



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUIMICA

MODELADO TERMODINÁMICO DE MEZCLAS DE
CRUDO Y GAS. DESARROLLO DE CORRELACIONES
PARA CARACTERIZAR CRUDOS PESADOS MEXICANOS.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA
INGENIERIA QUÍMICA - PROCESOS

PRESENTA

I. Q. GERMÁN BASURTO GARCÍA

TUTOR:
DR. ENRIQUE BAZÚA RUEDA



2009



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. JESÚS GRACIA FADRIQUE

SECRETARIO: DR. MILTON THADEU GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA

VOCAL: DR. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE

1^{er}. SUPLENTE: DR. RODOLFO GABRIEL CAMACHO VELÁZQUEZ

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

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE QUÍMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

TUTOR DE TESIS:

DR. ENRIQUE R. BAZÚA RUEDA.

FIRMA

AGRADECIMIENTOS.

A mi padre, Germán Basurto García, que aunque ya no está con nosotros, seguirá siendo una motivación muy importante en mi vida.

A mi madre, Ma. de Lourdes García Herrera, por todo su amor y apoyo; sin ella no habría podido alcanzar los logros obtenidos.

A mi tutor, el Dr. Enrique Bazúa Rueda, por haberme ofrecido su tiempo, valiosos conocimientos, apoyo y asesoría en la elaboración de este trabajo.

Al M. en I. Humberto Hinojosa, por su disposición y ayuda en la realización del presente trabajo.

Al CONACyT, por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

A todos aquellos que tuvieron que ver con la culminación de este ciclo, muchas gracias.

ÍNDICE.

Nomenclatura	iii
Resumen/Abstract	vii
Introducción	1
Capítulo 1: Ecuaciones de estado cúbicas	5
1.1. Ecuación de van der Waals	7
1.2. Ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong	9
1.3. Ecuación de Peng-Robinson	11
1.4. Formas alternativas de la función alfa de las ecuaciones cúbicas de estado	13
1.5. Traslado de volumen	15
Capítulo 2: Desarrollo de un nuevo modelo para crudos pesados	17
2.1. Forma de los modelos de a y b para la fracción pesada	17
2.2. Traslado de volumen	25
Capítulo 3: Caracterización de la fracción pesada	28
3.1. Caracterización de la fracción pesada del petróleo	28
3.2. Distribución molar	29
3.2.1. Distribución exponencial	29
3.2.2. Modelo de distribución gamma	30

3.3. Propiedades de inspección y factores de caracterización	35
3.3.1. Factor de caracterización de Watson	35
3.3.2. Factor de aromaticidad de Jacoby	36
3.3.3. Factor de aromaticidad de Yarborough	36
3.3.4. Factor de caracterización de Soreide	37
Capítulo 4: Experimentos PVT	39
4.1. Expansión a Composición Constante (ECC)	39
4.2. Expansión por liberación diferencial (ELD)	42
Capítulo 5: Procedimiento de simulación	46
5.1. Caracterización de la fracción pesada	46
5.2. Simulación de los experimentos PVT	48
Capítulo 6: Resultados y discusión de las simulaciones	54
6.1. Información de yacimientos y resultados de las simulaciones.	54
6.2. Discusión de los resultados de las simulaciones	85
Conclusiones	87
Recomendaciones	88
Referencias	89



NOMENCLATURA.

a =	Parámetro atractivo de la ecuación de estado, $\text{bar cm}^6/\text{mol}^2$.	B =	Constante adimensional del covolumen, empleada en las ecuaciones cúbicas de estado; constante para la función alfa de Gasem o Twu.
a_0 =	Constante de la correlación de $a^{1/2}$ desarrollada para pseudocomponentes, $\text{bar}^{1/2}\text{cm}^3/\text{mol}$.	B_i =	Constante adimensional del covolumen de la ecuación de estado, para el componente i .
a_1 =	Polinomio, en función de C_f , de la correlación de $a^{1/2}$ desarrollada para pseudocomponentes, $\text{bar}^{1/2}\text{cm}^3/\text{mol}$.	B_{od} =	Factor de formación de volumen, (bbl aceite)/(bbl aceite residual a 60°F y 1 atm).
a_2 =	Polinomio, en función de C_f , de la correlación de $a^{1/2}$ desarrollada para pseudocomponentes, $\text{bar}^{1/2}\text{cm}^3/\text{mol}$.	c =	compresibilidad isotérmica, bar^{-1} ; traslado de volumen para la ecuación cúbica de estado, cm^3/mol .
A =	Constante adimensional del parámetro atractivo, empleada en las ecuaciones cúbicas de estado; constante para la función alfa de Gasem o Twu, adimensional.	c_i =	traslado de volumen del componente i , para la ecuación cúbica de estado.
A_0, A_1, A_2 =	Coefficientes de la ecuación de estado en términos del factor de compresibilidad.	C =	Constante para la función alfa de Gasem o Twu, adimensional.
A_i =	Constante adimensional del parámetro atractivo de la ecuación de estado, para el componente i .	C_f =	Factor de caracterización de Soreide, adimensional.
A_j =	Constante adimensional del parámetro atractivo de la ecuación de estado, para el componente j .	D, E, F =	Constantes para la función alfa de Gasem o Twu, dimensionales.
A_{ij} =	Constante adimensional del parámetro atractivo de la ecuación de estado, para los componentes i y j , con regla de mezclado cuadrática.	f_i =	Fugacidad del componente i en una mezcla, bar.
b =	Covolumen de la ecuación de estado, cm^3/mol .	f_i^L =	Fugacidad del componente i en la fase líquida, bar.
b_0 =	Constante de la correlación de b desarrollada para pseudocomponentes, cm^3/mol .	f_i^v =	Fugacidad del componente i en la fase vapor, bar.
		$f(X_i)$ =	Función que forma parte del algoritmo de cuadratura gaussiana para estimar la composición de los pseudocomponentes, a partir de la función de distribución gamma.
		$f_i(C_f, T)$ =	pendiente de la correlación de $a^{1/2}$ desarrollada para pseudocomponentes, $\text{bar}^{1/2}\text{cm}^3/\text{g}$.



$f_2(C_f)$ =Pendiente de la correlación de b desarrollada para pseudocomponentes, cm^3/g .	M_o = Parámetro de las correlaciones de $a^{1/2}$ y b desarrolladas para pseudocomponentes, g/mol .
h = Constante para fijar el peso molecular de hidrocarburos. $h=2$ para alcanos, $h=0$ para alquenos y $h=-2$ para alquinos.	N = número total de pseudocomponentes.
J_a = Factor de aromaticidad de Jacoby, adimensional.	$p(M)$ = Función de distribución gamma.
k_{ij} = Parámetro de interacción binaria entre el componente i y j , adimensional.	P = Presión, bar.
K_w = Factor de caracterización de Watson, adimensional.	P_c = Presión crítica, bar.
m = Polinomio en función del factor acéntrico, que se incorpora a la función alfa de Peng-Robinson, adimensional.	P_r = Presión reducida, $P_r=P/P_c$, adimensional.
m_i = Pendiente del traslado de volumen adimensional, $1/\text{K}$.	P_0 = área bajo la curva de $p(M)$ desde η hasta un peso molecular límite M_b .
$(m_{p_s})_i$ = Pendiente del traslado de volumen adimensional para los pseudocomponentes y para la fracción C_6 , $1/\text{K}$.	P_1 = área bajo la curva de $Mp(M)$ desde η hasta un peso molecular límite M_b .
$m_{ligeros}$ = Pendiente del traslado de volumen adimensional para los componentes ligeros, $1/\text{K}$.	Q = Cantidad empleada en el algoritmo para estimar composición y peso molecular de pseudocomponentes, con la función de distribución gamma.
M = Peso molecular, g/mol , lbm/lbmol .	R = Constante universal de los gases, $83.145 \text{ bar cm}^3/(\text{mol K})$.
M_b = Peso molecular límite en el modelo de distribución gamma, g/mol , lbm/lbmol .	R_{sd} = Relación gas/aceite, scf/sbbl
M_i = Peso molecular del componente i , g/mol , lbm/lbmol .	s_i = Traslado de volumen adimensional del componente i , empleado en la ecuación de estado.
M_{C7+} = Peso molecular de la fracción C_{7+} , g/mol , lbm/lbmol .	s_{0_i} = Traslado de volumen adimensional del componente i , a 60°F y 1 atm .
$M_{C_{n+}}$ = Peso molecular de la fracción C_{n+} , g/mol , lbm/lbmol .	S = Cantidad empleada en el algoritmo para estimar composición y peso molecular de pseudocomponentes, con la función de distribución gamma.
M_N = Masa molecular del pseudocomponente más pesado, g/mol , lbm/lbmol .	T = Temperatura, K .
	T_b = Temperatura de ebullición, R , K .
	T_c = Temperatura crítica, R , K .



T_r = Temperatura reducida, $T_r = T/T_c$, adimensional.	Z = Factor de compresibilidad, empleado en las ecuaciones cúbicas de estado, adimensional.
T_0 = Temperatura de referencia, 60 °F.	Z_i^L = Factor de compresibilidad del componente i en la fase líquida, adimensional.
V = Volumen molar, cm^3/mol .	Z_i^v = Factor de compresibilidad del componente i en la fase v, adimensional.
V^{EE} = Volumen molar de la ecuación de estado, cm^3/mol .	Z_{C6} = Composición molar global de la fracción C_6 , en la mezcla, adimensional.
V_L^{EE} = Volumen molar de la ecuación de estado para el líquido, cm^3/mol .	Z_{C7+} = Composición molar global de la fracción C_{7+} , en la mezcla, adimensional.
V_v^{EE} = Volumen molar de la ecuación de estado para el vapor, cm^3/mol .	Z_{Cn} = Composición molar global de la fracción C_n , en la mezcla, adimensional.
V_o = Volumen del aceite, barriles (bbl).	Z_i = Fracción mol del componente i en la mezcla, adimensional.
V_{ob} = Volumen del aceite en el punto de burbuja, bbl, m^3 .	$(Z)_k$ = Factor de compresibilidad del gas producido en la etapa k del experimento ELD, adimensional.
V_{or} = Volumen del aceite residual a 60 °F y 1 atm, bbl, m^3 .	Z_N = Fracción mol del pseudocomponente más pesado, adimensional.
V_r = Volumen relativo, $V_r = V_t/V_{ob}$, adimensional.	α = Función alfa de la ecuación de estado; parámetro de la función de distribución gamma, adimensional.
V_t = Volumen total del sistema, bbl, m^3 .	β = Parámetro de la función de distribución gamma, g/mol.
W_i = Factor de peso de cuadratura gaussiana.	β^* = Cantidad empleada en el método de cuadratura gaussiana para seccionar el área bajo la curva de la función de distribución gamma.
x_i = Fracción mol del componente i en la fase líquida.	γ = Densidad relativa, $\gamma = \rho/\rho_{\text{agua}}$ (líquidos) o $\gamma = \rho/\rho_{\text{aire}}$ (gases), ρ_{agua} y ρ_{aire} están a 60 °F y 1 atm, adimensional.
X_i = Punto de cuadratura gaussiana.	γ_{C7+} = Densidad relativa de la fracción C_{7+} , adimensional.
y = Cantidad empleada en el algoritmo para estimar composición y peso molecular de pseudocomponentes, con la función de distribución gamma.	
y_i = Fracción mol del componente i en la fase vapor.	
Y = Función para correlacionar los datos del experimento ECC, abajo del punto de saturación, adimensional.	
Y_a = Factor de aromaticidad de Yarborough, adimensional.	



γ_g = Densidad relativa del gas, adimensional.	$(\rho_o)_k$ = Densidad del aceite en la etapa k del experimento ELD.
γ_{or} = Densidad relativa del aceite residual a 60 °F y 1 atm, adimensional.	σ_i = Constante de la relación de recurrencia para calcular la función Γ .
Γ = Función gamma.	ϕ_i = Coeficiente de fugacidad del componente i , adimensional.
δ = Cantidad empleada en el método de cuadratura gaussiana para seccionar el área bajo la curva de la función de distribución gamma.	ϕ_i^L = Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida, adimensional.
$\Delta_0, \Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ = Coeficientes para calcular el factor de aromaticidad de Yarborough.	ϕ_i^v = Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor, adimensional.
Δn_g = moles de gas removido en una etapa del experimento ELD.	Φ_1, Φ_2 = Parámetros del método Lohrenz-Bray-Clark para dividir la fracción C_{7+} con una función de distribución exponencial, adimensionales.
ΔV_g = volumen de gas removido en una etapa del experimento ELD.	Ψ = Parámetro de la distribución exponencial lineal, adimensional.
η = Parámetro de la función de distribución gamma (peso molecular mínimo), g/mol, lbm/lbmol.	ω = Factor acéntrico, adimensional.
κ = Parámetro de la correlación de Chueh-Prausnitz modificada, adimensional.	Ω_a = Constante empleada en el cálculo del parámetro atractivo de la ecuación de estado.
λ = Parámetro de ajuste en la pendiente de traslado de volumen adimensional, desarrollada para pseudocomponentes.	Ω_b = Constante empleada en el cálculo del covolumen de la ecuación de estado.
A_0, A_1 = Parámetros característicos de familias de hidrocarburos, para la correlación de s_i , de Jhaveri y Youngren	
μ_i = Potencial químico del componente de i , J/mol.	
μ_i^0 = Potencial químico del componente i , como gas ideal, J/mol.	
μ_i^L = Potencial químico del componente i , en la fase líquida, J/mol.	
μ_i^v = Potencial químico del componente i , en la fase vapor, J/mol.	



RESUMEN.

Se desarrollaron correlaciones para el parámetro atractivo y el covolumen de la ecuación de estado de Peng-Robinson, que son funciones del peso molecular; estas ecuaciones sólo se aplican a los pseudocomponentes de la fracción pesada del petróleo. También se desarrolló un modelo de traslado de volumen para que la ecuación de estado ofrezca buenas predicciones del volumen del líquido. Estas ecuaciones se originaron del análisis de información experimental de hidrocarburos lineales y, en el caso de las correlaciones del parámetro atractivo y covolumen, del estudio de las correlaciones de caracterización de Soreide, Riazi-Daubert y Lee-Kesler. Los modelos desarrollados se emplearon en la simulación de dos experimentos que se aplican al petróleo: La Expansión a Composición Constante (ECC) y la Expansión por Liberación Diferencial (ELD). Las simulaciones se efectuaron para 10 crudos mexicanos. Los modelos propuestos ofrecen buenas representaciones de estos experimentos.

ABSTRACT.

Molecular weight dependent correlations were developed for the attractive parameter and covolume of the Peng-Robinson cubic equation of state; these correlations are only applicable to pseudocomponents from the heavy fraction. A volume translation model was also developed so that the equation of state offers good liquid volume predictions. These equations were originated from the analysis of experimental data for linear hydrocarbons and, in the case of the attractive parameter and covolume correlations, from the study of Soreide's, Riazi-Daubert's and Lee-Kesler's characterization correlations. The developed models were used in the simulation of two experiments applied to petroleum: Constant Composition Expansion (CCE) and Differential Liberation Expansion (DLE). Simulations were made for petroleum fluid samples from ten Mexican reservoirs. The proposed models offer good representations of these experiments.

INTRODUCCIÓN.

La simulación de yacimientos de petróleo permite pronosticar la respuesta de los pozos al aplicar diferentes opciones de explotación, facilitando la toma de decisiones para la explotación eficiente de yacimientos petroleros.

En la ejecución de los métodos para la explotación de pozos, como la inyección de gas para extraer el petróleo, están involucradas tres variables, la presión, la temperatura (generalmente constante) y la composición del crudo. Con el fin de obtener datos volumétricos confiables, se llevan a cabo una serie de pruebas que simulan los procesos de recuperación de petróleo, variando la presión del fluido y tomando en cuenta el cambio de la composición; estas pruebas se denominan *experimentos PVT* (presión-volumen-temperatura).

Los experimentos PVT son reproducidos con las ecuaciones de estado; estas ecuaciones requieren de las propiedades críticas de cada una de las especies que componen la mezcla. Para el caso del petróleo, la incorporación de una ecuación de estado tiene ciertas dificultades: un crudo tiene cientos de componentes en la fracción pesada que difícilmente pueden ser cuantificados con precisión y, aunque una separación y cuantificación fueran posibles, las propiedades críticas para los componentes de la fracción pesada no se conocen con exactitud.

De manera general, la composición de un crudo está descrita por un número de componentes conocidos y por una fracción que engloba a los componentes más pesados, que son compuestos orgánicos que pueden ser de naturaleza parafínica, nafténica o aromática.

Para resolver el problema de la composición química de la fracción pesada, se emplea una caracterización aproximada con métodos experimentales o matemáticos. En este trabajo se utiliza un método matemático que se basa en el uso de la función de distribución gamma (ver Capítulo 3).

En el método matemático, la caracterización aproximada tiene como objetivo asignar a la fracción pesada de un crudo un número de componentes ficticios, llamados pseudocomponentes. En una caracterización tradicional, para estos pseudocomponentes se estiman propiedades como densidad, temperatura de ebullición, factores acéntricos y propiedades críticas.

Existe una gran variedad de correlaciones de caracterización para estimar estas propiedades; el inconveniente es que los resultados de la caracterización varían dependiendo del juego de ecuaciones que se escoja, sobre todo en el estimado de propiedades críticas³⁴. Debido a esto último, la práctica de la caracterización de la fracción pesada puede caer en ambigüedades.

Para incorporar los pseudocomponentes en la ecuación de estado, se desarrollaron correlaciones para el parámetro atractivo a y para el covolumen b que son funciones del peso molecular. De esta forma se evita el tener que definir propiedades críticas para los pseudocomponentes. Las correlaciones desarrolladas se pueden aplicar con mayor confianza a componentes de alto peso molecular, que las correlaciones tradicionales de propiedades críticas.

Los objetivos principales de este trabajo son los siguientes:

1. Desarrollar correlaciones para los parámetros a y b de la ecuación de estado de Peng-Robinson, en función del peso molecular, sólo aplicables a los pseudocomponentes de la fracción pesada.
2. Probar el desempeño de las correlaciones propuestas en la simulación de dos experimentos PVT: la expansión a composición constante (ECC) y la expansión por liberación diferencial (ELD); se plantea el uso de la ecuación de estado de Peng-Robinson, la correlación de Chueh-Prausnitz⁴⁹ modificada (ver Capítulo 1) y un ajuste para mejorar la predicción de la densidad del aceite a régimen de agotamiento.

Para poder cumplir con el primer objetivo fue necesario consultar una base de datos experimentales que pertenece al Desing Institute for Physical Properties (DIPPR), versión 4.1. De esta base se obtuvieron propiedades críticas de los alcanos lineales. Se emplearon la correlación de Soreide para estimar densidades relativas (ver Capítulo 3), la relación de Riazi-Daubert para el cálculo de la temperatura de ebullición y las correlaciones de Lee-Kesler para calcular puntos críticos (ver Capítulo 2). Estas ecuaciones se emplearon para desarrollar las correlaciones de a y b (Capítulo 2).

Para cumplir con el segundo objetivo se empleó el programa PCTSAG, desarrollado por el área de Termodinámica^{30,33} del Departamento de Ingeniería Química, de la Facultad de Química de la UNAM. PCTSAG es un programa modular en lenguaje de FORTRAN con interfaz en Excel para la operación cómoda del programa. PCTSAG contiene rutinas de equilibrio de fases y los experimentos PVT que se efectúan en los crudos.

En el Capítulo 1 de este trabajo se muestran las ecuaciones cúbicas de van der Waals, Soave-Redlich-Kowng y Peng-Robinson. Se habla de la relación de Chueh-Praunzitz modificada, para estimar parámetros de interacción binaria. En este capítulo también se explica el concepto de traslado de volumen, útil para mejorar la predicción de la densidad del líquido que ofrece la ecuación de estado.

El Capítulo 2 presenta la justificación de la forma de los modelos desarrollados para la a y la b . La justificación parte del análisis de los alcanos lineales y termina con la extrapolación a un juego específico de correlaciones de caracterización: Soreide, Riazi-Daubert y Lee-Kesler. También se habla de la traslado de volumen adimensional, de su dependencia lineal con la temperatura y de la utilidad de la pendiente del traslado de volumen como parámetro de regresión en el ajuste de la densidad del aceite.

El Capítulo 3 expone el método de caracterización de la fracción pesada. El método que se explica aquí es diferente al método tradicional, ya que en este trabajo no se requiere del cálculo de propiedades críticas para los pseudocomponentes desdoblados. Se exponen algunas de las distribuciones molares empleadas para representar la fracción pesada, y las técnicas para generar los pseudocomponentes. Se introduce el concepto de factores de caracterización y algunas correlaciones para estimar propiedades de inspección.

En el Capítulo 4 se exponen dos de los experimentos PVT más comunes: el experimento ECC y el experimento ELD. El primero se puede efectuar en muestras de aceite o gas y condensado, mientras que el segundo sólo se hace en muestras de aceite.

En el Capítulo 5 se explica el procedimiento de simulación, cuántos crudos se simularon, el número de pseudocomponentes de la fracción pesada, la función de distribución que se empleó, la técnica para dividir esta función, la ecuación de estado para la simulación de los experimentos PVT, y la forma en que se incorpora el traslado de volumen en el ajuste de la densidad del aceite.

El Capítulo 6 muestra información de los crudos, los resultados de la caracterización y las simulaciones efectuadas. Se muestran las gráficas características de cada experimento PVT y la envolvente de fases. Se presenta la discusión de estos resultados.



CAPÍTULO 1

ECUACIONES CÚBICAS DE ESTADO.

Ecuaciones cúbicas de estado.

Las ecuaciones cúbicas de estado son expresiones matemáticas que relacionan presión, volumen y temperatura (P , V y T). Describen el comportamiento volumétrico y de fases para componentes puros y mezclas, y se usan para calcular las propiedades de todas las fases fluidas, líquido y vapor. Para mezclas de componentes no-polares, como los que se encuentran en mezclas de crudo, se requieren sólo de datos de propiedades críticas y del factor acéntrico de cada componente, y de un parámetro de interacción por cada pareja de componentes.

La figura 1.1 muestra el comportamiento de las isoterms de una ecuación cúbica de estado, para un componente puro. Este comportamiento es distinto a temperaturas altas y bajas, tomando como referencia la temperatura crítica. Si la temperatura es menor a la temperatura crítica se tienen presiones a las cuales existen tres valores para el volumen. El valor más pequeño corresponde a un líquido y el valor más grande a un vapor. Esta característica es fundamental para poder predecir el comportamiento tanto del vapor como del líquido.

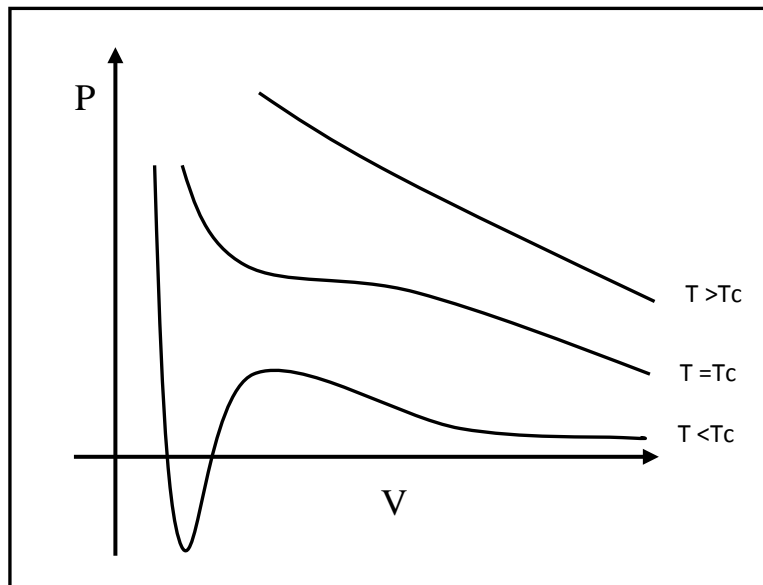


Figura 1.1 Comportamiento de las isoterms de una ecuación cúbica para un componente puro.

Una ecuación de estado cúbica se puede expresar en términos del factor de compresibilidad,

$$Z = \frac{PV}{RT},$$

$$Z^3 + A_2 Z^2 + A_1 Z + A_0 = 0 \quad \dots(1.1)$$

donde las constantes A_0 , A_1 y A_2 están en función de la presión P , temperatura T y composición de la mezcla.

Para un sistema que consta de dos fases, el potencial químico de cada especie química en la fase líquida $\mu_i^L(T, p, x_i)$ debe ser igual al potencial químico de cada componente en la fase vapor $\mu_i^v(T, p, y_i)$, es decir:

$$\mu_i^L(T, P, x_i) = \mu_i^v(T, P, y_i) \quad \dots(1.2)$$

En términos de la fugacidad, f_i , el potencial químico se define con la siguiente expresión:

$$\mu_i = RT \ln(f_i/P_0) + \mu_i^0 \quad \dots(1.3)$$

donde μ_i^0 es el potencial químico de i puro como gas ideal a la temperatura T y presión P_0 ; R es la constante universal de los gases.

Si hacemos válida la ecuación (1.2) empleando la expresión (1.3), entonces se concluye que

$$f_i^L = f_i^v \quad \dots(1.4)$$

Las fugacidades del componente i en una mezcla líquido-vapor se calculan de la siguiente manera:

$$\ln \phi_i^v = \ln \frac{f_i^v}{y_i P} = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln Z_i^v \quad \dots(1.5)$$

$$\ln \phi_i^L = \ln \frac{f_i^L}{x_i P} = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln Z_i^L \quad \dots(1.6)$$

siendo ϕ_i^v y ϕ_i^L los coeficientes de fugacidad del componente i para el vapor y líquido, respectivamente, x_i y y_i son las composiciones del líquido y del vapor y f_i^v y f_i^L son las fugacidades del componente i para la fase vapor y la fase líquida.

1.1 Ecuación de van der Waals:

La ecuación de van der Waals¹, propuesta en 1873, es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \dots(1.7)$$

donde a es el “parámetro de atracción”, b es el “parámetro de repulsión” y R es la constante universal de los gases. La ecuación de van der Waals tiene dos mejoras sustanciales, comparándola con la ecuación de gas ideal, $P = \frac{RT}{V}$.

La primera mejora radica en que el término $V-b$ corrige la predicción del comportamiento del líquido, porque el volumen se aproxima al valor límite b , a presiones altas, en lugar de tender a cero:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} V(P) = b \quad \dots(1.8)$$

donde b también se conoce como “covolumen” (volumen molecular efectivo). El término $\frac{RT}{V-b}$ representa físicamente la componente repulsiva de la presión a escala molecular, y dicta el comportamiento de la densidad del líquido.

La segunda es el término $\frac{a}{V^2}$, disminuye la presión del sistema y es la componente atractiva de la presión. Este término mejora la descripción del comportamiento del gas y es responsable del carácter cúbico de la ecuación. El resultado es una ecuación que puede representar simultáneamente al vapor y al líquido

Las constantes a y b de la ecuación de estado se obtienen a partir de la primera y segunda derivada de la ecuación cúbica con respecto al volumen, a temperatura constante.

Estas derivadas, evaluadas en el punto crítico, son iguales a cero, esto es:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad \dots(1.9)$$

Las ecuaciones (1.9), junto con la ecuación de estado (1.7), forman un sistema de tres ecuaciones. Partiendo de datos de temperatura y presión críticas, con este sistema de tres ecuaciones se obtienen las constantes a y b de la ecuación de van der Waals y el volumen crítico.

Las expresiones resultantes son:

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad \dots(1.10)$$

$$b = \frac{1 R T_c}{8 P_c} \quad \dots(1.11)$$

$$V_c = 3b = \left(\frac{3}{8}\right)\left(\frac{R T_c}{P_c}\right) \quad \dots(1.12)$$

El volumen crítico origina el valor del factor de compresibilidad crítico

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad \dots(1.13)$$

La ecuación de van der Waals, ecuación (1.7), también se puede expresar en función del factor de compresibilidad Z de la siguiente manera:

$$Z^3 - (B+1)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad \dots(1.14)$$

donde

$$A = a \frac{P}{(R T)^2} = \frac{27 P_r}{64 T_r^2} \quad \dots(1.15)$$

$$B = b \frac{P}{RT} = \frac{1}{8} \frac{P_r}{T_r} \quad \dots(1.16)$$

La ecuación de estado de la forma de la ecuación (1.14) tiene como ventaja la adimensionalidad de Z, A, y B.

Cabe aclarar que $T_r = T/T_c$ y $P_r = P/P_c$.

1.2 Ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong.

En 1949 Redlich y Kwong² propusieron una modificación a la ecuación de van der Waals para mejorar la predicción de las propiedades de la fase vapor:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad \dots(1.17)$$

y en términos del factor de compresibilidad:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad \dots(1.18)$$

Mas tarde, en 1972, Soave⁹ propuso una modificación adicional a la ecuación de Redlich-Kwong para mejorar la predicción del equilibrio líquido-vapor de mezclas de hidrocarburos. Adopta la ecuación (1.17) y propone una nueva forma de evaluar las constantes. En la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, los valores de las constantes de la ecuación (1.17) se obtienen a partir de las siguientes expresiones:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad \dots(1.19)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \dots(1.20)$$

donde $\Omega_a = 0.42748023$ y $\Omega_b = 0.08664035$

Las cantidades adimensionales A y B se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$A = a \frac{P}{(RT)^2} = \Omega_a \frac{P_r}{T_r^2} \alpha(T_r) \quad \dots(1.21)$$

donde

$$\alpha = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r})\right]^2 \quad \dots(1.22)$$

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad \dots(1.23)$$

donde ω es el factor acéntrico y T_r es la temperatura reducida, $T_r = \frac{T}{T_c}$.

$$B = b \frac{P}{RT} = \Omega_b \frac{P_r}{T_r} \quad \dots(1.24)$$

La ecuación del coeficiente de fugacidad para un componente puro es:

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \quad \dots(1.25)$$

En el caso de mezclas, para el cálculo de A se emplea una regla de mezclado cuadrática y una regla de mezclado lineal para B.

$$A = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j A_{ij} \quad \dots(1.26)$$

$$B = \sum_{i=1}^N x_i B_i \quad \dots(1.27)$$

$$A_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j} \quad \dots(1.28)$$

donde k_{ij} es el parámetro de interacción binaria, $k_{ii}=0$ y $k_{ij}=k_{ji}$. Generalmente k_{ij} es pequeño para la mayor parte de las parejas hidrocarburo/hidrocarburo; en las simulaciones realizadas en el presente trabajo se asumió que el valor de k_{ij} es cero para estas parejas. Las parejas no-hidrocarburo/hidrocarburo tienen un valor definido diferente de cero. Las cantidades A y B también pueden calcularse para la composición de i en la fase vapor, sustituyendo x_i por y_i .

La expresión para calcular el coeficiente de fugacidad del componente i en el vapor, para sistemas multicomponentes es:

$$\ln \phi_i^v = \frac{B_i}{B} (Z_i^v - 1) - \ln(Z_i^v - B) + \frac{A}{B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{2}{A} \sum_{j=1}^N y_j A_{ij} \right) \ln\left(1 + \frac{B}{Z_i^v}\right) \quad \dots(1.29)$$

Para una mezcla en fase líquida, el coeficiente de fugacidad se calcula con la misma expresión, solo es necesario sustituir la composición y condiciones de esta fase.

1.3 Ecuación de Peng-Robinson.

En año de 1976 Peng y Robinson³ propusieron una nueva ecuación cúbica:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad \dots(1.30)$$

que en términos del factor de compresibilidad Z, se puede reescribir de la siguiente manera:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad \dots(1.31)$$

Las constantes de esta ecuación de estado se obtienen con las siguientes expresiones:

$$a = \frac{\Omega_a (RT_c)^2}{P_c} \alpha \quad \dots(1.32)$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c} \quad \dots(1.33)$$

en esta ecuación de estado, $\Omega_a = 0.45723553$ y $\Omega_b = 0.077796074$.

Para las cantidades adimensionales A y B de la ecuación (1.31) se usan las ecuaciones siguientes:

$$A = a \frac{P}{(RT)^2} = \Omega_a \frac{P_r}{T_r^2} \alpha(T_r) \quad \dots(1.34)$$

$$\alpha = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad \dots(1.35)$$

$$m = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad \dots(1.36)$$

siendo ω el factor acéntrico.

$$B = b \frac{P}{RT} = \Omega_b \frac{P_r}{T_r} \quad \dots(1.37)$$

Para el caso de mezclas, se emplean las reglas de mezclado que se aplican en las ecuaciones 1.26, 1.27 y 1.28.

En este trabajo se empleó la ecuación de estado de Peng-Robinson para las simulaciones. Los valores de los parámetros de interacción binaria propios de esta ecuación se enuncian en la tabla 1.1⁵⁰.

Tabla 1.1 Parámetros de interacción binaria (k_{ij}) para la ecuación de Peng-Robinson⁵⁰.

	N₂	CO₂	H₂S	C₁	C₂	C₃	i-C₄	C₄	i-C₅	C₅
N₂		-0.017	0.1767	0.0311	0.0515	0.0852	0.1033	0.08	0.0922	0.1
CO₂	-0.017		0.0974	0.0919	0.1322	0.1241	0.12	0.1333	0.1219	0.1222
H₂S	0.1767	0.0974		0.084	0.0833	0.0878	0.0474	0.044	0.062	0.063
C₁	0.0311	0.0919	0.084		-0.0026	0.014	0.0256	0.0133	-0.0056	0.023
C₂	0.0515	0.1322	0.0833	-0.0026		0.0011	-0.0067	0.0096	0.008	0.0078
C₃	0.0852	0.1241	0.0878	0.014	0.0011		-0.0078	0.0033	0.0111	0.0267
i-C₄	0.1033	0.12	0.0474	0.0256	-0.0067	-0.0078		-0.0004	-0.004	0
C₄	0.08	0.1333	0.044	0.0133	0.0096	0.0033	-0.0004		0.017	0.0174
i-C₅	0.0922	0.1219	0.062	-0.0056	0.008	0.0111	-0.004	0.017		0
C₅	0.1	0.1222	0.063	0.023	0.0078	0.0267	0	0.0174	0	

Para estimar los parámetros de interacción k_{ij} (ver ecuación 1.28) no reportados, en este trabajo se empleó la correlación propuesta por Chueh-Prausnitz⁴⁹, con una ligera modificación, que consiste en usar covolumenes en lugar de volúmenes críticos:

$$k_{ij} = \kappa \left[1 - \left(\frac{2b_i^{1/6} b_j^{1/6}}{b_i^{1/3} + b_j^{1/3}} \right)^6 \right] \quad \dots(1.38)$$

El parámetro κ se toma como un parámetro de ajuste, como se discute en el Capítulo 5.

La expresión que se emplea para el cálculo del coeficiente de fugacidad de un componente puro es:

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z - (1 - \sqrt{2})B} \right] \quad \dots(1.39)$$

Para sistemas multicomponentes, el coeficiente de fugacidad del componente i en el vapor es:

$$\ln \phi_i^v = \frac{B_i}{B} (Z_i^v - 1) - \ln(Z_i^v - B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{2}{A} \sum_{j=1}^N y_j A_{ij} \right) \ln \left[\frac{Z_i^v + (1 + \sqrt{2})B}{Z_i^v - (1 - \sqrt{2})B} \right] \dots(1.40)$$

Para una mezcla en fase líquida, el coeficiente de fugacidad se calcula con la misma expresión, solo es necesario sustituir la composición y condiciones de esta fase.

1.4 Formas alternativas de la función alfa de las ecuaciones cúbicas de estado.

Las ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson son apropiadas para representar mezclas de hidrocarburos, sin embargo tienen limitaciones cuando la mezcla tiene componentes con pesos moleculares elevados. Para subsanar esta deficiencia, o para incorporar componentes polares, se ha recurrido a modificar la expresión para calcular $\alpha(T_r)$ en la ecuación (1.35).

Con el fin de incorporar componentes no-polares de alto peso molecular, Gasem⁷ propuso la siguiente expresión:

$$\alpha = \exp \left[(A + BT_r) \left(1 - T_r^{C+D\omega+E\omega^2} \right) \right] \dots(1.41)$$

los valores de las constantes de esta expresión son:

$$A = 2, \quad B = 0.836, \quad C = 0.134, \quad D = 0.508, \quad E = -0.0467$$

La ecuación (1.41) se empleó en este trabajo para las simulaciones de los experimentos PVT.

De manera similar, Twu⁸ propone la siguiente expresión para la función alfa:

$$\alpha = T_r^A \exp[B(1 - T_r^C)] + \omega(T_r^D \exp[E(1 - T_r^F)] - T_r^A \exp[B(1 - T_r^C)]) \dots(1.42)$$

las constantes de esta función alfa tiene los siguientes valores:

Para $T_r < 1$

$$A = -0.171813, \quad B = 0.125283, \quad C = 1.77634, \quad D = -0.607352, \quad E = 0.511614, \quad F = 2.20517$$

Para $T_r > 1$

$$A = -0.792615, \quad B = 0.401219, \quad C = -0.99262, \quad D = -1.98471, \quad E = 0.02496,$$

$$F = -9.98471$$

Diversos autores han propuesto formas de la función alfa, y todas estas ecuaciones tienen el principal objetivo de mejorar la predicción de la presión de vapor para una gran variedad de componentes, incluyendo hidrocarburos pesados y compuestos polares. Todas estas funciones se pueden emplear en la ecuación 1.32 ó 1.34⁷ (ver tabla 1.2).

Tabla 1.2. Diferentes formas de la función alfa para una ecuación de estado⁷.

Función	Ref.
$1/\sqrt{T}$	2
$T_r + (1.57 + 1.62\omega)(1 - T_r)$	10
$[1 + (c_1 + c_2\omega + c_3\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2$	9
$1 + (1 - T_r)(M + N/T_r)$	11
$[1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1/T_r - 1)]^2$	12
$[1 + c_1 \ln(T_r) + c_2(1 - \ln T_r)^2]^2 \quad (T_r > 1)$	12
$\exp[c_1(1 - T_r^n)]$	13
$[1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2$	14
$[1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2, m = c_1 + c_2\omega + c_3\omega^2, T_r < 1;$ $\exp[c_1(1 - T_r^d)], d = 1 + m/2, c = 1 - 1/d, T_r > 1$	15
$[1 + c_1\tau + c_2\tau^2 + c_3\tau^3]^2, \tau = 1 - \sqrt{T_r}$	16
$[1 + k(1 - T_r^{0.5})]^2, k = c_1 + c_2\omega + c_3\omega^2 + c_4\omega^3 + k_1(1 - T_r^{1/2})(0.7 - T_r)$	17, 18
$10^{[c_1(a_0 + a_1T_r + a_2T_r^2)(1 - T_r)]}$	19
$1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - T_r)$	20
$[1 + c_1\tau + c_2\tau^2 + c_3\tau^3], \tau = 1 - T_r^{2/3}$	21
$\exp [c_1(1 - T_r) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2]$	22
$T_r^{c_3(c_2-1)} \exp [c_1(1 - T_r^{c_2c_3})]$	23
$1 + c_1(1 - T_r) + c_2(1 - T_r)^2$	24
$T_r^{A_1} \exp [B_1(1 - T_r^{C_1})] + \omega (T_r^{A_2} \exp [B_2(1 - T_r^{C_2})] - T_r^{A_1} \exp [B_1(1 - T_r^{C_1})])$	8

1.5 Traslado de volumen.

El concepto de traslado de volumen propuesto por Martin⁴ en 1979, intenta mejorar la predicción del volumen del líquido que ofrecen las ecuaciones de estado cúbicas. Se trata de un término correctivo que se aplica al volumen molar de la ecuación de estado:

$$V = V^{EE} - c \quad \dots(1.43)$$

En esta expresión, V es el volumen molar corregido, V^{EE} es el volumen molar de la ecuación de estado y c es el traslado de volumen. Esta corrección añade una tercer constante a la ecuación de estado; constante que no altera las condiciones de equilibrio termodinámico.

Para sistemas multicomponentes, Peneloux⁵ demostró que al introducir el término de corrección como un promedio, ponderado en fracciones molares, no se altera el equilibrio líquido-vapor:

$$V_L = V_L^{EE} - \sum_{i=1}^N x_i c_i \quad \dots(1.44)$$

$$V_v = V_v^{EE} - \sum_{i=1}^N y_i c_i \quad \dots(1.45)$$

donde V_v^{EE} y V_L^{EE} son los volúmenes molares de la ecuación de estado para el vapor y líquido, respectivamente, x_i y y_i son las composiciones de i en el líquido y el vapor y c_i es el parámetro de traslado del componente i . Las expresiones de fugacidad que se obtienen al introducir el parámetro de traslado a la ecuación de estado son:

$$(f_i^v)_{\text{modificada}} = (f_i^v)_{\text{original}} \exp\left(-c_i \frac{P}{RT}\right) \quad \dots(1.46)$$

$$(f_i^L)_{\text{modificada}} = (f_i^L)_{\text{original}} \exp\left(-c_i \frac{P}{RT}\right) \quad \dots(1.47)$$

Al igualar las dos expresiones (1.46) y (1.47) (condición de equilibrio termodinámico) tenemos que:

$$\left(\frac{f_i^L}{f_i^v} \right)_{\text{modificada}} = \left(\frac{f_i^L}{f_i^v} \right)_{\text{original}} \quad \dots(1.48)$$

Esta expresión demuestra que las relaciones de fugacidad no se alteran con el parámetro de traslado.

Para la fracción pesada, Jhaveri y Youngren⁶ proponen el parámetro de traslado haciendo referencia al covolumen b de la ecuación de estado, tomando en cuenta el peso molecular y la naturaleza química del crudo que se trate:

$$s_i = \frac{c_i}{b_i} = 1 - \frac{\Lambda_0}{M_i^{\Lambda_1}} \quad \dots(1.49)$$

s_i es el traslado de volumen adimensional, M_i es el peso molecular, y Λ_0 y Λ_1 son parámetros característicos de la familia del hidrocarburo que se trate (ver tabla 1.3).

Tabla 1.3 Correlación de traslado de volumen para los pseudocomponentes de la fracción pesada.

	$s_i = 1 - \Lambda_0/M_i^{\Lambda_1}$	
Familia	Λ_0	Λ_1
Parafinas	2.258	0.1823
Naftenos	3.004	0.2324
Aromáticos	2.516	0.2008

En este trabajo se propone un procedimiento de traslado de volumen basado en las ecuaciones (1.43) y (1.49), como se discutirá en el Capítulo 2.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO DE UN NUEVO MODELO PARA CRUDOS PESADOS.

Una parte importante de la simulación termodinámica del petróleo es la caracterización de la fracción pesada. Con la caracterización se obtienen las propiedades críticas de los pseudocomponentes de la fracción pesada; estas propiedades son las que se requieren en la ecuación de estado para efectuar cálculos de equilibrio líquido-vapor. Existe una gran variedad de ecuaciones para estimar puntos críticos de la fracción pesada; sin embargo, los resultados varían dependiendo del juego de ecuaciones que se escoja.

Para evitar esta ambigüedad, en este trabajo se desarrollan correlaciones de a y b para la ecuación de estado de Peng-Robinson, que son función del peso molecular. Estas ecuaciones se desarrollaron en el área de Termodinámica, del Departamento de Ingeniería Química, de la Facultad de Química, UNAM. El trabajo se desarrolló en conjunto con el M. en I. Humberto Hinojosa Gómez, quien está trabajando en su tesis doctoral.

Estas correlaciones sólo son válidas para la fracción pesada. Para los componentes conocidos, el cálculo de las constantes a y b se calculan de la manera tradicional, empleando las ecuaciones (1.32) y (1.33).

2.1 Forma de los modelos de a y b para la fracción pesada.

Para establecer las formas de a y b se estudiaron los alcanos lineales, donde se calcularon los valores de estos dos parámetros para la serie de parafinas no ramificadas, empleando las ecuaciones (1.32), (1.33) y la función α de Gasem (ecuación 1.41). Los resultados se presentan en las gráficas de la siguiente página.

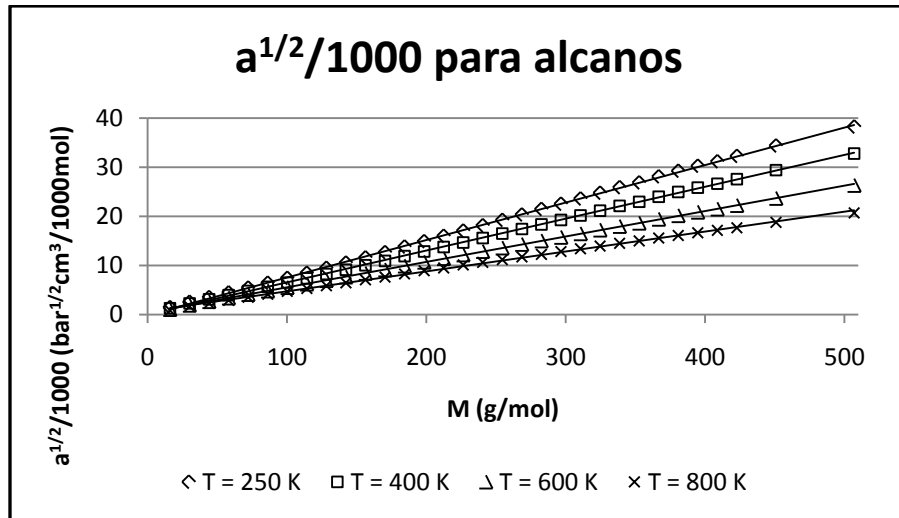


Figura 2.1 Valores del parámetro atractivo de la ecuación de estado para las parafinas normales, en función del peso molecular, para diferentes temperaturas. Las líneas son rectas.

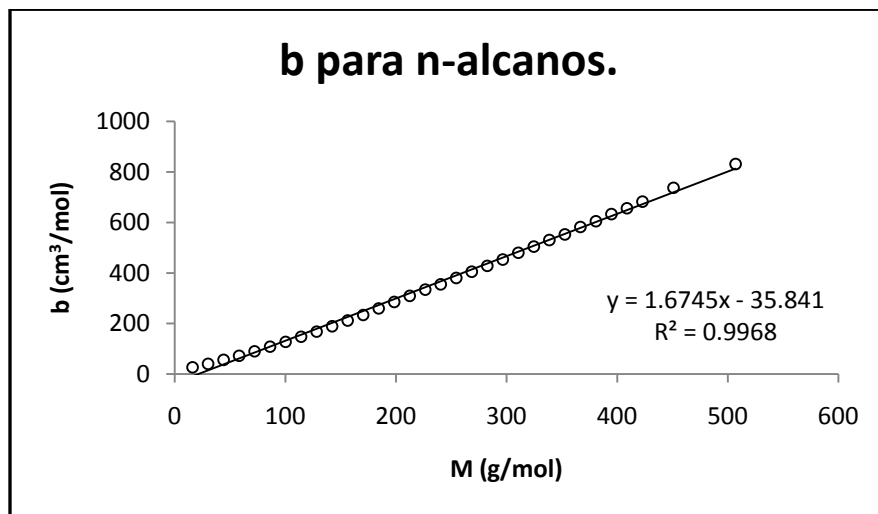


Figura 2.2 Valores del covolumen para las parafinas normales, en función del peso molecular. La línea es una línea recta.

En las dos graficas anteriores se ve con mucha claridad que las dos constantes a y b tienen cierta tendencia lineal con respecto al peso molecular, sobre todo a pesos moleculares altos.

En la figura 2.1 se muestra el parámetro a calculado a cuatro temperaturas distintas. Se puede ver que la raíz cuadrada de este parámetro tiene un comportamiento lineal con respecto al peso molecular en todos los casos. Este comportamiento lineal no se altera en

ningún intervalo de pesos moleculares ni con alguna temperatura especificada. En la figura 2.2 se muestra que el covolumen también es lineal con el peso molecular, pero para este caso, la tendencia se altera ligeramente a pesos moleculares pequeños. Lo anterior no tiene consecuencias ya que el modelo desarrollado se emplea para pseudocomponentes con peso molecular superior a 100 g/mol.

En consecuencia, podemos concluir que, para los alcanos no ramificados, los parámetros a y b de la ecuación de estado tienen un comportamiento lineal con respecto al peso molecular. Para poder extrapolar esta conclusión al petróleo, es necesario explorar el comportamiento de pseudocomponentes por medio de cálculos, empleando algún juego de correlaciones de caracterización. En este trabajo, se decidió emplear la correlación de Soreide para el cálculo de densidad (ecuación 3.34), una de las relaciones de Riazi-Daubert para estimar la temperatura normal de ebullición y las correlaciones de Lee-Kesler para calcular las propiedades críticas.

Relación de Riazi-Daubert:

$$M = 581.96T_b^{0.97476}\gamma^{6.51274} \exp\left[(5.43076 \times 10^{-4})T_b - 9.53384\gamma + (1.11056 \times 10^{-3})T_b\gamma\right] \quad \dots(2.1)$$

Correlaciones de Lee-Kesler para estimar puntos críticos:

$$T_c = 341.7 + 811\gamma + (0.4244 + 0.1174\gamma)T_b + (0.4669 - 3.2623\gamma) \times 10^5 T_b^{-1} \quad \dots(2.2)$$

$$\begin{aligned} \ln p_c = & 8.3634 - \frac{0.0566}{\gamma} - \left[\left(0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2} \right) \times 10^{-3} \right] T_b \\ & + \left[\left(1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2} \right) \times 10^{-7} \right] T_b^2 - \left[\left(0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma^2} \right) \times 10^{-10} \right] T_b^3 \end{aligned} \quad \dots(2.3)$$

En las dos ecuaciones anteriores, T_b y T_c son las temperaturas de ebullición y crítica, respectivamente, en R. P_c es la presión crítica en psia. M es el peso molecular en lbm/lbmol y γ la densidad relativa.

La correlación de Soreide se expone en el Capítulo 3.

Con lo anterior, cada pseudocomponente queda definido por su peso molecular y el factor de caracterización de Soreide. El cálculo del parámetro de covolumen b y de la constante de atracción a de la ecuación de estado de Peng-Robinson se realiza, para un pseudocomponente en particular, por medio del siguiente procedimiento:

- 1) Con la correlación de Soreide (ecuación 3.34) se calculó la densidad relativa con el peso molecular y valor del factor de caracterización de Soreide (C_f) fijados.
- 2) Ya calculada la densidad relativa, se procedió a obtener la temperatura normal de ebullición con la correlación de Riazi-Daubert (ecuación 2.1).
- 3) Con los valores de densidad relativa y temperatura normal de ebullición, se estimaron las propiedades críticas con las correlaciones de Lee-Kesler (ecuaciones 2.2 y 2.3).
- 4) Se ajustó el factor acéntrico ω a la temperatura de ebullición, con la ecuación de estado de Peng-Robinson (ecuación 1.30). Para este punto, se empleó la función α de Gasem (ecuación 1.41).
- 5) Con los resultados anteriores se calcularon los parámetros a y b de la ecuación de estado. El parámetro a se calculó para un conjunto de temperaturas entre 250 y 800K.

El procedimiento se repitió para un conjunto de pesos moleculares entre 100 y 600 g/mol y factores de caracterización C_f de Soreide entre 0.27 y 0.31.

Los resultados se muestran en las siguientes graficas.

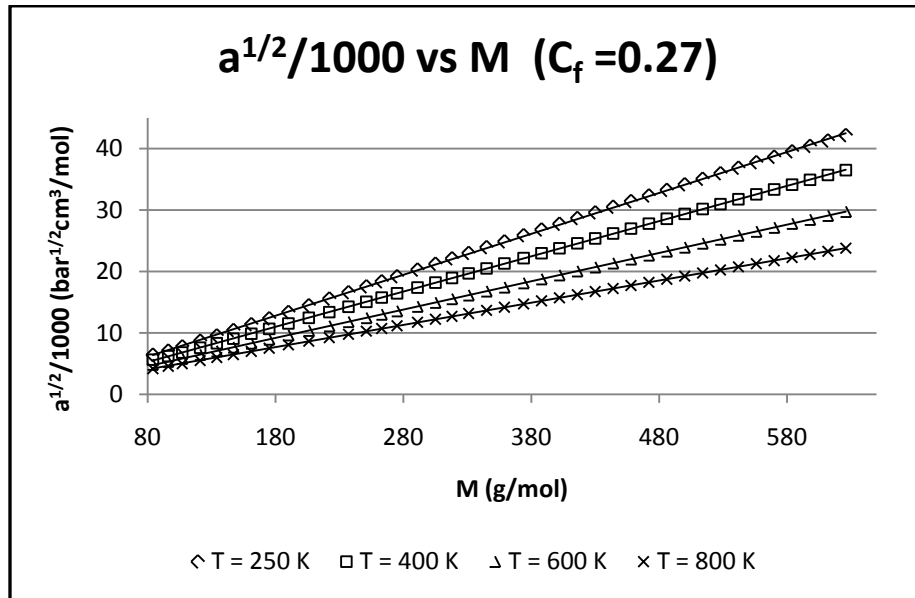


Figura 2.3 Parámetro atractivo de la ecuación de estado en función del peso molecular, con $C_f = 0.27$, para diferentes temperaturas. Las líneas son líneas rectas.

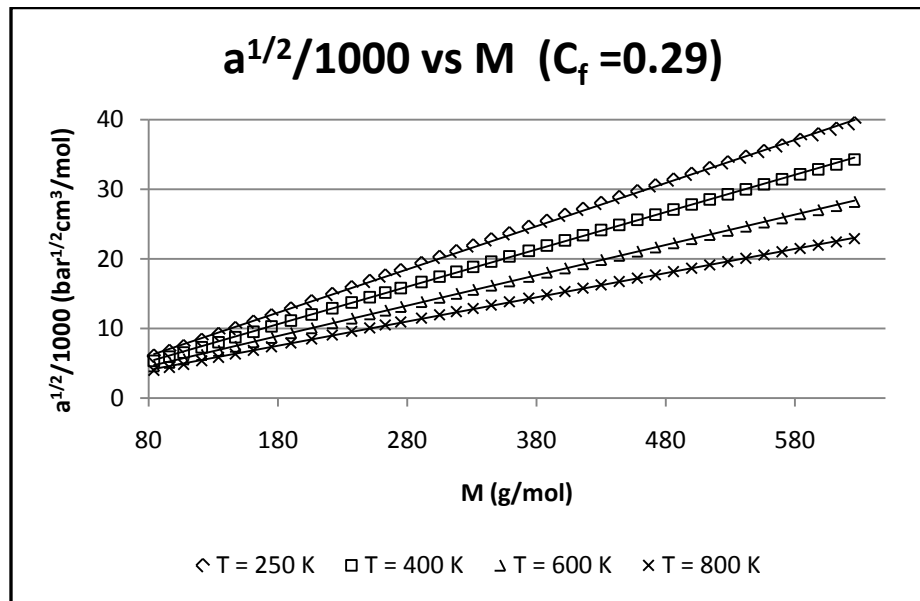


Figura 2.4 Parámetro atractivo de la ecuación de estado en función del peso molecular, con $C_f = 0.29$, para diferentes temperaturas. Las líneas son rectas.

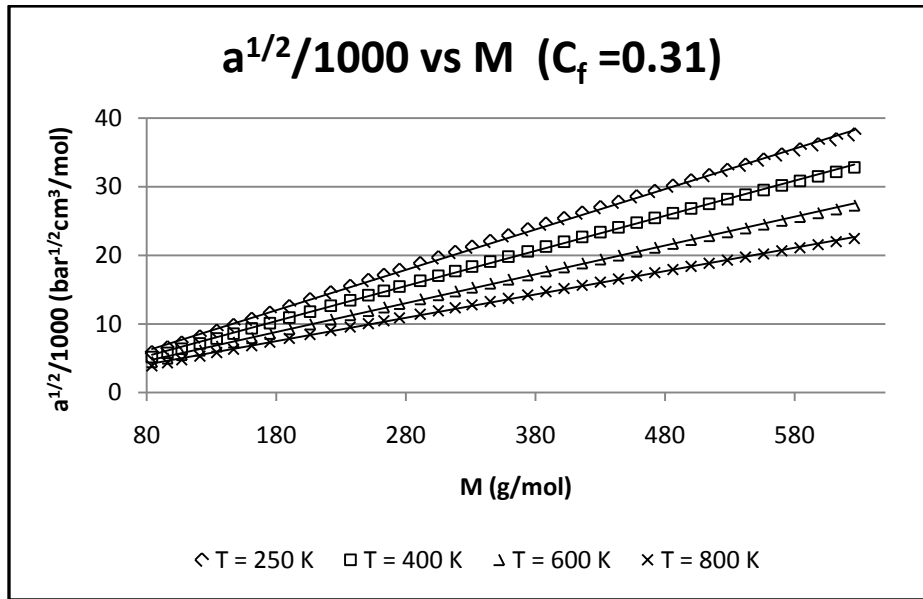


Figura 2.5 Parámetro atractivo de la ecuación de estado en función del peso molecular, con $C_f = 0.31$, para diferentes temperaturas. Las líneas son rectas.

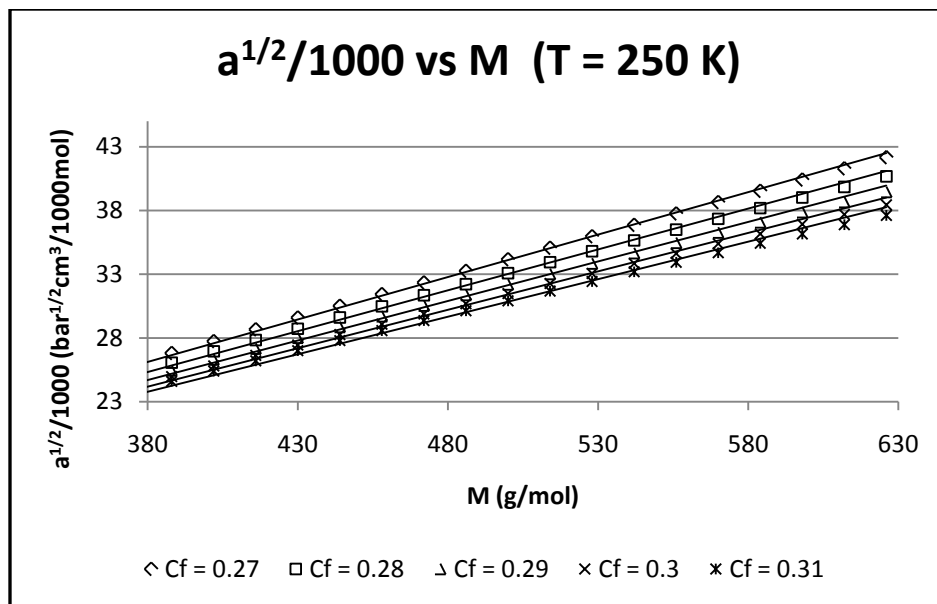


Figura 2.6 Parámetro atractivo de la ecuación de estado a temperatura constante, a diferentes valores de C_f . Las líneas son líneas rectas.

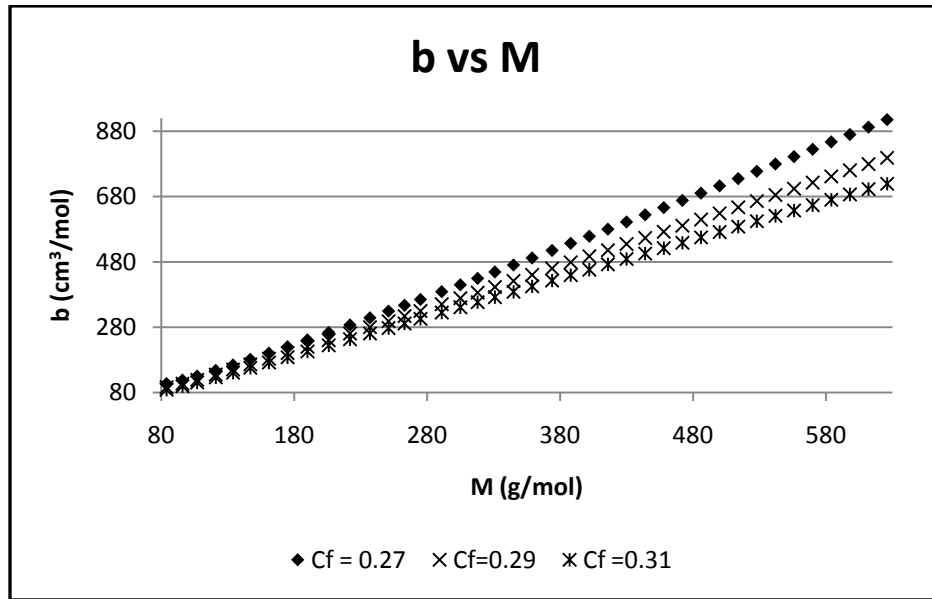


Figura 2.7 Covolumen de la ecuación de estado en función del peso molecular, a distintos valores de C_f .

De las figuras 2.3 a 2.7 se muestran las constantes a y b obtenidas a partir de las correlaciones de Soreide, Riazi-Daubert y Lee-Kesler, y ajustando el factor acéntrico al punto normal de ebullición calculado para cada peso molecular. Se emplearon la ecuación de estado de Peng-Robinson y la función α de Gasem.

En las figuras 2.3, 2.4 y 2.5 se muestra que la raíz cuadrada del parámetro a tiene una tendencia lineal con el peso molecular. Esta tendencia es la misma sin importar que cambie la temperatura o el factor de caracterización C_f , de Soreide. También en estas tres gráficas podemos notar que la temperatura tiene influencia sobre la pendiente de $a^{1/2}$.

Pero no sólo la temperatura afecta la pendiente del parámetro a ; la figura 2.6 muestra claramente que el factor de caracterización C_f altera la pendiente de la línea recta que describe $a^{1/2}$, ya que al aumentar el factor C_f , la pendiente de $a^{1/2}$ disminuye.

En la figura 2.7 se muestra claramente que el covolumen tiene una tendencia lineal con respecto al peso molecular. También se puede apreciar la influencia que ejerce el factor de caracterización sobre la pendiente de la línea recta que describe el covolumen; al aumentar este factor la pendiente de la curva disminuye también.

Por lo anterior podemos concluir que sí podemos correlacionar estos dos parámetros con una función lineal en peso molecular.

En base al análisis realizado, se propone un modelo para calcular la a y la b de la ecuación de estado, que tiene la siguiente forma:

$$a^{1/2} = a_0 + f_1(C_f, T)(M - M_0) \quad \dots(2.4)$$

$$b = b_0 + f_2(C_f)(M - M_0) \quad \dots(2.5)$$

Estas dos ecuaciones son líneas rectas en peso molecular. Las constantes a_0 y b_0 son los valores de los parámetros en el peso molecular M_0 (el valor de M_0 es diferente en cada ecuación); $f_1(C_f, T)$ es la pendiente de la recta del parámetro atractivo, y depende tanto del factor de caracterización C_f como de la temperatura; $f_2(C_f)$ es la pendiente del covolumen, y sólo depende del factor C_f ; M es el peso molecular.

El análisis de la función $f_1(C_f, T)$ con respecto a la temperatura mostró que puede ser representada por una función en términos de \sqrt{T} . A continuación se enlistan las ecuaciones de a y b que se emplean en este trabajo, para representar a los pseudocomponentes de la fracción pesada en la simulación de los experimentos PVT, aplicados a fluidos de yacimiento.

Para el parámetro de atracción de la ecuación de estado:

$$\frac{a^{1/2}}{1000} = 1.764484 + [a_1 + a_2\sqrt{T}](M - 16.93621) \quad \dots(2.6)$$

$$a_1 = 9.362523 - 59.114319C_f + 94.217111C_f^2 \quad \dots(2.7)$$

$$a_2 = -0.01334 + 0.06681C_f - 0.09905C_f^2 \quad \dots(2.8)$$

Para el covolumen:

$$b = 27.69778 + \frac{M - 34.69778}{4.089009C_f - 0.42381} \quad \dots(2.9)$$

b está en cm^3/mol , a en $\text{cm}^6\text{bar}/\text{mol}^2$, T en K y M en g/mol .

Estas ecuaciones sólo son válidas para la fracción pesada. Para los componentes conocidos se realizan los cálculos tradicionales con las ecuaciones (1.32) y (1.33).

2.2 Traslado de volumen.

El traslado de volumen es un parámetro que se introduce en la ecuación de estado para mejorar las predicciones del volumen del líquido. En el Capítulo 1 se presentó la forma de corregir la ecuación de estado por traslado de volumen (ver ecuaciones 1.43 y 1.49).

En el trabajo de tesis de licenciatura exploré el traslado de volumen para parafinas y otros compuestos orgánicos³⁶. Algunos resultados se muestran en la figura 2.8:

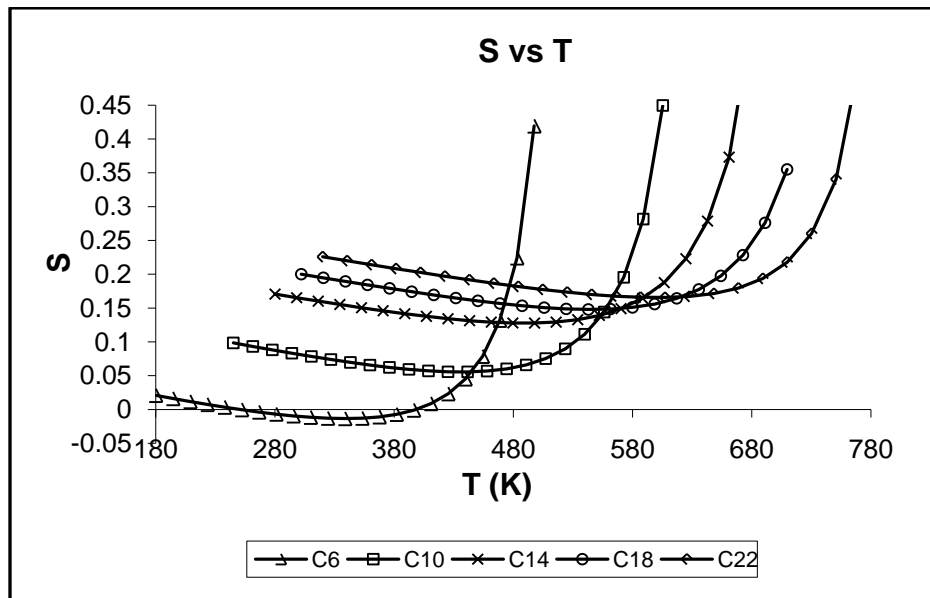


Figura 2.8. Traslado de volumen en función de temperatura para alcanos lineales.

La figura anterior muestra el traslado de volumen adimensional calculado con la ecuación de estado de Peng-Robinson, para algunos alcanos lineales. Se puede ver que existe un amplio intervalo de temperatura en el que las curvas tienen un comportamiento lineal y que este comportamiento se interrumpe cerca del punto crítico. Esto sugiere que se puede

emplear una ecuación de línea recta para estimar el traslado de volumen, tanto para las especies conocidas como para los pseudocomponentes, en una muestra de crudo.

$$s_i = s_{0_i} - m_i(T - T_0) \quad \dots(2.10)$$

siendo s_{0_i} el traslado adimensional del componente i a las condiciones estándar de $T_0 = 60^\circ\text{F}$ y 1 atm ; m_i es la pendiente de la ecuación de línea recta. Las unidades de m_i son $1/\text{K}$ y T está en K .

La figura 2.8 también muestra que la pendiente m_i es distinta para cada hidrocarburo; esto nos hace concluir que esta pendiente tiene dependencia con el peso molecular.

Para los hidrocarburos lineales se obtuvo una dependencia lineal de la pendiente m_i en función del peso molecular, como se observa en la figura 2.9. La ecuación que representa esta correlación es la siguiente:

$$1000m_i = 1.942 \times 10^{-4} M_i + 0.1866903 \quad \dots(2.11)$$

Esta ecuación sirve de base para la pendiente de los pseudocomponentes. Se postula que para un crudo en particular, la pendiente del traslado de volumen de los pseudocomponentes se obtiene con la siguiente expresión:

$$(m_{PS})_i = \frac{\lambda}{1000} [1.942 \times 10^{-4} M_i + 0.1866903] \quad \dots(2.12)$$

La ecuación (2.12) afirma que la pendiente del traslado de volumen de un pseudocomponente es proporcional a la pendiente del traslado del hidrocarburo lineal con idéntico peso molecular.

En las dos ecuaciones anteriores, las unidades de $(m_{PS})_i$ y m_i son $1/\text{K}$. M_i está en g/mol .

La constante λ es un parámetro de ajuste característico de cada crudo.

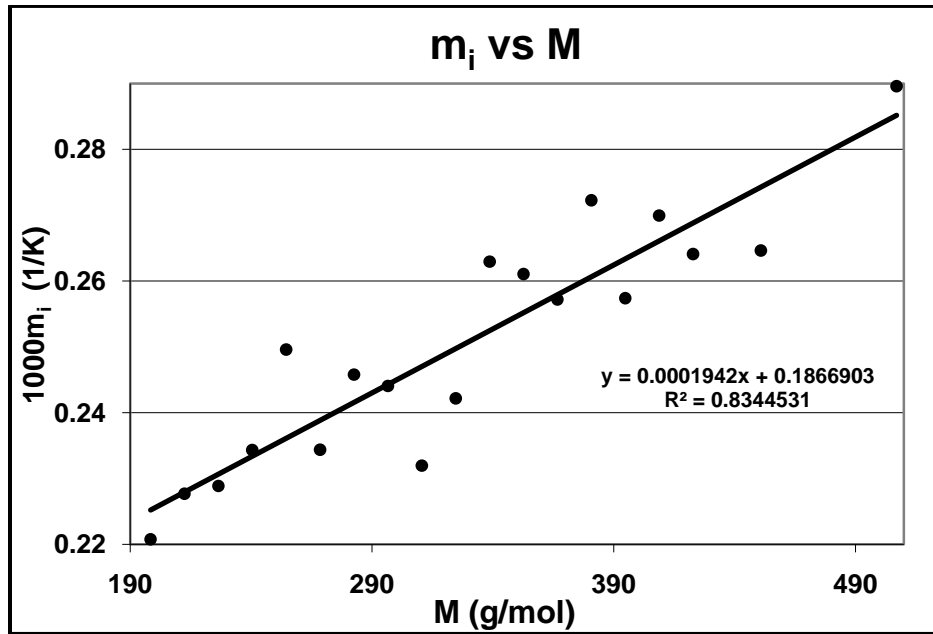


Figura 2.9 Pendiente del traslado de volumen, originada a partir de cálculos con la ecuación de Peng-Robinson, para los alcanos lineales.

En resumen, el parámetro s_{0i} se obtiene por ajuste de la densidad de cada componente, ya sea definido o pseudocomponente, a la temperatura estándar de 60 °F. Con esto, la ecuación (2.10) tiene todas sus variables definidas, con excepción de la pendiente. La pendiente m_i es un factor de ajuste que se emplea para que la ecuación de estado prediga la densidad del aceite en el punto de saturación y a presión atmosférica cuando se hace la simulación del experimento ELD, como se explicará en el Capítulo 5.



CAPÍTULO 3

CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PESADA.

3.1. Caracterización de la fracción pesada del petróleo.

Para predecir el comportamiento de fases y las propiedades de un fluido de yacimiento es necesario emplear una ecuación de estado. Se debe contar con información de las propiedades de los componentes que integran la mezcla para poder emplear una ecuación de estado. Uno de los problemas que existe en la simulación de fluidos de yacimiento es que el petróleo es una mezcla con infinidad de especies químicas. Con las técnicas de separación actuales no se pueden identificar los cientos o miles de componentes que se encuentran en una mezcla de crudo; incluso, aunque fuera posible una separación exacta, las propiedades críticas y otros parámetros para la ecuación de estado no se podrían conocer con suficiente exactitud para componentes más pesados que el C_{20} . Este problema se resuelve haciendo una caracterización aproximada de los componentes pesados con métodos experimentales y matemáticos. La caracterización de la fracción pesada (C_{7+}) consta de tres pasos a seguir:

1. División de la fracción pesada (C_{7+}) en un número de fracciones con composiciones molares conocidas.
2. Cálculo del peso molecular y densidad relativa de cada fracción de la parte pesada.
3. Estimado, para cada fracción de C_{7+} , de los parámetros a y b de la ecuación de estado; y cálculo de los parámetros de interacción binaria entre pseudocomponentes y especies conocidas.

Para dividir la fracción pesada en pseudocomponentes se utiliza una función de distribución molar, como se explica a continuación.

3.2 Distribución molar.

Una distribución molar es la relación que guardan la fracción mol y el peso molecular. Existen diversos modelos de distribución molar que se han propuesto para la caracterización de la fracción pesada.

3.2.1 Distribución exponencial:

Uno de los primeros intentos en dividir la fracción C_{7+} usando una función de distribución exponencial es la correlación de Lohrenz-Bray-Clark (LBC)³⁷. El método LBC divide la fracción C_{7+} en parafinas normales desde C_7 hasta C_{40} , con la siguiente expresión:

$$Z_i = Z_{C_6} \exp[\Phi_1(i-6) + \Phi_2(i-6)^2] \quad \dots(3.1)$$

siendo i el número de carbonos y Z_{C_6} la fracción mol medida de C_6 .

El cálculo de Φ_1 y Φ_2 se realiza de forma iterativa, cumpliendo las siguientes ecuaciones:

$$Z_{C_{7+}} = \sum_{i=7}^{40} Z_i \quad \dots(3.2)$$

$$Z_{C_{7+}} M_{C_{7+}} = \sum_{i=7}^{40} Z_i M_i \quad \dots(3.3)$$

Para la ecuación (3.3) se emplean los pesos moleculares de las parafinas ($M_i = 14i + 2$). Se puede utilizar cualquier método numérico para resolver las ecuaciones (3.2) y (3.3). Es muy común emplear el método de Newton-Raphson.

Una forma que se emplea más es la distribución exponencial lineal. La distribución en su forma general para cualquier fracción C_{n+} ($n=7$ es un caso) es:

$$Z_i = Z_{C_n} \exp \Psi[(i-n)] \quad \dots(3.4)$$

donde i es el número de átomos de carbono, Z_{C_n} la fracción mol de C_n , y Ψ es un constante que indica la pendiente en una gráfica de $\ln Z_i$ vs i . Las constantes Z_{C_n} y Ψ se pueden determinar de forma explícita.

Con la expresión:

$$M_i = 14i + h \quad \dots(3.5)$$

para cierto peso molecular de C_i y asumiendo que la distribución es infinita, las constantes Z_{C_n} y Ψ se obtienen a partir de las siguientes ecuaciones:

$$Z_{C_n} = \frac{14}{M_{C_{n+}} - 14(n-1) - h} \quad \dots(3.6)$$

$$\Psi = \ln(1 - Z_{C_n}) \quad \dots(3.7)$$

$$\sum_{i=n}^{\infty} Z_i = 1 \quad \dots(3.8)$$

$$\sum_{i=n}^{\infty} Z_i M_i = M_{C_{n+}} \quad \dots(3.9)$$

Lamentablemente, en la práctica los crudos que tienen un peso molecular de C_{7+} definido no muestran una distribución molar semejante a la que se obtiene en este procedimiento. Es por esto que se han propuesto modelos más complicados.

3.2.2 Modelo de distribución gamma.

La función de distribución gamma es de las más usadas en la caracterización de la fracción pesada. Whitson²⁵ demostró que la función de distribución gamma es confiable al dar resultados para 44 muestras de aceite y condensado de fracciones C_{7+} que fueron ajustadas con esta expresión.

La función de distribución gamma es:

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp\{-[(M - \eta)/\beta]\}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad \dots(3.10)$$

aquí Γ es la función gamma, M es el peso molecular y η es el peso molecular mínimo que se puede encontrar en la fracción pesada C_{7+} .

El parámetro β se define de la siguiente manera:

$$\beta = \frac{M_{C_{7+}} - \eta}{\alpha} \quad \dots(3.11)$$

siendo $M_{C_{7+}}$ es el peso molecular de la fracción pesada C_{7+} .

Se concluye entonces, que la distribución gamma tiene tres parámetros, estos son α , η y $M_{C_{7+}}$. El parámetro α define la forma de la distribución, y puede tener un valor que va de 0.5 a 2.5 para fluidos de yacimiento. En la figura 3.1 se muestra la distribución gamma para diferentes valores del parámetro alfa.

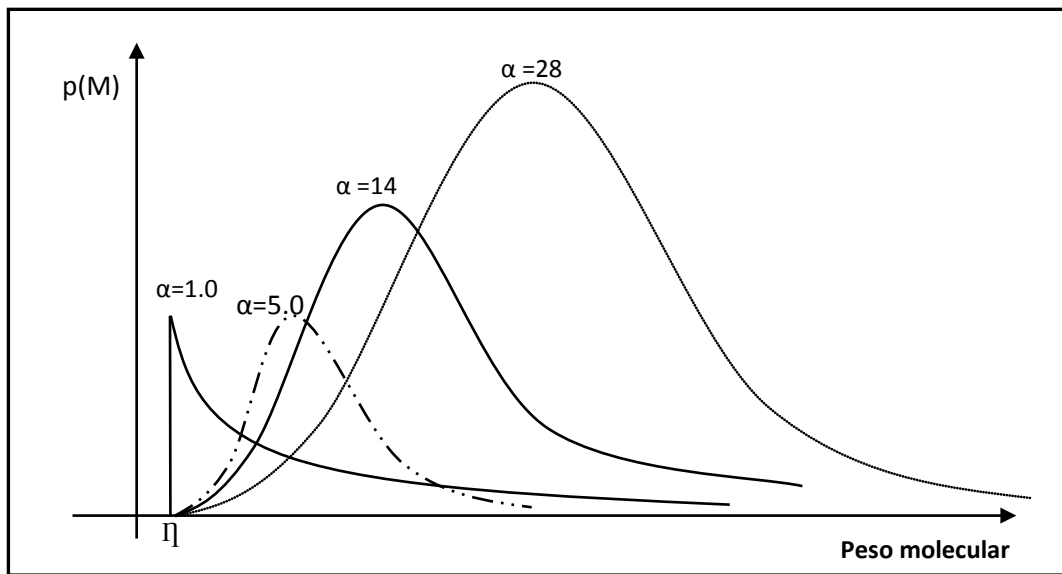


Figura 3.1. Forma de la función de distribución gamma para distintos valores de alfa.

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

$$\int_{\eta}^{\infty} p(M)dM = 1 \quad \dots(3.12)$$

La función de distribución gamma se aplica a la caracterización de la fracción pesada C_{7+} , al dividir el área bajo la curva de la distribución en un número definido de secciones a las

que se les llama pseudocomponentes. El área de una sección asociada a un pseudocomponente es la fracción mol normalizada Z_i/Z_{C7+} para el intervalo de pesos moleculares comprendido entre $M_{b_{i-1}}$ y M_{b_i} , donde Z_i es la fracción mol del pseudocomponente i y Z_{C7+} es la fracción mol de la fracción pesada C_{7+} .

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

1) Método de intervalos.

Este método consiste en dividir el área bajo la curva en intervalos de peso molecular constantes.

Si el área desde el límite del peso molecular M_{b_i} se define como $P_0(M_{b_i})$, entonces el área de la sección i es $P_0(M_{b_i}) - P_0(M_{b_{i-1}})$; esto se muestra gráficamente en la figura 3.2.

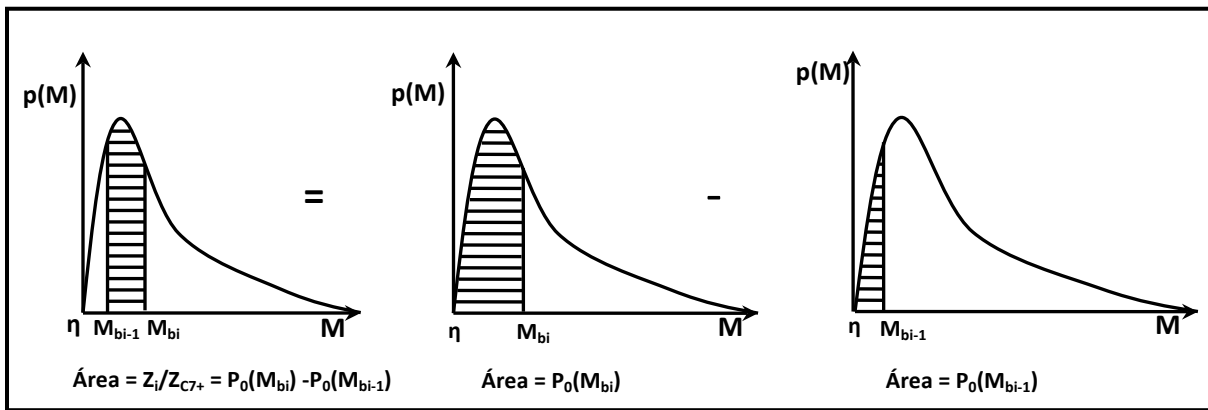


Figura 3.2. Interpretación gráfica de las áreas debajo de la función de distribución gamma, que son proporcionales a la fracción molar normalizada.

Entonces, la fracción Z_i se puede escribir como:

$$Z_i = Z_{C7+} [P_0(M_{b_i}) - P_0(M_{b_{i-1}})] \quad \dots(3.13)$$

En este intervalo de pesos moleculares, el peso molecular del pseudocomponente se calcula con las siguientes expresiones:

$$M_i = \eta + \alpha\beta \frac{P_1(M_{bi}) - P_1(M_{bi-1})}{P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})} \quad \dots(3.14)$$

$$P_0 = QS \quad \dots(3.15)$$

$$P_1 = Q \left(S - \frac{1}{\alpha} \right) \quad \dots(3.16)$$

$$Q = \frac{e^{-y} y^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \quad \dots(3.17)$$

$$S = \sum_{j=0}^{\infty} y^j \left[\prod_{k=0}^j (\alpha + k) \right]^{-1} \quad \dots(3.18)$$

$$y = \frac{M_b - \eta}{\beta} \quad \dots(3.19)$$

La función gamma se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\Gamma(x+1) = 1 + \sum_{i=1}^8 \sigma_i x^i \quad \dots(3.20)$$

cuyas constantes son:

$$\sigma_1 = -0.577191652 \quad \sigma_3 = -0.897056937 \quad \sigma_5 = -0.756704078 \quad \sigma_7 = -0.193527818$$

$$\sigma_2 = 0.988205891 \quad \sigma_4 = 0.918206857 \quad \sigma_6 = 0.482199394 \quad \sigma_8 = 0.035868343$$

La ecuación (3.20) sólo tiene validez en el intervalo $0 \leq x \leq 1$. Fuera de este intervalo, se emplea la siguiente expresión de recurrencia:

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x) \quad \dots(3.21)$$

Cuando se selecciona el número N de pseudocomponentes, las ecuaciones (3.13) a la (3.19) se aplican para los primeros N-1 pseudocomponentes y el último es calculado de manera que M_N y Z_N satisfagan las ecuaciones:

$$Z_{C7+} = \sum_{i=7}^N Z_i \quad \dots(3.22)$$

$$Z_{C7+} M_{C7+} = \sum_{i=7}^N Z_i M_i \quad \dots(3.23)$$

2) Método de cuadratura.

Este método está basado en la técnica de cuadratura Gaussiana para el cálculo del área bajo la curva de una función dada. Los siguientes pasos ilustran cómo aplicar la cuadratura gaussiana para la función de distribución gamma:

- Definir el número de pseudocomponentes y obtener los parámetros de cuadratura X_i y W_i a partir de tablas matemáticas⁴⁸. Los valores del parámetro X_i definen los pesos moleculares de los pseudocomponentes y W_i es un factor de peso que determina la fracción mol de los pseudocomponentes. El rango de valores del parámetro X_i está entre cero y uno.
- Especificar los valores de η (peso molecular mínimo en fracción pesada) y α (forma de la función de distribución).
- Determinar el peso molecular más grande correspondiente a la última fracción. Se recomienda usar el valor $M_N = 2.5M_{C7+}$, para después calcular el parámetro β^* con la siguiente expresión:

$$\beta^* = \frac{M_N - \eta}{X_N} \quad \dots(3.24)$$

- Obtener el parámetro δ :

$$\delta = \exp\left(\frac{\alpha\beta^*}{M_{C7+} - \eta} - 1\right) \quad \dots(3.25)$$

e) Calcular la fracción mol Z_i y el peso molecular M_i de cada pseudocomponente:

$$Z_i = Z_{C7+} [W_i f(X_i)] \quad \dots(3.26)$$

$$M_i = \eta + \beta^* X_i \quad \dots(3.27)$$

siendo $f(X_i)$:

$$f(X_i) = \frac{(X_i)^{\alpha-1} (1 + \ln \delta)^\alpha}{\Gamma(\alpha) \delta^{X_i}} \quad \dots(3.28)$$

f) Se debe obtener el peso molecular de la fracción pesada con la ecuación (3.23). Este valor debe ser el mismo que el que se emplea para calcular δ ; en caso contrario, se modifica el valor de δ hasta que coincida el peso molecular de la fracción pesada de las ecuaciones (3.23) y (3.25).

3.3 Propiedades de inspección y factores de caracterización.

Las propiedades que comúnmente reflejan la naturaleza química de las fracciones de petróleo son, el peso molecular, la densidad y la temperatura de ebullición. A estas propiedades se les llama propiedades de inspección. Existen algunas técnicas para estimar estas propiedades, adoptando un factor de caracterización particular que es constante para todas las fracciones de la parte pesada del crudo. Los métodos que emplean factores de caracterización son aproximados, pero se usan ampliamente.

3.3.1 Factor de caracterización de Watson.

El factor de caracterización de Watson, K_w , se define como la relación entre el punto de ebullición T_b (en °R), y la densidad relativa, γ ^{38,39}.

$$K_w = \frac{T_b^{1/3}}{\gamma} \quad \dots(3.29)$$

El rango de K_w varía aproximadamente de 8.5 a 13.5. Para compuestos parafínicos, su valor va de 12.5 a 13.5; para compuestos nafténicos, de 11.0 a 12.5; y para compuestos aromáticos, de 8.5 a 11.0. Este factor de caracterización, al igual que otros, da una medida cualitativa de la naturaleza química de la fracción de petróleo. El factor de caracterización

de Watson es muy útil para correlacionar las propiedades de las fracciones de petróleo, como el peso molecular, presión de vapor y propiedades críticas.

El factor de caracterización Watson relaciona el peso molecular y la densidad relativa⁴⁰ de la siguiente manera:

$$K_w = 4.5579M^{0.15178}\gamma^{-0.84573} \quad \dots(3.30)$$

Esta expresión se deriva de la correlación de Riazi-Daubert⁴¹, y es válida para fracciones de crudo con puntos normales de ebullición que van de 560 a 1310 R.

3.3.2 Factor de aromaticidad de Jacoby.

El comportamiento de la densidad relativa en función del peso molecular, empleando el factor de aromaticidad de Jacoby (J_a), es similar al comportamiento que se presenta con factor de Watson. Sin embargo, la densidad relativa, calculada con el factor de Jacoby, se incrementa más rápidamente a pesos moleculares pequeños y empieza a tener valores estables a pesos moleculares altos. La expresión que relaciona el factor de Jacoby es:

$$J_a = \frac{\gamma_i - 0.8468 + (15.8 / M_i)}{0.2456 - (1.77 / M_i)} \quad \dots(3.31)$$

esta ecuación en forma explícita para la densidad relativa es:

$$\gamma_i = 0.8468 - \frac{15.8}{M_i} + J_a \left(0.2456 - \frac{1.77}{M_i} \right) \quad \dots(3.32)$$

El rango de valores del factor de Jacoby va de 0 a 1. Un valor de 0 es característico de crudos parafínicos. A medida que aumenta la aromaticidad del crudo se incrementa el valor de J_a .

3.3.3 Factor de aromaticidad de Yarborough.

Yarborough⁴² hizo una modificación a la relación original de Jacoby con el fin de representar mejor el contenido nafténico de la fracción pesada. Una relación simple que represente el factor de aromaticidad de Yarborough, Y_a , es inexistente. Para resolver esto,

Whitson⁴³ ajustó las siete curvas de aromaticidad que originalmente presentó Yarborough. Estas curvas se ajustaron con la siguiente expresión:

$$\gamma_i = \exp[\Delta_0 + \Delta_1 i^{-1} + \Delta_2 i + \Delta_3 \ln(i)] \quad \dots(3.33)$$

siendo i el número de carbonos. La tabla 3.1 muestra los valores de las constantes para la ecuación (3.33), para distintos valores del factor de Yarborough. El rango del factor de Yarborough también cae entre los valores de 0 a 1. Un valor de 0 es característico de crudos parafínicos, y a medida que el factor aumenta la aromaticidad del crudo es más grande.

Tabla 3.1 Coeficientes para la correlación del factor de aromaticidad de Yarborough.

Y_a	Δ_0	Δ_1	Δ_2	Δ_3
0.0	-7.43855×10^{-2}	-1.72341	1.38058×10^{-3}	-3.34169×10^{-2}
0.1	-4.25800×10^{-1}	-7.00017×10^{-1}	-3.30947×10^{-5}	8.65465×10^{-2}
0.2	-4.47553×10^{-1}	-7.65111×10^{-1}	1.77982×10^{-4}	1.07746×10^{-1}
0.3	-4.39105×10^{-1}	-9.44068×10^{-1}	4.93708×10^{-4}	1.19267×10^{-1}
0.4	-2.73719×10^{-1}	-1.39960	3.80564×10^{-3}	5.92005×10^{-2}
0.6	-7.39412×10^{-3}	-1.97063	5.87273×10^{-3}	-1.67141×10^{-2}
0.8	-3.17618×10^{-1}	-7.78432×10^{-1}	2.58616×10^{-3}	1.08382×10^{-1}

3.3.4 Factor de caracterización de Soreide.

Soreide desarrolló una correlación para la densidad relativa basada en el análisis de 843 curvas de destilación de 68 muestras de la fracción pesada de pozos petroleros. La expresión es:

$$\gamma_i = 0.2855 + C_f (M_i - 66)^{0.13} \quad \dots(3.34)$$

Siendo γ_i la densidad relativa del pseudocomponente de la fracción pesada, M_i el peso molecular del pseudocomponente de la fracción pesada y C_f el factor de caracterización.

C_f es el llamado factor de caracterización de Soreide. El rango de valores de este factor va de 0.27 a 0.31. Un valor de 0.27 es característico de un crudo parafínico, y el 0.31 indica que se trata de un crudo aromático.

Para calcular cualquier factor de caracterización, se debe cumplir con la siguiente ecuación:

$$(\gamma_{C7+})_{\text{exp}} = \frac{Z_{C7+} M_{C7+}}{\sum_{i=7}^N Z_i M_i / \gamma_i} \quad \dots(3.35)$$

Soreide también desarrolló, a partir del mismo análisis de las 843 curvas de destilación, una correlación para el punto de ebullición en función del peso molecular y densidad relativa.

La correlación es:

$$T_b = 1928.3 - (1.695 \times 10^5) M^{-0.03522} \gamma^{3.266} \exp[-(4.922 \times 10^{-3}) M - 4.7685 \gamma + (3.462 \times 10^{-3}) M \gamma] \quad \dots(3.36)$$

T_b es la temperatura de ebullición en R.

La ventaja de esta correlación de Soreide es que se puede aplicar cualquier expresión de densidad relativa, como las ecuaciones (3.30), (3.32) y (3.33). La naturaleza de la expresión (3.36) permite estudiar las diversas propiedades de las fracciones del petróleo, relacionando los distintos factores de caracterización, no sólo el factor C_f de la ecuación (3.34).



CAPÍTULO 4

EXPERIMENTOS PVT.

Los experimentos PVT son de gran utilidad en el estudio del comportamiento de fases del petróleo a condiciones de explotación simuladas. En este trabajo se efectuaron las simulaciones de dos experimentos muy comunes que se le hacen al petróleo: la expansión a composición constante (ECC) y la expansión por liberación diferencial (ELD).

4.1 Expansión a Composición Constante (ECC).

El experimento ECC se emplea en muestras de aceite y gas y condensado. Es útil para determinar la presión de saturación, la densidad del aceite a condiciones por debajo de la saturación del sistema, la compresibilidad isotérmica, y el comportamiento de fases a presiones menores a la del punto de saturación del crudo.

En el experimento ECC, una celda sellada se llena con una cantidad conocida de petróleo. El experimento se efectúa a una temperatura constante e igual a la temperatura del yacimiento. La muestra inicialmente se encuentra a una presión suficientemente grande para asegurar que el fluido esté en una sola fase. Al disminuir la presión, el volumen de la muestra se expande y se reporta (Ver Figura 4.1).

En cada disminución de presión, el fluido se agita rotando la celda. Este procedimiento se realiza para evitar el fenómeno de supersaturación, o equilibrio metaestable, en donde una mezcla permanece en una sola fase aunque debiera existir en dos fases. Al agitar la mezcla en cada nueva presión, se evita la condición de supersaturación, facilitando la determinación exacta del punto de saturación.

Para un aceite, a presiones inferiores al punto de burbuja, el volumen medido aumenta más rápidamente debido al desprendimiento del gas del aceite, originando un sistema con compresibilidad alta. El volumen, V_t , es registrado después de que la mezcla de dos fases llega al equilibrio. La presión se disminuye en intervalos de 5 a 200 psi. Al alcanzar la presión más baja, el volumen total es de tres a cinco veces mayor que el volumen original en el punto de burbuja. Los resultados se representan en una gráfica de volúmenes

reportados contra la presión. En la Figura 4.2 se muestra un ejemplo de este tipo de gráficas.

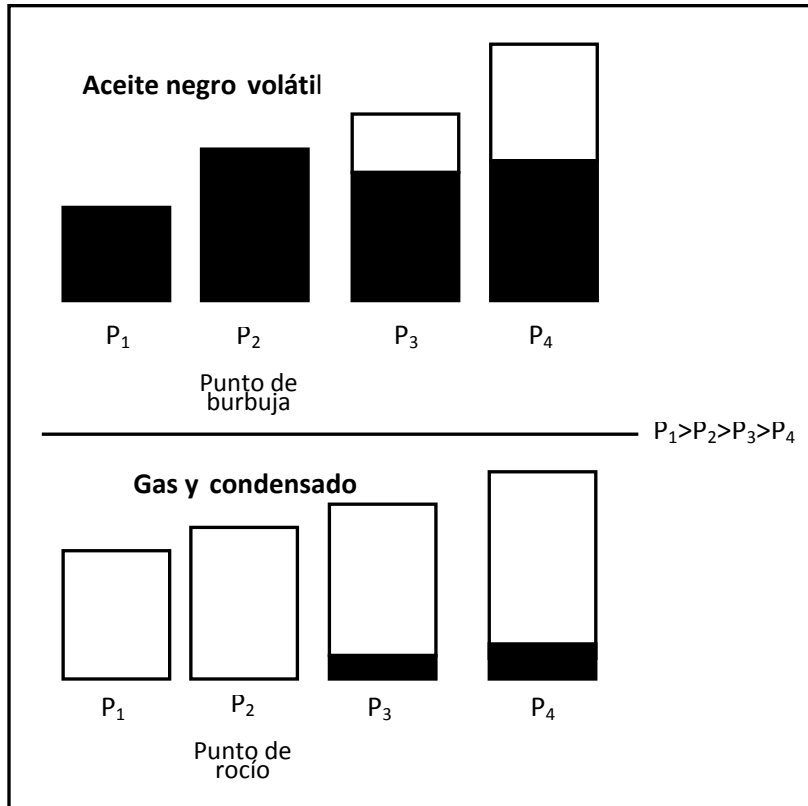


Figura 4.1 Esquema del experimento ECC para un aceite y un gas y condensado.

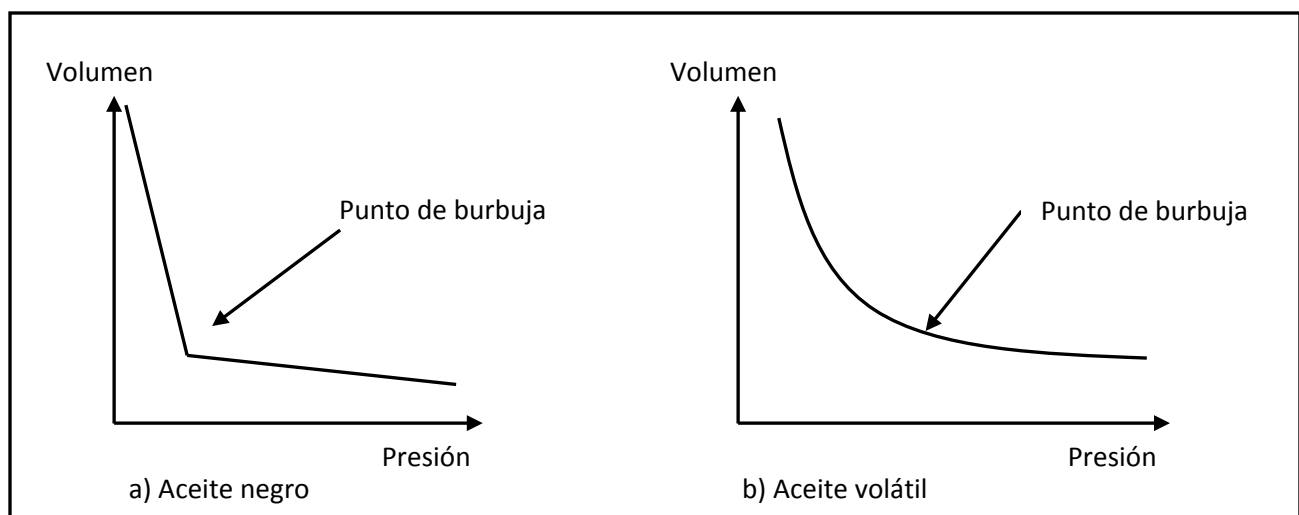


Figura 4.2. Gráficas de volumen contra presión del experimento ECC para un aceite negro y un aceite volátil.

Para un aceite negro (alejado de su punto crítico), la discontinuidad en la tendencia del volumen en función de la presión está muy marcada en el punto de saturación; esto hace que sea muy sencillo leer este punto de burbuja en la gráfica. Los aceites volátiles no exhiben esta discontinuidad en el comportamiento volumétrico en el punto de saturación, porque la compresibilidad es muy similar tanto en el aceite no saturado como en el sistema a dos fases.

Los volúmenes que se registran en cada presión son referidos al volumen en el punto de burbuja:

$$V_r = \frac{V_t}{V_{ob}} \quad \dots(4.1)$$

donde V_r es el volumen relativo, V_t el volumen total del sistema y V_{ob} el volumen de la muestra en el punto de burbuja.

La compresibilidad del sistema se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$c = \frac{1}{V_r} \left(\frac{\partial V_r}{\partial P} \right)_T \quad \dots(4.2)$$

Los volúmenes totales a presiones menores al punto de saturación se correlacionan con la función Y , que se define de la siguiente manera:

$$Y = \frac{P_b - P}{P(V_r - 1)} \quad \dots(4.3)$$

siendo P_b la presión de burbuja y P la presión a lo largo del experimento.

La curva de Y en función de la presión debe ser lineal.

Para sistemas de gas y condensado, el volumen relativo V_r se define como el volumen total del sistema dividido entre el volumen en el punto de rocío.

4.2 Expansión por Liberación Diferencial (ELD).

En el experimento ELD una muestra de aceite es agotada para estudiar el comportamiento volumétrico del fluido de yacimiento, bajo cierto régimen de liberación de gas. En la figura 4.3 se muestra ilustrativamente el procedimiento del experimento ELD. Una celda sellada es llenada con una muestra de crudo; la muestra está inicialmente a una presión suficientemente grande para asegurar que el fluido se encuentre en una sola fase; todo el experimento se hace a la temperatura del yacimiento. La presión se disminuye hasta que el fluido alcanza el punto de burbuja, en ese momento se mide el volumen del aceite V_{ob} . La masa inicial de la muestra se conoce, por lo que la densidad en el punto de burbuja, ρ_{ob} , se puede calcular.

La presión se sigue disminuyendo por abajo del punto de saturación, y la celda se agita hasta alcanzar el equilibrio. Se remueve todo el gas a presión constante. Luego, se miden el volumen, ΔV_g , moles, Δn_g , y la densidad relativa, γ_g , del gas removido. Los volúmenes de gas removido se transforman a volúmenes a condiciones estándar. El volumen del aceite remanente en la celda, V_o , también se reporta. Este procedimiento se repite de 10 a 15 veces hasta llegar a presión atmosférica. A esta presión, y a una temperatura de 60 °F, se miden el volumen del aceite residual, V_{or} , y la densidad relativa, γ_{or} .

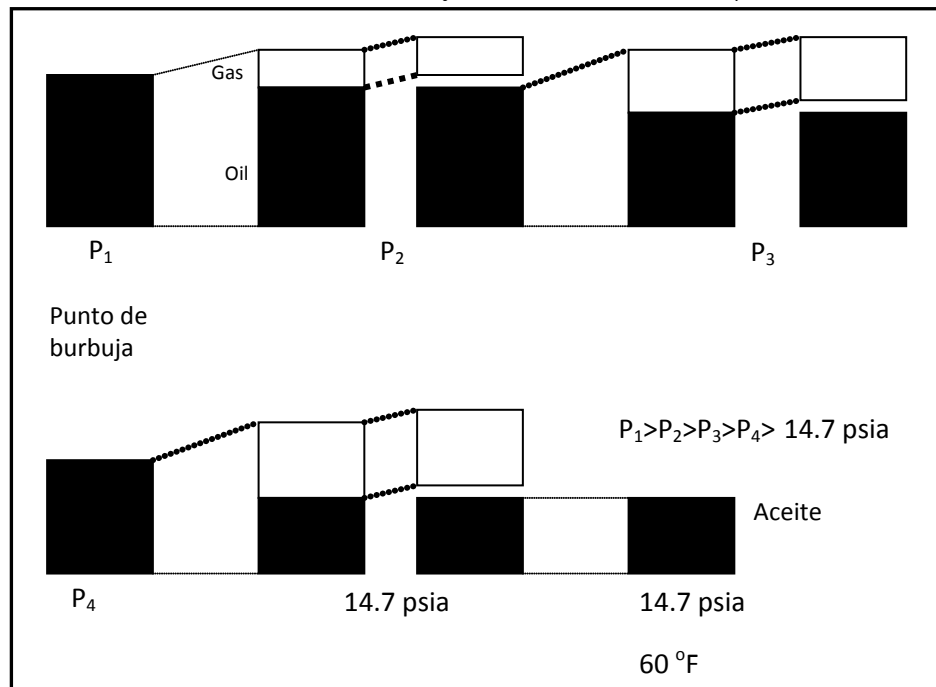


Figura 4.3 Esquema ilustrativo del experimento ELD.

En base a las mediciones obtenidas (ΔV_g , V_o , Δn_g , γ_g , V_{or} y γ_{or}), se calculan la relación gas/aceite GOR ó R_{sd} ; el factor de formación de volumen FVF ó B_{od} ; el factor de compresibilidad del gas producido y la densidad del aceite, ρ_o .

- 1) Relación gas/aceite (GOR ó R_{sd}): Es la cantidad de gas que libera una muestra de crudo, al pasar de la presión a la que se encuentra a la presión de 1 atm. Esta cantidad de gas está referida a un volumen de aceite agotado a condiciones estándar (60 °F y 1 atm). La relación gas/aceite se expresa en pies cúbicos estándar de gas liberado por barril de aceite u otras unidades equivalentes. La ecuación 4.4 se utiliza para calcular la relación gas/aceite, después de haber efectuado k etapas de liberación:

$$(R_{sd})_k = \frac{\sum_{j=1}^k 379(\Delta n_g)_j}{V_{or}} \quad \dots(4.4)$$

El índice j indica la etapa de liberación de gas en el experimento.

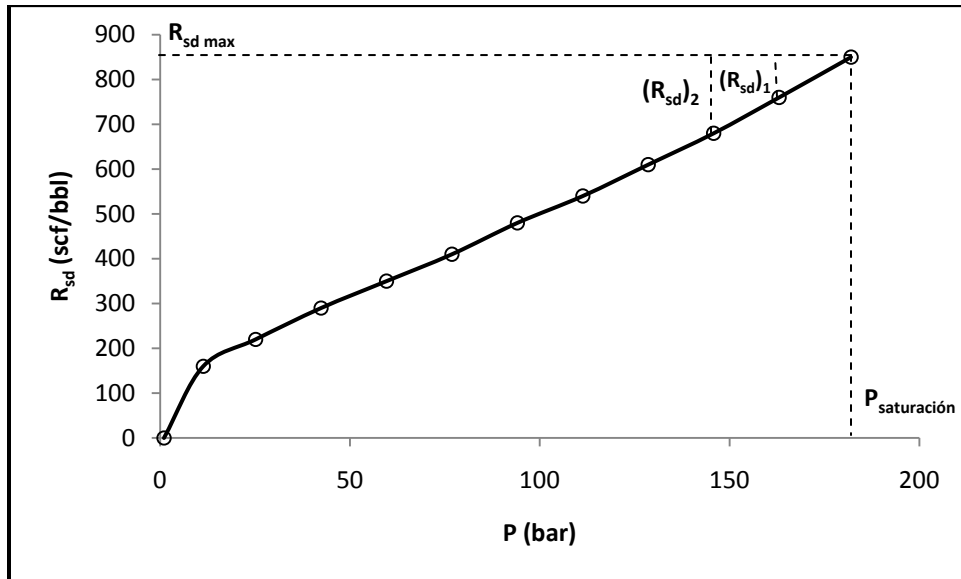


Figura 4.4 Gráfica de la relación gas/aceite, R_{sd} (ecuación 4.4), en función de la presión para un aceite volátil.

En la figura 4.4 se muestra el comportamiento de la relación gas/aceite de un aceite volátil en función de la presión. En esta gráfica los resultados se muestran de la siguiente manera: A la presión de saturación corresponde el valor de todo el gas que se libera en el experimento ELD. En un punto a una presión menor le corresponde el resultado de la resta del gas liberado total menos el gas liberado acumulado hasta esa presión. Se ve claramente que la cantidad de gas disminuye linealmente hasta que a presiones bajas cae abruptamente a cero. Esto indica que a presión atmosférica el aceite ya no es capaz de liberar más gas.

- 2) Factor de formación de volumen (FVF ó B_{od}): Describe el comportamiento volumétrico que experimenta el aceite agotado a cierta presión, haciendo siempre referencia al volumen agotado del aceite a condiciones estándar. Considere que se parte de un volumen $(V_o)_o$ de aceite a la presión de saturación y a la temperatura de yacimiento. Después de la etapa k de liberación de gas, se tiene un volumen de aceite igual a $(V_o)_k$, a la temperatura de yacimiento. Una vez que se alcanza la presión atmosférica y se ha liberado todo el gas, el aceite se enfría a la temperatura estándar de 60 °F y el volumen del aceite que se tiene es V_{or} . Con base en lo anterior, el factor de formación de volumen se calcula con la siguiente expresión:

$$(B_{od})_k = \frac{(V_o)_k}{V_{or}} \quad \dots(4.5)$$

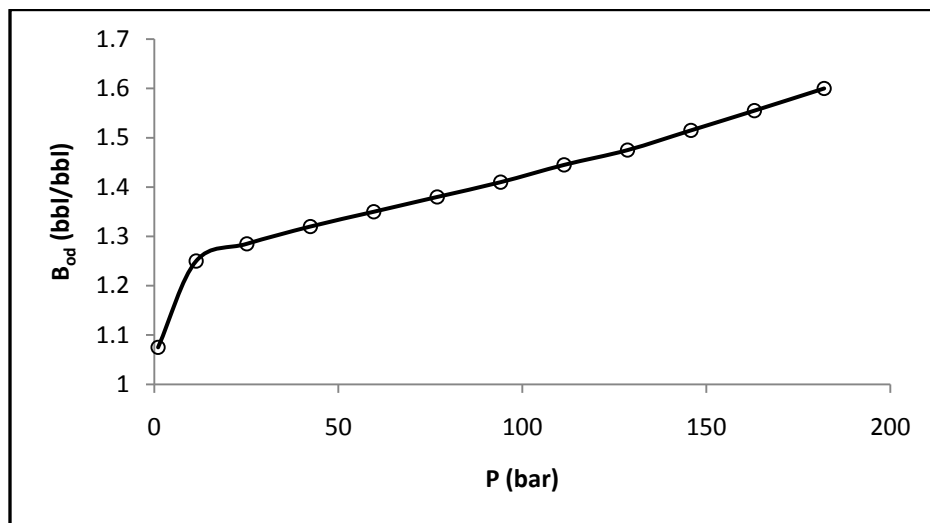


Figura 4.5 Gráfica del factor de formación de volumen, B_{od} (ecuación 4.5), en función de la presión para un aceite volátil.

En la gráfica 4.5 se muestra el factor de formación de volumen para un aceite volátil en función de la presión. Esta gráfica indica que, a medida que la presión disminuye, la cantidad de aceite disminuirá porque el aceite se está agotando en los compuestos volátiles.

- 3) Factor de compresibilidad del gas producido: Se calcula para el gas liberado en cada expansión de la muestra. Simplemente se emplea la definición de Z:

$$(Z)_k = \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\frac{P \Delta V_g}{\Delta n_g} \right)_k \quad \dots(4.6)$$

- 4) Densidad del aceite: esta propiedad se obtiene a partir de la expresión siguiente

$$(\rho_o)_k = \frac{V_{or} (62.4 \gamma_{or}) + \sum_{j=1}^k (28.97 / 5.615) (\Delta n_g)_j (\gamma_g)_j}{(V_o)_k} \quad \dots(4.7)$$

De las ecuaciones (4.4) a (4.7), V_{or} , y V_o están en barriles, R_{sd} en pies cúbicos estándar por barril, B_{od} en barriles de aceite por barril de aceite (adimensional), ΔV_g en pies cúbicos, P en psia, Δn_g en lbmol, ρ_o en lbm/ft³ y T en R.

CAPÍTULO 5

PROCEDIMIENTO DE SIMULACIÓN.

Se simularon los experimentos ECC y ELD para 10 crudos distintos. La información de estos crudos la proporcionó PEMEX, y por cuestiones de confidencialidad estos diez crudos serán identificados con números, no con el nombre de los pozos a los que pertenecen. La simulación de todos los crudos se realizó con el mismo procedimiento. En este capítulo se presenta uno de los diez crudos simulados, y en base a este se explica el procedimiento realizado para todos. La información de los crudos y los resultados de las simulaciones se presentan en el Capítulo 6.

5.1 Caracterización de la fracción pesada.

Para la caracterización de la fracción pesada se empleó la función de distribución gamma (ecuación 3.10) con el parámetro $\alpha=1$; y la fracción se dividió en 5 pseudocomponentes, empleando el método de cuadratura gaussiana. En cuanto a correlaciones de caracterización, sólo se empleó la relación de Soreide (ecuación 3.34) para calcular la densidad relativa de los pseudocomponentes de la fracción pesada.

Tomemos como ejemplo el Pozo 10.

Tabla 5.1 Composición del fluido de yacimiento del Pozo 10.

Componente	Concentración (%mol)	Densidad (g/cm ³)	Peso molecular (g/mol)
N ₂	0.254		
CO ₂	8.364		
H ₂ S	2.764		
C ₁	25.697		
C ₂	6.665		
C ₃	5.738		
i-C ₄	0.950		



Tabla 5.1 Composición del fluido de yacimiento del Pozo 10 (continuación).

Componente	Concentración (%mol)	Densidad (g/cm ³)	Peso molecular (g/mol)
C ₄	4.364		
i-C ₅	1.941		
C ₅	2.709		
C ₆	4.100		
C ₇	3.480	0.7181	96.5
C ₈	3.258	0.7422	111.0
C ₉	2.912	0.7584	121.4
C ₁₀	2.814	0.7751	133.0
C ₁₁₊	23.991	0.9376	376.5
Características de la fracción C ₇₊ :	36.455	0.8697	278.0

La tabla 5.1 muestra la información composicional típica que se presenta en un reporte PVT. Hay una serie de componentes conocidos hasta C₆; después vienen fracciones que se obtienen experimentalmente, en este caso hasta C₁₀; y luego viene la fracción pesada, identificada como C₁₁₊. En las simulaciones efectuadas en este trabajo, la fracción pesada que se emplea es C₇₊. En un reporte PVT también esta registrada la temperatura del yacimiento, la presión de saturación y la densidad del fluido de yacimiento en el punto de saturación. Para el Pozo 10, la temperatura de yacimiento es 403.15 K, la presión de saturación a esta temperatura es 202.05 bar, y la densidad del aceite en el punto de saturación es 0.6841 g/cm³.

Después de haber efectuado la caracterización, empleando la función de distribución gamma con $\alpha=1$, $\eta=89.5$ y $C_f=0.3026$, y dividiendo la fracción pesada en 5 pseudocomponentes, empleando el método de cuadratura gaussiana, se obtiene la siguiente tabla:

Tabla 5.2 Resultados de la caracterización de la fracción C_{7+} del fluido del Pozo 10

Componente	Concentración (%mol)	Densidad (g/cm ³)	Peso molecular (g/mol)
Pseudo 1	5.9220	0.7775	108.0591
Pseudo 2	10.683	0.8370	167.2091
Pseudo 3	10.396	0.8932	279.5078
Pseudo 4	6.703	0.9434	459.0082
Pseudo 5	2.751	0.9919	744.7672
C_{7+}	36.455	0.8697	278

La tabla anterior contiene toda la información necesaria de los pseudocomponentes para emplear la ecuación de estado. No fue necesario recurrir a algún juego de correlaciones para estimar las propiedades críticas, ya que las ecuaciones 2.6 y 2.9 sólo necesitan del peso molecular y del factor de caracterización C_f , cuyo valor es 0.3026 en este caso. El uso de estas dos ecuaciones desvanece el problema de las discrepancias encontradas entre los resultados obtenidos con uno u otro juego de correlaciones de caracterización.

5.2. Simulación de los experimentos PVT.

Para realizar las simulaciones de los experimentos ECC y ELD se empleó la ecuación de estado de Peng-Robinson (ecuación 1.30). Se utilizó la función α de Gasem (ecuación 1.41) para estimar los valores de a y b propios de los componentes conocidos, y cuyas propiedades críticas pueden ser consultadas en la literatura o en bases de datos; para los pseudocomponentes, la a y la b se calcularon mediante las ecuaciones 2.6 y 2.9, sin tener que recurrir a correlaciones de caracterización para estimar puntos críticos. Los parámetros de interacción binaria entre los pseudocomponentes y los componentes conocidos se

estimaron con la correlación de Chueh-Prausnitz modificada (ecuación 1.38). Los parámetros de interacción binaria entre pseudocomponentes se establecieron como cero, y los parámetros entre componentes conocidos adoptaron los valores que registra la literatura⁵⁰.

El primer cálculo que se efectúa es la construcción de la envolvente de fases:

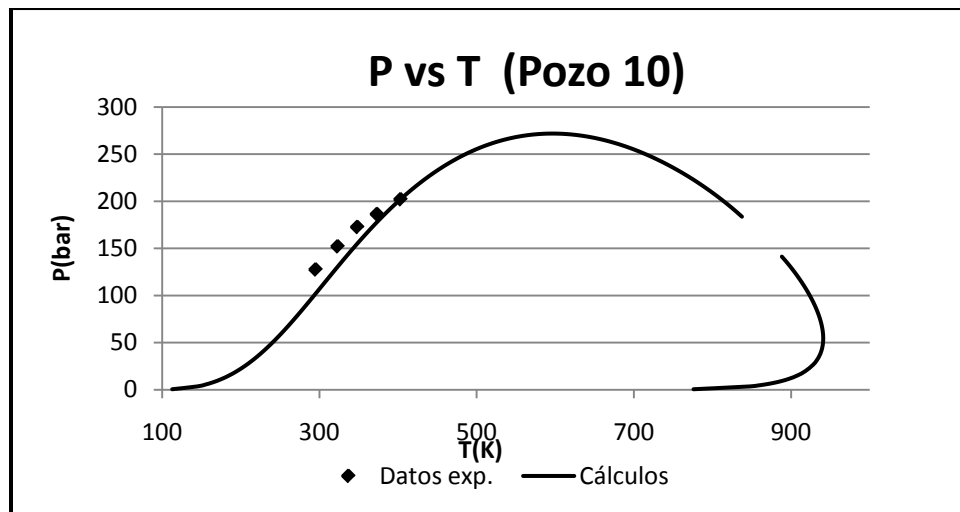


Figura 5.1. Envolvente de fases para el crudo del Pozo 1.

La figura 5.1 muestra la envolvente de fases calculada con la ecuación de estado de Peng-Robinson; esta curva se contrasta con los datos experimentales. Se puede ver con mucha claridad que esta curva le pega al punto de saturación del crudo a la temperatura de yacimiento; esto sucede porque los parámetros de interacción entre pseudocomponentes y las especies conocidas se ajustaron para que la ecuación de estado prediga el punto de saturación del crudo a la temperatura de yacimiento. Para hacer el ajuste se empleó la ecuación (1.38), ajustando el parámetro κ . El valor de κ para este caso es 0.0377. Este valor de κ encontrado se utiliza en todos los cálculos subsecuentes.

Después se hacen los cálculos para reproducir el experimento ECC a la temperatura de yacimiento. Se toman las presiones reportadas en el experimento ECC y se efectúan cálculos de equilibrio líquido-vapor para determinar las fases presentes y calcular el volumen total del sistema. Los resultados se muestran en la forma tradicional, referidos al volumen del sistema a la presión de saturación. Para el pozo 10, se muestran los resultados en la figura 5.2.

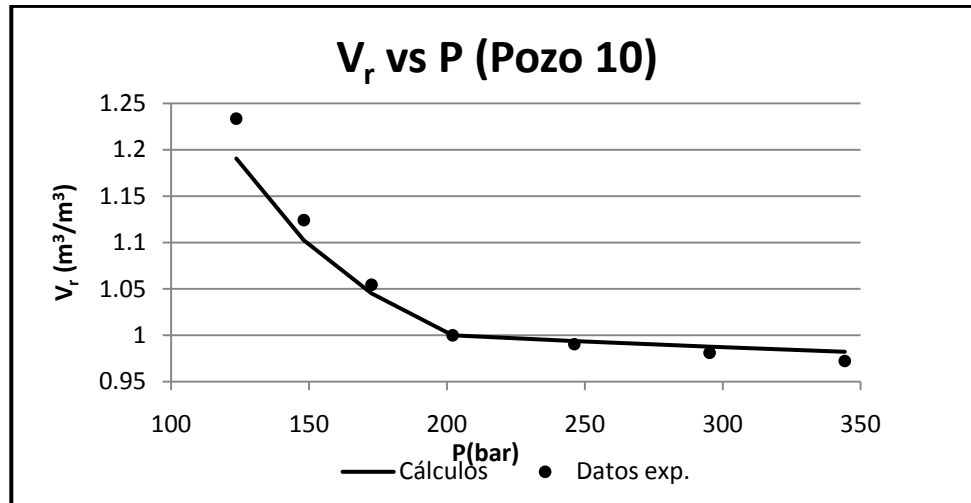


Figura 5.2 Volumen relativo en función de la presión del fluido del Pozo 10, en el experimento ECC.

En la figura 5.2 se muestra la trayectoria que sigue el volumen de una muestra de aceite a distintas presiones, en el experimento ECC. En esta gráfica se muestran simultáneamente los datos experimentales y los puntos predichos con la ecuación de estado. El quiebre que tiene la curva experimental la predice bien la ecuación de Peng-Robinson, por el ajuste que se hizo del punto de saturación.

Para reproducir el experimento ELD se toman las presiones del reporte de datos experimentales y se efectúan los siguientes cálculos:

1. Se toma una cantidad inicial arbitraria del sistema, por ejemplo 100 moles de mezcla, y se calcula el volumen a la presión de saturación y temperatura del yacimiento.
2. A la primera expansión del sistema se efectúa un cálculo de equilibrio para determinar las fases presentes, su cantidad y composición. Como resultado se tiene la nueva cantidad de aceite y su composición. Se calcula el volumen y densidad de cada fase. El volumen del gas liberado se transforma a condiciones estándar.
3. Se repite el paso anterior para las subsecuentes expansiones, tomando los datos correspondientes de cantidad y composición del aceite, hasta llegar a la presión atmosférica. El volumen de aceite remanente se transforma a la temperatura estándar de 60°F .

- Con los resultados anteriores se calcula la relación gas/aceite y el factor de formación de volumen.

En el experimento ELD se generan tres gráficas: la curva de la relación gas/aceite (R_{sd}), la gráfica del factor de formación de volumen (B_{od}), y la densidad del aceite bajo régimen de agotamiento.

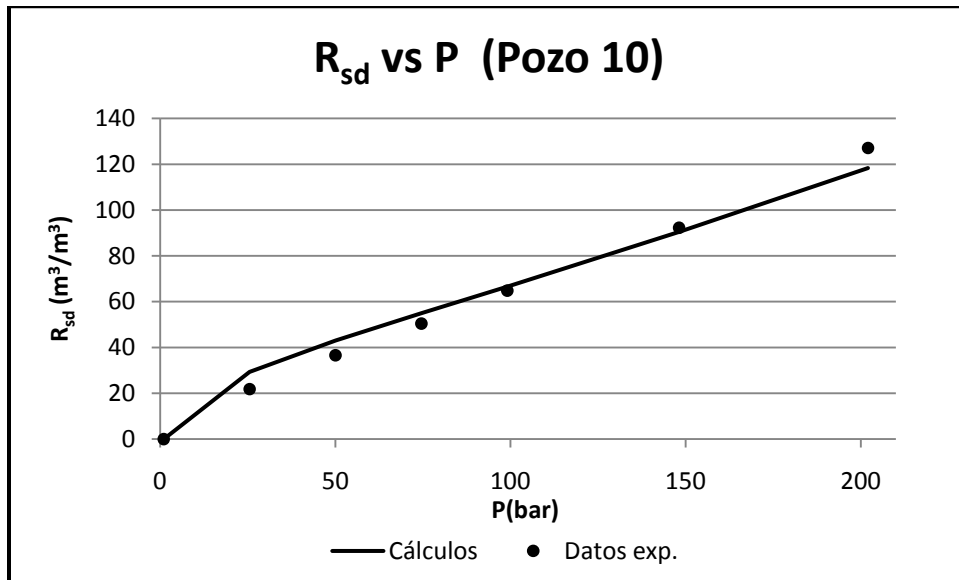


Figura 5.3 Relación gas/aceite para el crudo del Pozo 10.

En la figura 5.3 se observa que la relación gas/aceite la predice muy bien la ecuación de estado. Esto se debe primordialmente a que el parámetro atractivo para los pseudocomponentes (ecuación 2.6) tiene acoplada una correlación (ecuación 2.7) que minimiza el error entre los puntos calculados y experimentales de la relación gas/aceite.

Luego se construye la gráfica del factor de formación de volumen:

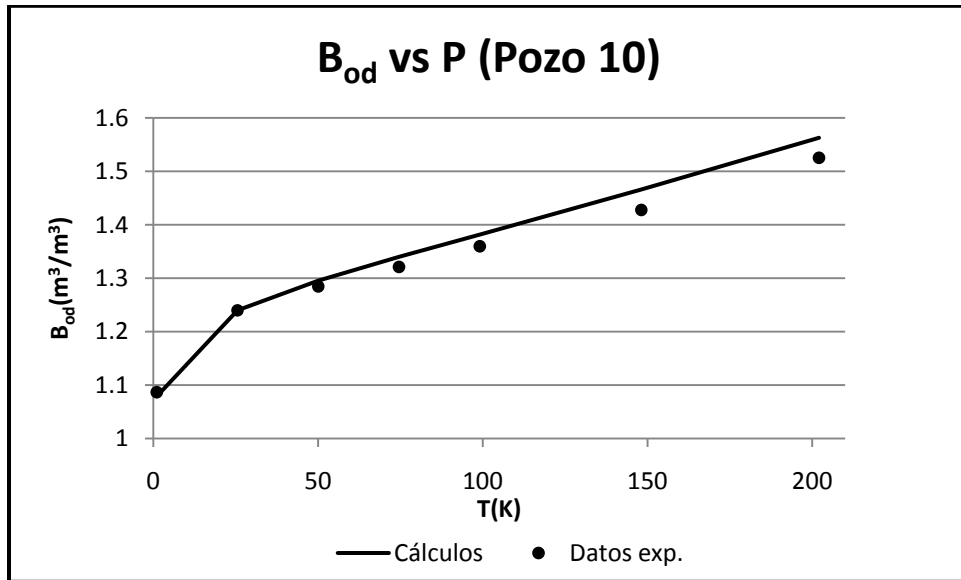


Figura 5.4 Factor de formación de volumen para el crudo del Pozo 10.

Generalmente, cuando la relación gas/aceite es predicha satisfactoriamente por la ecuación de estado, la curva del factor de formación de volumen tiene una forma relativamente idéntica a la curva experimental.

Por último se genera la gráfica de la densidad del aceite:

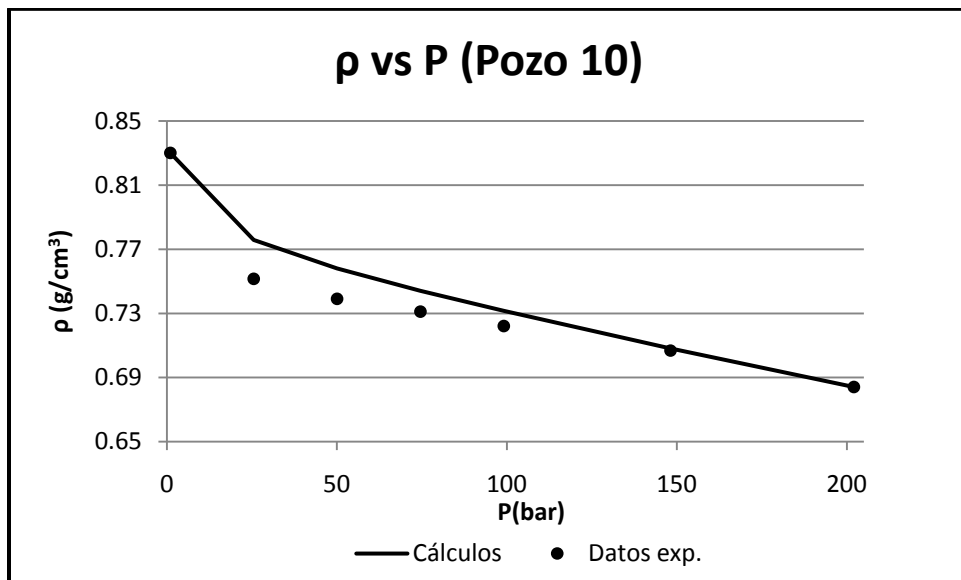


Figura 5.5 Densidad del aceite a régimen de agotamiento, para el fluido del Pozo 10.

En la Figura 5.5 se pueden ver las curvas calculada y experimental de la densidad del aceite en el experimento ELD. El intervalo de presiones que se muestra va de la presión atmosférica al punto de saturación del aceite. En estos dos extremos se aprecia que tanto la curva experimental como la calculada coinciden; esto se debe a que se ajustaron las densidades a presión atmosférica y a presión de saturación, empleando el concepto de traslado de volumen, como se discute a continuación.

Retomemos la ecuación (2.10):

$$s_i = s_{0_i} - m_i(T - T_0)$$

En esta expresión T es la temperatura de yacimiento, T_0 la temperatura estándar de 60°F y s_{0_i} es el traslado de volumen adimensional del componente i a 60°F ; m_i es la pendiente de esta ecuación para el componente i , y funciona como un parámetro de regresión útil en el ajuste de la densidad del aceite tanto en el punto de saturación como a presión atmosférica.

Para los componentes ligeros, desde el nitrógeno hasta el n-pentano, se toma un valor único característico de cada sistema. Para los componentes pesados, del C_6 hasta el último pseudocomponente, se considera que la pendiente m_i está dada por la ecuación (2.12). Entonces, se tienen dos parámetros de ajuste, uno para los componentes ligeros y otro para los pesados. La densidad a la presión atmosférica y temperatura de yacimiento es función principalmente del parámetro de traslado de los componentes pesados, y sirve para su determinación. El parámetro de traslado de los ligeros se obtiene por ajuste de la densidad a la presión de saturación.

En otras palabras, para los componentes ligeros se tiene una sola pendiente que rige a la ecuación 2.10; a esta pendiente la llamaremos m_{ligeros} , y sirve como parámetro de ajuste para la predicción de la densidad del aceite en el punto de saturación. Para los componentes pesados, se incorpora la ecuación 2.12 en la ecuación 2.10, y el parámetro de ajuste en este caso es λ , para predecir el volumen del aceite agotado a presión atmosférica.

Para el fluido del pozo 10, se obtuvieron los siguientes valores para el traslado de volumen:

$$m_{\text{ligeros}} = 5.6831, \lambda = 1.0333$$



CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSION DE LAS SIMULACIONES.

6.1 Información de yacimientos y resultados de las simulaciones.

Como se mencionó previamente, se simularon los experimentos ECC y ELD para 10 crudos distintos. En la tabla 6.1 se presentan algunas características de los sistemas estudiados.

Tabla 6.1 Información general de los crudos estudiados.

Sistema	Densidad del aceite residual ($^{\circ}$ API)	Fracción pesada C_{7+} .			$R_{sd}(P_{sat})$ (m^3/m^3)
		% mol	M (g/mol)	ρ (g/cm 3)	
Pozo 1	15.45	59.71	374.0	0.9738	44.222
Pozo 2	13.5	51.466	349.85	0.9847	51.05
Pozo 3	15.97	47.728	442.00	1.0082	52.739
Pozo 4	12.00	54.05	545.72	0.9871	35.7968
Pozo 5	38.69	38.840	218.8	0.8583	123.335
Pozo 6	21.6	38.06	320	0.9295	107.212
Pozo 7	12.9	51.48	412.3	0.9832	51.825
Pozo 8	22.47	60.82	307	0.9201	38.39
Pozo 9	8.0	48.02	561.68	1.0161	44.88
Pozo 10	25.19	36.455	278	0.8697	127.09

Como se puede observar en la tabla anterior, en este trabajo se simularon crudos ligeros y pesados, con una gran variedad de propiedades.

Para la caracterización, se empleó la fracción pesada C_{7+} , dividiéndola en 5 pseudocomponentes, empleando el método de cuadratura gaussiana. Para representar la fracción C_{7+} se empleó la función de distribución gamma (ecuación 3.10), con $\alpha = 1$. La única correlación de caracterización que se uso fue la de Soreide (3.34), para calcular la

densidad relativa de los pseudocomponentes y obtener el factor de caracterización C_f de la fracción pesada.

A continuación se presentan la información y los resultados de las simulaciones para cada fluido de yacimiento:

➤ **Pozo 1:**

Tabla 6.2 Composición y caracterización de la fracción C_{7+} para el fluido del Pozo 1.

Componente	Concentración (% mol)	Densidad (g/cm³)	Peso molecular (g/mol)
N₂	0.233	0.4700	28.01
CO₂	0.589	0.5000	44.01
H₂S	0.151	0.5000	34.08
C₁	18.32	0.3300	16.04
C₂	3.997	0.4500	30.07
C₃	5.75	0.5077	44.1
i-C₄	0.594	0.5613	58.12
n-C₄	2.916	0.5844	58.12
i-C₅	1.351	0.6274	72.15
n-C₅	2.344	0.6301	72.15
C₆	4.047	0.6900	84.00
Pseudo 1	9.084	0.8111	115.36
Pseudo 2	16.735	0.8833	198.94
Pseudo 3	16.949	0.9476	357.61
Pseudo 4	11.648	1.0037	611.24
Pseudo 5	5.294	1.0573	1015.01

Temperatura de yacimiento: 390.15 K

Presión de saturación a temperatura de yacimiento: 89.2731 bar

Densidad del aceite en el punto de saturación: 0.8364 g/cm³

$$\eta = 91 \text{ g/mol}$$

$$C_f = 0.3166$$

Constante de ajuste para los parámetros de interacción entre pseudocomponentes y componentes conocidos (ecuación 1.38): $\kappa = 0.1531$.

Valores del ajuste de la densidad del aceite a 1 atm y a presión de saturación, a temperatura de yacimiento (ver ecuación 2.10 y 2.12):

$$m_{\text{ligeros}} = 4.6692 \text{ y } \lambda = 0.6826$$

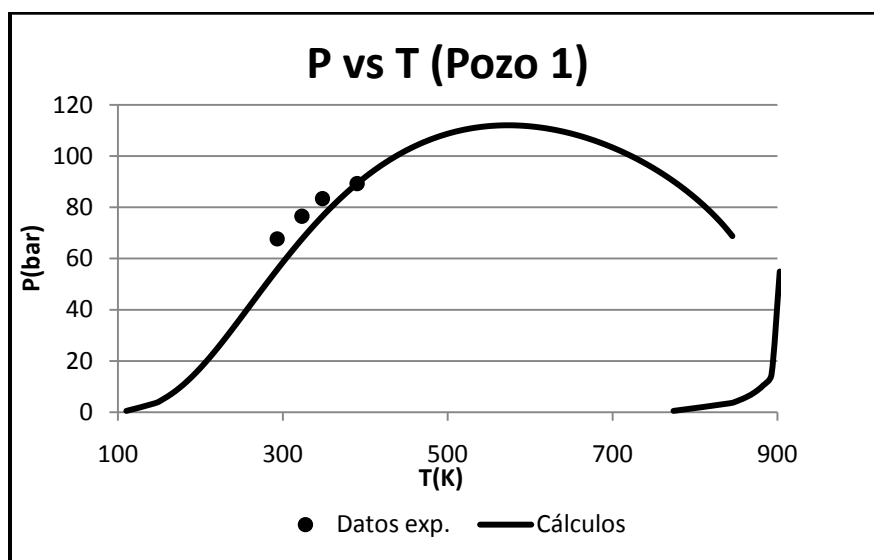


Figura 6.1 Envoltente de fases del crudo del Pozo 1.

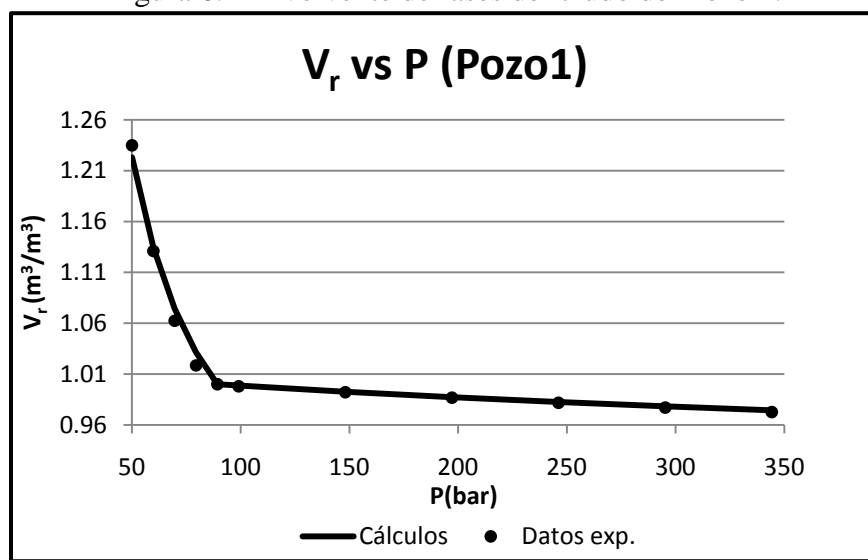


Figura 6.2 Volumen relativo para el crudo del Pozo 1.

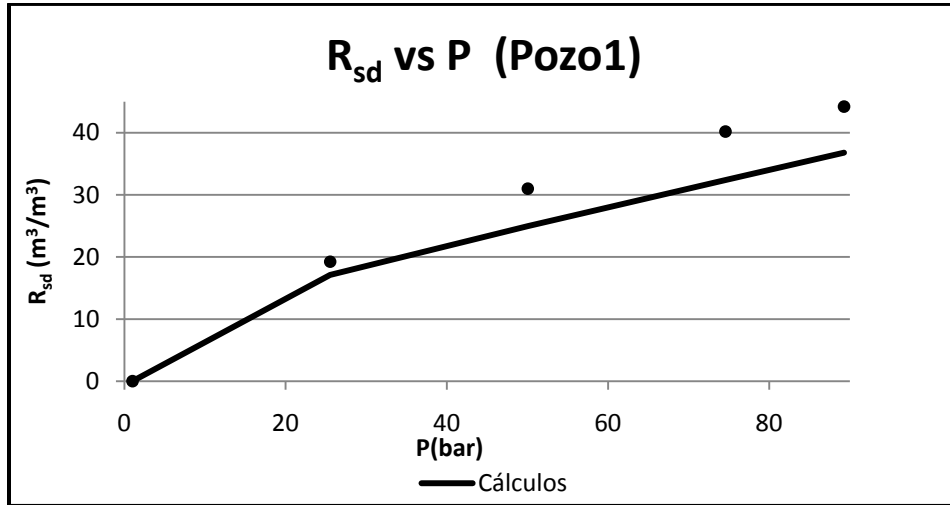


Figura 6.3 Relación gas/aceite para el crudo del Pozo 1.

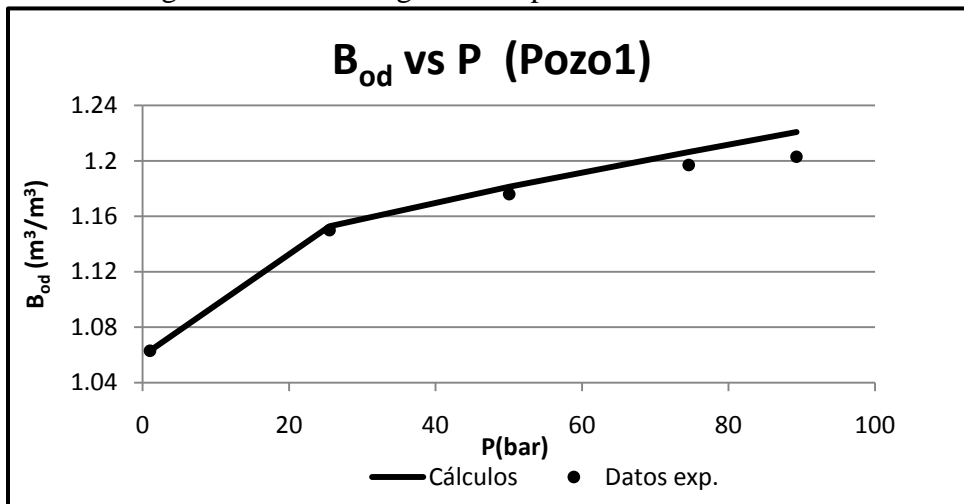


Figura 6.4 Factor de formación de volumen para el crudo del Pozo 1.

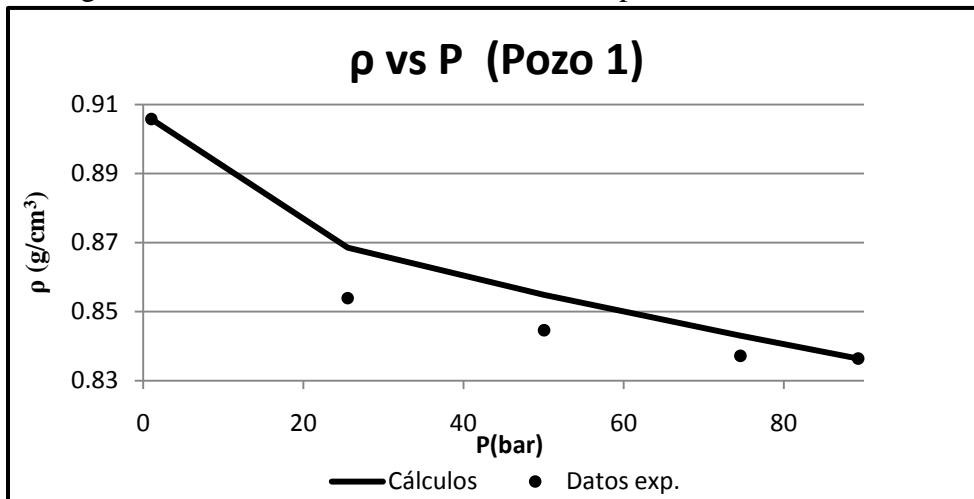


Figura 6.5 Densidad del aceite para el crudo del Pozo 1.

➤ **Pozo 2:**Tabla 6.3 Composición y caracterización de la fracción C₇₊ para el fluido del Pozo 2.

Componente	Concentración (% mol)	Densidad (g/cm³)	Peso molecular (g/mol)
N₂	0.708	0.47	28.01
CO₂	2.519	0.5	44.01
H₂S	1.234	0.5	34.08
C₁	26.199	0.33	16.04
C₂	5.672	0.45	30.07
C₃	4.495	0.5077	44.1
i-C₄	0.615	0.5613	58.12
n-C₄	2.085	0.5844	58.12
i-C₅	0.821	0.6274	72.15
n-C₅	1.125	0.6301	72.15
C₆	3.062	0.676	85.86
Pseudo 1	8.005	0.8301	114.63
Pseudo 2	14.645	0.9002	189.31
Pseudo 3	14.638	0.9645	331.08
Pseudo 4	9.85	1.0212	557.69
Pseudo 5	4.328	1.0758	918.45

Temperatura de yacimiento: 395.75 K

Presión de saturación a temperatura de yacimiento: 151.7089 bar

Densidad del aceite en el punto de saturación: 0.8463 g/cm³

$\eta = 92.86$ g/mol

$C_f = 0.3287$

Constante de ajuste para los parámetros de interacción entre pseudocomponentes y componentes conocidos (ecuación 1.38): $\kappa = -0.5273$.

Valores del ajuste de la densidad del aceite a 1 atm y a presión de saturación, a temperatura de yacimiento (ver ecuación 2.10 y 2.12):

$$m_{\text{ligeros}} = 2.4089 \text{ y } \lambda = 1.8746$$

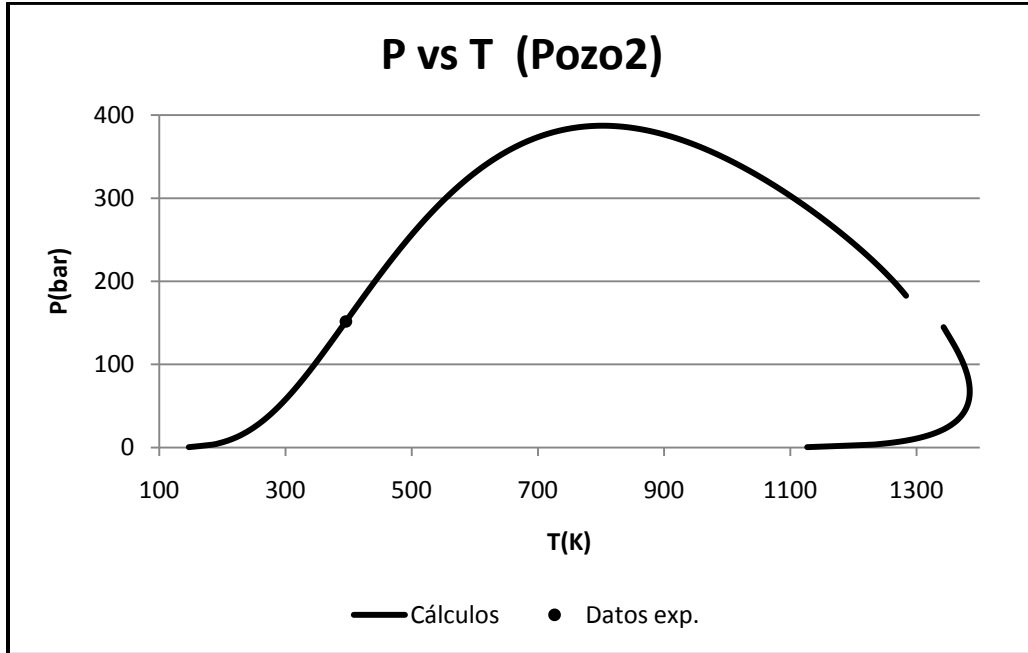


Figura 6.6 Envoltente de fases del crudo del Pozo 2.

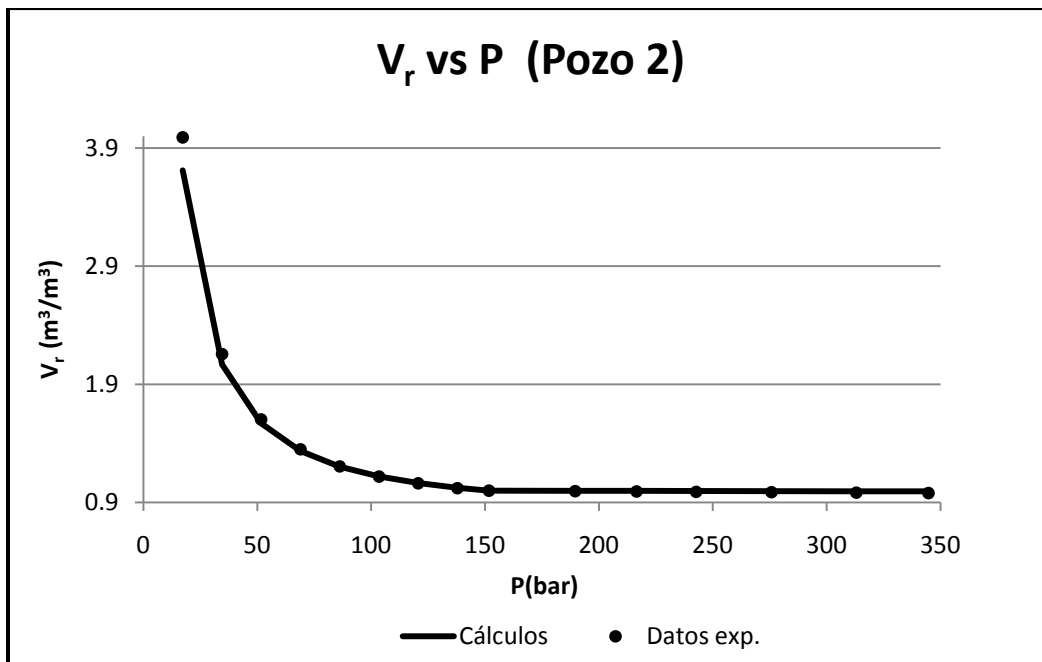


Figura 6.7 Volumen relativo para el crudo del Pozo 2.

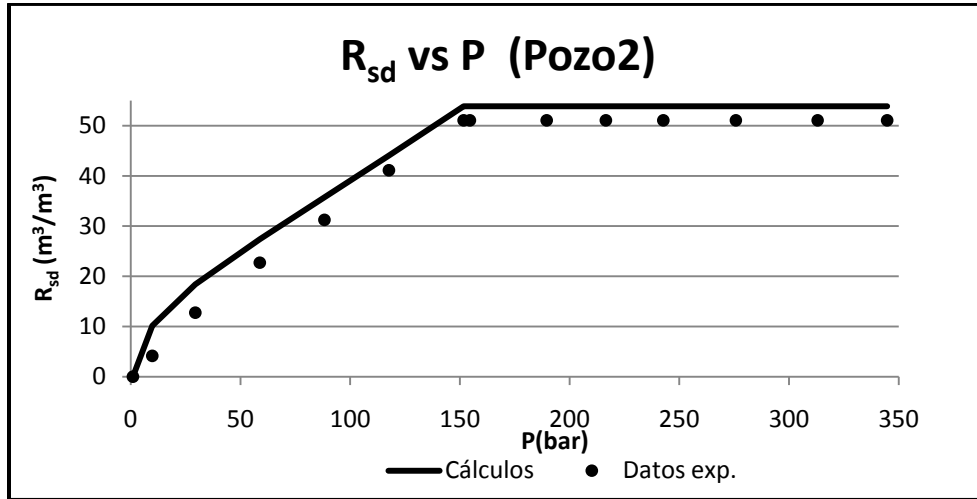


Figura 6.8 Relación gas/aceite para el crudo del Pozo 2.

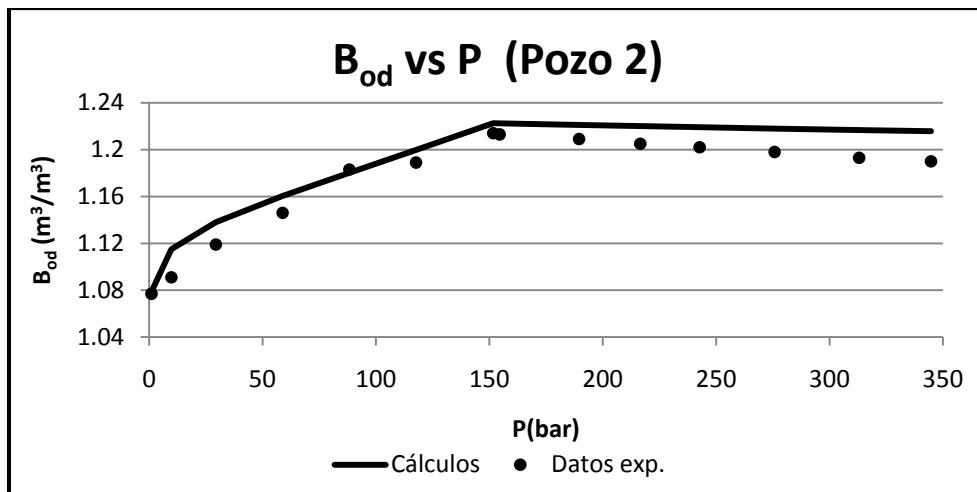


Figura 6.9 Factor de formación de volumen para el crudo del Pozo 2.

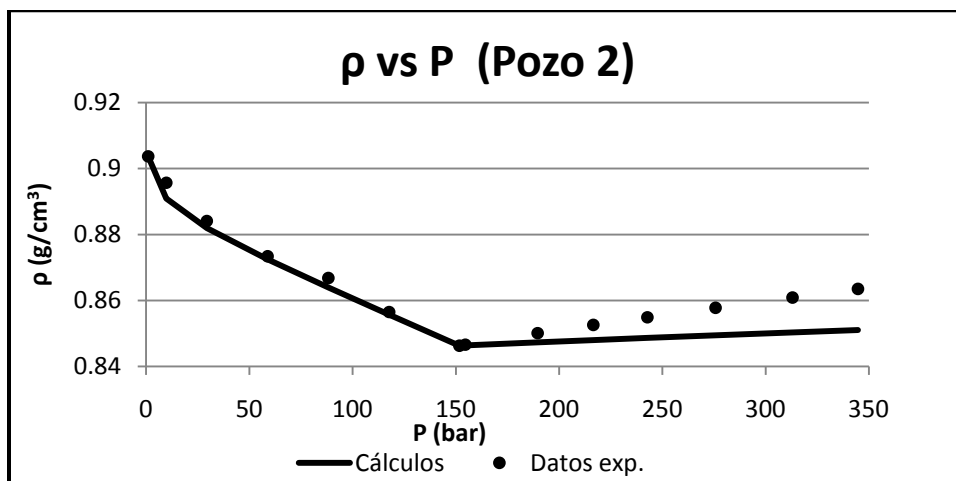


Figura 6.10 Densidad del aceite para el crudo del Pozo 2.

➤ **Pozo 3:**Tabla 6.4 Composición y caracterización de la fracción C₇₊ para el fluido del Pozo 3.

Componente	Concentración (% mol)	Densidad (g/cm³)	Peso molecular (g/mol)
N₂	0.453	0.47	28.01
CO₂	2.13	0.5	44.01
H₂S	1.502	0.5	34.08
C₁	28.331	0.33	16.04
C₂	6.463	0.45	30.07
C₃	5.042	0.5077	44.1
i-C₄	0.763	0.5613	58.12
n-C₄	2.523	0.5844	58.12
i-C₅	1.053	0.6274	72.15
n-C₅	1.405	0.6301	72.15
C₆	2.607	0.69	84
Pseudo 1	7.031	0.8245	121.65
Pseudo 2	13.08	0.9048	227.85
Pseudo 3	13.5	0.9734	429.48
Pseudo 4	9.56	1.0326	751.77
Pseudo 5	4.557	1.0889	1264.85

Temperatura de yacimiento: 385.15 K

Presión de saturación a temperatura de yacimiento: 206.9529 bar

Densidad del aceite en el punto de saturación: 0.849 g/cm³

$\eta = 91$ g/mol

$C_f = 0.3197$

Constante de ajuste para los parámetros de interacción entre pseudocomponentes y componentes conocidos (ecuación 1.38): $\kappa = 0.1622$.

Valores del ajuste de la densidad del aceite a 1 atm y a presión de saturación, a temperatura de yacimiento (ver ecuación 2.10 y 2.12):

$$m_{\text{ligeros}} = 0.8862 \text{ y } \lambda = 2.0762$$

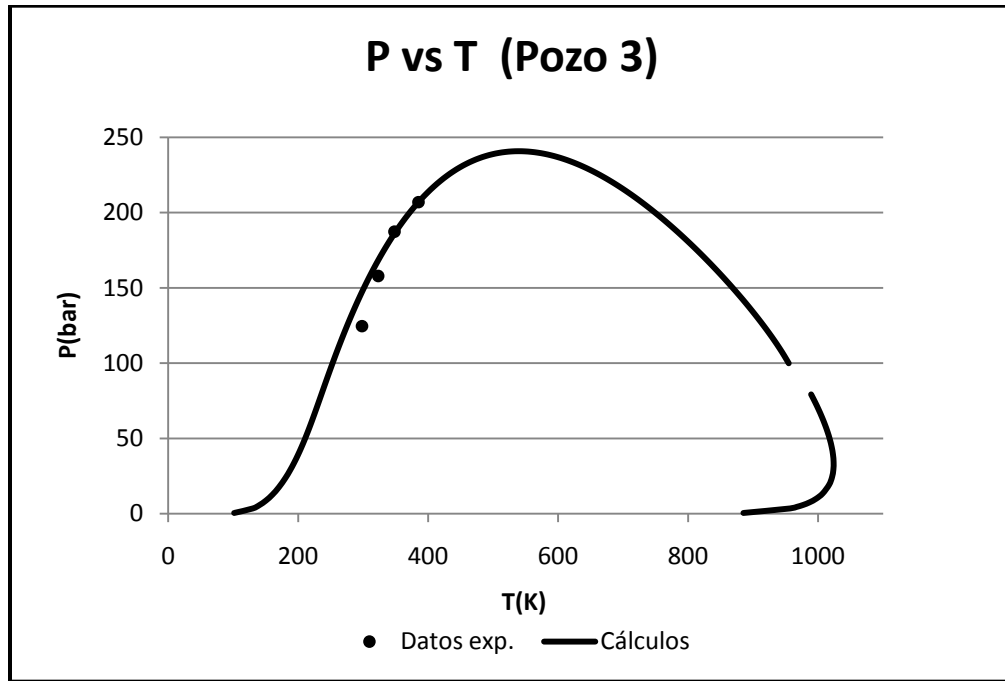


Figura 6.11 Envolvente de fases del crudo del Pozo 3.

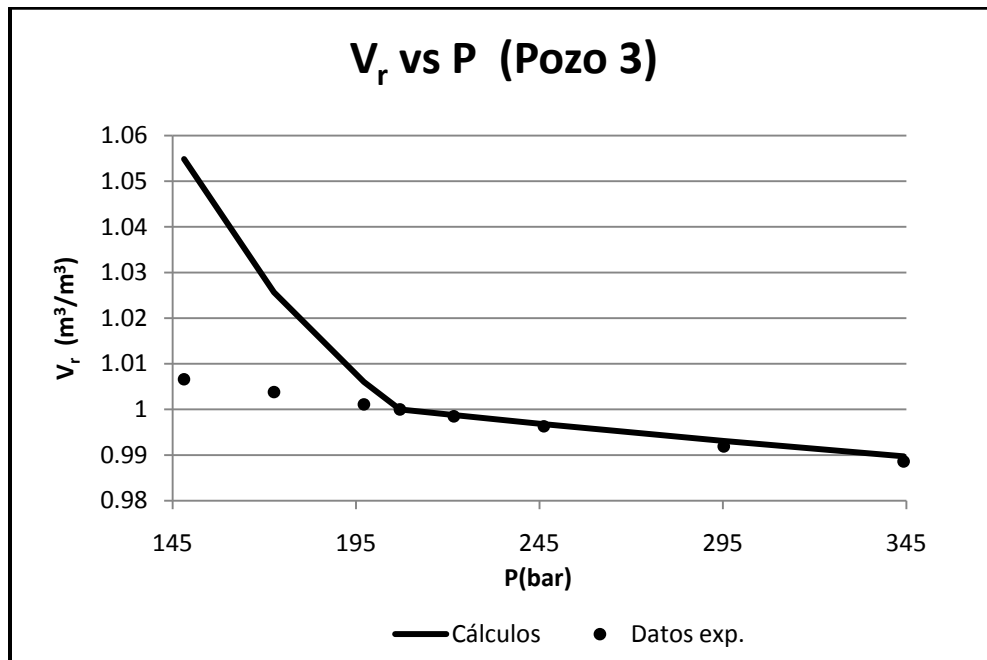


Figura 6.12 Volumen relativo para el crudo del Pozo 3.

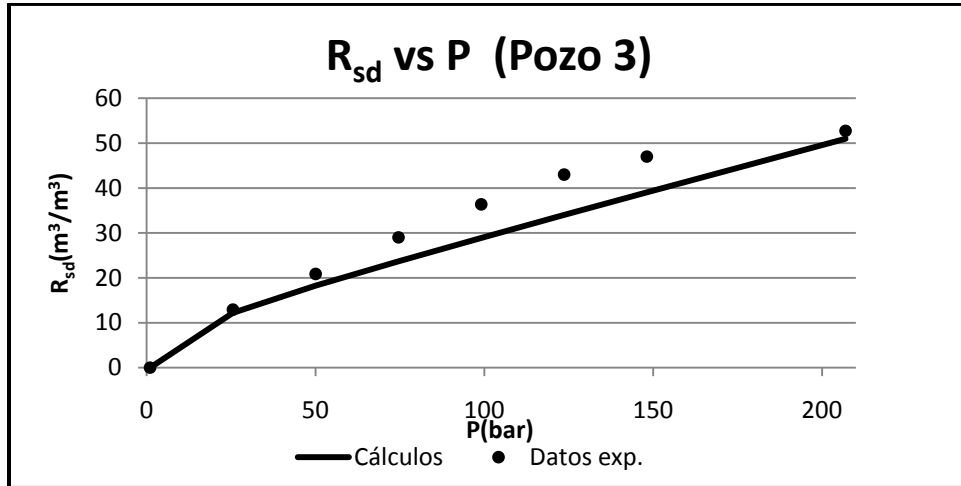


Figura 6.13 Relación gas/aceite para el crudo del Pozo 3.

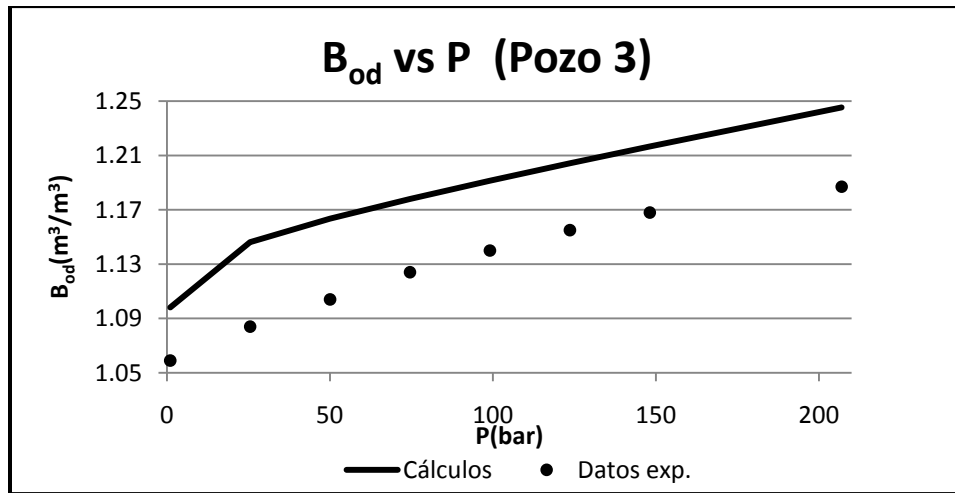


Figura 6.14 Factor de formación de volumen para el crudo del Pozo 3.

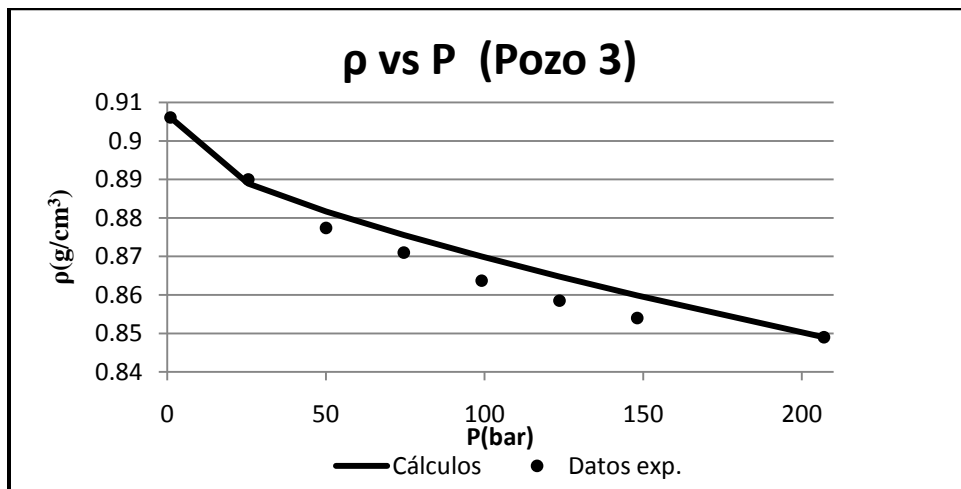


Figura 6.15 Densidad del aceite para el crudo del Pozo 3.

➤ **Pozo 4:**Tabla 6.5 Composición y caracterización de la fracción C₇₊ para el fluido del Pozo 4.

Componente	Concentración (% mol)	Densidad (g/cm³)	Peso molecular (g/mol)
N₂	1.62	0.47	28.01
CO₂	3.39	0.5	44.01
H₂S	4.59	0.5	34.08
C₁	25.93	0.33	16.04
C₂	3.81	0.45	30.07
C₃	2.84	0.5077	44.1
i-C₄	1.08	0.5613	58.12
n-C₄	1.13	0.5844	58.12
i-C₅	0.38	0.6274	72.15
n-C₅	0.49	0.6301	72.15
C₆	0.69	0.69	84
Pseudo 1	7.83	0.8068	126.56
Pseudo 2	14.64	0.8884	251.27
Pseudo 3	15.25	0.9565	488.02
Pseudo 4	10.97	1.0147	866.46
Pseudo 5	5.36	1.0699	1468.92

Temperatura de yacimiento: 369.25 K

Presión de saturación a temperatura de yacimiento: 90.4592 bar

Densidad del aceite en el punto de saturación: 0.851 g/cm³

$\eta = 89$ g/mol

$C_f = 0.3058$

Constante de ajuste para los parámetros de interacción entre pseudocomponentes y componentes conocidos (ecuación 1.38): $\kappa = -0.10004$.

Valores del ajuste de la densidad del aceite a 1 atm y a presión de saturación, a temperatura de yacimiento (ver ecuación 2.10 y 2.12):

$$m_{\text{ligeros}} = 12.1849 \text{ y } \lambda = 1.1982$$

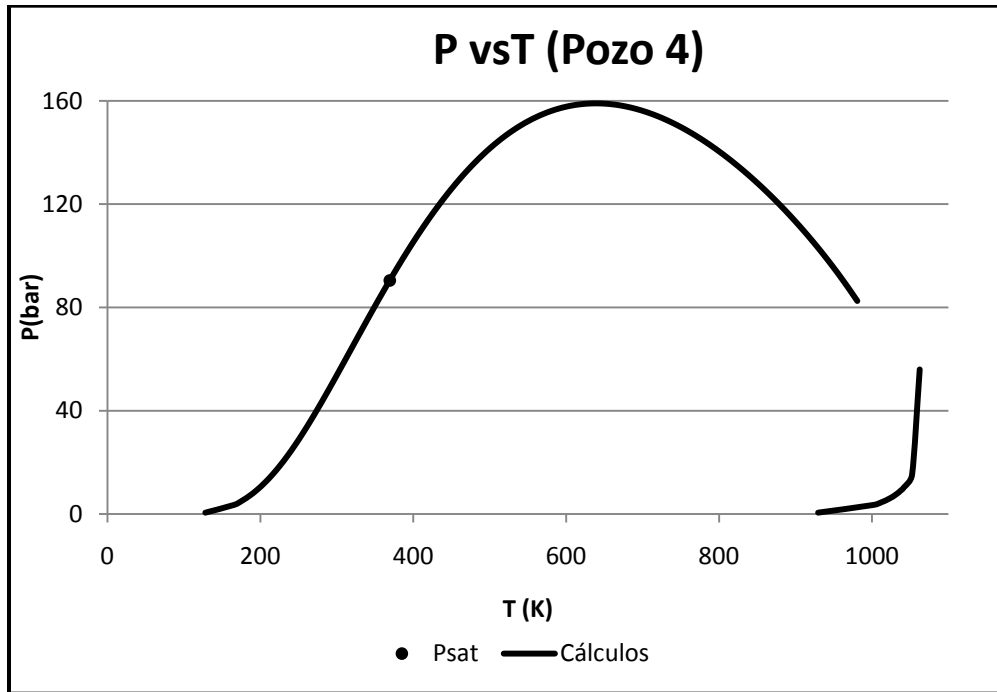


Figura 6.16 Envoltente de fases del crudo del Pozo 4.

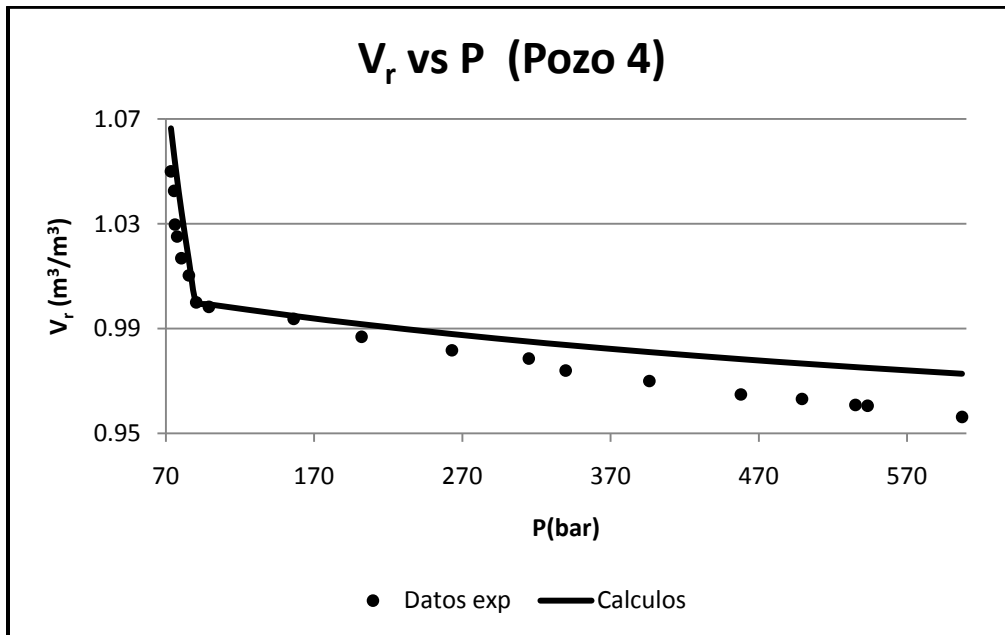


Figura 6.17 Volumen relativo para el crudo del Pozo 4.

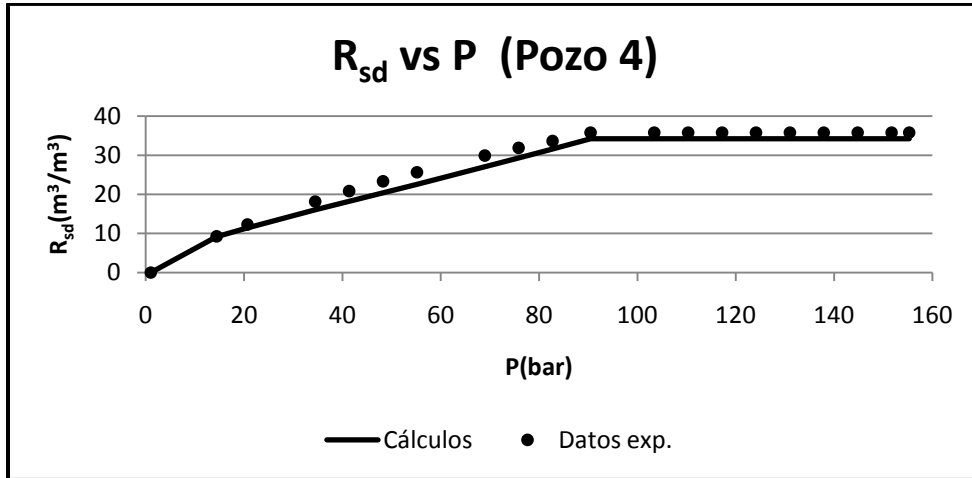


Figura 6.18 Relación gas/aceite para el crudo del Pozo 4.

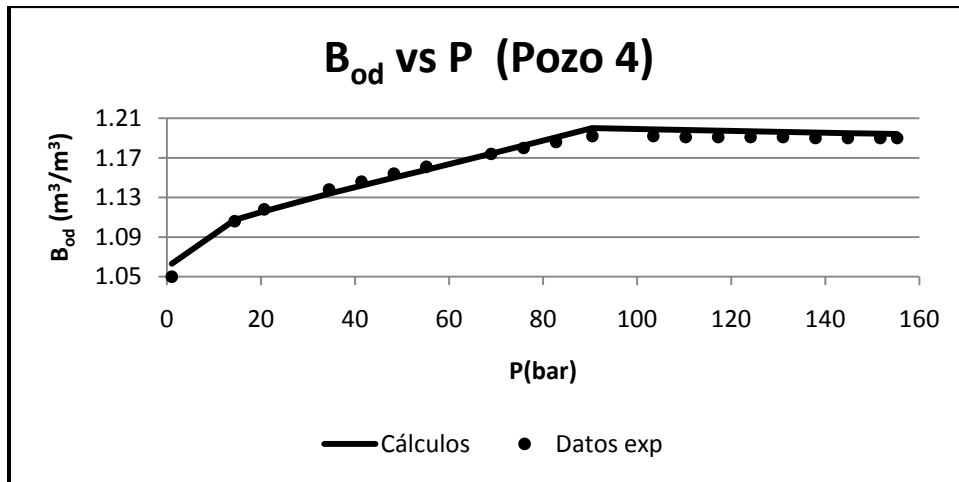


Figura 6.19 Factor de formación de volumen para el crudo del Pozo 4.

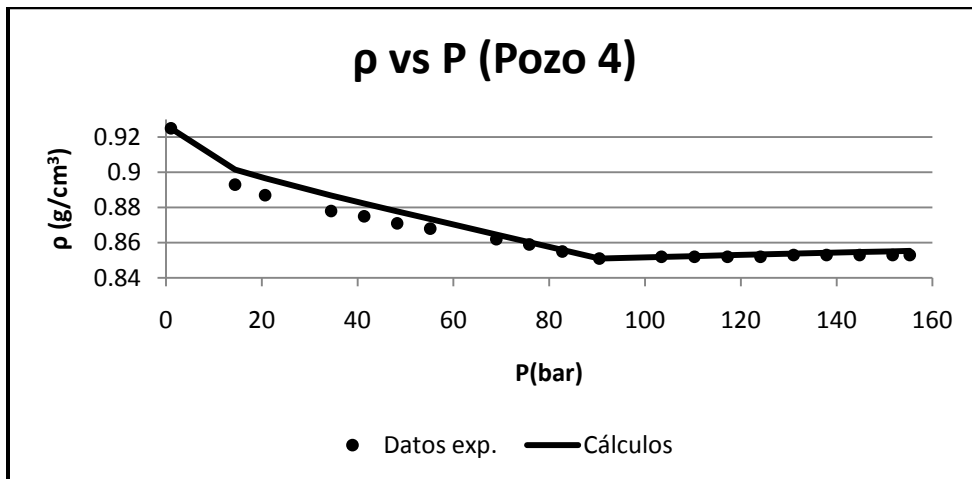


Figura 6.20 Densidad del aceite para el crudo del Pozo 4.

➤ **Pozo 5:**Tabla 6.6 Composición y caracterización de la fracción C₇₊ para el fluido del Pozo 5.

Componente	Concentración (% mol)	Densidad (g/cm³)	Peso molecular (g/mol)
N₂	0.258	0.47	28.01
CO₂	0.472	0.5	44.01
H₂S	0.053	0.5	34.08
C₁	35.949	0.33	16.04
C₂	6.609	0.45	30.07
C₃	4.904	0.5077	44.1
i-C₄	0.661	0.5613	58.12
n-C₄	3.72	0.5844	58.12
i-C₅	1.588	0.6274	72.15
n-C₅	2.512	0.6301	72.15
C₆	4.434	0.69	84
Pseudo 1	6.95	0.7561	102.61
Pseudo 2	12.124	0.8056	145.01
Pseudo 3	11.07	0.8553	225.51
Pseudo 4	6.446	0.9008	354.18
Pseudo 5	2.25	0.9453	559.02

Temperatura de yacimiento: 410.15 K

Presión de saturación a temperatura de yacimiento: 148.113 bar

Densidad del aceite en el punto de saturación: 0.5503 g/cm³

$\eta = 88$ g/mol

$C_f = 0.2947$

Constante de ajuste para los parámetros de interacción entre pseudocomponentes y componentes conocidos (ecuación 1.38): $\kappa = -1.1468$.

Valores del ajuste de la densidad del aceite a 1 atm y a presión de saturación, a temperatura de yacimiento (ver ecuación 2.10 y 2.12):

$$m_{\text{ligeros}} = 13.8118 \text{ y } \lambda = 3.3588.$$

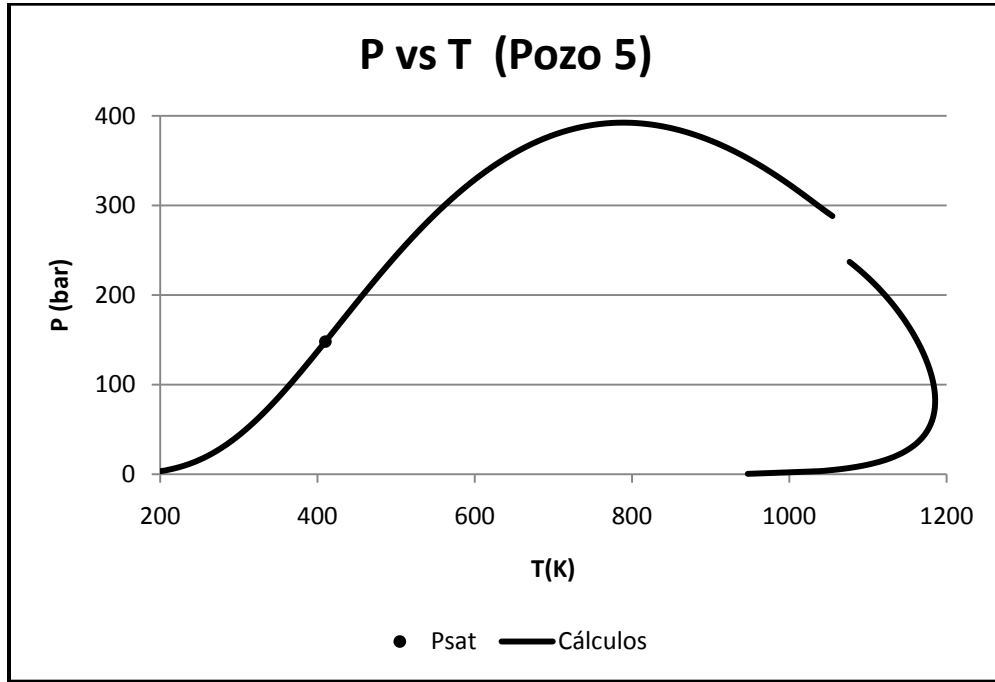


Figura 6.21 Envoltente de fases del crudo del Pozo 5.

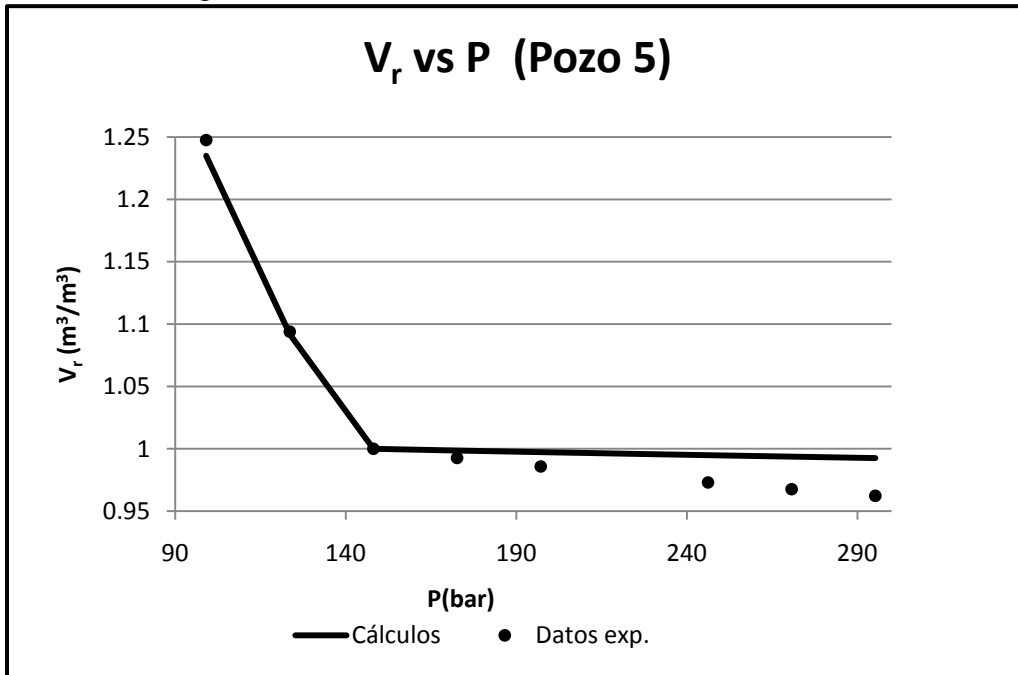


Figura 6.22 Volumen relativo para el crudo del Pozo 5.

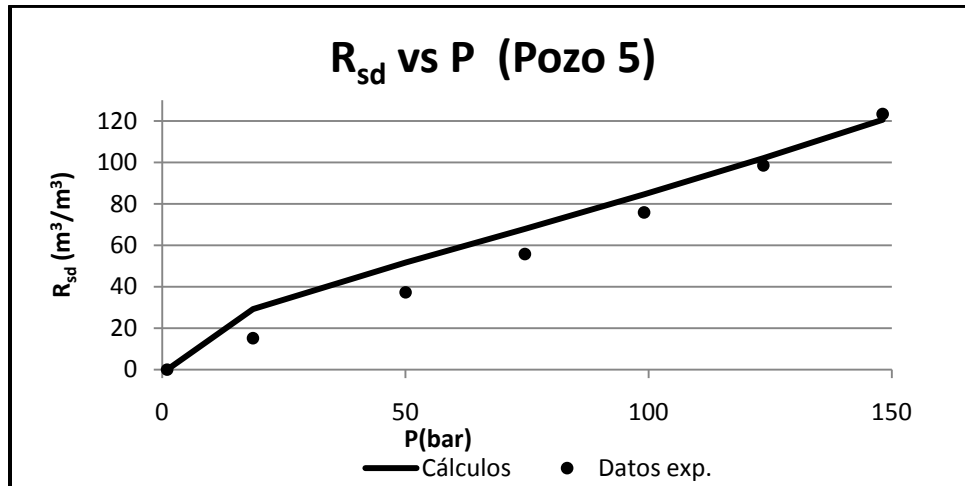


Figura 6.23 Relación gas/aceite para el crudo del Pozo 5.

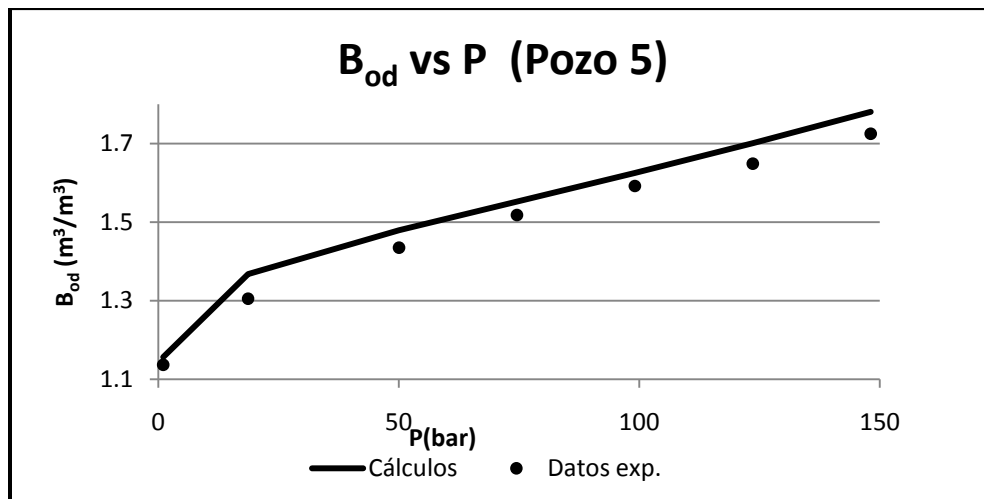


Figura 6.24 Factor de formación de volumen para el crudo del Pozo 5.

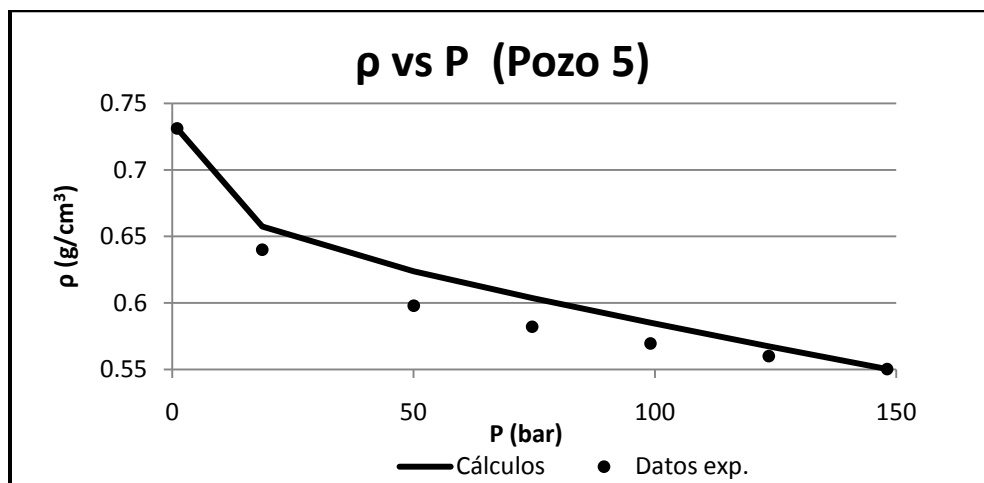


Figura 6.25 Densidad del aceite para el crudo del Pozo 5.

➤ **Pozo 6:**Tabla 6.7 Composición y caracterización de la fracción C₇₊ para el fluido del Pozo 6.

Componente	Concentración (% mol)	Densidad (g/cm³)	Peso molecular (g/mol)
N₂	0.37	0.47	28.01
CO₂	2.68	0.5	44.01
H₂S	1.41	0.5	34.08
C₁	32.44	0.33	16.04
C₂	8.62	0.45	30.07
C₃	6.13	0.5077	44.1
i-C₄	0.85	0.5613	58.12
n-C₄	3.32	0.5844	58.12
i-C₅	1.39	0.6274	72.15
n-C₅	1.95	0.6301	72.15
C₆	2.78	0.69	84
Pseudo 1	5.99	0.7899	110.94
Pseudo 2	10.92	0.8545	179.45
Pseudo 3	10.84	0.9139	309.51
Pseudo 4	7.2	0.9664	517.42
Pseudo 5	3.11	1.0168	848.4

Temperatura de yacimiento: 389.26 K

Presión de saturación a temperatura de yacimiento: 184 bar

Densidad del aceite en el punto de saturación: 0.7595 g/cm³

$\eta = 92$ g/mol

$C_f = 0.3076$

Constante de ajuste para los parámetros de interacción entre pseudocomponentes y componentes conocidos (ecuación 1.38): $\kappa = 0.1007$.

Valores del ajuste de la densidad del aceite a 1 atm y a presión de saturación, a temperatura de yacimiento (ver ecuación 2.10 y 2.12):

$$m_{\text{ligeros}} = -0.6406 \text{ y } \lambda = 1.0977$$

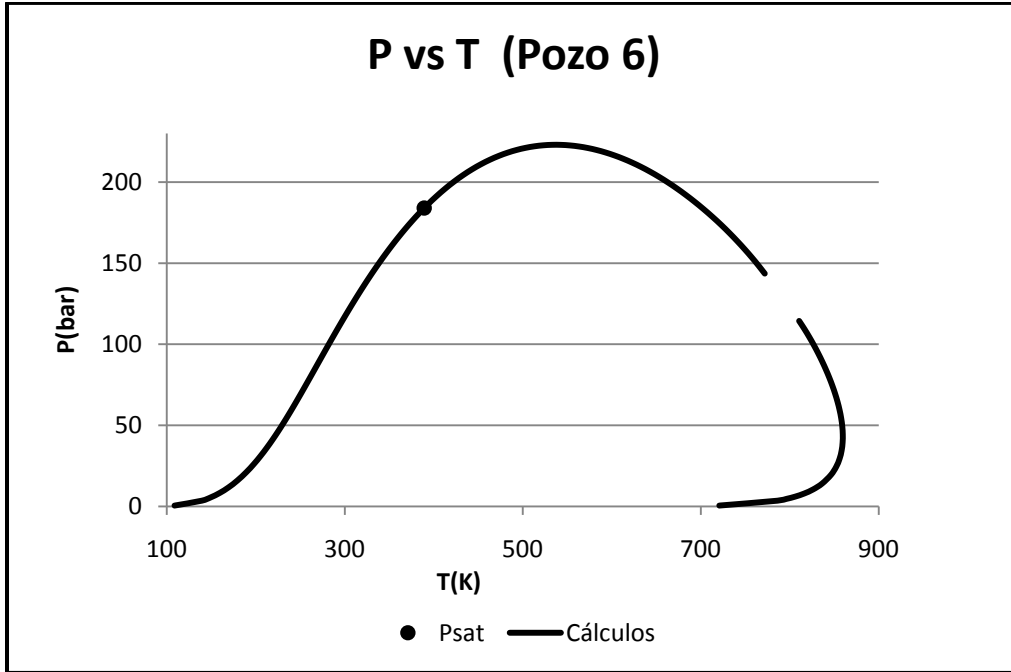


Figura 6.26 Envoltente de fases del crudo del Pozo 6.

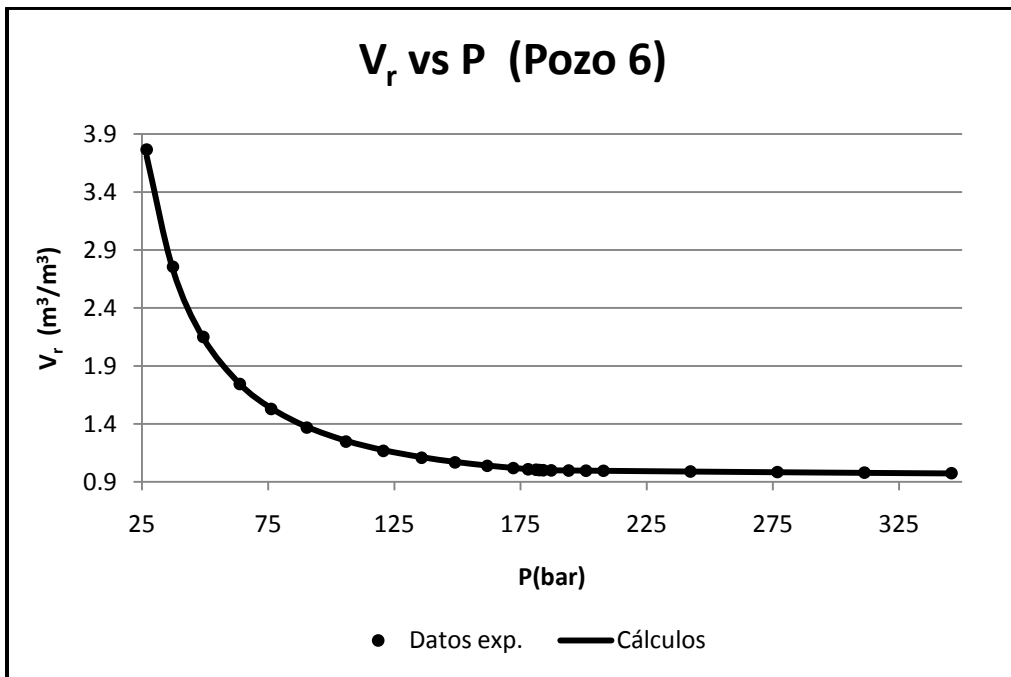


Figura 6.27 Volumen relativo para el crudo del Pozo 6.

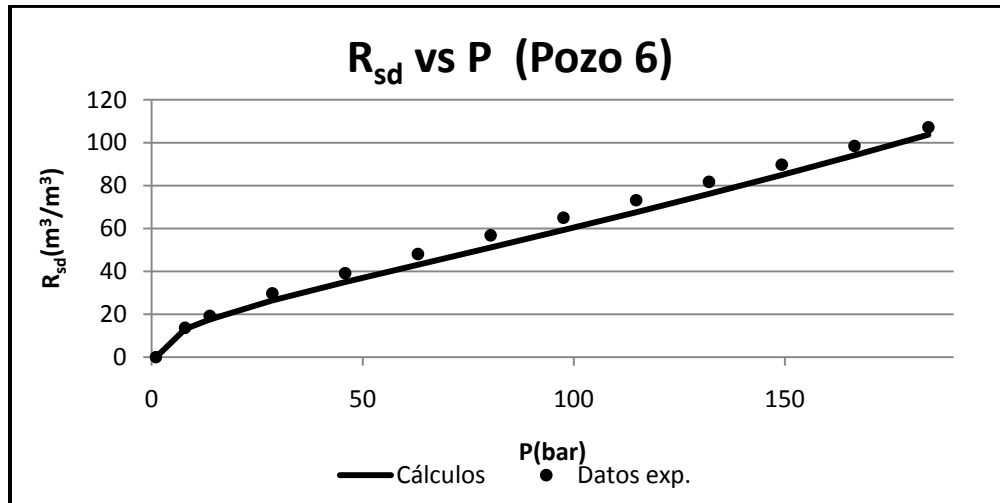


Figura 6.28 Relación gas/aceite para el crudo del Pozo 6.

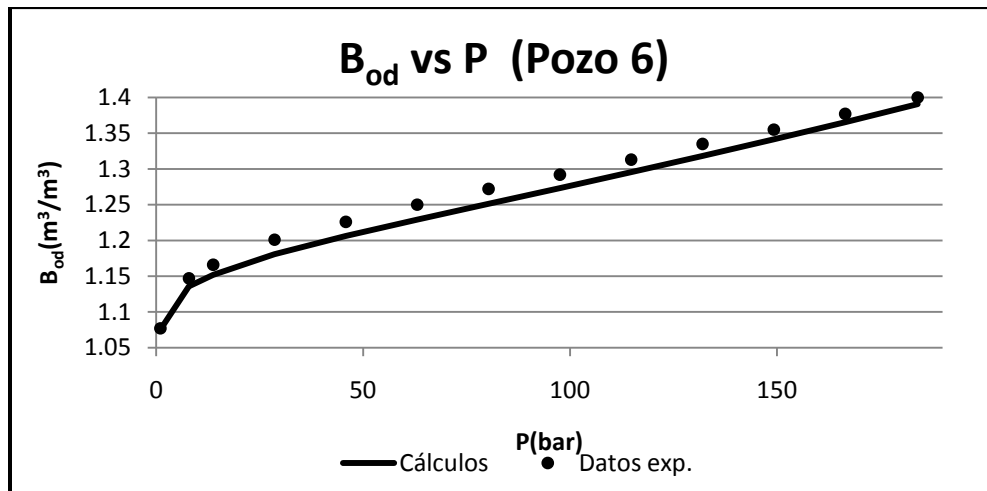


Figura 6.29 Factor de formación de volumen para el crudo del Pozo 6.

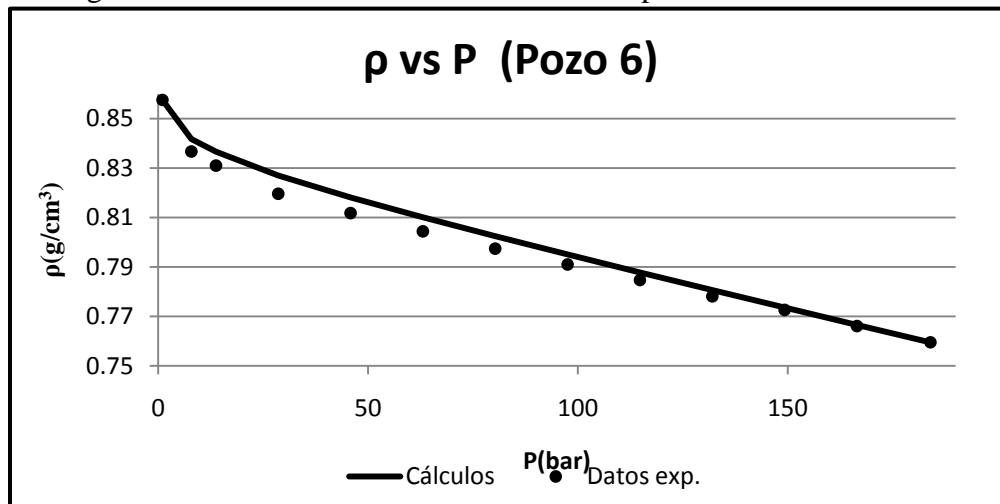


Figura 6.30 Densidad del aceite para el crudo del Pozo 6.

➤ **Pozo 7:**Tabla 6.8 Composición y caracterización de la fracción C₇₊ para el fluido del Pozo 7.

Componente	Concentración (% mol)	Densidad (g/cm³)	Peso molecular (g/mol)
N₂	0.32	0.47	28.01
CO₂	2.4	0.5	44.01
H₂S	2.01	0.5	34.08
C₁	25.35	0.33	16.04
C₂	5.81	0.45	30.07
C₃	4.69	0.5077	44.1
i-C₄	0.62	0.5613	58.12
n-C₄	2.39	0.5844	58.12
i-C₅	0.98	0.6274	72.15
n-C₅	1.55	0.6301	72.15
C₆	2.4	0.69	84
Pseudo 1	7.74	0.8172	117.41
Pseudo 2	14.31	0.8924	208.19
Pseudo 3	14.6	0.9583	380.55
Pseudo 4	10.145	1.0157	656.06
Pseudo 5	4.69	1.0704	1094.65

Temperatura de yacimiento: 389.15 K

Presión de saturación a temperatura de yacimiento: 128.5 bar

Densidad del aceite en el punto de saturación: 0.855 g/cm³

$\eta = 91$ g/mol

$C_f = 0.3186$

Constante de ajuste para los parámetros de interacción entre pseudocomponentes y componentes conocidos (ecuación 1.38): $\kappa = 0.0383$.

Valores del ajuste de la densidad del aceite a 1 atm y a presión de saturación, a temperatura de yacimiento (ver ecuación 2.10 y 2.12):

$$m_{\text{ligeros}} = 0.3014 \text{ y } \lambda = 0.9749$$

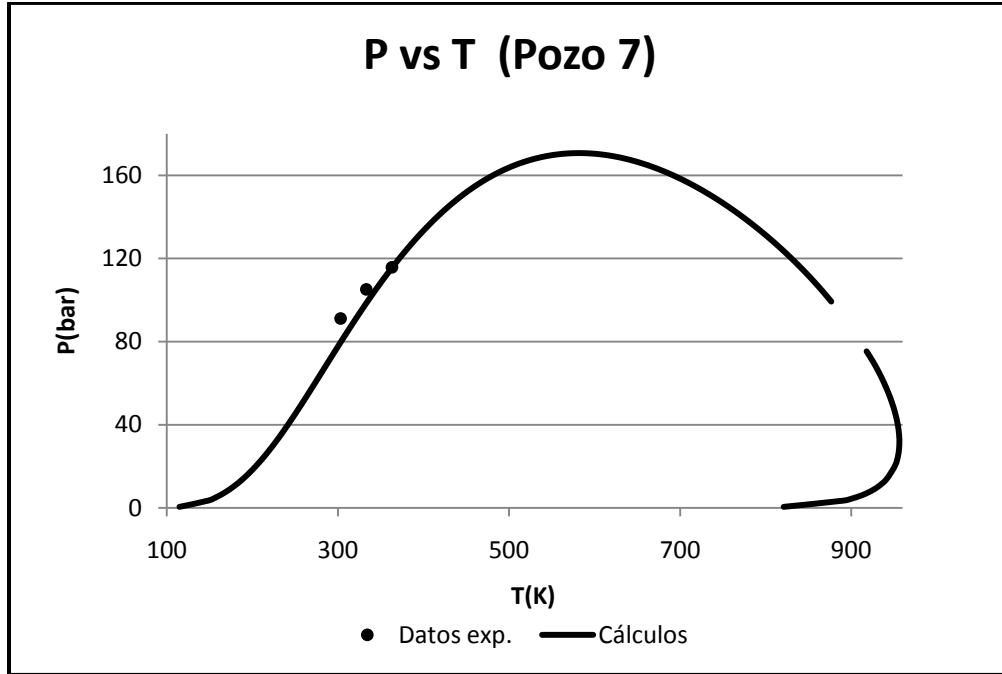


Figura 6.31 Envoltura de fases del crudo del Pozo 7.

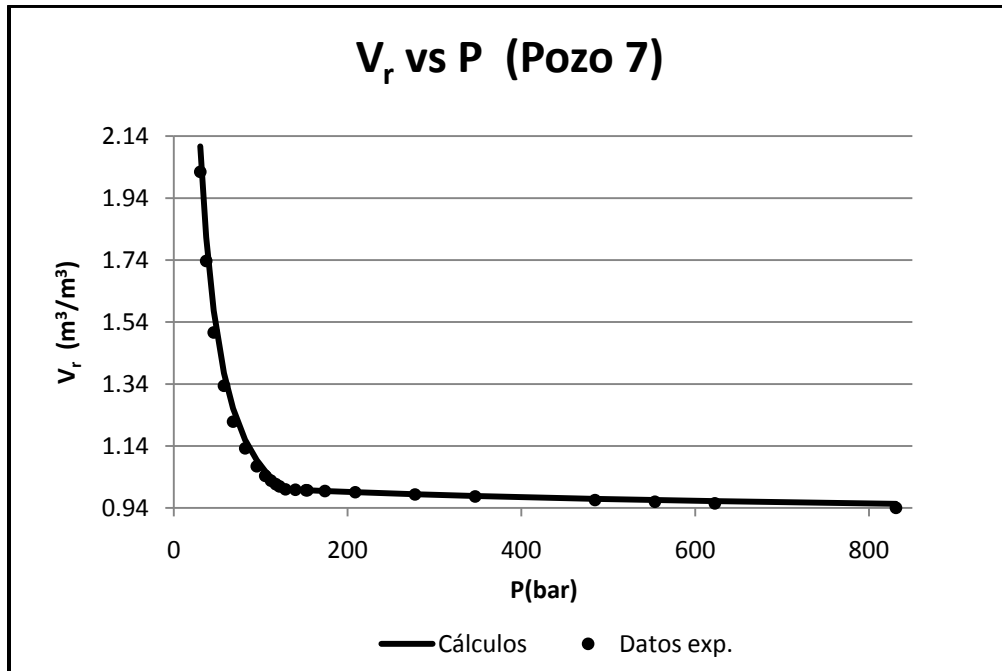


Figura 6.32 Volumen relativo para el crudo del Pozo 7.

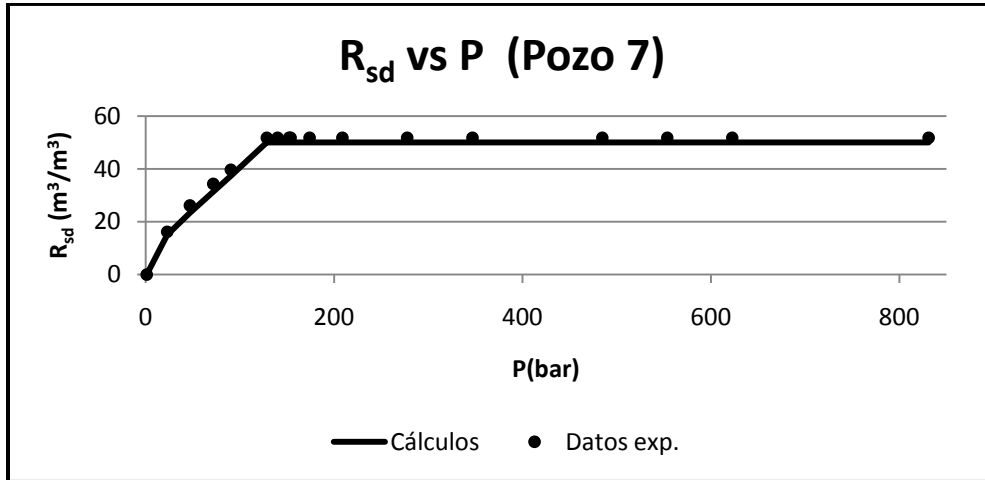


Figura 6.33 Relación gas/aceite para el crudo del Pozo 7.

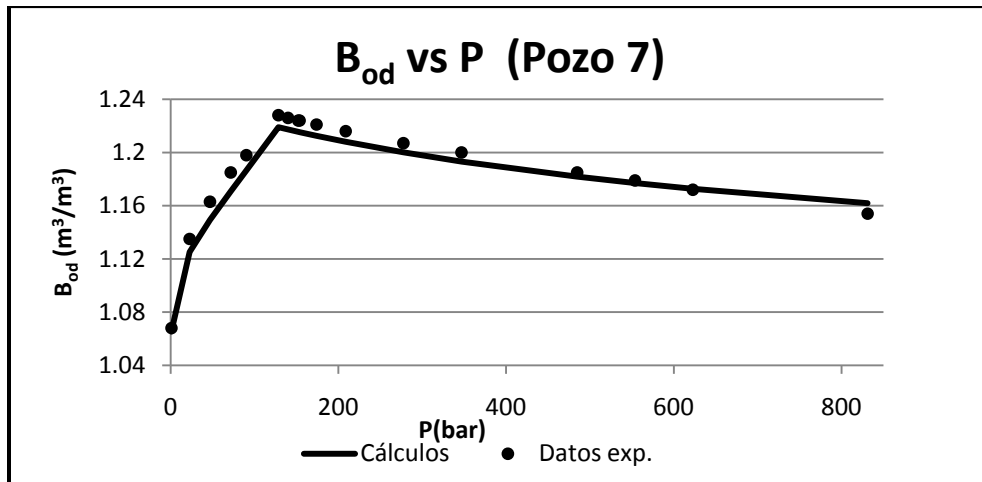


Figura 6.34 Factor de formación de volumen para el crudo del Pozo 7.

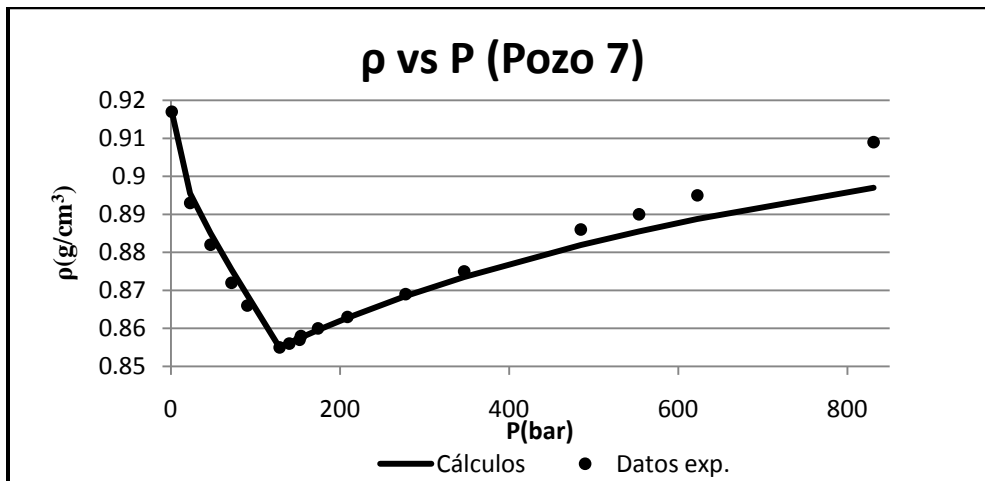


Figura 6.35 Densidad del aceite para el crudo del Pozo 7.

➤ **Pozo 8:**Tabla 6.9 Composición y caracterización de la fracción C₇₊ para el fluido del Pozo 8.

Componente	Concentración (% mol)	Densidad (g/cm³)	Peso molecular (g/mol)
N₂	1.137	0.47	28.01
CO₂	0.622	0.5	44.01
H₂S	0	0.5	34.08
C₁	12.632	0.33	16.04
C₂	4.952	0.45	30.07
C₃	5.583	0.5077	44.1
i-C₄	1.62	0.5613	58.12
n-C₄	5.655	0.5844	58.12
i-C₅	1.567	0.6274	72.15
n-C₅	1.671	0.6301	72.15
C₆	3.741	0.69	84
Pseudo 1	9.459	0.7834	112.34
Pseudo 2	17.306	0.8486	185.53
Pseudo 3	17.298	0.908	324.5
Pseudo 4	11.641	0.9603	546.62
Pseudo 5	5.116	1.0104	900.22

Temperatura de yacimiento: 396.15 K

Presión de saturación a temperatura de yacimiento: 66.72 bar

Densidad del aceite en el punto de saturación: 0.7867 g/cm³

$\eta = 91$ g/mol

$C_f = 0.3024$

Constante de ajuste para los parámetros de interacción entre pseudocomponentes y componentes conocidos (ecuación 1.38): $\kappa = 0.4823$.

Valores del ajuste de la densidad del aceite a 1 atm y a presión de saturación, a temperatura de yacimiento (ver ecuación 2.10 y 2.12):

$$m_{\text{ligeros}} = 4.1345 \text{ y } \lambda = 1.5551$$

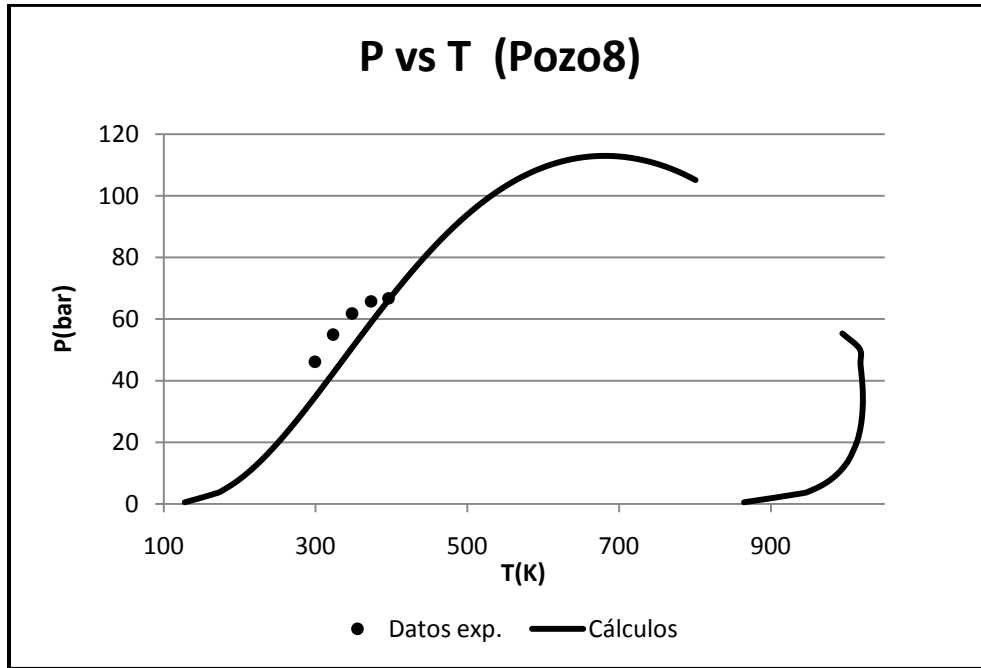


Figura 6.36 Envoltente de fases del crudo del Pozo 8.

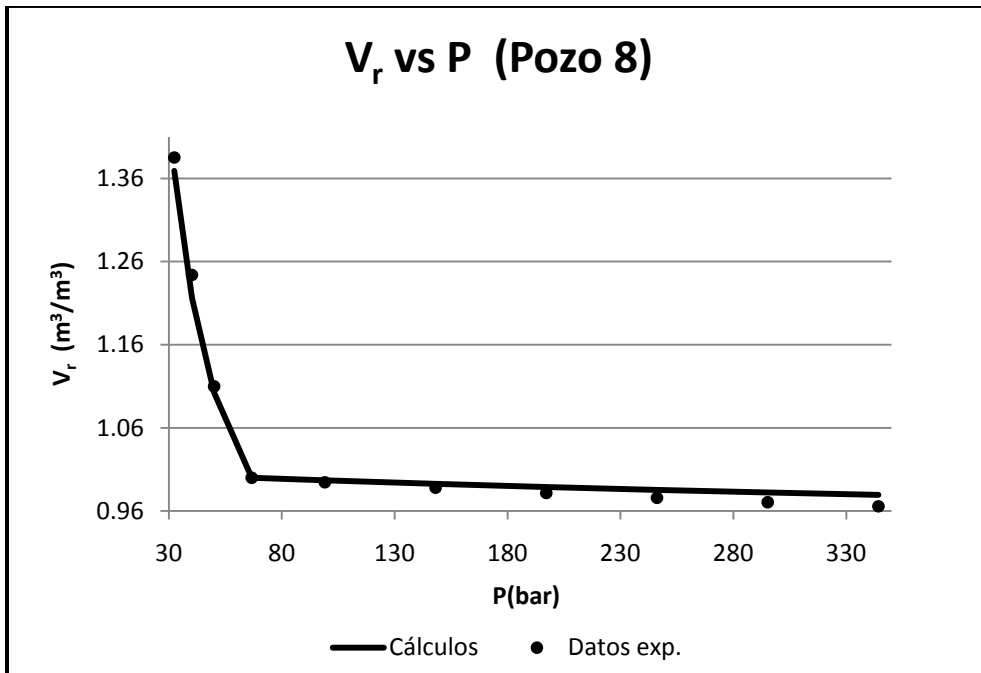


Figura 6.37 Volumen relativo para el crudo del Pozo 8.

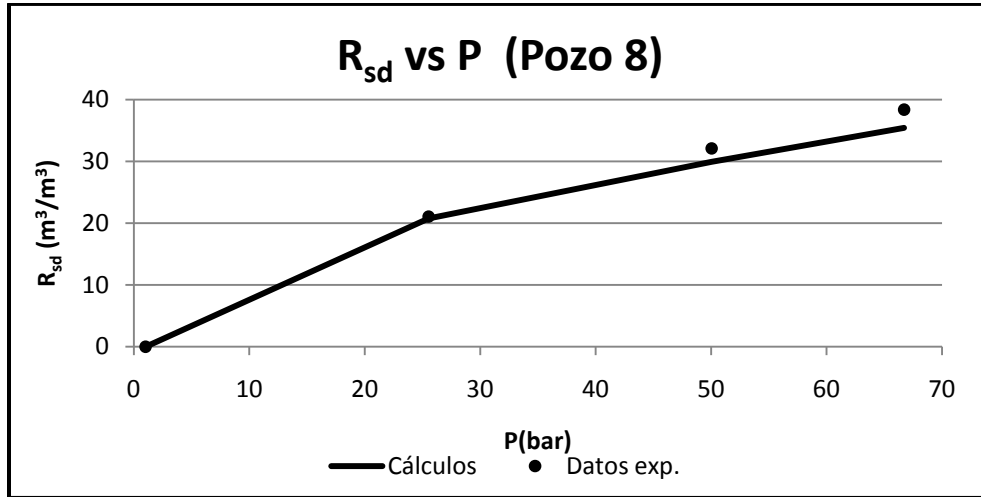


Figura 6.38 Relación gas/aceite para el crudo del Pozo 8.

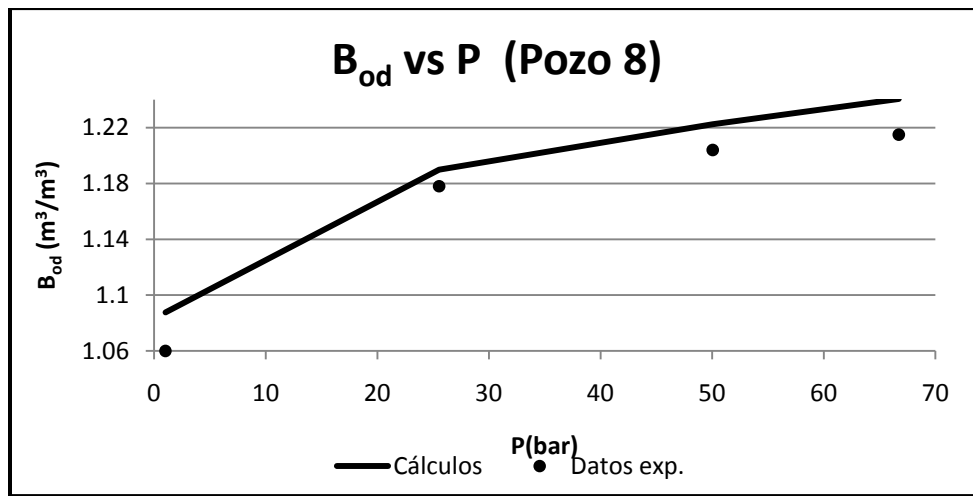


Figura 6.39 Factor de formación de volumen para el crudo del Pozo 8.

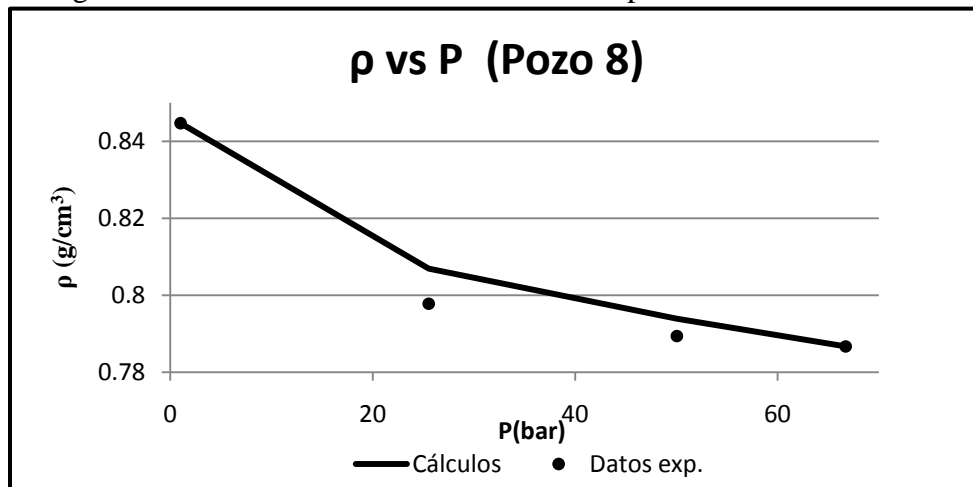


Figura 6.40 Densidad del aceite para el crudo del Pozo 8.

➤ **Pozo 9:**Tabla 6.10 Composición y caracterización de la fracción C₇₊ para el fluido del Pozo 9.

Componente	Concentración (% mol)	Densidad (g/cm³)	Peso molecular (g/mol)
N₂	0.55	0.47	28.01
CO₂	4.46	0.5	44.01
H₂S	5.97	0.5	34.08
C₁	30.33	0.33	16.04
C₂	4.06	0.45	30.07
C₃	2.96	0.5077	44.1
i-C₄	0.43	0.5613	58.12
n-C₄	1.17	0.5844	58.12
i-C₅	0.5	0.6274	72.15
n-C₅	0.66	0.6301	72.15
C₆	0.89	0.69	84
Pseudo 1	6.93	0.8271	127.63
Pseudo 2	12.98	0.9127	256.41
Pseudo 3	13.55	0.9838	500.91
Pseudo 4	9.77	1.0445	891.72
Pseudo 5	4.79	1.102	1513.88

Temperatura de yacimiento: 376.05 K

Presión de saturación a temperatura de yacimiento: 149.34 bar

Densidad del aceite en el punto de saturación: 0.881 g/cm³

$\eta = 89$ g/mol

$C_f = 0.317$

Constante de ajuste para los parámetros de interacción entre pseudocomponentes y componentes conocidos (ecuación 1.38): $\kappa = 0.0468$.

Valores del ajuste de la densidad del aceite a 1 atm y a presión de saturación, a temperatura de yacimiento (ver ecuación 2.10 y 2.12):

$$m_{\text{ligeros}} = 1.9659 \text{ y } \lambda = 1.5081$$

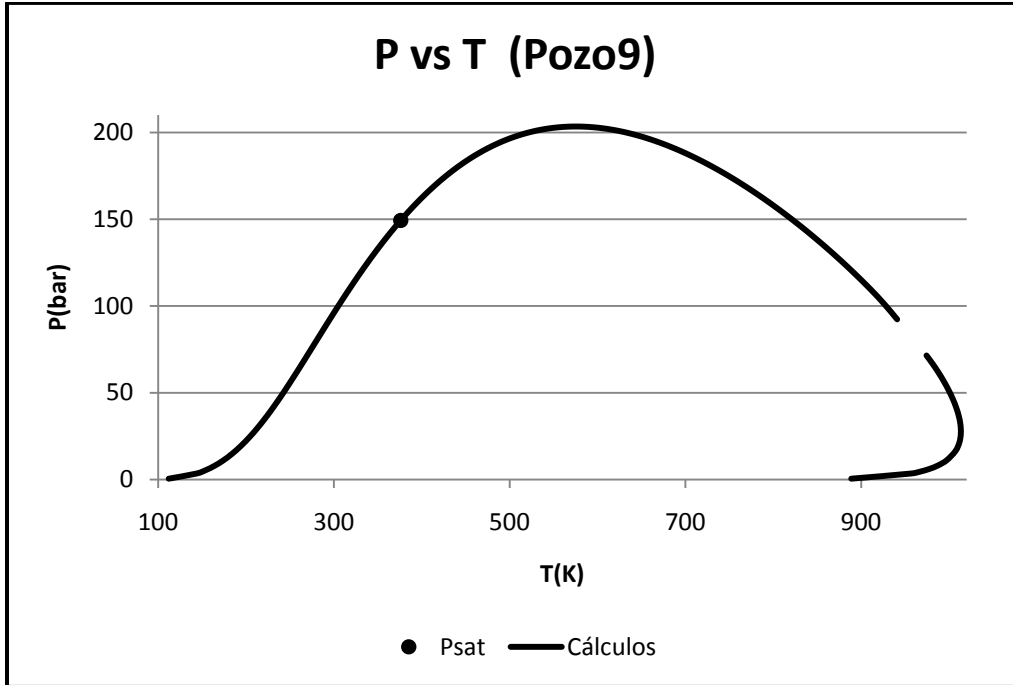


Figura 6.41 Envoltente de fases del crudo del Pozo 9.

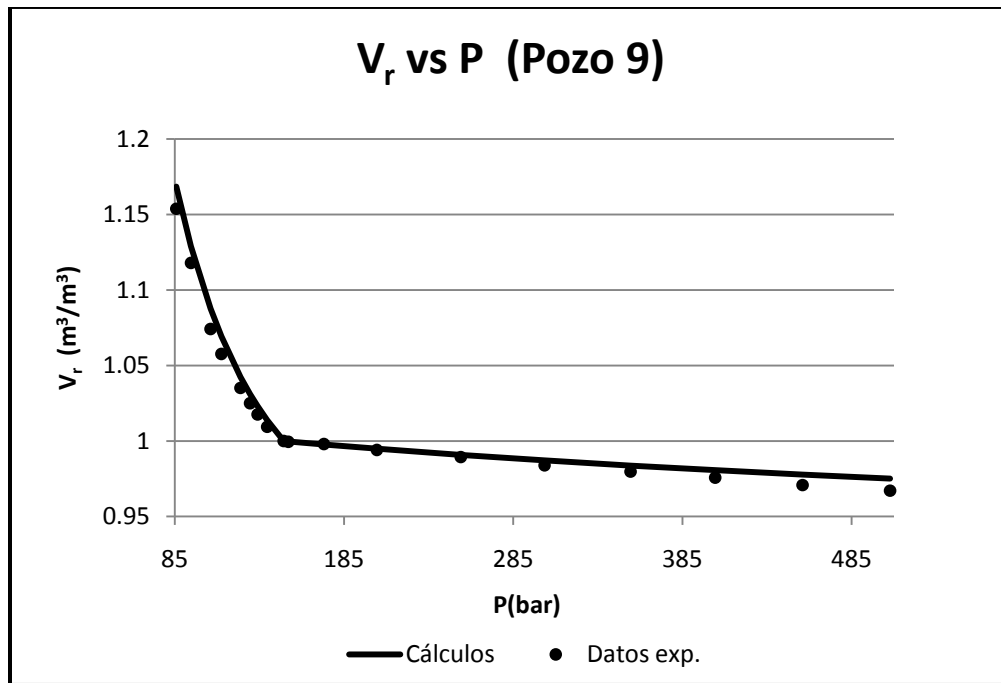


Figura 6.42 Volumen relativo para el crudo del Pozo 9.

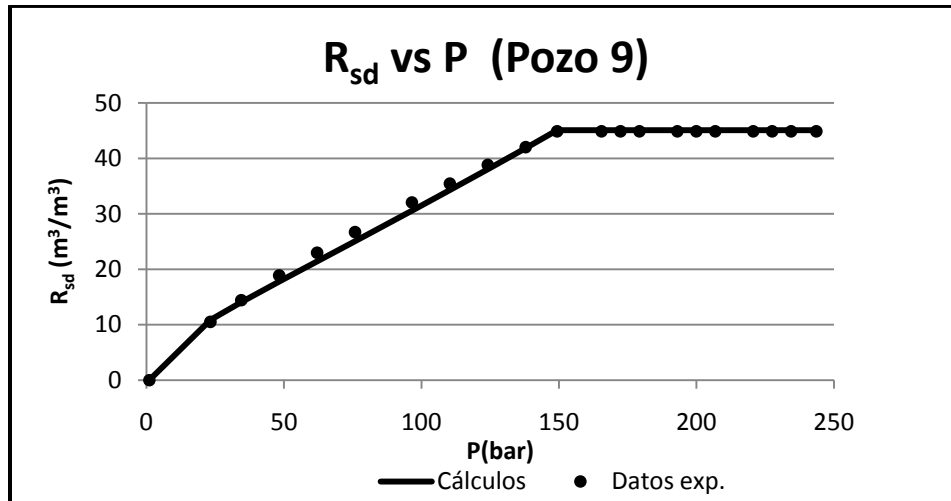


Figura 6.43 Relación gas/aceite para el crudo del Pozo 9.

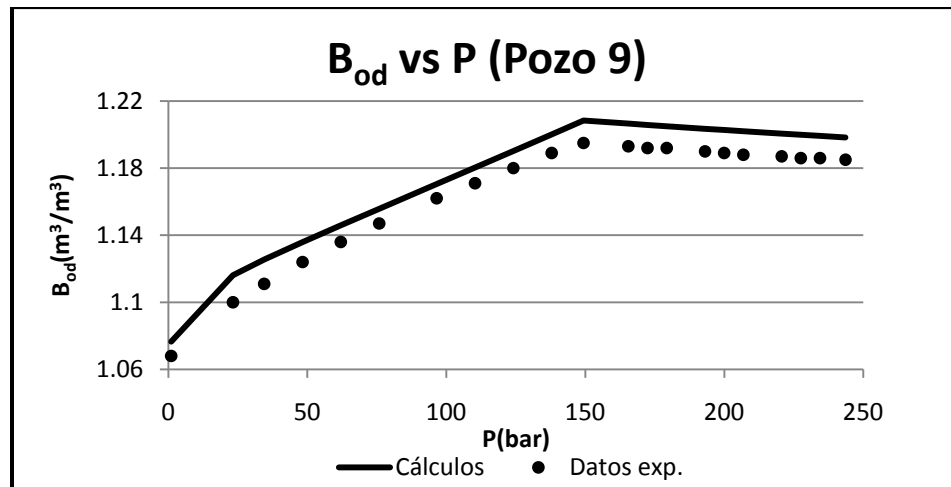


Figura 6.44 Factor de formación de volumen para el crudo del Pozo 9.

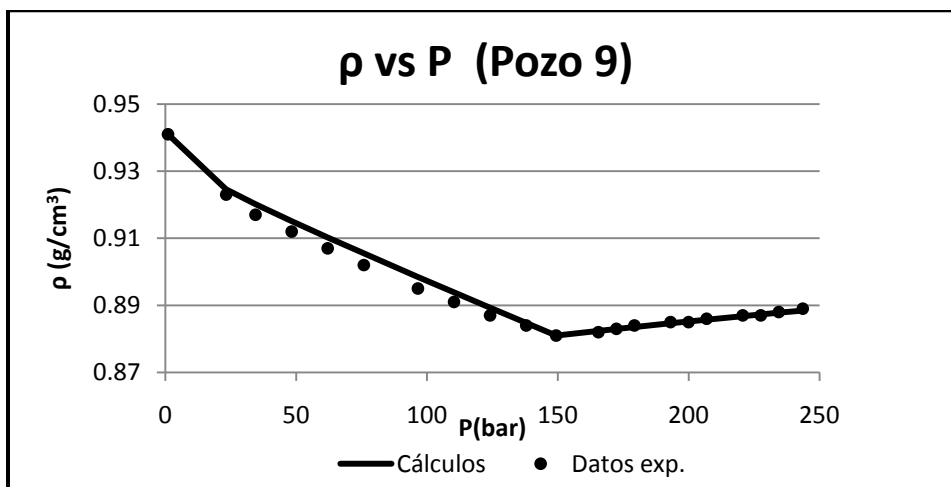


Figura 6.45 Densidad del aceite para el crudo del Pozo 9.

➤ **Pozo 10:**Tabla 6.11 Composición y caracterización de la fracción C₇₊ para el fluido del Pozo 10.

Componente	Concentración (% mol)	Densidad (g/cm³)	Peso molecular (g/mol)
N₂	0.254	0.47	28.01
CO₂	8.364	0.5	44.01
H₂S	2.764	0.5	34.08
C₁	25.696	0.33	16.04
C₂	6.665	0.45	30.07
C₃	5.738	0.5077	44.1
i-C₄	0.95	0.5613	58.12
n-C₄	4.364	0.5844	58.12
i-C₅	1.941	0.6274	72.15
n-C₅	2.709	0.6301	72.15
C₆	4.1	0.69	84
Pseudo 1	5.922	0.7775	108.06
Pseudo 2	10.683	0.837	167.21
Pseudo 3	10.396	0.8932	279.51
Pseudo 4	6.703	0.9434	459.01
Pseudo 5	2.751	0.9919	744.77

Temperatura de yacimiento: 403.15 K

Presión de saturación a temperatura de yacimiento: 202.05 bar

Densidad del aceite en el punto de saturación: 0.6841 g/cm³

$\eta = 89.5$ g/mol

$C_f = 0.3026$

Constante de ajuste para los parámetros de interacción entre pseudocomponentes y componentes conocidos (ecuación 1.38): $\kappa = 0.0377$.

Valores del ajuste de la densidad del aceite a 1 atm y a presión de saturación, a temperatura de yacimiento (ver ecuación 2.10 y 2.12):

$$m_{\text{ligeros}} = 5.6831 \text{ y } \lambda = 1.0333$$

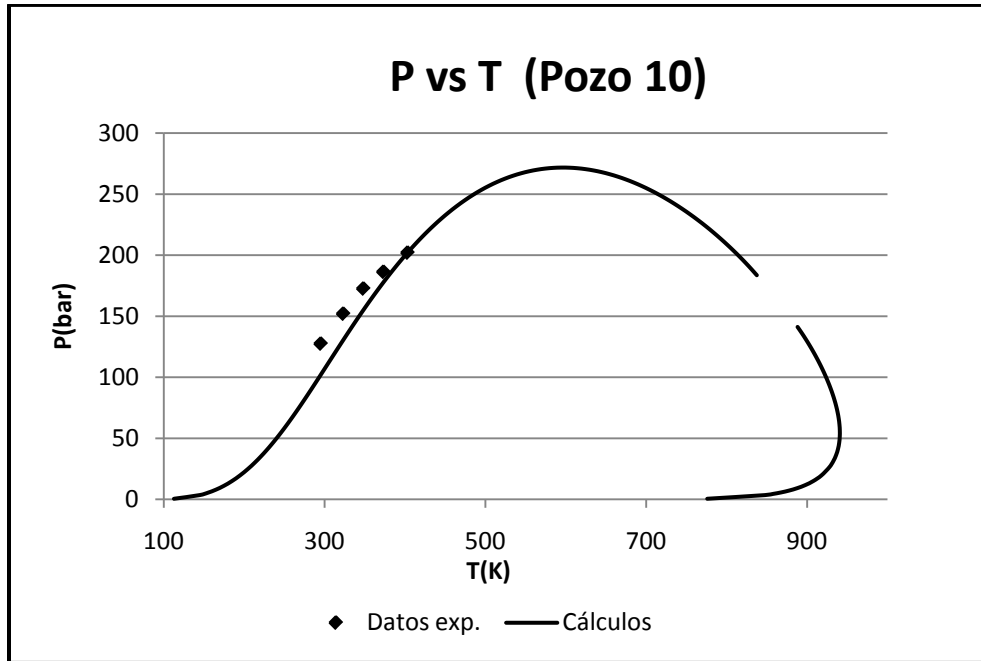


Figura 6.46 Envoltente de fases del crudo del Pozo 10.

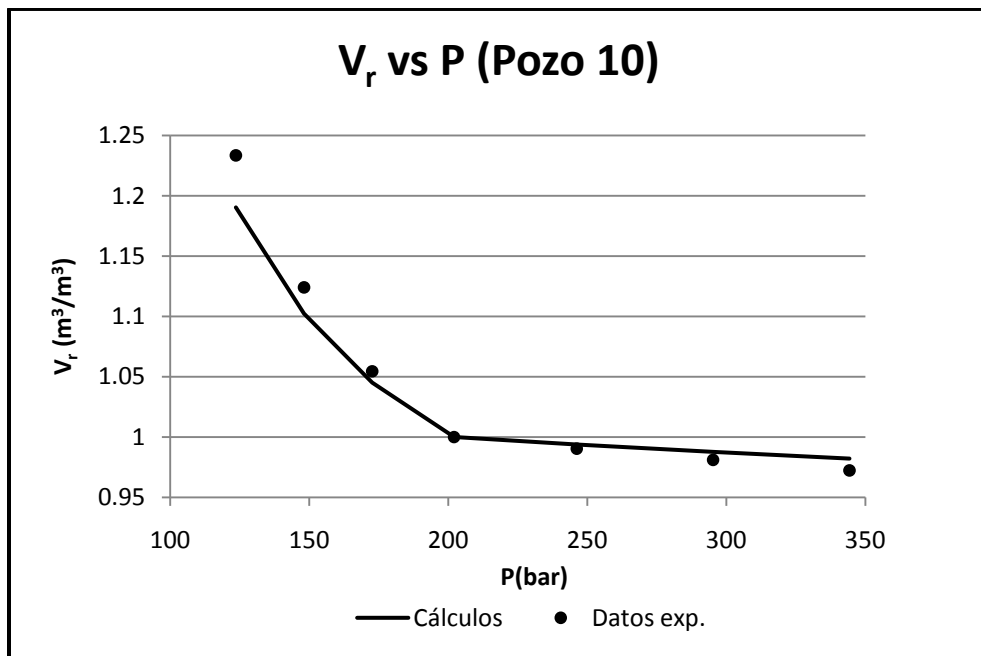


Figura 6.47 Volumen relativo para el crudo del Pozo 10.

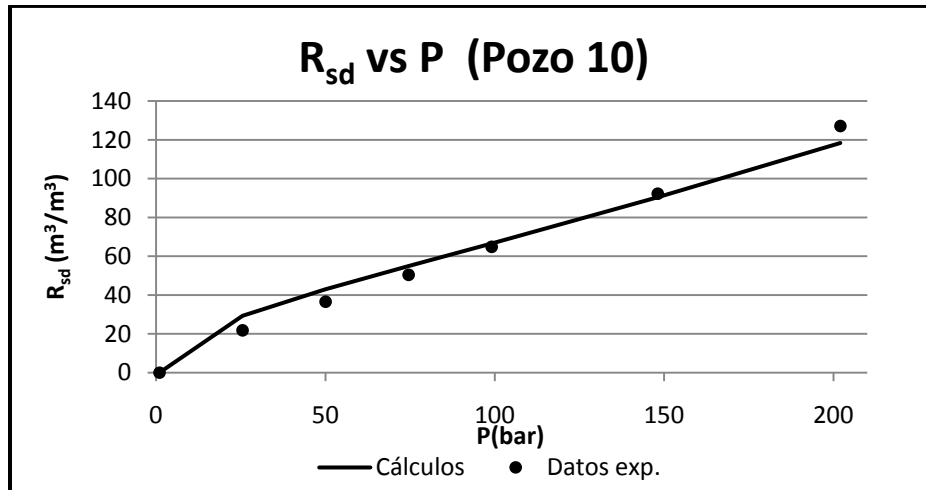


Figura 6.48 Relación gas/aceite para el crudo del Pozo 10.

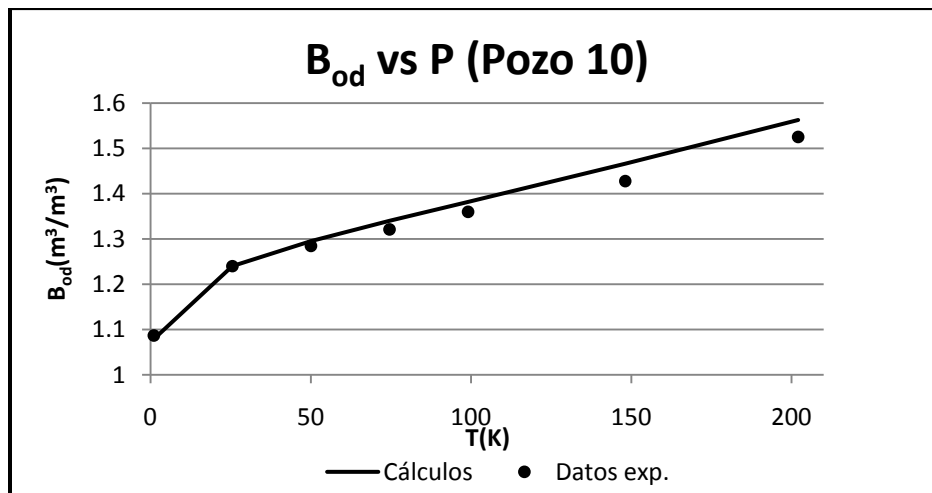


Figura 6.49 Factor de formación de volumen para el crudo del Pozo 10.

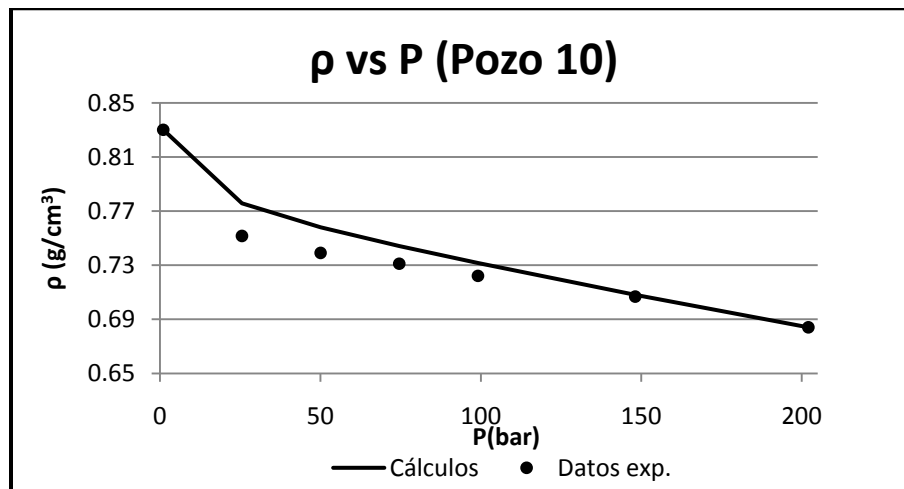


Figura 6.50 Densidad del aceite para el crudo del Pozo 10.

6.2 Discusión de los resultados de las simulaciones.

En todas las gráficas que se presentan en éste capítulo se confirma que el uso de las correlaciones de a y b (ecuaciones 2.6 y 2.9) da resultados satisfactorios para representar las simulaciones de los experimentos ECC y ELD de los crudos probados. Estas correlaciones eliminan la ambigüedad que se origina al emplear un juego determinado de correlaciones de caracterización.

Para los crudos que cuentan con datos experimentales de varios puntos de saturación, el ajuste del punto de burbuja a las condiciones de yacimientos no necesariamente fuerza a la ecuación de estado a predecir todos los puntos experimentales, esto se debe a que el ajuste sólo se concentra en un solo punto de saturación. Las mejores predicciones de múltiples puntos de saturación se dan en los crudos de los pozos 3, 7 y 10 (ver figuras 6.11, 6.31 y 6.46).

La caracterización de los sistemas se basa en el ajuste de un número limitado de datos experimentales, a saber: 1) La presión de saturación, 2) densidad del aceite a la presión de saturación, y 3) densidad del aceite residual a presión atmosférica, todo a la temperatura del yacimiento. De modo que los demás resultados son todos predictivos, como son la relación gas/aceite y el factor de formación de volumen.

La predicción de los volúmenes relativos del experimento ECC fue muy buena para todos los crudos, con excepción del crudo del Pozo 3 (ver figura 6.12). Es muy probable que la información experimental de este crudo no sea muy confiable, ya que no existe alguna razón que explique la gran diferencia que hay entre la curva experimental y lo que predice la ecuación de estado.

La predicción de la relación gas/aceite (R_{sd}) es muy aceptable para la mayoría de los crudos estudiados. Este buen resultado se debe a la presencia de la correlación de a (ecuación 2.6), ya que esta se originó de la minimización del error de predicción de la relación gas/aceite de varios crudos. El hecho de que haya buenas predicciones de la relación gas/aceite conlleva a una buena predicción del factor de formación de volumen (B_{od}). El único crudo en el que no se mostraron buenas predicciones de R_{sd} y B_{od} fue el del Pozo 3;

pero, como ya se había dicho anteriormente, los datos experimentales que describen a este fluido no son confiables.

El ajuste de la densidad del aceite a 1 atm y a la presión de saturación, empleando la pendiente del trasaldo de volumen (ecuación 2.10) como variable de regresión, no garantiza que se tendrán buenas predicciones de la densidad del aceite en el intervalo comprendido entre 1 atm y la presión de saturación; esto se debe principalmente a que el ajuste se centra en dos puntos, y no en toda la curva experimental. A pesar de lo anterior, si hay buenas predicciones para algunos crudos, como los de los pozos 2, 6, 7 y 9 (figuras 6.10, 6.30, 6.35 y 6.45).



CONCLUSIONES.

1. El uso de las correlaciones para a y b , desarrolladas en este trabajo, elimina la necesidad de estimar puntos críticos para los pseudocomponentes. Con esto se evita la ambigüedad que se genera al caracterizar la fracción pesada con un determinado juego de correlaciones de caracterización.
2. Los resultados de las simulaciones realizadas indican que las correlaciones para a y b , tienen un buen desempeño. Con estas correlaciones se tiene una reproducción de los experimentos PVT aceptable. Las predicciones de la ecuación de estado no están alejadas del comportamiento termodinámico experimental de los crudos; la única excepción la tiene el crudo del pozo 3, cuya información experimental no es confiable.
3. El error tanto en la relación gas/aceite como en el factor de formación de volumen es mínimo debido a la correlación de a (ecuación 2.6); esta expresión se originó de la minimización del error de la relación gas/aceite para varios crudos mexicanos.
4. Se comprobó la flexibilidad de la correlación de Chueh-Prausnitz al emplear los valores que ofrece como parámetros de regresión, en el ajuste de la presión de saturación. La sustitución de los volúmenes críticos por los covolúmenes en la correlación de Chueh-Prausnitz se realizó para evadir la aplicación de propiedades críticas y, por consiguiente, el uso correlaciones de caracterización para la fracción pesada.
5. El ajuste de la densidad del aceite agotado a 1 atm y a la presión de saturación no necesariamente garantiza una buena predicción de la densidad en cada presión del experimento ELD. Sin embargo, no se puede negar que emplear la pendiente del traslado de volumen como parámetro de ajuste ofrece resultados aceptables en la predicción de la densidad del aceite a régimen de agotamiento.



RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.

1. Proponer modelos alternativos de interacción binaria, en función de la temperatura, con el fin de mejorar la predicción de todos los puntos de saturación en la envolvente de fases experimental.
2. Probar el desempeño de las correlaciones de los parámetros a y b , desarrolladas en el presente trabajo, para un número más grande de crudos mexicanos. Manipular las variables de las correlaciones, con el fin de encontrar alguna estrategia que sea útil en la mejora de las predicciones que ofrece la ecuación de estado.
3. Implementar alguna estrategia para mejorar la predicción de la densidad del aceite en todo el intervalo de presiones del ELD, y no sólo a 1 atm y a presión de saturación. Una propuesta sería que el covolumen b de los pseudocomponentes se volviera un parámetro de ajuste.



REFERENCIAS.

1. van der Waals, J. D. (1873); Continuity of the Gaseous and Liquid State of Matter.
2. Redlich, O. and Kwong, J. N. S. (1949). On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev.* 44, 233.
3. Peng, D. Y. and Robinson, D. B. (1976); A New Constant Equation of State. *Ind. And Eng. Chem.*, 15, No. 1 , 59.
4. Martin, J. J.(1979). Cubic Equations of State Which?. *Ind. And Eng. Chem.*, 18, No. 2, 81.
5. Peneloux, A, Rauzy, E., and Freze, R.(1982). A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Equilibria.*, 8, 7.
6. Jhaveri, B. S. and Youngren, G. K. (1988). Three Parameter Modification the Peng-Robinson Equation of State to Improve Volumetric Predictions. *SPERE*, (August 1988), 1033.
7. Gasem, K. A. M.; Gao, W.; Robinson Pan, R.L. Jr. (2001). A modified temperature dependence for the Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria.* 181, 113-125.
8. Twu, C.H.; Coon, J.E. and Cunningham, J.R.; (1995). *Fluid Phase Equilib.* 105, 49–61.
9. Soave, G.; (1972); Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.* 27, 1197–1203.
10. Wilson, G.M.; (1966); *Adv. Cryg. Eng.* 9, 168–176.
11. Soave, G. (1979); *Chem. Eng. Sci.*, 34, 225–229.
12. Harmens, A.; Knapp, H.; (1980); *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19, 291–294.
13. Heyen, G. (1980) in: Proceedings of the 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry, DECHEMA, Frankfurt/Main, pp. 9–13.
14. Mathias, P.M. (1983); *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.* 22, 385–391.
15. Boston, J.F.; Mathias, P.M., (1980), in: Proceedings of the 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Process Industries, West Berlin, March, pp. 823–849.



16. Mathias, P.M.; Copeman, T.W., (1983); *Fluid Phase Equilib.*,13, 91–108.
17. Stryjek, R.; Vera, J.H., (1986), *Can. J. Chem. Eng.* 64, 323–333.
18. Stryjek, R.; Vera, J.H., (1986), *Can. J. Chem. Eng.* 64, 334–340.
19. Yu, J.M.; B.C.-Y. Lu, (1987); *Fluid Phase Equilib.* 34, 1–19.
20. Carrier, B.; Rogalski, M.; Peneloux, A., (1988), *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 1714–1718.
21. Androulakis, I.P.; Kalospiros, N.S.; Tassios, D.P.; (1989), *Fluid Phase Equilib.* 45, 135–163.
22. Melhem, G.H.; Siani, R.; Goodwin, G.M.; (1989), *Fluid Phase Equilib.* 47, 189–198.
23. Twu, C.H.; Bluck, D.; Cunningham, J.R.; Coon, J.E.; (1991), *Fluid Phase Equilib.* 69, 33–45.
24. Soave, G.; (1993), *Fluid Phase Equilib.* 84, 339–342.
25. Whitson, C. H., Andersen, T. F., and Soreide, I. (1989). “C₇₊ Characterization of Related Equilibrium Fluids Using the Gamma Distribution”, *C₇₊ Fraction Characterization*, L. G. Chorn and G. A. Mansoori (eds.), *Advances in Thermodynamics*, Taylor & Francis, New York City, **1**, 35-56.
26. Soreide, I., (1989). Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State. In: *Dr. Ing. Dissertation.*, Norwegian Inst. Of Technology, Trondheim, Norway.
27. Kesler M. G. and Lee B. I. (1976). Improve Predictions of Enthalpy of Fractions. *Hydro. Proc.*, March; 55, 153.
28. Twu C. H. (1984). An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids. *Fluid Phase Equilibria.*; No. 16, 137.
29. Bazúa Rueda E. R. (1994). Notas del Curso “Equilibrio Físico”. Facultad de Química, UNAM.
30. Barragán Aroche. (1995). “Desarrollo de Programas de Cálculo de Equilibrio de Fases en Sistemas Multicomponentes”, Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM.



31. Whitson C. H. and Brulé M. R.(2000). Heptanes Plus Characterization. In: *Phase Behavior*, S. P. E. (ed), Texas.
32. Danesh, A., (2003). PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids. *ELSERVIER.*, Third Impression.
33. Hinojosa Gómez, H. (2006). “Desarrollo de un módulo computacional para Representar los Experimentos PVT de Sistemas Aceite-gas”, Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM.
34. Jaramillo, I. (2007). “Análisis de Correlaciones para Caracterizar Sistemas Aceite-Gas y Representar Experimentos PVT”, Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM.
35. López, D. N. (2007). “Análisis de la Ecuación de Estado de Peng-Robinson para Representar los Experimentos PVT de Sistemas Aceite-Gas”, Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM.
36. Basurto, G. (2007). “Modelado Termodinámico de mezclas de crudo y gas. Análisis de las correlaciones de caracterización y su aplicación a yacimientos mexicanos”, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
37. Lohrenz J., Bray B. G., and Clark C. R. (1964). “Calculating Viscosities of Reservoir Fluids From Their Compositions,” JPT 1171, Trans., AIME, 231.
38. Watson K. M., Nelson E. F. and Murphy G. B. (1935). “Characterization of Petroleum Fractions,” Ing. Eng. Chem., 27, 1460.
39. K.M., Watson and E.F., Nelson (1933): “Improved Methods for Approximating Critical and Thermal Properties of Petroleum,” Ind. Eng. Chem. 25, No. 8, 880.
40. C.H., Whitson (1983): “Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions,” SPEJ (August) 683; Trans., AIME, 275.
41. M.R., Riazi and T. E., Daubert (1980): “Simplify Property Predictions,” Hydro. Proc. (March) 115.
42. L., Yarborough (1978): “Application of a Generalized Equation of State to Petroleum Reservoir Fluids,” *Equation of State in Engineering and Research*, K. C. Chao and R. L. Robinson Jr. (eds.), Advances in Chemistry Series, American Chemical Soc., Washington, D.C., 182,386.

43. C.H., Whitson (1984): "Effect of C7+ Properties on Equation of State Prediction," SPEJ (December) 685; Trans., AIME, 277.
44. L. C., Roess (1936): "Determination of Critical Temperature and Pressure of Petroleum Fractions," J. Inst. Pet. Tech. (October) 22, 1270.
45. R. H., Cavett (1962): "Physical Data for Distillation Calculations-Vapor-Liquid Equilibria," Proc., 27th API Meeting, San Francisco, 351.
46. R., Nokay (1959): "Estimate Petrochemical Properties," *Chem. Eng.* (February 23) 147.
47. Designation D2892-84, "*Distillation of Crude Petroleum*", Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, Pennsylvania (1984).
48. Abramowitz, M.; Stegun I. A.; (1972), *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications Inc.; New York City, pp 923.
49. Chueh, P. L. and Prausnitz, J. M.; (1968), "*Calculation of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria*", *Ind. Eng. Chem.*, 60, No. 13.
50. Knap, H.; (1982), "Vapor-liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances"; Chemistry Data Series, Vol. VI, DECHEMA.