.45724$ y $\Omega_b = 0.07780$. Los parámetros A y B son adimensionales y se calculan en la misma forma que en la ecuación de RK.

$$A = a \frac{P}{(RT)^2} = \Omega_a \frac{P_r}{T_r^2} \alpha(T_r) ; \quad (29)$$

$$B = b \frac{P}{RT} = \Omega_b \frac{P_r}{T_r} ; \quad (30)$$

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 ; \quad (31)$$

$$m = 0.3796 + 1.485\omega - 0.1644\omega^2 + 0.16667\omega^3 . \quad (32)$$

Para calcular la fugacidad de un componente en una mezcla se emplea la expresión siguiente:

$$\ln \phi_i = \ln \frac{f_i}{P y_i} = \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{2}{A} \sum_{j=1}^N y_j A_{ij} \right) \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z - (1 + \sqrt{2})B} \right] \quad (33)$$

PR no ofrece gran mejora en la predicción de datos de equilibrio líquido-vapor comparado con SRK, y ambas ecuaciones calculan un valor similar de la constante A. El mayor avance que presentó PR fue un valor de compresibilidad crítica de 0.307, el cual es menor al calculado con SRK, más cercano a los valores experimentales obtenidos para compuestos pesados.

Se ha hecho un arreglo de las ecuaciones de estado cúbicas principales en la que se representan en una ecuación única⁸, la cual se expresa en la forma siguiente:

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2 + u b V + w b^2} , \quad (34)$$

donde u y w son valores enteros específicos para cada ecuación de estado como se muestra en la Tabla 1. El parámetro a depende de α que a su vez es función de la temperatura reducida y del factor acéntrico. La ecuación (34) puede escribirse en términos del factor de compresibilidad:

$$Z^3 - (1 + B - uB)Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2)Z - (AB + wB^2 + wB^3) = 0 , \quad (35)$$

donde A y B están definidas en las ecuaciones (29) y (30) respectivamente.

Tabla 1. Constantes para la ecuación (35)

Ecuación	u	w	A	α	B	Z_c
vdW	0	0	$\frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$	1	$\frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}$	0.375
RK	1	0	$0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha$	$T_r^{-0.5}$	$0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$	0.333
SRK	1	0	$0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha$	$[1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$	$0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$	0.333
			$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$			
PR	2	-1	$0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha$	$[1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$	$0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$	0.307
			$m = 0.3796 + 1.485\omega - 0.1644\omega^2 + 0.16667\omega^3$			

En resumen las ecuaciones cúbicas mas empleadas son SRK y PR. Ambas ofrecen una precisión similar en los cálculos de equilibrio líquido-vapor, y el empleo del traslado de volumen mejora los resultados de las predicciones volumétricas de las fases líquido y vapor.

2.2 Traslado de volumen

Las ecuaciones de PR y SRK son ampliamente usadas en la industria para realizar cálculos de equilibrio líquido-vapor, sin embargo su capacidad para predecir datos volumétricos, especialmente del líquido, es reducida. Debido a esto se propuso un término correctivo llamado traslado de volumen, que mejora las predicciones volumétricas de las ecuaciones de estado cúbicas, sin afectar los cálculos de equilibrio líquido-vapor para compuestos puros ni para mezclas, por lo que no afecta los resultados predichos por la ecuación de estado⁹. El traslado de volumen es una corrección simple al volumen molar calculado por la ecuación de estado y se define como:

$$V = V^{EE} - c \quad , \quad (36)$$

donde c es el parámetro de traslado de volumen y tiene las mismas unidades que el volumen molar, V es el volumen molar corregido y V^{EE} es el volumen molar

calculado por la ecuación de estado. El parámetro c se calcula igualando los volúmenes medido y predicho del líquido saturado a $T_r=0.7$, este parámetro mejora principalmente la predicción de volumen del líquido, su efecto en la predicción del volumen del vapor es despreciable ya que éste es muy grande en comparación con c . Para una mezcla se usa la regla de mezclado siguiente:

$$c = \sum_{i=1}^N x_i c_i . \quad (37)$$

Con el manejo del traslado de volumen con la ecuación de estado obtenemos la siguiente expresión para el cálculo de la fugacidad:

$$f_i^{mod} = f_i^{ori} \exp\left(-c_i \frac{P}{RT}\right), \quad (38)$$

Lo anterior no modifica la relación de fugacidades, puesto que:

$$\left(\frac{f_i^L}{f_i^V}\right)_{mod} = \left(\frac{f_i^L}{f_i^V}\right)_{ori} .$$

Se han hecho correlaciones para calcular el parámetro de traslado de volumen, para la ecuación de SRK se obtiene con la ecuación siguiente:

$$c = 0.40768(0.29441 - Z_{RA}) \frac{RT_c}{P_c} . \quad (39)$$

donde Z_{RA} es el factor de compresibilidad de Racket. En otro estudio similar se obtuvo una correlación del parámetro de traslado de volumen para la ecuación de PR¹⁰, en la que relacionaron c con el parámetro b mediante la definición del parámetro de traslado adimensional S_E :

$$S_E = \frac{c}{b} . \quad (40)$$

Este parámetro fue correlacionado con el peso molecular de la forma siguiente:

$$S_E = \left(1 - \frac{\psi}{M^\chi} \right), \quad (41)$$

donde ψ y χ son coeficientes que dependen del tipo de componente, sus valores se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de los coeficientes para calcular el parámetro de traslado

Tipo de componente	ψ	χ
Parafina	2.258	0.1823
Naftaleno	3.004	0.2324
Aromático	2.516	0.2008

En este trabajo se propone una expresión de traslado de volumen como función lineal de temperatura. La expresión propuesta es la siguiente:

$$S_E = s_o - m(T - T_0), \quad (42)$$

donde s_o es el parámetro de traslado adimensional a la temperatura de referencia T_0 . El parámetro de traslado s_o a la temperatura de referencia y la pendiente m se tratan de la siguiente manera:

- Para los componentes a partir del C_6 y más pesados (pseudocomponentes de la fracción pesada C_7^+)
 - El parámetro s_o se obtiene por ajuste de la densidad relativa del componente o pseudocomponente a la temperatura de referencia.
 - La pendiente es proporcional al peso molecular del componente o pseudocomponente, esto es:

$$m = f M, \quad (43)$$

donde f es un parámetro de ajuste característico de cada fluido del yacimiento.

-
- Para los componentes ligeros hasta el C₅,
 - El parámetro s_o se obtiene de la tabla 4.3 de Whitson³.
 - Para la pendiente m se toma un valor único para todos los componentes y se trata como un parámetro de ajuste característico de cada fluido del yacimiento.

3. CARACTERIZACIÓN DE FRACCIONES DEL PETRÓLEO

La caracterización de mezclas complejas es una tarea importante especialmente en la industria petrolera. A la hora de simular, modelar o tratar de hacer otros cálculos de ingeniería química, es imposible manejar los miles o incluso millones de compuestos que tiene una mezcla, mucho de los cuales además no pueden ser identificados¹¹. Para resolver este problema en forma práctica se lleva a cabo una caracterización aproximada de los componentes pesados mediante el uso conjunto de métodos matemáticos y experimentales del fluido.

La caracterización de la fracción pesada se puede realizar mediante las siguientes tres tareas principales¹²:

- 1) División de la fracción pesada en un número de fracciones con composiciones molares conocidas.
- 2) Definición del peso molecular, la densidad relativa y punto de ebullición de cada fracción.
- 3) Estimado de las propiedades críticas y el factor acéntrico de cada fracción y sus parámetros de interacción binaria para la ecuación de estado.

3.1 Análisis experimentales

La base más confiable para la caracterización de la fracción pesada son los datos experimentales obtenidos por destilación a alta temperatura o por cromatografía de gases.

La destilación TBP (true boiling point) provee los datos necesarios para la caracterización de la fracción pesada, incluyendo cantidades másicas y molares, densidad relativa, peso molecular y punto de ebullición de cada corte de la destilación. La destilación simulada por cromatografía de gases requiere muestras más pequeñas y menos tiempo que una destilación TBP. Sin embargo, el análisis de cromatografía solamente permite la determinación de la masa de los cortes.

3.1.1 Destilación TBP

En la destilación TBP el líquido del tanque de almacenamiento es separado en fracciones o cortes por intervalos de puntos de ebullición. Las fracciones del TBP son tratados como componentes con puntos de ebullición, temperaturas y presiones críticas únicas como si fueran un compuesto puro.

La norma ASTM – 2892 especifica el procedimiento general para realizar la destilación TBP, incluyendo especificaciones de equipo, relación de reflujo que suele ser relativamente alto (de 1 a 5 o más), tamaño de muestra y los cálculos necesarios para obtener la gráfica de porcentaje de volumen de destilado acumulado contra punto normal de ebullición. Para evitar la descomposición térmica (cracking) de los hidrocarburos, la destilación inicia a presión atmosférica y al llegar a cierto límite de temperatura cambia a destilación a presiones menores a la atmosférica. Los puntos de ebullición obtenidos a estas presiones son convertidas a temperaturas normales de ebullición usando una correlación de presión de vapor que corrige por la presión y la composición química.

La masa de cada corte de destilación, m_i , se mide directamente durante el análisis TBP y empleando el peso molecular, M_i , se convierte a número de moles, n_i . Empleando la densidad, ρ_i , (o la densidad relativa, γ_i) y la masa se calcula el volumen de cada fracción. Las propiedades promedio de la fracción pesada (C_{7+}) se calculan a partir de las expresiones siguientes:

$$M_{C_{7+}} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N n_i} ; \quad (44)$$

$$\rho_{C_{7+}} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N V_i} , \quad (45)$$

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

3.1.2 Destilación simulada por cromatografía

La cromatografía de gases, y en menor medida la cromatografía de líquidos, se emplean para cuantificar la cantidad relativa de los compuestos encontrados en sistemas de gas y aceite. La aplicación más importante de la cromatografía en la caracterización de C_7^+ es la destilación simulada.

Debido a que la cromatografía de gases no puede separar completamente las muestras de tanque de almacenamiento, es necesario emplear un estándar interno para relacionar el área bajo la curva producida por la cromatografía de gases con la fracción masa. Con el fin de alcanzar una consistencia entre los resultados obtenidos por la cromatografía de gases y el análisis TBP es necesario ajustar la respuesta del estándar interno. La mayor desventaja de la destilación simulada por cromatografía es que los parámetros de cada corte no se determinan directamente, sino que se correlacionan a partir de datos TBP o se estiman a partir de correlaciones.

3.2 Distribución molar

La distribución molar usualmente se define como la relación entre la fracción mol y el peso molecular. Este concepto es erróneo debido a que no existe una relación única entre estas dos variables, a menos de que las fracciones sean separadas de manera consistente. La definición más apropiada para distribución molar es la relación entre la cantidad molar acumulativa y alguna expresión para la cantidad acumulativa del peso molecular.

3.2.1 Distribuciones exponenciales

Uno de los primeros intentos para emplear una distribución exponencial para dividir la fracción C_7^+ fue la correlación para la viscosidad de Lorenz-Bray-Clark (LBC), éste método divide la fracción C_7^+ en parafinas normales desde el C_7 hasta el C_{40} mediante la relación siguiente:

$$z_i = z_{C_6} \exp[A_1(i-6) + A_2(i-6)^2], \quad (46)$$

donde i es el número de carbonos y z_{C_6} es la fracción mol medida del C_6 , las constantes A_1 y A_2 son obtenidas por ensayo y error para que se cumplan las expresiones siguientes:

$$z_{C_{7+}} = \sum_{i=7}^{40} z_i ; \quad (47)$$

$$z_{C_{7+}} M_{C_{7+}} = \sum_{i=7}^{40} z_i M_i . \quad (48)$$

Este método no es de uso generalizado para obtener una distribución exponencial, es de uso más común la forma lineal de la distribución exponencial para dividir la fracción C_{7+} , la expresión general para cualquier C_n^+ es:

$$z_i = z_{C_n} \exp[A(i-6)] , \quad (49)$$

donde i es el número de carbonos, z_{C_n} es la fracción mol de C_n y A es una constante que representa la pendiente en una gráfica z_i contra i . Las constantes z_{C_n} y A pueden ser con las expresiones siguientes:

$$M_i = 14i + h ; \quad (50)$$

para el peso molecular de C_i y suponiendo que la distribución es infinita.

$$z_{C_n} = \frac{14}{M_{C_{n+}} - 14(n-1) - h} ; \quad (51)$$

$$A = \ln(1 - z_{C_n}) . \quad (52)$$

Mediante el uso de las ecuaciones (51) y (52) se satisfacen las condiciones siguientes:

$$\sum_{i=n}^{\infty} z_i = 1 ; \quad (53)$$

$$\sum_{i=n}^{\infty} z_i M_i = M_{C_{n^+}} \quad (54)$$

Las ecuaciones (49) y (50) implican que una vez elegida una relación de peso molecular, la distribución se define únicamente por el peso molecular de la fracción C_n^+ . El comportamiento real de la distribución molar de un fluido del yacimiento es variable cuando se tiene el peso molecular de la fracción C_n^+ . Por este motivo es que se han desarrollado modelos más sofisticados.

3.2.2 Modelo de la distribución Gamma

El modelo de distribución Gamma de tres parámetros es un modelo más general que los modelos de distribución exponencial para la descripción de la distribución molar¹³. A continuación se presenta la función de densidad de probabilidad gamma.

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{(\alpha-1)} \exp\left[-\frac{M - \eta}{\beta}\right]}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)}, \quad (55)$$

donde $\Gamma(\alpha)$ es la función gamma y el parámetro β está dado por la ecuación (56).

$$\beta = \frac{M_{C_{7^+}} - \eta}{\alpha} \quad (56)$$

Los tres parámetros de la distribución gamma son: α, η y $M_{C_{7^+}}$; el parámetro α define la forma de la distribución, el parámetro η puede ser interpretado como el peso molecular mínimo encontrado en la fracción C_7^+ y $M_{C_{7^+}}$ es el peso molecular promedio de la fracción C_7^+ . La distribución continua $p(M)$ se aplica a las fracciones de petróleo mediante la división del área bajo de la curva en secciones, el cual se representa gráficamente en la Figura 2. Por definición el área total bajo la curva $p(M)$ desde η hasta ∞ es igual a uno. Para el intervalo de pesos moleculares de $M_{b_{i-1}}$ a M_{b_i} el área de+ una sección se define como la fracción mol

normalizada z_i/z_{C7}^+ . Si el área desde η hasta el peso molecular M_b está definido como $P_0(M_b)$, entonces el área de la sección i se define como $P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})$.

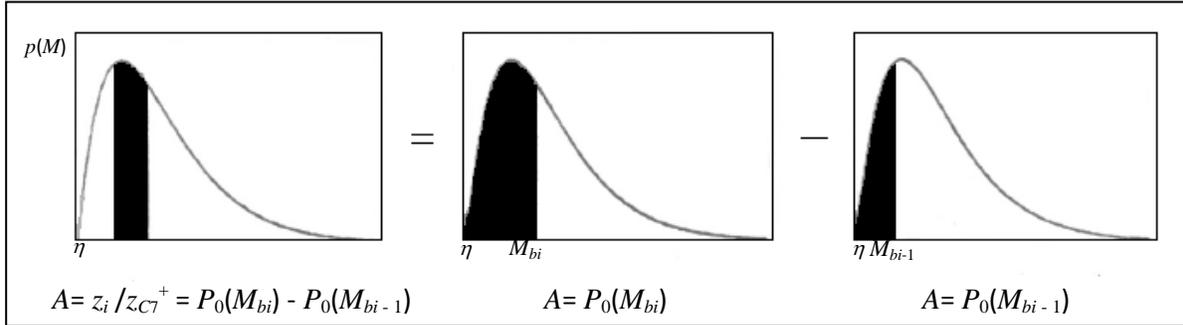


Figura 2. Interpretación gráfica de las áreas bajo la curva de la función de densidad gamma proporcionales a la fracción mol normalizada

La fracción mol, z_i queda definida de la forma siguiente:

$$z_i = z_{C7}^+ [P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})] \quad (57)$$

Y el peso molecular promedio para este intervalo viene dado por:

$$M_i = \eta + \alpha\beta \frac{P_1(M_{bi}) - P_1(M_{bi-1})}{P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})}, \quad (58)$$

donde

$$P_0 = QS; \quad (59)$$

$$P_1 = Q \left(S - \frac{1}{\alpha} \right). \quad (60)$$

Las variables Q y S de las ecuaciones (59) y (60) se calculan con las ecuaciones siguientes:

$$S = \sum_{j=0}^{\infty} y^j \left[\prod_{k=0}^j (\alpha + k) \right]^{-1}; \quad (61)$$

$$Q = e^{-y} y^{\alpha} \Gamma(\alpha), \quad (62)$$

donde

$$y = \frac{M_b - \eta}{\beta} . \quad (63)$$

La función gamma se estima como se define en la ecuación (64).

$$\Gamma(x+1) = 1 + \sum_{i=1}^8 A_i x^i . \quad (64)$$

Los valores de A se muestran en la Tabla 3. La ecuación (64) se emplea para valores de x que van entre 0 y 1, cuando se tienen valores fuera de este rango se emplea el hecho de que $\Gamma(1) = 1$ y la ecuación de recurrencia (65).

Tabla 3. Valores del parámetro A de la función gamma

i	A
1	-0.577191652
2	0.988205891
3	-0.897056937
4	0.918206857
5	-0.756704078
6	0.482199394
7	-0.193527818
8	0.035868343

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x) . \quad (65)$$

3.3 Estimación de propiedades

Cuando no se tienen datos de los experimentos TBP, es necesario estimar las propiedades de la fracción pesada como el peso molecular, la densidad relativa y el punto de ebullición. Esta situación surge cuando se realiza una destilación simulada o cuando no se cuentan con los datos experimentales de la fracción pesada.

3.3.1 Factores de caracterización

Algunos métodos para estimar las propiedades mencionadas en el punto 3.3 emplean un factor de caracterización específico que es constante para cada división de la fracción pesada del crudo. Estos métodos, a pesar de ser aproximados son ampliamente utilizados.

3.3.1.1 Factor de caracterización de Watson (K_w)

El factor de caracterización de Watson, también conocido como factor de caracterización UOP (Universal Oil Products), se basa en el punto normal de ebullición (en °R) y la densidad relativa¹⁴.

$$K_w = \frac{T_b^{1/3}}{\gamma} . \quad (66)$$

El factor de caracterización de Watson es útil para obtener una caracterización aproximada debido a que provee una medida cualitativa de la composición de una fracción de petróleo, es ampliamente utilizado como parámetro para hacer correlaciones de propiedades de fracciones de petróleo tales como el peso molecular, la viscosidad, la presión de vapor y las propiedades críticas.

Existe una relación aproximada para calcular el factor de caracterización de Watson a partir del peso molecular y la densidad relativa, esta relación es mostrada en la ecuación (67).

$$K_w = 4.5579 M^{0.15178} \gamma^{-0.84573} . \quad (67)$$

La ecuación (67) es válida para fracciones de petróleo con puntos normales de ebullición que se encuentran dentro del rango de 560 a 1310 °R, sin embargo se ha demostrado que pierde precisión para fracciones con peso superior a C₂₀. A pesar de la falta de precisión mencionada la ecuación (67) puede ser utilizada para calcular la densidad relativa de las fracciones C₇⁺ cuando se conocen los pesos moleculares y la fracción mol de cada fracción.

$$\gamma_i = 6.0108 M_i^{0.17947} K_w^{-1,18241} . \quad (68)$$

El valor Kw debe de seleccionarse de tal forma que C_7^+ calculada con la ecuación (68) sea igual a la experimental.

$$(\gamma_{C_7^+})_{exp} = \frac{z_{C_7^+} M_{C_7^+}}{\sum_{i=1}^N M_i z_i / \gamma_i} . \quad (69)$$

El factor de Watson que satisface la ecuación (69) viene dada por:

$$K_w = \left(\frac{0.16637 \gamma_{C_7^+} A_0}{z_{C_7^+} M_{C_7^+}} \right)^{-0.84573} , \quad (70)$$

donde

$$A_0 = \sum_{i=1}^N z_i M_i^{0.82053} . \quad (71)$$

3.3.1.2 Factor de aromaticidad de Jacoby (J_a)

El factor de aromaticidad de Jacoby es un factor de caracterización alternativo para describir la composición relativa de fracciones de petróleo¹⁵. El comportamiento de la densidad relativa en función del peso molecular, empleando este factor, es similar al comportamiento observado cuando se utiliza el factor de Watson, sin embargo, la densidad relativa calculada con J_a se incrementa más rápidamente a pesos moleculares bajos y se estabiliza a pesos moleculares altos. Este comportamiento es más cercano a la realidad. La relación para calcular el factor de Jacoby se presenta en la ecuación (72).

$$J_a = \frac{\gamma - 0.8468 + \left(\frac{15.8}{M} \right)}{0.2456 - \left(\frac{1.77}{M} \right)} ; \quad (72)$$

o en términos de la densidad relativa

$$\gamma_i = 0.8468 - \frac{15.8}{M_i} + J_a \left(0.2456 - \frac{1.77}{M_i} \right). \quad (73)$$

Los primeros dos términos de la ecuación (73) expresan la relación entre la densidad relativa y el peso molecular para compuestos parafínicos. La ecuación (73) predice resultados precisos para sistemas de gas y condensado¹³.

3.3.1.3 Factor de aromaticidad de Yarborough (Y_a)

Yarborough modificó el factor de aromaticidad de Jacoby para representar mejor el contenido de compuestos naftalénicos en la fracción pesada¹⁶. No existe una relación sencilla que represente el factor de aromaticidad de Yarborough, sin embargo, Whitson ajustó siete curvas de aromaticidad, originalmente presentadas por Yarborough, con la ecuación (74)¹⁷.

$$\gamma_i = \exp[A_0 + A_1 i^{-1} + A_2 i + A_3 \ln(i)], \quad (74)$$

donde i es el número de carbono. Los valores de las constantes de la ecuación (74) se muestran en la tabla 4. El valor del factor Y_a que satisface la ecuación (69) tiene que ser encontrado mediante ensayo y error. Se debe emplear una técnica de interpolación lineal de la densidad relativa para calcular la densidad relativa para un valor de Y_a que cae entre dos valores del factor Y_a de la Tabla 4.

Tabla 4. Constantes para la correlación del factor de aromaticidad de Yarborough

Y_a	A_1	A_2	A_3	A_4
0	-7.43855 E-2	-1.72341	1.38058 E-3	-3.34169 E-2
0.1	-4.25800 E-1	-7.00017 E-1	-3.30947 E-5	8.65465 E-2
0.2	-4.47553 E-1	-7.6511 E-1	1.77982 E-4	1.07746 E-1
0.3	-4.39105 E-1	-9.44068 E-1	4.93708 E-4	1.19267 E-1
0.4	-2.73719 E-1	-1.39960	3.80564 E-4	5.92005 E-2
0.6	-7.39412 E-3	-1.97063	5.87273 E-3	-1.67141 E-2
0.8	-3.17618 E-1	-7.78432 E-1	2.58616 E-3	1.08382 E-1

3.3.1.4 Factor de Søreide (C_f)

Søreide desarrolló una correlación basado en el análisis de 843 fracciones de experimentos TBP de 68 muestras del yacimientos¹⁸. La correlación obtenida es la siguiente:

$$\gamma_i = 0.2855 + C_f (M_i - 66)^{0.13} . \quad (75)$$

El factor C_f adopta valores que van de 0.27 a 0.31 dependiendo de la naturaleza del crudo.

3.3.2 Temperatura de ebullición

El punto de ebullición se puede estimar usando el peso molecular y la densidad relativa y alguna de las correlaciones siguientes.

- Søreide

$$T_b = 1928.3 - (4.965 \times 10^5) M^{-0.03522} \gamma^{3.266} \exp[-(4.922 \times 10^{-3}) M - 4.7685\gamma + (3.462 \times 10^{-3}) M\gamma]; \quad (76)$$

- Kesler y Lee

$$\begin{aligned} M = & [-12272.6 + 9486.4\gamma + (4.6523 - 3.3287\gamma) T_b] \\ & + \left\{ (1 - 0.77084\gamma - 0.02058\gamma^2) \times [(1.3437 - 720.79T_b^{-1}) \times 10^7] T_b^{-1} \right\} \\ & + \left\{ (1 - 0.080882\gamma + 0.0226\gamma^2) \times [(1.8828 - 181.98T_b^{-1}) \times 10^{12}] T_b^{-3} \right\}; \end{aligned} \quad (77)$$

- Rizai y Daubert

$$M = (4.5637 \times 10^{-5}) T_b^{2.1962} \gamma^{-1.0164} ; \quad (78)$$

- American Petroleum Institute (API)

$$M = (2.0438 \times 10^2) T_b^{0.118} \gamma^{1.88} \exp(0.00218T_b - 3.07\gamma) ; \quad (79)$$

-
- Rao y Bardon

$$\ln(M) = (1.27 + 0.071 K_w) \ln \left(\frac{1.8 T_b}{22.31 + 1.68 K_w} \right); \quad (80)$$

- Riazi y Daubert

$$M = 581.96 T_b^{0.97476} \gamma^{6.51274} \exp \left[(5.43076 \times 10^{-3}) T_b - 9.53384 \gamma + (1.11056 \times 10^{-3}) T_b \gamma \right]. \quad (81)$$

La correlación recomendada para el cálculo de la temperatura normal de ebullición es la ecuación (76)³.

3.3.3 Propiedades críticas

La mayoría de las ecuaciones de estado necesitan las propiedades críticas y el factor acéntrico de cada componente de una mezcla para poder predecir el comportamiento PVT del fluido, por lo que es necesario asignar propiedades críticas a los pseudocomponentes de la fracción pesada. A continuación se presentan una serie de correlaciones para calcular las propiedades críticas y el factor acéntrico para las fracciones pesadas de petróleo.

3.3.3.1 Temperatura crítica

La temperatura crítica es, probablemente, la propiedad cuyas correlaciones sean de mayor confiabilidad. Para calcular la temperatura crítica se pueden emplear las correlaciones siguientes.

- Roess (modificada por la API)

$$T_C = 645.83 + 1.6667[\gamma(T_{bF} + 100)] - (0.7127 \times 10^{-3})[\gamma(T_{bF} + 100)]^2; \quad (82)$$

- Kesler y Lee

$$T_C = 341.7 + 811\gamma + (0.4244 + 0.1174\gamma)T_b + (0.4669 - 3.2623\gamma) \times 10^5 T_b^{-1}; \quad (83)$$

- Cavett

$$T_C = 768.07121 + 1.7133693T_{bF} - (0.10834003 \times 10^{-2})T_{bF}^2 - (0.89212579 \times 10^{-2})\gamma_{API}T_{bF} + (0.38890584 \times 10^{-6})T_{bF}^3 - (0.5309492 \times 10^{-5})\gamma_{API}T_{bF}^2 + (0.327116 \times 10^{-7})\gamma_{API}^2T_{bF}^2 ; \quad (84)$$

- Riazi y Daubert

$$T_C = 24.27871T_b^{0.58848}\gamma^{0.3596} ; \quad (85)$$

- Nokay

$$T_C = 19.078T_b^{0.62164}\gamma^{0.2985} . \quad (86)$$

3.3.3.2 Presión crítica

Las correlaciones para la presión crítica tienen menor grado de confiabilidad que las utilizadas para la temperatura crítica. A continuación se presentan las más utilizadas.

- Kesler y Lee

$$\ln(p_c) = 8.3634 - \frac{0.056}{\gamma} - \left[\left(0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2} \right) \times 10^{-3} \right] T_b + \left[\left(1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2} \right) \times 10^{-7} \right] T_b^2 - \left[\left(0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma} \right) \times 10^{-10} \right] T_b^3 ; \quad (87)$$

- Cavett

$$\begin{aligned} \log(p_c) = & 2.82900406 + (0.94120109 \times 10^{-3}) T_{bF} - (0.30474749 \times 10^{-5}) T_{bF}^2 \\ & - (0.2087611 \times 10^{-4}) \gamma_{API} T_{bF} + (0.15184103 \times 10^{-8}) T_{bF}^3 \\ & + (0.11047899 \times 10^{-7}) \gamma_{API} T_{bF}^2 - (0.48271599 \times 10^{-7}) \gamma_{API}^2 T_{bF} \\ & + (0.13949619 \times 10^{-9}) \gamma_{API}^2 T_{bF}^2 ; \end{aligned} \quad (88)$$

- Riazi y Daubert

$$p_c = (3.12281 \times 10^9) T_b^{-2.3125} \gamma^{2.3201} . \quad (89)$$

3.3.3.3 Factor acéntrico

Pitzer y colaboradores definieron el factor acéntrico de la forma siguiente:

$$\omega = -\log\left(\frac{p_v^*}{p_c}\right) - 1 , \quad (90)$$

donde p_v^* es la presión de vapor a una temperatura reducida de 0.7. El factor acéntrico proporciona una medida de la pendiente de una curva de presión de vapor de $T_r = 0.7$ a $T_r = 1$, donde la relación p_v^*/p_c toma el valor de 0.1, para $\omega = 0$, y toma el valor de 0.01, para $\omega = 1$. La correlación mas empleada para fracciones de petróleo es la de Lee y Kesler, la cual se divide en dos partes $T_{br} > 0.8$ desarrollada especialmente para fracciones de petróleo y $T_{br} < 0.8$ que está basada en una correlación precisa de presión de vapor para compuestos puros.

Para $T_{br} = T_b / T_c < 0.8$

$$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{p_c}{14.7}\right) + A_1 + A_2 T_{br}^{-1} + A_3 \ln(T_{br}) + A_4 T_{br}^6}{A_5 + A_6 T_{br}^{-1} + A_7 \ln(T_{br}) + A_8 T_{br}^6} . \quad (91)$$

Las constantes A_i de la ecuación (91) se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Constantes para la ecuación (91)

<i>i</i>	<i>A</i>
1	-5.92714
2	6.09648
3	1.28862
4	-0.169347
5	15.2518
6	-15.6875
7	-13.4721
8	0.43577

Para $T_{br} = T_b / T_c > 0.8$

$$\omega = -7.904 + 0.1352 K_w - 0.007465 K_w^2 + 8.359 T_{br} + (1.408 - 0.01063 K_w) T_{br}^{-1} . \quad (92)$$

3.3.3.4 Correlación basada en expansión por medio de perturbaciones

Existe otro enfoque para calcular las propiedades críticas, éste consiste en desarrollar una serie de correlaciones para las propiedades que necesitan ser calculadas con un modelo de expansión por medio de perturbaciones, usando las propiedades de n- parafinas como referencia. Para esto inicialmente se correlaciona la temperatura crítica y densidad relativa de la parafina con el mismo punto de ebullición del pseudocomponente para después calcular las propiedades del pseudocomponente a través de métodos perturbativos¹⁹. A continuación se muestran las correlaciones para las n-parafinas para posteriormente presentar las correlaciones para las fracciones de petróleo.

Correlaciones para las n-parafinas

$$T_{cp} = T_b \left[0.533272 + (0.191017 \times 10^{-3}) T_b + (0.779681 \times 10^{-7}) T_b^2 - (0.284376 \times 10^{-10}) T_b^3 + \frac{95.9468}{(0.01 T_b)^{13}} \right]^{-1} ; \quad (93)$$

$$p_{cp} = (3.83354 + 1.19629 \alpha^{0.5} + 34.8888 \alpha + 36.1952 \alpha^2 + 104.193 \alpha^4)^2 ; \quad (94)$$

$$V_{cP} = \left[1 - \left(0.419869 - 0.505839\alpha - 1.56436\alpha^3 - 9481.7\alpha^{14} \right) \right]^{-8}; \quad (95)$$

$$\gamma_P = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12}; \quad (96)$$

$$T_b = \exp\left(5.71419 + 2.71579\theta - 0.28659\theta^2 - 39.8544\theta^{-1} - 0.122488\theta^{-2}\right) - 24.7522\theta + 35.3155\theta^2, \quad (97)$$

donde el subíndice P hace referencia a que se están calculando las propiedades de parafinas y α y θ vienen definidas por las ecuaciones (98) y (99) respectivamente.

$$\alpha = 1 - \frac{T_b}{T_{cP}}; \quad (98)$$

$$\theta = \ln(M_P). \quad (99)$$

Correlaciones para las fracciones de petróleo, una vez calculadas las propiedades de las n-parafinas se puede calcular la de la fracción de petróleo que tenga la misma temperatura de ebullición.

$$T_c = T_{cP} \left(\frac{1 + 2f_T}{1 - 2f_T} \right)^2; \quad (100)$$

$$f_T = \Delta\gamma_T \left[\frac{-0.362456}{T_b^{0.5}} + \left(0.0398285 - \frac{0.948125}{T_b^{0.5}} \right) \Delta\gamma_T \right]; \quad (101)$$

$$\Delta\gamma_T = \exp[5(\gamma_P - \gamma)] - 1; \quad (102)$$

$$V_c = V_{cP} \left(\frac{1 + 2f_V}{1 - 2f_V} \right)^2; \quad (103)$$

$$f_V = \Delta\gamma_V \left[\frac{0.466590}{T_b^{0.5}} + \left(-0.182421 + \frac{3.01721}{T_b^{0.5}} \right) \Delta\gamma_V \right]; \quad (104)$$

$$\Delta\gamma_V = \exp[4(\gamma_P^2 - \gamma^2)] - 1; \quad (105)$$

$$p_c = p_{cP} \left(\frac{T_c}{T_{cP}} \right) \left(\frac{V_{cP}}{V_c} \right) \left(\frac{1+2f_P}{1-2f_P} \right)^2; \quad (106)$$

$$f_P = \Delta\gamma_P \left[\left(2.53262 - \frac{46.1955}{T_b^{0.5}} - 0.00127885T_b \right) + \left(-11.4277 + \frac{252.14}{T_b^{0.5}} + 0.00230535 \right) \Delta\gamma_P \right]; \quad (107)$$

$$\Delta\gamma_P = \exp[0.5(\gamma_P - \gamma)] - 1. \quad (108)$$

Twu afirma que las correlaciones para las n-parafinas son válidas dentro del rango de C₆ hasta C₁₀₀, sin embargo a partir de C₂₀ los datos obtenidos son aproximaciones porque no existen datos experimentales de n-parafinas con esos pesos moleculares.

4. EXPERIMENTOS PVT

Los experimentos PVT están diseñados para estudiar y cuantificar el comportamiento de fases y las propiedades del fluido del yacimiento a condiciones de explotación simuladas. Los experimentos PVT son los siguientes:

- Análisis composicional
- Expansión a composición constante (CCE)
- Expansión de liberación diferencial (DLE)
- Agotamiento a volumen constante (CVD)
- Análisis de inyección de gas
- Separación multietapa

Para los fines del presente estudio se entrará en detalle de los experimentos de análisis composicional y DLE.

4.1 Análisis composicional

Los estudios PVT están basados en una o más muestras tomadas durante una prueba de producción. Las muestras de fondo de pozo pueden ser obtenidas con un contenedor de alta presión ya sea durante una prueba de producción o durante el periodo inicial. Alternativamente, se pueden tomar muestras del separador durante una prueba de producción. El método de muestra de fondo de pozo es el recomendado para yacimientos de aceite volátil, mientras que el método de muestras recombinadas se recomienda para yacimientos de gas y condensado.

4.1.1 Muestras de fondo de pozo

Para determinar experimentalmente la composición de una muestra de aceite de fondo del yacimiento se realizan los pasos siguientes:

- Llevar la muestra a condiciones atmosféricas.
- Medir los volúmenes de gas (V_g) y aceite (V_o) a condiciones de superficie.
- Determinar las fracciones peso normalizadas del gas y aceite (w_{gi} y w_{oi}) con cromatografía de gases.

-
- Medir el peso molecular (M_o) y la densidad relativa (γ_o) del aceite a condiciones de superficie.
 - Convertir las fracciones peso (w_{gi} y w_{oi}) a fracciones mol (x_i y y_i).
 - Recombinar matemáticamente las fracciones mol (x_i y y_i) para calcular la composición de la muestra de pozo.

.El gas a condiciones de superficie contiene menos de 1% mol de compuestos pesados (C_7^+), los cuales son principalmente heptanos y octanos; por lo que $M_{gC_7^+} = 105$ puede ser considerado como una buena aproximación. El aceite a condiciones de superficie contiene menos de 1% de compuestos ligeros, metano, etano y compuestos no hidrocarbonados. Se puede emplear destilación a baja temperatura para mejorar los resultados de las fracciones peso obtenidos de los compuestos intermedios (del propano al hexano), sin embargo el método más empleado es la cromatografía de gases. La Figura 3 ilustra el procedimiento del análisis de la muestra de fondo de pozo. La densidad relativa es obtenida con un densímetro y el peso molecular promedio con unas pruebas de decremento del punto de congelación. También se calcula la relación gas – aceite del fluido del yacimiento (R_s), ésta indica el volumen de gas liberada a condiciones estándar por volumen de aceite.

$$R_s = \frac{V_g}{V_o} . \quad (109)$$

4.1.2 Muestras recombinadas

La composición del aceite del separador se obtiene con el mismo procedimiento empleado para las muestras de fondo de pozo. Esto involucra llevar el aceite del separador a condiciones estándar, medir propiedades y composiciones del aceite y gas resultantes y recombinar estas composiciones para obtener la composición del aceite del separador.

El gas del separador se analiza directamente por cromatografía de gases, obteniendo como resultado las fracciones peso, éstas se convierten a fracciones mol usando el peso molecular apropiado.

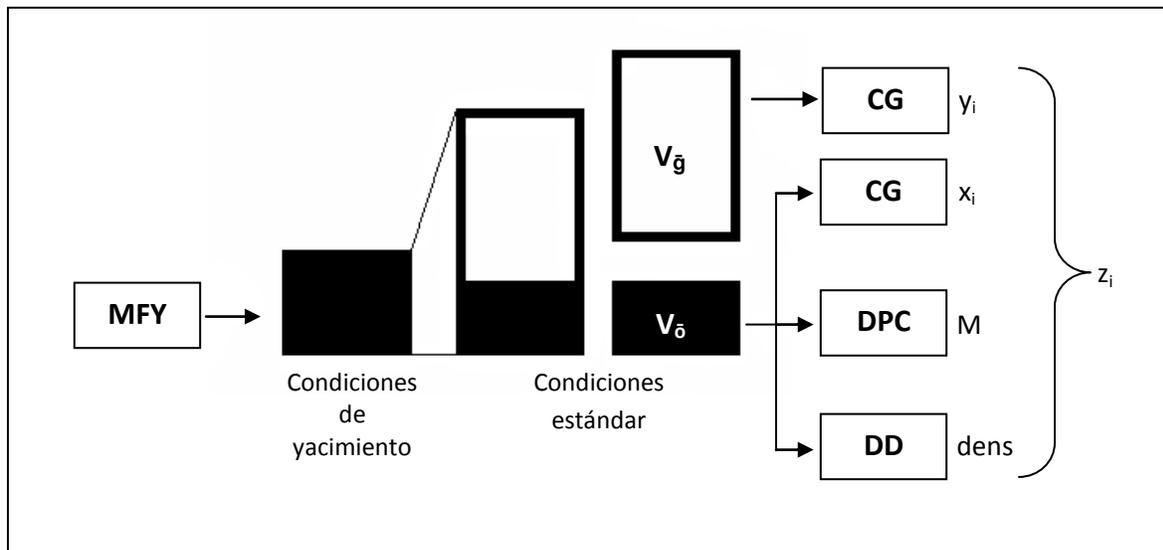


Figura 3. Procedimiento para recombinar la muestra del fondo del pozo para obtener la composición global de la muestra.

MFY: Muestra del fondo del yacimiento, CG: Cromatografía de gases
DPC: Depresión del punto de congelación, DD: Determinación de densidad

4.2 Experimento de expansión de liberación diferencial (DLE)

El experimento DLE está diseñada para simular la disminución de la presión del yacimiento. Este experimento reduce la presión por debajo del punto de burbuja del yacimiento aumentando el volumen del sistema. El procedimiento se ilustra en la Figura 4.

Se llena una celda cerrada con la muestra del aceite y se lleva a una fase a la temperatura del yacimiento. Se disminuye la presión hasta alcanzar el punto de burbuja, se mide el volumen en este punto (V_{ob}). Dado que la masa de la muestra es conocida se puede calcular la densidad del punto de burbuja (ρ_{ob}).

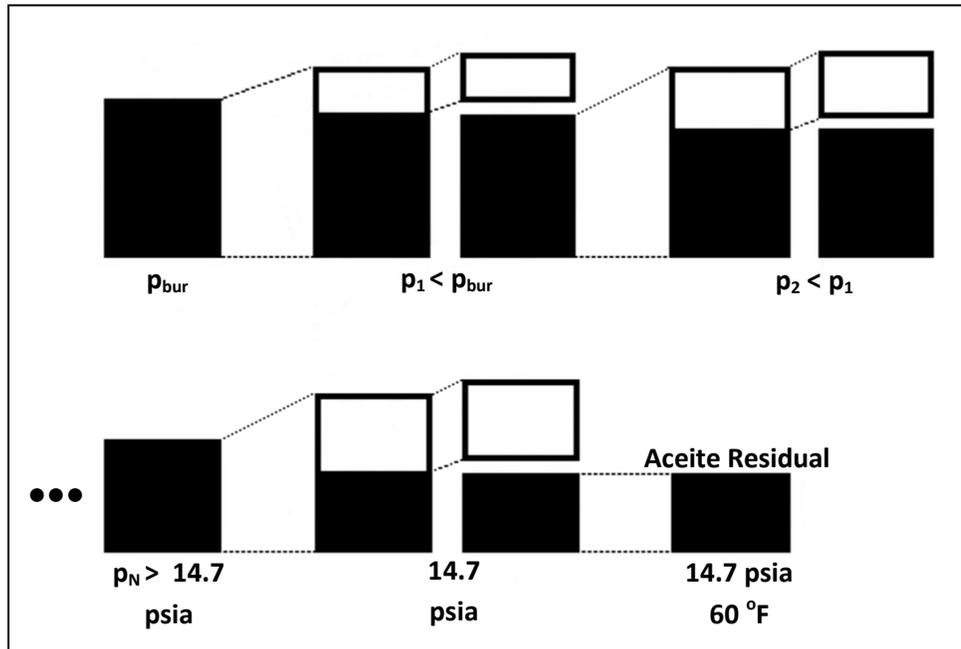


Figura 4. Representación esquemática del experimento DLE

La presión es llevada por debajo de la presión de saturación y se agita la celda hasta que alcanza el equilibrio. Se retira el gas liberado a presión constante, entonces se miden el volumen ΔV_g , las moles Δn_g y la densidad relativa del gas retirado. También se mide el volumen de aceite restante V_o . Se repite el mismo procedimiento de 10 a 15 veces disminuyendo en cada etapa la presión hasta alcanzar la presión atmosférica. El volumen del aceite residual $V_{\bar{o}r}$ y la densidad relativa $\gamma_{\bar{o}r}$ se miden a 60 °F. Con base en los datos medidos (ΔV_g , V_o , Δn_g , γ_g , $V_{\bar{o}r}$ y $\gamma_{\bar{o}r}$) se calculan otras propiedades como la relación gas – aceite diferencial (R_{sd}), el factor de formación de volumen del aceite (B_{od}), la densidad del aceite (ρ_o) y el factor de compresibilidad del gas producido (Z).

La relación gas – aceite diferencial 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, se calcula con la ecuación (110) obteniéndolo en pies cúbicos estándar por barril de aceite.

$$(R_{sd})_k = \frac{\sum_{j=1}^k 379(\Delta n_g)_j}{V_{\bar{o}r}} \quad (110)$$

El factor de formación de volumen del aceite indica la forma en la que el volumen del líquido que está dentro de la celda va evolucionando conforme la presión se reduce, se calcula con la ecuación (111).

$$(B_{od})_k = \frac{(V_o)_k}{V_{or}} \quad (111)$$

La densidad del aceite se calcula con la ecuación (112) para cada etapa de expansión del experimento.

$$(\rho_o)_k = \frac{V_{or} (62.4 \gamma_{or}) + \sum_{j=1}^k \left[\frac{28.97}{5.615} (\Delta n_g)_j (\gamma_g)_j \right]}{(V_o)_k} \quad (112)$$

El factor de compresibilidad se calcula para el gas que se retira de la celda después de cada etapa de expansión.

$$(Z)_k = \frac{1}{RT} \left(\frac{P \Delta V_g}{\Delta n_g} \right)_k \quad , \quad (113)$$

donde 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 (en las mismas unidades), ΔV_g en pies cúbicos, Δn_g en lbmol y T en °R.

5. RECOLECCIÓN DE DATOS

Para realizar el trabajo presente se emplearon ocho reportes PVT de diferentes yacimientos, que incluyen resultados necesarios para realizar este trabajo, como son: los análisis composicionales, temperaturas del yacimiento, presión de saturación y los resultados de los experimentos de expansión de liberación diferencial.

5.1 Análisis composicional, temperatura del yacimiento y presión de saturación

En las tablas siguientes se presentan las temperaturas y presiones de saturación de los ocho yacimientos estudiados, además de sus análisis composicionales respectivos, los pesos moleculares y densidad relativa de la fracción C_7^+ .

Tabla 6. Temperaturas del yacimiento y presiones de saturación del yacimiento.

Yacimiento	Temperatura (K)	Presión de saturación (bar)
1	390.15	89.2731
2	389.26	184.0065
3	403.15	151.7089
4	385.15	206.9529
5	389.45	127.4865
6	369.25	90.5000
7	396.15	66.7178
8	373.45	148.1130

Tabla 7. Análisis composicional de los yacimientos 1, 2, 3 y 4.

Componente	Yacimiento 1 (Fracción mol)	Yacimiento 2 (Fracción mol)	Yacimiento 3 (Fracción mol)	Yacimiento 4 (Fracción mol)
Nitrógeno	0.233	0.370	0.708	0.310
Dióxido de carbono	0.589	2.680	2.519	2.410
Ácido sulfhídrico	0.151	1.410	1.234	1.960
Metano	18.320	32.440	26.199	26.170
Etano	3.997	8.620	5.672	5.810
Propano	5.750	6.130	4.495	4.560
Iso-Butano	0.594	0.850	0.615	0.580
n-Butano	2.916	3.320	2.085	2.270
Iso-Pentano	1.351	1.390	0.821	0.940
n-Pentano	2.344	1.950	1.125	1.470
Hexanos	4.047	2.780	3.062	2.410
C ₇ ⁺	59.710	38.060	51.466	51.100

Tabla 8. Análisis composicional de los yacimientos 5, 6, 7 y 8.

Componente	Yacimiento 5 (Fracción mol)	Yacimiento 6 (Fracción mol)	Yacimiento 7 (Fracción mol)	Yacimiento 8 (Fracción mol)
Nitrógeno	0.453	1.137	1.620	0.258
Dióxido de carbono	2.130	0.622	3.390	0.472
Ácido sulfhídrico	1.502	0.000	4.590	0.053
Metano	28.331	12.632	25.930	35.949
Etano	6.463	4.952	3.810	6.609
Propano	5.042	5.583	2.840	4.904
Iso-Butano	0.763	1.620	1.080	0.661
n-Butano	2.523	5.655	1.130	3.720
Iso-Pentano	1.053	1.567	0.380	1.588
n-Pentano	1.405	1.671	0.490	2.512
Hexanos	2.607	3.741	0.690	4.434
C ₇ ⁺	47.728	60.82	54.04	38.84

Tabla 9. Propiedades de la fracción C_7^+ de los yacimientos.

Yacimiento	Peso molecular	Densidad relativa
1	374.0	0.9738
2	320.0	0.9295
3	349.85	0.9847
4	408.2	0.9856
5	442.0	1.0082
6	307.0	0.9201
7	545.7	0.9168
8	218.8	0.8583

5.2 Expansión de liberación diferencial

En las tablas siguientes se presentan los resultados de los experimentos de expansión de liberación diferencial de los reportes PVT de los yacimientos.

Tabla 10. Relación gas – aceite, factor de formación de volumen y densidad por etapa de expansión del yacimiento 1.

Presión abs. (bar)	R_{sd} (m^3/m^3)	B_{od} (m^3/m^3)	Densidad (g/cm^3)
89.27	44.222	1.203	0.8364
74.26	40.193	1.197	0.8372
50.04	31.000	1.176	0.8446
25.52	19.237	1.150	0.8539
1.01325	0.000	1.063	0.9058

Tabla 11. Relación gas – aceite, factor de formación de volumen y densidad por etapa de expansión del yacimiento 2.

Presión abs (bar)	R_{sd} (m^3/m^3)	B_{od} (m^3/m^3)	Densidad (g/cm^3)
184.00	107.220	1.400	0.7595
166.49	98.493	1.377	0.7661
149.25	89.766	1.355	0.7726

Tabla 11. Continuación

Presión abs (bar)	R _{sd} (m ³ /m ³)	B _{od} (m ³ /m ³)	Densidad (g/cm ³)
132.01	81.751	1.335	0.7781
114.78	73.202	1.313	0.7847
97.54	65.009	1.292	0.7910
80.30	56.816	1.272	0.7974
63.06	48.089	1.250	0.8044
45.83	39.183	1.226	0.8118
28.59	29.743	1.201	0.8196
13.76	19.235	1.166	0.8310
7.90	13.714	1.147	0.8367
1.01325	0.000	1.077	0.8576

Tabla 12. Relación gas – aceite, factor de formación de volumen y densidad por etapa de expansión del yacimiento 3.

Presión abs. (bar)	R _{sd} (m ³ /m ³)	B _{od} (m ³ /m ³)	Densidad (g/cm ³)
344.70	55.300	1.190	0.8635
313.02	55.300	1.193	0.8609
275.76	55.300	1.198	0.8578
242.71	55.300	1.202	0.8549
216.53	55.300	1.205	0.8526
189.56	55.300	1.209	0.8501
154.55	55.300	1.213	0.8466
151.70	55.300	1.214	0.8463
117.67	45.340	1.189	0.8565
88.25	35.420	1.163	0.8638
58.83	26.870	1.146	0.8734
29.41	16.870	1.119	0.8841
9.80	8.240	1.091	0.8957
1.01325	0.000	1.077	0.9037

Tabla 13. Relación gas – aceite, factor de formación de volumen y densidad por etapa de expansión del yacimiento 4.

Presión abs. (bar)	R _{sd} (m ³ /m ³)	B _{od} (m ³ /m ³)	Densidad (g/cm ³)
830.00	-	1.154	0.9090
621.57	-	1.172	0.8950
552.62	-	1.179	0.8900
483.67	-	1.185	0.8860
345.77	-	1.200	0.8750
276.55	-	1.207	0.8690
207.74	-	1.216	0.8630
172.92	-	1.221	0.8600
152.71	-	1.224	0.8580
151.14	-	1.224	0.8570
138.93	-	1.226	0.8560
127.48	51.829	1.228	0.8550
89.29	39.718	1.198	0.8660
70.67	34.374	1.185	0.8720
45.84	26.182	1.163	0.8820
21.72	16.208	1.135	0.8930
1.01325	0.000	1.068	0.9170

Tabla 14. Relación gas – aceite, factor de formación de volumen y densidad por etapa de expansión del yacimiento 5.

Presión abs. (bar)	R _{sd} (m ³ /m ³)	B _{od} (m ³ /m ³)	Densidad (g/cm ³)
206.95	52.739	1.187	0.8490
148.11	47.000	1.168	0.8540
123.59	42.990	1.155	0.8585
99.07	36.377	1.140	0.8637
74.56	29.014	1.124	0.8710
50.04	20.873	1.104	0.8774
5.91	12.916	1.084	0.8900
1.01325	0.000	1.059	0.9061

Tabla 15. Relación gas – aceite, factor de formación de volumen y densidad por etapa de expansión del yacimiento 6.

Presión abs. (bar)	R _{sd} (m ³ /m ³)	B _{od} (m ³ /m ³)	Densidad (g/cm ³)
66.71	38.390	1.215	0.7867
50.04	32.110	1.204	0.7894
25.52	21.070	1.178	0.7978
1.01325	0.000	1.060	0.8447

Tabla 16. Relación gas – aceite, factor de formación de volumen y densidad por etapa de expansión del yacimiento 7.

Presión abs. (bar)	R _{sd} (m ³ /m ³)	B _{od} (m ³ /m ³)	Densidad (g/cm ³)
155.33	35.799	1.190	0.8530
151.75	35.799	1.190	0.8530
144.85	35.799	1.190	0.8530
137.95	35.799	1.190	0.8530
131.05	35.799	1.191	0.8530
124.16	35.799	1.191	0.8520
117.26	35.799	1.191	0.8520
110.36	35.799	1.191	0.8520
103.46	35.799	1.192	0.8520
90.50	35.799	1.192	0.8510
82.77	33.662	1.186	0.8550
75.87	31.881	1.180	0.8590
68.97	29.992	1.174	0.8620
55.18	25.647	1.161	0.8680
48.28	23.332	1.154	0.8710
41.38	20.838	1.146	0.8750
34.49	18.166	1.138	0.8780
20.69	12.289	1.118	0.8870
14.41	9.261	1.106	0.8930
1.01325	0.000	1.050	0.9250

Tabla 17. Relación gas – aceite, factor de formación de volumen y densidad por etapa de expansión del yacimiento 8.

Presión abs. (bar)	R _{sd} (m ³ /m ³)	B _{od} (m ³ /m ³)	Densidad (g/cm ³)
148.11	123.335	1.725	0.5503
123.59	98.541	1.694	0.5600
99.07	75.859	1.592	0.5695
74.56	55.776	1.518	0.5821
50.04	37.301	1.435	0.5979
18.66	15.174	1.305	0.6400
1.01325	0.000	1.137	0.7312

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Caracterización de la fracción pesada C_7^+ de las muestras del yacimiento.

Con los datos de composición y condiciones de los yacimientos y los resultados de los experimentos de expansión de liberación diferencial obtenidos a partir de los reporte PVT, se caracterizaron las fracciones pesadas de las ocho muestras.

Con el fin de obtener una caracterización adecuada, se realizaron comparaciones de las relaciones gas – aceite (R_{sd}) y densidad de los experimentos de liberación diferencial que se mostraron en el capítulo anterior y se compararon con la reproducción del experimento el programa PCTSAG.

Para la caracterización de las muestras, se tomó en común los datos y consideraciones siguientes:

- Se consideró caracterizar la fracción pesada en 5 pseudocomponentes.
- Se tomó un valor de $\eta = 91$.
- Después de haber realizado unas pruebas se tomó un valor de $\alpha = 1$.
- Para desdoblar la fracción C_7^+ se empleó el método de la cuadratura.
- Para determinar la temperatura de ebullición y densidad relativa se empleó el método de Søreide.
- Para determinar la presión y temperatura crítica se empleó el método de Kesler & Lee.
- El factor acéntrico se calculó mediante un ajuste a la temperatura de ebullición.
- El parámetro de traslado s_o se calculó por ajuste de la densidad relativa a la temperatura de referencia.

6.1.1 Cálculo de los parámetros de interacción binarios.

Los parámetros de interacción binarios entre los componentes ligeros hasta el C_5 se obtienen de Knapp²⁰.

Para las interacciones metano-pseudocomponentes se emplea un valor único para los parámetros de interacción. Este valor se obtiene por ajuste de la presión de saturación a la temperatura del yacimiento.

Los parámetros para el resto de las interacciones se toman como cero.

6.1.2 Evaluación de la densidad del líquido residual

Los resultados de la comparación de la densidad de líquido residual del reporte PVT con los obtenidos mediante la caracterización sin realizar ajustes muestran discrepancias en los valores obtenidos, por esto se propuso ajustar la densidad con la pendiente m de la ecuación (42) mediante el factor f de la ecuación (43) para el C_6 y los pseudocomponentes y como parámetro de ajuste para los componentes ligeros hasta el C_6 . Para ello se tomaron dos puntos de ajuste, la presión de saturación y la presión final del experimento (1 atm). En las figuras siguientes se muestran los resultados de las caracterizaciones de los yacimientos con y sin ajuste de densidades y su comparación con los resultados obtenidos en los experimentos PVT.

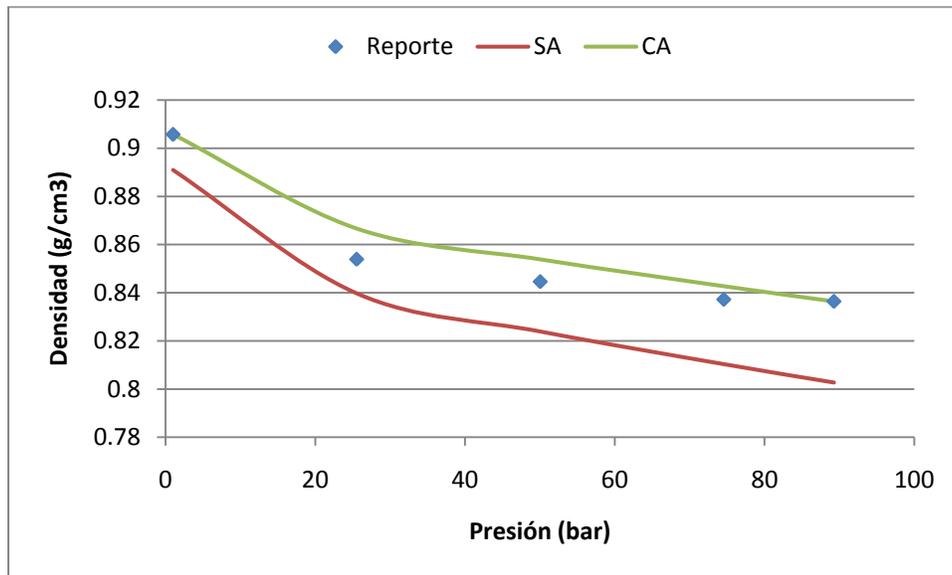


Figura 5. Gráfica comparativa de la densidad del líquido residual del yacimiento 1, sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de densidad con la pendiente del traslado de volumen

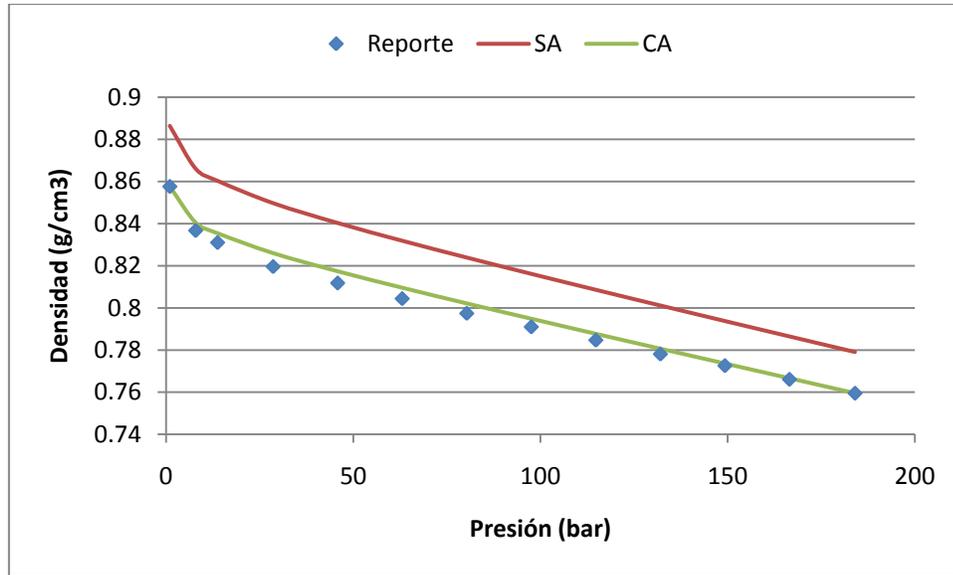


Figura 6 Gráfica comparativa de la densidad del líquido residual del yacimiento 2, sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de densidad con la pendiente del traslado de volumen

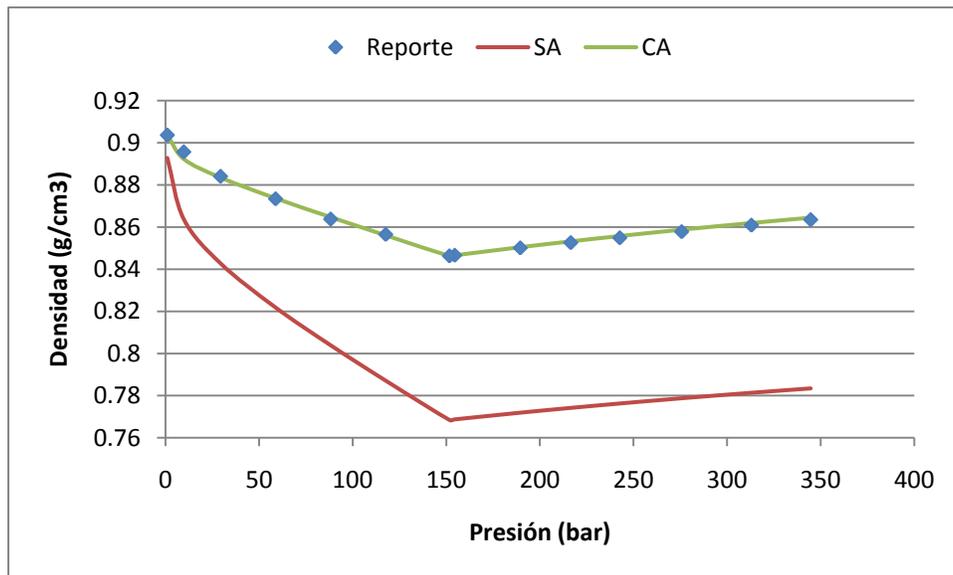


Figura 7. Gráfica comparativa de la densidad del líquido residual del yacimiento 3, sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de densidad con la pendiente del traslado de volumen

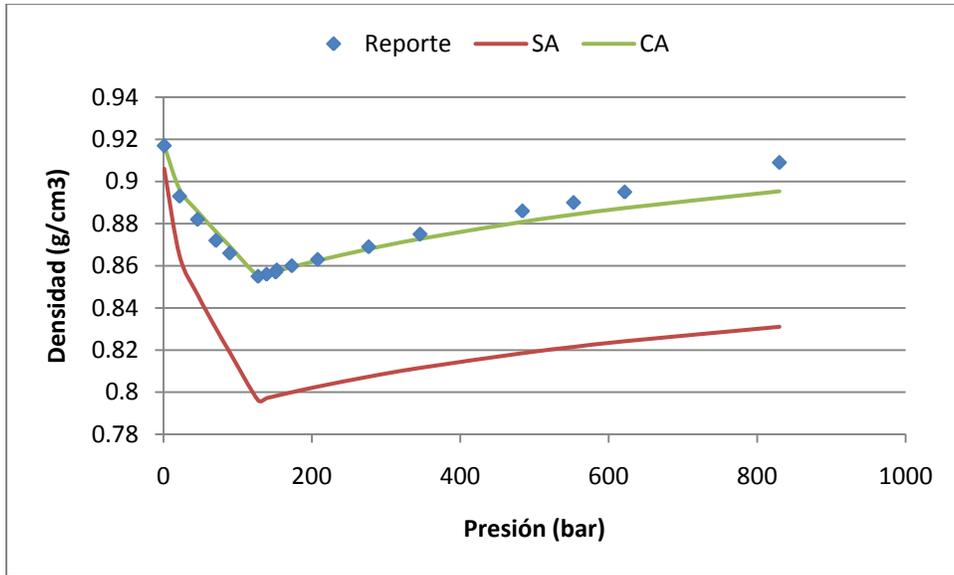


Figura 8. Gráfica comparativa de la densidad del líquido residual del yacimiento 4, sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de densidad con la pendiente del traslado de volumen

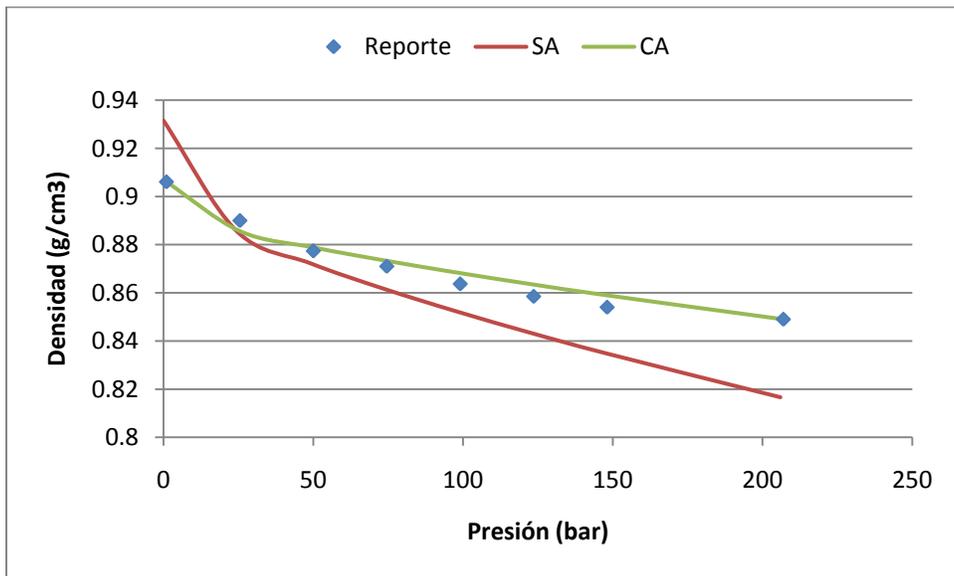


Figura 9. Gráfica comparativa de la densidad del líquido residual del yacimiento 5, sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de densidad con la pendiente del traslado de volumen

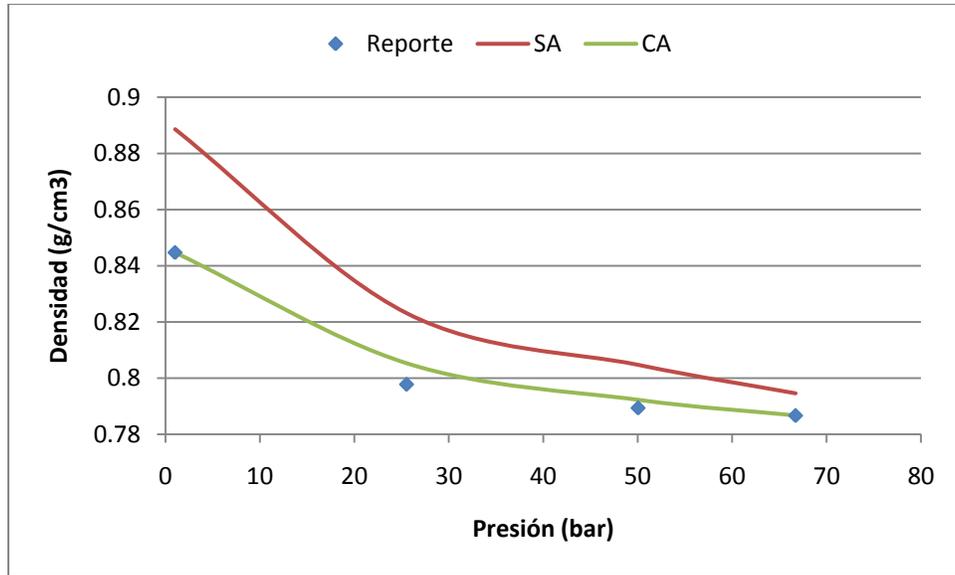


Figura 10. Gráfica comparativa de la densidad del líquido residual del yacimiento 6, sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de densidad con la pendiente del traslado de volumen

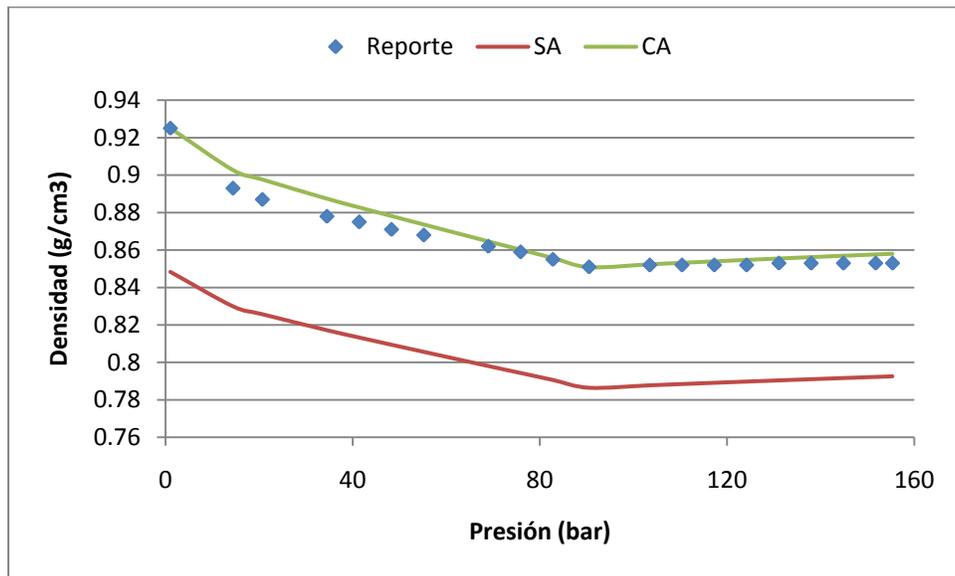


Figura 11. Gráfica comparativa de la densidad del líquido residual del yacimiento 7, sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de densidad con la pendiente del traslado de volumen

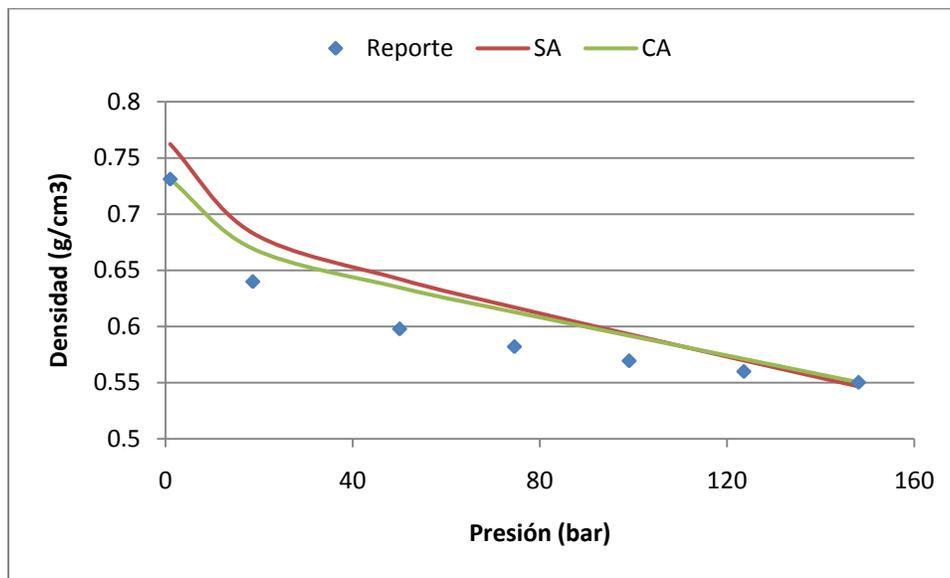


Figura 12. Gráfica comparativa de la densidad del líquido residual del yacimiento 8, sin ajuste (SA) y con ajuste (CA) de densidad con la pendiente del traslado de volumen

El ajuste de la pendiente en la ecuación del parámetro de traslado de volumen mejora sustancialmente las predicciones de la densidad del líquido residual del experimento DLE de los ocho yacimientos, teniendo mejores predicciones desde un 7.54% hasta 0.824% en el yacimiento que menor mejora se obtuvo, la tabla siguiente muestra las mejoras de la predicción de la densidad del aceite residual obtenidas.

Tabla 18. Porcentaje de mejora de la predicción de la densidad del líquido residual con ajuste de pendiente de los yacimientos.

Yacimiento	% de Error		Mejora
	Sin Ajuste	Con Ajuste	
1	2.575	0.971	1.604
2	7.842	0.296	7.546
3	7.385	0.015	7.370
4	6.241	0.116	6.125
5	1.021	0.197	0.824
6	2.871	0.322	2.549
7	7.314	0.103	7.211
8	4.339	2.538	1.801

A continuación se muestra las pendientes de los ligeros y el factor de modificación de la pendiente de los pseudocomponentes obtenidas después de haber hecho el ajuste de la densidad.

Tabla 19. Factores usados para el ajuste de la densidad.

Yacimiento	Pendiente de ligeros	Factor de pendiente de pesados
1	4.71768741	0.00063875
2	-0.66681722	0.00077295
3	-1.50969986	0.00089513
4	-0.03010387	0.00072819
5	0.02083465	0.02083465
6	4.03050347	0.0020702
7	9.41670546	-0.00043501
8	7.82675023	0.00255768

Se evaluaron los dos parámetros usados para el ajuste de la densidad, la pendiente de los ligeros y el factor de pendiente de los pesados, contra diferentes propiedades para observar si encontraba alguna tendencia en los datos obtenidos. No se encontró tendencia entre la pendiente de los componentes ligeros con el peso molecular del crudo, la fracción pesada ni el factor de ajuste de la pendiente de los componentes pesados. Tampoco se encontró tendencia entre el factor de ajuste de la pendiente de los pesados con el peso molecular, la fracción pesada o el factor de caracterización de Søreide. Se encontraron ligeras tendencias entre la pendiente de los ligeros con el factor de caracterización de Søreide y el factor de ajuste de la pendiente de los pesados con el peso molecular de la fracción pesada, como puede observarse en las figuras siguientes.

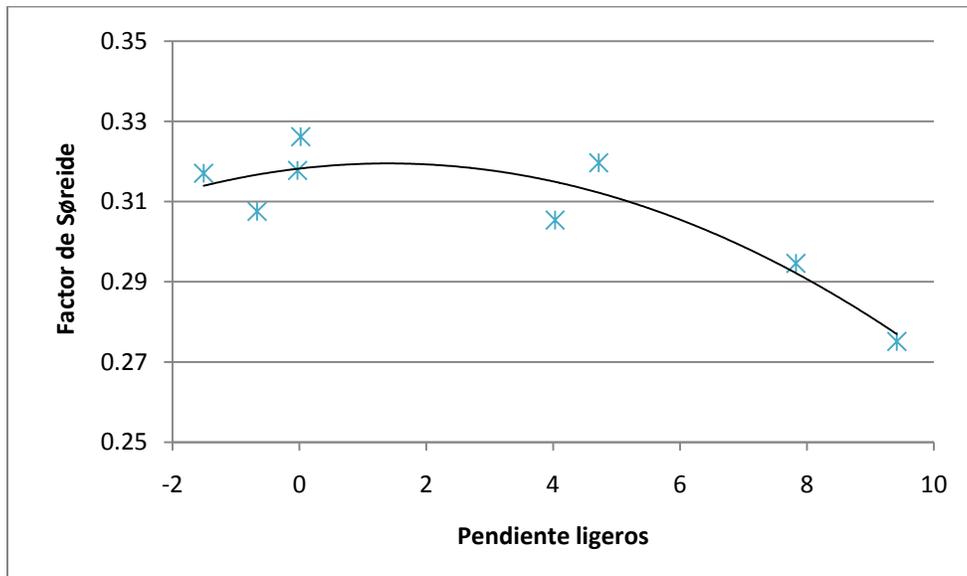


Figura 13. Comportamiento del factor de Sørense con respecto a la pendiente de los componentes ligeros de los crudos.

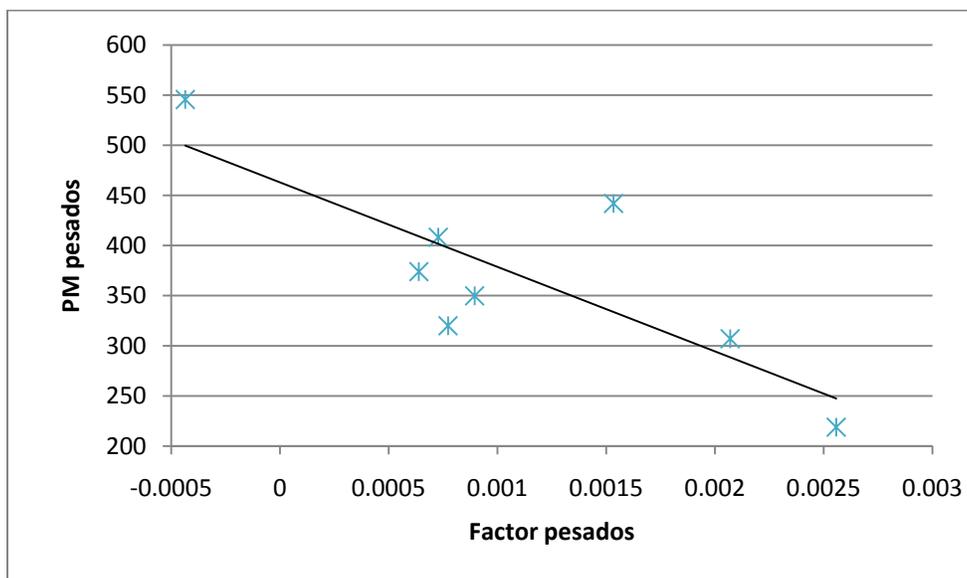


Figura 14. Comportamiento peso molecular de la fracción pesada con respecto al factor de ajuste de pendiente de la fracción pesada.

Se puede observar una ligera tendencia de disminución tanto del factor de Sørense con respecto a la pendiente de los ligeros como del peso molecular de la fracción pesada con respecto al factor de ajuste de la pendiente de la fracción pesada, sin

embargo, se necesita una mayor cantidad de datos para poder obtener una correlación adecuada.

6.1.3 Evaluación del parámetro α de la función de distribución

Para hacer la representación de los yacimientos con funciones de distribución se realizaron pruebas variando el parámetro α de la función de distribución dándole valores de 0.5, 2 y 4, para observar el efecto que causaba cuando se realizaba la caracterización con estos valores en la relación gas - aceite y en la densidad del líquido residual del experimento DLE. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

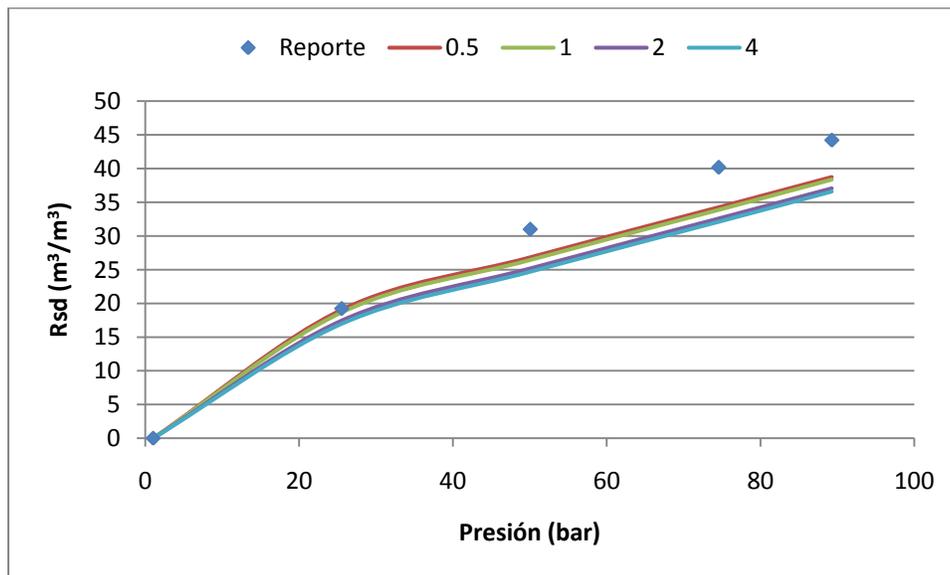


Figura 15. Relación gas – aceite a diferentes valores de α del yacimiento 1.

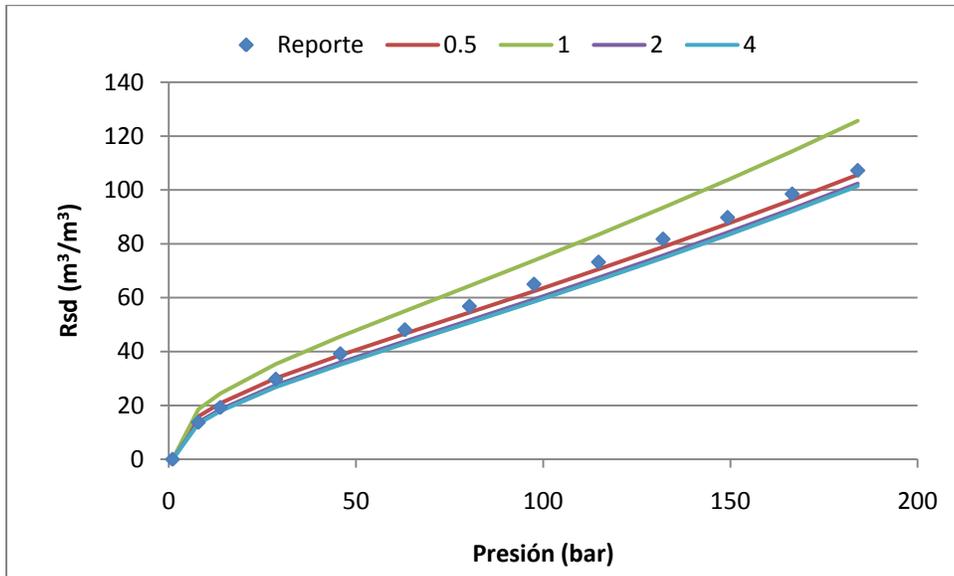


Figura 16. Relación gas – aceite a diferentes valores de α del yacimiento 2

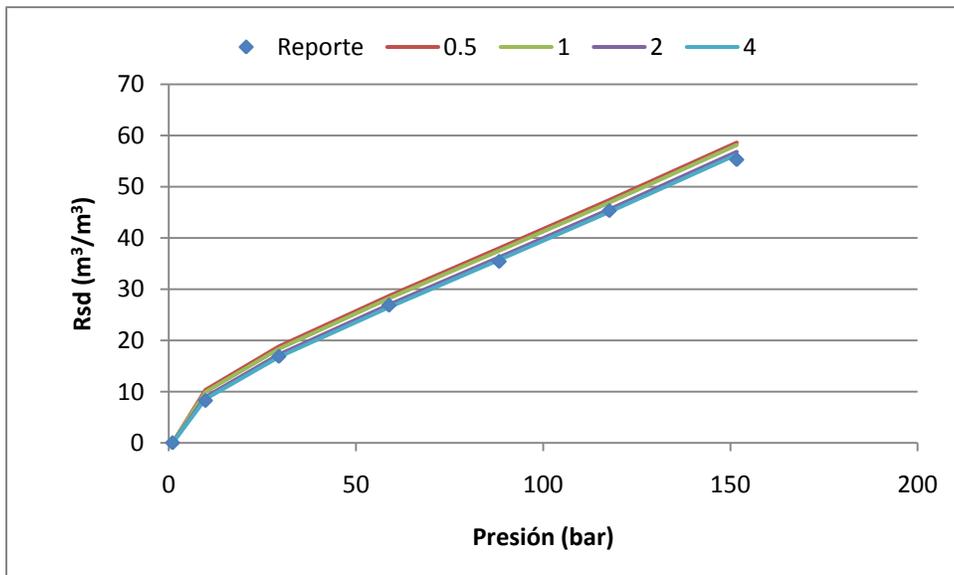


Figura 17. Relación gas – aceite a diferentes valores de α del yacimiento 3

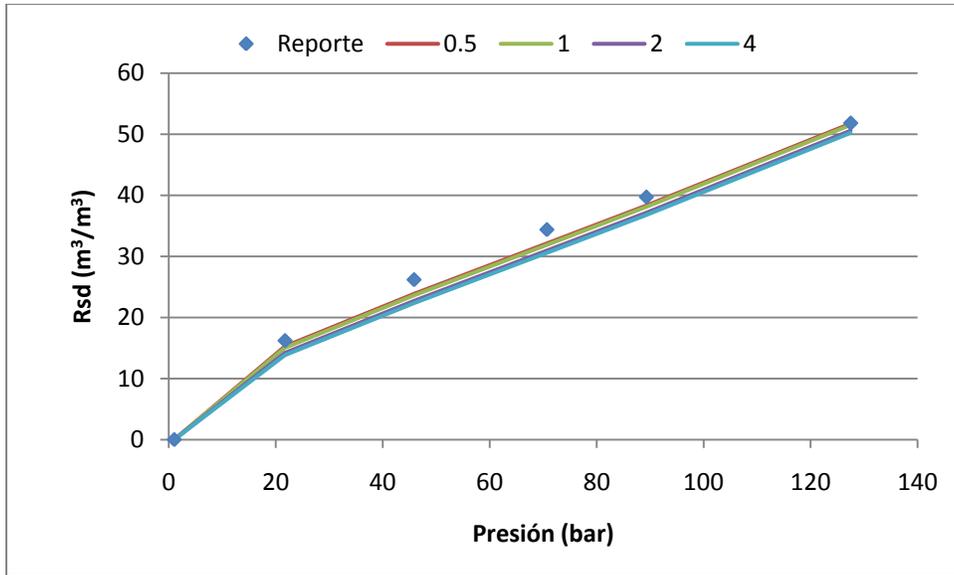


Figura 18. Relación gas – aceite a diferentes valores de α del yacimiento 4

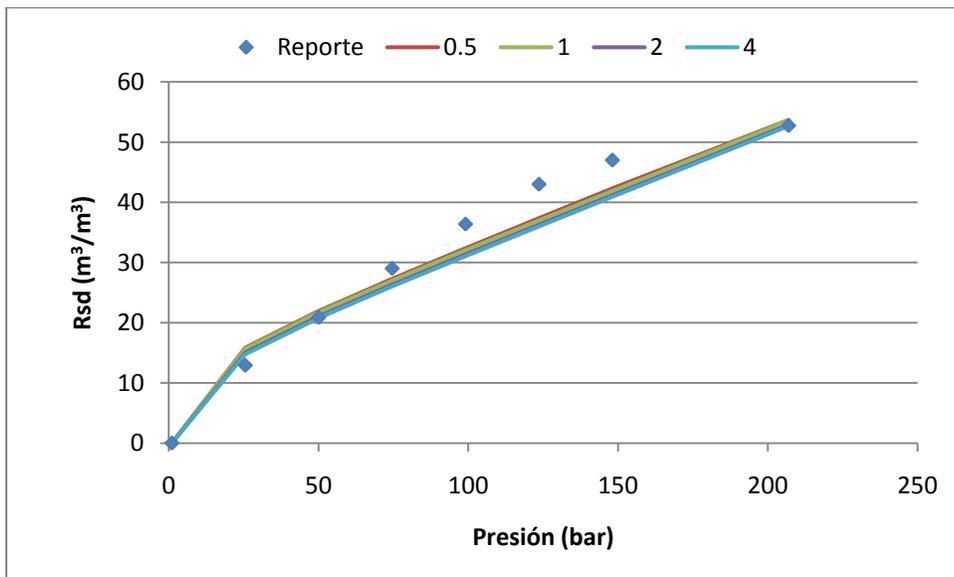


Figura 19. Relación gas – aceite a diferentes valores de α del yacimiento 5

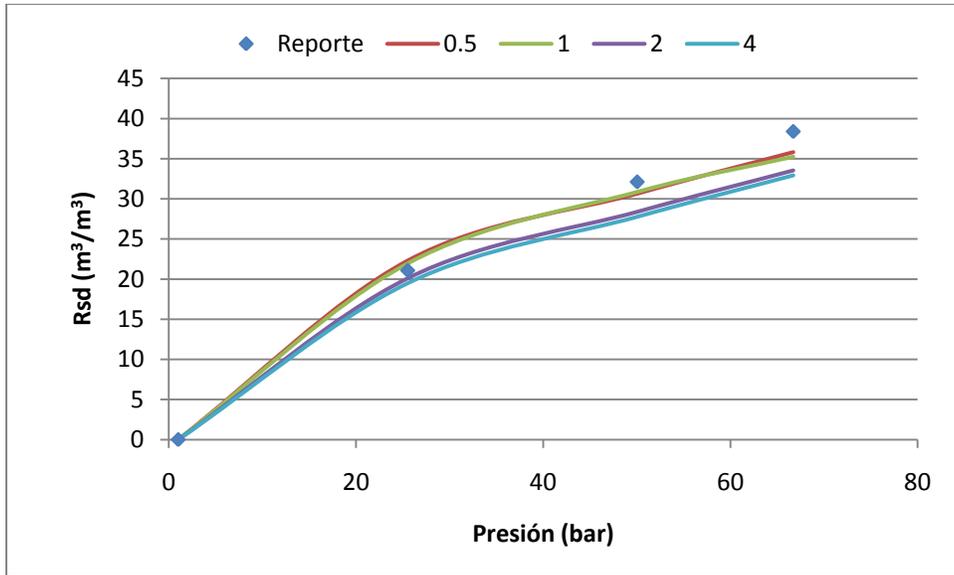


Figura 20. Relación gas – aceite a diferentes valores de α del yacimiento 6

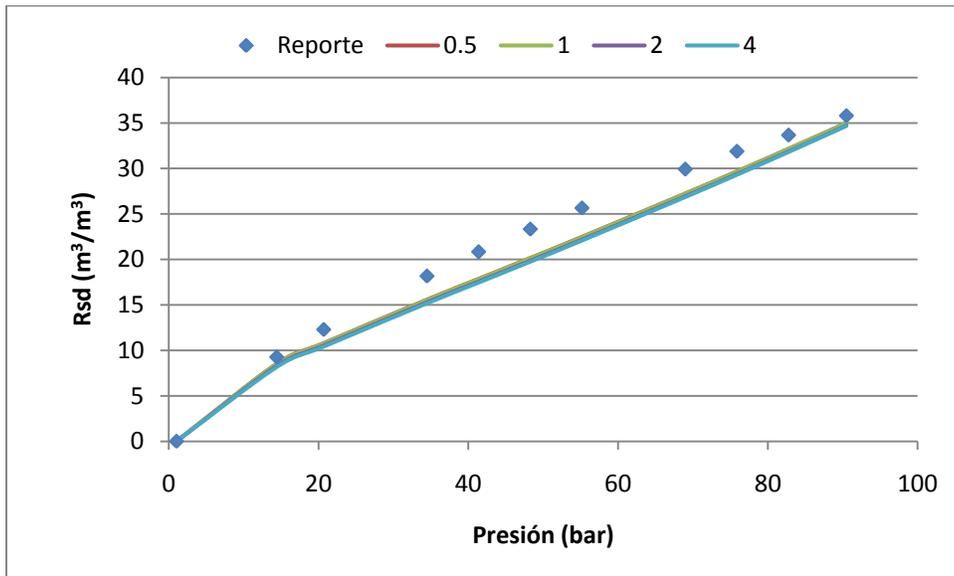


Figura 21. Relación gas – aceite a diferentes valores de α del yacimiento 7

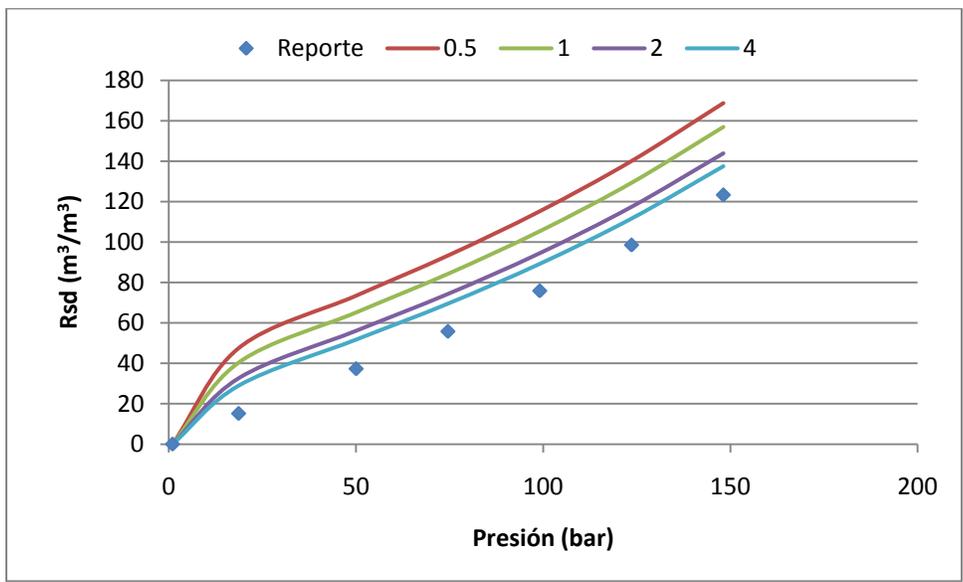


Figura 22. Relación gas – aceite a diferentes valores de α del yacimiento 8

Se puede observar que en la mayoría de los casos el parámetro α tuvo una pobre influencia en la relación gas – aceite, excepto en los yacimientos 2 y 8 debido a que presentan características más ligeras que los otros crudos, tienen mayor concentración de metano y la fracción pesada es menor en estos yacimientos. Las gráficas siguientes muestran los resultados obtenidos en la densidad del líquido residual a diferentes valores del parámetro α .

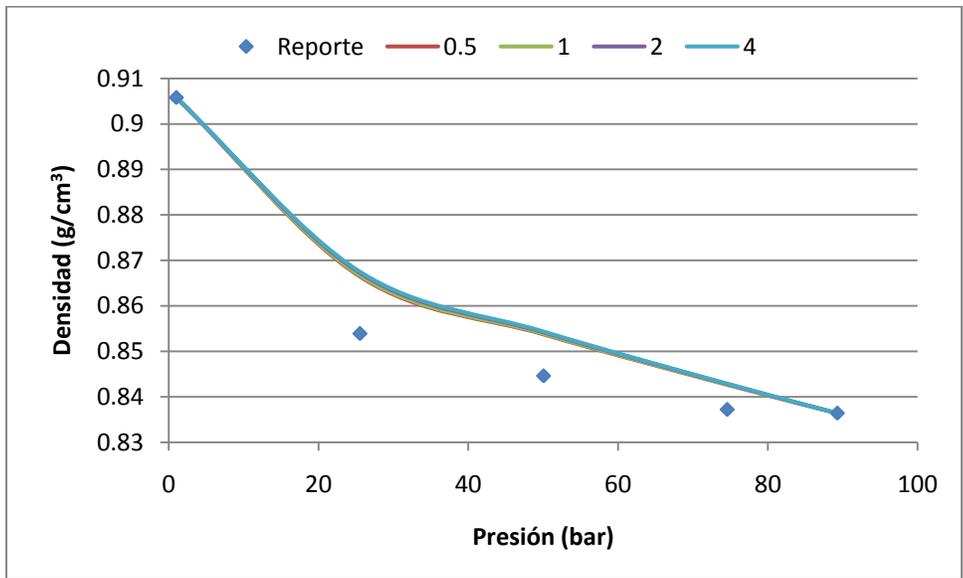


Figura 23. Densidad del líquido residual a diferentes valores de α del yacimiento 1

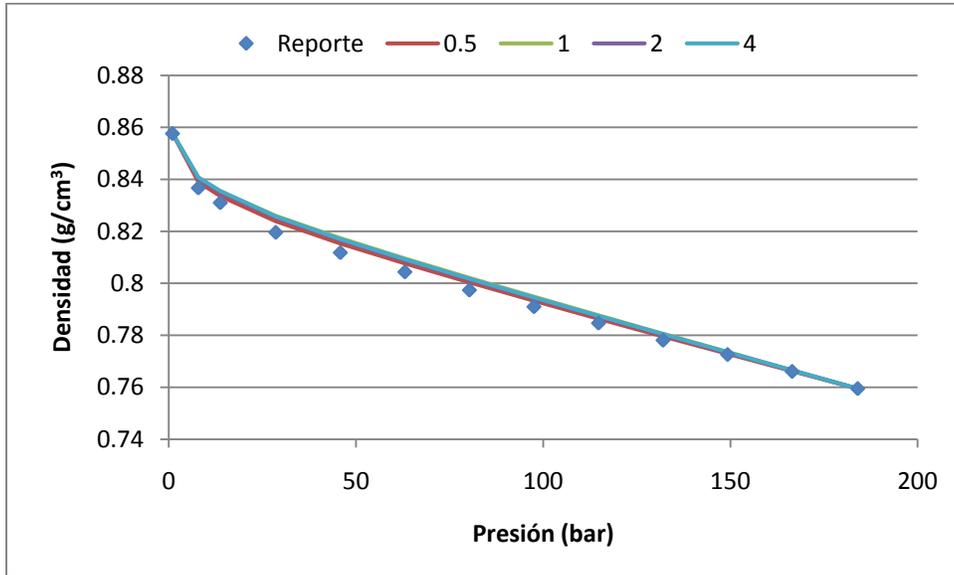


Figura 24. Densidad del líquido residual a diferentes valores de α del yacimiento 2

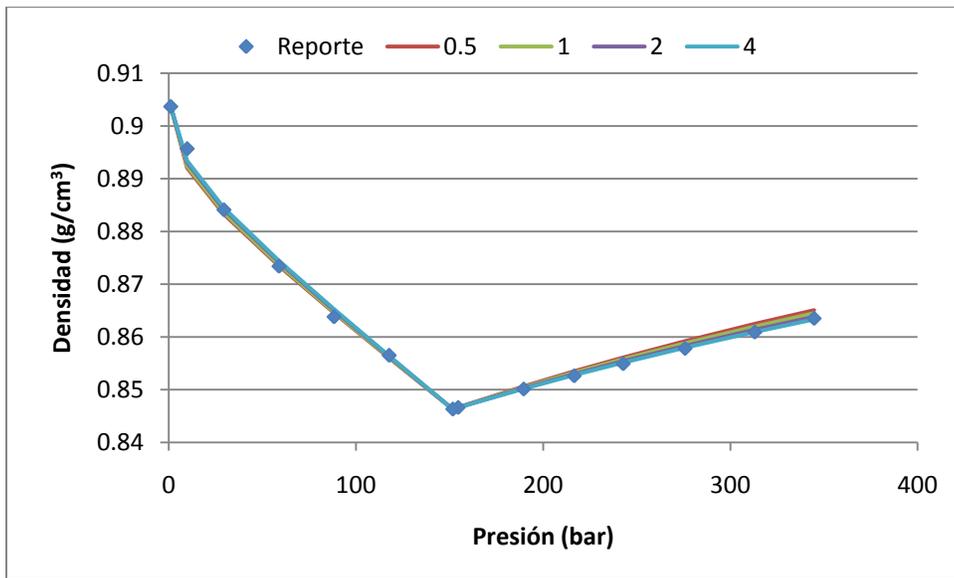


Figura 25. Densidad del líquido residual a diferentes valores de α del yacimiento 3

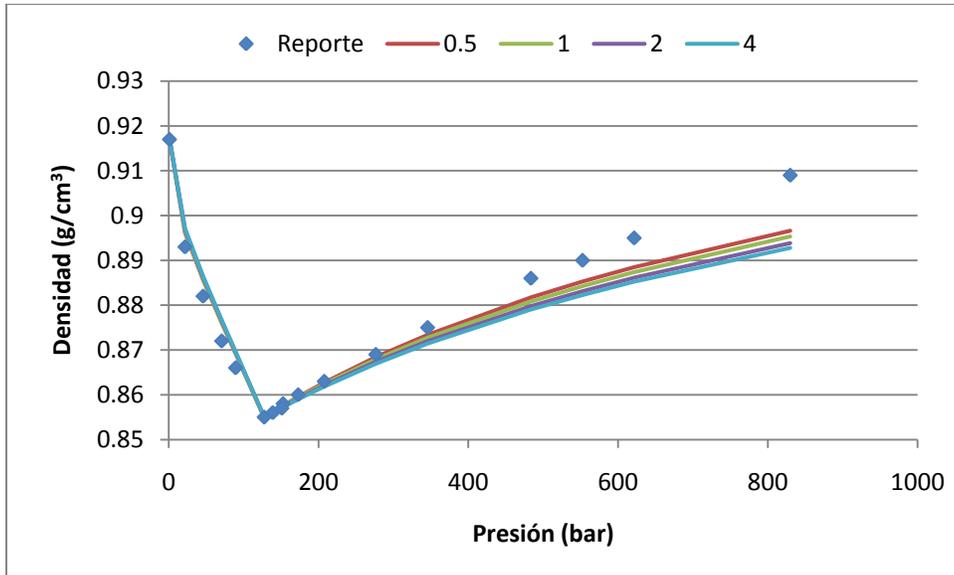


Figura 26. Densidad del líquido residual a diferentes valores de α del yacimiento 4

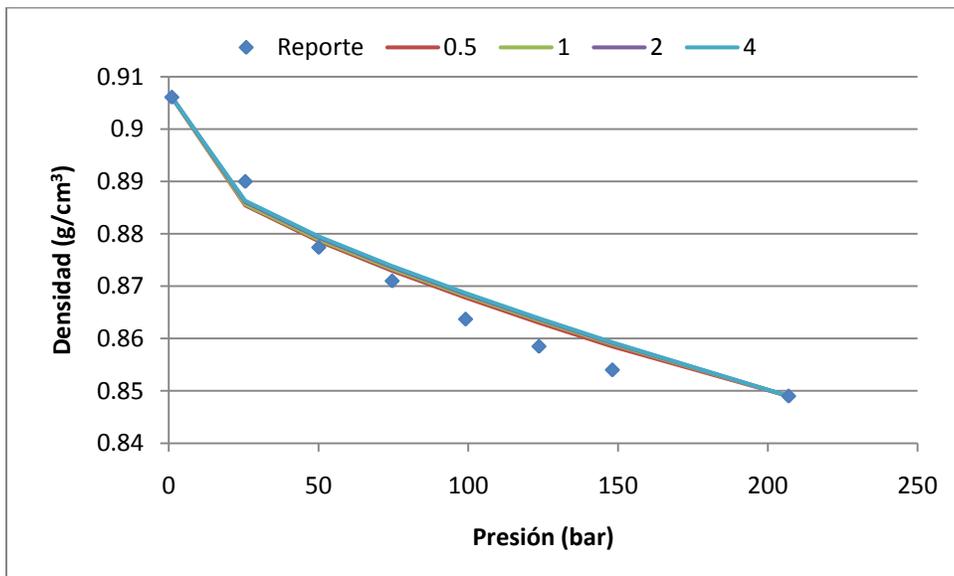


Figura 27. Densidad del líquido residual a diferentes valores de α del yacimiento 5

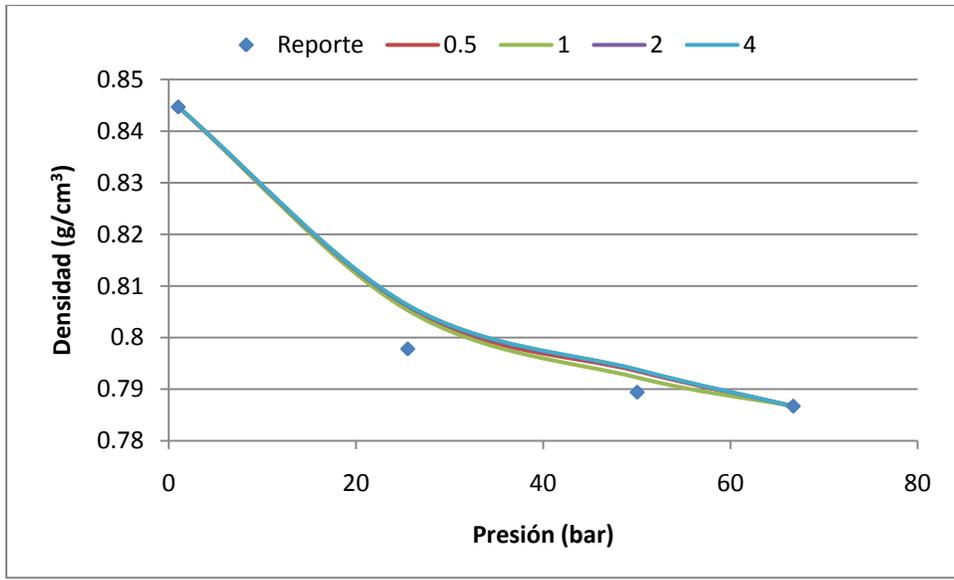


Figura 28. Densidad del líquido residual a diferentes valores de α del yacimiento 6

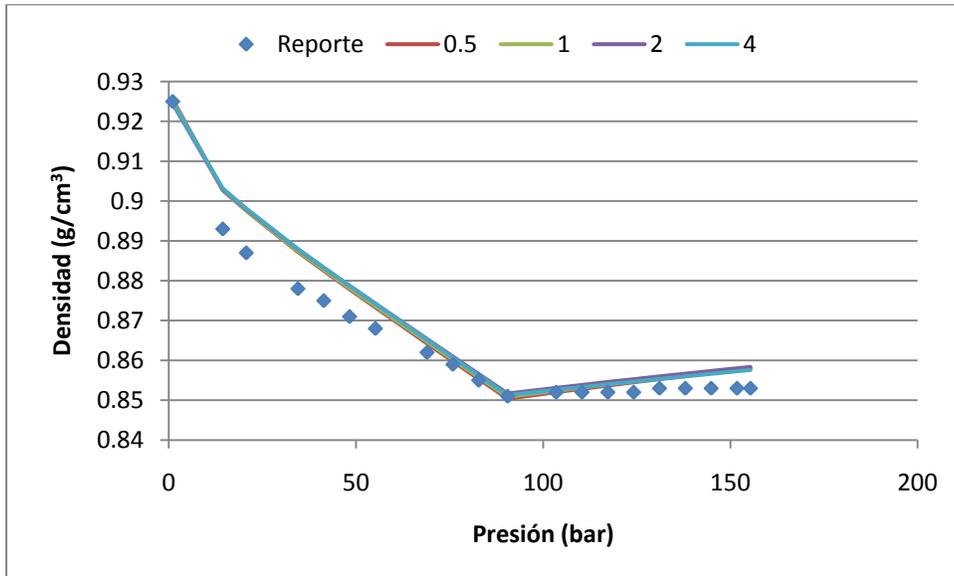


Figura 29. Densidad del líquido residual a diferentes valores de α del yacimiento 7

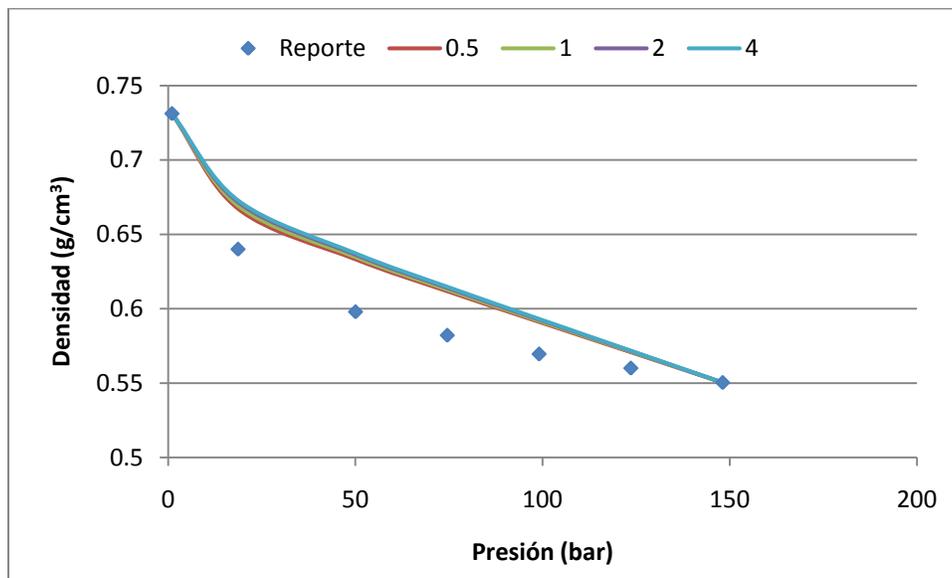


Figura 30. Densidad del líquido residual a diferentes valores de α del yacimiento 7

Los resultados del cálculo de la densidad del líquido residual del experimento DLE en todos los yacimientos a diferentes valores del parámetro α no presentan diferencias, ni de valores ni de comportamiento. Finalmente se presentan los resultados obtenidos de la pendiente de los componentes ligeros, el factor de ajuste de la pendiente de los componentes pesados y el parámetro de interacción binaria entre el metano y los pseudocomponentes con los diferentes valores de α .

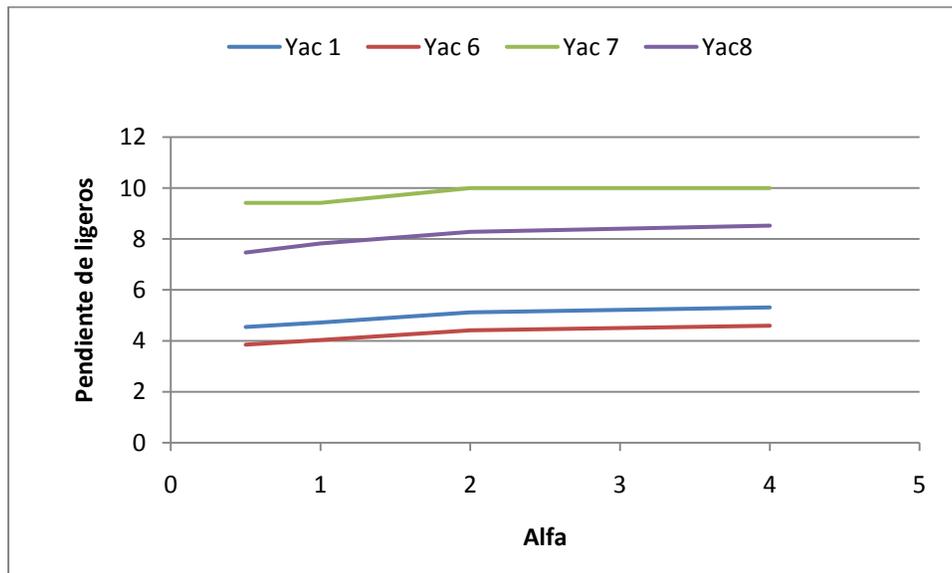


Figura 31. Comportamiento de la pendiente de los componentes ligeros a diferentes valores de α para los yacimientos 1, 6, 7 y 8.

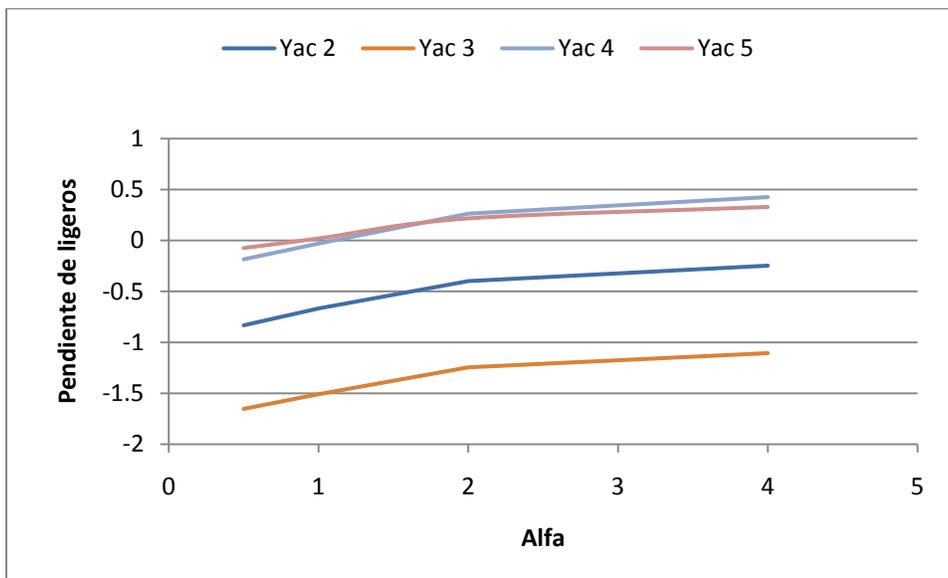


Figura 32 . Comportamiento de la pendiente de los componentes ligeros a diferentes valores de α para los yacimientos 2, 3, 4 y 5.

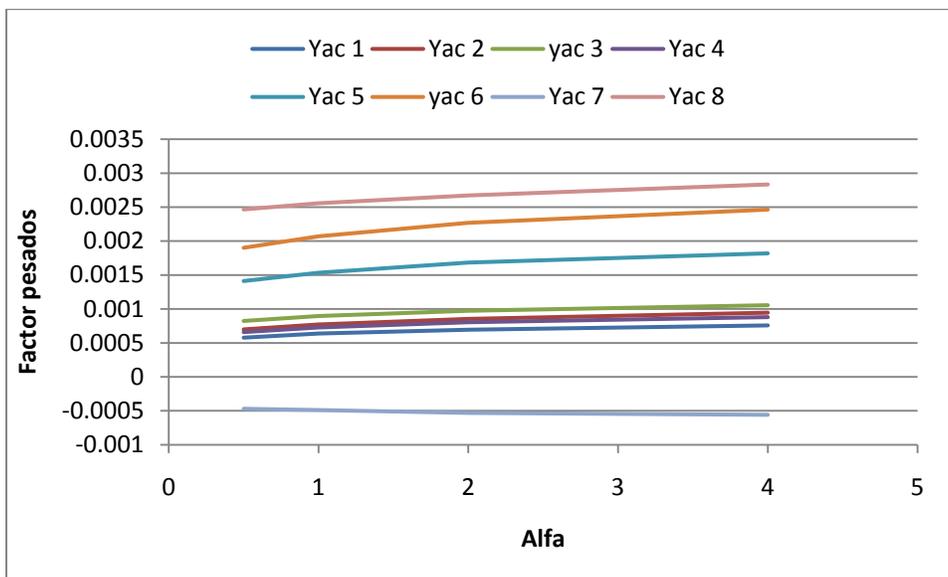


Figura 33 . Comportamiento del factor de ajuste de pendiente de los componentes pesados a diferentes valores de α

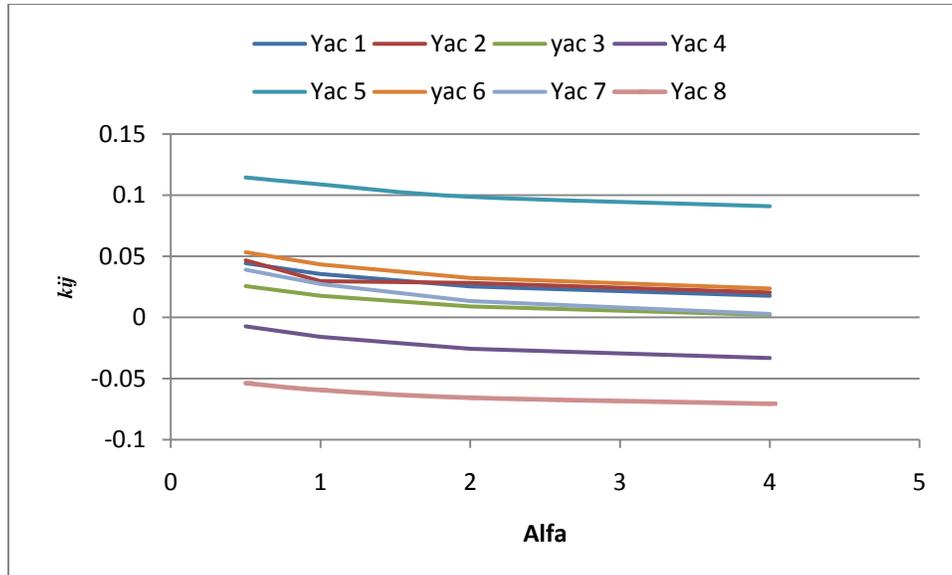


Figura 34. Comportamiento del parámetro de interacción binaria (k_{ij}) entre el metano y los pseudocomponentes a diferentes valores de α

Los resultados obtenidos muestran una tendencia a aumentar tanto la pendiente de los componentes ligeros como el factor de ajuste de la pendiente de los componentes pesados al aumentar el valor del parámetro α , mientras que el parámetro de interacción binaria muestra una clara tendencia a disminuir conforme aumenta el valor de α .

7. CONCLUSIONES

Se caracterizaron muestras de yacimientos de crudos mexicanos empleando el programa PCTSAG logrando reproducir los resultados de la relación gas – aceite (R_{sd}) y de la densidad del líquido residual de los experimentos de expansión de liberación diferencial (DLE).

Se emplearon dos parámetros de ajuste para reproducir los resultados de la densidad del líquido residual del experimento DLE, la pendiente de los componentes ligeros y el factor de ajuste de la pendiente de los componentes pesados.

Se encontró una ligera tendencia de disminución del factor de caracterización de Sørreide conforme aumenta la pendiente de los componentes ligeros, también se encontró una ligera tendencia de disminución del peso molecular de la fracción pesada conforme aumenta el factor de ajuste de la pendiente de los componentes pesados, sin embargo, se necesita de la información de más yacimientos para comprobar la tendencia encontrada.

Se encontró que el parámetro α de la función de distribución no tiene efecto sobre el cálculo de la densidad del líquido residual en los experimentos DLE.

Se encontró que el parámetro α de la función de distribución tiene efectos diferentes sobre la cálculo de la relación gas – aceite (R_{sd}), dependiendo de la naturaleza del crudo. En crudos con más de 30% de metano y menos de 40% de componentes pesados se encontró efecto sobre la R_{sd} , en los otros crudos no hubo efecto.

El efecto encontrado del parámetro α de la función de distribución sobre la R_{sd} en los crudos ligeros fue diferente en ambos casos por lo que se recomienda para un estudio posterior que tenga más yacimientos con estas características.

REFERENCIAS

- (1) Riazi, M.R.; *Characterization and Properties of Petroleum Fraction*, First Edition, ASTM, 2005
- (2) Danesh, A.; *PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*, Third Impression, Elsevier, 2003
- (3) Whitson, C.H. y Brule M. R.; *Phase Behavior*, Monograph Vol. 20, Society of Petroleum Engineers, 2000
- (4) Smith, J.M.; Van Ness, H. C. y Abbott, M. M.; *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, Sexta Edición, Mc Graw-Hill, 2003
- (5) Redlich, O. y Kwong, J.N.S.; On the Thermodynamics of Solutions, *Chemical Review*, Vol. 44, 1949, pp. 233-244
- (6) Soave, G.; Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, *Chemical Engineering Science*, Vol. 27, 1972, pp. 1197-1203
- (7) Peng, D. Y. y Robinson, D. B.; A New Two-Constant Equation of State, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 15, No. 1, 1976, pp. 59-64
- (8) Poling, B.; Prausnitz, J. y O'Connell J.; *The Properties of Gases and Liquids*, Fifth Edition, Mc Graw-Hill, 2001
- (9) Peneloux, A.; Rauzy, E. y Freze, R.; A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 8, 1982, pp. 7-23
- (10) Jhaveri, B. S. y Youngren, G. K.; Three-Parameter Modification of the Peng-Robinson Equation of State to Improve Volumetric Predictions, *SPE Reservoir Engineering*, Vol. 3, No. 3, 1988, pp. 1033-1040

-
- (11) Eckert, E. y Vaněk, T.; Extended Utilization of the Characterization of Petroleum Mixtures Based in Real Components, *Chemical Papers*, Vol. 59, 2005, pp. 428-433
- (12) Whitson, C.H.; *Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions*, SPEJ 683, Trans. AIME 275, 1983
- (13) Whitson, C. H.; Andersen, T. F. y Søreide, I.; C_7^+ Characterization of Related Equilibrium Fluids Using the Gamma Distribution, C_7^+ Fraction Characterization. *Advances in Thermodynamics*, Vol. 1, 1989, pp. 35-56
- (14) Watson K. M. y Nelson E. F.; Improved Methods for Approximating Critical and Thermal Properties of Petroleum, *Ind. Eng. Chemical*, Vol. 25 No. 8, 1933, p. 880
- (15) Jacoby, R. H. y Rzasa M. J.; Equilibrium Vaporization Ratios for Nitrogen, Methane, Carbon Dioxide, Ethane and Hydrogen Sulfide in Absorber Oil/Natural Gas and Crude Oil/Natural Gas Systems, *Trans. AIME*, Vol. 195, 1952, p. 99-XXX
- .
- (16) Yarborough, L.; Application of a Generalized Equation of State to Petroleum Reservoir Fluids, Equations of State in Engineering and Research, Advances in Chemistry Series, *American Chemical Soc.*, Vol. 182, 1978, pp. 386-435
- (17) Whitson, C. H.; Effect of C_7^+ Properties on Equation of State Predictions, SPEJ 685, *Trans. AIME* 277, 1984
- (18) Søreide, I.; Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State, Dr. Ing. Dissertation Norwegian Inst. of Technology , 1989
-

-
- (19) Twu, C. H.; An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 16, 1984, pp. 137-150
- (20) Knapp, H.; Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances, *Chemistry Data Series*, Vol. 4, Dechema 1986
- (21) Hinojosa Gómez, H.; Desarrollo de un Módulo Computacional para Representar los Experimentos PVT de Sistemas Aceite – Gas, Tesis de Maestría en Ingeniería, UNAM, 2006

APÉNDICES

A. Programa PCTSAG

PCTSAG es un programa computacional desarrollada por Hinojosa²¹ que mediante el uso de la interfaz Excell-Fortran permite caracterizar fluidos del yacimiento con la ecuación de Peng-Robinson. Requiere como datos de entrada la fracción mol de los componentes definidos y de la fracción pesada, el peso molecular y la densidad relativa de la fracción pesada, los parámetros η y α de la función de distribución, la temperatura y presión de saturación del yacimiento y la densidad relativa del fluido del yacimiento a la temperatura y presión de saturación. PCTSAG permite elegir diferentes opciones para el cálculo de la temperatura de ebullición, temperatura y presión crítica y el factor acéntrico de la fracción pesada. Una vez introducidos estos datos arroja como resultado la caracterización del fluido y permite realizar los cálculos siguientes:

- Presión de saturación del fluido
- Envolvente de fases
- Experimento DLE
- Experimento CCE



Datos				Opciones de caracterización			
Requeridos		Opcionales					
Nombre	Fracción mol	Peso Molecular	Densidad Relativa	Nombre del crudo:			
N2				Opciones para Single Carbon Numbers: El valor de densidad relativa:		Caracterizar SCN+fracción pesada Es exclusivo de la fracción pesada	
CO2				Parámetros de la distribución Γ :		$\eta =$ (inicio) $\alpha =$ (forma)	
H2S				Método para desdoblar la fracción C+: Número de puntos de cuadratura		puntos de cuadratura	
C1				Función α para la ecuación de estado:		Gasem-Gao-Robinson	
C2				Método para Temperatura de ebullición:		Soreide	
C3				Método para Temperatura de ebullición:		Kesler & Lee	
iC4				Método para Presión Crítica:		Kesler & Lee	
nC4				Método para densidad relativa de C+:		Soreide	
iC5				Método para calcular factor acéntrico:		Ajustarlo a la Temp. de ebullición	
nC5				Temperatura de Yacimiento:		°C	
C6				Presión de saturación:		bar Absoluta	
C7				Densidad relativa a T y P de saturación:			
C8				Nombre para la hoja de resultados:		pohp	
C9				Datos experimentales de expansión a composición constante (CCE)			
C10				Presión	Vol. relativo	Parámetro Y	
C11							
C12							
C13							
C14							
C11							
C16							
C17							
C18							
C19							
C20							
C21							
C22							
C23							
C24							
C25							
C26							
C27							
C28							
C29							
C30							
C31							
C32							
C33							
C34							
C35							
C36							
C37							
C38							
C39							
C40							
C41							
C42							
C43							
C44							
C45							
Fracción C+							
Suma =							

Figura A1. Hoja de captura de datos del programa PCTSAG

B. Solución de las ecuaciones de estado cúbicas

Se puede resolver la ecuación (35) mediante la solución de la ecuación cúbica general siguiente:

$$Z^3 + aZ^2 + bZ + c = 0 . \quad (B1)$$

Para obtener esta solución se definen los parámetros Q , L , D , S_1 y S_2 de la forma siguiente:

$$Q = \frac{3b - a^2}{9} ; \quad (B2)$$

$$L = \frac{9ab - 27c - 2a^3}{54} ; \quad (B3)$$

$$D = Q^3 + L^2 ; \quad (B4)$$

$$S_1 = (L + \sqrt{D})^{1/3} ; \quad (B5)$$

$$S_2 = (L - \sqrt{D})^{1/3} . \quad (B6)$$

El tipo de raíces de la ecuación (B1) depende del valor de D , si $D > 0$, entonces se obtienen dos raíces imaginarias y una real. La raíz real se obtiene con:

$$Z_1 = S_1 + S_2 - \frac{a}{3} . \quad (B7)$$

Si $D=0$, se obtienen 3 raíces reales con al menos dos raíces iguales, la raíz diferente se calcula con la ecuación (B7) con $S_1=S_2=L^{1/3}$, las dos raíces iguales se calculan con:

$$Z_2 = Z_3 = -L^{1/3} - \frac{a}{3} . \quad (B8)$$

Si $D < 0$, entonces obtenemos tres raíces reales desiguales, los cuales se calculan de la forma siguiente:

$$Z_1 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\Theta}{3} + 120^\circ\right) - \frac{a}{3}; \quad (\text{B9})$$

$$Z_2 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\Theta}{3} + 240^\circ\right) - \frac{a}{3}; \quad (\text{B10})$$

$$Z_3 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\Theta}{3}\right) - \frac{a}{3}, \quad (\text{B11})$$

$$\text{donde, } \Theta = \cos^{-1}\left(\frac{L}{\sqrt{-Q^3}}\right).$$

Para aplicar la ecuación (B1) a las ecuaciones de estado, los coeficientes a , b y c deben tener los valores siguientes:

$$\begin{aligned} a &= -(1 + B - uB); \\ b &= A + wB^2 - uB - uB^2; \\ c &= -AB - wB^2 - wB^3. \end{aligned} \quad (\text{B12})$$

Para el caso cuando se tienen tres raíces diferentes, o sea cuando $D < 0$, el factor de compresibilidad del líquido Z^{liq} es igual a Z_1 y el factor de compresibilidad del vapor Z^{vap} es igual a Z_3 . La Z_2 se desprecia por carecer de significado físico.