

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



Instituto de Investigaciones en Materiales.
Posgrado en Ciencia e Ingeniería en Materiales.

**Termodinámica del comportamiento de fases PVT de
fluidos de yacimientos petroleros.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E
INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:

I.Q. David Reyes González

Director de Tesis: Dr. Octavio Manero Brito.

México, D.F., 2012.



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. Enrique Geffroy Aguilar.

Secretario Dr. Edgar Ramírez Jaramillo.

Primer Vocal Dr. Octavio Manero Brito.

Segundo Vocal Dr. Carlos Lira Galeana.

Tercer Vocal Dr. Richart Vázquez Román.

Tesis desarrollada en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México y el Instituto Mexicano del Petróleo.

Este trabajo está dedicado a mi familia:

Mi madre María del Carmen, has sido siempre un ejemplo de vida, me has enseñado a luchar y trabajar, sin perder nunca el buen ánimo.

Mis hermanos Carlos e Isaura, podremos ser muy diferentes los tres pero al final del día seguimos siendo una familia.

Mis sobrinos Miranda e Isaac, al verlos crecer también me motivan a crecer y no perder mis convicciones.

“Tras la tormenta siempre llega la calma.”

Agradecimientos

Hay personas a las que quiero agradecer pues han estado involucradas en la realización de este trabajo, hay otras tantas que me han acompañado y apoyado durante varios periodos de mi vida dejándome alguna enseñanza:

Al Dr. Mario Alberto Franco Melgar, quien ha sabido compartir sus conocimientos en Termodinámica del equilibrio y molecular, con sus constantes consejos y enseñanzas ha influido enormemente en mi formación profesional y ha sido pieza fundamental en el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Octavio Manero Brito, por haber confiado en mí y permitirme trabajar bajo su tutela, además de orientarme para obtener los conocimientos necesarios para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Carlos Lira Galeana por confiar en mí, por sus consejos, enseñanzas y todo el apoyo brindado a favor de mi crecimiento profesional y personal.

Al Instituto Mexicano del Petróleo, por permitirme participar en el proyecto de investigación Y.00106 y haberme brindado un apoyo económico para la realización de este trabajo.

A CONACyT y PEMEX, por el apoyo brindado al proyecto Y.00106 del IMP.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, por permitirme formar parte como estudiante de posgrado.

A mi comité tutor, Dr. Angel Enrique Chávez Castellanos y Dr. Antonio Sánchez Solis, por la supervisión brindada a mi desempeño como estudiante de posgrado.

A Marcos Turcio, Dan Silva, Benjamín Espinoza, René Vargas con quienes he compartido el reto que representa el desarrollo del proyecto Y.00106.

A mis amigos Paula, Rodrigo, José Luis, Francisco, Ana Laura, Rubén, Juan de Dios, Liliana, porque entre risas, bromas, burlas y unas pocas charlas serias el día a día se hace más ameno.

A la Sra. Laura por brindarme su amistad, apoyo y confianza.

A Marlyn, porque eres una persona que ha dejado una gran huella en mi vida, en tres años crecimos y aprendimos juntos, y once años después sigues siendo mi amiga.

¡A todos muchas gracias!

Resumen

Los estudios PVT realizados a aceites crudos de yacimiento son necesarios para caracterizar y evaluar el comportamiento volumétrico y de fases del crudo a distintas condiciones de presión y temperatura. En este trabajo se enuncian los experimentos PVT más comunes que se realizan a muestras de petróleo y las propiedades medidas en dichos experimentos. Cada una de las pruebas anteriores realizadas a muestras de petróleo crudo proporciona información acerca de las propiedades físicas del yacimiento. Estas propiedades son información relevante que permite realizar estimaciones de la producción de petróleo en fase líquida y de gas desde las condiciones de yacimiento hasta las condiciones de superficie, en toda la red de extracción y hasta depositarse en los tanques de almacenamiento.

En el presente trabajo se exponen las bases para el desarrollo de un módulo computacional de cálculo para simular el comportamiento de fases y volumétrico, así como el equilibrio termodinámico de mezclas de hidrocarburos procedentes de yacimientos petroleros. Se presenta un modelo de caracterización de la fracción pesada a partir del modelo de distribución probabilístico tipo gamma de tres parámetros propuesto por C. H. Whitson. El proceso de simulación se realiza utilizando una ecuación de estado cúbica, eligiendo entre el modelo de Peng-Robinson y el modelo Soave-Redlich-Kwong, desarrollando un cálculo de presión de burbuja y un módulo de cálculo del flash isotérmico de dos fases, traduciendo los resultados obtenidos a valores de propiedades volumétricas medibles en aceites crudos de yacimientos. Además de permitir un ajuste de datos con información experimental disponible de valores de presión de burbuja para el equilibrio termodinámico, ajustando valores de parámetros de interacción binaria. También es posible ajustar las restantes propiedades volumétricas, a partir de información experimental de la densidad del líquido o del factor de formación de volumen del líquido, utilizando una corrección del volumen de la fase líquida por el modelo de traslación de volumen de Peneloux, modificado a un modelo con dos parámetros de ajuste, a partir de un modelo de minimización no lineal.

Se presentan resultados de pruebas realizadas con el módulo computacional de cálculo a distintos crudos de pozos petroleros de PEMEX-Exploración y Producción, México con los que se cuenta de información experimental de pruebas PVT.

Indice

Resumen	5
Indice	6
Introducción	8
1. Petróleo	11
1.1. Composición del petróleo	11
1.2. Yacimientos de hidrocarburos	12
1.2.1. Yacimientos de petróleo y gas	13
1.2.1.1. Yacimientos de petróleo negro	13
1.2.1.2. Yacimientos de aceite volátil	14
1.2.1.3. Yacimientos de gas condensado retrógrado	14
1.2.1.4. Yacimientos de gas húmedo	16
1.2.1.5. Yacimientos de gas seco	16
1.3. Propiedades físicas medibles en crudos de yacimientos	17
1.4. Pruebas PVT comúnmente realizadas a petróleos crudos en laboratorio	20
2. Antecedentes	28
2.1. Sistemas en equilibrio	28
2.1.2. Potencial químico como equilibrio entre fases	32
2.1.3. Energía de Gibbs y Fugacidad	33
2.2. Ecuaciones de estado cúbicas	34
2.2.1. Ecuación de Van der Waals	35
2.2.2. Ecuación Redlich-Kwong	37
2.2.3. Ecuación Soave-Redlich-Kwong	38
2.2.4. Ecuación Peng-Robinson	40
2.3. Caracterización de fracciones C_{7+}	40
2.4. Parámetros de interacción binaria para petróleo	45
2.5. Métodos numéricos	46

2.5.1. Método de Newton-Raphson	46
2.5.2. Ajuste de Modelos por Mínimos Cuadrados Lineales	47
2.5.3. Regresión No-Lineal	58
2.5.3.1. Modelo de Gauss-Newton	50
2.5.3.2. Método de Levenberg-Marquardt	51
2.5.4. Método híbrido de Powell	52
3. Metodología	55
3.1. Fundamento del modelo de cálculo: Ecuaciones de Estado Cúbicas	55
3.2. Caracterización de fracciones C_{n+}	57
3.2.1. Cuadratura Gaussiana	57
3.2.2. Estimación de propiedades de inspección	60
3.2.3. Estimación de propiedades críticas	62
3.2.4. Estimación de parámetros de interacción binaria	64
3.3. Equilibrio de fases y comportamiento volumétrico	66
3.3.1. Presión de saturación	67
3.3.2. Flash isotérmico de dos fases	70
3.4. Traslación de volumen	73
3.5. Ajuste de parámetros con datos experimentales	76
4. Pruebas del modelo de cálculo	78
4.1. Caracterización de fracciones pesadas	78
4.2. Estimación de propiedades medibles PVT con ecuación de estado cúbica	84
4.3. Ajuste de propiedades volumétricas a datos experimentales	94
5. Discusiones	108
6. Conclusiones	114
Apéndices	116
Referencias	127

Introducción.

El petróleo contenido en el subsuelo es producto natural de la mezcla de gas natural y aceite crudo que se almacena en formaciones de rocas porosas o fracturadas, denominadas yacimientos, a condiciones elevadas de presión y temperatura. La composición de crudos de yacimientos comúnmente incluye cientos de hidrocarburos y compuestos no-hidrocarburos, entre los cuales se encuentran el CO_2 , H_2O , H_2S y N_2 . Las propiedades físicas de estas mezclas dependen primordialmente de las condiciones de composición, presión y temperatura. A medida que se sustrae aceite y gas, la presión del yacimiento decrece y la cantidad de material que permanece cambia en composición, así como sus propiedades volumétricas y comportamiento de las fases que pueden estar presentes a las nuevas condiciones de presión, temperatura y composición.

El término fase define una parte homogénea y físicamente distinta de un sistema la cual está separada de otras partes del sistema por superficies de frontera definidas ^[3]. En el caso de mezclas de hidrocarburos, las fases que más comúnmente se presentan son la fase líquida, la fase vapor y la fase sólida. Estas fases pueden coexistir en equilibrio cuando las variables que describen el cambio en el sistema permanecen constantes respecto al tiempo y a la posición. Se reconoce al equilibrio como una condición estática donde, con el tiempo, no ocurre cambio alguno en las propiedades macroscópicas de un sistema, lo cual implica un balance de todos los potenciales que pueden ocasionar un cambio.

Los cálculos de equilibrio entre fases son importantes para predecir el comportamiento que muestran crudos de petróleo a condiciones de yacimiento; en este caso, se requiere predecir el número, la naturaleza y la composición de las fases en equilibrio de un sistema multicomponente a temperatura y presión específica. En estudios de equilibrio líquido-vapor de mezclas de hidrocarburos, los cálculos de presión de burbuja y flash isotérmico resultan ser de especial importancia. El cálculo del flash isotérmico de dos fases es una de las herramientas más utilizadas en la aplicación de las ecuaciones de estado; el problema consiste en definir las cantidades de las composiciones de equilibrio de fases, usualmente líquido y vapor, especificadas la presión, temperatura y la composición general. Un obstáculo inherente en la resolución de este problema es no saber con antelación si se forman distintas fases en equilibrio a estas especificaciones de presión y temperatura, la mezcla podría existir en una sola fase o podría dividirse en dos o más fases. La estimación de la presión de burbuja está orientada a conocer el

valor máximo de presión en el cual aparece la primera burbuja de vapor, manteniendo la temperatura constante, que es el inicio de la presencia de la fase vapor.

Se conoce que el petróleo está compuesto por mezclas complejas que incluyen hidrocarburos ligeros e intermedios en relación con su peso molecular, ciertos compuestos que no son hidrocarburos y un gran número de compuestos más pesados. Análisis de laboratorio realizados a un crudo en particular proporcionan una descripción limitada de los componentes pesados que la constituyen. Los hidrocarburos con peso molecular mayor al hexano están agrupados normalmente en lo que se denomina la fracción C_{7+} . A menos que exista un análisis de destilación fraccional del C_{7+} , esta fracción pesada es dividida en pseudocomponentes que son definidos por inspección de sus propiedades estimadas: peso molecular, gravedad específica y punto de ebullición normal. Las propiedades críticas de los pseudocomponentes deben ser calculadas a partir de correlaciones generalizadas como función de la inspección de propiedades.

Una ecuación de estado es una ecuación que relaciona, para un sistema en equilibrio termodinámico, las variables de estado que lo describen, como la presión, el volumen, la temperatura y la cantidad de sustancia presente en el sistema que se estudia. Una gran variedad de ecuaciones de estado analíticas se han propuesto para describir la correlación de datos de presión, volumen y temperatura (datos PVT); entre las cuales se encuentra las ecuaciones del tipo virial, que son una expansión en series de potencia del recíproco del volumen, la cual puede predecir de forma adecuada el comportamiento en la fase vapor, sin embargo no es aplicable a la fase líquida; otro tipo de ecuaciones de estado son las ecuaciones de estado cúbicas, las cuales son ecuaciones que relacionan presión, volumen y temperatura (PVT); describen de forma adecuada el comportamiento volumétrico y de fases de compuestos puros y de mezclas, incluyendo predicciones para la fase líquida, requiriendo únicamente las propiedades críticas y el factor acéntrico de cada componente^[1]. La misma ecuación es utilizada para calcular todas las propiedades de todas las fases, de este modo se garantiza su consistencia en procesos de simulación efectuados en yacimientos a condiciones de presión y temperatura elevadas. En estudios realizados a muestras de petróleo, comúnmente se utilizan las ecuaciones de estado cúbicas para predecir el comportamiento de las fases; los modelos de ecuaciones de estado cúbicas más utilizados en la industria petrolera son el modelo de Peng-Robinson y el modelo Soave-Redlich-Kwong, pertenecientes a la familia de ecuaciones del tipo van der Waals. El estudio de las ecuaciones de estado cúbicas nos ayuda a describir el comportamiento de las

sustancias, en este caso particular de hidrocarburos a lo largo de una serie de variaciones tanto de presión como de temperatura, hasta sus condiciones en los puntos críticos. En vista de la complejidad de mezclas de hidrocarburos encontradas en yacimientos del subsuelo, la ecuación de estado cúbica ha mostrado ser útil en cálculos de comportamiento de fases para equilibrios líquido-vapor de estas mezclas complejas.

Sin embargo, una ecuación de estado cúbica presenta ciertas limitaciones, como lo es la estimación de volúmenes de fase líquida en mezclas con alto contenido de hidrocarburos pesados y las incertidumbres debidas a la caracterización de la fracción C_{7+} . Se puede implementar una afinación de los cálculos mediante un ajuste de parámetros de la ecuación de estado cúbica, basado en propiedades de los compuestos de la mezcla de petróleo, de tal forma que se puedan ajustar los datos PVT, predichos por la ecuación de estado cúbica, respecto a datos medidos experimentalmente de la misma mezcla de hidrocarburos a las mismas condiciones de presión y temperatura que en el yacimiento. Para tal efecto un ajuste manual de las propiedades críticas de los pseudocomponentes podría dar resultados razonables para ajustar a los datos experimentales de pruebas PVT. Sin embargo, un ajuste manual de datos resulta ser complejo, además de consumir demasiado tiempo en los ajustes. Un método más eficiente para obtener una relación aceptable de parámetros es el uso de una regresión de parámetros no lineal a partir de los datos experimentales de pruebas PVT. Existe una gran cantidad de métodos de regresión de mínimos cuadrados no lineales que han sido propuestos y probados^[42], de los cuales uno de los más aceptados en la práctica es el método de Levenberg-Marquardt^[44], que ha llegado a ser referencia en las rutinas de mínimos cuadrados no lineales.

La implementación de un modelo de simulación aplicado a mezclas de hidrocarburos para estimar el comportamiento volumétrico y equilibrio de fases refiere una importancia relevante en la industria del petróleo, ya que permite sustituir experimentos PVT continuos y costosos para analizar estos comportamientos por estimaciones que requieren un menor tiempo en cómputo y un bajo costo de operación. De igual forma es necesario que el modelo computacional de simulación permita la incorporación de sus rutinas y algoritmos a modelos de afluencia y de flujo radial en la vecindad dentro de pozos fracturados hidráulicamente.

1. Petróleo

El petróleo es una mezcla multicomponente constituida principalmente por hidrocarburos y algunos no hidrocarburos tales como CO_2 , H_2S y N_2 principalmente. Una descripción detallada de la mezcla de hidrocarburos a partir de métodos experimentales permite conocer su composición principal resultando el metano (CH_4) ser el hidrocarburo más simple y común existente en el petróleo, y que comúnmente en la industria petrolera es referido como C_1 debido al número de carbonos que lo constituyen, con esta nomenclatura se identifican los demás componentes, C_2 son hidrocarburos de dos carbonos, C_3 son hidrocarburos de tres carbonos, y así sucesivamente. Para el caso de hidrocarburos que contienen siete o más átomos de carbono se les denomina componentes C_{7+} y el conjunto de todos los componentes C_{7+} es llamado fracción C_{7+} . Muestras de petróleo pueden contener hidrocarburos pesados tales como C_{100} .

1.1. Composición del petróleo.

Los componentes del petróleo pueden clasificarse en parafinas, naftenos y aromáticos^[48]. Las parafinas son cadenas lineales de hidrocarburos conectadas por enlaces sencillos, se dividen en parafinas normales (n-parafinas) y en iso-parafinas (i-parafinas); en las n-parafinas los átomos de carbono forman cadenas lineales, mientras que las i-parafinas forman una cadena lineal principal con ramificaciones de hidrocarburos; las parafinas pueden ser en ocasiones referidas como alcanos. Los naftenos son compuestos similares a las parafinas al estar formados esencialmente por los mismos segmentos de hidrocarburos, pero difieren de ellas al contener una o más estructuras cíclicas que van a estar conectadas por enlaces simples; las estructuras más comunes en los naftenos contienen seis átomos de carbono, sin embargo en mezclas de hidrocarburos son comunes las estructuras de cinco o siete átomos de carbono, comúnmente los naftenos son referidos como cicloalcanos. Los aromáticos son similares a los naftenos al contener una o más estructuras cíclicas (anillos), sin embargo estas estructuras están conectadas por enlaces aromáticos (enlaces dobles), el benceno es el compuesto aromático más simple presente en muestras de petróleo, así mismo es posible encontrar estructuras aromáticas policíclicas con dos o más anillos tales como el naftaleno.

1.2. Yacimientos de hidrocarburos.

Los yacimientos de hidrocarburos se pueden definir como una formación constituida por una o varias rocas porosas y permeables, con suficiente volumen para almacenar gran cantidad de petróleo o gas en su interior. El petróleo se entrapa en el subsuelo debido a que una roca impermeable le impide la migración a la superficie.

La clasificación de los yacimientos depende del estado en el que se encuentre el fluido contenido en él, que puede ser líquido o gaseoso. Cuando el estado natural del fluido en el yacimiento es líquido se denomina yacimiento de petróleo, de igual forma cuando el estado natural del fluido es el gaseoso se denomina yacimiento de gas.

Un diagrama de fases, que describe el comportamiento de los fluidos en términos de la presión en función de la temperatura, puede representar la diferencia de los distintos tipos de yacimientos que se pueden encontrar^[2]. La Figura 1.1 muestra un diagrama típico para la envolvente de fases donde se observa el punto crítico, el punto cricondentérmico (temperatura máxima a la cual pueden coexistir dos fases), el punto cricondenbárico (presión máxima a la cual pueden coexistir dos fases), la línea del punto de burbuja, la línea del punto de rocío y las proporciones de mezcla dentro de la envolvente.

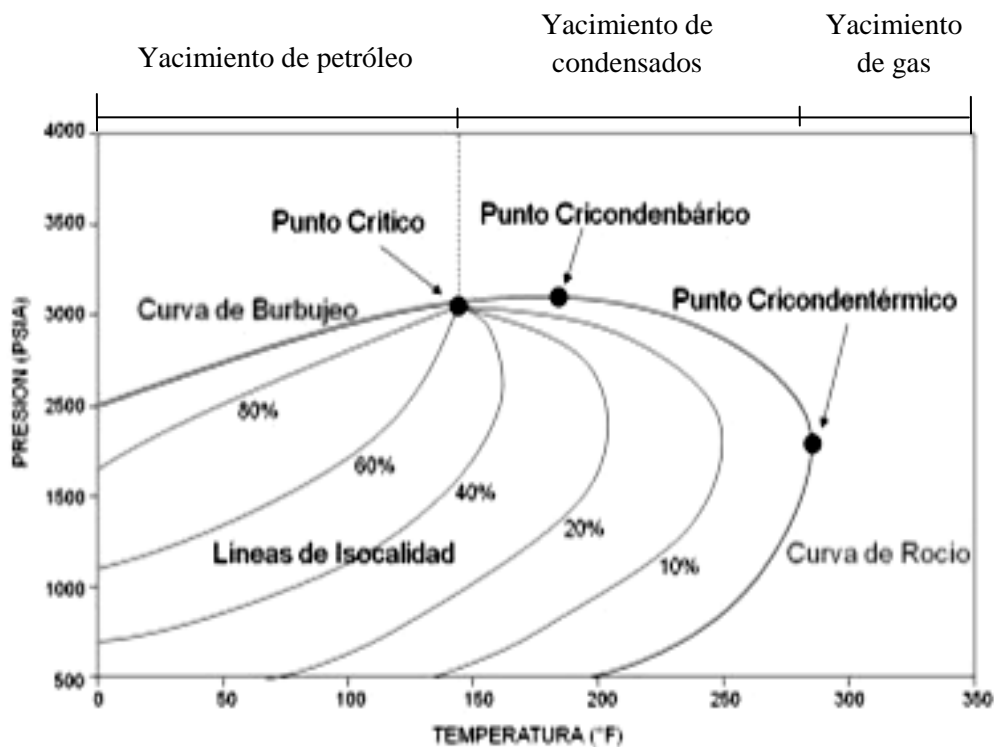


Figura 1.1.- Diagrama de una envolvente de fases y sus componentes^[49].

De igual forma en la Figura 1.1 se observa la región en la que se localiza un yacimiento de petróleo, la cual es a la izquierda del punto crítico (CP). La región en la que se localiza el yacimiento de condensados está a la derecha del punto crítico y hasta el punto cricondentérmico, y el yacimiento de gas se localiza en la región fuera de la envolvente de fases a valores de temperatura elevados.

1.2.1. Yacimientos de petróleo y gas.

Los yacimientos de petróleo caracterizados por contener mezcla de hidrocarburos en estado líquido en forma natural se clasifican en yacimientos de petróleo negro y yacimientos de aceite volátil de acuerdo a su contenido de hidrocarburos de pequeño peso molecular respecto a los hidrocarburos pesados. Los yacimientos de gas son los que presentan una temperatura mayor a la temperatura crítica, lo que indica que se encuentran a la derecha del punto crítico en un diagrama de envolvente de fases para una mezcla de hidrocarburos, como en la Figura 1.1; estos yacimientos se clasifican como yacimientos de gas condensado retrógrado, yacimientos de gas húmedo y yacimientos de gas seco.

1.2.1.1. Yacimientos de petróleo negro.

Los yacimientos de aceite negro son los más comunes. La mezcla de hidrocarburo contenida en este tipo de yacimientos se caracteriza por estar en estado líquido a una temperatura menor que la temperatura crítica. Cuando se disminuye la presión por debajo de la presión de saturación (presión de burbuja) se desprende el gas asociado al petróleo, lo cual ocasiona una merma del mismo debido a la pérdida de los componentes livianos. Este tipo de petróleo tiene una gravedad menor que 40° API. En los tanques de separación se obtienen cantidades sustanciales de líquido de color oscuro en comparación con la cantidad de gas desprendido. Cuando el yacimiento tiene una presión mayor que la presión de burbuja, se denomina sub-saturado y cuando la presión es igual que la presión de burbuja se llama saturado. El petróleo negro se clasifica según su valor de grados API en livianos (30-40 °API), mediano (20-30 °API), pesados (10-20 °API) y extrapesados (menor que 10 °API). El diagrama de envolvente de fases del petróleo negro se muestra en la Figura 1.2. La línea punteada muestra el comportamiento del petróleo en el yacimiento a una temperatura constante y con una disminución de la presión; se observa que la línea corta la curva del punto de burbuja lo que implica que en el yacimiento existen dos fases (líquido y gas) pero la cantidad de líquido es mucho mayor que la del gas.

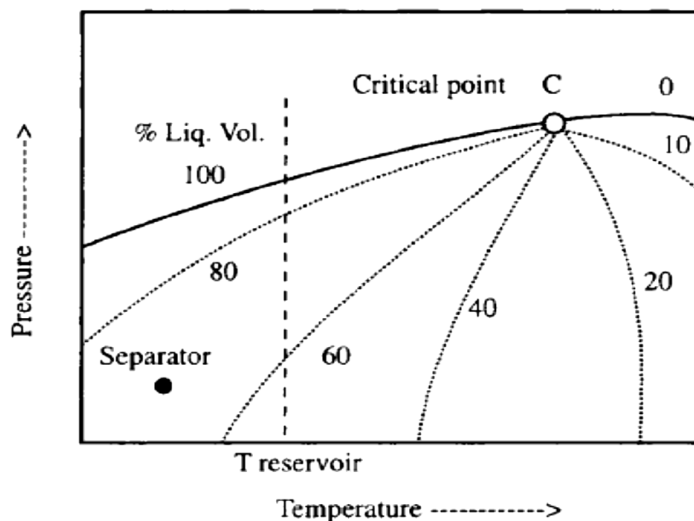


Figura 1.2.- Diagrama de la envolvente de fases de un yacimiento de petróleo negro.

1.2.1.2. Yacimiento de aceite volátil

Este tipo de yacimientos se caracterizan por contener petróleo con cantidades sustanciales de componentes hidrocarburos más livianos, los cuales se vaporizan más fácilmente con la reducción de la presión. En estos yacimientos la temperatura es menor a la del punto crítico aunque se encuentra muy cerca de la temperatura crítica. El líquido del tanque es de color oscuro y posee una gravedad API que está en un rango entre 40 y 50 °API.

La Figura 1.3 muestra el diagrama de envolvente de fases del aceite volátil, la línea punteada vertical muestra que a una temperatura constante de yacimiento y con una disminución de la presión, se corta la curva del punto de burbuja formándose gran cantidad de gas en el yacimiento. A medida que disminuye la presión en el yacimiento, la tendencia de vaporización de los componentes del líquido aumenta y por consiguiente la merma también se incrementa rápidamente.

1.2.1.3 Yacimientos de gas condensado retrógrado.

Se clasifican como yacimientos de gas condensado retrógrado a los yacimientos cuya temperatura se encuentra entre la temperatura crítica y la temperatura cricondentérmica de la envolvente de fases de la mezcla de hidrocarburos contenida en él; esta categoría de yacimientos de gas es un tipo único de acumulación de hidrocarburos con un comportamiento termodinámico especial de la mezcla durante el proceso de explotación del yacimiento. Cuando la presión es

disminuida a temperatura constante, el gas en lugar de expandirse como podría ser esperado se condensa, sin embargo conforme continúa la disminución de la presión por debajo de la presión de rocío mínima el líquido formado se vaporiza nuevamente. En la Figura 1.4 se observa el diagrama de envolvente de fases para una mezcla de hidrocarburo en un yacimiento de gas condensado retrógrado en el que se puede apreciar el fenómeno de condensación cuando se reduce la presión del yacimiento a lo largo de una isoterma desde el punto 1 al punto 2. Si se continúa bajando la presión se cruza la región de dos fases y se presenta nuevamente una sola fase gas para toda la mezcla de hidrocarburos.

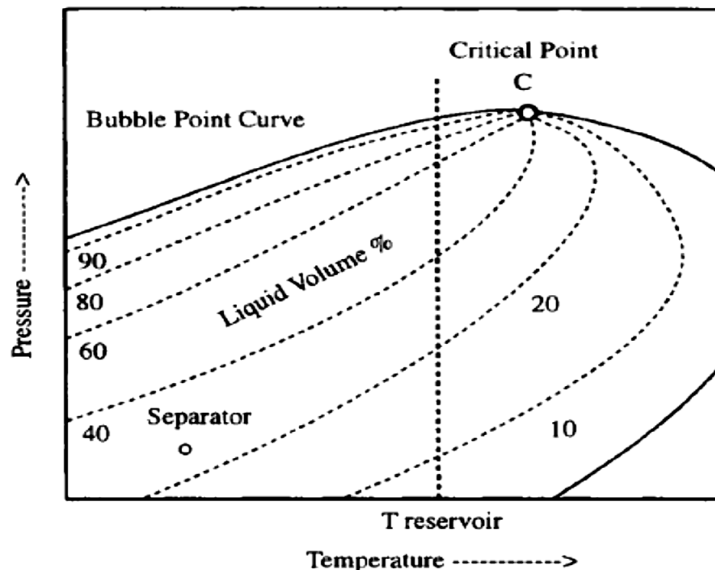


Figura 1.3.- Diagrama de la envolvente de fases de un yacimiento de aceite volátil

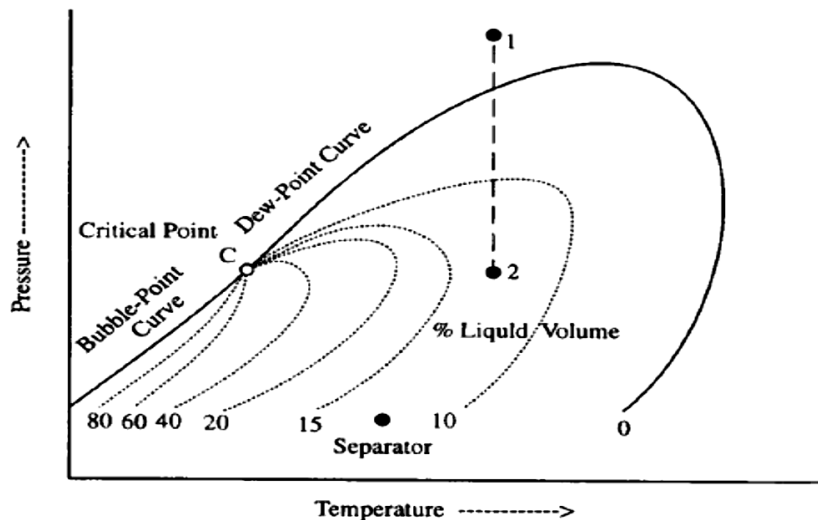


Figura 1.4.- Diagrama de una envolvente de fases para un yacimiento de gas condensado

1.2.1.4. Yacimiento de gas húmedo.

Los yacimientos donde la mezcla de hidrocarburos, presente en estado gaseoso, contiene principalmente metano y otros hidrocarburos livianos además de algunos hidrocarburos pesados, se denominan yacimientos de gas húmedo. La temperatura del yacimiento es mayor a la temperatura del punto cricondentérmico, por lo que no se forma líquido en el yacimiento por más que se disminuya la presión manteniendo la temperatura del yacimiento constante. Sin embargo, a condiciones de tanque, se observa la formación de una cantidad de líquido que es pequeña en comparación del gas producido. La Figura 1.5 muestra el diagrama de la envolvente de fases para un yacimiento de gas húmedo. Donde se observa que no se forma líquido en el yacimiento a una temperatura constante al reducir la presión del punto 1 al punto 2, mientras que a condiciones de tanque se forma líquido pero en un porcentaje mínimo.

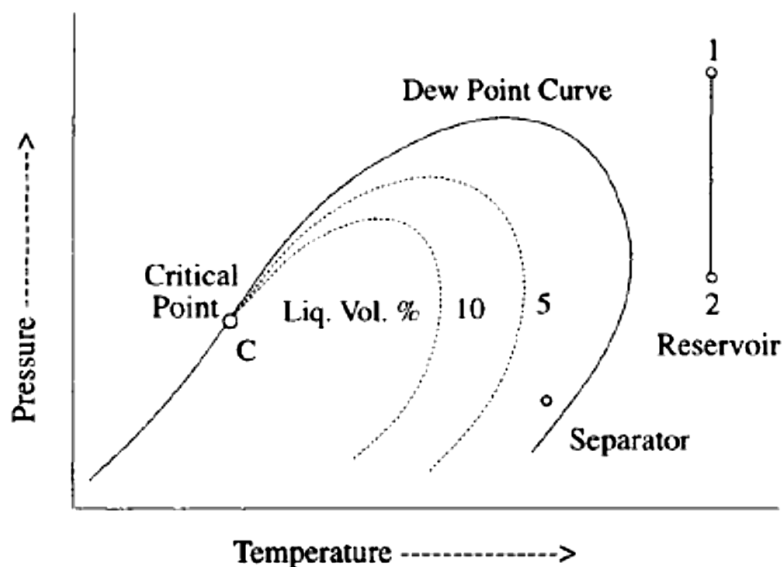


Figura 1.5.- Diagrama de una envolvente de fases para un yacimiento de gas húmedo

1.2.1.5. Yacimiento de gas seco.

El gas seco está formado principalmente por metano y pequeñas cantidades de etano, también se pueden encontrar gases que no son hidrocarburos tales como el nitrógeno y el dióxido de carbono. En este tipo de yacimiento no hay condensación al disminuir la presión a temperatura de yacimiento constante.

La Figura 1.6 muestra el diagrama de envolvente de fases del gas seco. Se observa que a la temperatura de yacimiento constante, la línea de descenso de presión del punto 1 al punto 2 no

corta la curva de saturación, por lo tanto no se puede obtener un punto de rocío y por ende no se produce condensación. Si se baja la temperatura a condiciones de tanque tampoco se corta la curva del punto de rocío y no se forma líquido en la superficie.

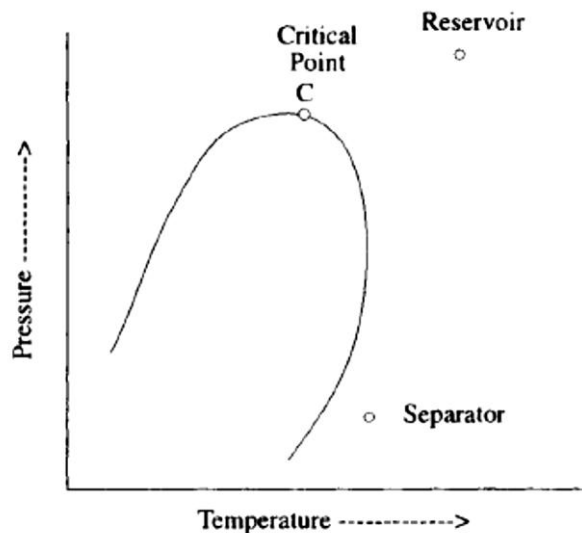


Figura 1.6.- Diagrama de una envolvente de fases para un yacimiento de gas seco.

1.3. Propiedades físicas medibles en crudos de yacimientos.

Volumen a condiciones estándar:

Es el volumen ocupado por un mol de muestra a valores de presión y temperatura estándar, T= 60 °F y P= 14.7 psia y comúnmente referidas como condiciones estándar.

$$V_{sc} = \frac{(1)RT_{sc}}{P_{sc}} \quad (1.1)$$

Densidad:

La densidad está definida como la masa por unidad de volumen de una sustancia:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT} \quad (1.2)$$

Volumen específico:

Está definido como el volumen ocupado por una unidad de masa:

$$v = \frac{V}{m} = \frac{RT}{PM} = \frac{1}{\rho} \quad (1.3)$$

Gravedad específica:

Está definida como la relación de la densidad de la muestra respecto a la densidad del agua a condiciones estándar.

$$\gamma = \frac{\rho}{\rho_w} \quad (1.4)$$

donde γ es la gravedad específica, ρ es la densidad de la muestra, y ρ_w es la densidad del agua a condiciones estándar.

Compresibilidad isotérmica:

La compresibilidad isotérmica está definida como el cambio de volumen por unidad de cambio en presión a temperatura constante:

$$c = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.5)$$

Factor de formación de volumen de gas:

El factor de formación de volumen de gas es utilizado para relacionar el volumen del gas medido a condiciones de yacimiento, con el volumen de gas medido a condiciones estándar. Esta propiedad del gas es definida como el volumen ocupado por una cierta cantidad de gas, a valores especificados de presión y temperatura, dividido entre el volumen ocupado por la misma cantidad de gas a condiciones estándar:

$$B_g = \frac{V_{T,P}}{V_{sc}} \quad (1.6)$$

Factor de expansión de gas:

El factor de expansión de gas está definido como el inverso del factor de formación de volumen de gas:

$$E_g = \frac{1}{B_g} \quad (1.7)$$

Esta propiedad proporciona un parámetro de la cantidad de volumen de gas disponible a condiciones de superficie respecto a la cantidad neta de gas contenido en el yacimiento y durante el proceso de agotamiento, al variar el valor de la presión a temperatura del yacimiento.

Solubilidad del gas:

La solubilidad del gas, R_s , está definida como el volumen de gas que puede disolverse en un barril de aceite a cierta condición de presión y temperatura. Para un gas y un aceite en particular, que coexisten a una temperatura constante, la solubilidad aumenta con la presión hasta que el punto de saturación (presión de burbuja) es alcanzado.

$$R_s = \frac{V_g}{V_{stosc}} \quad (1.8)$$

donde R_s es la relación de solubilidad, V_g es el volumen del gas y V_{stosc} es el volumen de aceite en tanque a condiciones estándar.

Presión de burbuja:

La presión de burbuja está definida como la presión más alta a la cual, en un sistema en fase líquida, aparece la primera burbuja de gas a un valor determinado de temperatura.

Presión de rocío:

La presión de rocío está definida como la presión más baja a la cual, en un sistema en fase vapor, aparece la primera gota de líquido a un valor determinado de temperatura.

Factor de formación de volumen de aceite:

El factor de formación de volumen de aceite está definido como el volumen de aceite a cierto valor de presión y temperatura de yacimiento, dividido entre el volumen de aceite medido a condiciones estándar. Esta propiedad siempre es mayor o igual a la unidad.

$$B_o = \frac{(V_o)_{T,P}}{(V_o)_{sc}} \quad (1.9)$$

donde B_o es el factor de formación de volumen de aceite, $(V_o)_{T,P}$ es el volumen de aceite a presión P y temperatura T , y $(V_o)_{sc}$ es el volumen de aceite a condiciones estándar.

Factor de encogimiento:

El factor de encogimiento está definido matemáticamente como el inverso del factor de formación de volumen del aceite:

$$SH = \frac{1}{B_o} \quad (1.10)$$

Esta propiedad proporciona un parámetro de la cantidad de volumen de aceite disponible a condiciones de superficie respecto a la cantidad neta de aceite contenido en el yacimiento y durante el proceso de agotamiento, a condiciones de presión y temperatura del yacimiento.

Volumen de aceite relativo:

El volumen de aceite relativo está definido como la relación entre el volumen del aceite, a condiciones de presión y temperatura de yacimiento, y el volumen del aceite a presión de burbuja y temperatura de yacimiento:

$$(V_o)_{rel} = \frac{(V_o)_{T,P}}{(V_o)_{Pb}} \quad (1.11)$$

donde $(V_o)_{rel}$ es el volumen relativo de aceite, $(V_o)_{T,P}$ es el volumen de aceite a presión P y temperatura T y $(V_o)_{Pb}$ es el volumen del aceite a presión de burbuja.

Volumen relativo total:

El volumen relativo total se define como la suma del volumen de la fase gas y el volumen de la fase líquida, coexistentes a cierto valor de presión y temperatura, dividido entre el volumen del aceite a presión de burbuja.

$$(V_o)_{Trel} = \frac{(V_o)_{T,P} + (V_g)_{T,P}}{(V_o)_{Pb}} \quad (1.12)$$

1.4. Pruebas PVT comúnmente realizadas a petróleos crudos.

Prueba de Expansión a composición constante, incluyendo la presión de saturación (CCE):

Esta prueba se realiza para simular la relación presión-volumen para aceites, con el propósito de determinar presiones de saturación (punto de burbuja); coeficientes de compresibilidad

isotérmica del fluido en una fase a presiones mayores de la de saturación; factores de compresibilidad de la fase vapor, volumen total como función de la presión.

La Figura 1.7 presenta un esquema del experimento de expansión a composición constante en una celda PVT. El procedimiento experimental consiste en colocar una muestra de aceite en una celda PVT a condiciones de temperatura de yacimiento y presión más allá de la presión de yacimiento. La presión es reducida gradualmente a temperatura constante y el cambio en el volumen total de la mezcla es medido en cada cambio de presión. La presión de saturación (presión de burbuja) es identificada, como la aparición de la primera burbuja de vapor en la muestra de aceite. Este valor es registrado junto con el respectivo valor del volumen observado a estas condiciones, conocido como volumen de saturación, que es usado como un volumen de referencia, para reportar el volumen de la mezcla de hidrocarburos como una función de la presión de la celda de una forma denominada volumen relativo, que es la relación entre el volumen de la mezcla de hidrocarburo a cierta presión y el volumen de saturación.

$$V_{rel} = \frac{V_T}{V_{sat}} \quad (1.13)$$

donde V_{rel} es el volumen relativo, V_T es el volumen total de la muestra a determinada presión y V_{sat} es el volumen a la presión de saturación.

La densidad del aceite a la presión de saturación es determinada directamente de la medición volumen-masa de la muestra en la celda PVT, por arriba de la presión de burbuja y la densidad del aceite puede ser calculada utilizando el volumen relativo:

$$\rho = \frac{\rho_{sat}}{V_{rel}} \quad (1.14)$$

donde ρ es la densidad a cualquier presión por arriba de la presión de burbuja, ρ_{sat} es la densidad a la presión de burbuja y V_{rel} es el volumen relativo a la presión de interés.

El volumen relativo es igual a la unidad a la presión de saturación. También es notable observar que no hay pérdida de material durante la prueba, por lo que la composición total de la mezcla en la celda permanece constante e igual a la composición original.

Los datos de volumen relativo frecuentemente requieren de ligeras correcciones por inexactitudes al ser medido el volumen total del crudo por debajo de la presión de saturación y valores inferiores. Una función de compresibilidad adimensional, comúnmente llamada función Y, es

usada para corregir los valores del volumen relativo. La función en su forma matemática está definida sólo por debajo de la presión de saturación y está dada por la siguiente expresión:

$$Y = \frac{P_{sat} - P}{P(V_{rel} - 1)} \quad (1.15)$$

donde P_{sat} es la presión de saturación, P es la presión de interés y V_{rel} es el volumen relativo a la presión P .

Por definición, la compresibilidad isotérmica de una sustancia está definida matemáticamente por la siguiente expresión:

$$c = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.16)$$

Para un sistema de aceite crudo, el coeficiente de compresibilidad isotérmica de la fase líquida está definido para presiones por arriba de la presión de burbuja, y puede ser expresada en términos del volumen relativo:

$$c_o = -\frac{1}{V_{rel}} \left(\frac{\partial V_{rel}}{\partial P} \right)_T \quad (1.17)$$

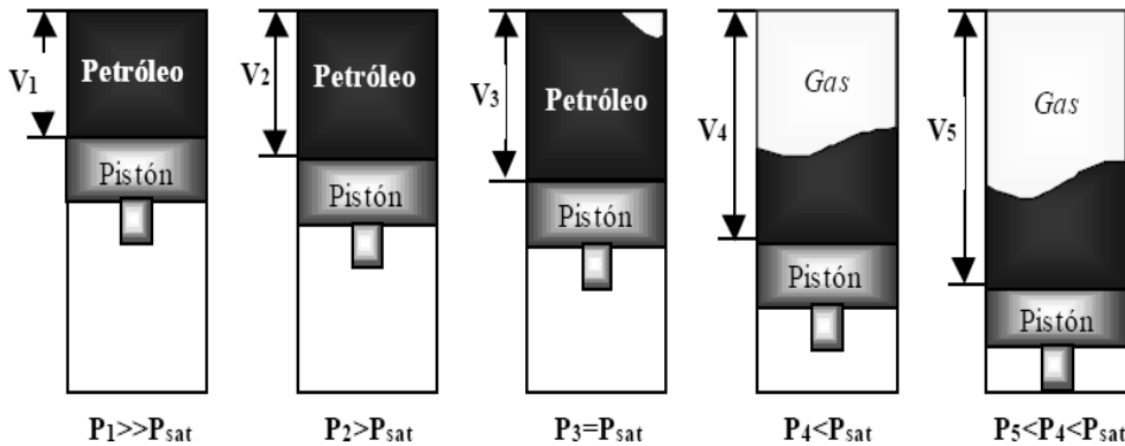


Figura 1.7.- Representación esquemática de la prueba de Expansión a composición constante en una celda PVT.

Prueba de Liberación Diferencial (LD):

En el proceso de liberación diferencial, la solución en fase vapor que es liberada de la muestra de aceite durante el descenso de la presión continuamente es removida del contacto con el aceite antes de establecer el equilibrio con la fase líquida. Este tipo de liberación está caracterizada por una composición variable de la muestra total. Los datos experimentales obtenidos de la prueba

incluyen a la cantidad de gas en solución como una función de la presión; la reducción en el volumen del aceite como una función de la presión; propiedades del gas desarrollado incluyendo la composición del gas liberado, el factor de compresibilidad del gas y la gravedad específica del gas; densidad del aceite residual como una función de la presión.

La prueba de liberación diferencial es utilizada para describir mejor el proceso de separación de fases que se realiza en el yacimiento además de simular el comportamiento del flujo de mezclas de hidrocarburo a condiciones por arriba de los puntos de saturación. Conforme la saturación del gas liberado se aproxima a la saturación crítica del gas, el gas liberado comienza a fluir, separándose del aceite que originalmente contenía. Esto es atribuido al hecho de que el gas tiene mayor movilidad que el aceite. Consecuentemente, este comportamiento sigue la secuencia de la liberación diferencial.

La prueba de liberación diferencial es realizada en muestras de aceite de yacimientos que son colocadas en una celda PVT a temperatura de yacimiento y presión de burbuja; la presión es reducida por etapas, y todo el gas liberado es removido y su volumen es medido a condiciones estándar. Del mismo modo, el volumen de aceite restante, V_L , es medido a cada presión. Es notable observar que el aceite sobrante está sujeto a cambios composicionales continuos que progresivamente lo llevan a ser más ricos en componentes pesados. El procedimiento anterior es efectuado hasta alcanzar la presión atmosférica donde el volumen del aceite residual es medido a condiciones estándar (60 °F), V_{sc} . La Figura 1.8 ilustra el experimento de liberación diferencial efectuado a una muestra de petróleo en una celda PVT. El factor de formación de volumen de aceite diferencial, B_{od} , a los diferentes valores de presión es calculado dividiendo el volumen del aceite V_L entre el volumen del aceite residual V_{sc} :

$$B_{od} = \frac{V_L}{V_{sc}} \quad (1.18)$$

La relación de solubilidad gas-aceite diferencial R_{sd} es calculada al dividir el volumen del gas en solución entre el volumen del aceite residual.

El factor de desviación Z , representa el factor Z del gas liberado (removido) a la presión específica y este valores calculado de las mediciones de volumen de gas:

$$Z = \left(\frac{VP}{T}\right)\left(\frac{T_{sc}}{V_{sc}P_{sc}}\right) \quad (1.19)$$

donde V es el volumen del gas liberado en la celda PVT a P y T , P es la presión a la que se libera el gas en la celda PVT, T es la temperatura a la que se libera el gas de la celda PVT, T_{sc} es la temperatura a condiciones estándar, V_{sc} es el volumen del gas removido a condiciones estándar y P_{sc} es la presión a condiciones estándar

El factor de formación de volumen del gas, B_g , es expresado por la siguiente ecuación:

$$B_g = \left(\frac{P_{sc}}{T_{sc}}\right) \frac{ZT}{P} \quad (1.20)$$

donde B_g es el factor de formación de volumen del gas, T es la temperatura, P es la presión, T_{sc} es la temperatura estándar, P_{sc} es la presión estándar y Z es el factor de compresibilidad del gas.

La prueba de liberación diferencial representa el comportamiento del crudo en el yacimiento conforme la presión decae.

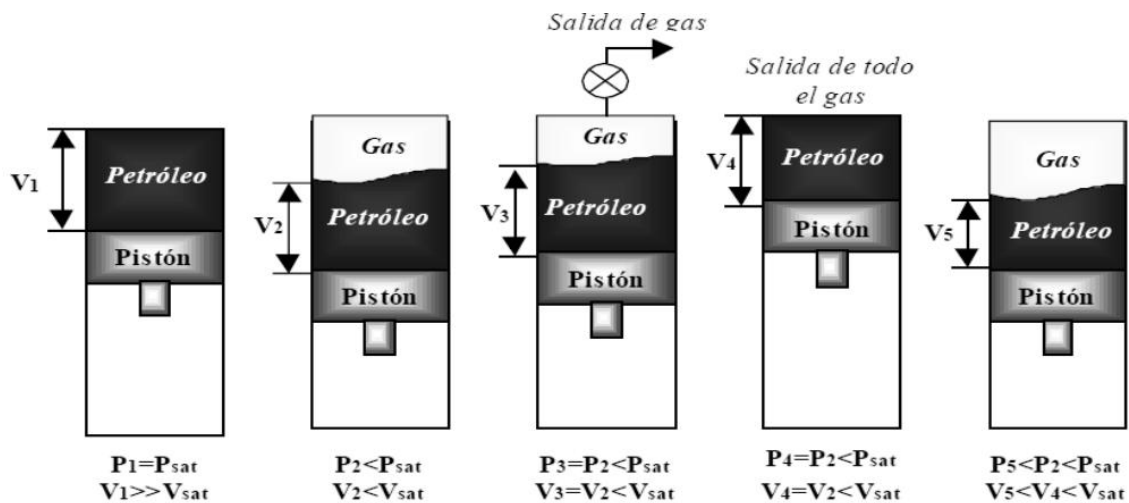


Figura 1.8.- Representación esquemática de la prueba de liberación diferencial en una celda PVT.

Prueba de Separación por Etapas:

Esta prueba determina los cambios en el comportamiento volumétrico del crudo conforme pasa a través de separador (o separadores) hasta el tanque de almacenamiento. El resultado del comportamiento volumétrico está ampliamente influenciado por las condiciones de operación, por ejemplo presiones y temperaturas. El objetivo principal de realizar una prueba de separación por etapas es proporcionar información de laboratorio necesaria para determinar las condiciones óptimas de separación, en la cual se maximizará la producción de aceite en tanques de

almacenamiento. Las pruebas de separación por etapas son realizadas solamente en las muestras de crudo a presión de burbuja.

La prueba se realiza colocando una muestra de aceite en una celda PVT a temperatura de yacimiento y presión de burbuja, el volumen de la muestra es medido a condiciones de saturación, V_{sat} . La muestra de aceite es sometida a un proceso de flash en un sistema separador multi-etapa, comúnmente de una a tres etapas. La presión y la temperatura de estas etapas se seleccionan para representar las facilidades de separación deseadas o actuales en el sistema. El gas liberado de cada etapa es removido y se determinan su gravedad específica y volumen a condiciones estándar, El volumen del aceite residual de la última etapa es medido y reportado como $(V_o)_{st}$. Estos datos experimentales pueden ser utilizados para determinar le factor de formación de volumen del aceite y la solubilidad del gas a las condiciones del punto de burbuja con las siguientes expresiones:

$$B_{ofb} = \frac{V_{sat}}{(V_o)_{st}} \quad (1.21)$$

$$R_{sfb} = \frac{(V_g)_{sc}}{(V_o)_{st}} \quad (1.22)$$

donde B_{ofb} es el factor de formación de volumen del aceite en el punto de burbuja, R_{sfb} es la relación de solubilidad gas-aceite en el punto de burbuja y $(V_g)_{sc}$ es el volumen total de gas removido de los separadores.

El procedimiento anterior es repetido a diferentes valores de presión de separadores y a una temperatura fija, es usualmente recomendado que cuatro de estas pruebas se realicen para determinar la presión del separador óptima, la cual usualmente es considerada como la presión de separador que proporciona el valor de factor de formación de volumen mínimo.

La liberación diferencial es considerada como una serie de múltiples flashes a temperatura de yacimiento, mientras la prueba de separación por etapas es generalmente un flash de una o dos etapas a presión y temperatura bajas. La cantidad de gas liberado y la cantidad de aceite residual serán distintas. La Figura 1.9 muestra un experimento de separación por etapas realizado a una muestra de crudo.

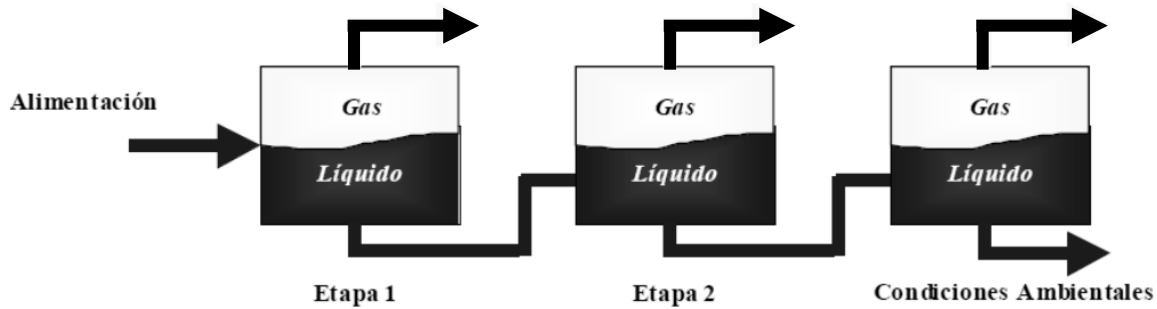


Figura 1.9.- Representación esquemática de la prueba de separación por etapas en una celda PVT.

Prueba de agotamiento a volumen constante (CVD):

La prueba de agotamiento a volumen constante se realiza a muestras de aceite volátil para simular el agotamiento en yacimientos y la variación composicional. El procedimiento en laboratorio para esta prueba consiste en medir una cantidad representativa de una muestra de crudo con una composición conocida de la mezcla, que es cargada en una celda PVT a presión de burbuja, mientras que la temperatura es mantenida a condiciones de yacimiento, utilizando el volumen inicial, V_i , del fluido saturado como un volumen de referencia; se calcula el factor de compresibilidad del líquido a partir de la siguiente expresión:

$$Z_b = \frac{P_b V_i}{n_i R T} \quad (1.23)$$

donde P_b es la presión de burbuja, V_i es el volumen inicial de la muestra, n_i es el número inicial de moles de la muestra = m/M_a , R es la constante universal de los gases, T es la temperatura y Z_b es el factor de compresibilidad a la presión de burbuja.

La presión es reducida desde el valor de la presión de burbuja a un determinado valor de presión P , que puede ser obtenido drenando mercurio de la celda. Durante el proceso se forma una segunda fase. Posteriormente se reinyecta mercurio a presión constante mientras se drena simultáneamente un equivalente de vapor. Cuando el volumen inicial de la celda se ha alcanzado deja de inyectarse mercurio. Se analiza el vapor drenado utilizando cromatografía para gases para determinar la composición, y_i ; el número de moles de vapor producido, n_p , es calculado utilizando la ecuación de gases reales a condiciones estándar y es reportado como un porcentaje acumulativo del número de moles inicial:

$$n_p = \frac{P_b (V_{gp})_{sc}}{R T_{sc}} \quad (1.24)$$

donde n_p es el número de moles producidos, $(V_{gp})_{sc}$ es el volumen de gas producido medido a condiciones estándar, T_{sc} es la temperatura estándar, P_{sc} es la presión estándar.

El factor de compresibilidad del gas a condiciones de presión y temperatura de la celda es calculado por la siguiente expresión:

$$Z = \frac{P V_g}{n_p RT} \quad (1.25)$$

El factor de compresibilidad de dos fases representa la compresibilidad total de todo el fluido residual en la celda y es calculado con la siguiente expresión:

$$Z = \frac{P V_g}{(n_i - n_p) RT} \quad (1.26)$$

donde $(n_i - n_p)$ es el número de moles del fluido residual en la celda.

La Figura 1.10 muestra un esquema de una prueba de agotamiento a volumen constante en laboratorio en una celda PVT.

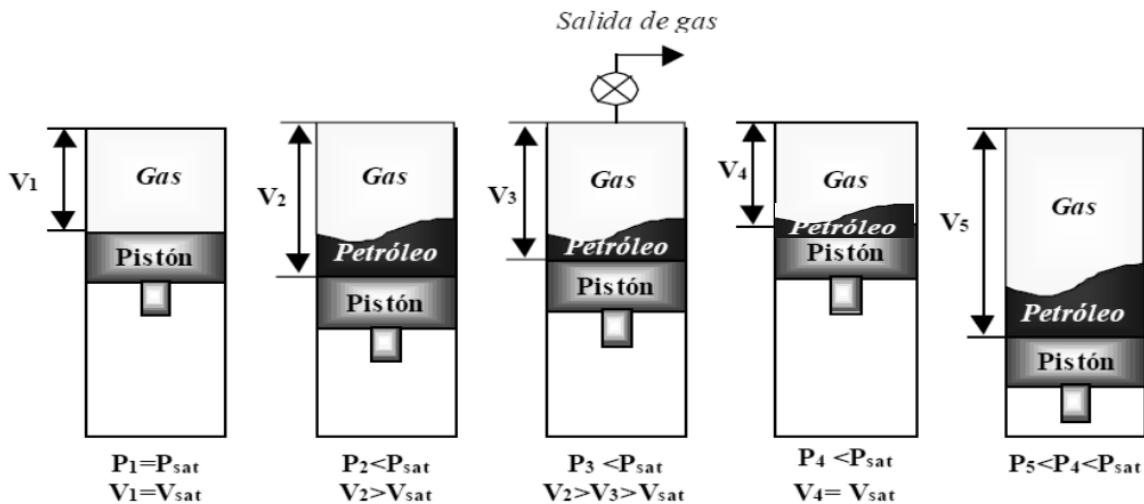


Figura 1.10.- Representación esquemática de la prueba de agotamiento a volumen constante en una celda PVT.

Prueba de Hinchamiento:

En esta prueba, se inyecta gas a la muestra de petróleo a diferentes proporciones, siendo cuantificada cada muestra en función del porcentaje molar de gas inyectado. El propósito de esta prueba es determinar el punto de saturación (presión de burbuja) para cada mezcla a distinta proporción de gas inyectado a condiciones de temperatura de yacimiento.

2. Antecedentes

2.1. Sistemas en equilibrio.

Se reconoce al equilibrio como una condición estática donde, con el tiempo, no ocurre cambio alguno en las propiedades macroscópicas de un sistema, lo cual implica un balance de todos los potenciales. La coexistencia de fases más comúnmente encontrada en la práctica son el vapor y el líquido, aunque también se encuentran líquido-líquido, vapor-sólido y líquido-sólido entre otros.

Para la determinación de los estados de equilibrio entre las fases, se consideran dos reglas que dan el número de variables independientes requeridas para el cálculo que son la regla de fase y el teorema de Duhem.

La regla de fase para sistemas sin reacción resulta de la aplicación de una regla algebraica. De ese modo, el número de variables que se fijan en forma independiente en un sistema en equilibrio es la diferencia entre el número total de variables que caracterizan el estado intensivo del sistema y el número de ecuaciones independientes que se escriben al relacionar las variables. El estado intensivo de un sistema PVT con N especies químicas y π fases en equilibrio se caracteriza por las variables intensivas, temperatura, presión y $N-1$ fracciones mol para cada fase. El número de estas variables de la regla de fase son $2 + (N - 1)(\pi)$. Las masas de las fases no son variables según la regla de fase, porque no tienen influencia sobre el estado intensivo del sistema. La diferencia entre el número de variables de la regla de fase y de ecuaciones independientes que las relaciona es el número de variables que es posible fijar en forma independiente, y se le conoce como grados de libertad del sistema F , que se enuncia:

$$F = 2 - \pi + N \quad (2.1)$$

El teorema de Duhem es otra regla, que se aplica a sistemas cerrados en equilibrio, para los cuales se fijan los estados extensivo e intensivo del sistema. Se dice que el estado de tal sistema está completamente determinado, y se caracteriza no sólo por las $2 + (N - 1)(\pi)$ variables intensivas de la regla de fase, sino además por las π variables extensivas representadas por las masas (o número de moles) de las fases. De esta manera el número total de variables es:

$$2 + (N - 1)\pi + \pi = 2 + N \quad (2.2)$$

Si el sistema es cerrado y se forma por cantidades determinadas de las especies químicas presentes, resulta viable escribir el balance de material para cada una de las N especies químicas,

las cuales además de las $(\pi - 1)N$ ecuaciones de equilibrio de fase, proporcionan un número total de ecuaciones independientes igual a:

$$N + N(\pi - 1) = \pi N \quad (2.3)$$

Por lo tanto, la diferencia entre el número de variables y el de ecuaciones es:

$$2 + N\pi - \pi N = 2 \quad (2.4)$$

De acuerdo con este resultado, el teorema de Duhem se establece como sigue:

“Para cualquier sistema cerrado que se forma originalmente por las masas conocidas de especies químicas prescritas, el estado de equilibrio se determina por completo cuando se fijan dos variables independientes cualesquiera.”

Las dos variables independientes que están sometidas a especificación en general son intensivas o extensivas. Sin embargo, el número de variables intensivas independientes se conoce por la regla de fase. Así cuando $F=1$ al menos una de las dos variables debe ser extensiva, y cuando $F=0$, ambas deben serlo.

El término fase define cualquier parte homogénea y físicamente distinta de un sistema, la cual está separada de otras partes del sistema por superficies de frontera. Por ejemplo el hielo, el agua líquida y el vapor de agua son tres fases. Cada una es físicamente distinta y homogénea y hay límites definidos entre hielo y agua líquida, entre hielo y vapor de agua, y agua líquida y vapor de agua^[3].

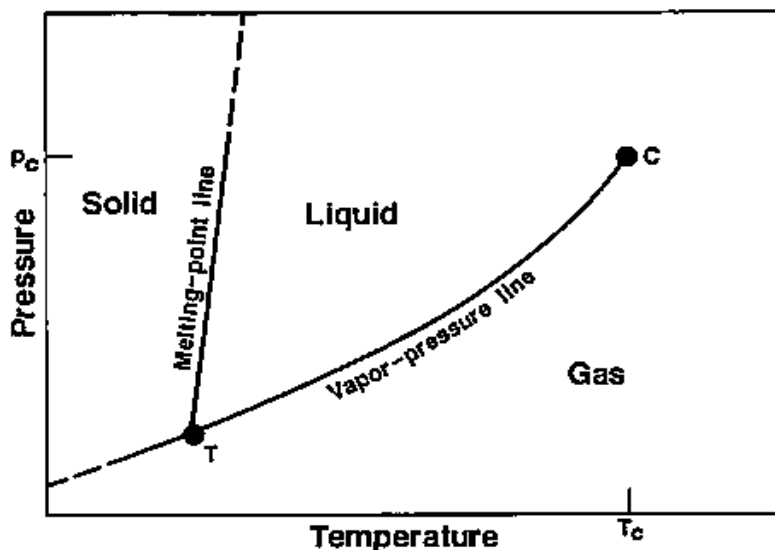


Figura 2.1.- Diagrama de fase para una sustancia pura.

Un diagrama de fase es una gráfica de presión vs temperatura en el cual se puede observar las condiciones a las cuales, distintas fases de una sustancia están presentes. En la Figura 2.1 se muestra un diagrama de fase para una sustancia pura, donde T representa el punto triple, que es la presión y temperatura a la cual coexisten las tres fases. La línea de fusión (melting-point line) y la línea de presión de vapor (vapor-pressure line) indican la separación entre las fases sólido-líquido y líquido-gas respectivamente. El punto crítico, C, localizado en la parte superior de la línea de presión de vapor indica las condiciones críticas de presión y temperatura, por arriba de esta punto se define la fase fluida, que son las condiciones a las cuales el gas no puede ser licuado.

El comportamiento de fases de un sistema multicomponente es más elaborado que el de una sustancia pura. La complejidad generalmente comprende la amplia diferencia en los tamaños moleculares y estructuras de los componentes del sistema. Sin embargo, los crudos de petróleo están compuestos principalmente de hidrocarburos con estructuras similares, permitiendo que su comportamiento de fases no sea altamente complicado. Un sistema de dos componentes es ligeramente más complejo que un sistema de un solo componente, debido a que ambas temperaturas afectan el comportamiento de las fases en la región de saturación; sin embargo se puede considerar relativamente sencillo y muy similar a un sistema multicomponente. En un sistema de dos componentes, la proyección P-T de saturación es representada por una fase envolvente por curvas de presión de vapor, donde la presión y temperatura críticas definen la extensión de la región de dos fases, líquido y vapor.

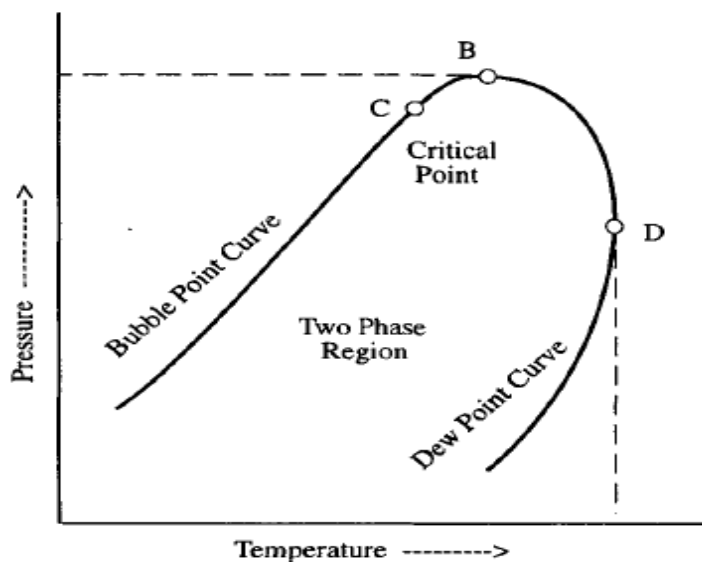


Figura 2.2.- Representación esquemática de una envolvente de fases

En la Figura 2.2 se muestra una envolvente de fases, la cual en su interior indica la coexistencia de dos fases, la envolvente está limitada por las curvas de punto de burbuja y punto de rocío, uniéndose ambas en el punto crítico.

Cuando la termodinámica se aplica al equilibrio líquido-vapor, el objetivo es encontrar, mediante el cálculo a las temperaturas, presiones, y composiciones, las fases en equilibrio. En realidad la termodinámica proporciona el sistema matemático para una correlación, extensión, generalización, evaluación e interpretación sistemática de la información. Además, es el medio por el cual las predicciones de varias teorías de física molecular y de mecánica estadística son posibles de aplicar para propósitos prácticos; ninguna se realiza sin modelos del comportamiento del sistema en equilibrio líquido-vapor.

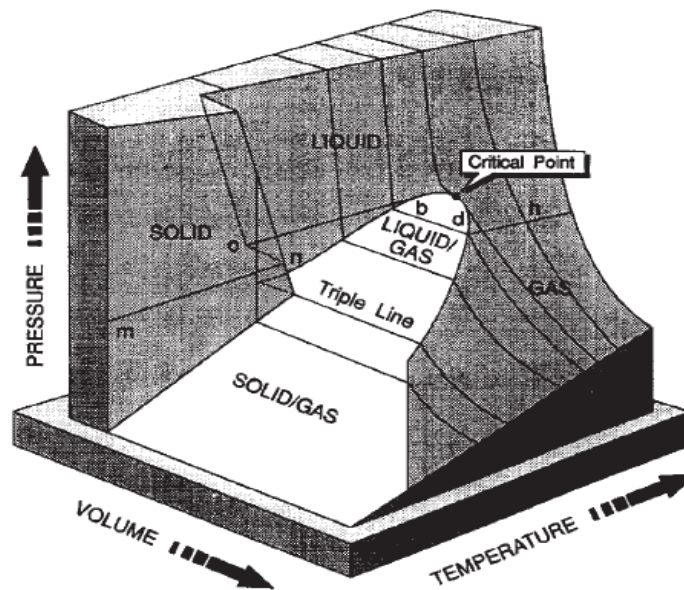


Figura 2.3.- Representación tridimensional de la superficies PVT, para una sustancia pura.

Para mezclas multicomponentes no se pueden utilizar representaciones gráficas de las propiedades, para determinar los requerimientos de etapas de equilibrio. En este caso hay que aplicar procedimientos analíticos de cálculo, representando las propiedades termodinámicas preferentemente mediante ecuaciones algebraicas, puesto que las propiedades de la mezcla dependen de la temperatura, presión y composición de las fases.

2.1.2. Potencial químico como equilibrio entre fases.

Para un sistema cerrado que consta de dos fases en equilibrio, cada fase individual es un sistema abierto con respecto a la otra, y es posible producir transferencia de masa entre las mismas, para cada fase es posible tener las expresiones de energía libre de Gibbs:

$$d(nG)^\alpha = (nV)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (2.5)$$

$$d(nG)^\beta = (nV)^\beta dP - (nS)^\beta dT + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (2.6)$$

donde los superíndices α y β identifican las fases. En este caso la suposición es que el equilibrio implica uniformidad en T y P en todas las partes del sistema.

El cambio en la energía de Gibbs total para el sistema de dos fases es la suma del par de ecuaciones (2.5) y (2.6). Debido a que el sistema de dos fases es cerrado, la comparación de las dos ecuaciones muestra que:

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (2.7)$$

Los cambios de dn_i^α y dn_i^β resultan de la transferencia de masa entre las fases; por lo tanto, la conservación de masa requiere que:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad \text{y} \quad \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (2.8)$$

Las cantidades dn_i^α son independientes y arbitrarias, debido a lo cual la única manera en que el lado izquierdo de la segunda ecuación de (2.8) pueda ser cero, es que el término entre paréntesis sea cero. Por lo tanto:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.9)$$

Donde N es el número de especies presentes en el sistema. La aplicación sucesiva de este resultado a pares de fases permite su generalización a fases múltiples; para fases:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.10)$$

En estos términos, fases múltiples con valores iguales de T y P se hallan en equilibrio cuando el potencial químico de cada especie es el mismo en todas las fases.

A partir de la ecuación (2.10) se observa claramente que el potencial químico μ_i proporciona el criterio fundamental para el equilibrio de fase. La energía de Gibbs, y por lo tanto μ_i , se define con relación a la energía interna y la entropía.

2.1.3. Energía de Gibbs y Fugacidad.

Para identificar la existencia de dos fases en equilibrio se considera como inicio la igualdad de energías libres Gibbs en las fases coexistentes:

$$G^{\text{liq}}(T, P) = G^{\text{vap}}(T, P) \quad (2.11)$$

Conociendo que el cambio de la energía libre de Gibbs en un sistema está dado por la expresión:

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.12)$$

donde:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (2.13)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (2.14)$$

Asumiendo que tenemos una ecuación de estado en la cual podemos conocer el volumen como función de la temperatura y de la presión, la ecuación (2.14) toma relevancia para nuestro propósito; integrando esta expresión entre dos presiones P_1 y P_2 a temperatura constante:

$$G(T, P_2) - G(T, P_1) = \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (2.15)$$

Si el sistema que analizamos se tratara de un gas ideal:

$$G^{\text{id}}(T, P_2) - G^{\text{id}}(T, P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP \quad (2.16)$$

Tomando la diferencia entre la ecuación (2.15) y la ecuación (2.16), y además considerando que la presión $P_1 = 0$, recordando que a esta condición de presión todos los fluidos son gases ideales:

$$G(T, P) - G^{\text{id}}(T, P) = \int_0^{P_2} \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP \quad (2.17)$$

En 1901 G. N. Lewis define a la fugacidad, una nueva función termodinámica, como un pseudo-

presión denotada por el símbolo f , y expresada como:

$$f = P \exp\left\{\frac{G(T,P) - G^{\text{id}}(T,P)}{RT}\right\} = P \exp\left\{\frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP\right\} \quad (2.18)$$

y el coeficiente de fugacidad está denotado como:

$$\phi = \frac{f}{P} = \exp\left\{\frac{G(T,P) - G^{\text{id}}(T,P)}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP\right\} \quad (2.19)$$

Con el criterio de equilibrio entre dos fases en un sistema, $G^{\text{I}} = G^{\text{II}}$, con la restricción de que la presión y la temperatura son constantes e iguales en dos fases en equilibrio, utilizando la definición de fugacidad:

$$G^{\text{id}}(T, P) + RT \ln\left(\frac{f^{\text{I}}(T, P)}{P}\right) = G^{\text{id}}(T, P) + RT \ln\left(\frac{f^{\text{II}}(T, P)}{P}\right) \quad (2.20)$$

Recordando que la energía libre de Gibbs a la misma temperatura y la misma presión tienen el mismo valor:

$$RT \ln\left(\frac{f^{\text{I}}(T, P)}{P}\right) = RT \ln\left(\frac{f^{\text{II}}(T, P)}{P}\right) \quad (2.21)$$

en términos de la fugacidad:

$$f^{\text{I}}(T, P) = f^{\text{II}}(T, P) \quad (2.22)$$

y en términos del coeficiente de fugacidad:

$$\phi^{\text{I}}(T, P) = \phi^{\text{II}}(T, P) \quad (2.23)$$

La fugacidad es una medida del potencial químico, en forma de una presión ajustada, directamente relacionada a la tendencia de una sustancia por preferir una fase respecto a otra a una temperatura y presión fijas, donde la fase con menor fugacidad resultará la más favorable, minimizando así la energía libre de Gibbs.

2.2 Ecuaciones de estado cúbicas.

Las ecuaciones de estado cúbicas han tenido una notoria aceptación para cálculos de equilibrio termodinámico, especialmente para sistemas que contienen sustancias no polares, tales como hidrocarburos y compuestos ligeros de no hidrocarburos. La razón por la cual en la industria del

petróleo se ha confiado en el uso de las ecuaciones de estado cúbicas es porque tienen un amplio rango de aplicabilidad, son relativamente simples y describen de forma adecuada el comportamiento volumétrico en las fases líquido y vapor. En la ingeniería petrolera, las ecuaciones de estado cúbica han sido utilizadas satisfactoriamente para predecir el comportamiento volumétrico y de fases a altas presiones en el modelado de yacimientos con un simulador composicional. Las ecuaciones polinomiales que son cúbicas en el volumen molar ofrecen un compromiso entre la generalidad y la simplicidad adecuadas para muchos propósitos. De hecho, las ecuaciones cúbicas son las más sencillas, pero capaces de representar tanto a la fase líquido como la fase vapor^[6]. Sin embargo, estas ecuaciones de estado presentan ciertas desventajas en su aplicación como lo son: el requerimiento de una descripción exacta de todos los componentes presentes en la mezcla, los requerimientos de cómputo incrementan conforme aumenta el número de componentes en las mezclas, además de presentar fallas en la predicción del comportamiento exacto de fases y el volumen de líquido en ciertas regiones P-T-x.

Una ecuación de estado cúbica puede entenderse como un modelo que relaciona al volumen molar con la presión y temperatura de un sistema. Basadas en el teorema de estados correspondientes propuesto por Van de Waals en 1873^[6]. Una ecuación de estado cúbica describe de forma adecuada el comportamiento volumétrico y de fases de compuestos puros y de mezclas, requiriendo únicamente las propiedades críticas y el factor acéntrico de cada componente. Problemas que envuelven comportamientos multifásicos como inundaciones de CO₂ a bajas temperaturas, y algunos comportamientos de fase de hidrocarburo-agua, pueden ser tratados de forma adecuada con ecuaciones de estado cúbica.

2.2.1 Ecuación de Van der Waals

Uno de los primeros intentos por representar el comportamiento de los gases reales a través de una ecuación fue el realizado por Van der Waals en 1873, quien propone un modelo para la representación del comportamiento de gases reales, además es el primer modelo que representa la transición entre las fases líquido y vapor. El modelo de Van der Waals expresa a la presión como la suma de dos términos, un término repulsivo y un término atractivo:

$$P = P^{rep} + P^{atr} \quad (2.24)$$

El término repulsivo está expresado por el modelo de esfera dura:

$$p^{rep} = \frac{RT}{v-b} \quad (2.25)$$

Este término dicta el comportamiento líquido y físicamente representa la componente repulsiva de presión sobre una escala molecular. El parámetro b es referido como el volumen molecular efectivo.

El término atractivo reduce la presión del sistema, dictando la interacción molecular de la sustancia y está representado como:

$$p^{atr} = -\frac{a}{v^2} \quad (2.26)$$

De forma que la expresión del modelo de van der Waals queda:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.27)$$

Comparada con la ecuación del gas ideal, la ecuación de Van der Waals ofrece una contribución importante en la predicción del comportamiento líquido, que es más preciso debido a que el volumen se aproxima a su valor límite, b , a presiones altas:

$$\lim_{p \rightarrow \infty} v(p) = b \quad (2.28)$$

El modelo de van der Waals también provee la descripción del comportamiento no ideal de un gas, siendo el término repulsivo una aproximación al comportamiento ideal y el término atractivo una relación con el comportamiento no ideal.

En la determinación de valores para las dos constantes a y b para cualquier sustancia pura, van der Waals observó que la isoterma crítica tiene una pendiente horizontal y una inflexión en el punto crítico. Esta observación puede ser expresada matemáticamente como:

$$\left[\frac{\partial P}{\partial v} \right]_{T_c, P_c} = 0, \quad \left[\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right]_{T_c, P_c} = 0 \quad (2.29)$$

Los valores para los parámetros a y b determinados a partir de datos en el punto crítico, expresándolos en términos de la presión y la temperatura críticas son:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad y \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (2.30)$$

La ecuación (2.27) puede ser expresada en una forma cúbica en términos del volumen molar de la siguiente forma:

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)v^2 + \left(\frac{a}{P}\right) - \left(\frac{ab}{P}\right) = 0 \quad (2.31)$$

Aunque una forma más práctica de expresar la ecuación (2.27) en forma cúbica es en términos del factor de compresibilidad Z:

$$Z^3 - (1 + B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (2.32)$$

donde:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (2.33)$$

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (2.34)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2.35)$$

De las ecuaciones (2.31) y (2.32) puede resultar una raíz real positiva para la región de una fase y tres raíces reales positivas para la región de dos fases. En este último caso el valor de la raíz más pequeña representa el valor de la propiedad (Z^L o v^L) para el líquido y la raíz más grande a la propiedad (Z^V o v^V) de la fase vapor, quedando sin significado físico la raíz intermedia.

2.2.2. Ecuación Redlich-Kwong

Redlich, O. y Kwong, J. N. S.^[37], demostraron que con un ajuste al término de presión atractiva en el modelo de van der Waals se podría tener una mejor predicción del volumen y propiedades físicas de la fase vapor, esto reemplazando el término atractivo de la presión por un término generalizado, dependiente de la temperatura, su ecuación toma una forma matemática como se expresa a continuación:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}} \quad (2.36)$$

Redlich y Kwong notaron además, que conforme el valor de la presión tendía a valores muy altos, el valor del volumen molar de la sustancia tendía a un valor del 26% del volumen crítico, acorde a ello, la ecuación (2.36) fue construida buscando satisfacer tal condición, por lo que al

aplicar las condiciones (2.29) sobre la ecuación (2.36) y resolviendo simultáneamente se dan las siguientes expresiones para estimar los parámetros de atracción y repulsión:

$$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (2.37)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.38)$$

Redlich-Kwong queda como:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (2.39)$$

donde:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^{2.5}} \quad (2.40)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2.41)$$

Además en este modelo se extendió su aplicación a mezclas de hidrocarburos, empleando las siguientes reglas de mezclado:

$$a_m = \left[\sum_{i=1}^n x_i \sqrt{a_i} \right]^2 \quad (2.42)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n [x_i b_i] \quad (2.43)$$

donde n es el número de componentes en la mezcla, a_i es el parámetro a para el i -ésimo componente de la mezcla, b_i es el parámetro b para el i -ésimo componente de la mezcla, a_m es el parámetro a de la mezcla, b_m es el parámetro b de la mezcla y x_i es la fracción mol del componente i de la mezcla.

2.2.3. Ecuación Soave-Redlich-Kwong

Soave (1972), modificó la forma de evaluar el parámetro de atracción del modelo de Redlich y Kwong. Reemplazó el término $a/T^{0.5}$ por un término dependiente de la temperatura más generalizado:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} \quad (2.44)$$

donde α es un factor adimensional que a la temperatura crítica es la unidad, mientras que a otros valores distintos al valor crítico se define por la siguiente expresión:

$$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{Tr})]^2 \quad (2.45)$$

con:

$$m = 0.48 + 1.57\omega - 0.176\omega^2 \quad (2.46)$$

El factor acéntrico ω de la sustancia, introducido como un tercer parámetro de estados correspondientes además de T_c y P_c en el modelo de Soave, está definido respecto a su presión de vapor; Pitzer observó que todos los datos de presión de vapor para fluidos simples se encuentran sobre la misma línea al graficar Pr^{sat} en función de $1/Tr$ y que la línea pasa por $\log Pr^{sat} = -1.0$ en $Tr = 0.7$; mientras que otros fluidos trazan líneas cuyas posiciones están definidas respecto a la de los fluidos simples, por lo que el factor acéntrico se define como la diferencia evaluada en $Tr = 0.7$:

$$\omega = -1. -\log(Pr^{sat})_{Tr=0.7} \quad (2.47)$$

Los valores de los parámetros a y b en el modelo de Soave están definidos de la misma forma como se definieron por Redlich y Kwong, con las condiciones en el punto crítico:

$$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.49)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.50)$$

Definiendo la ecuación (2.44) en forma cúbica en términos del factor de compresibilidad Z , se obtiene la expresión:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (2.51)$$

donde:

$$A = \frac{(a\alpha)P}{R^2 T^2} \quad (2.52)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2.53)$$

En la extensión de este modelo para mezclas, Soave adoptó las siguientes reglas de mezclado:

$$(\alpha\alpha)_m = \sum_i \sum_j [x_i x_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij})] \quad (2.54)$$

$$b_m = \sum_i [x_i b_i] \quad (2.55)$$

El parámetro de interacción binaria k_{ij} es un factor de corrección determinado empíricamente que caracteriza la interacción de sistemas formados por pares de componentes en mezclas de hidrocarburos. Estos coeficientes de interacción binaria son utilizados para modelar la interacción molecular, son dependientes de la diferencia en el tamaño de las moléculas en un sistema binario.

2.2.4. Ecuación Peng-Robinson

Peng y Robinson^[26], proponen un modelo de ecuación de estado cúbica con una corrección hacia la estimación de la densidad de la fase líquida y otras propiedades del fluido particularmente en la vecindad del punto crítico, el modelo propuesto por ellos toma la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2.56)$$

Aplicando las condiciones en el punto crítico (1.6):

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.57)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.58)$$

El parámetro α , calculado adoptando la metodología de Soave, se expresa

$$\sqrt{\alpha} = 1 + (0.3796 + 1.5422\omega - 0.2699\omega^2)(1 - \sqrt{T_r}) \quad (2.59)$$

Reescribiendo la ecuación (2.56), en términos del factor de compresibilidad Z , se tiene:

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 3B - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.60)$$

Las expresiones para A y B , están dadas de la misma forma que las expresiones (2.52) y (2.53). La extensión del modelo de Peng y Robinson a mezclas de hidrocarburos siguen las mismas reglas de mezclado propuesta en el modelo de Soave, ecuaciones (2.54) y (2.55)

2.3. Caracterización de fracciones pesadas

Naturalmente sucede que mezclas complejas de petróleo contienen hidrocarburos ligeros, unos

cuantos compuestos no hidrocarburos y un gran número de heptanos y componentes más pesados. Es usual que en análisis de laboratorio para crudos se proporcione una descripción limitada de los componentes pesados. Generalmente los hidrocarburos más allá del hexano son agrupados en una fracción pesada, conocida como fracción C_{7+} con valores de peso molecular y gravedad específica medidos para esta fracción generalizada. A menos que exista un análisis de destilación fraccionaria para la fracción C_{7+} , esta es dividida en pseudo-componentes a partir de una caracterización aproximada utilizando métodos experimentales y matemáticos^[2]. La caracterización de fracciones C_{7+} agrupa tres tareas importantes^[9]:

- 1.- Dividir la fracción C_{7+} en un número de fracciones de composición molar conocida.
- 2.- Definir el peso molecular, gravedad específica y el punto de ebullición para cada fracción.
- 3.- Estimar las propiedades críticas y factor acéntrico para cada fracción, así como los parámetros de interacción binaria para la ecuación de estado cúbica utilizada.

Comúnmente se asume que existe una relación única entre la fracción mol acumulativa y el peso molecular o número de carbonos. Dicha relación es denominada distribución molar, que puede ser modelada con una función exponencial simple para dividir la fracción C_{7+} en pseudo-componentes, asumiendo en este método que la fracción mol C_{7+} decrece exponencialmente. Una aproximación más general para la generar una distribución molar es utilizar una función de distribución de probabilidad, como la función de distribución gamma de tres parámetros propuesta por Whitson^[10].

La distribución molar puede ser modelada como una función continua del peso molecular, en la que los pseudo-componentes están definidos dentro de los límites de un peso molecular inferior y un peso molecular superior.

En un procedimiento de división de pseudo-componentes deben cumplirse ciertas condiciones de restricción, por ejemplo, las propiedades combinadas de los pseudo-componentes deben ser igual a las propiedades de la fracción C_{7+} completa. Para datos C_{7+} estas restricciones pueden expresarse como:

$$z_{7+} = \sum_{i=1}^n z_i \quad (2.61)$$

y

$$M_{7+} = \frac{\sum_{i=1}^N z_i M_i}{z_{7+}} \quad (2.62)$$

El modelo de distribución propuesto por Whitson, está basado en una distribución gamma de tres parámetros donde la función de densidad de probabilidad, $p(M)$, relaciona la frecuencia de ocurrencia con el peso molecular:

$$p(M) = \frac{(M-\eta)^{\alpha-1} e^{-[(M-\eta)/\beta]}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad (2.63)$$

Donde: Γ es la función gamma

$$\beta = \frac{M_{C_{7+}} - \eta}{\alpha} \quad (2.64)$$

El parámetro α describe en el modelo la forma de distribución y su valor varía usualmente entre 0.5 y 2.5, La Figura 2.4 muestra la forma de la distribución a distintos valores de α . El parámetro η físicamente puede ser interpretado como el peso molecular mínimo encontrado en la fracción de C_{7+} , aunque prácticamente η debería ser considerada como una constante matemática más que una propiedad física; una relación aproximada entre α y η es:

$$\eta = 110 \left(1 - \frac{1}{(1 + 4/\alpha^{-0.723})} \right) \quad (2.65)$$

Para valores especificados de $M_{C_{7+}}$, α y η , la ecuación (2.61) representa una relación única entre la fracción mol y el peso molecular de la fracción C_{7+} .

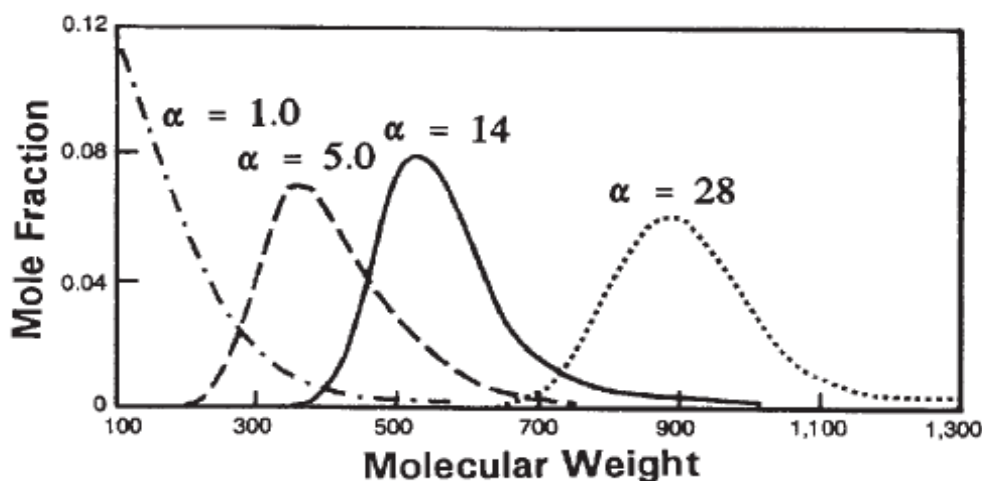


Figura 2.4.- Distribución gamma para diferentes valores de α .

La función de densidad de probabilidad continua debe ser definida en el intervalo $[\eta, \infty]$. La integral de $p(M)$ sobre un intervalo $[\eta, M_{bi}]$ puede ser considerado como una función de probabilidad acumulativa, $P(M_{bi})$, y es equivalente a la fracción mol normalizada acumulativa:

$$P(M_{bi}) = \int_{\eta}^{M_{bi}} p(M) dM \quad (2.66)$$

La ecuación (2.66) representa el área bajo la curva $p(M)$ desde η hasta M_{bi} . La expresión (2.61) se satisface si la integral de $p(M)$ sobre el intervalo $[\eta, M_{bi}]$ suma la unidad conforme M_{bi} se aproxima a infinito.

Un balance de materia para C_{7+} , correspondiente a la expresión (2.62), requiere la siguiente relación para satisfacerse:

$$\int_{\eta}^{\infty} Mp(M) dM = M_{7+} \quad (2.67)$$

El valor dado en la ecuación (2.67) es una expresión para la masa total de la fracción C_{7+} .

La fracción mol, z_i , del pseudo-componente i , limitado por el intervalo de pesos moleculares M_{bi-1} hasta M_{bi} , es expresado por la integral de $p(M)$ entre estos límites, como lo muestra la Figura 2.5:

$$z_i = \int_{M_{bi-1}}^{M_{bi}} p(M) dM \quad (2.68)$$

Mientras el peso molecular promedio M_i de este pseudo-componente esta dado por la expresión:

$$M_i = \frac{\int_{M_{bi-1}}^{M_{bi}} Mp(M) dM}{z_i} \quad (2.69)$$

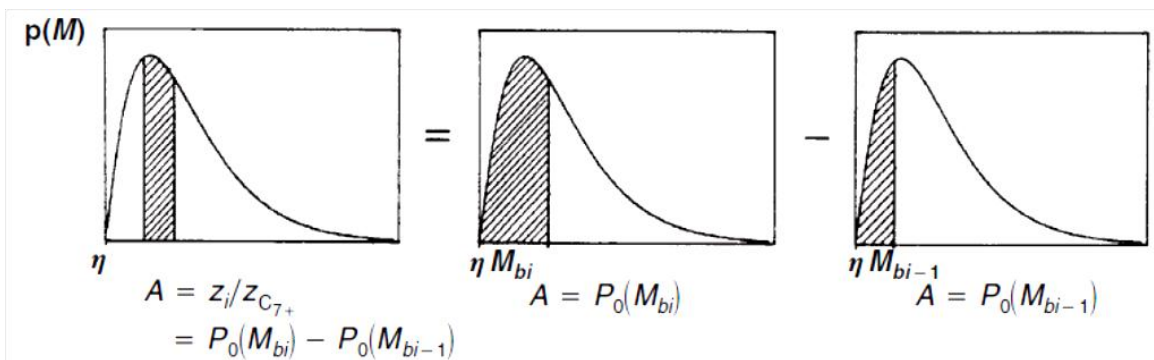


Figura 2.5.- Interpretación gráfica de áreas bajo la curva de la función gamma de densidad $p(M)$ que son proporcionales a la fracción mol normalizada.

La función $P(M_{bi})$, definida por la expresión (2.66), puede expresarse como una serie infinita:

$$P(M_{bi}) = \frac{e^{-y}y^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{y^j}{\prod_{k=0}^j (\alpha+k)} \quad (2.70)$$

con:

$$y = \frac{(M_{bi}-\eta)}{\beta} \quad (2.71)$$

Si el área desde η hasta la frontera del peso molecular M_b está definida como $P_0(M_b)$, entonces el área de la sección i es $P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})$, la fracción mol puede ser escrita:

$$z_i = z_{C_{7+}} [P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})] \quad (2.72)$$

El peso molecular promedio en el mismo intervalo está dado por:

$$M_i = \eta + \alpha\beta \frac{[P_1(M_{bi}) - P_1(M_{bi-1})]}{[P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})]} \quad (2.73)$$

donde:

$$P_0 = QS \quad (2.74)$$

$$P_1 = Q(S - 1/\alpha) \quad (2.75)$$

$$Q = e^{-y}y^\alpha / \Gamma(\alpha) \quad (2.76)$$

$$S = \sum_{j=0}^{\infty} y^j [\prod_{k=0}^j (\alpha + k)]^{-1} \quad (2.77)$$

y ha sido definida en la ecuación (2.71)

La función gamma puede ser estimada por $\Gamma(x+1) = 1 + \sum_{i=1}^8 A_i x^i$ donde:

$$A_1 = -0.577191652$$

$$A_5 = -0.756704078$$

$$A_2 = 0.988205891$$

$$A_6 = 0.482199394$$

$$A_3 = -0.897056937$$

$$A_7 = -0.193527818$$

$$A_4 = 0.918206857$$

$$A_8 = 0.035868343.$$

Este modelo probabilístico describe la distribución molar de fracciones pesadas distintas a la fracción C₇₊ y puede ser utilizado para estimar, fijar o extender distribuciones molares experimentales.

2.4. Parámetros de interacción binaria para petróleo.

Un ajuste a la representación del comportamiento de mezclas de hidrocarburos al utilizarse una ecuación de estado cúbica ha sido la implementación de un parámetro, denominado parámetro de interacción binaria, en el cual se relacionan las interacciones por fuerzas intermoleculares en pares de moléculas entre compuestos diferentes, siendo despreciables para moléculas idénticas.

Los parámetros de interacción binaria se han estimado en pares de compuestos mediante un ajuste de parámetros en datos experimentales para puntos de ebullición, de tal forma que estos valores ajusten en la ecuación de estado cúbica la estimación de la presión de burbuja calculada con la medida experimentalmente.

Para el caso de mezclas de hidrocarburos, Katz y Firoozabadi^[27] proponen una correlación gráfica entre el parámetro de interacción binaria para compuestos de hidrocarburo y metano, y la densidad del líquido a 15°C, que posteriormente Whitson^[9] presenta en una correlación de la forma:

$$\delta_{C1-ci} = 0.14 \gamma_i - 0.0668 \quad (2.78)$$

donde γ_i es la gravedad específica de la fracción i .

Esta correlación es utilizada para las interacciones binarias entre metano y fracciones de hidrocarburos y los valores obtenidos son útiles en la representación del modelo de ecuación de estado cúbica Peng-Robinson.

Por otro lado Chueh y Prausnitz^[28] proponen un modelo para la representación de los valores de los parámetros de interacción binaria en función de los volúmenes críticos de las fracciones de hidrocarburos, de la forma:

$$A \left[1 - \left(\frac{2(Vc_i * Vc_j)^{1/6}}{Vc_i^{1/3} + Vc_j^{1/3}} \right)^\theta \right] \quad (2.79)$$

donde A y θ son parámetros a ajustar, Vc_i y Vc_j son los volúmenes críticos de las fracciones i, j .

2.5. Métodos numéricos.

El estudio de equilibrio de fases y comportamiento volumétrico, de mezclas multicomponentes de hidrocarburos, involucra la resolución de múltiples ecuaciones no lineales, que a diferencia de las ecuaciones que son lineales la forma de resolución es más difícil o no se puede obtener de forma directa, por ello es necesario recurrir a la aplicación de métodos iterativos para poder obtener la solución de estas ecuaciones o sistemas de N ecuaciones de N variables.

2.5.1. Método de Newton-Raphson.

El método de Newton-Raphson es un procedimiento para la solución numérica de ecuaciones algebraicas, aplicable a cualquier número N de ecuaciones que se expresan como función de N variables.

Si se considera una ecuación $f(x)$, la cual sólo es función de una variable x ; la finalidad es encontrar una raíz de esta ecuación, o sea, el valor de x para el cual la función es cero. Cuando no es posible obtener en forma directa la raíz, se utiliza un procedimiento numérico, como el método de Newton-Raphson.

En la proximidad a un valor arbitrario $x=x_0$, la función $f(x)$ se puede aproximar por medio de una línea tangente trazada en $x=x_0$. La ecuación de la línea tangente viene dada por la relación lineal:

$$g(x) = f(x_0) + \left[\frac{df(x)}{dx} \right]_{x=x_0} (x - x_0) \quad (2.80)$$

donde $g(x)$ es el valor de la ordenada en x . La raíz de esta ecuación se encuentra ajustando $g(x) = 0$ y resolviendo para x ; el valor resultante es x_1 , ya que la función real no es lineal, ésta no es la raíz de $f(x)$, sin embargo dicho valor se encuentra más cerca de la raíz que el valor inicial x_0 . Ahora la función $f(x)$ se aproxima mediante una segunda línea, tangente a la curva en $x=x_1$, y se repite el procedimiento, conduciendo esta aproximación lineal a una raíz en x_2 , un valor aún más cercano a la raíz de $f(x)$, la Figura 2.6 muestra el esquema de aproximación lineal descrito en el método de Newton-Raphson. La fórmula general para la iteración es:

$$f(x_n) + \left[\frac{df(x)}{dx} \right]_{x=x_n} \Delta x_n = 0 \quad (2.81)$$

con

$$\Delta x_n = x_{n+1} - x_n \quad (2.82)$$

La ecuación (2.81) genera valores sucesivos de Δx_n y valores sucesivos de $f(x_n)$. El proceso comienza con un valor inicial de x_0 y continúa hasta que Δx_n o $f(x_n)$ se aproximan a cero dentro de una tolerancia previamente establecida.

El método de Newton-Raphson se extiende sin dificultad a la solución de ecuaciones simultáneas. Para el caso de N ecuaciones con N incógnitas supóngase que f_1, f_2, \dots, f_n representan las funciones que dependen de las variables x_1, x_2, \dots, x_n . La finalidad es encontrar los valores de x_1, x_2, \dots, x_n para los cuales todas las funciones sean cero. En analogía con la ecuación (2.81) la representación general para el sistema de ecuaciones se puede describir por la siguiente ecuación:

$$f_i + \sum_{j=1}^N \left[\frac{df_i}{dx_j} \right] \Delta x_{i_k} = 0 \quad i = 1, \dots, N; \quad j = 1, \dots, N \quad (2.83)$$

con

$$\Delta x_{i_k} = x_{i_{k+1}} - x_{i_k} \quad (2.84)$$

donde k es el índice de iteración.

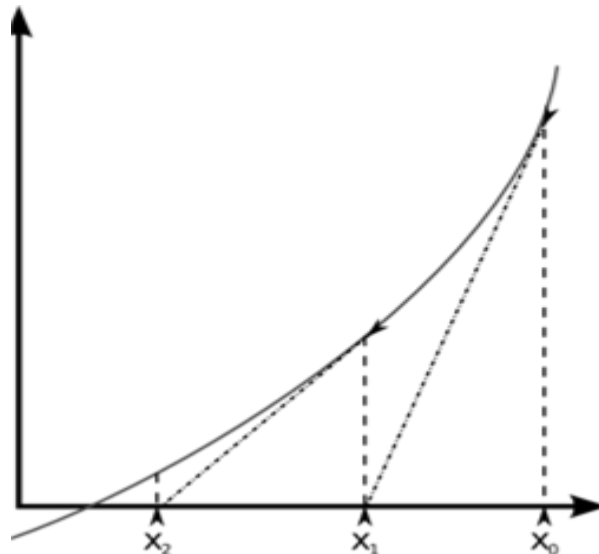


Figura 2.6.- Aproximación lineal descrito para el método de Newton-Raphson

2.5.2. Ajuste de Modelos por Mínimos Cuadrados Lineales.

La idea de la estimación del valor óptimo por mínimos cuadrados es usada para calcular el valor de los coeficientes en un modelo de datos experimentales. En la estimación se debe tener en cuenta que el número de de grupos de datos debe ser igual o mayor que el número de coeficientes

en el modelo. Mínimos cuadrados es la aplicación de optimización para obtener la mejor solución de un modelo; significa que la suma de los cuadrados de los errores entre los valores calculado y experimental de la variable dependiente en cada punto es mínima.

Un modelo algebraico general que es lineal en sus coeficientes:

$$y = \sum_{j=1}^p \beta_j x_j \quad (2.85)$$

al introducirse en una suma de cuadrados de la función objetivo error, tenemos:

$$f = \sum_{i=1}^n (Y_i - \sum_{j=1}^p \beta_j x_{ij})^2 \quad (2.86)$$

donde la variable independiente es identificada por los subíndices i para el número de grupo de datos y j para las variables independientes.

Empleando una notación matricial:

$$Y = X\hat{\beta} + \varepsilon \quad (2.87)$$

ε = error aleatorio en los datos.

Y = vector de variables dependientes medidas.

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_p \end{bmatrix} \quad Y = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_p \end{bmatrix} \quad X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{bmatrix} \quad (2.88)$$

La función objetivo a ser minimizada es:

$$f = (Y - X\beta)^T (Y - X\beta) \quad (2.89)$$

La cual tiene la solución formal vía algebra matricial:

$$\hat{\beta} = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (2.90)$$

2.5.3. Regresión No-Lineal.

Un problema de minimización por mínimos cuadrados puede ser formulado como sigue:

Una función objetivo es definida como:

$$F(x) = \varepsilon^T \varepsilon \quad (2.91)$$

Donde \mathbf{x} es un vector que representa a todas las N variables independientes, o mejor dicho los parámetros de la regresión. Los elementos de $\boldsymbol{\varepsilon}$ son las variables dependientes, o residuales. Cada valor ε_i expresa la diferencia relativa entre un dato experimental y_i y el dato estimado Y_i :

$$\varepsilon_i = w_i \left\{ \frac{[Y_i - y_i]}{y_i} \right\} \quad (2.92)$$

Donde w_i es un factor de peso. La función objetivo $F(\mathbf{x})$ puede ser descrita de igual forma como una suma de cuadrados de los residuales ε_i :

$$F(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^M \varepsilon_i^2 \quad (2.93)$$

Usualmente, Y_i , y por lo tanto $F(\mathbf{x})$ es no-lineal en \mathbf{x} , y se requiere entonces un proceso iterativo; a la iteración “ k ”, la localización del punto base en el espacio de parámetros está definido como \mathbf{x}_k . El procedimiento iterativo continúa hasta que la convergencia es alcanzada, puede ser cuando se alcanza un valor menor a una tolerancia especificada, o cuando los elementos de la siguiente expresión son muy pequeños:

$$\Delta \mathbf{x} = \mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k \quad (2.94)$$

Si se asume que $F(\mathbf{x})$ es continua, y que su primer y segunda derivada existen, un mínimo de $F(\mathbf{x})$ puede sólo ser encontrado en un punto estacionario, este es un punto donde:

$$\frac{\partial F(\mathbf{x}_k)}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.95)$$

$F(\mathbf{x}_k)$ es expandida en una serie de Taylor alrededor de la k 'ésima iteración \mathbf{x}_k ignorando los términos de tercer orden en adelante:

$$F(\mathbf{x}_k + \Delta \mathbf{x}) = F(\mathbf{x}_k) + \nabla F(\mathbf{x}_k) \Delta \mathbf{x}_k + \frac{1}{2} \nabla^2 F(\mathbf{x}_k) (\Delta \mathbf{x}_k)^2 + (\mathbf{0})^3 \quad (2.96)$$

La primera y segunda derivada de F son descritas como sigue:

$$\nabla F(\mathbf{x}_k) = 2\mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}_k) \quad (2.97)$$

$$\nabla^2 F(\mathbf{x}_k) = 2[\mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{J}(\mathbf{x}_k) + \mathbf{Q}(\mathbf{x}_k)] \quad (2.98)$$

donde los elementos de la matriz Jacobiana, \mathbf{J} , son:

$$J(x_k)_{ij} = \frac{\partial \varepsilon(x_k)_i}{\partial x_j} \quad (2.99)$$

y $\nabla^2 \mathbf{F}$ es la matriz Hessiana, \mathbf{H} , de segundas derivadas de \mathbf{F} con respecto a los parámetros \mathbf{x} . La matriz \mathbf{Q} está definida de la forma:

$$\mathbf{Q}(x_k) = \sum_{i=1}^M \varepsilon_i(x_k) \nabla^2 \varepsilon_i(x_k) \quad (2.100)$$

Los elementos de la matriz \mathbf{Q} regularmente se asumen muy pequeños, por lo que \mathbf{Q} se considera despreciable. A primera vista, esta parece ser una buena aproximación sólo cerca de la solución; sin embargo, como los residuos están igualmente distribuidos entre valores positivos y negativos, esta es en general una buena aproximación, a menos que los grupos de datos incluyan errores sistemáticos.

2.5.3.1. Modelo de Gauss-Newton.

El modelo de Gauss-Newton siempre asume que \mathbf{Q} puede ser despreciable. El problema de mínimos cuadrados puede entonces ser expresado de la forma:

$$(\mathbf{J}^T \mathbf{J}) \Delta \mathbf{x}_k = \mathbf{J}^T \boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.101)$$

Debido a que la matriz Hessiana es aproximada por la primera derivada de los residuales $\boldsymbol{\varepsilon}$ y se simplifica a la forma $\mathbf{H} \approx \mathbf{J}^T \mathbf{J}$, la solución de la ecuación anterior se puede reescribir como:

$$\Delta \mathbf{x}_k = -\mathbf{H}^{-1} \mathbf{J}^T \boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.102)$$

Una condición necesaria para la existencia de un mínimo es que \mathbf{H} se defina positiva, por lo que todos los eigenvalores de \mathbf{H} son positivos. Cuando alguno o todos los eigenvalores de \mathbf{H} son menores a cero, el espacio de parámetros representa un punto silla o un máximo. Cuando \mathbf{H} es singular o cercano a cero, la inversa no existe, y la ecuación (2.106) no tiene solución. En este caso, \mathbf{H} podría tener uno o más eigenvalores igual a cero. Incluso cuando los eigenvalores son cercanos a cero, la matriz \mathbf{H} se aproxima a la singularidad. Esto conlleva a redondear errores en la inversión de \mathbf{H} y resulta en valores poco reales para $\Delta \mathbf{x}_k$. Típicamente, esto ocurre cuando una regresión de parámetros con un efecto despreciable en la suma de cuadrados está definida.

Cuando H es positiva, el modelo de Gauss-Newton resulta un vector solución $\Delta \mathbf{x}_k$ con una dirección la cual siempre lleva al valor más bajo de la suma de cuadrados en la vecindad de \mathbf{x}_k . Esto es conocido como la propiedad de convergencia truncada.

2.5.3.2. Método de Levenberg-Marquardt.

Marquardt^[44] realizó un método, basado en la propuesta de Levenberg en 1944, para pequeñas variaciones entre los extremos del método de Gauss-Newton y Descenso acelerado. Este último método es utilizado lejos del mínimo, cambiando continuamente el valor del primero conforme se aproxima al mínimo.

La modificación al método de Gauss-Newton propuesta por Levenberg se presenta como

$$\Delta \mathbf{x}_k = (\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \lambda \mathbf{I})^{-1} \mathbf{J}^T \boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.103)$$

O con la modificación propuesta por Marquardt

$$\Delta \mathbf{x}_k = (\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \lambda \mathbf{D})^{-1} \mathbf{J}^T \boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.104)$$

donde λ es un factor de ajuste adimensional y \mathbf{D} es una matriz diagonal con elementos iguales a los elementos diagonales de $\mathbf{J}^T \mathbf{J}$. Este modelo es conocido como el arreglo de Levenberg-Marquardt, en el que la dirección de $\Delta \mathbf{x}_k$ es intermedia ente la dirección del incremento del método de Gauss-Newton ($\Delta \mathbf{x}_k \rightarrow 0$) y la dirección del método descenso acelerado $\mathbf{J}^T \boldsymbol{\varepsilon} / |\mathbf{J}^T \boldsymbol{\varepsilon}|$ ($\Delta \mathbf{x}_k \rightarrow \infty$).

Levenberg recomienda aumentar la diagonal de $\mathbf{J}^T \mathbf{J}$ utilizando un factor aditivo, mientras que Marquardt recomienda el incremento de la diagonal utilizando un factor multiplicativo $(1+\lambda)$. El procedimiento del método de Marquardt genera un incremento el cual es invariante en una transformación de escalamiento de los parámetros, esto es, si la escala para un componente del vector de parámetros es doblada, y el componente correspondiente del incremento reducido a la mitad, el resultado será el mismo, como en el incremento en la escala original.

El algoritmo de Levenberg-Marquardt es más difícil de implementar que el algoritmo de Gauss-Newton; no obstante, ha sido utilizado para resolver muchos problemas de mínimos cuadrados no lineales.

En el método de Levenberg-Marquardt el incremento $\Delta \mathbf{x}_k$ es la solución de mínimos cuadrados del sistema con la matriz de derivadas

$$\begin{bmatrix} J \\ \sqrt{\lambda} D^{1/2} \end{bmatrix} \quad (2.105)$$

y el vector de resultados

$$\begin{bmatrix} \varepsilon \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.106)$$

Para la solución utilizando este método es necesario asignar valores iniciales del conjunto de parámetros \mathbf{x} . Al parámetro λ le es asignado un valor inicial, normalmente $\lambda=10^{-3}$; si el valor de $\Delta\mathbf{x}_k$ obtenido resolviendo las ecuaciones aumentadas conduce a una reducción del error ε , entonces el incremento es aceptado y λ es dividido por 10 para la siguiente iteración; por otro lado, si el valor de $\Delta\mathbf{x}_k$ conduce a un aumento del error, entonces λ es multiplicado por 10 y se resuelven de nuevo las ecuaciones normales aumentadas, este proceso continúa hasta que el valor $\Delta\mathbf{x}_k$ encontrado da lugar a un decremento del error. Este proceso de resolver repetidamente las ecuaciones normales aumentadas para diferentes valores λ hasta encontrar un valor aceptable de $\Delta\mathbf{x}_k$ es lo que constituye una iteración del algoritmo de Levenberg-Marquardt.

2.5.4. Método híbrido de Powell^[35].

Al considerar problemas que consisten en encontrar la solución \mathbf{x} de un sistema de n ecuaciones no lineales con n variables, dados valores iniciales de iteración $\mathbf{x}^{(0)}$, varios métodos han sido estudiados y se ha demostrado que convergen de forma cuadrática o superlineal si los estimados $\mathbf{x}^{(0)}$ se encuentran cerca de la solución. Sin embargo, no siempre se cuenta con un buen estimado inicial para una gran cantidad de problemas y por ello es necesario utilizar un algoritmo más robusto.

El método de Newton está basado en una aproximación lineal de \mathbf{f} alrededor de la k -ésima iteración $\mathbf{x}^{(k)}$.

$$\mathbf{f}[\mathbf{x}^{(k)} + \boldsymbol{\alpha}^{(k)}] = \mathbf{f}[\mathbf{x}^{(k)}] + \mathbf{J}^{(k)} \boldsymbol{\alpha}^{(k)} \quad (2.107)$$

donde:

$$\mathbf{J}^{(k)} = \left(\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \right)^{(k)} \quad (2.108)$$

es la matriz jacobiana de \mathbf{f} respecto a \mathbf{x} .

La marca de paso del método de Newton $\alpha^{(k)} = \mathbf{x}^{(k+1)} - \mathbf{x}^{(k)}$ es obtenida al asignar un valor de θ a la parte de la izquierda de la ecuación (2.107) y resolviendo para $\alpha^{(k)}$:

$$\alpha^{(k)} = -J^{-1(k)} \mathbf{f}^{(k)} \quad (2.109)$$

donde, por conveniencia, $\mathbf{f}^{(k)}$ denota $\mathbf{f}[\mathbf{x}^{(k)}]$.

El método de Newton es cuadráticamente convergente si $\mathbf{x}^{(k)}$ se encuentra cercano a la solución.

Si $\mathbf{x}^{(k)}$ no se encuentra cercano a la solución, no se garantiza que $\mathbf{x}^{(k+1)}$ sea un mejor estimado que $\mathbf{x}^{(k)}$ y el método de Newton no necesariamente converge. Un método que garantiza que se cumpla la condición

$$\|\mathbf{f}[\mathbf{x}^{(k+1)}]\| < \|\mathbf{f}[\mathbf{x}^{(k)}]\| \quad (2.110)$$

es el método de la máxima pendiente (steepest-descent method), donde $\|\cdot\|$ denota la norma euclidiana.

Si se considera la ecuación funcional

$$F(\mathbf{x}) = 1/2 \mathbf{f}^T(\mathbf{x}) \mathbf{f}(\mathbf{x}) \quad (2.111)$$

La dirección de máximo descenso está dado por

$$\mathbf{g} = -\nabla F(\mathbf{x}) = -J^T \mathbf{f}(\mathbf{x}) \quad (2.112)$$

Dada la k-ésima iteración $\mathbf{x}^{(k)}$ la marca de paso de la máxima pendiente $\beta^{(k)} = \mathbf{x}^{(k+1)} - \mathbf{x}^{(k)}$ está definido como:

$$\beta^{(k)} = \mu^{(k)} \mathbf{g}^{(k)} \quad (2.113)$$

Con un valor de $\mu^{(k)}$ seleccionado de tal forma que la ecuación funcional 2.111 con $\mathbf{f}^{(k)}$ reemplazado por $\mathbf{f}^{(k)} + J^{(k)} \beta^{(k)}$ se minimiza. Además se puede establecer que el valor de $\mu^{(k)}$ que minimiza

$$F(\mathbf{x}) = 1/2 [\mathbf{f}^{(k)} + \mu^{(k)} J^{(k)} \beta^{(k)}]^T \cdot [\mathbf{f}^{(k)} + \mu^{(k)} J^{(k)} \beta^{(k)}] \quad (2.114)$$

está dada por:

$$\mu^{(k)} = \left[\frac{\mathbf{g}^T \mathbf{g}}{\mathbf{g}^T \mathbf{J}^T \mathbf{J} \mathbf{g}} \right]^{(k)} \quad (2.115)$$

Aunque el método de la máxima pendiente evita que la solución a nuestro sistema de ecuaciones no lineales diverja, tiene la desventaja de converger de forma muy lenta cuando se encuentra cercano a la solución.

El método híbrido de Powell es una combinación de los dos métodos antes descritos, adoptando la característica de evitar divergencias del método de la máxima pendiente y la propiedad de la rápida convergencia del método de Newton en la vecindad de la solución.

El método de Powell involucra un valor escalar $\theta^{(k)}$, $0 \leq \theta \leq 1$, que es utilizado para definir la marca de paso $\boldsymbol{\delta}^{(k)} = \mathbf{x}^{(k+1)} - \mathbf{x}^{(k)}$ como sigue:

$$\boldsymbol{\delta}^{(k)} = \theta^{(k)} \boldsymbol{\alpha}^{(k)} + [1 - \theta^{(k)}] \boldsymbol{\beta}^{(k)} \quad (2.116)$$

Cuando $\theta^{(k)} = 1$ la ecuación (2.116) adopta la forma del método de Newton, y cuando $\theta^{(k)} = 0$ corresponde al método de la máxima pendiente.

La matriz jacobiana \mathbf{J} y su inversa \mathbf{J}^{-1} se obtienen de forma numérica o analítica al inicio de la iteración y actualizadas en cada paso:

$$\mathbf{J}^{(k+1)} = \mathbf{J}^{(k)} + \frac{[\mathbf{f}^{(k+1)} - \mathbf{f}^{(k)}] - \mathbf{J}^{(k)} \boldsymbol{\delta}^{(k)}}{\boldsymbol{\delta}^{T(k)} \boldsymbol{\delta}^{(k)}} \boldsymbol{\delta}^{T(k)} \quad (2.117)$$

$$\mathbf{J}^{-1(k+1)} = \mathbf{J}^{-1(k)} + \frac{\{\boldsymbol{\delta}^{(k+1)} - \mathbf{J}^{-1(k)} [\mathbf{f}^{(k+1)} - \mathbf{f}^{(k)}]\} \boldsymbol{\delta}^{T(k)} \mathbf{J}^{-1(k)}}{\boldsymbol{\delta}^{T(k)} \mathbf{J}^{-1(k)} [\mathbf{f}^{(k+1)} - \mathbf{f}^{(k)}]} \quad (2.118)$$

El establecimiento del valor de θ en la ecuación (2.116) se da cuando se formula Δ como el valor máximo de la norma del vector de corrección $\boldsymbol{\delta}$. Por eso, si

$$\|\boldsymbol{\alpha}^k\| \leq \Delta \quad (2.119)$$

$\theta^{(k)}$ se asigna con el valor de 1 (una marca de paso del tipo quasi-Newton), de otra forma se incluye un múltiplo de $\boldsymbol{\beta}$ en $\boldsymbol{\delta}$ de tal forma que se pueda satisfacer:

$$\|\theta \boldsymbol{\alpha} + (1 - \theta) \boldsymbol{\beta}\| = \Delta \quad (2.120)$$

Se obtiene una ecuación para θ :

$$\theta = \Delta^2 - \|\boldsymbol{\beta}\|^2 / \{(\boldsymbol{\alpha} - \boldsymbol{\beta})^2 \boldsymbol{\beta} + [(\boldsymbol{\alpha}^T \boldsymbol{\beta} - \Delta^2)^2 + (\|\boldsymbol{\alpha}\|^2 - \Delta^2)(\Delta^2 - \|\boldsymbol{\beta}\|^2)]^{1/2}\} \quad (2.121)$$

3. Metodología.

3.1. Fundamento del modelo de cálculo: Ecuaciones de Estado Cúbicas

La mayoría de cálculos PVT composicionales realizados a mezclas de petróleo están basados en una ecuación de estado cúbica. El uso de una ecuación de estado cúbica de la familia de Van der Waals en la solución de problemas de equilibrio de fases ha crecido considerablemente debido a su fácil manejo y su aceptable efectividad para predecir en lo posible dicho equilibrio así como el comportamiento volumétrico de mezclas multicomponentes comparado con resultados experimentales. Además la creciente capacidad de cómputo en los últimos años ha permitido el uso de las ecuaciones de estado para modelar el equilibrio de fases y el comportamiento volumétrico de mezclas de hidrocarburos más complejas reduciendo considerablemente el tiempo de operación en los cálculos de equilibrio

En el presente estudio son utilizadas las ecuaciones de estado cúbicas de Peng-Robinson^[26] y Soave-Redlich-Kwong^[7], ya que han sido ampliamente aceptadas para predecir el comportamiento de fases del problema de equilibrio en mezclas que contienen sustancias no polares, presentando resultados satisfactorios en un amplio rango de aplicabilidad. En este trabajo de investigación, las ecuaciones de estado antes mencionadas están expresadas en su forma cúbica:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (2.51)$$

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 3B - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.60)$$

Estas ecuaciones son resueltas analíticamente para el factor de compresibilidad Z, despejando el valor del volumen molar de la fase potencial en la que se está trabajando. En el caso de que se obtengan tres raíces reales positivas, la raíz menor es representativa de la fase líquida, mientras la raíz mayor representa la fase vapor, quedando sin significado físico el valor de la raíz intermedia. En algunas ocasiones estos modelos polinomiales, que son cúbicos en el volumen o en el factor de compresibilidad, producen únicamente una raíz real positiva que representa la presencia de una sola fase a las condiciones de presión y temperatura a las cuales se encuentra el sistema.

La Figura 3.1 es un diagrama PV esquemático, que muestra tres isotermas, de igual forma se sobrepone el domo que representa los estados de líquido y de vapor saturados. Para la isoterma $T > T_c$, la presión es una función que decrece monótonamente conforme el volumen molar

aumenta. La isoterma crítica, $T = T_c$, contiene una inflexión horizontal en el punto C, la cual es una característica del punto crítico. Para la isoterma $T < T_c$, la presión decrece rápidamente en la región del líquido comprimido conforme el volumen molar aumenta, después cruza la línea de líquido saturado, punto B, llegando a un mínimo, se eleva a un máximo y a continuación decrece cruzando la línea de vapor saturado y continúa hacia abajo dentro de la región de vapor sobrecalentado. La isoterma $T < T_c$ muestra esquemáticamente la existencia de tres raíces, puntos B, E y D, de las cuales dos fases, líquido y vapor, coexisten en equilibrio a las mismas condiciones de presión y temperatura.

El comportamiento antes descrito en las isotermas de una ecuación de estado cúbica es el mismo para todos los modelos polinomiales cúbicos en el volumen, pertenecientes a la familia de Van der Waals

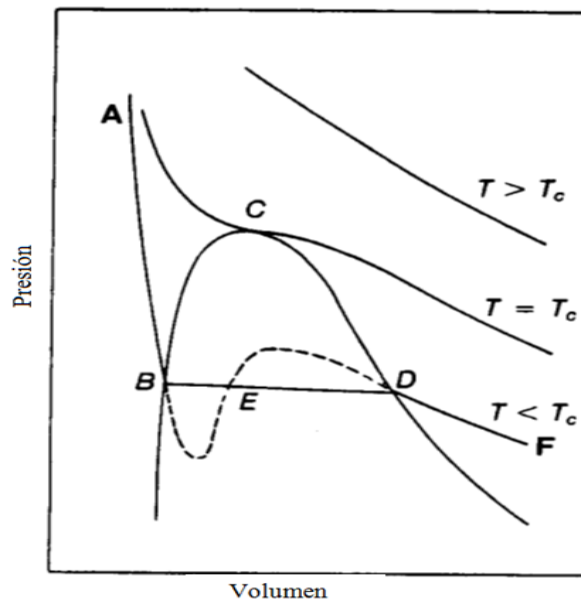


Figura 3.1.- Isotermas proporcionadas por una ecuación de estado cúbica de la familia de Van der Waals.

Por la naturaleza de una ecuación de estado cúbica es posible llevar a cabo cálculos de equilibrio a mezclas de hidrocarburos, permitiendo la estimación de propiedades PVT, que indiquen el comportamiento volumétrico de estas mezclas como una función de la presión y la temperatura; como lo es la estimación de la presión de saturación, la cual indica el inicio en la formación de la segunda fase en el sistema en estudio, a temperatura de yacimiento. El valor del volumen determinado para la fase, o las fases presentes a partir del modelo de ecuación de estado seleccionado (Peng-Robinson o Soave-Redlich-Kwong) a distintos valores de presión desde la

presión de yacimiento o alguna presión mayor establecida, hasta la presión de superficie, manteniendo la temperatura de yacimiento constante, son obtenidos a partir de un cálculo flash en cada una de las etapas previamente definidas, simulando el comportamiento volumétrico y la presencia de una o más fases en cada una de ellas.

Para llevar a cabo cada uno de los cálculos y poder estimar las propiedades PVT, así como el comportamiento volumétrico y de fases en fluidos de yacimiento es necesario satisfacer las condiciones de equilibrio termodinámico entre dos fases en un sistema, mediante el criterio de igualdad de fugacidades, expresando a la fugacidad como una medida del potencial químico relacionada directamente a la tendencia de una sustancia a preferir una fase respecto a otra a ciertas condiciones de presión y temperatura.

3.2. Caracterización de fracciones C_{n+} .

Una rutina de caracterización de fracciones pesadas, a partir de un modelo de distribución gamma de tres parámetros^[9] es desarrollado en el módulo de cálculo PVT composicional; utilizado para generar una distribución molar de pseudocomponentes de la fracción plus reportada en la mezcla de hidrocarburos que se está trabajando. La rutina tratada presenta resultados de fracción mol y peso molecular de los pseudocomponentes a partir de proporcionar como datos de entrada valores de α , η , número de pseudocomponentes a obtener, peso molecular y fracción mol de la fracción pesada.

El procedimiento de cálculo de la rutina implementada para estimar valores de los pseudocomponentes de la fracción pesada se basa en el uso de las ecuaciones presentadas en la sección 2.3 del presente trabajo, formulándose un código de cómputo para la caracterización de fracciones pesadas requiriendo como datos de entrada, los valores de peso molecular y fracción mol de la fracción pesada en estudio y un valor de η que suponga el valor del peso molecular mínimo presente en la fracción pesada a caracterizar.

3.2.1. Cuadratura Gaussiana.

Whitson *et al*^[2], generalizó el método para discretizar una distribución molar utilizando una cuadratura gaussiana. Este método generalizado aplicado a una fracción pesada, fracción C_{n+} , originalmente descrita por una función de distribución del tipo gamma, puede dividir a la fracción en un número arbitrario de pseudo-componentes; también, la nueva aproximación respeta la conservación de masa y preserva las propiedades originales de la fracción C_{n+} .

Con la aplicación de la cuadratura gaussiana es posible que múltiples muestras de crudo de un yacimiento específico puedan ser tratadas simultáneamente con un mismo proceso de caracterización, donde cada muestra puede tener diferentes propiedades en su fracción pesada, sin embargo cada uno de los pseudo-componentes tendrán el mismo peso molecular entre otras propiedades como γ , T_b , T_c , P_c , mientras la fracción mol para cada uno de los pseudo-componentes es distinta en cada una de las muestras de crudo^[2].

El método de cuadratura gaussiana es utilizado para proporcionar una representación discreta de la distribución gamma usando N puntos de cuadratura,

$$\int_0^{\infty} e^{-x} f(x) dx = \sum_{i=1}^N w_i f(x_i) \quad (3.1)$$

donde x_i expresa los punto de cuadratura y w_i los factores de peso. Combinando la ecuación (1.62) con (2.23) y definiendo $x=(M-\eta)/\beta$ en el intervalo $[0,\infty]$, se puede definir $f(x)$:

$$f(x) = \frac{x^{(\alpha-1)}}{\Gamma(\alpha)} \quad (3.2)$$

Valores de x_i y w_i se encunetran tabulados para varios números de puntos de cuadratura $N^{[17]}$, la Tabla 3.1 presenta valores para $N=3$ y $N=5$, que son los valores típicos utilizados en el método de cuadratura gaussiana.

El peso molecular de los pseudo-componentes es determinado a partir de los puntos de cuadratura y los parámetros de distribución β y η :

$$M_i = \eta + \beta x_i \quad (3.3)$$

y la fracción mol está dada por la expresión:

$$z_i = z_{c_{n+}} w_i f(x_i) \quad (3.4)$$

El método propuesto por Whitson, como se mencionó anteriormente, puede caracterizar cualquier muestra de crudo de un yacimiento con composición distinta, con un conjunto de propiedades de pseudo-componentes de la fracción C_{n+} , donde sólo varía la fracción mol de estos pseudo-componentes; esto se logra con la introducción de una modificación del parámetro β .

Tabla 3.1. Valores de x_i y w_i para valores de puntos de cuadratura gaussiana $N=3$ y $N=5$.

		x	w
N=3	1	0.415774556783	$7.11093009929 \times 10^{-1}$
	2	2.294280360279	$2.78517733569 \times 10^{-1}$
	3	6.289945082937	$1.03892565016 \times 10^{-2}$
N=5	1	0.263560319718	$5.21755610583 \times 10^{-1}$
	2	1.413403059107	$3.98666811083 \times 10^{-1}$
	3	3.596425771041	$7.59324496817 \times 10^{-2}$
	4	7.085810005859	$3.61175867992 \times 10^{-3}$
	5	12.640800844276	$2.33699723858 \times 10^{-5}$

El siguiente procedimiento es utilizado para la aplicación de la cuadratura gaussiana en una función de distribución gamma:

- 1.- Determinar el número de pseudo-componentes de C_{n+} , N , y obtener los valores de cuadratura x_i y w_i (valores típicos de N son 3 y 5).
- 2.- Especificar valores de α y η . Cuando no existen datos experimentales para determinar los valores recomendados son $\alpha=1$ y η un valor cercano al valor del peso molecular del pseudo-componente más ligero presente en la caracterización.
- 3.- Especificar el peso molecular de la fracción más pesada de los pseudo-componentes, M_N , el valor recomendado es $M_N=2.5M_{C_{n+}}$. Calcular el término de β^* ,

$$\beta^* = \frac{(M_N - \eta)}{x_N} \quad (3.5)$$

- 4.- Calcular el parámetro δ

$$\delta = \exp\left(\frac{\alpha\beta^*}{M_{C_{n+}} - \eta} - 1\right) \quad (3.6)$$

- 5.- Calcular las fracciones mol z_i y peso molecular M_i para cada pseudo-componente utilizando las ecuaciones (3.3) y (3.4) sustituyendo el valor de β por β^* , y el valor de $f(x)$,

$$f(x) = \frac{(x)^{\alpha-1} (1-\ln\delta)^\alpha}{\Gamma(\alpha) \delta^x} \quad (3.7)$$

- 6.- Comparar si el valor de $M_{C_{n+}}$ obtenido de la ecuación

$$M_{C_{n+}} = \sum_{i=1}^N z_i M_i \quad (3.8)$$

es igual al valor de la fracción $M_{C_{n+}}$ medido en la composición de la fracción pesada del crudo. En el caso que no se cumpla esta igualdad se ajusta el valor del parámetro δ , sin embargo se debe considerar que el método de cuadratura gaussiana es aproximado, el valor del peso molecular $M_{C_{n+}}$ puede resultar en una pequeña diferencia respecto al valor medido.

Se desarrolla una rutina de cálculo en código FORTRAN basado en el procedimiento anteriormente descrito para caracterización de fracciones pesadas por el método de cuadratura gaussiana en una función de distribución gamma.

3.2.2. Estimación de propiedades de inspección.

En ausencia de datos experimentales, los valores de peso molecular, gravedad específica y punto de ebullición deben ser estimados a partir de correlaciones. Esta situación se presenta cuando se realiza una caracterización de fracciones pesadas haciendo uso de un modelo de distribución molar. Katz y Firoozabadi^[27] sugieren un conjunto de datos generalizados para propiedades de fracciones de petróleo que van de C_6 a C_{45} los cuales han sido medidos experimentalmente.

El factor de caracterización de Watson ha resultado lo suficientemente aceptable en la estimación de propiedades de fracciones caracterizadas y es ampliamente utilizado como un parámetro de correlación de propiedades en fracciones de petróleo tales como peso molecular, viscosidad y propiedades críticas.

Una relación aproximada para el factor de caracterización de Watson basada en el peso molecular y gravedad específica es:

$$K_w \approx 4.5579M^{0.15178}\gamma^{-0.84573} \quad (3.9)$$

Esta ecuación también puede ser utilizada para calcular la gravedad específica de fracciones C_{n+} determinadas por un modelo de distribución molar; asumiendo un valor constante de K_w para cada fracción, la gravedad específica, γ_i , puede ser calculada de la expresión:

$$\gamma_i = 6.0108M_i^{0.17947}K_w^{-1.18241} \quad (3.10)$$

El valor de K_w debe ser seleccionado de forma tal que la gravedad específica de la fracción C_{n+} sea calculada correctamente.

$$(\gamma_{C_{n+}}) = \frac{z_{C_{n+}}M_{C_{n+}}}{\sum_{i=1}^N (z_iM_i/\gamma_i)} \quad (3.11)$$

El factor de caracterización de Watson que satisface la ecuación (2.33) está definido como

$$K_w = \left[\frac{0.16637\gamma_{Cn+A_0}}{z_{Cn+}M_{Cn+}} \right]^{-0.84573} \quad (3.12)$$

donde $A_0 = \sum_{i=1}^N z_i M_i^{0.82053}$ (3.13)

Los punto de ebullición, T_{bi} , pueden ser estimados como

$$T_{bi} = (K_w \gamma_i)^3 \quad (3.14)$$

El factor de aromaticidad de Jacoby, J_a , es un factor de caracterización alternativo para describir la composición relativa de fracciones de petróleo. El comportamiento de la gravedad específica como una función del peso molecular es similar para el factor Jacoby y la relación para K_w . Sin embargo, la gravedad específica calculada con el método de Jacoby aumenta más rápidamente a bajos pesos moleculares, siendo menos pronunciado el cambio a pesos moleculares grandes. Una relación para el factor de Jacoby es

$$J_a = \frac{\gamma - 0.8468 + (15.8/M)}{0.2456 - (1.77/M)} \quad (3.15)$$

o en términos de la gravedad específica

$$\gamma = 0.8468 - \frac{15.8}{M} + J_a \left(0.2456 - \frac{1.77}{M} \right) \quad (3.16)$$

Yarborough modificó el factor de aromaticidad de Jacoby para estimar especialmente gravedades específicas cuando las fracciones mol y pesos moleculares son conocidas. Una relación que represente el factor de aromaticidad de Yarborough no se encuentra disponible, sin embargo Whitson ha ajustado las curvas presentadas originalmente por Yarborough utilizando la ecuación

$$\gamma_i = \exp[A_0 + A_1 i^{-1} + A_2 i + A_3 \ln(i)] \quad (3.17)$$

donde i es el número de carbonos y los valores de las constantes se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2.- Coeficientes para la correlación del factor de aromaticidad de Yarborough.

Ya	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8
A0	-7.43855E-02	-4.25800E-01	-4.47553E-01	-4.39105E-01	-2.73719E-01	-7.39412E-03	-3.17618E-01
A1	-1.72341E+00	-7.00017E-01	-7.65111E-01	-9.44068E-01	-1.39960E+00	-1.97063E+00	-7.78432E-01
A2	1.38058E-03	-3.30947E-05	1.77982E-04	4.93708E-04	3.80564E-03	5.87273E-03	2.58616E-03
A3	-3.34169E-02	8.65465E-02	1.07746E-01	1.19267E-01	5.92005E-02	-1.67141E-02	1.08382E-03

3.2.3. Estimación de propiedades críticas.

Una vez dividida la fracción C_{n+} en pseudo-componentes descritos por su fracción mol, peso molecular, gravedad específica y punto de ebullición, se debe de hacer la asignación de propiedades críticas de cada pseudo-componente. Las correlaciones más conocidas para la estimación de las propiedades críticas para crudos de distintos yacimientos son las correlaciones presentadas por Cavett en 1962, Kesler y Lee en 1976 y Riazi y Daubert en 1980, entre otras correlaciones presentadas y estudiadas para distintas mezclas de crudo. En el presente trabajo, se estudia la forma de cada una de las correlaciones disponibles para la estimación de las propiedades críticas de los pseudocomponentes de la fracción C_{n+} .

Temperatura crítica.

Es tal vez la correlación más confiable de la estimación de propiedades críticas para fracciones de petróleo. Las siguientes correlaciones para la estimación de temperatura crítica pueden ser utilizadas para fracciones de petróleo.

- Kesler-Lee

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

- Riazi-Daubert

$$T_c = 24.27871 T_b^{0.58848} \gamma^{0.3596} \quad (3.19)$$

En ambas correlaciones T_b está dada en °R, al igual que T_c .

Presión crítica

Menos confiables que las correlaciones para la estimación de la temperatura crítica, las correlaciones más utilizadas para la estimación de la presión crítica son las correlaciones de Kesler-Lee y de Riazi-Daubert.

- Kesler-Lee

$$\ln P_c = 8.3634 - \frac{0.0566}{\gamma} - \left[\left(0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2} \right) \times 10^{-3} \right] T_b + \left[\left(1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2} \right) \times 10^{-7} \right] T_b^2 - \left[\left(0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma^2} \right) \times 10^{-10} \right] \quad (3.20)$$

- Riazi-Daubert

$$P_c = (3.12281 \times 10^9) T_b^{-2.3125} \gamma^{2.3201} \quad (3.21)$$

En ambas correlaciones, las unidades de T_b son en °R, y la P_c está en psias.

Factor acéntrico

Para la estimación del factor acéntrico es utilizada la estimación de Kesler-Lee, la cual para valores de $T_{br} > 0.8$, está desarrollada específicamente para fracciones de petróleo, mientras que para valores de $T_{br} < 0.8$, la estimación está basada en una correlación de presión de vapor exacta para componentes puros.

- $T_{br} < 0.8$

$$\omega = \frac{-\ln(P_c/14.7) + A_1 + A_2 T_{br}^{-1} + A_3 \ln T_{br} + A_4 T_{br}^6}{A_5 + A_6 T_{br}^{-1} + A_7 \ln T_{br} + A_8 T_{br}^6} \quad (3.22)$$

$$A_1 = -5.92714 \quad A_2 = 6.09648 \quad A_3 = 1.28862 \quad A_4 = -0.169347 \quad A_5 = 15.2518$$

$$A_6 = -15.2518 \quad A_7 = -13.4721 \quad A_8 = 0.43577$$

- $T_{br} > 0.8$

$$\omega = -7.904 + 0.1352 K_w - 0.007465 K_w^2 + 8.359 T_{br} + (1.408 - 0.01063 K_w) T_{br}^{-1} \quad (3.23)$$

- Edmister

$$\omega = \frac{3 \log(P_c/14.7)}{7 [(T_c/T_b) - 1]} - 1 \quad (3.24)$$

Cabe mencionar que la correlación de Edmister está limitada a hidrocarburos puros y no podría ser utilizada adecuadamente en fracciones C_{n+}

Volumen crítico

Las correlaciones aplicadas para la estimación del volumen crítico están dadas en términos de peso molecular y de gravedad específica, para el caso de la correlación de Hall-Yarborough; mientras que la correlación de Riazi-Daubert utiliza el punto normal de ebullición y la gravedad específica.

- Hall-Yarborough

$$v_c = 0.025 M^{1.15} \gamma^{-0.7935} \quad (3.25)$$

- Riazi-Daubert

$$v_c = (7.0434 \times 10^{-7}) T_b^{2.3829} \gamma^{-1.683} \quad (3.26)$$

Para ambas correlaciones, las unidades de T_b son en °R, y las unidades de v_c son en ft³/lbmol.

Factor de Compresibilidad crítico

El factor de compresibilidad crítico puede ser calculado directamente de la presión crítica, temperatura crítica y volumen crítico a través de la siguiente relación:

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} \quad (3.27)$$

donde R es la constante universal de los gases.

3.2.4. Estimación de parámetros de interacción binaria.

Otro aspecto estudiado y presentado es el estudio sobre los parámetros de interacción binaria. El parámetro de interacción binaria (k_{ij}) es un factor de corrección determinado empíricamente, designado para caracterizar cualquier sistema binario formado por componentes i y j en la mezcla de hidrocarburos. Estos parámetros de interacción binaria son utilizados para modelar la interacción intermolecular mediante el ajuste empírico del término de mezclado a_m procedente de la correlación de los coeficientes de interacción electrostática a_i de los componentes de la mezcla de petróleo, utilizados en la ecuación cúbica de estado, que se representa matemáticamente por la expresión:

$$(a\alpha)_m = \sum_i \sum_j [x_i x_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij})] \quad (2.54)$$

Estos parámetros de interacción son dependientes de la diferencia en el tamaño molecular de los componentes en un sistema binario y están caracterizados por las siguientes propiedades:

- 1.- La interacción entre componentes de hidrocarburos incrementa conforme la diferencia relativa entre su crecimiento de peso molecular: $k_{i,j+1} > k_{i,j}$
- 2.- Los componentes de hidrocarburo con el mismo peso molecular tienen un parámetro de interacción binario igual a cero: $k_{i,j}=0$.
- 3.- La matriz de parámetros de interacción binaria es simétrica: $k_{i,j} = k_{j,i}$.

Los parámetros de interacción binaria se han estimado para pares de compuestos mediante un ajuste de parámetros en datos experimentales, de tal forma que estos valores ajusten en la ecuación de estado cúbica la estimación de la presión de burbuja calculada con la medida experimentalmente.

Para el caso de mezclas de hidrocarburos, Katz y Firoozabadi^[27] proponen un comportamiento gráfico entre el parámetro de interacción binaria para compuestos de hidrocarburo y metano, y la densidad del líquido a 15°C, que posteriormente Whitson^[9] presenta en una correlación de la forma:

$$\delta_{C1-ci} = 0.14 \gamma_i - 0.0668 \quad (2.78)$$

donde γ_i es la gravedad específica de la fracción i .

Esta correlación es utilizada para las interacciones binarias entre metano y fracciones de hidrocarburos y los valores obtenidos son útiles en la representación del modelo de ecuación de estado cúbica Peng-Robinson.

Por otro lado Chueh y Prausnitz proponen un modelo para la representación de los valores de los parámetros de interacción binaria en función de los volúmenes críticos de las fracciones de hidrocarburos, de la forma:

$$k_{ij} = A \left[1 - \left(\frac{2(V_{c_i} * V_{c_j})^{1/6}}{V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3}} \right)^\theta \right] \quad (2.79)$$

donde A y θ son parámetros a ajustar, V_{c_i} y V_{c_j} son los volúmenes críticos de las fracciones de hidrocarburo i y j .

Las dos correlaciones mostradas en las ecuaciones (2.78) y (2.79) son utilizadas para describir el comportamiento de la mezcla de hidrocarburos en el punto de saturación ajustando el valor calculado al dato experimental de presión de burbuja en el equilibrio, trabajando el módulo de cálculo de forma interna en la asignación de la correlación que mejor ajuste estos datos. En el caso de la aplicación de la ecuación (2.79) el valor del parámetro A se mantiene constante e igual a la unidad, mientras que el valor de θ se ajusta por un método de regresión no lineal de parámetros a utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt^[44].

3.3. Equilibrio termodinámico y comportamiento volumétrico y de fases.

Para el estudio de equilibrio de fases y comportamiento volumétrico aplicado a mezclas de hidrocarburos, es utilizada una ecuación de estado cúbica, expresando sus parámetros como la contribución de cada uno de los componentes de la mezcla mediante las reglas de mezclado, como se presenta en las ecuaciones (2.54) y (3.55). Estas ecuaciones permiten la descripción del sistema en estudio a partir de la combinación de las propiedades de cada uno de los componentes que conforman a la mezcla.

La ecuación de estado cúbica que se seleccione para el estudio de equilibrio de fases y del comportamiento volumétrico para un sistema multicomponente nos permite describir las propiedades volumétricas del propio sistema en las fases que se encuentren presentes a las condiciones de presión y temperatura que se están evaluando; mediante la aplicación de tal ecuación de estado cúbica en estudios de equilibrio de fases y comportamiento volumétrico se resuelven dos procesos de importancia significativa para este cometido, que son los cálculos de presión de saturación y flash isotérmico en mezclas de hidrocarburos, procesos de cálculo que se han estudiado e implementado en el modelo de cálculo de estudios PVT composicionales en muestras de petróleo.

Ambos procesos de cálculo son resueltos de forma iterativa teniendo como criterio de convergencia el criterio de igualdad de fugacidades de cada uno de los componentes en todas las fases presentes. La expresión de la fugacidad de los componentes de una mezcla de hidrocarburos difiere de la expresión de fugacidad para una sustancia pura, la forma que describe la fugacidad y coeficientes de fugacidad de especies en una mezcla a partir de una ecuación de estado explícita en presión fue presentada por Reid, Prausnitz y Sherwood en 1977^[5]:

$$\ln \phi_i = \ln \left(\frac{f_i(T, P, x_i)}{x_i P} \right) = \frac{1}{RT} \int_{V=\infty}^{V=ZRT/P} \left[\frac{RT}{V} - N \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \right] dV - \ln Z \quad (3.28)$$

y

$$f_i(T, P, x_i) = x_i P \exp \left(\frac{1}{RT} \int_{V=\infty}^{V=ZRT/P} \left[\frac{RT}{V} - N \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \right] dV - \ln Z \right) \quad (3.29)$$

Las expresiones de la fugacidad y del coeficiente de fugacidad de las especies en una mezcla utilizando la ecuación de estado cúbica Peng-Robinson como ecuación explícita en presión son:

$$f_i = x_i P * \exp\left\{\frac{B_i}{B_{mez}} (Z_{mez} - 1) - \ln(Z_{mez} - B_{mez}) - \frac{A_{mez}}{2\sqrt{2}B_{mez}} \left[\frac{2 \sum_j y_j A_{ij}}{A_{mez}} - \frac{B_i}{B_{mez}}\right] \ln\left[\frac{Z_{mez} + (1+\sqrt{2})B_{mez}}{Z_{mez} + (1-\sqrt{2})B_{mez}}\right]\right\} \quad (3.30)$$

y

$$\ln\phi_i = \frac{B_i}{B_{mez}} (Z_{mez} - 1) - \ln(Z_{mez} - B_{mez}) - \frac{A_{mez}}{2\sqrt{2}B_{mez}} \left[\frac{2 \sum_j y_j A_{ij}}{A_{mez}} - \frac{B_i}{B_{mez}}\right] \ln\left[\frac{Z_{mez} + (1+\sqrt{2})B_{mez}}{Z_{mez} + (1-\sqrt{2})B_{mez}}\right] \quad (3.31)$$

Así mismo, en el caso del modelo Soave-Redlich-Kwong, las expresiones para la fugacidad y el coeficiente de fugacidad son:

$$f_i = x_i P * \exp\left\{\frac{B_i}{B_{mez}} (Z_{mez} - 1) - \ln(Z_{mez} - B_{mez}) - \frac{A_{mez}}{B_{mez}} \left[\frac{2 \sum_j y_j A_{ij}}{A_{mez}} - \frac{B_i}{B_{mez}}\right] \ln\left[1 + \frac{B_{mez}}{Z}\right]\right\} \quad (3.32)$$

y

$$\ln\phi_i = \frac{B_i}{B_{mez}} (Z_{mez} - 1) - \ln(Z_{mez} - B_{mez}) - \frac{A_{mez}}{B_{mez}} \left[\frac{2 \sum_j y_j A_{ij}}{A_{mez}} - \frac{B_i}{B_{mez}}\right] \ln\left[1 + \frac{B_{mez}}{Z_{mez}}\right] \quad (3.33)$$

respectivamente.

3.3.1. Presión de saturación.

El término “presión de saturación” es utilizado para definir la presión a la cual, a una temperatura específica, en un sistema que se encuentra en una sola fase inicia la aparición de una segunda

fase. En el caso de mezclas de hidrocarburos, cuando la fase presencial es líquida, en el punto al cual inicia la aparición de la fase vapor se le denomina presión de burbuja; de forma análoga si la fase presencial es vapor, el punto al cual inicia la condensación y comienza a formarse la fase líquida se denomina presión de rocío.

El problema de la presión de saturación puede definirse de la siguiente forma: para una mezcla de N componentes cuya composición z_i es conocida a una temperatura específica, se debe determinar la presión y la composición de la fase que comienza a formarse, y_i cuando la fase presencial es líquido y la que aparece es vapor o x_i si la fase presente es vapor y la que inicia es líquida. Debido a que el sistema consiste en un conjunto de ecuaciones no lineales, el problema debe resolverse utilizando un método iterativo. Comúnmente se utiliza un método de Newton-Raphson o un método de sustituciones sucesiva^{[33][35][36]} para resolver el problema.

Para una mezcla multicomponente se tienen $N+1$ ecuaciones con $N+1$ incógnitas, que son las composiciones de los N componentes en la fase que inicia y el valor de la presión a la cual se da el inicio de la segunda fase. Las N ecuaciones que describen el equilibrio se pueden expresar:

$$f_i^l(z_i, p) - f_i^v(y_i, p) = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (3.34)$$

y la ecuación $N+1$:

$$1 - \sum_{i=1}^N y_i = 0 \quad (3.35)$$

Y_i se interpreta como una fracción mol que está definida como:

$$Y_i = z_i \frac{\phi_i^l(z_i, p)}{\phi_i^v(y_i, p)} \quad (3.36)$$

donde ϕ_i es el coeficiente de fugacidad para el i -ésimo componente, y los superíndices, l y v determinan a la fase que corresponden, líquida o vapor respectivamente.

Se introduce la expresión del valor K de cada componente y que se define como:

$$K_i = \frac{\phi_i^l(z_i, p)}{\phi_i^v(y_i, p)} \quad (3.37)$$

de modo que al sustituirse en la expresión (3.36), se obtiene:

$$Y_i = z_i K_i \quad (3.38)$$

Una primera estimación de si una mezcla multicomponente producirá o no una mezcla de dos fases en equilibrio a condiciones de presión y temperatura dadas, puede obtenerse por inspección de los valores K . Si todos los valores K son mayores que la unidad, la fase que sale es vapor sobrecalentado por encima del punto de rocío; si todos los valores K son menores que la unidad la única fase que sale es un líquido subenfriado por debajo del punto de burbuja.

La fracción mol de la fase que comienza a formarse es determinada a partir de la siguiente ecuación:

$$y_i = Y_i / \sum_{j=1}^N Y_j \quad (3.39)$$

Otra forma de expresar el valor K_i en términos de las fracciones mol de la fase presente y la fase que comienza a formarse es:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.40)$$

de tal forma que y_i puede ser expresado como:

$$y_i = K_i x_i \quad (3.41)$$

así mismo:

$$\sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N K_i x_i = 1 \quad (3.42)$$

La solución del problema se encuentra cuando $F(y,p)=0$, donde:

$$F(y, p) = \sum_{i=1}^N x_i K_i - 1 \quad (3.43)$$

El método presentado en este trabajo para resolver la presión de saturación consiste en una estimación inicial de la presión de saturación, el cual es un dato proporcionado por el usuario, así como valores iniciales de las K_i de equilibrio, los cuales son estimados de la relación empírica propuesta por Wilson^[47]

$$K_i = \frac{1}{P_r} \exp(5.37 * (1 + \omega) * (1 - Tr)) \quad (3.44)$$

Con estos valores iniciales de K_i y con apoyo de la ecuación (3.40) se estiman las composiciones de la segunda fase y se normalizan las composiciones de ambas fases, dependiendo de la fase en la que se presente el sistema. La expresión como se muestra es para el caso en el que la fase

presente sea líquida y la fase que aparece es vapor. Puede sustituirse la ecuación cuando la fase presente es vapor y se estime la composición de la fase líquida, que es la fase que aparece.

Se calculan las fugacidades de todos los componentes en ambas fases a las condiciones de temperatura de yacimiento, el valor inicial de la presión de saturación y las respectivas composiciones de ambas fases, de igual forma se recalculan los valores de K_i utilizando la ecuación (3.37) o la ecuación (3.40).

Se evalúa el criterio de convergencia del sistema en dos fases, mediante la ecuación (3.43), regularmente no se alcanza el valor de cero, sin embargo se establece una tolerancia, ϵ , la cual suele expresarse en el orden de 10^{-6} o 10^{-8} para la diferencia de fugacidades.

Si los valores inicialmente estimados de presión de saturación y K_i 's de equilibrio satisfacen la condición de equilibrio, el cálculo finaliza imprimiendo el valor de la presión de saturación y las composiciones de las dos fases presentes en el sistema. En caso contrario, se estiman nuevos valores para la presión y la composición de la fase que se forma resolviendo un jacobiano que se construye a partir de las expresiones de derivada de las fugacidades de la segunda fase respecto a su composición y respecto a la presión como se presenta en el apéndice A.

3.3.2. Flash isotérmico de dos fases.

En un sistema multicomponente a presión, temperatura y composición de alimentación conocidas, el cálculo flash o separación de fases permite conocer la cantidad y composición de cada una de las fases en equilibrio. La mezcla con composición de alimentación z_i puede dividirse en dos fases con composiciones en equilibrio x_i y y_i , o puede permanecer en una fase a las condiciones de presión y temperatura dadas.

La solución a este proceso está limitada por tres restricciones:

- 1.- No existen fuerzas adicionales, e.g. fuerza de gravedad, que condicionen el equilibrio de las fases presentes en el sistema.
- 2.- El criterio de equilibrio termodinámico es que el potencial químico del componente i en la fase 1 sea igual al potencial químico del componente i en la fase 2.
- 3.- El balance de materia debe ser preservado.

Cuando una cantidad de moles de un sistema multicomponente con composición de alimentación

z_i se somete a un proceso flash, el balance de materia por componentes puede escribirse:

$$(1 - V)x_i + Vy_i = Fz_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (3.45)$$

donde V representa los moles de vapor y el término $(1 - V)$ representa los moles de líquido, L , de modo que $L + V = 1$; F representa los moles de alimentación; x_i y y_i representan la fracción mol del componente i en la fase líquida y la fase vapor respectivamente, y al igual que z_i deben sumar la unidad

$$\sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N z_i = 1 \quad (3.46)$$

Recordando que el valor K_i de equilibrio se puede expresar por la ecuación (3.44), combinado esta ecuación con la ecuación (3.40), se obtiene una expresión para x_i en términos de z_i , K_i y V :

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)}, \quad i = 1, \dots, N \quad (3.47)$$

del mismo modo para y_i :

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)}, \quad i = 1, \dots, N \quad (3.48)$$

En 1952, Rachford y Rice definieron la función $h(V/F)^{[2]}$:

$$h\left(\frac{V}{F}\right) = \sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = 0 \quad (3.49)$$

La expresión (3.49) al combinarse con las expresiones (3.47) y (3.48) resulta en la siguiente ecuación:

$$h\left(\frac{V}{F}\right) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)} = 0 \quad (3.50)$$

conocida como ecuación de Rachford-Rice.

El proceso de flash isotérmico al igual que para el caso del cálculo de presión de saturación implica un método iterativo para su resolución, la cual debe satisfacer el cumplimiento de las condiciones puestas por las ecuaciones (3.45) y (3.46) en conjunto con el criterio de equilibrio termodinámico de igualdad de potenciales químicos mencionado en la segunda restricción y que traducido a igualdad de fugacidades queda:

$$f_i^l(T, P, x_i) = f_i^v(T, P, y_i) \quad (3.51)$$

Distintos procedimientos se han propuesto para la solución del proceso de separación flash isotérmico de dos fases^{[24][32][33][35][43]}. En el presente trabajo se utiliza un modelo global para la resolución de la separación flash, el cual es inicializado por un método de sustituciones sucesivas expresando la derivada de la ecuación (3.50) de la siguiente forma:

$$\frac{dh}{d\left(\frac{V}{F}\right)} = - \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i-1)^2}{\left[1+\frac{V}{F}(K_i-1)\right]^2} \quad (3.52)$$

El procedimiento de cálculo se inicia suponiendo un valor de $V/F=0.5$ y estimando los valores iniciales de K_i a partir de la expresión (3.44) ya conocida; con estos valores se estiman los valores de la composición x_i y y_i .

A partir de los valores de las composiciones para las fases líquido y vapor se resuelve la ecuación de estado que se haya seleccionado para trabajar (Peng-Robinson o Soave-Redlich-Kwong) y se obtienen los valores de Z^l y Z^v , valores que son utilizados para obtener las fugacidades y coeficientes de fugacidad de cada uno de los componentes en ambas fases. Posteriormente la composición de la fase líquida es recalculada con ayuda de la ecuación (3.47), mientras que la composición de la fase vapor se obtiene a través de la ya conocida ecuación (3.48); una vez conocidos los valores de las composiciones se evalúa la condición enunciada en la ecuación (3.51), si la condición se cumple o al igual que en el caso del cálculo de punto de saturación el valor es inferior a una tolerancia, ϵ , previamente especificada, el cálculo ha finalizado, en caso contrario se calcula un nuevo valor de V/F por el método de Newton-Raphson utilizando la ecuación (3.52) que se sustituye en la expresión siguiente:

$$\left(\frac{V}{F}\right)^{k+1} = \left(\frac{V}{F}\right)^k - h\left(\frac{V}{F}\right) / \frac{dh\left(\frac{V}{F}\right)}{d\left(\frac{V}{F}\right)} \quad (3.53)$$

hasta obtener el valor de convergencia. Con lo cual se han obtenido los valores iniciales para el cálculo del flash por un método iterativo de solución global, que consiste en un sistema de $2N+2$ ecuaciones con $2N+2$ variables independientes, donde N representa el número de componentes presentes en la mezcla en estudio. El sistema de ecuaciones está formado por las ecuaciones de balance de materia por componente, ecuación (3.45); el balance de materia global ($L+V=I$); una

ecuación restrictiva, ecuación (3.46) y las ecuaciones de equilibrio termodinámico de fases, ecuación (3.51); siendo las variables independientes: L , V , x_i y y_i . El sistema de ecuaciones es expandido en serie de Taylor, de forma semejante como en el sistema de ecuaciones de la presión de saturación, truncado en la expresión de las primeras derivadas:

$$F_i = F_i(w) + \sum_{j=1}^c \frac{\partial F_i}{\partial w_j} \Delta w_j \quad (3.54)$$

donde $\frac{\partial F_i}{\partial w_j}$ puede representarse en forma matricial como el jacobiano, \mathbf{J} , del sistema de ecuaciones, así mismo Δw_i puede ser expresado como el vector de incrementos $\boldsymbol{\alpha}$ y la expresión $F_i(w)$ puede ser representada como el vector de funciones \mathbf{F} . Haciendo cero el término de la izquierda y sustituyendo cada una de las expresiones anteriores se obtiene la expresión:

$$\mathbf{F} + \mathbf{J}\boldsymbol{\alpha} = 0 \quad (3.55)$$

Cómo se mencionó anteriormente, distintos métodos han sido desarrollados para la resolución del sistema de ecuaciones expresado en términos de la matriz jacobiana. En el presente trabajo se utiliza el método híbrido de Powell.

Las derivadas respecto a presión y composición de la fugacidad y del factor Z necesarias para la resolución de los sistemas en los procesos de cálculo de presión de saturación y flash isotérmico de dos fases, son resueltas de forma analítica y su solución es presentada en el apéndice B.

A partir de la metodología arriba descrita se obtienen valores de volumen y composición en cada uno de los valores de presión que se especifican para el proceso de cálculo de propiedades PVT a mezclas de crudo de yacimientos, desde las condiciones de yacimiento hasta valores a las condiciones de superficie (basados en el criterio de que en la superficie el sistema se encuentra a condiciones estándar).

3.4. Traslación de volumen.

Una comparación entre el volumen molar del líquido calculado a partir de una ecuación de estado cúbica con datos experimentales generalmente muestra una desviación, la cual tiende a ser constante sobre un amplio rango de presión hasta el punto crítico. Por lo tanto, sustrayendo el valor de volumen molar predicho por un término de corrección constante se puede estimar el valor de la densidad del líquido predicho. Peneloux^[31] fue el primero que introdujo el concepto

de traslación de volumen, modificando el eje del volumen, y aplicado a la ecuación Soave-Redlich-Kwong,

$$v^{cor} = v - c \quad (3.56)$$

donde v^{cor} es el volumen molar corregido, y c es el término de corrección determinado por el ajuste de datos medidos y experimentales de volumen de líquido saturado a $T_r=0.7$.

Las ecuaciones de estado cúbicas se aplican a mezclas multicomponentes mediante la introducción de reglas de mezclado para determinar parámetros de mezcla. La siguiente regla de mezclado es utilizada para determinar el parámetro c para mezclas:

$$c = \sum_{i=1}^N x_i c_i \quad (3.57)$$

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

La inclusión del tercer parámetro en la ecuación de estado modifica el coeficiente de fugacidad calculado

$$\phi_i^{cor} = \phi_i \exp(-c_i P/RT) \quad (3.58)$$

donde ϕ_i^{cor} y ϕ_i son el coeficiente de fugacidad modificado y original del componente i respectivamente, obteniéndose el valor de ϕ_i a partir de las ecuaciones (3.31) o (3.33), de acuerdo al modelo de ecuación de estado cúbica seleccionado para el proceso de simulación.

Cuando la fugacidad de cada componente se calcula con una ecuación de estado cúbica, en la fase vapor como en la fase líquida la modificación descrita anteriormente no afecta la predicción de las condiciones de equilibrio. Esta únicamente modifica la fugacidad de cada componente en ambas fases por una cantidad igual, resultando en el mismo valor de relación de equilibrio, como se puede apreciar en el apéndice C. Por lo tanto, el tercer parámetro puede ser empleado para ajustar la predicción del volumen, y no necesariamente ser incluida en una ecuación de estado para calcular la relación de equilibrio líquido-vapor.

El cambio de volumen generalmente mejora la predicción de la densidad del líquido, y tiene un efecto mínimo en la densidad del vapor en presiones bajas a moderadas y su volumen molar es relativamente grande comparado al valor c . A presiones altas, la inclusión del parámetro c no necesariamente mejora la densidad del vapor predicha como un término de corrección que es propiamente para la densidad del líquido; sin embargo, es recomendable ajustar el volumen de la

fase vapor por el tercer parámetro para mantener una consistencia, particularmente cerca del punto crítico donde las propiedades de las dos fases se aproximan una a otra.

Peneloux, *et al* correlacionó el parámetro de traslación de volumen c como

$$c = 0.40768(0.29441 - Z_{RA}) \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.59)$$

donde Z_{RA} es el factor de compresibilidad de Rackett como lo presentó Spencer and Danner^[39] en la ecuación modificada de Rackett,

$$v^S = (RT_c/P_c)Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (3.60)$$

El valor del parámetro Z_{RA} es único para cada componente, y en general no es muy distinto del valor del factor de compresibilidad crítico, Z_c . Si no se cuentan con valores disponibles para Z_{RA} , se presenta la siguiente correlación para estimar el valor de c :

$$c = (0.0115831168 + 0.411844152\omega) \left(\frac{T_c}{P_c}\right) \quad (3.61)$$

Similarmente al trabajo de Peneloux, Jhaveri y Youngren aplicaron el concepto de cambio de volumen al modelo de Peng-Robinson, y relacionaron el parámetro c al parámetro b , definiendo un parámetro de cambio adimensional, S_E ,

$$S_E = c/b \quad (3.62)$$

El parámetro S_E fue determinado ajustando valores de volúmenes molares calculados y medidos para varios hidrocarburos.

Un procedimiento de traslación de volumen basado en una ecuación de estado cúbica a partir de la gravedad específica se presenta a continuación:

- 1.- Estimar las propiedades de inspección y críticas de los componentes de la mezcla: M , T_b , γ , T_c , P_c y ω .
- 2.- Se calcula el volumen molar del líquido a condiciones estándar utilizando una ecuación de estado cúbica, v_{EOS} .
- 3.- Convertir el valor medido o estimado de gravedad específica de los componentes a volumen molar mediante alguna correlación con el peso molar y calcular la corrección de volumen c , $c=(v-v_{EOS})$ o parámetro de cambio s , $s=c/b$.

3.5. Ajuste de parámetros con datos experimentales.

Usualmente, en los laboratorios se realizan mediciones PVT a muestras de petróleo así como el rendimiento en datos volumétricos y de fases experimentales. En un proceso de simulación, debido a que la capacidad predictiva de las ecuaciones de estado podría ser pobre, la predicción de tales datos experimentales PVT podrían resultar ser inadecuados respecto a valores medidos en laboratorio. Por ello es usualmente necesario ajustar los datos de caracterización predichos de las ecuaciones de estado utilizando una regresión no-lineal para obtener un resultado aceptable. Una evaluación de las ecuaciones de estado manualmente por ajuste de propiedades críticas de pseudocomponentes podría arrojar un resultado razonable respecto al grupo de datos de los experimentos PVT, sin embargo, una evaluación manual es incómoda y muy tardada. Una mejor aproximación es el uso de una regresión no-lineal para ajustes simultáneos de los parámetros seleccionados de las ecuaciones de estado, tales que puedan predecir los datos resultantes de las mediciones de las pruebas PVT.

El uso de las regresiones para la evaluación de una caracterización de una ecuación de estado no es un procedimiento sencillo. Existen diferentes formas en las cuales alguno de los métodos de regresión es mejor para realizar el ajuste adecuado de los parámetros de las ecuaciones de estado. Básicamente, cualquier parámetro que afecte a la función objetivo podría ser definido como un parámetro de regresión; prácticamente, la regresión está limitada a los parámetros de las ecuaciones de estado con la mayor incertidumbre y con la mayor influencia sobre las propiedades calculadas ^{[33][34][35]}. Los métodos de estimación basados en la regresión por mínimos cuadrados suponen que los parámetros y datos de la función objetivo error están distribuidos de acuerdo a una distribución gaussiana. Los métodos donde la función objetivo está dada en términos de la desviación absoluta o residual, asumen que los parámetros y datos de la función objetivo error están distribuidos de acuerdo a una probabilidad de distribución exponencial. El ajuste de datos PVT estimados en el modelo de cálculo, respecto a los datos experimentales, se realiza ajustando el valor de la presión de saturación (presión de burbuja) estimada con la obtenida experimentalmente, utilizando un modelo de regresión que ajuste los valores en la matriz de parámetros de interacción binaria utilizada en las reglas de mezclado del parámetro “*a*” de la ecuación de estado cúbica seleccionada para realizar el proceso de simulación composicional de datos PVT. El ajuste de parámetros de interacción binaria se utiliza en el modelo de Chueh y Prausnitz para la estimación de los parámetros de interacción binaria a partir de los datos de

volumen crítico de cada uno de los pares de hidrocarburos que se traten; la realización de este ajuste de parámetros se realiza basado en un modelo de regresión no lineal utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt, siendo el parámetro θ de la ecuación el parámetro de ajuste, permaneciendo constante e igual a la unidad el parámetro A .

La mejora en la estimación de las propiedades volumétricas relacionadas con la fase líquida se obtienen mediante la aplicación del modelo de traslación de volumen de Peneloux modificado mediante una regresión de parámetros ajustando a datos experimentales de densidad del líquido de la muestra en estudio, utilizando el modelo de ecuación de estado cúbica previamente seleccionado, modelo Soave-Redlich-Kwong o modelo Peng-Robinson, en cada una de las etapas de presión en la que se encuentre presente la fase líquida.

4. Pruebas del modelo de cálculo.

Se presenta la información de las pruebas realizadas en el modelo de cálculo para reproducir la información de propiedades volumétricas medidas en experimentos PVT, basadas en los estudios de equilibrio de fases y comportamiento volumétrico para mezclas de hidrocarburos procedentes de yacimientos, presentando información de pruebas de caracterización de fracciones pesadas de dos muestras de petróleo por el método de distribución gamma, además se muestran resultados de pruebas de simulación reproduciendo la información PVT y ajuste con datos experimentales, de tres crudos distintos de pozos petroleros de PEMEX-Exploración y Producción, de los que se dispone de información experimental.

4.1. Caracterización de fracciones pesadas.

Se presenta información de la fracción C_{7+} de una muestra de aceite de yacimiento denominada “Aceite A”, para la cual se realiza una descripción de pseudocomponentes utilizando un proceso de caracterización de la fracción pesada basado en el modelo de distribución gamma de tres parámetros, separando la fracción pesada en 9 pseudocomponentes.

Peso molecular de la fracción C_{7+} : 196 gr/mol.

Porcentaje mol de la fracción C_{7+} : 40.66%.

Se comparan los resultados de la aplicación del modelo de distribución con datos experimentales disponibles de la muestra de aceite, ajustando los datos estimados al conjunto de datos experimentales utilizando un método de minimización de diferencias al cuadrado.

La Figura 4.1 muestra una comparación entre dos pruebas de caracterización respecto a los datos experimentales de la fracción pesada de la muestra “Aceite A”. El resultado de la primer caracterización, dividiendo la fracción pesada en nueve pseudocomponentes, se realiza con valores de $\alpha = 1$ y $\eta = 90$, que son los valores típicos recomendados para iniciar la caracterización de fracciones pesadas C_{7+} en ausencia de datos experimentales o como valores iniciales para un proceso de minimización. Se presenta también el resultado de la caracterización realizada ajustando los valores de α y η a los siguientes valores $\alpha = 0.77$ y $\eta = 90$. Se observa una mejora en el ajuste de datos estimados respecto a los datos experimentales en la caracterización con los nuevos valores de α y η , a lo largo de los componentes C_7 a C_{14} . Así mismo, la estimación de la fracción C_{15} resulta en un valor de peso molecular que es $P.M = 326.34$ así como el porciento

mol que es % mol = 13.54 %. En la Figura 1 se muestra que cuando $\alpha = 0.77$ sujeto a un valor de $\eta = 90$ se obtiene una mejor representación de los valores calculados para los pseudocomponentes en los que se divide la fracción C_{7+} .

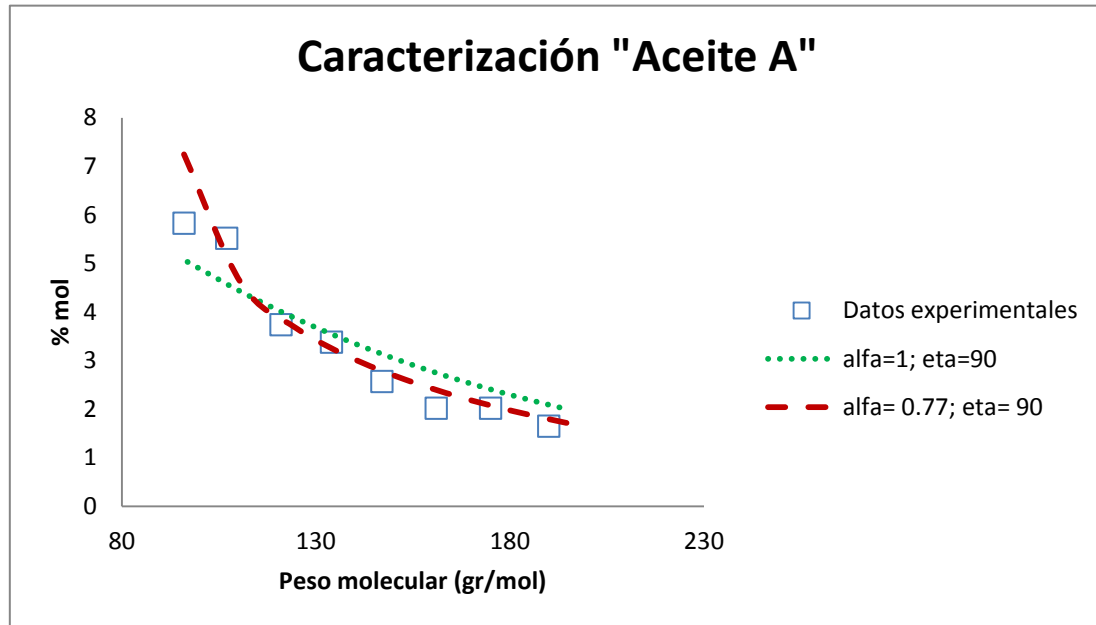


Figura 4.1.- Comparación de la distribución molar de la fracción C_{7+} y los valores de datos experimentales del Aceite A, con $\alpha = 1$ y $\eta = 90$ y $\alpha = 0.77$ y $\eta = 90$.

Se prueba otra muestra de aceite, "Aceite B", para la cual se tiene información de la fracción pesada C_{12+} , la cual a partir del modelo de distribución gamma de tres parámetros se caracteriza separándose en nueve pseudocomponentes, para los cuales se tiene información experimental de su peso molecular y su porcentaje mol.

Peso molecular de la fracción C_{12+} : 340.64 gr/mol.

Porcentaje mol de la fracción C_{12+} : 16.88 %.

Para la muestra de aceite denominada "Aceite B" se sigue la misma metodología como se presentó en el caso anterior; se realiza la caracterización de la fracción pesada utilizando el modelo de distribución gamma de tres parámetros, haciendo $\alpha = 1$, mientras que al parámetro η se le asigna un valor de 147 observándose el comportamiento de los valores estimados para los pseudocomponentes en los que se divide la fracción C_{12+} . Se realiza un ajuste de los parámetros α y η , asignándoles valores de 0.82 y 158 respectivamente; se observa que el comportamiento de

los valores estimados a partir del modelo de distribución describe mejor la separación en pseudocomponentes de la fracción pesada. Ambos resultados se presentan en la Tabla 4.1.

En la Figura 4.2 se observa cómo el resultado, de la caracterización de la fracción C_{12+} , del “Aceite B” ajusta mejor a datos experimentales cuando se asignan los valores de $\alpha=0.81$ y $\eta=158$.

Tabla 4.1.- Comparación de la distribución molar de la fracción C_{12+} con $\alpha = 1$ y $\eta = 147$ y $\alpha = 0.82$ y $\eta = 158$ y los valores de datos experimentales del Aceite B.

Experimentales		alfa 1 eta 147		alfa0.82 eta 158	
% mol	P.M.	% mol	P.M.	% mol	P.M.
1.71	161	1.18	153.92	1.81	164.23
1.52	175	1.10	167.92	1.30	178.78
1.3	190	1.02	181.92	1.11	192.84
1.17	206	0.95	195.92	0.98	206.87
0.98	222	0.88	209.92	0.88	220.88
0.86	237	0.82	223.92	0.80	234.89
0.78	251	0.76	237.92	0.73	248.89
0.7	263	0.71	251.92	0.66	262.90
Error Porcentual medio		14.75%	4.75%	11.45%	1.03%

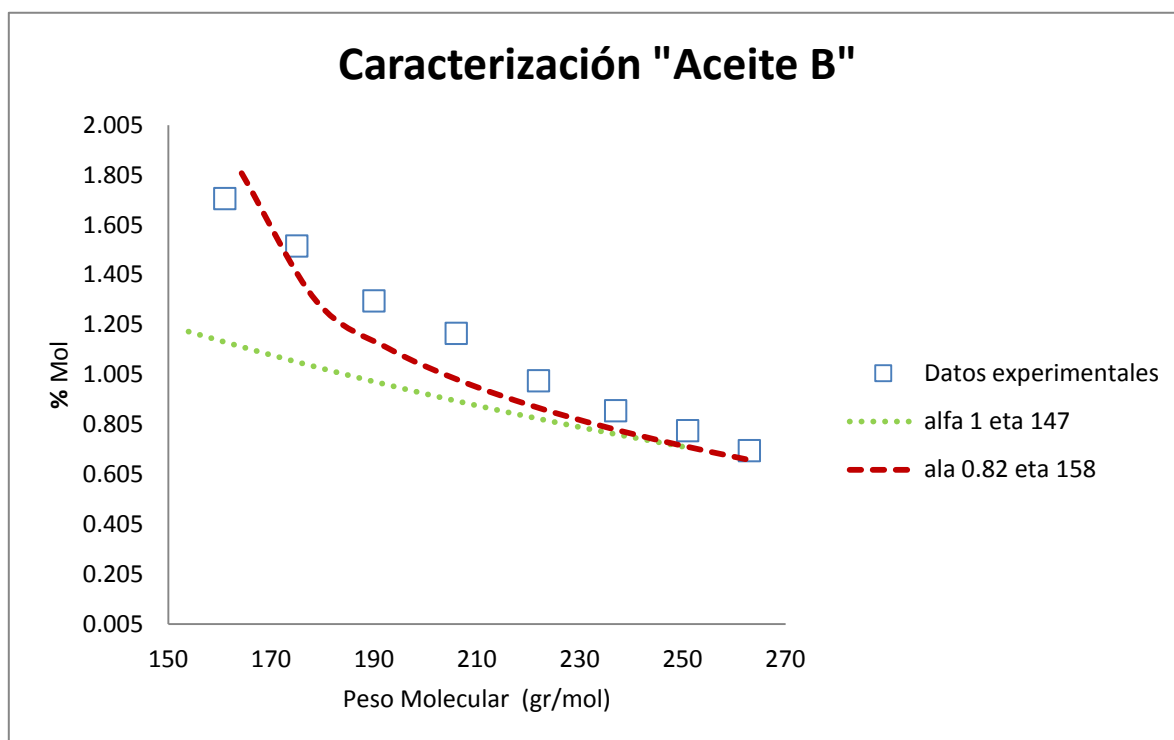


Figura 4.2.- Comparación de la distribución molar de la fracción C_{12+} y los valores de datos experimentales del Aceite B, con $\alpha = 0.77$ y $\eta = 90$ y $\alpha = 0.82$ y $\eta = 158$.

Recordando que la función de distribución gamma de tres parámetros es un modelo probabilístico, los resultados de la caracterización de fracciones pesadas resultan ser una aproximación al valor real de los componentes de la mezcla, obteniendo que estas aproximaciones desarrollen un modelado con más detalle de las propiedades volumétricas y el comportamiento de fases de mezclas multicomponentes de hidrocarburos procedentes de yacimientos.

Una tercera prueba se realiza a una muestra de crudo denominada "Aceite C", de la cual se conoce información de peso molecular y porcentaje mol de la fracción C_{12+} y se puede caracterizar, al igual que en los casos anteriores en 9 pseudocomponentes, comparando los valores obtenidos de los pseudocomponentes respecto a valores experimentales disponibles.

Peso molecular de la fracción C_{12+} : 366.16 gr/mol.

Porcentaje mol de la fracción C_{12+} : 26.283%.

Se realiza una primer prueba tomando valores de $\alpha=1$ y $\eta=158$, como se muestra en la Figura 4.3

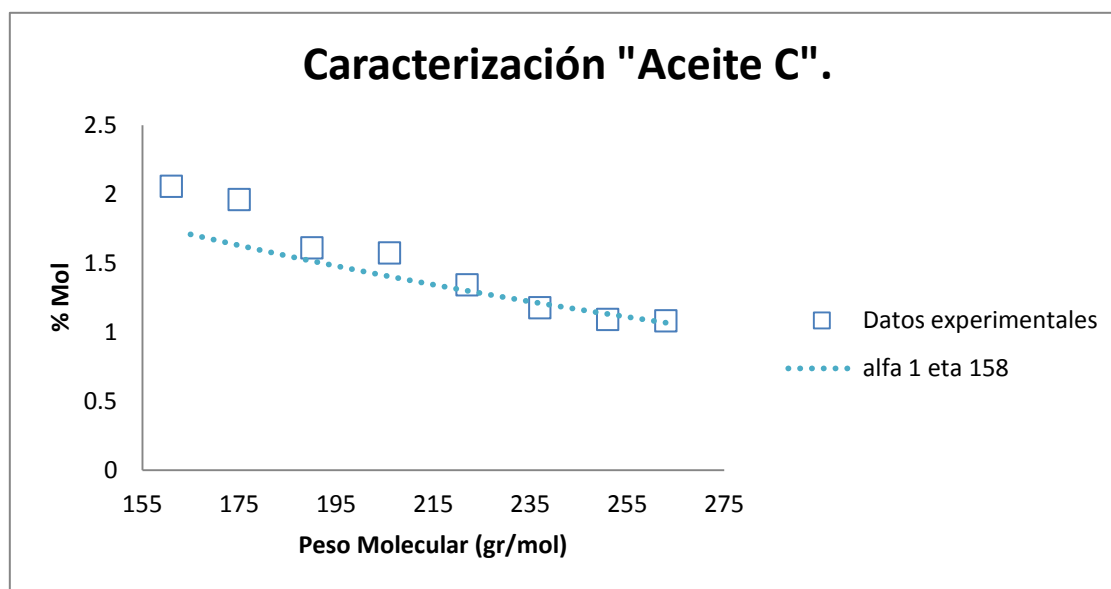


Figura 4.3.- Comparación de la distribución molar de la fracción C_{12+} y los valores de datos experimentales del Aceite C, con $\alpha = 1$ y $\eta = 158$.

En la Figura 4.3 se observa que a partir de esta selección de valores para los parámetros α y η , los valores calculados a partir del modelo de distribución gamma de tres parámetros ajusta a los

valores de las fracciones medidas experimentalmente de elevado peso molecular, mientras que existe una subestimación de los valores para los primeros cuatro pseudocomponentes.

Dos ajustes diferentes se realizan a la misma fracción pesada de la muestra “Aceite C”, asignando los valores $\alpha=0.85$ y $\alpha=0.9$ en los ajustes, manteniendo constante e igual a 158 el valor de η .

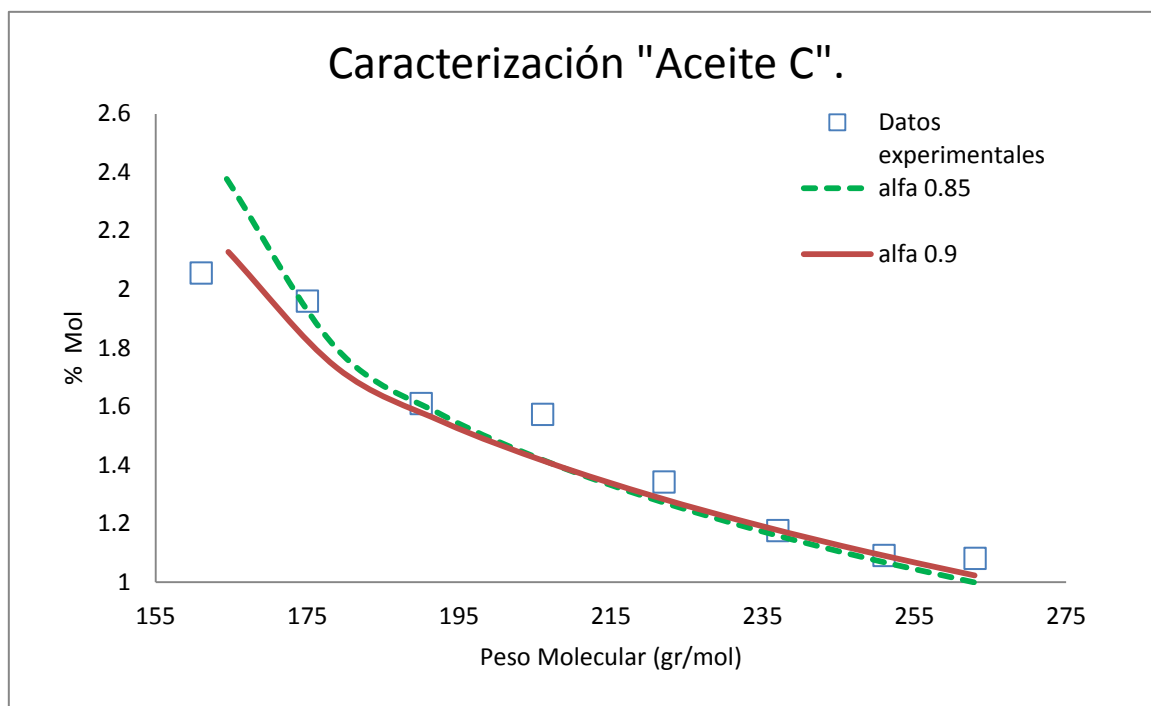


Figura 4.4.- Comparación de la distribución molar de la fracción C_{12+} con valores de $\alpha = 0.85$ y $\alpha = 0.9$ y los valores de datos experimentales del Aceite C, con $\eta = 158$.

La Figura 4.4 muestra la comparación de datos experimentales de peso molecular y porcentaje mol respecto a valores estimados por un modelo de distribución gamma de tres parámetros a dos valores distintos del parámetro α . Se observa que ambos ajustes modelan de forma adecuada la composición de pseudocomponentes de peso molecular elevado de la fracción C_{12+} de la muestra “Aceite C”. Sin embargo, el mejor ajuste lo realiza el modelo con $\alpha=0.9$, minimizando el valor de la diferencia entre los datos medidos experimentalmente y los datos obtenidos a partir del modelo de distribución gamma de tres parámetros.

La Figura 4.5 muestra una comparación entre los tres ajustes realizados para la fracción C_{12+} de la muestra “Aceite C”, donde se puede apreciar el avance en el proceso de ajuste de los parámetros α y η para una mejor representación de los valores de peso molecular y porcentaje mol de los pseudocomponentes en los que se separa la fracción pesada. En la Tabla 4.2 se encuentran los

valores de los distintos ajustes en la caracterización de la fracción C_{12+} del Aceite C, así como sus errores porcentuales medios.

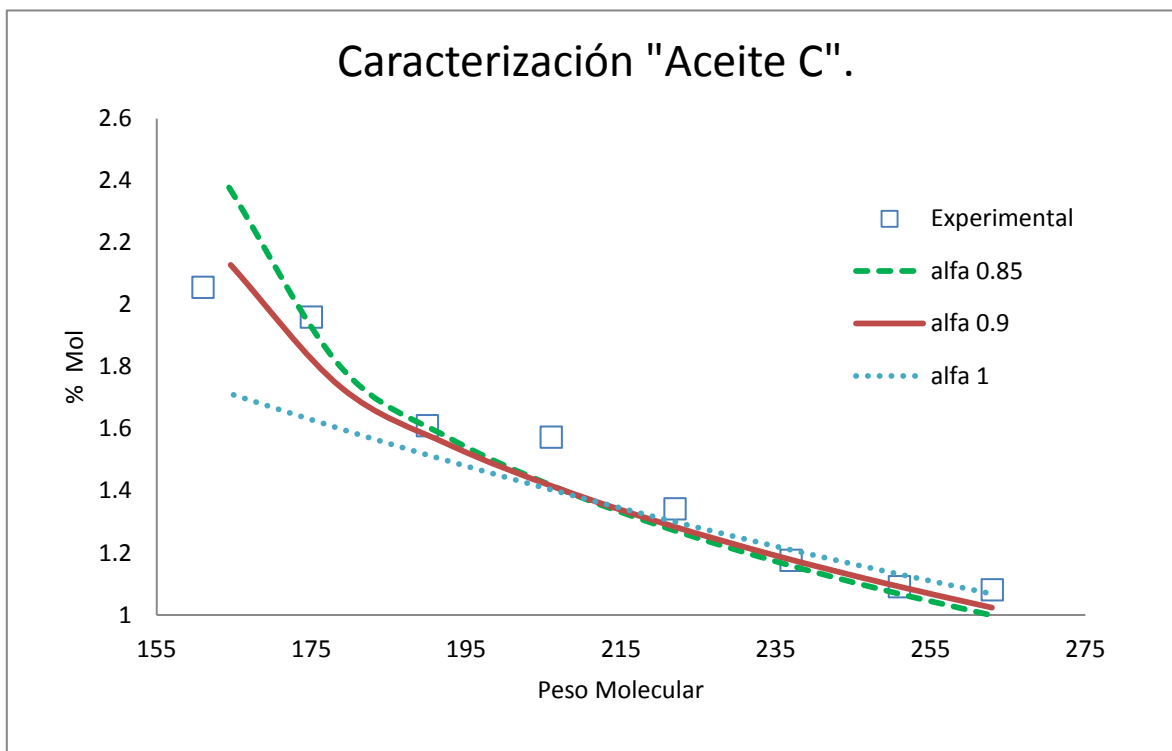


Figura 4.5.- Comparación de la distribución molar de la fracción C_{12+} con valores de $\alpha = 0.85$, $\alpha = 0.9$ y $\alpha=1$ y los valores de datos experimentales del Aceite C, con $\eta = 158$.

Tabla 4.2.- Comparación de la distribución molar de la fracción C_{12+} con valores $\alpha = 1, 0.85, 0.9$ y $\eta = 158$ y los valores de datos experimentales del Aceite C.

EXPERIMENTAL		alfa1.0 eta 158		alfa0.85 eta 158		alfa0.9 eta158	
% mol	P.M.	% mol	P.M.	% mol	P.M.	% mol	P.M.
2.056	161	1.71	164.92	2.38	164.36	2.13	164.56
1.96	175	1.60	178.92	1.80	178.81	1.73	178.85
1.61	190	1.49	192.92	1.57	192.86	1.55	192.88
1.573	206	1.40	206.92	1.41	206.88	1.41	206.90
1.342	222	1.31	220.92	1.28	220.89	1.29	220.90
1.176	237	1.22	234.92	1.17	234.90	1.19	234.91
1.091	251	1.14	248.92	1.08	248.91	1.10	248.91
1.081	263	1.07	262.92	1.00	262.91	1.02	262.91
14.394	499.17	15.35	478.16	14.59	495.23	14.86	489.00
Error Porcentual medio		8.08%	1.45%	5.71%	1.02%	4.91%	1.18%

El modelo de distribución gamma de tres parámetros basado en la metodología propuesta por Whitson, implementado en el presente trabajo, muestra un buen comportamiento en el proceso de caracterización de fracciones C_{n+} de crudos de yacimientos, permitiendo que de esta fracción se proporcione información de propiedades críticas y físicas más detallada de un número mayor de componentes de la mezcla de hidrocarburos

4.2. Estimación de propiedades medibles PVT con ecuación de estado cúbica.

Se realizan pruebas a un crudo denominado “Aceite B” del cual se cuenta con información experimental de pruebas PVT realizadas. Las condiciones del yacimiento son:

Temperatura de yacimiento: 348.21 K (167.1 °F)

Presión de yacimiento: 242.83 kg/cm² (3522 psias).

La presión de burbuja medida experimentalmente a la temperatura del yacimiento es de 210.64 kg/cm² (2996 psias).

Se estiman propiedades volumétricas de la muestra “Aceite B”, utilizando valores de parámetros de interacción binaria basado en la correlación de Katz y Firoozabadi en función de la gravedad específica y presentada matemáticamente por Whitson en 1982.

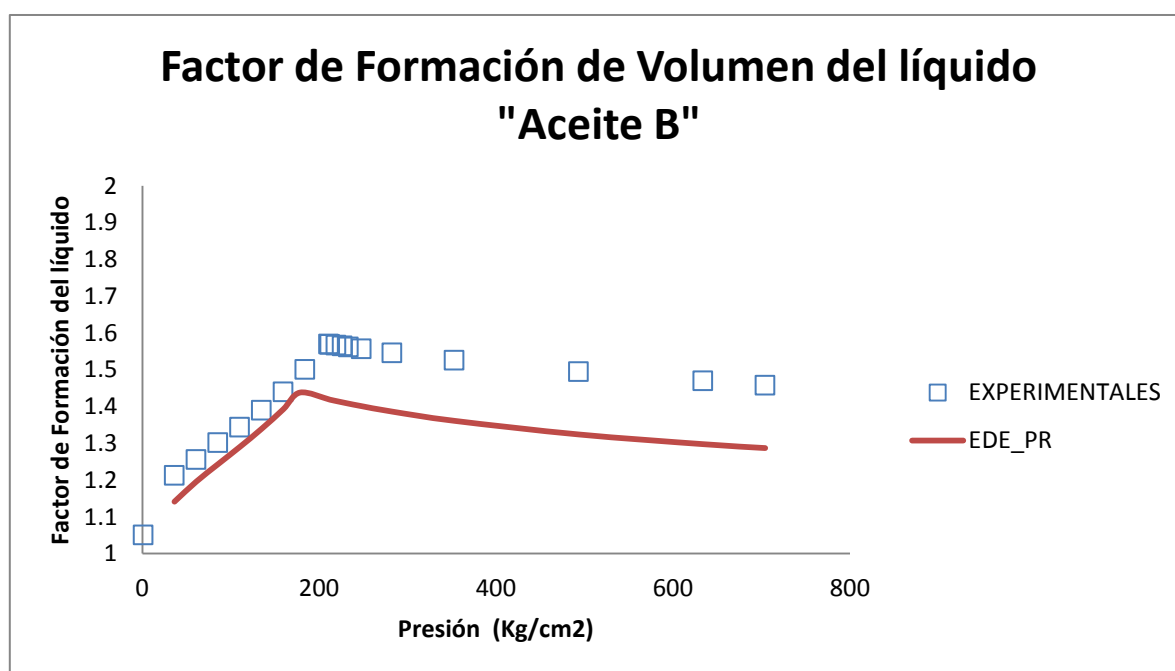


Figura 4.6.- Factor de formación de volumen del líquido experimental y calculado con valores de k_{ij} 's para interacciones C_1 -hidrocarburo para el Aceite B.

En la Figura 4.6 se observa el comportamiento del factor de formación de volumen del líquido (B_o), para la muestra denominada Aceite B. Se observa en la gráfica un cambio de la pendiente en la línea que se forma de los datos de B_o , tanto para los puntos experimentales como para los datos estimados. El punto en el que se origina este cambio de pendiente está situado en el valor de la presión de burbuja; se observa que la tendencia en el comportamiento de esta propiedad tanto para datos experimentales como para los valores estimados con la ecuación de estado cúbica es similar. En la Figura 4.6 se puede observar que los valores del factor de formación de volumen del líquido se encuentran por debajo de los valores obtenidos experimentalmente; lo cual en un proceso de simulación para obtener los datos de equilibrio resulta en una incertidumbre en los resultados.

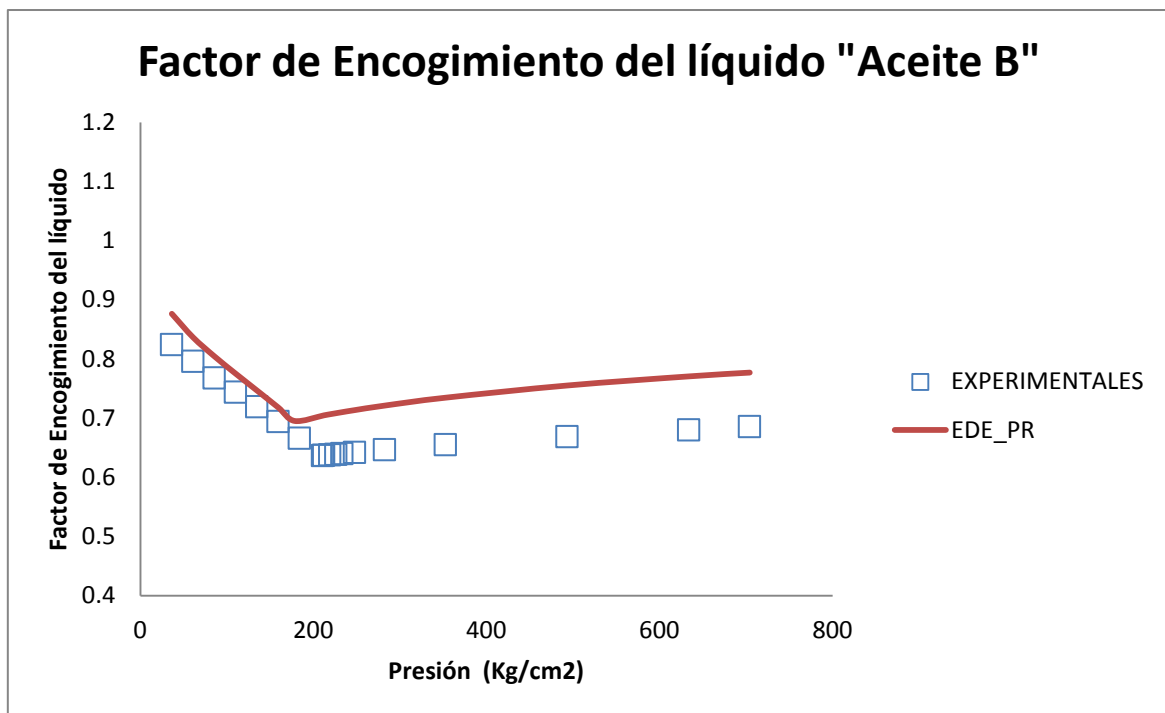


Figura 4.7.- Factor de encogimiento experimental y calculado con valores de k_{ij} 's para interacciones C_1 -hidrocarburos para el Aceite B.

La Figura 4.7 presenta la comparación de los datos experimentales y los datos calculados del factor de encogimiento (S_H), utilizando el módulo computacional de cálculo con valores de parámetros de interacción binaria basado en el modelo de regresión de Katz y Firoozabadi en función de la gravedad específica, mostrando un comportamiento similar al del factor de formación de volumen del líquido; el comportamiento de los datos calculados en fase vapor, valores de presión baja, se predicen de forma adecuada, cualitativamente, mientras que los

valores calculados en la fase líquida resultan sobreestimados respecto a los datos experimentales. El cambio de pendiente que se observa en la gráfica se da en el punto de la presión de burbuja, observándose una deficiencia debido a la diferencia de valores de presión de burbuja en los datos experimentales y los datos calculados.

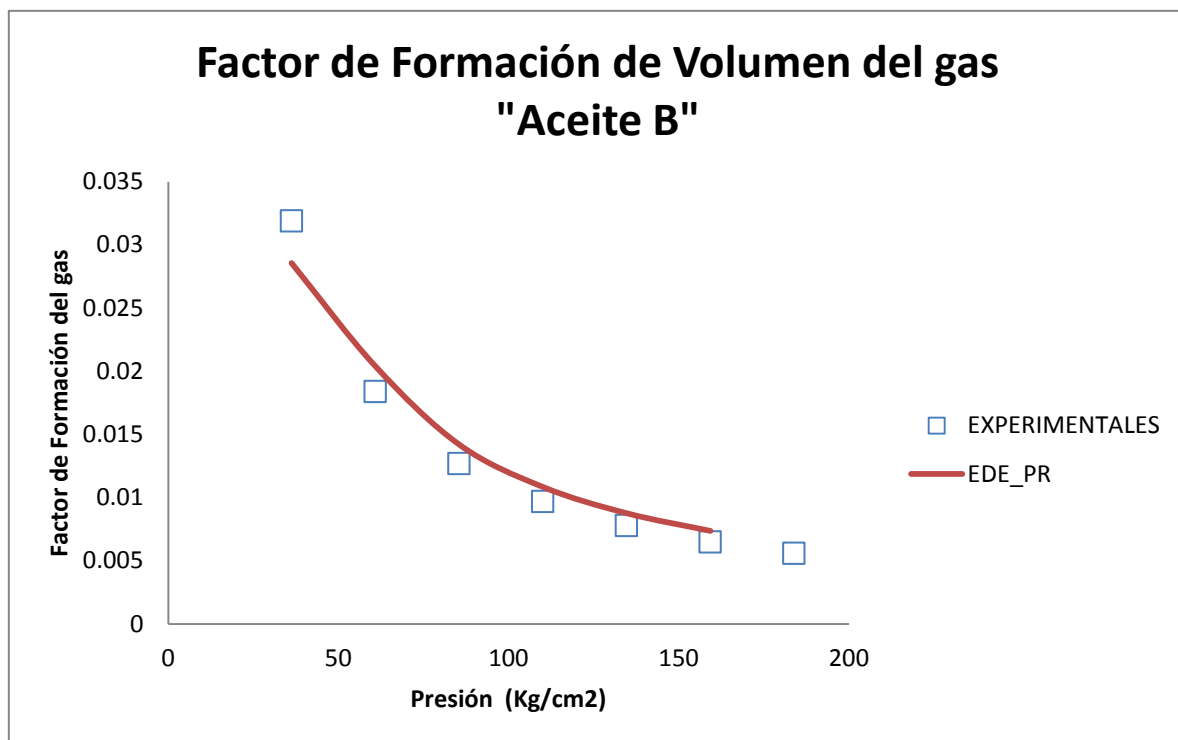


Figura 4.8.- Factor de Formación del gas experimental y calculado con valores de k_{ij} 's para interacciones C_1 -hidrocarburo para el Aceite B.

La Figura 4.8 muestra el comportamiento del factor de formación del gas (B_g), el comportamiento de los datos experimentales es representado de forma adecuada por los datos obtenidos utilizando el módulo computacional de cálculo inherente a la ecuación de estado cúbica que permite una predicción adecuada el comportamiento volumétrico de sistemas en fase vapor.

La Figura 4.9 muestra el comportamiento del factor de compresibilidad del gas (Z_g), para el aceite B, comparando los datos obtenidos experimentalmente con los datos calculados para esta mezcla, presentándose una predicción ligeramente sobrestimada del comportamiento de los valores de Z_g experimentales.

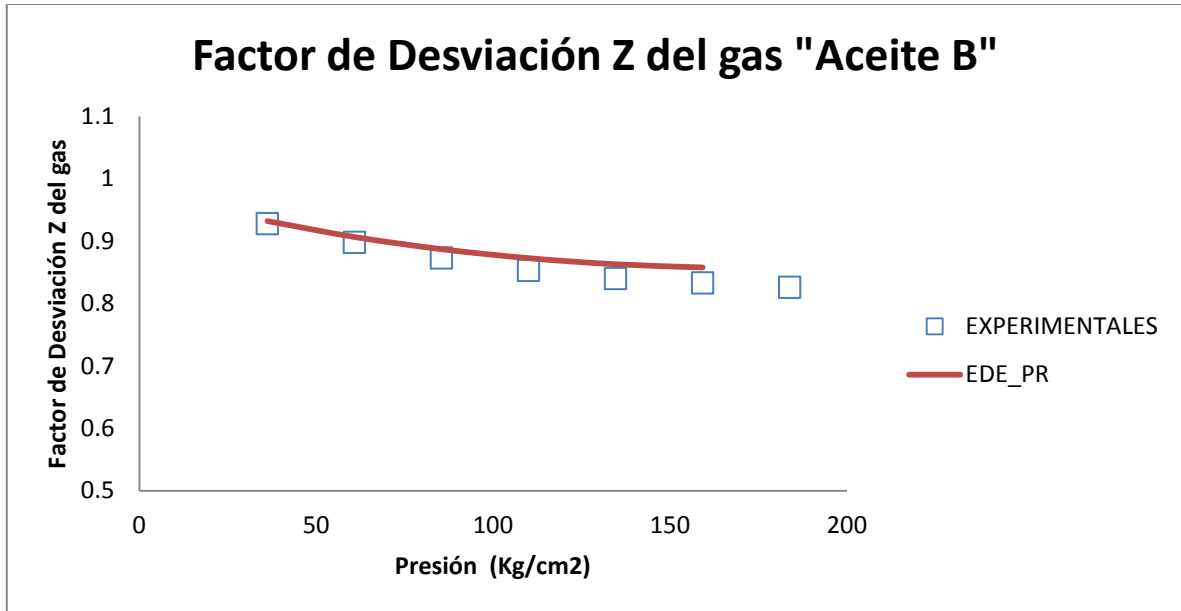


Figura 4.9.- Factor de compresibilidad del gas experimental y calculado con valores de k_{ij} 's igual a cero para el Aceite B.

Tabla 4.3.- Comparación de Propiedades PVT experimentales y calculadas para el Aceite B y sus errores porcentuales medios.

Presión	Bo		SH		Densidad liq.		Bg		Zg	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
704.12	1.46	1.29	0.69	0.78	0.72	0.58				
633.82	1.47	1.30	0.68	0.77	0.71	0.57				
493.20	1.50	1.32	0.67	0.76	0.70	0.56				
352.59	1.53	1.36	0.66	0.73	0.69	0.55				
282.28	1.55	1.39	0.65	0.72	0.68	0.54				
247.62	1.56	1.40	0.64	0.71	0.67	0.53				
233.07	1.56	1.41	0.64	0.71	0.67	0.53				
226.04	1.57	1.41	0.64	0.71	0.67	0.53				
219.01	1.57	1.41	0.64	0.71	0.67	0.53				
211.98	1.57	1.42	0.64	0.71	0.67	0.53				
159.25	1.44	1.39	0.69	0.72	0.70	0.52	0.007	0.007	0.83	0.86
134.64	1.39	1.34	0.72	0.75	0.72	0.53	0.008	0.009	0.84	0.86
110.03	1.34	1.29	0.74	0.78	0.73	0.54	0.010	0.011	0.85	0.87
85.42	1.30	1.24	0.77	0.80	0.74	0.55	0.013	0.014	0.87	0.89
60.82	1.26	1.20	0.80	0.84	0.76	0.56	0.018	0.020	0.90	0.91
36.21	1.21	1.14	0.82	0.88	0.77	0.57	0.032	0.029	0.93	0.93
1.03					0.80	0.62			1.00	0.99
Error Porcentual medio	8.22%		9.08%		22.62%		11.82%		1.56%	

La Tabla 4.3 presenta la comparación entre las mediciones experimentales y los valores calculados a partir del simulador composicional, así como los errores porcentuales medios de cada una de las propiedades PVT presentadas.

La composición de la muestra de aceite denominada “Aceite C” es utilizada para estimar las propiedades PVT de crudo, modelado mediante una ecuación de estado cúbica.

Las condiciones de yacimiento del aceite C son las siguientes:

Temperatura de yacimiento: 351.15 K.

Presión de yacimiento: 177.97 kg/cm²

La presión de burbuja medida experimentalmente es de 171.55 kg/cm² a temperatura de yacimiento, que resulta ser menor a la presión del yacimiento.

Se presenta el comportamiento de distintas propiedades estimadas a partir de una ecuación de estado para el crudo “Aceite C”.

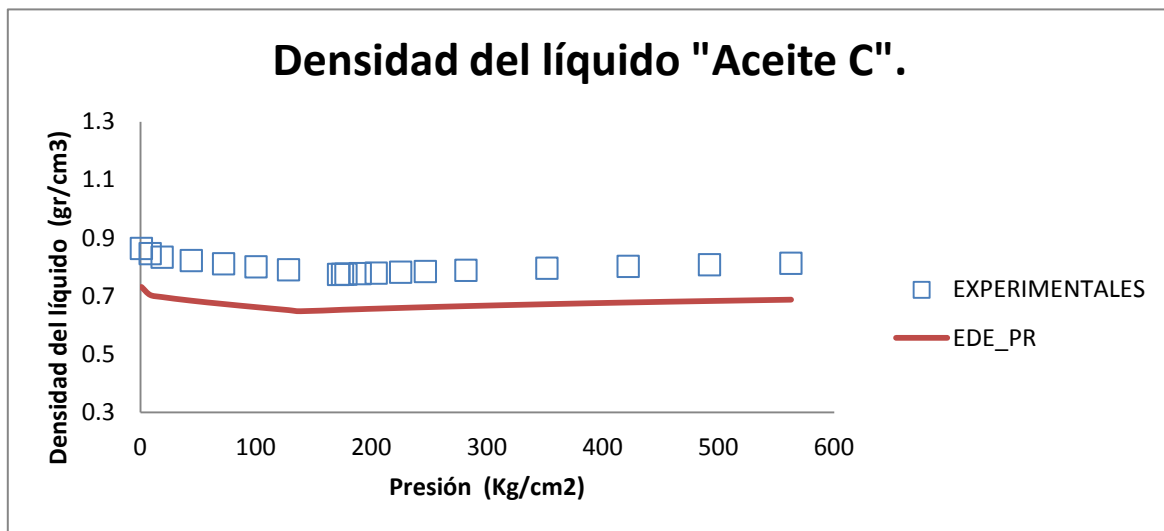


Figura 4.10.- Densidad del líquido experimental y estimado a partir de una ecuación de estado cúbica utilizando valores de k_{ij} de Katz y Firoozabadi para el Aceite C.

La Figura 4.10 presenta el comportamiento de la densidad del líquido para la muestra de Aceite C experimental y calculada a partir de una ecuación de estado, observándose que tanto los valores experimentales y calculados siguen la misma tendencia y comportamiento, presentándose un cambio en la pendiente en el punto de saturación, se puede observar que la predicción de los valores de la densidad del líquido subestima los valores obtenidos experimentalmente.

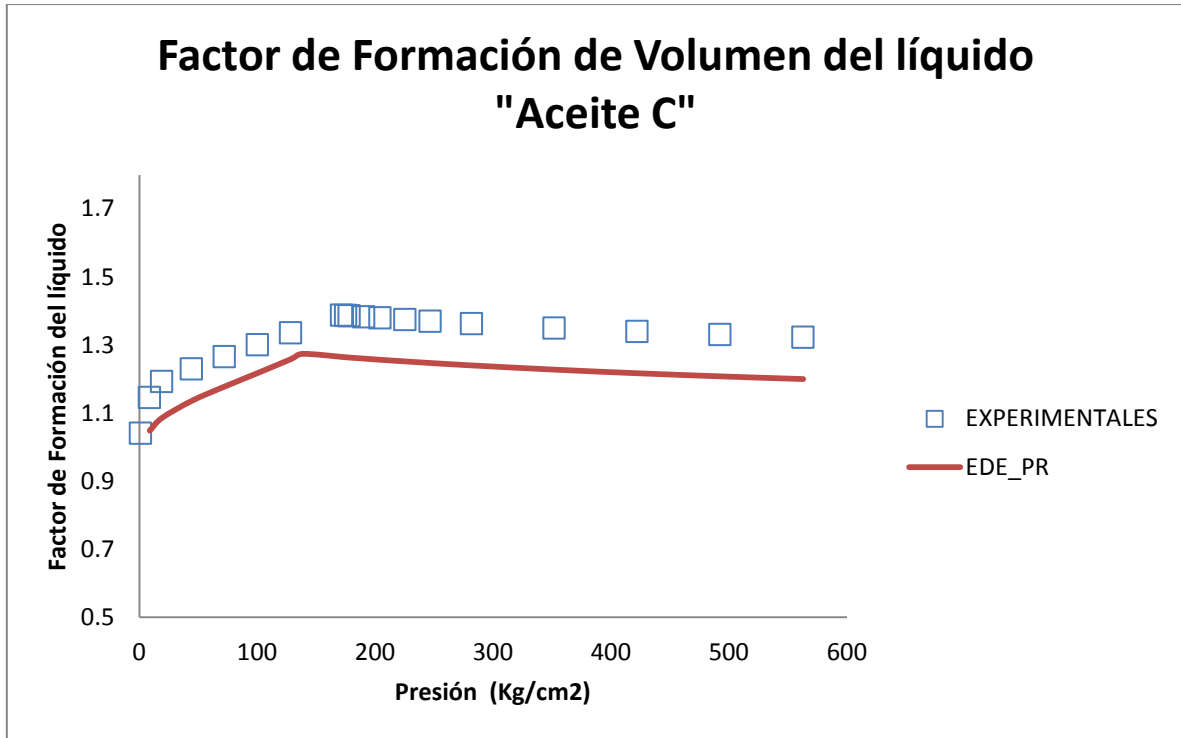


Figura 4.11.- Factor de Formación de Volumen del líquido experimental y calculado a partir de una ecuación de estado cúbica utilizando valores de k_{ij} de Katz y Firoozabadi para el Aceite C.

La Figura 4.11 muestra el comportamiento del factor de formación de volumen del líquido de datos experimentales y datos estimados a partir de una ecuación de estado cúbica, mostrando congruencia en el comportamiento de ambos conjuntos de datos, observándose el cambio de pendiente en el punto de saturación, como es esperado, además de observarse que los datos estimados a partir de una ecuación de estado subestiman a los valores obtenidos experimentales.

La Figura 4.12 muestra el comportamiento de los datos experimentales y estimados del factor de encogimiento del líquido para el "Aceite C", se observa cómo, de acuerdo a su definición como inverso del factor de formación de volumen del líquido, sobreestima lo valores respecto a los datos obtenidos experimentalmente, mostrando de igual manera el cambio en la pendiente de la curva en el punto de saturación de la mezcla de hidrocarburos en estudio, siguiendo con el comportamiento esperado para esta propiedad tanto en los datos experimentales como en los datos estimados a partir de una ecuación de estado cúbica.

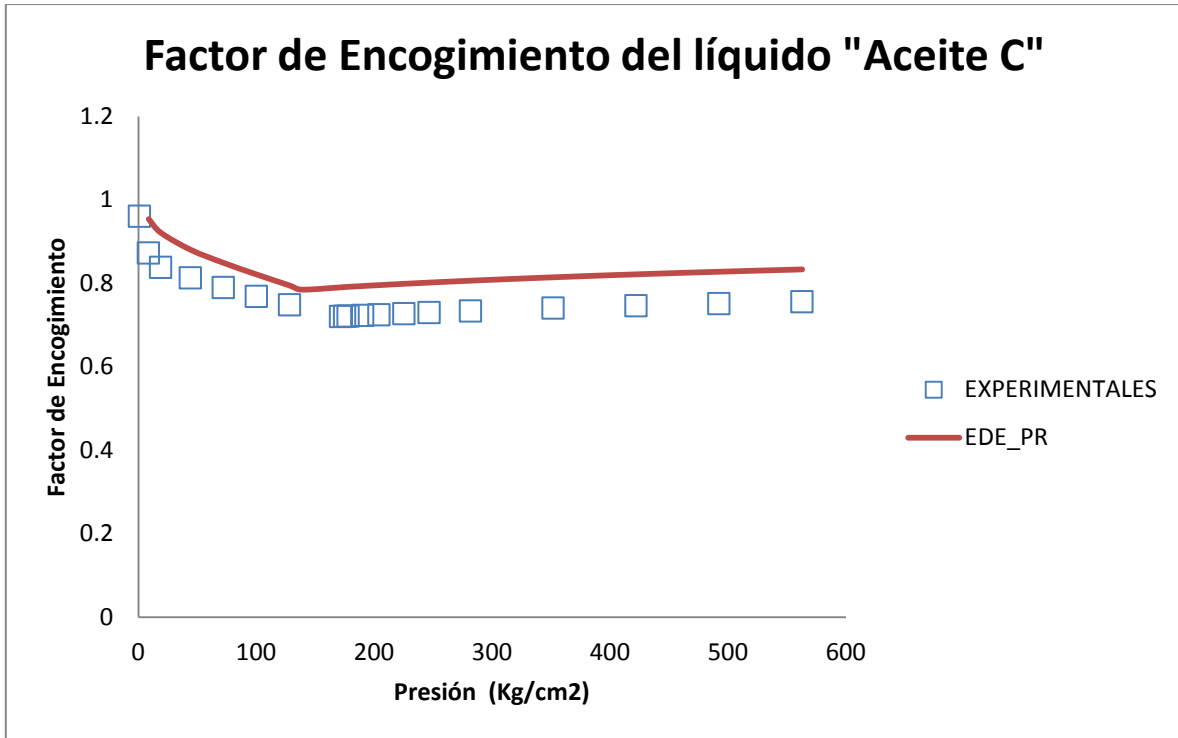


Figura 4.12.- Factor de Encogimiento del líquido experimental y estimado a partir de una ecuación de estado cúbica utilizando valores de k_{ij} de Katz y Firoozabadi para el Aceite C.

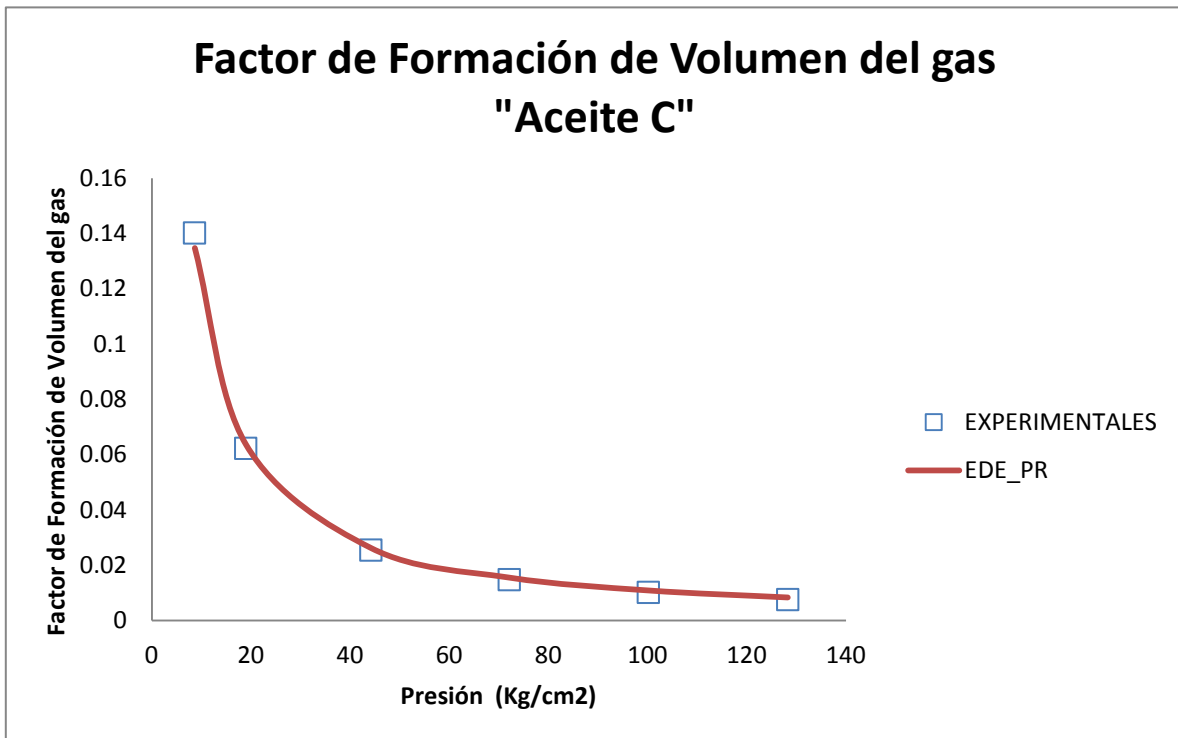


Figura 4.13.- Factor de Formación de Volumen del gas experimental y estimado a partir de una ecuación de estado cúbica utilizando valores de k_{ij} de Katz y Firoozabadi para el Aceite C.

La Figura 4.13 muestra el comportamiento de los valores experimentales del factor de formación de volumen del gas, B_g , y de la predicción a partir de una ecuación de estado cúbica, mostrándose una buena predicción de esta propiedad del gas, inherente a la característica particular de la misma ecuación para predecir de forma adecuada el comportamiento volumétrico de la fase vapor.

La Figura 4.14, presenta el comportamiento del factor de desviación del gas, Z_g , de datos experimentales y de datos estimados, observándose al igual que en el caso de la Figura 4.13, que la simulación, utilizando una ecuación de estado cúbica, describe de forma adecuada el comportamiento de esta propiedad volumétrica, que describe un comportamiento de la fase vapor de la mezcla en estudio.

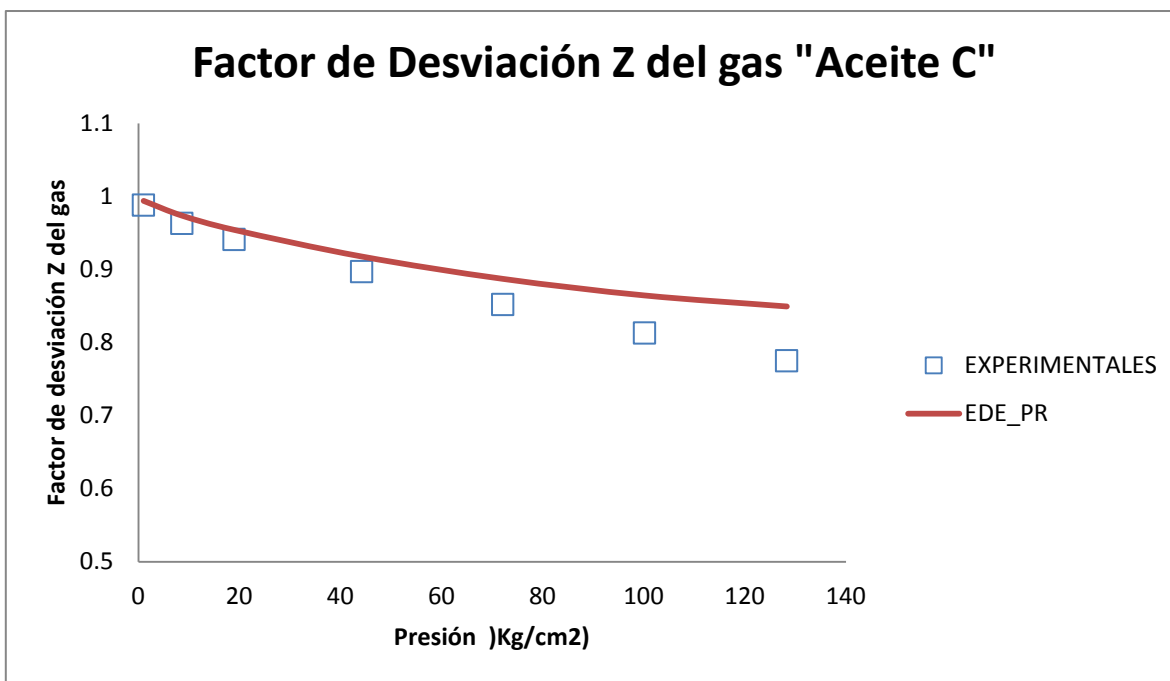


Figura 4.14.- Factor de Desviación Z del gas experimental y estimado a partir de una ecuación de estado cúbica utilizando valores de k_{ij} de Katz y Firoozabadi para el Aceite C.

La Figura 4.15 muestra el comportamiento del volumen relativo total, medido experimentalmente y el calculado a partir de una ecuación de estado, mostrándose una buena descripción de los datos experimentales de la propiedad utilizando una ecuación de estado cúbica.

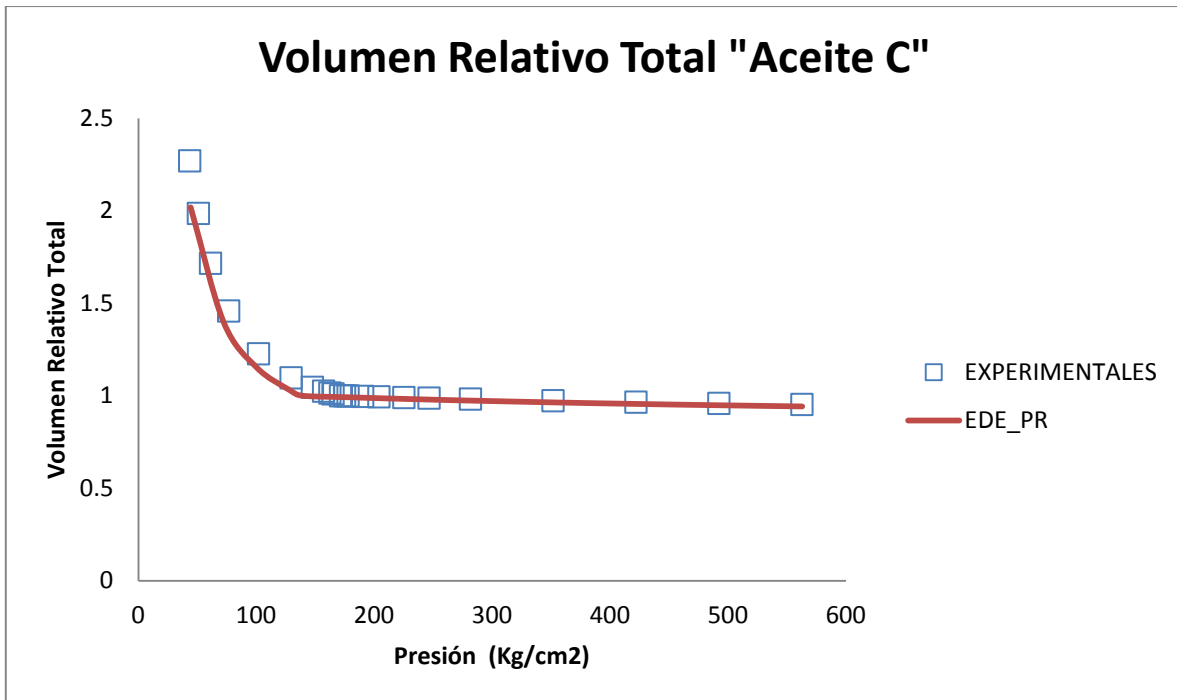


Figura 4.15.- Volumen Relativo Total experimental y estimado a partir de una ecuación de estado cúbica utilizando valores de k_{ij} de Katz y Firoozabadi para el Aceite C.

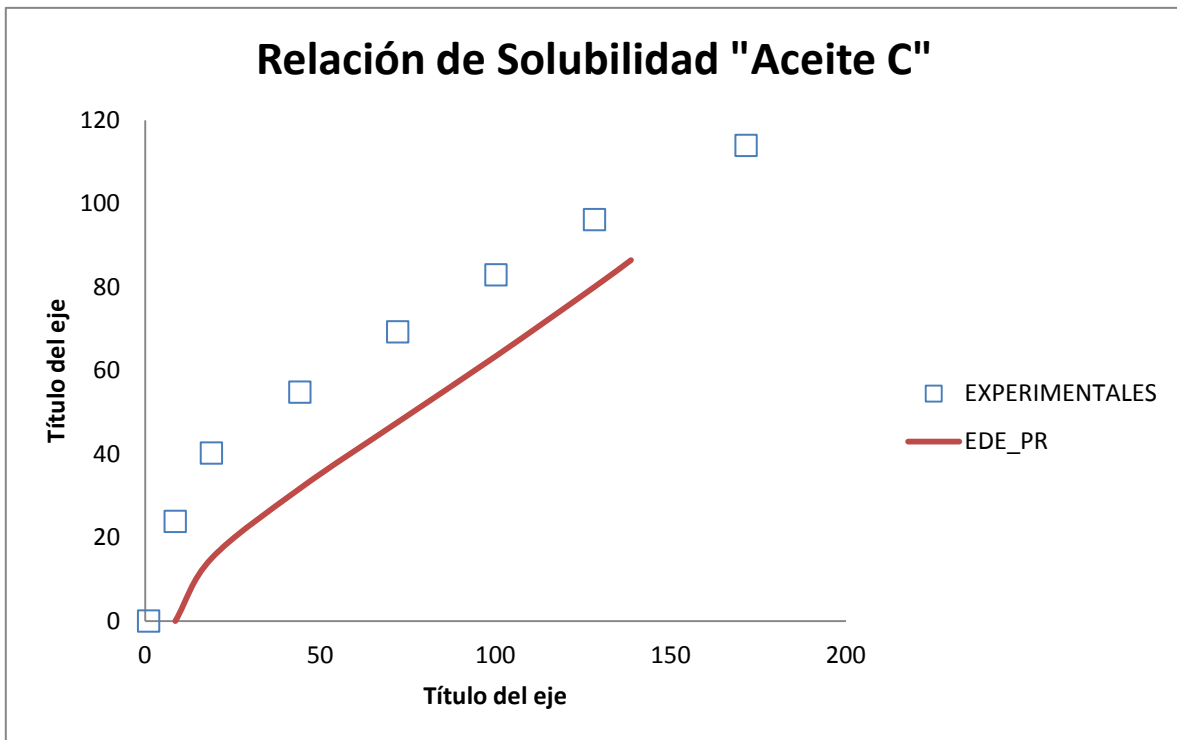


Figura 4.16.- Relación de Solubilidad experimental y estimado a partir de una ecuación de estado cúbica utilizando valores de k_{ij} de Katz y Firoozabadi para el Aceite C.

La Figura 4.16 muestra los valores obtenidos experimentalmente y calculados a partir de una ecuación de estado para la relación de solubilidad, R_s , de la muestra “Aceite C”; se puede observar que el comportamiento de los valores experimentales y de los datos calculados para esta propiedad siguen la misma tendencia, sin embargo es evidente que los datos calculados subestiman a los obtenidos experimentalmente.

La Tabla 4.4 presenta la comparación de los datos obtenidos experimentalmente y los calculados a partir del simulador composicional de las propiedades PVT para el Aceite C.

Tabla 4.4 Comparación de Propiedades PVT experimentales y calculadas para el Aceite C y sus errores porcentuales medios.

Presión	Bo		SH		Densidad liq.		Bg		Zg		Rs	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
562.80	1.32	1.20	0.76	0.83	0.81	0.69						
492.37	1.33	1.21	0.75	0.83	0.81	0.68						
422.06	1.34	1.22	0.75	0.82	0.80	0.68						
351.75	1.35	1.23	0.74	0.81	0.80	0.67						
281.73	1.36	1.24	0.73	0.81	0.79	0.67						
246.64	1.37	1.25	0.73	0.80	0.78	0.66						
225.27	1.38	1.25	0.73	0.80	0.78	0.66						
204.11	1.38	1.26	0.72	0.80	0.78	0.66						
190.33	1.38	1.26	0.72	0.79	0.78	0.65						
177.97	1.39	1.26	0.72	0.79	0.78	0.65						
175.00	1.39	1.26	0.72	0.79	0.77	0.65						
128.29	1.34	1.26	0.75	0.79	0.79	0.65	0.008	0.008	0.78	0.85	96.16	80.09
100.17	1.30	1.22	0.77	0.82	0.80	0.66	0.010	0.011	0.81	0.86	82.93	63.52
72.12	1.27	1.18	0.79	0.85	0.81	0.67	0.015	0.016	0.85	0.89	69.27	47.67
44.20	1.23	1.14	0.81	0.88	0.82	0.68	0.026	0.026	0.90	0.92	54.83	31.78
18.96	1.19	1.09	0.84	0.92	0.83	0.70	0.062	0.064	0.94	0.95	40.24	15.03
8.63	1.15	1.05	0.87	0.95	0.85	0.70	0.140	0.135	0.96	0.97		
1.03					0.86	0.73			0.99	0.99		
Error Porcentual medio	8.45%		9.25%		16.05%		5.13%		3.64%		35.20%	

4.3. Ajuste de propiedades volumétricas a datos experimentales.

Contando con información de al menos una prueba PVT realizada en laboratorio, a crudos de yacimiento, es posible ajustar ciertos parámetros, de tal forma que se pueden ajustar los datos estimados a datos experimentales, permitiendo una mejora en la predicción de las propiedades volumétricas de crudos de yacimientos.

Para el caso de la presión de saturación (presión de burbuja), se corrigen los valores de los parámetros de interacción binaria, utilizando el modelo propuesto por Chueh y Prausnitz, ecuación (2.79), ajustándose el parámetro θ , y dejando fijo e igual a la unidad al parámetro A . Este ajuste se realiza cuando se cuenta con información de la presión de burbuja experimental de la muestra en estudio o preferentemente una serie de valores de presión de burbuja del crudo a distintos valores de temperatura, con lo cual se obtiene un valor del parámetro ajustable para simular el equilibrio de la mezcla de hidrocarburo a lo largo de su envolvente de fases.

En el caso de la muestra "Aceite B", se ajusta el parámetro θ a una curva de cuatro valores de presión de burbuja a distintos valores de temperatura, siendo la función objetivo la minimización de la suma de diferencias al cuadrado de los valores de presión de burbuja experimental y calculada, utilizando el método modificado de Levenberg-Marquardt, presentado en la sección 2.5.3.2.

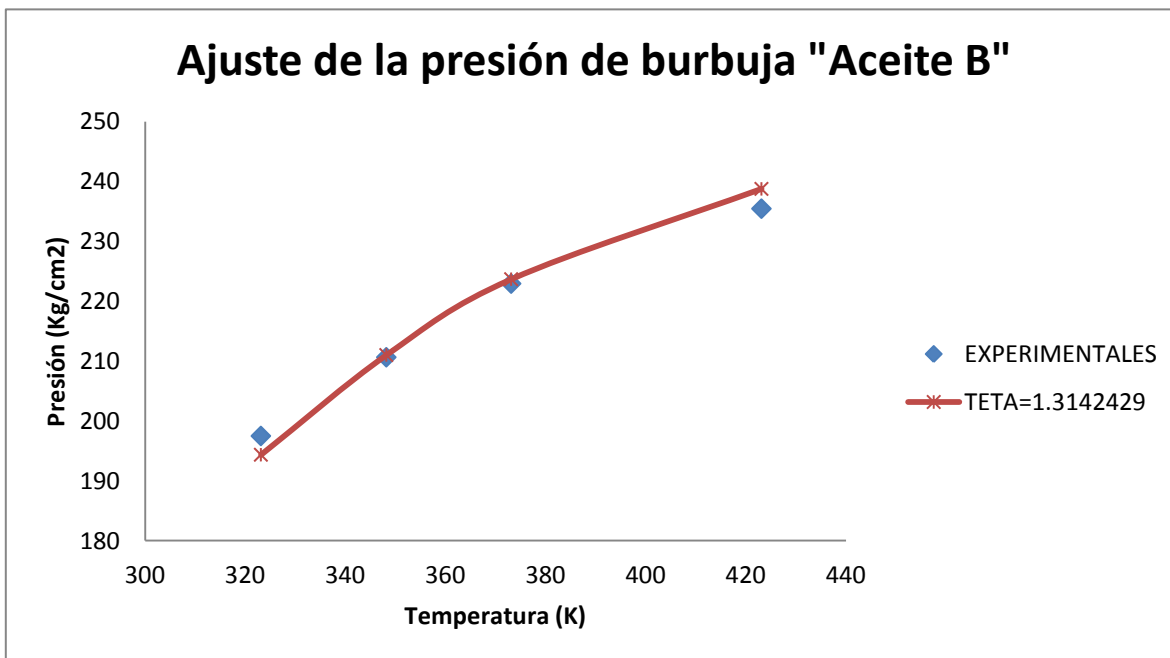


Figura 4.17.- Gráfica de ajuste de presiones de burbuja a distintos valores de temperatura ajustando el valor del parámetro θ a 1.3142429 para el Aceite B.

La Figura 4.17 muestra el ajuste de presiones de burbuja a distintos valores de temperatura, ajustando el valor del parámetro θ utilizando el método modificado de Levenberg-Marquardt teniendo como función objetivo la minimización de la suma de diferencias al cuadrado de presiones de burbuja experimentales a distintos valores de temperatura y de valores de presión de burbuja calculados, resultando un valor de $\theta = 1.3142429$.

En el caso particular de la muestra "Aceite C" se realiza, de igual forma, el ajuste de los parámetros de interacción binaria en función de ajustar los valores de presión de saturación obtenidos con el módulo computacional de cálculo basado en una ecuación de estado cúbica a datos experimentales medidos a distintos valores de temperatura, utilizando el mismo modelo de cálculo de parámetros k_{ij} 's como en el caso del "Aceite B".

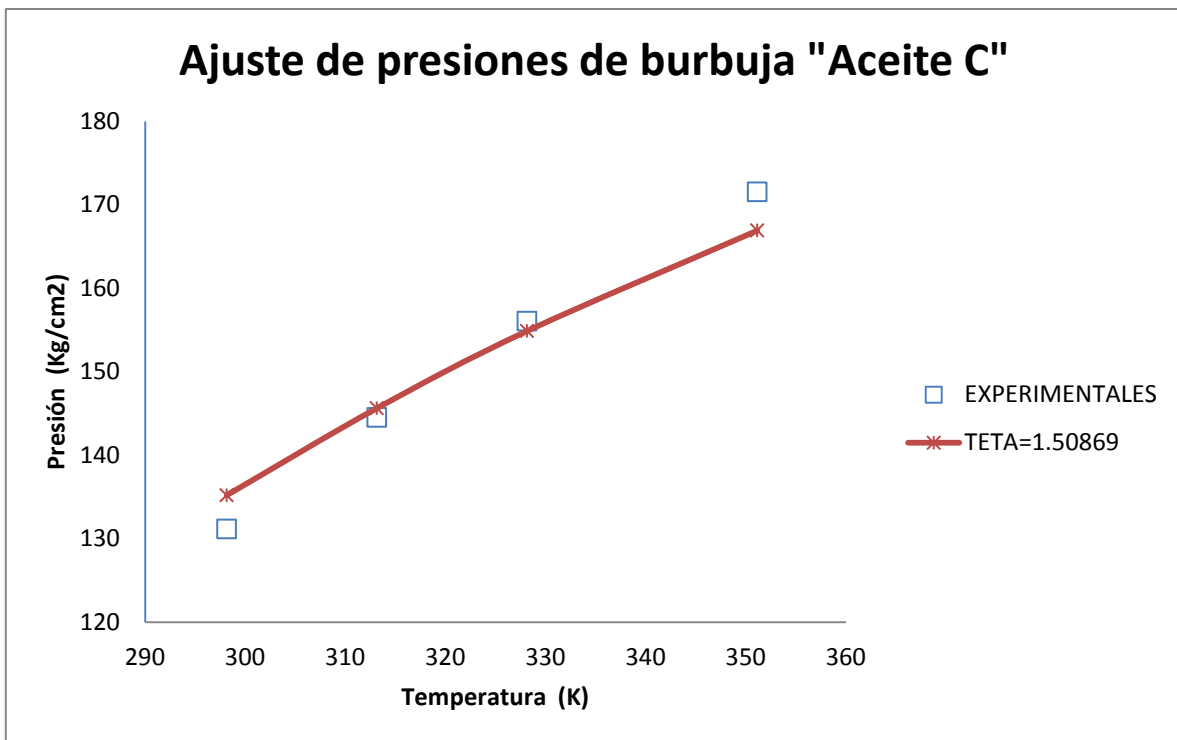


Figura 4.18.- Gráfica de ajuste de presiones de burbuja a distintos valores de temperatura ajustando el valor del parámetro θ a 1.50869 para el Aceite C.

La Figura 4.18 muestra la curva de ajuste de datos calculados de presión de burbuja a datos experimentales reportados en pruebas PVT para el "Aceite C", resultando un valor para el parámetro $\theta = 1.50869$.

Al utilizar un módulo de simulación computacional, basado en una ecuación de estado cúbica, la predicción de propiedades volumétricas involucradas directamente con la predicción de la fase líquida resulta en ciertas deficiencias. Por lo que es necesario la implementación de un modelo de corrección de volumen de la fase líquida como lo propone Peneloux.

En el presente trabajo se realiza un procedimiento de implementación del factor de corrección de volumen de la fase líquida, utilizando el modelo de Peneloux, modificado a un modelo de ajuste. Para ello se modifica la ecuación (3.59) de la siguiente forma:

$$c = A(B - Z_{RA}) \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.1)$$

donde A y B son parámetros de ajuste.

El procedimiento para determinar el mejor ajuste del factor de corrección de volumen de la fase líquida consiste de distintos ensayos mediante una minimización de diferencias al cuadrado utilizando el método modificado de Levenberg-Marquardt. Se toma como función objetivo en cada uno de los ensayos la suma de diferencias al cuadrado del factor de formación de volumen del líquido, de la densidad del líquido y de ambas propiedades simultáneamente, respecto a valores obtenidos experimentalmente.

Se presentan ajustes realizados a las muestras "Aceite C" y "Aceite B", presentando el resultado cada uno de los ajustes a la predicción de la densidad del líquido y del factor de formación de volumen del líquido.

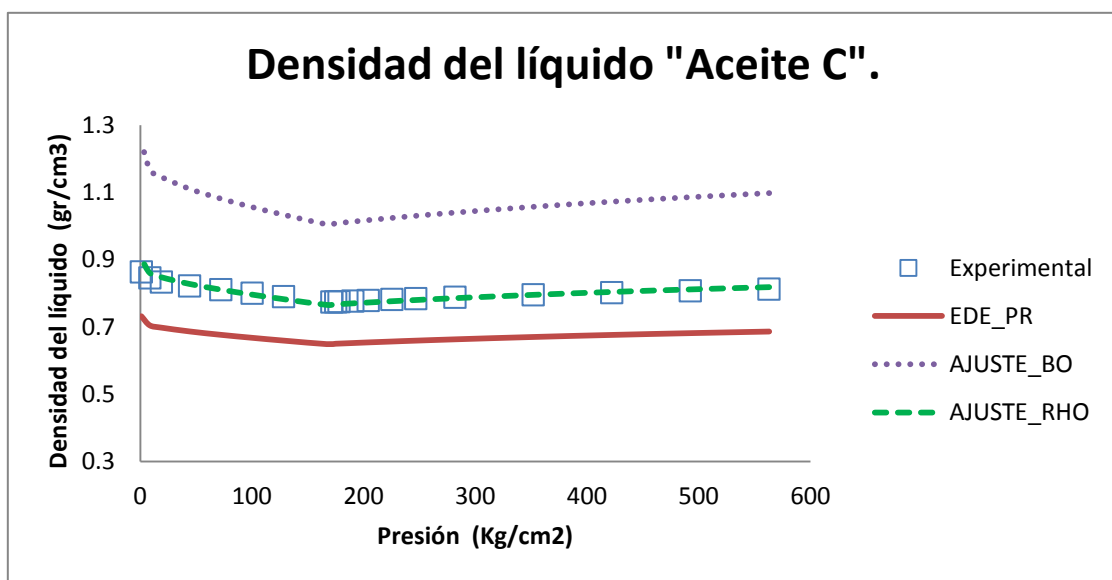


Figura 4.19.- Factor de Formación de Volumen del líquido para el Aceite C, representación de los distintos ajustes realizados a datos experimentales.

La Figura 4.19 muestra la curva de datos experimentales del factor de formación de volumen del líquido para el “Aceite C”, así como la representación utilizando una ecuación de estado cúbica (EDE_PR), el comportamiento correspondiente al ajustar la curva con datos experimentales de factor de formación de volumen del líquido (AJUSTE_BO) y el comportamiento de los datos estimados al ajustar con datos experimentales de densidad del líquido (AJUSTE_RHO).

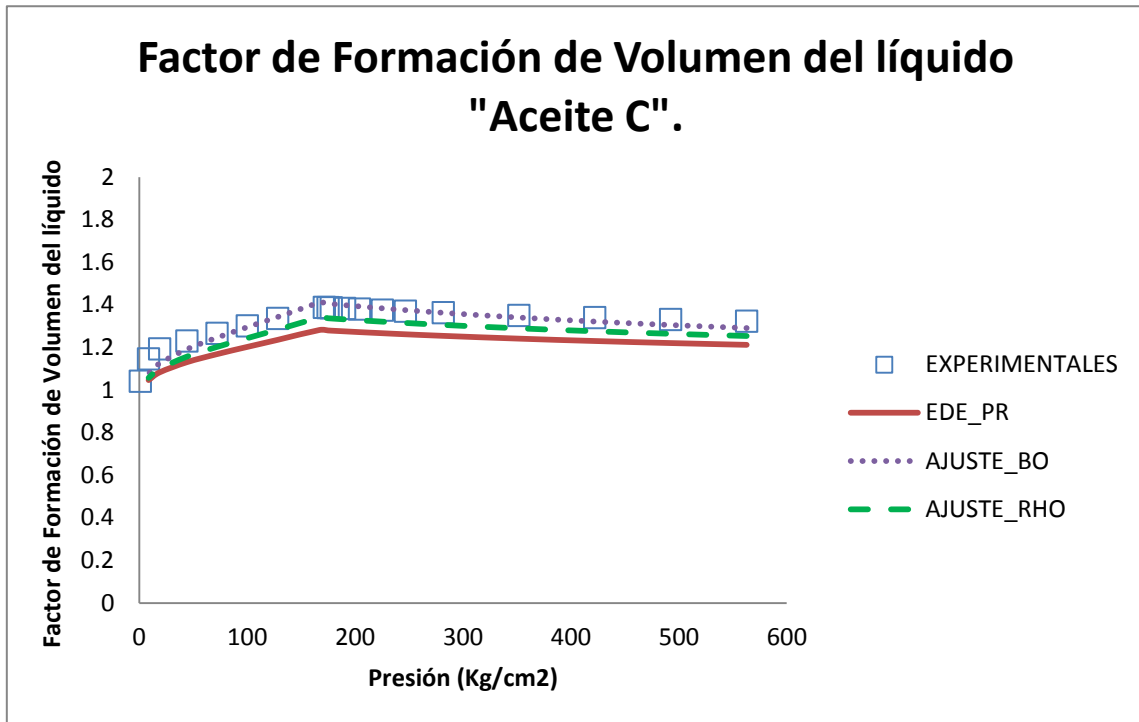


Figura 4.20.- Factor de Formación de Volumen del líquido para el Aceite C, representación de los distintos ajustes realizados a datos experimentales.

La Figura 4.20 muestra el comportamiento del factor de formación de volumen como resultado de cada uno de los ajustes realizados a los distintos conjuntos de valores experimentales.

La Figura 4.21 presenta el comportamiento de la densidad del líquido como resultado de la corrección de volumen de Peneloux (PENELOUX), y los ajustes a datos experimentales de factor de formación de volumen del líquido (AJUSTE_BO) y densidad del líquido (AJUSTE_RHO) para el “Aceite B”.

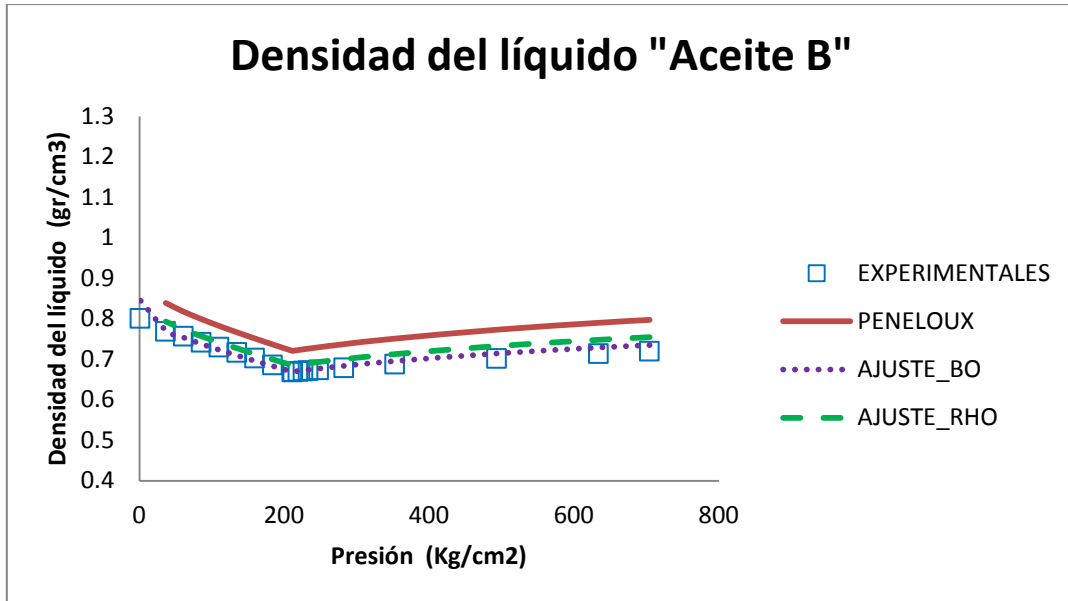


Figura 4.21.- Densidad del líquido para el Aceite B, representación de los distintos ajustes

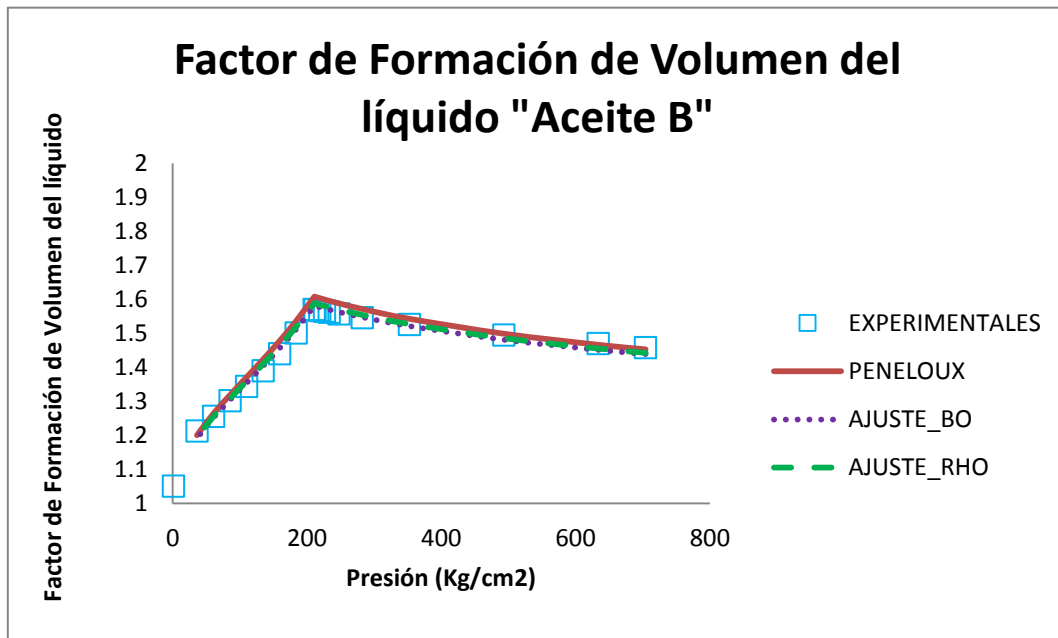


Figura 4.22.- Factor de Formación de Volumen del líquido para el Aceite C, representación de los distintos ajustes realizados a datos experimentales.

La Figura 4.22 presenta el comportamiento del factor de formación de volumen del “Aceite C” experimental y la comparación con la corrección utilizando el modelo de Peneloux (PENELOUX), y los ajustes a datos experimentales de factor de formación de volumen del líquido (AJUSTE_BO) y densidad del líquido (AJUSTE_RHO) para el “Aceite B”.

A continuación se presentan los resultados de la simulación realizada con el módulo de cálculo computacional, basado en una ecuación de estado cúbica, para los crudos “Aceite B”, “Aceite C” y “Aceite D”, presentando la comparación del comportamiento de las propiedades PVT experimentales y calculadas, siendo éstas últimas estimadas con el ajuste de la presión de burbuja y de la densidad del líquido a datos experimentales.

Las Figuras 4.23 a 4.28 muestran los resultados de las propiedades PVT estimadas para la muestra de “Aceite B”:

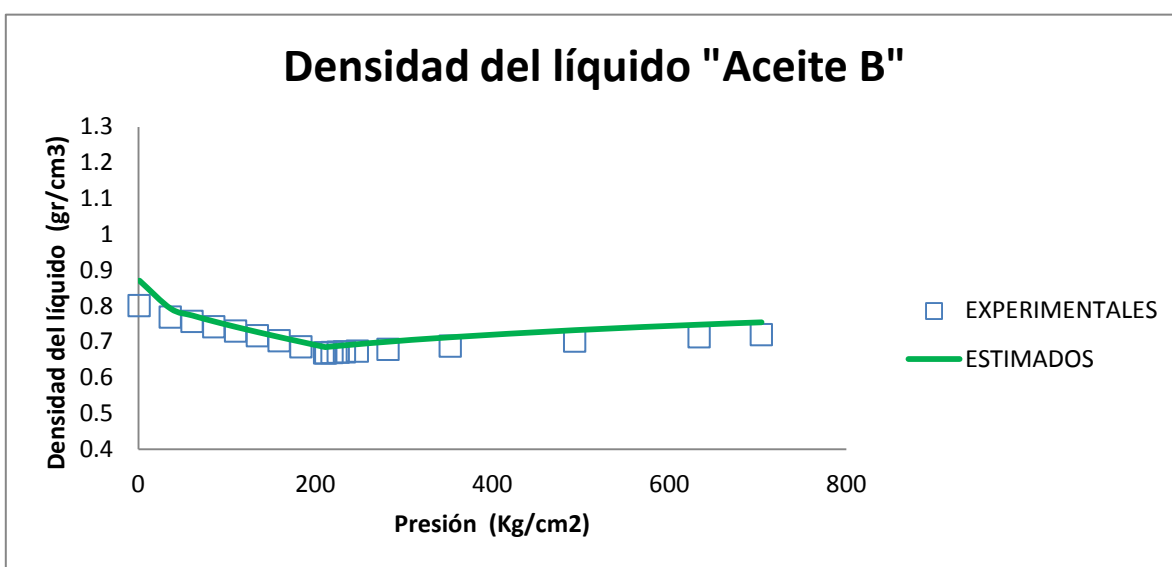


Figura 4.23.- Densidad del líquido del Aceite B.

La Figura 4.23 presenta la simulación de la densidad del líquido del “Aceite B” y se compara con los datos experimentales disponibles para esta mezcla.

La Figura 4.24 presenta la comparación de los datos experimentales y los datos estimados del factor de formación de volumen del líquido para el “Aceite B”, mostrando una descripción adecuada por parte de los datos estimados respecto a los obtenidos experimentalmente.

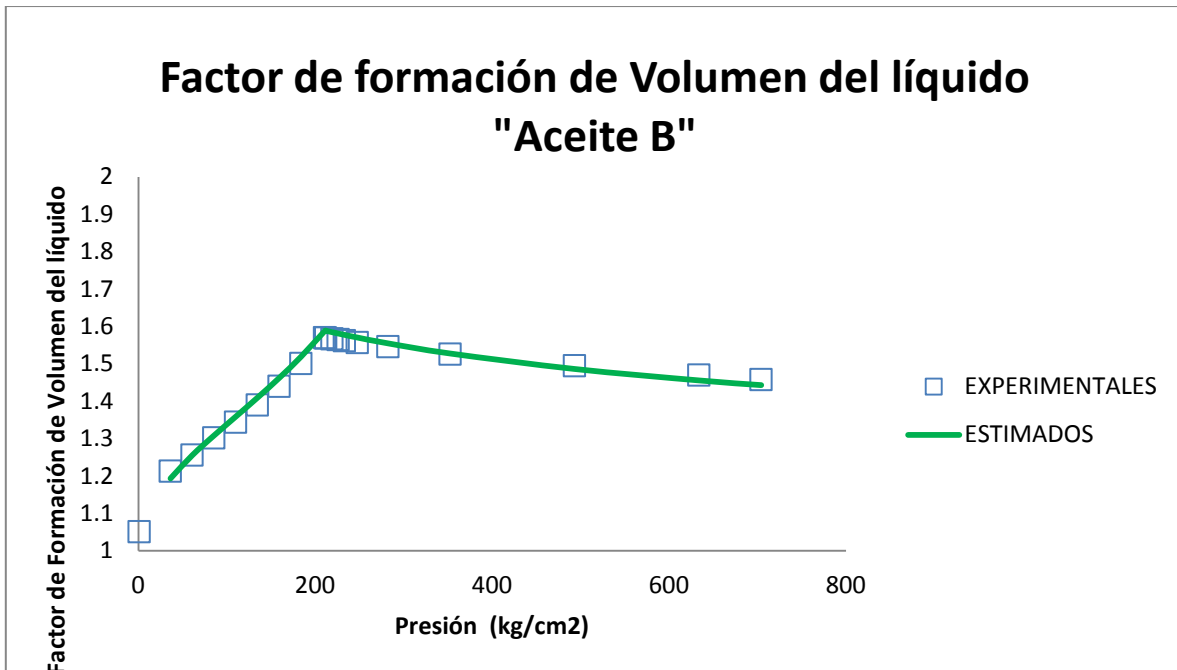


Figura 4.24.- Factor de Formación de Volumen del líquido del Aceite B.

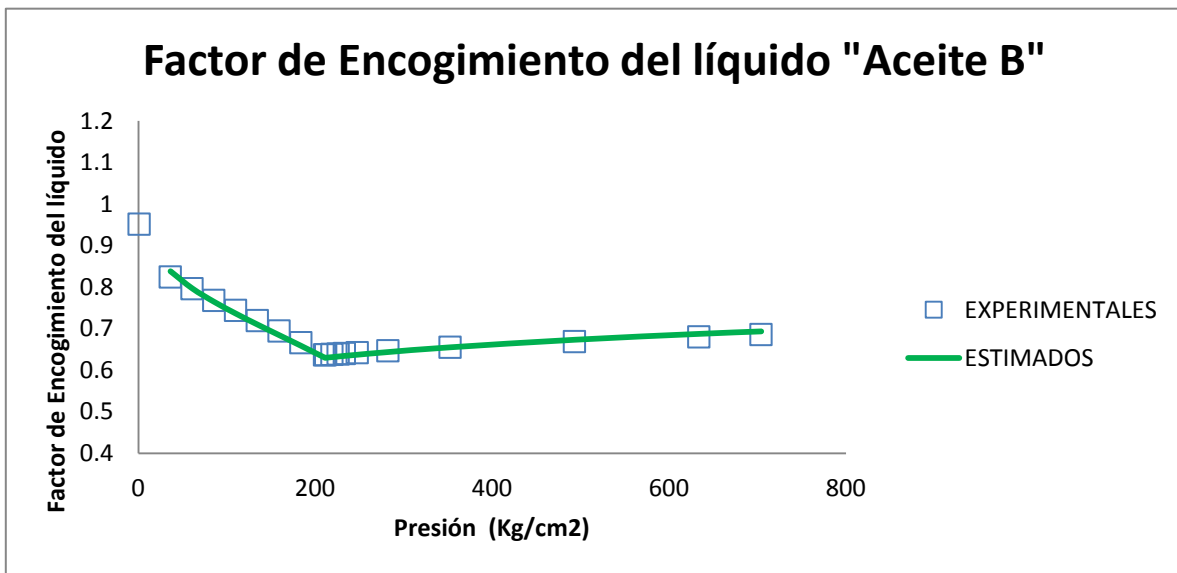


Figura 4.25.- Factor de Encogimiento del líquido del Aceite B.

La Figura 4.25 por su parte presenta la comparación entre los datos experimentales y estimados del factor de encogimiento del líquido del "Aceite B", mostrando que los valores estimados representan de forma adecuada el comportamiento de los datos experimentales.

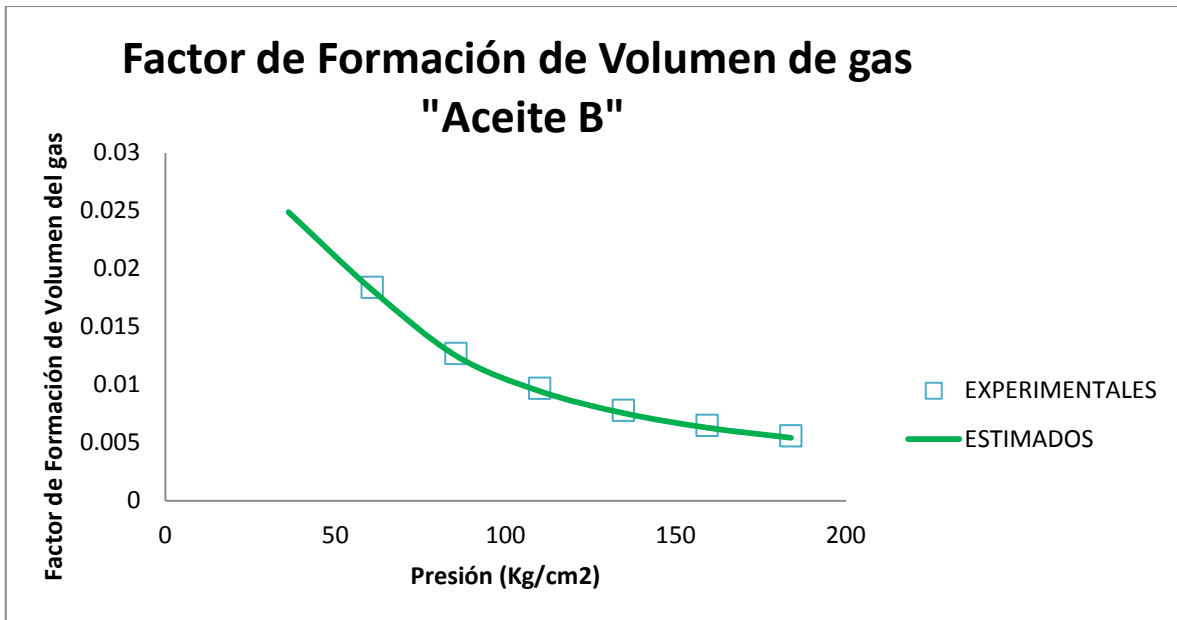


Figura 4.26.- Factor de Formación de Volumen del gas del Aceite B.

La Figura 4.26 presenta el comportamiento de los datos estimados del factor de formación de volumen del gas y se comparan con los datos medidos experimentalmente para la muestra del “Aceite B”, mostrando una representación adecuada del comportamiento de esta propiedad en los datos simulados, de acuerdo a los valores reportados experimentalmente.

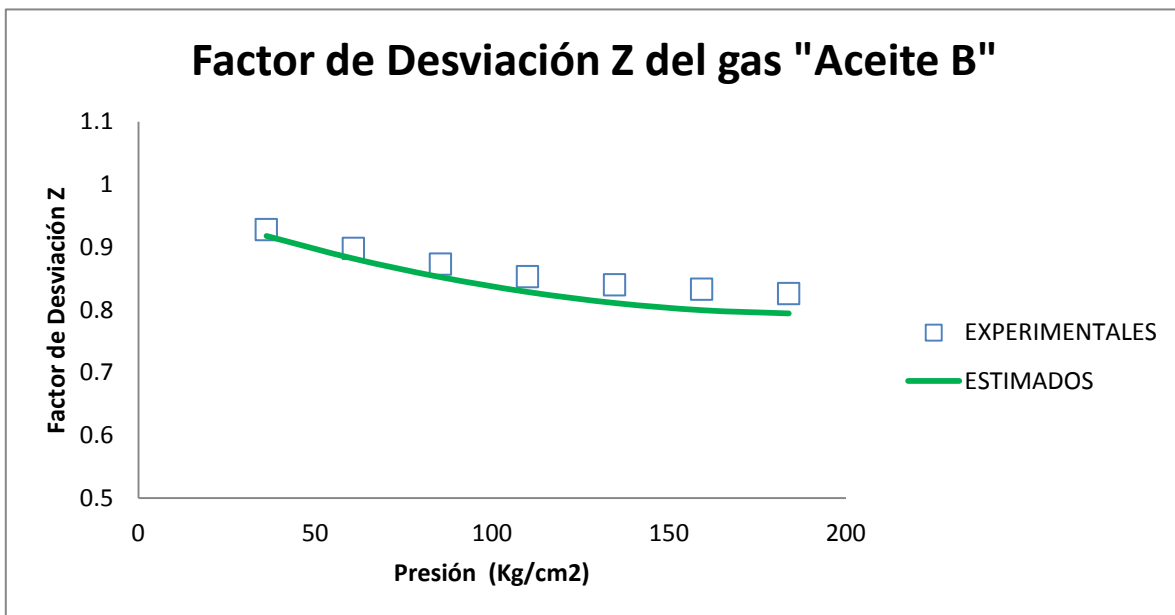


Figura 4.27.- Factor de Desviación Z del Aceite B.

La Figura 4.27 presenta el comportamiento de los datos experimentales del factor de desviación Z del gas del "Aceite B" y se comparan con los datos obtenidos a partir del módulo de cálculo de propiedades PVT basado en una ecuación de estado cúbica, mostrándose que la descripción de esta propiedad es adecuada a partir de los datos estimados, ya que esta propiedad está relacionada al comportamiento volumétrico de la fase vapor, y se sabe que la ecuación de estado cúbica representa bien el comportamiento de la fase vapor.

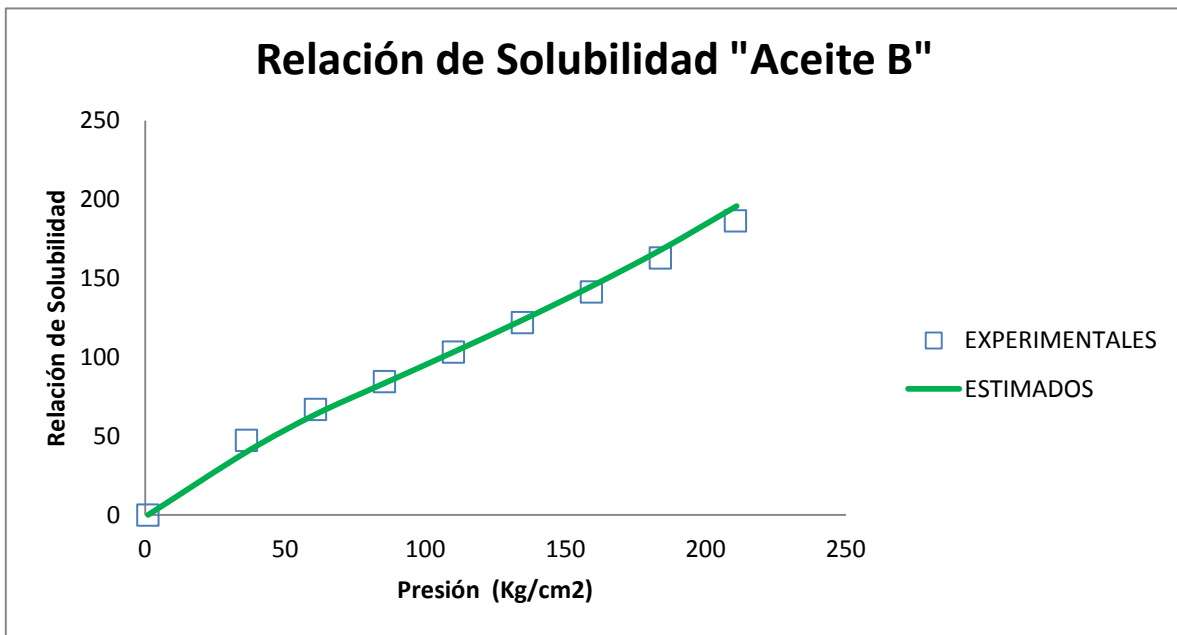


Figura 4.28.- Relación de Solubilidad del Aceite B.

La Figura 4.28 presenta los valores experimentales medidos de la relación de solubilidad gas-aceite de la muestra "Aceite B" y la curva de valores estimados utilizando el módulo de cálculo basado en una ecuación de estado cúbica, se puede observar que la representación del comportamiento experimental es descrito de forma adecuada por los valores estimados.

En la Tabla 4.5 se presenta la comparación de los valores medidos experimentalmente de las propiedades PVT del Aceite B y las estimadas con el simulador composicional ajustando a datos experimentales de presión de burbuja y de la densidad del líquido, mostrando además los errores porcentuales medios de cada propiedad medida y estimada.

Tabla 4.5 Comparación de Propiedades PVT experimentales y calculadas para el Aceite B, después de ajuste a datos experimentales de presión de burbuja y densidad del líquido.

Presión	Bo		SH		Densidad liq.		Bg		Zg	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
704.12	1.46	1.44	0.69	0.69	0.72	0.75				
633.82	1.47	1.46	0.68	0.69	0.71	0.75				
493.20	1.50	1.49	0.67	0.67	0.70	0.73				
352.59	1.53	1.53	0.66	0.65	0.69	0.71				
282.28	1.55	1.55	0.65	0.64	0.68	0.70				
247.62	1.56	1.57	0.64	0.64	0.67	0.69				
233.07	1.56	1.58	0.64	0.63	0.67	0.69				
226.04	1.57	1.58	0.64	0.63	0.67	0.69				
219.01	1.57	1.58	0.64	0.63	0.67	0.69				
211.98	1.57	1.59	0.64	0.63	0.67	0.69				
183.85	1.50	1.52	0.67	0.66	0.69	0.70	0.006	0.005	0.83	0.79
159.24	1.44	1.46	0.69	0.68	0.70	0.71	0.007	0.006	0.83	0.80
134.64	1.39	1.41	0.72	0.71	0.72	0.73	0.008	0.008	0.84	0.81
110.03	1.34	1.36	0.74	0.74	0.73	0.74	0.010	0.009	0.85	0.83
85.42	1.30	1.31	0.77	0.76	0.74	0.76	0.013	0.013	0.87	0.85
60.82	1.26	1.26	0.80	0.80	0.76	0.77	0.018	0.018	0.90	0.88
36.21	1.21	1.19	0.82	0.84	0.77	0.79	0.032	0.025	0.93	0.92
1.03					0.80	0.87			1.00	0.99
Error Porcentual medio	0.93%		0.92%		3.12%		5.30%		2.52%	

Para el caso del “Aceite C”, en las Figuras 4.29 a 4.31 se presentan los resultados experimentales y estimados de la densidad del líquido, el factor de formación de volumen del líquido y de la relación de solubilidad gas-aceite, después de ajustar a datos experimentales de densidad del líquido:

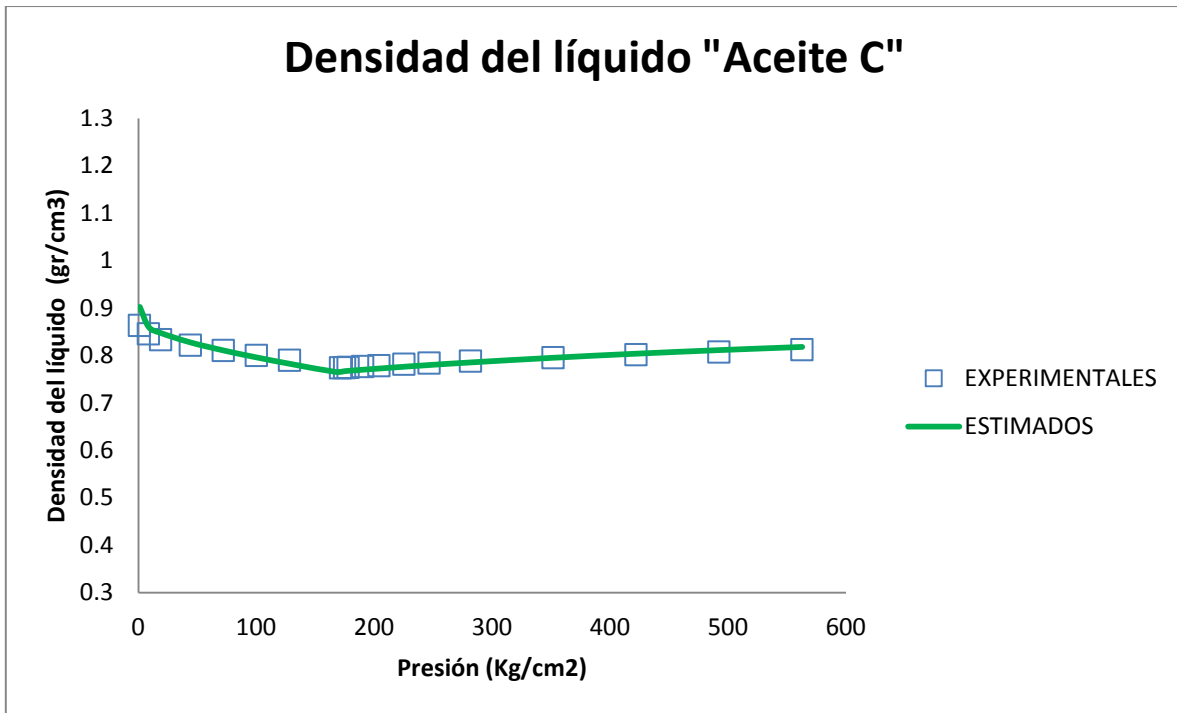


Figura 4.29.- Densidad del líquido del Aceite C.

La Figura 4.29 muestra la descripción del comportamiento de la densidad del líquido, medida experimentalmente, es representada de forma adecuada por los datos obtenidos a partir de un simulador computacional utilizando una ecuación de estado cúbica ya que esta propiedad ha sido sujeta a ajuste con los valores experimentales disponibles.

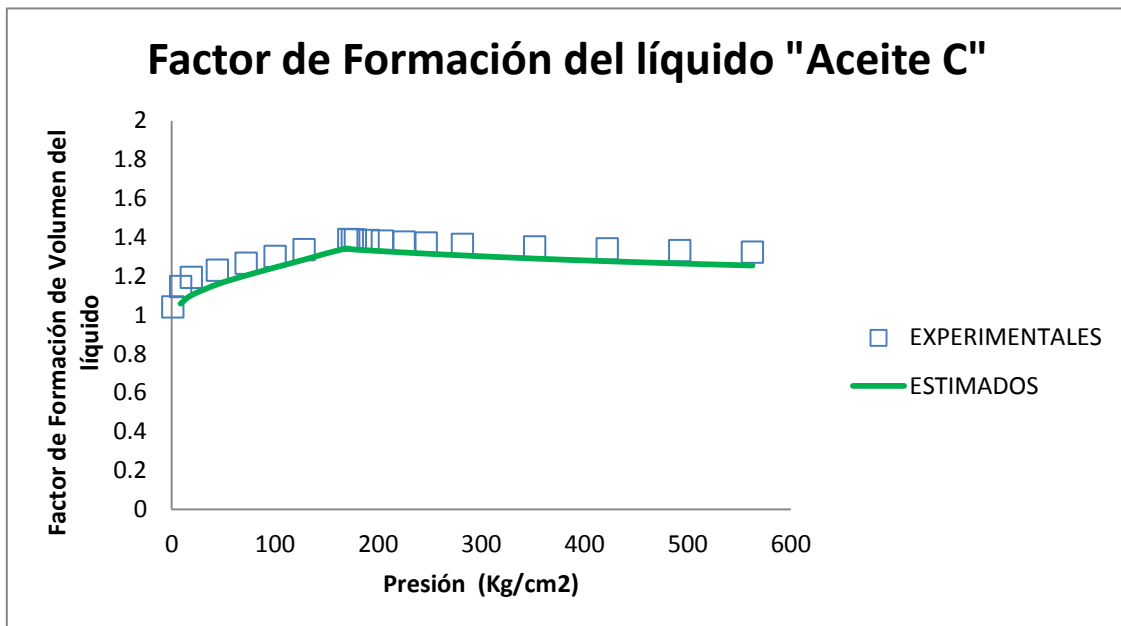


Figura 4.30.- Factor de Formación de Volumen del líquido del Aceite C.

La Figura 4.30 muestra la comparación entre los datos medidos experimentalmente del factor de formación de volumen del líquido para el Aceite C, y de datos estimados, observándose una descripción adecuada del comportamiento de esta propiedad volumétrica.

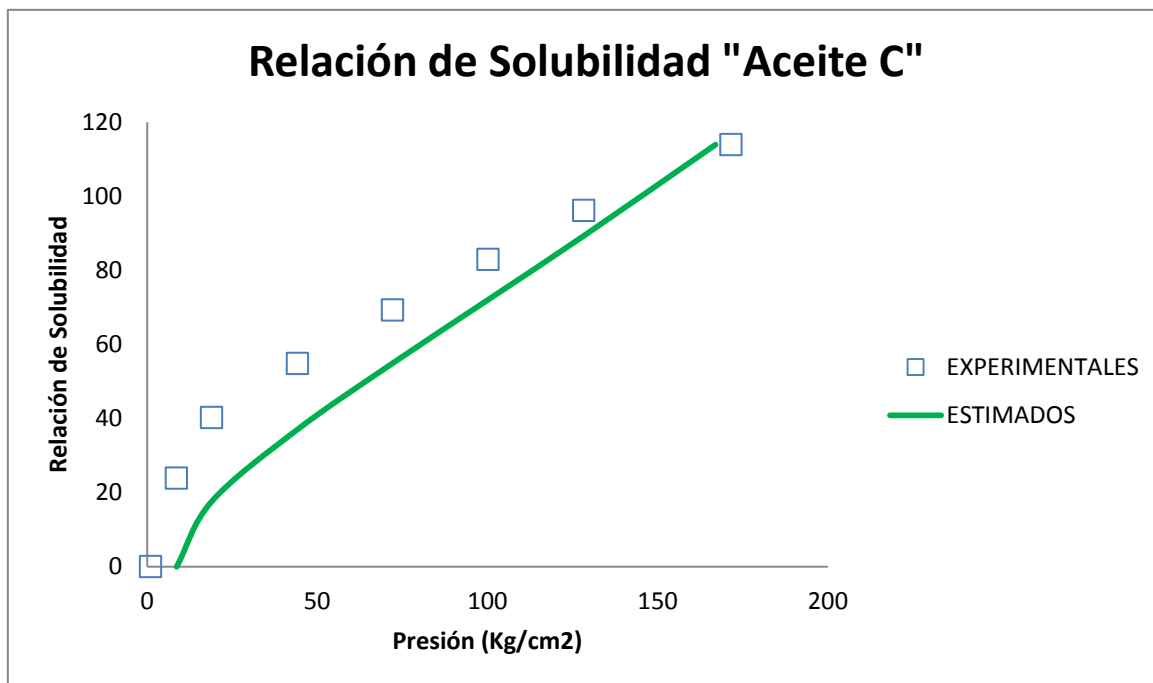


Figura 4.31.- Relación de Solubilidad del Aceite C.

La Figura 4.31 muestra el comportamiento de la relación de solubilidad gas-aceite de la muestra “Aceite C”, mostrando una mejora en la descripción de los datos experimentales, por parte de los valores simulados, después de realizar los ajustes a valores de presión de burbuja y densidad del líquido experimentales.

La Tabla 4.6 presenta información de las propiedades PVT medidas experimentalmente y calculadas a partir del simulador composicional ajustando a datos experimentales de presión de burbuja y de la densidad del líquido, para el caso del Aceite C.

Tabla 4.6 Comparación de Propiedades PVT experimentales y calculadas para el Aceite C, después de ajuste a datos experimentales de presión de burbuja y densidad del líquido.

Presión	Bo		SH		Densidad liq.		Bg		Zg		Rs	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
562.80	1.32	1.25	0.76	0.80	0.81	0.82						
492.37	1.33	1.26	0.75	0.79	0.81	0.81						
422.06	1.34	1.28	0.75	0.78	0.80	0.80						
351.75	1.35	1.29	0.74	0.77	0.80	0.80						
281.73	1.36	1.31	0.73	0.77	0.79	0.79						
246.64	1.37	1.32	0.73	0.76	0.78	0.78						
225.27	1.38	1.32	0.73	0.76	0.78	0.78						
204.11	1.38	1.33	0.72	0.75	0.78	0.77						
190.33	1.38	1.33	0.72	0.75	0.78	0.77						
177.97	1.39	1.34	0.72	0.75	0.78	0.77						
175.00	1.39	1.34	0.72	0.75	0.77	0.77						
128.29	1.34	1.28	0.75	0.78	0.79	0.78	0.008	0.008	0.78	0.82	96.16	86.64
100.17	1.30	1.24	0.77	0.80	0.80	0.80	0.010	0.011	0.81	0.84	82.93	69.91
72.12	1.27	1.20	0.79	0.83	0.81	0.81	0.015	0.015	0.85	0.87	69.27	53.28
44.20	1.23	1.16	0.81	0.86	0.82	0.83	0.026	0.026	0.90	0.91	54.83	35.97
18.96	1.19	1.10	0.84	0.91	0.83	0.85	0.062	0.063	0.94	0.95	40.24	17.12
8.63	1.15	1.06	0.87	0.95	0.85	0.86	0.140	0.136	0.96	0.97		
1.03					0.86	0.90			0.99	0.99		
Error Porcentual medio	4.71%		4.90%		0.92%		3.60%		2.32%		28.11%	

Las Figuras 4.32 y 4.33 presentan el comportamiento de la densidad del líquido y del factor de formación de volumen del líquido para la muestra “Aceite D”, la cual ha sido representada en un proceso de simulación computacional al igual que en los dos casos anteriores.

La Figura 4.32 muestra el resultado del proceso de simulación del “Aceite D”, ajustando a valores experimentales de presión de burbuja y densidad del líquido experimental, observándose un comportamiento adecuado de los valores estimado respecto a los datos experimentales disponibles.

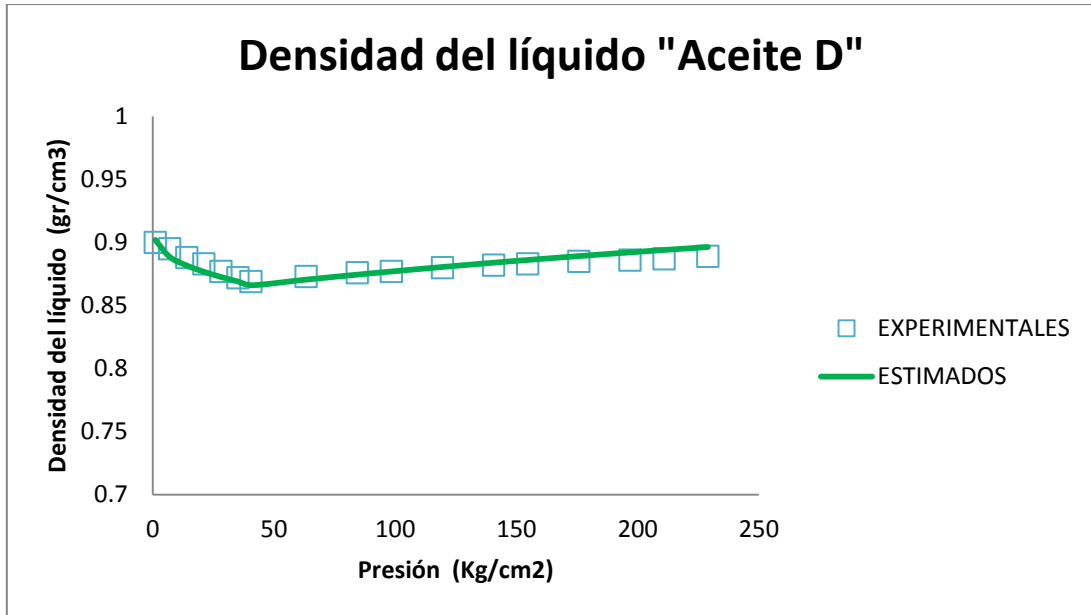


Figura 4.32.- Densidad del líquido del Aceite D.

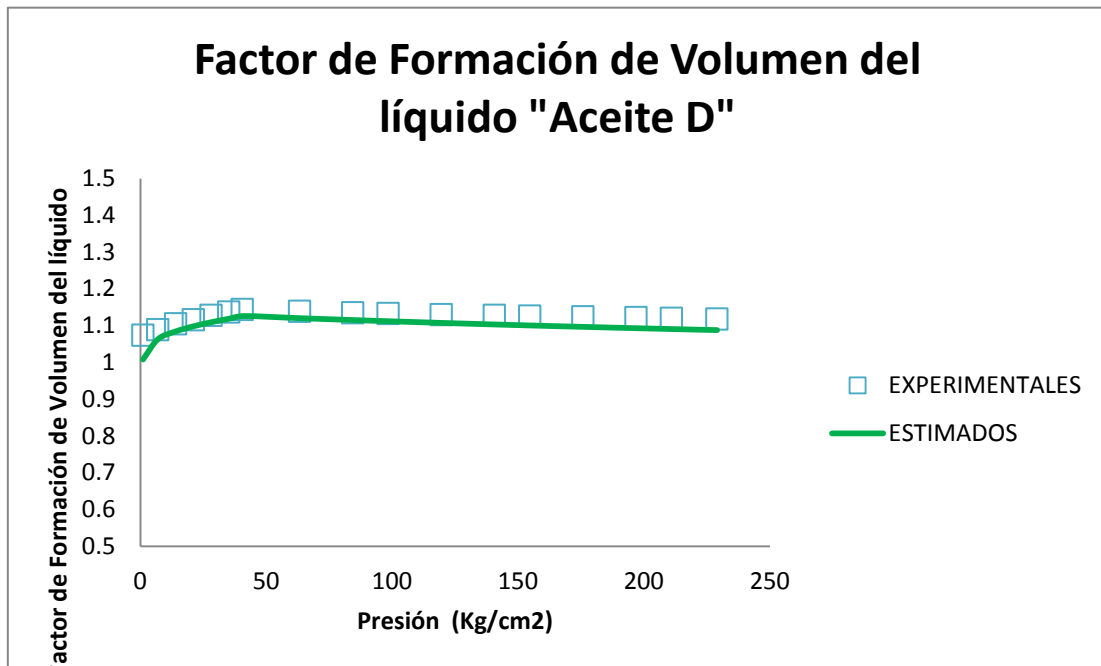


Figura 4.33.- Factor de Formación de Volumen del líquido del Aceite D.

La Figura 4.33 presenta el resultado de la estimación de los valores del factor de formación de volumen del líquido para el “Aceite D” y se comparan con los datos obtenidos experimentalmente, obteniéndose como resultado una estimación adecuada de los valores experimentales a partir del modelo de simulación computacional.

5. Discusiones

La caracterización de fracciones pesadas permite una mejor descripción de las propiedades volumétricas y comportamiento de fases de una mezcla de hidrocarburos, al aumentar el número de componentes presentes en una mezcla de hidrocarburos, de los cuales se deriva una descripción de sus propiedades físicas y críticas; esto es aplicable siempre que se tenga una descripción composicional de la mezcla en la cual se incluyan pocos componentes identificables, así como cuando se tiene una muestra de crudo en donde la fracción pesada se presenta en un porcentaje no muy pequeño.

En el presente trabajo se muestran los resultados de procesos de caracterización a tres crudos distintos, “Aceite A” (Figuras 4.1), “Aceite B” (Figura 4.2) y “Aceite C” (Figuras 4.3, 4.4 y 4.5) como ejemplo del funcionamiento de la rutina computacional implementada para el proceso de caracterización de fracciones pesadas en mezclas de hidrocarburos procedentes de yacimientos, donde se muestra el proceso de ajuste de los parámetros α y η , en el modelo de distribución gamma de tres parámetros.

El valor del parámetro α indica la forma que adquiere la tendencia de la curva de peso molecular vs porcentaje mol. Cuando el valor es la unidad la forma de la curva adquiere una tendencia exponencial, la cual es utilizada en ausencia de información experimental, ya que puede representar de forma aceptable el comportamiento de crudos tal como se muestra para las muestras “Aceite A” y “Aceite C” (Figura 4.1 y Figura 4.3 respectivamente), sin embargo existe un porcentaje de error al no ser el mejor ajuste, tal como se puede observar en las Figuras 4.1, 4.2 y 4.5.

En el caso de los estudios de predicción del comportamiento volumétrico y de fases de crudos de yacimientos a partir de una ecuación de estado cúbica, se utiliza en todas las simulaciones presentadas el modelo Peng-Robinson, seleccionado por describir de mejor forma el comportamiento de la fase líquida respecto al modelo Soave-Redlich Kwong, también implementado en el módulo computacional de cálculo para simulación composicional de propiedades PVT. Se puede inferir que los resultados obtenidos se comportan de manera congruente respecto al comportamiento de los valores experimentales disponibles. Esto se puede observar en cada una de las predicciones que muestran el comportamiento de la fase vapor para cada una de las muestras de aceite evaluadas. Dichas predicciones refieren la característica propia

de las ecuaciones de estado cúbicas para describir de forma correcta el comportamiento volumétrico en la fase vapor. Por otro lado, la estimación de las propiedades PVT asociadas al comportamiento volumétrico de la fase líquida presenta ciertas deficiencias observables en la predicción de los datos experimentales disponibles, esto atendiendo a la razón de la deficiencia por parte de la ecuación de estado cúbica para la descripción de la fase líquida de mezclas de hidrocarburos, esto se puede apreciar en las predicciones correspondientes a la descripción de propiedades volumétricas asociadas al comportamiento de la fase líquida. Si bien se observa que las predicciones a partir de la ecuación de estado cúbica son congruentes con la tendencia y comportamiento de las propiedades, es observable también que presentan deficiencia al tratar de reproducir los valores experimentales presentados.

En el caso particular del “Aceite B”, se modela el comportamiento de las propiedades volumétricas utilizando el modelo de k_{ij} 's propuesto por Katz y Firoozabadi. El conjunto de propiedades volumétricas estimadas representan la misma tendencia en los valores estimados y en los datos experimentales. Sin embargo, los valores de las propiedades asociadas a la fase líquida presentan deficiencias al tratar de representar al conjunto de valores experimentales disponibles, como se observa en las Figuras 4.6 y 4.7. Lo anterior está asociado al conjunto de k_{ij} 's utilizados, que sólo relacionan las interacciones entre moléculas de C_1 con fracciones de hidrocarburos, omitiendo las interacciones con fracciones distintas al metano. Lo anterior afecta directamente a la estimación del equilibrio termodinámico (estimación de presión de burbuja). Además, se conoce que la ecuación de estado cúbica presenta deficiencias al predecir el volumen molar de la fase líquida.

Por otro lado, se puede observar que la estimación de las propiedades volumétricas asociadas a la fase vapor se representa de forma adecuada respecto a los valores experimentales, como se observa en las Figuras 4.8 y 4.9. Esto se debe a que en la fase vapor se supone que las fracciones ligeras de hidrocarburo son las predominantes. Esto refiere a que existe una mayor cantidad de fracciones C_1 con las que interactúan el resto de fracciones, tal como lo presenta el modelo de Katz y Firoozabadi. También se sabe que en los distintos modelos de ecuación de estado cúbica las mejoras realizadas han sido sobre la parte atractiva del modelo, que relaciona el comportamiento de la fase vapor de una mezcla.

Se simulan las propiedades volumétricas del Aceite C, utilizando la ecuación de estado cúbica Peng-Robinson y los valores de k_{ij} 's del modelo de Katz y Firoozabadi. Los resultados obtenidos muestran la misma tendencia que los datos experimentales de cada propiedad. Sin embargo, la reproducción de los valores de las propiedades volumétricas relacionadas con la fase líquida resulta ser inadecuada debido a la selección del conjunto de valores k_{ij} 's, tal como puede observarse en las Figuras 4.10, 4.11, 4.12 y 4.16. Estos valores, al igual que en el Aceite B, no representan por completo las interacciones existentes entre las fracciones de hidrocarburo presentes en la fase líquida. En esta fase se puede suponer que las interacciones entre fracciones de hidrocarburo distintas al metano son considerables, lo cual no se refleja en el modelo presentado por Katz y Firoozabadi. De igual forma a lo ya mencionado antes, la ecuación de estado cúbica no representa de forma adecuada el comportamiento volumétrico de la fase líquida influyendo en la deficiencia de las predicciones de las propiedades PVT.

En el caso de las propiedades PVT relacionadas con la fase vapor, el comportamiento de los valores obtenidos utilizando el simulador composicional representan de forma adecuada a los valores experimentales medidos, como se observa en las Figuras 4.13, 4.14 y 4.15.

Debido a las deficiencias mencionadas anteriormente en la estimación de propiedades PVT, principalmente las relacionadas a la presencia de la fase líquida, resulta viable utilizar parámetros que han de ser ajustados en función de representar de mejor forma el comportamiento volumétrico de propiedades medidas experimentalmente. Un primer caso en el que se presenta un proceso de ajuste de parámetros utilizando datos experimentales, es el cálculo de la presión de burbuja. En este proceso el ajuste se realiza en el parámetro θ de la ecuación presentada por Chueh y Prausnitz para la estimación de parámetros de interacción binaria en función de los valores de volumen crítico de los pares de compuestos de interés.

El proceso de ajuste realizado a un conjunto de datos de presión de burbuja medida a distintos valores de temperatura, permite obtener un conjunto de valores de k_{ij} 's que pueden representar el punto de equilibrio en un intervalo a lo largo de la envolvente de fases correspondiente al crudo en estudio. Para el caso del "Aceite B" el parámetro de ajuste θ resulta en un valor de 1.3142429, con el cual se obtiene un conjunto de valores de parámetros de interacción binaria ajustados que permiten una mejor descripción del punto de burbuja de la mezcla de hidrocarburos, con un error porcentual de 0.8733%, frente a un error porcentual del 15.24 % al utilizar el modelo de

cálculo sin ajuste. En el caso del “Aceite C” se obtiene un error porcentual del 1.8222 % al utilizar valores de parámetros de interacción binaria ajustados a datos experimentales a través del parámetro θ que resulta en un valor de 1.50869 para este crudo.

Se incorpora un proceso de ajuste de volumen de la fase líquida es buscando mejorar las predicciones del comportamiento volumétrico en la fase líquida, para lo cual se evalúa el modelo propuesto por Peneloux. Se introduce un factor de corrección, y dos modelos de ajuste a datos experimentales, basados en principio en el modelo de Peneloux modificado con la introducción de dos parámetros de ajuste. Un modelo de ajuste se realiza al ajustar los parámetros introducidos en el modelo de Peneloux a datos experimentales del factor de formación de volumen, el segundo modelo de ajuste consiste en modificar los mismos parámetros introducidos en el modelo de Peneloux, sin embargo ahora los valores experimentales corresponden a valores de densidad del líquido. El modelo del factor de corrección de volumen con dos parámetros de ajuste se presenta en la ecuación (4.1).

El uso de este modelo con dos parámetros de ajuste está basado en el modelo presentado por Peneloux (ecuación 3.59), el cual fue desarrollado para los primeros diez alcanos. Se realiza un ajuste de parámetros de la ecuación (4.1) a fin de obtener valores de factores de corrección “ c ” particulares y efectivos para cada crudo, fijando que la naturaleza de cada crudo es diferente entre sí.

Se realizaron pruebas de ajuste a los crudos “Aceite B” y “Aceite C” tal como se muestra en las Figuras 4.19 a 4.22, en las que se ilustra el comportamiento de la densidad del líquido y del factor de formación de volumen del líquido para ambas mezclas de hidrocarburos, al realizar cada uno de los ajustes a datos experimentales.

En el caso del aceite C, al ajustar los parámetros de la ecuación (4.1) con datos experimentales del factor de formación de volumen del líquido la predicción de la densidad del líquido se ve sobreestimada hasta un 33.35% respecto a los datos experimentales, como se puede observar en la Figura 4.26. Mientras el ajuste del Bo a datos experimentales presenta un error del 1.73%, tal como se presenta en la Figura 4.27. De lo anterior se puede observar que al ajustar el Bo a datos experimentales no es posible representar de forma adecuada todas las propiedades PVT del Aceite C.

Sin embargo, cuando el modelo se ajusta a datos experimentales de la densidad del líquido se observa que el error de ajuste en la densidad del líquido es 0.92%, como se observa en la Figura 4.26. Además, el resultado de la estimación del Bo resulta en un error porcentual del 4.71% respecto a los datos experimentales.

Para el caso del Aceite B, al realizar un ajuste de parámetros en el modelo propuesto en la ecuación (4.1), utilizando datos experimentales de la densidad del líquido, se obtiene que la predicción de la densidad del líquido presenta un error del 3.12% y la predicción del Bo tiene un error del 0.93%, como se observa en las Figuras 4.28 y 4.29 respectivamente. Sin embargo, al realizar un ajuste con datos experimentales del factor de formación de volumen, el error observado en la predicción de la densidad del líquido es del 1.01% y el error de la predicción del Bo es del 0.74%.

La Tabla 5.1 presenta la comparación de errores porcentuales obtenidos de estas dos propiedades PVT comparadas a datos experimentales al simular el comportamiento volumétrico de tres crudos de yacimiento, sujetos a la corrección de volumen de Peneloux, y los ajustes a datos experimentales de factor de formación de volumen del líquido y de la densidad del líquido, observando el comportamiento general de los errores porcentuales obtenidos en cada una de las pruebas realizadas a cada crudo de yacimiento.

Tabla 5.1 Errores porcentuales de propiedades volumétricas PVT (densidad del líquido y Bo)

	Aceite B		Aceite C		Aceite D	
	Bo	Rho	Bo	Rho	Bo	Rho
PENELOUX	1.62%	8.73%	4.34%	2.96%	2.06%	0.94%
AJUSTE_BO	0.74%	1.01%	1.73%	33.35%	2.06%	0.94%
AJUSTE_RHO	0.93%	3.12%	4.71%	0.92%	1.99%	0.44%

Se observa también, en la Tabla 5.1, que la mejor representación está dada por el modelo que incluye el ajuste de parámetros a datos experimentales de la densidad del líquido, y que se rige además bajo las siguientes comparaciones con el modelo de ajuste de factor de formación de volumen del líquido, y de las simulaciones realizadas utilizando una ecuación de estado y ajustando a datos experimentales de presión de burbuja para la descripción del equilibrio termodinámico:

- 1.- El ajuste de parámetros de interacción binaria a datos experimentales en una curva de presiones de burbuja a distintos valores de temperatura mejora la descripción del equilibrio termodinámico en un intervalo determinado de la envolvente de fases de la mezcla en estudio.
- 2.- Al ajustar el factor de formación de volumen del líquido a datos experimentales, se observa que la densidad del líquido puede ser sensible a los cambios que se realizan en los volúmenes del líquido, mientras que el ajuste a datos experimentales de densidad del líquido permite una descripción adecuada tanto de la densidad como del factor de formación de volumen del líquido, haciendo que la desviación de estas propiedades respecto a los datos experimentales sea mínima.
- 3.- Al ajustar los parámetros del modelo propuesto en la ecuación (4.1) a datos experimentales de densidad del líquido se observa que las demás propiedades volumétricas como son B_o , V_{rel}^{liq} y R_s principalmente se ajustan y guardan congruencia al compararse con los datos experimentales disponibles en cada una de estas propiedades. Para el caso del Aceite B lo anterior se ilustra en las Figuras 4.23 a 4.28. La Figura 4.31 presenta el resultado de la simulación de la Relación de Solubilidad del Aceite C, mostrando una mejora en la descripción de los datos experimentales al compararse con los resultados mostrados en la Figura 4.16.

Tabla 5.2.- Errores relativos porcentuales de propiedades volumétricas PVT y presión de burbuja para el “Aceite C”.

Propiedad	$K_{ij}=0$	Kij (Katz y Firoozabadi)	Kij y Rho
Rho	16.13%	16.05%	0.92%
Bo	8.25%	8.45%	4.71%
SH	9.02%	9.25%	4.90%
Zg	6.70%	3.64%	2.32%
Bg	4.03%	5.13%	3.60%
Presión de Burbuja	32.18%	19.25%	1.82%

La Tabla 5.2 presenta el historial de los errores relativos porcentuales para las diferentes propiedades PVT simuladas, respecto a los datos experimentales disponibles para el caso particular del “Aceite C”, donde se muestra la reducción de los errores relativos porcentuales desde la simulación con valores de parámetros de interacción binaria igualados a cero, la asignación de valores de k_{ij} 's con la correlación de Katz y Firoozabadi y del ajuste de parámetros k_{ij} y densidad del líquido a datos experimentales.

6. Conclusiones.

En el presente trabajo se muestra el estudio de equilibrio termodinámico a partir de una ecuación de estado cúbica aplicado a mezclas de hidrocarburos. A partir de los procesos de cálculo de la presión de saturación y flash isotérmico se simula el comportamiento de fases y volumétrico como una función de la presión y la temperatura.

Un estudio de caracterización de fracciones pesadas, a partir de un modelo probabilístico es utilizado para describir los pseudocomponentes presentes en la fracción C_{n+} de una mezcla de hidrocarburos. Se utiliza el modelo distribución tipo gamma de tres parámetros de Whitson^[9]. Este modelo describe el peso molecular y la fracción mol del número de pseudocomponentes en que se divide la fracción pesada conociendo el peso molecular y la fracción mol de la fracción pesada. Se describen además las propiedades críticas de los pseudocomponentes utilizando correlaciones para fracciones de petróleo como son las de Kesler and Lee presentadas en 1976 y Riazi and Daubert de 1980.

Se genera un módulo computacional de cálculo para simular el comportamiento volumétrico y de fases de pruebas PVT realizadas a muestras de petróleo utilizando una ecuación de estado cúbica, incorporando el modelo de caracterización tipo gamma de tres parámetros de Whitson, así como los procesos de cálculo de presiones de saturación a temperatura de yacimiento y de flash isotérmico a distintos valores de presión desde condiciones de yacimiento hasta la presión de superficie (condiciones estándar). El módulo computacional presenta los resultados del proceso flash traducido a valores de propiedades físicas medibles en yacimiento, como son el Factor de Formación de Volumen del aceite (Bo), Factor de Encogimiento del aceite (SH), Factor de Formación de Volumen del gas (Bg), Factor de Desviación Z del gas, Relación de Solubilidad (Rs); mostrando resultados de propiedades medidas en experimentos PVT composicionales.

Además, cuando se dispone de datos experimentales de pruebas PVT composicionales, se realiza una regresión de parámetros para ajustar el equilibrio a los datos experimentales; en el caso de la presión de burbuja, se ajustan los valores de los parámetros de interacción binaria ajustando el valor del parámetro θ del modelo de Chueh y Prausnitz^[28] para valores de parámetros de interacción binaria. Además se utiliza el modelo de traslación de volumen propuesto por Peneloux^[31] para la corrección del volumen del líquido, mejorando la predicción del

comportamiento volumétrico de la fase líquida, modificando la expresión de Peneloux a un modelo de dos parámetros ajustables a datos experimentales de densidad del líquido.

Se presentan resultados de la prueba de simulación realizada a tres crudos nacionales distintos, utilizando el modulo de cálculo, observándose el comportamiento de los valores simulados respecto a los datos obtenidos experimentalmente para propiedades de yacimiento reportadas en pruebas PVT.

El módulo computacional de simulación, además de poder trabajar como programa independiente, orientado a la simulación del comportamiento PVT de mezclas de hidrocarburos, permite la incorporación de sus rutinas y algoritmos a modelos de cómputo desarrollados a simuladores de pozos, como son modelos de afluencia y de flujo radial en la vecindad dentro de pozos fracturados hidráulicamente.

Durante el presente trabajo se desarrolló además un banco de datos de propiedades críticas para 59 componentes expresados como fracciones de petróleo basado en datos experimentales y correlaciones que mejor representan el comportamiento de los componentes de muestras de petróleo de yacimientos.

Apéndice A.

Método de Newton aplicado a sistemas de ecuaciones. (Presión de saturación)

Partiendo de la descripción $f_i^l = \phi_i^l x_i P$ y $f_i^v = \phi_i^v y_i P$ se observa que la ecuación (3.34) se puede describir de la forma

$$y_i = \frac{x_i \phi_i^l}{\phi_i^v} \quad (\text{A1})$$

De tal manera que las ecuaciones (A1) y (3.35) se reescriben de la forma siguiente:

$$F_i = y_i - \frac{x_i \phi_i^l}{\phi_i^v} \quad (\text{A2})$$

$$F_{N+1} = 1 - \sum_{i=1}^N y_i \quad (\text{A3})$$

Expresando las ecuaciones anteriores en una expansión de Taylor

$$F_i^{m+1} \approx F_i^m + \left(\frac{\partial F_i}{\partial P}\right) \Delta P + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial F_i}{\partial y_k}\right) \Delta y_k \quad k = 1, \dots, N \quad (\text{A4})$$

$$F_{N+1}^{m+1} \approx F_{N+1}^m + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial F_{N+1}}{\partial y_k}\right) \Delta y_k \quad (\text{A5})$$

donde m es el nivel de iteración.

De la ecuación (A3) se puede reescribir la siguiente derivada parcial

$$\left(\frac{\partial F_{N+1}}{\partial y_k}\right) = -1 \quad k = 1, \dots, N \quad (\text{A6})$$

Las ecuaciones (A4) y (A5) se pueden presentar de la forma

$$\sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial F_i}{\partial y_k}\right) \Delta y_k + \left(\frac{\partial F_i}{\partial P}\right) \Delta P = F_i^{m+1} - F_i^m = R_i \quad k = 1, \dots, N \quad (\text{A7})$$

$$-\sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial F_{N+1}}{\partial y_k}\right) \Delta y_k + (0) \Delta P = F_{N+1}^{m+1} - F_{N+1}^m = R_{N+1} \quad (\text{A8})$$

Y en forma matricial

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial y_1} & \frac{\partial F_1}{\partial y_2} & \cdots & \frac{\partial F_1}{\partial y_N} & \frac{\partial F_1}{\partial P} \\ \frac{\partial F_2}{\partial y_1} & \frac{\partial F_2}{\partial y_2} & \cdots & \frac{\partial F_2}{\partial y_N} & \frac{\partial F_2}{\partial P} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial F_N}{\partial y_1} & \frac{\partial F_N}{\partial y_2} & \cdots & \frac{\partial F_N}{\partial y_N} & \frac{\partial F_N}{\partial P} \\ -1 & -1 & -1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta y_1 \\ \Delta y_2 \\ \vdots \\ \Delta y_N \\ \Delta P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ \vdots \\ R_N \\ R_{N+1} \end{pmatrix} \quad (\text{A9})$$

La forma matricial anterior se puede escribir de forma condensada

$$\vec{J} \Delta y = \vec{R} \quad (\text{A10})$$

donde \vec{J} es la matriz jacobiana; y las expresiones para cada uno de los elementos del jacobiano se pueden determinar de la forma siguiente:

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial y_j} \right)_{T,P,y_k} = -x_i \frac{\partial}{\partial y_j} (\phi_i^l / \phi_i^v)_{T,P,y_k} \quad i = 1, \dots, N; j = 1, \dots, N; k = 1, \dots, N; \quad i \neq j; k \neq j \quad (\text{A11})$$

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial y_i} \right)_{T,P,y_i} = 1 - x_i \frac{\partial}{\partial y_i} (\phi_i^l / \phi_i^v)_{T,P,y_j} \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{A12})$$

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial P} \right)_{T,y_i} = -x_i \frac{\partial}{\partial P} (\phi_i^l / \phi_i^v)_{T,y_j} \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{A13})$$

Las ecuaciones (A11), (A12) y (A13) pueden expresarse de forma más simplificada de la siguiente manera:

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial y_j} \right)_{T,P,y_k} = x_i \frac{\phi_i^l}{(\phi_i^v)^2} \left(\frac{\partial \phi_i^v}{\partial y_i} \right)_{T,P,y_j} \quad i = 1, \dots, N; j = 1, \dots, N; i \neq j \quad (\text{A14})$$

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial y_j} \right)_{T,P,y_j} = 1 + x_i \frac{\phi_i^l}{(\phi_i^v)^2} \left(\frac{\partial \phi_i^v}{\partial y_i} \right)_{T,P,y_j} \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{A15})$$

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial P}\right)_{T,y} = -x_i[\phi_i^v \left(\frac{\partial \phi_i^l}{\partial P}\right)_{T,y} - \phi_i^l \left(\frac{\partial \phi_i^v}{\partial P}\right)_{T,y}]/(\phi_i^v)^2 \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{A16})$$

Las derivadas $(\partial \phi_i^v / \partial y_j)$, $(\partial \phi_i^l / \partial P)$ y $(\partial \phi_i^v / \partial P)$ pueden ser resueltas analítica o numéricamente utilizando las expresiones de coeficientes de fugacidad para mezclas multicomponentes expresadas a partir de una ecuación de estado cúbica.

Apéndice B.

Derivadas de factor (Z) y fugacidad respecto a presión y composición.

Para el cálculo de las derivadas del factor de compresibilidad y de la fugacidad, se necesita tener la expresión de un modelo de ecuación de estado de la familia de ecuaciones de Van der Waals, por lo que se maneja la estructura de la ecuación cúbica generalizada la cual se representa de la forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\alpha(T)}{(V-\epsilon b)(V+\sigma b)} \quad (B1)$$

Expresión que puede desarrollarse de igual forma en términos del factor de compresibilidad Z, quedando como expresión resultante la siguiente:

$$Z^3 + [(\epsilon + \sigma - 1)\beta - 1]Z^2 + [(\epsilon\sigma - \epsilon - \sigma)\beta^2 + (q - \epsilon - \sigma)\beta]Z - [(\epsilon\sigma + q)\beta^2 + \epsilon\sigma\beta^3] = 0 \quad (B2)$$

que es reducida haciendo la siguiente sustitución de variables:

$$U = \sigma + \epsilon \quad (B3)$$

$$W = \sigma\epsilon \quad (B4)$$

$$A = q\beta \quad (B5)$$

De tal forma que la nueva expresión de la ecuación de estado cúbica generalizada queda de la forma:

$$Z^3 - [\beta + 1 - U\beta]Z^2 + [(W\beta^2 - U\beta^2 + A - U\beta)Z - [W\beta^3 + W\beta^2 + A\beta]] = 0 \quad (B6)$$

Para el caso de la expresión cúbica generalizada, en términos de la representación de una mezcla, las expresiones asociadas a los términos que integran a la ecuación son:

$$a_i = \frac{\Psi\alpha_i(T_r)R^2T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (B8)$$

$$b_i = \Omega \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (B9)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij}) \quad (B10)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{B11})$$

$$\beta = \frac{bP}{RT} \quad (\text{B12})$$

$$A = \frac{ap}{R^2 T^2} \quad (\text{B13})$$

Además de tener la expresión para el coeficiente de fugacidad expresado de la siguiente forma:

$$\ln \hat{\phi} = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - \beta) - \bar{q}_i I \quad (\text{B14})$$

donde:

$$\bar{q}_i = q \left(1 + \frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{\bar{b}_i}{b} \right) \quad (\text{B15})$$

donde:

$$\bar{a}_i = \frac{\partial(na)}{\partial n_i} \quad \text{y} \quad \bar{b}_i = b_i \quad (\text{B16})$$

Además:

$$I = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left(\frac{Z + \sigma \beta}{Z + \epsilon \beta} \right) \quad (\text{B17})$$

Para obtener la derivada de Z respecto a la presión, utilizando regla de la cadena, tenemos:

$$\frac{\partial Z}{\partial P} = \frac{\partial Z}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial P} + \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial P} \quad (\text{B18})$$

De manera que al desarrollar las respectivas derivadas de lado derecho de la expresión (B18) tenemos:

$$\frac{\partial A}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{aP}{R^2 T^2} \right) = \frac{a}{R^2 T^2} \quad (\text{B19})$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial P} = \frac{b}{RT} \frac{\partial P}{\partial P} = \frac{b}{RT} \quad (\text{B20})$$

Derivando la expresión B6 de forma implícita en términos de A:

$$3Z^2 \frac{\partial Z}{\partial A} - 2Z[\beta + 1 - U\beta] \frac{\partial Z}{\partial A} + Z + [(W\beta^2 - U\beta^2 + A - U\beta] \frac{\partial Z}{\partial A} - \beta = 0 \quad (\text{B21})$$

despejando:

$$\frac{\partial Z}{\partial A} = \frac{\beta - Z}{3Z^2 - 2Z[\beta + 1 - U\beta] + [W\beta^2 - U\beta^2 + A - U\beta]} \quad (\text{B22})$$

Derivando la expresión B6 de forma implícita en términos de β

$$3Z^2 \frac{\partial Z}{\partial \beta} - [1 - U]Z^2 - 2Z[\beta + 1 - U\beta] \frac{\partial Z}{\partial \beta} + [2W\beta - 2U\beta - U]Z + [W\beta^2 - U\beta^2 + A - U\beta] \frac{\partial Z}{\partial \beta} - [3W\beta^2 + 2W\beta + A] = 0 \quad (\text{B23})$$

despejando:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{[1 - U]Z^2 - [2W\beta - 2U\beta - U]Z + [3W\beta^2 + 2W\beta + A]}{3Z^2 - 2Z[\beta + 1 - U\beta] + [W\beta^2 - U\beta^2 + A - U\beta]} \quad (\text{B24})$$

Sustituyendo las expresiones B19, B20, B22 y B24 en la expresión B18:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial P} = & \left[\frac{a}{R^2 T^2} \right] \left[\frac{\beta - Z}{3Z^2 - 2Z[\beta + 1 - U\beta] + [W\beta^2 - U\beta^2 + A - U\beta]} \right] \\ & + \left[\frac{b}{RT} \right] \left[\frac{[1 - U]Z^2 - [2W\beta - 2U\beta - U]Z + [3W\beta^2 + 2W\beta + A]}{3Z^2 - 2Z[\beta + 1 - U\beta] + [W\beta^2 - U\beta^2 + A - U\beta]} \right] \end{aligned} \quad (\text{B25})$$

Para el cálculo de las derivadas de la fugacidad respecto a la presión, la expresión B14 puede expresarse de la forma:

$$\ln \frac{f_i}{x_i P} = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - \beta) - \bar{q}_i I \quad (\text{B26})$$

Que derivando respecto a la presión, temperatura podemos tener la siguiente expresión

$$\frac{\partial}{\partial P} \ln \left(\frac{f_i}{x_i P} \right) = \frac{b_i}{b} \frac{\partial}{\partial P} (Z - 1) - \frac{\partial}{\partial P} \ln(Z - \beta) - \bar{q} \frac{\partial I}{\partial P} \quad (\text{B27})$$

Donde cada derivada parcial está expresada de la siguiente forma:

$$\frac{\partial}{\partial P} \ln \left(\frac{f_i}{x_i P} \right) = \frac{1}{f_i} \frac{\partial f_i}{\partial P} - \frac{1}{P} \quad (\text{B28})$$

$$\frac{b_i}{b} \frac{\partial}{\partial P} (Z - 1) = \frac{b_i}{b} \frac{\partial Z}{\partial P} \quad (\text{B29})$$

Donde $\frac{\partial Z}{\partial P}$ es conocida de la expresión B25.

$$\frac{\partial}{\partial P} \ln(Z - \beta) = \frac{1}{Z - \beta} \left[\frac{\partial Z}{\partial P} - \frac{\partial \beta}{\partial P} \right] \quad (\text{B30})$$

Donde $\frac{\partial \beta}{\partial P}$ y $\frac{\partial Z}{\partial P}$ son obtenidas en las expresiones B20 y B25 respectivamente.

$$\bar{q} \frac{\partial I}{\partial P} = \bar{q} \left[\frac{Z \frac{\partial \beta}{\partial P} - \beta \frac{\partial Z}{\partial P}}{(Z + \sigma \beta)(Z + \epsilon \beta)} \right] \quad (\text{B31})$$

Sustituyendo las expresiones B28, B29, B30 y B31 en la expresión B27 y despejando:

$$\frac{\partial f_i}{\partial P} = \left\{ \frac{1}{P} + \frac{b_i}{b} \frac{\partial Z}{\partial P} - \frac{1}{Z - \beta} \left[\frac{\partial Z}{\partial P} - \frac{\partial \beta}{\partial P} \right] - \bar{q} \left[\frac{Z \frac{\partial \beta}{\partial P} - \beta \frac{\partial Z}{\partial P}}{(Z + \sigma \beta)(Z + \epsilon \beta)} \right] \right\} * f_i \quad (\text{B32})$$

Para el caso de la expresión de la derivada del factor de compresibilidad respecto a la composición, se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial Z}{\partial N_{l,i}} = \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial N_{l,i}} + \frac{\partial Z}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial N_{l,i}} \quad (\text{B33})$$

donde:

$$\frac{\partial \beta}{\partial N_{l,i}} = \frac{P}{RT} \frac{\partial}{\partial N_{l,i}} \left(\frac{\sum_i N_{l,i} b_i}{N_l} \right) = \frac{P}{RT} \frac{b_i - b}{N_l} \quad (\text{B34})$$

$$\frac{\partial A}{\partial N_{l,i}} = \frac{2P}{R^2 T^2 N^2} \left[\sum_k N_k (a_i a_k)^{1/2} - Na \right] \quad (\text{B35})$$

Mientras que las derivadas parciales $\frac{\partial Z}{\partial A}$ y $\frac{\partial Z}{\partial \beta}$ corresponden a las expresiones B22 y B24 respectivamente, por lo tanto sustituyendo las expresiones B22, B24, B34 y B35 en la expresión B33, se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial P} = \frac{2P}{R^2 T^2 N^2} & \left[\sum_k N_k (a_i a_k)^{1/2} - Na \right] \left[\frac{\beta - Z}{3Z^2 - 2Z[\beta + 1 - U\beta] + [W\beta^2 - U\beta^2 + A - U\beta]} \right] \\ & + \left[\frac{P}{RT} \frac{b_i - b}{N_l} \right] \left[\frac{[1 - U]Z^2 - [2W\beta - 2U\beta - U]Z + [3W\beta^2 + 2W\beta + A]}{3Z^2 - 2Z[\beta + 1 - U\beta] + [W\beta^2 - U\beta^2 + A - U\beta]} \right] \end{aligned}$$

(B36)

Para obtener la derivada de la fugacidad respecto a la composición se parte de la siguiente expresión:

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \ln\left(\frac{f_k}{x_k P}\right) = \frac{\partial}{\partial N_i} \frac{b_k}{b} (Z - 1) - \frac{\partial}{\partial N_i} \ln(Z - \beta) - \bar{q} \frac{\partial I}{\partial N_i} - I \frac{\partial \bar{q}}{\partial N_i} \quad (\text{B37})$$

En donde cada uno de los términos de derivada parcial queda:

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \ln\left(\frac{f_k}{x_k P}\right) = \frac{1}{f_i} \frac{\partial f_i}{\partial N_i} + \frac{x_i - 1}{N_i} \quad \text{cuando } k=i \quad (\text{B38})$$

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \ln\left(\frac{f_k}{x_k P}\right) = \frac{1}{f_k} \frac{\partial f_k}{\partial N_i} + \frac{1}{N} \quad \text{cuando } k \neq i \quad (\text{B39})$$

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \frac{b_k}{b} (Z - 1) = \frac{b_k(Z-1)}{\sum N_j b_j} \left(1 - \frac{b_i}{b}\right) + \frac{b_k}{b} \frac{\partial Z}{\partial N_i} \quad (\text{B40})$$

$$\frac{\partial}{\partial N_{l,i}} \ln(Z - \beta) = \frac{1}{Z - \beta} \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i} - \frac{\partial \beta}{\partial N_i}\right) \quad (\text{B41})$$

$$\bar{q} \frac{\partial I}{\partial N_i} = \bar{q} \left[\frac{Z \frac{\partial \beta}{\partial N_i} - \beta \frac{\partial Z}{\partial N_i}}{(Z + \sigma \beta)(Z + \epsilon \beta)} \right] \quad (\text{B42})$$

$$I \frac{\partial \bar{q}}{\partial N_i} = I \left\{ \left(1 + \frac{\bar{a}}{a} - \frac{b_k}{b}\right) \frac{\partial q}{\partial N_i} + q \left[\frac{2N(a_i a_k)^{1/2} + \sum N_j (a_j a_k)^{1/2}}{\sum_j \sum_l N_j N_l (a_j a_l)^{1/2}} - \frac{4N(\sum N_j (a_j a_k)^{1/2})^2}{(\sum_j \sum_l N_j N_l (a_j a_l)^{1/2})^2} \right] - \frac{b_k}{\sum N_j b_j} \left[1 - \frac{b_i}{b}\right] \right\} \quad (\text{B43})$$

donde:

$$\frac{\partial q}{\partial N_i} = \frac{1}{RT} \frac{2 \sum_k N_k (a_i a_k)^{1/2} - N a \left(\frac{b_i}{b} + 1\right)}{N \sum N_k b_k} \quad (\text{B44})$$

Por lo que la derivada de la fugacidad respecto de la composición queda de dos formas, según sea el caso específico:

Cuando $k=i$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_i}{\partial N_i} = & \left\{ \frac{b_k(Z-1)}{\sum N_j b_j} \left(1 - \frac{b_i}{b}\right) + \frac{b_k}{b} \frac{\partial Z}{\partial N_i} - \frac{1}{Z-\beta} \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i} - \frac{\partial \beta}{\partial N_i}\right) - \right. \\ & \left. - \frac{1}{q} \left[\frac{Z \frac{\partial \beta}{\partial N_i} - \beta \frac{\partial Z}{\partial N_i}}{(Z + \sigma\beta)(Z + \epsilon\beta)} \right] - I \left\{ \left(1 + \frac{\bar{a}}{a} - \frac{b_k}{b}\right) \frac{\partial q}{\partial N_i} + \right. \right. \\ & \left. \left. q \left[\frac{2N(a_i a_k)^{1/2} + \sum N_j (a_j a_k)^{1/2}}{\sum_j \sum_l N_j N_l (a_j a_l)^{1/2}} - \frac{4N \left(\sum N_j (a_j a_k)^{1/2}\right)^2}{\left(\sum_j \sum_l N_j N_l (a_j a_l)^{1/2}\right)^2} \right] - \frac{bk}{\sum N_j b_j} \left[1 - \frac{b_i}{b}\right] \right\} - \frac{x_i - 1}{N_i} \right\} * f_i \end{aligned}$$

Cuando $k \neq i$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_k}{\partial N_i} = & \left\{ \frac{b_k(Z-1)}{\sum N_j b_j} \left(1 - \frac{b_i}{b}\right) + \frac{b_k}{b} \frac{\partial Z}{\partial N_i} - \frac{1}{Z-\beta} \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i} - \frac{\partial \beta}{\partial N_i}\right) - \right. \\ & \left. - \frac{1}{q} \left[\frac{Z \frac{\partial \beta}{\partial N_i} - \beta \frac{\partial Z}{\partial N_i}}{(Z + \sigma\beta)(Z + \epsilon\beta)} \right] - I \left\{ \left(1 + \frac{\bar{a}}{a} - \frac{b_k}{b}\right) \frac{\partial q}{\partial N_i} + \right. \right. \\ & \left. \left. q \left[\frac{2N(a_i a_k)^{1/2} + \sum N_j (a_j a_k)^{1/2}}{\sum_j \sum_l N_j N_l (a_j a_l)^{1/2}} - \frac{4N \left(\sum N_j (a_j a_k)^{1/2}\right)^2}{\left(\sum_j \sum_l N_j N_l (a_j a_l)^{1/2}\right)^2} \right] - \frac{bk}{\sum N_j b_j} \left[1 - \frac{b_i}{b}\right] \right\} - \frac{1}{N} \right\} \end{aligned}$$

Apéndice C.

Traslación de Volumen

Se parte de proponer que se calculará un pseudo-volumen \tilde{v} definido mediante:

$$\tilde{v} = v + c \quad (C1)$$

donde el volumen corresponde al volumen que se calcularía mediante una ecuación de estado cúbica. Ahora, una vez establecido lo anterior, se recurre a la condición de equilibrio químico entre las fases, el cual es costumbre se exprese en función de la igualdad de fugacidades expresada como:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (C2)$$

lo que escrito en función del coeficiente de fugacidad se expresa como:

$$\phi_i^\alpha P = \phi_i^\beta P \quad (C3)$$

donde ϕ_i^χ representa el coeficiente de fugacidad para el i -ésimo componente en la fase $\chi = \{\alpha, \beta\}$. El coeficiente de fugacidad está definido por la integral

$$\ln \phi_i = \int_0^P \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (C4)$$

Ahora, escribiendo un pseudo-coeficiente de fugacidad mediante la definición del coeficiente de fugacidad en términos del pseudo-volumen \tilde{v} , mismo que se sustituye en términos de la ecuación C1 obteniéndose:

$$\ln \tilde{\phi}_i = \int_0^P \left(\frac{\tilde{v}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP = \int_0^P \left(\frac{v_i + c_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP = \int_0^P \left(\frac{v_i}{RT} + \frac{c_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (C5)$$

donde, recurriendo a la definición dada en la ecuación C4 e integrando la ecuación C5 se tiene el siguiente resultado:

$$\ln \tilde{\phi}_i = \ln \phi_i + c_i \frac{P}{RT} \quad (C6)$$

despejando el pseudo-coeficiente de fugacidad de la ecuación C6, se llega a

$$\tilde{\phi}_i = \phi_i e^{c_i P/RT} \quad (C7)$$

por lo que, la condición de igualdad de fugacidades para la pseudo-ecuación de estado cúbica se traduce en

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_i^\alpha P &= \tilde{\phi}_i^\beta P \\ \phi_i^\alpha e^{c_i P/RT} &= \phi_i^\beta e^{c_i P/RT} \end{aligned} \quad (C8)$$

claramente la ecuación C8 se reduce a las condiciones de equilibrio originales:

$$\phi_i^\alpha = \phi_i^\beta \quad (C9)$$

por tanto, las propiedades de equilibrio líquido-vapor dadas por la ecuación de estado cúbica original, es decir, que no incluye la corrección de volumen se ven inalteradas al incluir la traslación de volumen en la pseudo-ecuación de estado.

Referencias.

- 1.- A. Firoozabadi, "Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs", McGraw-Hill, 1999.
- 2.- Curtis h. Whitson, Michael r. Brulé., "Phase Behavior"; Monograph Volume 20 SPE Henry L. Doherty Series; año 2000.
- 3.- McCain, W. D. Jr., "The Properties of Petroleum Fluids.", Second edition, PennWell Publishing Co., Tulsa, Oklahoma (1990).
- 4.- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., And Polling, B. E. "The properties of Gases and Liquids"; fourth edition, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York City (1987).
- 5.- Ahmed, Tarek, "Reservoir Engineering Handbook", Fourth edition, Elsevier.
- 6.- Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbot, M. M. "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química", Séptima edición, Mc Graw-Hill.
- 7.- Stanley I. Sandler., "Chemical. Biochemical and Engineering Thermodynamics", John Wiley & Sons, fourth edition, 2006.
- 8.- John M. Prausnitz, Ruediger N. Lichtenthaler, Edmundo Gomes de Azevedo., "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria". Prentice Hall, Second edition, 1986.
- 9.- Whitson, C. H., 1982, "Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions, "Paper SPE 12233 First Presented at the 1983 SPE European Offshore Petroleum Conference and Exhibition, London.
- 10.- Whitson, C. H., "Effect of physical properties estimation on equation-of-state prediction", Paper SPE 11200 presented at the 57th Annual Fall Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Sept. 26-29, 1984.
- 11.- H.S. Naji., " a polynomial fit to the continuous distribution function for C₇₊ characterization", Emirates Journal for Engineering Research, Vol. 11, No.2, 2006
- 12.- Adel M. Elsharkawy., "Characterization of the Plus Fraction and Prediction of the Dewpoint Pressure for Gas Condensate Reservoirs", SPE 68776, 2001.
- 13.- G. R. Pazuki, S. Mokhatab, and V. Jahanshahi., "A New Model for Estimation of the Critical Properties of Alkanes", Theoretical Foundations Of Chemical Engineering Vol. 39 No. 1 2005.
- 14.- Hoffmann, A. E., Crump, J. S., and Hocott, C. R. "Equilibrium Constants for Gas-Condensate System."; Trans., AIME (1953) 198, 1.
- 15.- Mohammad R. Riazi., "A Continuous Model for C₇₊ Fraction Characterization of Petroleum Fluids", Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 4299-4307
- 16.- M. Basirat, J. Fathikalajahi., "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria Using CEOS/GE Models", Iranian Journal of Chemical Engineering, Vol. 2, No. 1, 2005, IChE.
- 17.- Abramowitz, M. and Stegun, I. A "Handbook of Mathematica Functions",.; Dover Publications Inc., New York City (1970).
- 8.- Himmelblau, Edgar and Lasdon, "Optimization of Chemical Processes", McGraw Hill, Second Edition.
- 19.- Abbott, M. M., "Cubic Equation of State", AIChE Journal (Vol. 19, No. 3) pp(596-601) 1973.

- 20.- Henley, E. J., Seader, J. D., "Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química", Editorial Reverté, 2000.
- 21.- Smith, Donald, R., "Variational Methods in optimization", Dover publication, 1999.
- 22.- Perry, Robert H., Green Don W., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", McGraw Hill, Seventh Edition, 1997.
- 23.- Nutakki, Ramagopal, "Phase behavior calculations for systems with hydrocarbons, water, and CO₂" UMI, 1991.
- 24.- Homaayun, Maerefat Khaameneh, "Development and Analysis of Numerical Algorithms for the Thermodynamics multiphase flash equilibria problem" UMI, 1983.
- 25.- Firoozabadi, A., Nutakki, R., Wong, T.W., Aziz, K., "EOS predictions of Compresibility and Phase Behavior in Systems Containing Water, Hydrocarbons, and CO₂", SPE, Reservoir Engineering, 1988 pp(673-684).
- 26.- Peng,D.Y. y Robinson,D.B.: "A New Two-Constant Equation of State", Ind. Eng. Chem. Fundam.,Vol.15 No.1,1976 .
- 27.- D. L. Katz, A. Firoozabadi, "Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil systems Using Methane Interaction Coefficients", SPE, 1978.
- 28.- P. L. Chueh and J. M. Prausnitz, "Vapor-Liquid Equilibria at high Pressures: Calculation of Partial Molar Volumesn in Nonpolar Liquid Mixtures", AIChE Journal, Vol. 13, No 6, page 1099
- 29.- Danesh, Ali,. "PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids", Elsevier 1998.
- 30.- Perderson, Thomassen and Fredenslund,. "Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containig Heavy Hydrocrabons. 3 Efficient Flash Calculation Procedures Using the SRK Equation of State" Ind. Eng. Chem. Process des. Dev. 1985, 24, 948-954.
- 31.- Peneloux, André and Rauzy Eveline, "A Consistent Correction For Redlich-Kwong-Soave Volumes", Elsevier Scientific Publishing, 1982.
- 32.- Michelsen, Michael L. "Simplified Flash Calculations for Cubic Equation of State", Ind. Eng Chem; 1986, 25, 184-188.
- 33.- Nghiem, Long X, Li, Yau-Kun; "Aproximate Flash Calculations for Equation of State Compositional Models"; SPE Reservoir Engineering, 1990.
- 34.- L.X. Nghiem, "A New Approach to Quasi-Newton Methods With Application to Compositional Modeling"; SPE, 1983.
- 35.- L.X. Nghiem, K. Aziz, Y.K. Li; "A Robust Iterative Method for Flash Calculations Using the Soave-Redlich-Kwong or the Peng-Robinson Equation of State."; SPE, 1983.
- 36.- A. S. Abhvani, D. N. Beaumont; "Development of an efficient Algorithm for the Calculation of Two-Phase Flash Equilibria"; SPE, 1987.
- 37.- Otto Redlich, J. N. S. Kwong; "An Equation of State. Fugacities of Gaseous Soluions", 1948.
- 38.- Calvin F. Spencer and Stanley B. Adler; "A Critical Review of Equations for Predicting Satured Liquid Density"; American Chemical Society, 1978.

- 39.- Calvin F. Spencer and Ronald P. Danner; "Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density"; Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 17, No.2, 1972.
- 40.- Calvin F. Spencer and Ronald P. Danner, " Prediction of Bubble-Point Density of Mixtures". Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 18, No.2, 1973.
- 41.- R. L. Smith and K. M. Watson; "Boiling Points and Critical Properties of Hydrocarbon Mixtures"; American Chemical society; 1937.
- 42.- Douglas M. Bates; Nonlinear Regression Analysis and Its Applications.; John Wiley and Sons, 1988.
- 43.- Ronald L. Cotterman and John M. Prausnitz; "Flash Calculations for continuous or Semicontinuous Mixtures Using an Equation of State"; Ind. Eng. Chem; 1985, 24, 434-443.
- 44.- Donald W. Marquardt; "An Algorithm for Least-Square Estimation of Nonlinear Parameters"; Society for industrial and Applied Mathematics; 1963, pp. 431-441.
- 45.- Angelo Lucia, Laxminarasimhan Padmnabhan, S. Venkataraman; "Multiphase equilibrium flash calculations"; Computer and Chemical Engineering, Elsevier; 2000.
- 46.- R. Solimando, M. Rogalski, E. Neau, A. Peneloux. "Modifying the Peng-Robinson Equation for Homogeneous Representation of Pure Fluid PVT Properties"; Fluid Phase Equilibria, 106 (1995) 59-80.
- 47.- D. D. Fussel, J. L. Yanosik; "An iterative Sequence for Phase-Equilibria Calculations Incorporating the Redlich-Kwong Equations of State"; SPE, 1978.
- 48.- S. Pedersen Karen, C. Peter L., "Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids", Taylor & Francis Group, 2007.
- 49.-<http://balance-de-materiales.lacomunidadpetrolera.com/2009/03/diagrama-presion-temperatura-de-mezclas.html>.