



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

ESTUDIO DE LOS MODELOS PARA EL CÁLCULO DE LAS VISCOSIDADES EN
ACEITES PESADOS Y EXTRAPESADOS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
JULIO CÉSAR DIMAYUGA LUNA

TUTOR
DR. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE
FACULTAD DE QUÍMICA UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. NOVIEMBRE 2017



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. Bazúa Rueda Enrique Rodolfo

Secretario: Dr. López Ramírez Simón

Vocal: Dr. González Guevara José Antonio

1^{er.} Suplente: Dr. Guerrero Sarabia Teodoro Iván

2^{d o.} Suplente: Dr. Barragán Aroche José Fernando

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Facultad de Química UNAM

TUTOR DE TESIS:

DR. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE

FIRMA

Agradecimientos

A mis Padres, Lilia Luna Vázquez y Victor Dimayuga Canales por todo el apoyo incondicional que me han dado siempre, por todos sus esfuerzos que han hecho por mí, por todo su amor, muchas gracias.

A mis tíos Lilia Dimayuga y Máximo Vega por todo el gran apoyo que me brindaron durante mis estudios y todos los consejos que me dieron, estoy muy agradecido con ustedes.

A Cristina Galicia Narciso por su valioso apoyo y su gran amistad, tu ayuda en todo fue fundamental te agradezco mucho.

Al Dr. José Fernando Barragán Aroche por darme la oportunidad de trabajar con usted, su tiempo y asesoría, todas sus aportaciones a este trabajo y por todos sus conocimientos transmitidos, he aprendido mucho de usted.

Al jurado asignado por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo y por sus valiosas aportaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado durante la realización de mis estudios de maestría.

Al programa PAIP 5000-9064 y al proyecto del Fondo SENER-CONACYT-Hidrocarburos 185183.

Finalmente a la Facultad de Química y la Universidad Nacional Autónoma de México.

ÍNDICE

Nomenclatura	1
Objetivos y metas	4
Introducción	5
Capítulo 1. Experimentos PVT y caracterización de la fracción pesada	8
1.1 Clasificación de los tipos de fluidos de yacimiento.....	8
1.2 Experimentos PVT.....	9
1.2.1 Experimento de expansión de liberación de liberación diferencial (DLE)....	10
1.2.1.1 Relación gas/aceite (R_s).....	11
1.2.1.2 Factor de volumen de aceite (B_o).....	12
1.2.1.3 Densidad del aceite (ρ_o) y del gas (ρ_g).....	12
1.3 Caracterización la fracción pesada.....	12
1.4 Distribución molar.....	13
1.4.1 Método de los intervalos.....	15
1.5 Propiedades de inspección.....	19
1.5.1 Densidad relativa (γ).....	20
1.5.1.1 Factores caracterización	20
1.5.1.1.1 Factor de Soreide (C_f).....	20
1.5.1.1.2 Factor de Watson (K_w).....	20
1.5.2 Temperatura normal ebullición (T_b).....	21
1.6 Propiedades críticas	21
1.6.1 Temperatura crítica (T_c).....	21
1.6.2 Presión crítica (P_c).....	22
1.6.3 Volumen crítica (v_c).....	22
1.6.4 Factor acéntrico (ω).....	22

Capítulo 2. Modelos termodinámicos y de cálculo de viscosidad	24
2.1 Ecuaciones de estado.....	24
2.1.1 Mezclas.....	27
2.1.2 Equilibrio de fases.....	29
2.1.3 Ecuación de Peng-Robinson.....	30
2.2 Densidad de líquidos.....	31
2.2.1 COSTALD (Corresponding States Liquid Density).....	31
2.2.2 Corrección presión de Chueh-Prausnitz.....	33
2.2.3 Traslado de volumen.....	33
2.3 Punto crítico.....	35
2.4 Modelos de viscosidad.....	38
2.4.1 Jossi-Stiel-Thodos.....	39
2.4.2 Pedersen.....	42
2.4.3 Aasberg Petersen.....	47
2.4.4 Teoría f.....	51
Capítulo 3. Metodología	58
3.1 Caracterización de la fracción pesada.....	58
3.1.1 Función gamma de tres parámetros.....	58
3.1.1.1 Número de pseudocomponentes.....	59
3.1.1.2 Incrementos en la masa molecular.....	59
3.1.1.3 Forma de la distribución (α).....	59
3.1.1.3.1 Cálculo del parámetro caracterización α utilizando datos del análisis composicional.....	60
3.1.1.3.2 Cálculo del parámetro caracterización α sin utilizar datos del análisis composicional.....	61
3.1.1.4 Masa molecular mínima encontrada en la fracción pesada (η).....	61
3.1.1.5 Masa molecular promedio de la fracción pesada (M_{C7+}).....	61
3.1.2 Propiedades de inspección y críticas.....	62
3.1.2.1 Densidad relativa (γ).....	62
3.1.2.2 Temperatura normal de ebullición (T_b).....	62

3.1.2.3 Temperatura crítica.....	63
3.1.2.4 Presión crítica.....	63
3.1.2.5 Volumen crítico.....	63
3.1.2.6 Factor acéntrico.....	63
3.1.3 Caracterización de los fluidos extrapesados.....	64
3.2 Cálculo propiedades termodinámicas.....	65
3.2.1 Ajuste de la presión de saturación.....	65
3.2.2 Ajuste de la densidad.....	66
3.3 Simulación del experimento de expansión de liberación diferencial.....	68
3.4 Cálculo viscosidad.....	72
3.4.1 Modelo de Jossi-Stiel-Thodos.....	73
3.4.2 Metodología propuesta.....	75
Capítulo 4. Análisis de resultados	78
4.1 Fluidos de yacimiento estudiados.....	78
4.2 Caracterización de la fracción pesada.....	80
4.2.1 Resultados para la función gamma de tres parámetros.....	81
4.3 Envolvente de fases Presión-Temperatura.....	83
4.4 Restados del experimento Expansión de Liberación Diferencial (DLE).....	85
4.4.1 Presión de saturación.....	86
4.4.2 Densidad del aceite (ρ_o).....	88
4.4.3 Factor de volumen de formación del aceite (B_o).....	91
4.4.4 Relación de solubilidad Gas-Aceite (R_s).....	94
4.5 Resultados del cálculo de viscosidad.....	96
4.5.1 Modelo de Jossi-Stiel-Thodos.....	96
4.5.1.1 Optimización con 5 parámetros del polinomio de densidad reducida.....	97
4.5.2 Metodología propuesta.....	101
4.5.2.1 Optimización con 3 parámetros.....	102
4.5.2.2 Optimización con 5 parámetros.....	105
Capítulo 5. Conclusiones	109

Referencias bibliográficas	110
Anexo I	117

Nomenclatura

A	Energía libre de Helmholtz
a	Parámetro de atracción de la ecuación de estado
API	American Petroleum Institute
b	Covolumen
bbl	Barril
B_0	Factor de volumen de aceite
c	Parámetro de traslado de volumen
C	Término cúbico de la energía de Helmholtz
C_f	Factor de aromaticidad de Soreide
CO ₂	Dióxido de carbono
COSTALD	Corresponding State Liquid Density
DLE	Differential Liberation Expansion
EOS	Ecuación de estado
f	Fugacidad
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno
JST	Jossi-Stiel-Thodos
k_{ij}	Parámetro de interacción binario
K_W	Factor de aromaticidad de Watson
M	Masa molar
\overline{M}_n	Masa molecular promedio
\overline{M}_w	Masa molecular media ponderada
M _{C7+}	Masa molecular promedio de la fracción C ₇₊
mx	Mezcla
$p(M)$	Función de densidad de probabilidad
P	Presión
P_A	Presión atractiva
P_C	Presión crítica
P_{CC}	Cricondenbara
P_s	Presión de saturación
P_R	Presión repulsiva
PVT	Presión-Volumen-Temperatura
Q	Término cuadrático de la energía de Helmholtz
R	Constante de los gases
R_s	Relación gas/aceite
SCN	Single Carbon Number
SFC	Pies cúbicos estándar

STB	Barril a condición del tanque de almacenamiento
T	Temperatura
T_b	Temperatura normal de ebullición
T_c	Temperatura crítica
T_{CC}	Cricondenterma
TBP	True Boiling Point
$T_{b,r}$	Temperatura normal de ebullición reducida
T_r	Temperatura reducida
T_y	Temperatura del yacimiento
v	Volumen molar
v^*	Volumen característico del modelo de COSTALD
v_c	Volumen crítico
v_s	Volumen molar en la saturación
w	Factor para ajustar volumen de traslado
Z	Factor de compresibilidad
z_{C7+}	Fracción mol de C_{7+}
α	Parámetro de caracterización de la función de densidad de probabilidad
$\alpha(T)$	Parámetro alfa función de la temperatura de la ecuación de estado
α_p	Coefficiente rotacional de acoplamiento
β	Parámetro de caracterización de la función de densidad de probabilidad
$\Gamma(\alpha)$	Función gamma
γ	Densidad relativa al agua
γ_{C7+}	Densidad relativa de la fracción C_{7+}
γ_{or}	Densidad relativa del aceite residual
ΔM	Incremento de peso molecular
η	Peso molecular mínimo en la fracción C_{7+}
η^*	Viscosidad del gas diluido
η_0	Viscosidad de referencia
η_c	Viscosidad crítica
η_f	Viscosidad de fricción

η_o	Viscosidad del aceite
η_{mx}	Viscosidad de la mezcla
η_{od}	Viscosidad del aceite muerto
η_{res}	Viscosidad residual
κ_A	Coefficiente de fricción viscoso lineal atractivo
κ_R	Coefficiente de fricción viscoso lineal repulsivo
κ_{RR}	Coefficiente de fricción viscoso cuadrático repulsivo
μ	Potencial químico
ξ	Parámetro de reducción de viscosidad
ρ	Densidad
ρ_C	Densidad crítica
ρ_g	Densidad del gas
ρ_o	Densidad del aceite
ρ_r	Densidad residual
Φ	Coefficiente de fugacidad
ω	Factor acéntrico

Objetivos

- Analizar modelos para la predicción de viscosidad para crudos pesados y extrapesados.
- Encontrar si existe dependencia entre la información termodinámica y el cálculo de viscosidad.
- Establecer cuál es el modelo de cálculo de viscosidad más conveniente en un proceso de simulación de yacimientos.
- Establecer si es posible reducir el número de parámetros debido a la carencia de información experimental disponible y procesamiento de cómputo.

Metas

- Un procedimiento de cálculo donde se involucren los procesos termodinámicos y cálculo de viscosidad.
- Análisis de la bondad del modelo en la predicción de datos experimentales de viscosidad para el experimento expansión de liberación diferencial (DLE).

Introducción

El petróleo es uno de los recursos más consumidos por el hombre en la actualidad, es utilizado como fuente de energía y materia prima para hacer una infinidad de productos indispensables para la humanidad.

Debido a esto es muy importante la explotación apropiada de los yacimientos petroleros. La información del comportamiento de los fluidos de yacimiento es esencial para el diseño de la estrategia de explotación (Instalaciones superficiales, pozos, ductos, etc.).

Los crudos pesados y extrapesados representan el 56% de las reservas remanentes totales en el país^[1]. Por lo anterior, es muy importante calcular de una manera adecuada sus propiedades termodinámicas, comportamiento de fases y su viscosidad.

Si bien otros factores tales como la porosidad, la permeabilidad y la presión, entre otros, determinan cómo se comportará un yacimiento, la densidad y la viscosidad del petróleo son las propiedades que dictan el enfoque de producción que tomará una compañía petrolera.

Los fluidos de yacimiento exhiben un amplio espectro de densidades y viscosidades. La viscosidad puede variar en gran medida con la temperatura, la composición, la densidad y en un menor grado con la presión. Es por esto que es necesario un modelo que represente la función de la viscosidad con respecto de estas variables. Existen numerosos modelos disponibles en la literatura^[2].

Los modelos de viscosidad pueden ser divididos en 3 grupos principales: teóricos, semiteóricos y empíricos^[3]. Los modelos teóricos están basados en la teoría cinética de los gases y en la mecánica estadística, donde la viscosidad está relacionada con las funciones de potenciales intermoleculares. Estos modelos se aplican principalmente para el modelado de fases gaseosas y en algunos casos para establecer un estado de referencia.

Los modelos semiteóricos tienen una base teórica como la teoría de estados correspondientes o mecánica estadística aplicada, pero comúnmente tienen parámetros ajustables para cada fluido; estos parámetros se determinan a partir de datos experimentales de viscosidad del fluido. Los modelos empíricos son correlaciones basadas en observaciones experimentales y relacionan la viscosidad con la presión, la temperatura y la densidad [4].

En viscosidad de crudos extrapesados no hay modelos predictivos probados en los simuladores de yacimientos más utilizados en la industria, por lo tanto, se necesitan datos experimentales para ajustar parámetros de los modelos para una representación adecuada.

En este trabajo se estudiará un modelo semiteórico composicional basado en estados correspondientes y el concepto de viscosidad residual, para el cuál se necesitan propiedades termodinámicas como: propiedades críticas, masa molecular, densidad de las mezclas, etc. Mayores detalles se presentan en el capítulo 3.

Las propiedades termodinámicas serán validadas con datos del reporte PVT de los crudos. Los experimentos PVT están diseñados para estudiar y cuantificar el comportamiento de fases y propiedades de un fluido de un yacimiento simulando condiciones de explotación [5]. Dependiendo del tipo fluido de interés, éste es sometido a uno o varios experimentos PVT.

El experimento PVT de expansión de liberación diferencial (DLE, Differential Liberation Expansion), es un estudio a composición variable y está diseñado para aproximar la disminución de presión dentro del yacimiento, y por lo tanto para proporcionar datos PVT para estimar el desarrollo de la explotación del yacimiento.

Con respecto a lo mencionado anteriormente, en este trabajo se mostrará en cada capítulo lo siguiente:

En el capítulo 1, se presentará la clasificación de los fluidos de yacimiento así como también la de los aceites de superficie. Además se describirá el experimento de liberación diferencial y la metodología para la caracterización de la fracción pesada.

En el capítulo 2, se describirán modelos termodinámicos para el cálculo de propiedades en fluidos de yacimientos: ecuación de estado, modelos de densidad de líquidos y metodología para calcular puntos críticos. Además se mostrarán algunos de los principales modelos que existen para cálculo de viscosidad de crudos.

En el capítulo 3, se mostrará la metodología propuesta para la caracterización de la fracción pesada, la simulación del experimento de expansión de liberación diferencial y para el cálculo de viscosidad.

En el capítulo 4, se presentarán los resultados obtenidos para la simulación del experimento de liberación diferencial y el cálculo de viscosidad de los fluidos analizados; igualmente se realizará un análisis de los mismos.

Finalmente en el capítulo 5 se mostrarán las conclusiones que se hayan obtenido con respecto a la simulación del experimento DLE y el cálculo de viscosidad de los fluidos.

Capítulo 1. Experimentos PVT y caracterización de la fracción pesada

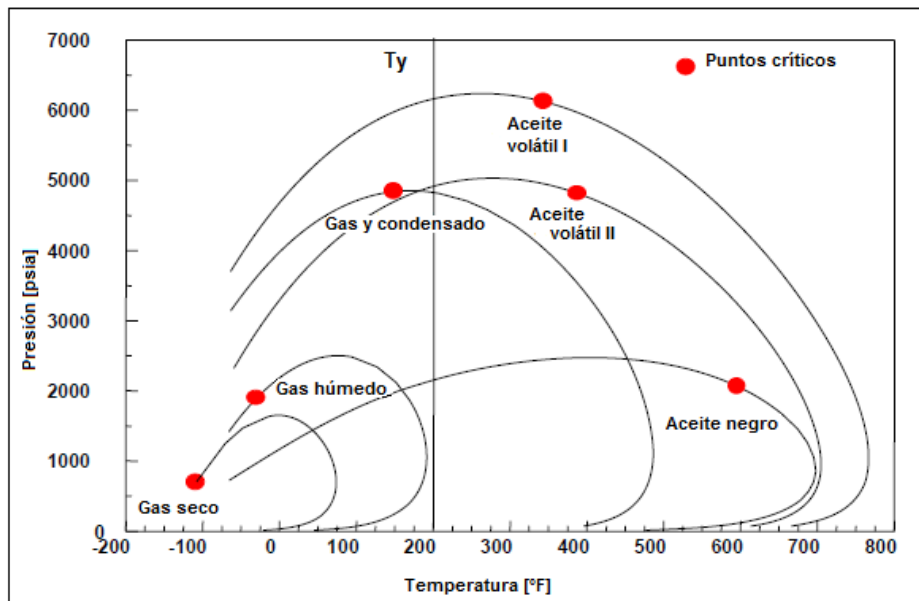
1.1 Clasificación de los tipos de fluidos de yacimiento

Existen cinco tipos de fluidos de yacimiento: “aceite negro”, “aceite volátil”, “gas y condensado”, “gas húmedo” y “gas seco” [6]. En la Tabla 1.1 se presenta la clasificación de los fluidos de yacimiento de acuerdo a su porcentaje molar de la fracción C_{7+} (componentes más pesados que el n-Hexano); en el caso de gas húmedo y gas seco esta fracción es despreciable. En la Gráfica 1.1 se pueden observar diagramas típicos de estos fluidos.

La composición de un fluido de yacimiento determina su comportamiento de fases^[7]; debido a esto, es importante identificar con qué tipo de fluido se está trabajando, para la correcta explotación del pozo petrolífero.

Tabla 1.1 Fluidos de yacimiento.

Fluido de yacimiento	Porcentaje fracción C_{7+}
Aceite negro	$Z_{C_{7+}} > 20\%$
Aceite volátil	$20\% > Z_{C_{7+}} > 12.5\%$
Gas y condensado	$12.5\% > Z_{C_{7+}} > 1.0\%$



Gráfica 1.1 Diagramas típicos de fluidos de yacimiento^[8].

El aceite muerto (aceite de superficie que ha liberado sus componentes ligeros) se clasifica de acuerdo por su densidad como se muestra en la Tabla 2.1, donde los aceites pesados son clasificados como aquellos con densidad de 1 g/cm^3 a 0.92 g/cm^3 , mientras que los aceites extrapesados son aquellos con densidad mayor a 1 g/cm^3 .

Tabla 2.1. Clasificación de los tipos de aceites en superficie [9].

Aceite crudo	Densidad [°API]	Densidad [g/cm^3]
Extrapesado	< 10.0	> 1.0
Pesado	10.0 – 22.3	1.0 – 0.92
Mediano	22.3 – 31.1	0.92 – 0.87
Ligero	31.1 – 39	0.87 – 0.83
Superligero	> 39	< 0.83

1.2 Experimentos PVT

Los experimentos PVT están diseñados para estudiar y cuantificar el comportamiento de fases y propiedades de un fluido de yacimiento a condiciones de explotación simuladas. Aunque la mayoría de las veces existen pequeñas cantidades de agua en los yacimientos petrolíferos, se ignora su efecto sobre el comportamiento de fases y propiedades en las pruebas [7].

Los experimentos PVT son los siguientes:

- Análisis composicional
- Análisis de Inyección de Gas
- Separación Multietapa
- Expansión a Composición Constante (CCE, Constant Composition Expansion)
- Expansión de Liberación Diferencial (DLE, Differential Liberation Expansion)
- Agotamiento a Volumen Constante (CVD, Constant Volume Depletion)

Estos son aplicados dependiendo del tipo de fluido, para los fluidos tipo gas seco no se aplican porque durante el transcurso de la explotación no hay un cambio de fases. El experimento PVT que se estudió en este trabajo es el DLE que se presenta a continuación.

1.2.1 Experimento de expansión de liberación diferencial (DLE)

El experimento DLE está diseñado para aproximar la disminución de la presión dentro del yacimiento, y es un estudio a composición variable; esta prueba se realiza únicamente para aceites (negro y volátil).

En el experimento una celda sin mirilla se llena con una muestra de aceite, el cual se lleva a una sola fase a la temperatura del yacimiento. En todo el experimento la temperatura se mantiene constante. La presión se disminuye hasta que el fluido alcanza su punto de burbuja, y a estas condiciones se mide el volumen del aceite.

Después se reduce la presión por debajo de la presión de saturación y la celda se agita para evitar un estado metaestable. Todo el gas que se liberó es removido a presión constante. Entonces se mide el volumen, la composición, y la densidad relativa del gas que fue retirado así como también del aceite remanente [5].

Este procedimiento se repite 10 a 15 veces a presiones menores y finalmente a presión atmosférica. Por último se mide el volumen del aceite residual y la densidad relativa a 60°F. La Figura 1.1, ilustra de forma esquemática el experimento DLE.

Las principales propiedades reportadas en este experimento se muestran a continuación.

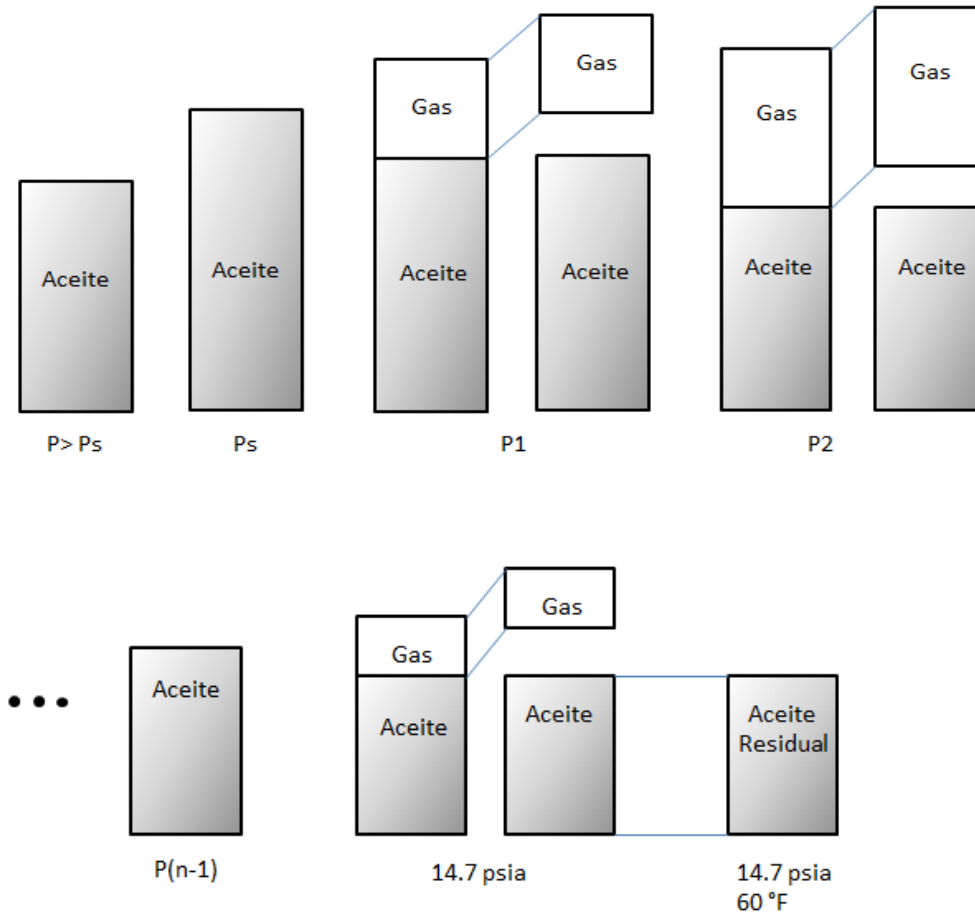


Figura 1.1. Representación esquemática del experimento DLE.

1.2.1.1 Relación gas/aceite (R_s)

Es una relación gas en solución-aceite, se define como el volumen de gas a ciertas condiciones de presión y temperatura por unidad de volumen del aceite residual, ambos referidos a condiciones estándar (14.7 psia y 60°F).

$$R_s = \frac{\text{Volumen de gas (T,P) @ std}}{\text{Volumen de aceite residual @ std}} \quad (1.1)$$

Este factor comúnmente tiene unidades de SFC/bbl (Pies cúbicos estándar por barril) o de vol/vol (ft^3/ft^3 , m^3/m^3 , bbl/bbl).

1.2.1.2 Factor de volumen de aceite (B_o)

Este parámetro indica la forma en la que el volumen del líquido que está dentro de la celda va evolucionando a medida que se reduce la presión. Está definido como el volumen de aceite, a la temperatura y presión correspondiente a cada etapa, entre el volumen de aceite residual en condiciones estándar.

$$B_o = \frac{\text{Volumen de aceite @ } T, P}{\text{Volumen de aceite residual @ std}} \quad (1.2)$$

Suele ser expresado en unidades vol/vol (ft^3/ft^3 , m^3/m^3 , bbl/bbl).

1.2.1.3 Densidad del aceite (ρ_o) y del gas (ρ_g)

La densidad es una variable termodinámica intensiva, y es función de la temperatura, la presión y la composición del sistema. Se expresa comúnmente en unidades lb/ft^3 o g/cm^3 .

Para el aceite es más común la expresión de densidad relativa (γ), que está definida como la densidad del aceite dividida entre la densidad del agua, ambas a condiciones estándar:

$$\gamma = \frac{\rho_o}{\rho_{\text{agua}}} \quad (1.3)$$

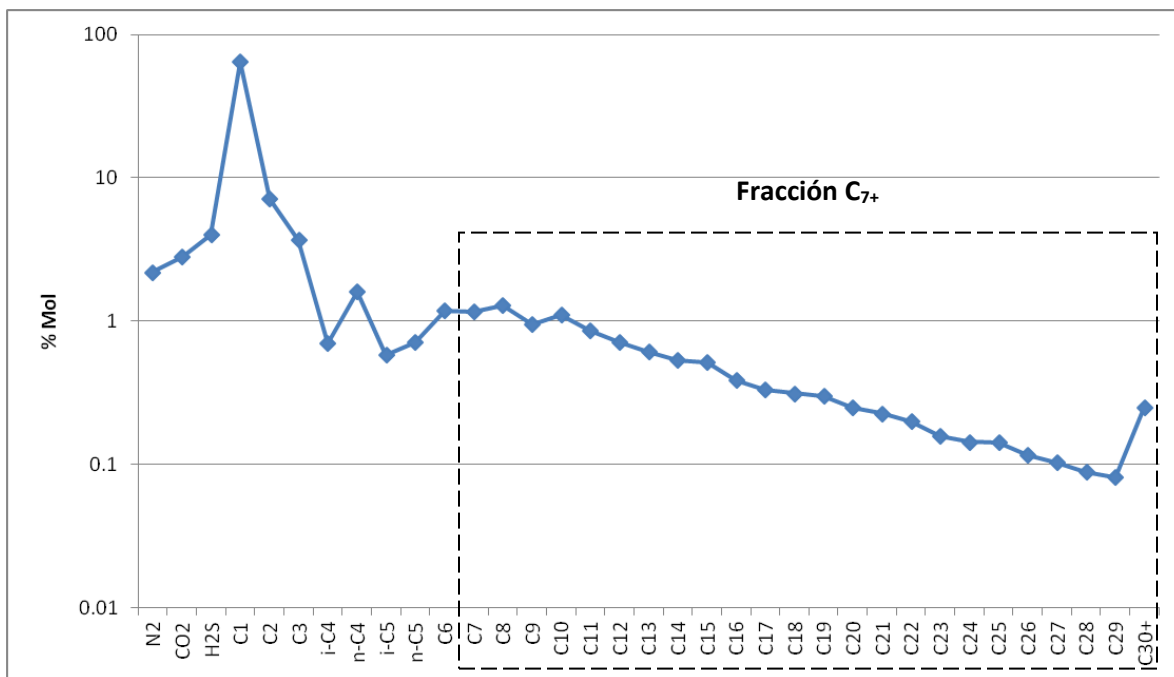
1.3 Caracterización de la fracción pesada

En la simulación de yacimientos no es posible incorporar al petróleo como una mezcla de infinidad de especies químicas, ya que aún no se han determinado exactamente los miles de componentes que lo conforman. Incluso si se conocieran, las propiedades críticas y algunos parámetros para la ecuación de estado no se conocerían con suficiente exactitud para componentes más pesados que el C_{30+} . Además, la memoria de cómputo requerida para realizar los cálculos de la simulación tendría que ser enorme.

Este problema se resuelve al hacer una caracterización aproximada de la fracción pesada C_{7+} mediante métodos experimentales y procedimientos matemáticos. La caracterización de la fracción C_{7+} consiste en dividir ésta en componentes ficticios (pseudocomponentes), asignar propiedades críticas y de inspección (temperatura normal de ebullición y densidad relativa) a cada uno de estos.

1.4 Distribución molar

Una distribución molar es la relación que existe entre la fracción y la masa molar. No existe una relación única entre estas dos variables. Mediante la distribución molar se busca representar la fracción pesada C_{7+} . En la Gráfica 1.2 se presenta un análisis composicional de un aceite volátil; los componentes en el eje de las abscisas se encuentran ordenados de acuerdo a su masa molecular. Los componentes que se encuentran en el recuadro corresponden a la fracción C_{7+} .



Gráfica 1.2. Análisis composicional de un aceite volátil.

La función Gamma de tres parámetros es un modelo general y ampliamente usada para describir la distribución molar. La función de densidad de probabilidad Gamma de tres parámetros es:

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp(-(M - \eta)/\beta)}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad (1.4)$$

Donde:

M es el peso molecular.

$\Gamma(\alpha)$ es la función Gamma, en Excel se puede calcular el logaritmo de la función Gamma con el comando "ln.gamma(α)"

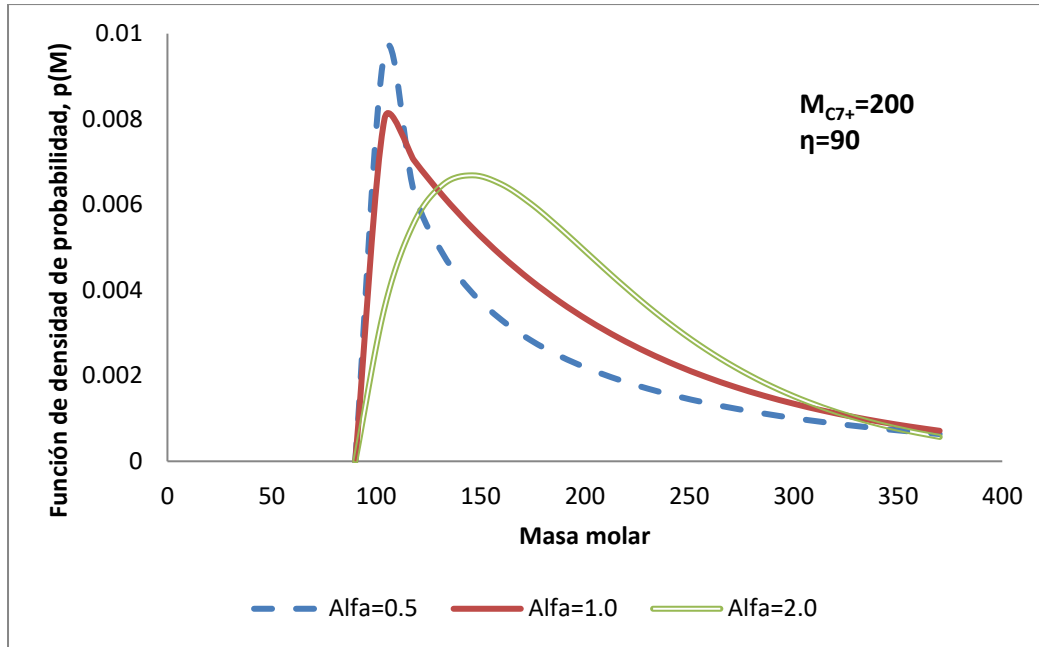
β está dado por:

$$\beta = \frac{M_{C_{7+}} - \eta}{\alpha} \quad (1.5)$$

Los tres parámetros de la distribución son α , η y $M_{C_{7+}}$. El parámetro α define la forma de la distribución, η puede interpretarse como el peso molecular mínimo encontrado en la fracción pesada y $M_{C_{7+}}$ es el peso molecular promedio de la fracción pesada.

En la Gráfica 1.3 se puede observar la función de probabilidad Gamma de tres parámetros para distintos valores del parámetro alfa. Por definición el área total bajo la curva $p(M)$ de η a infinito es 1.

$$\int_{\eta}^{\infty} p(M) dM = 1 \quad (1.6)$$



Gráfica 1.3 Función de densidad de probabilidad para diferentes valores del parámetro de caracterización α .

La función de distribución $p(M)$ se utiliza para caracterizar la fracción C_{7+} ; para ello se divide el área bajo la curva en secciones, las cuales se asocian a los pseudocomponentes de la fracción pesada. Para dividir el área bajo la curva de la función $p(M)$ existen dos métodos principales: el método de los intervalos ^[5] y el método de la cuadratura de Gauss-Laguerre ^[10].

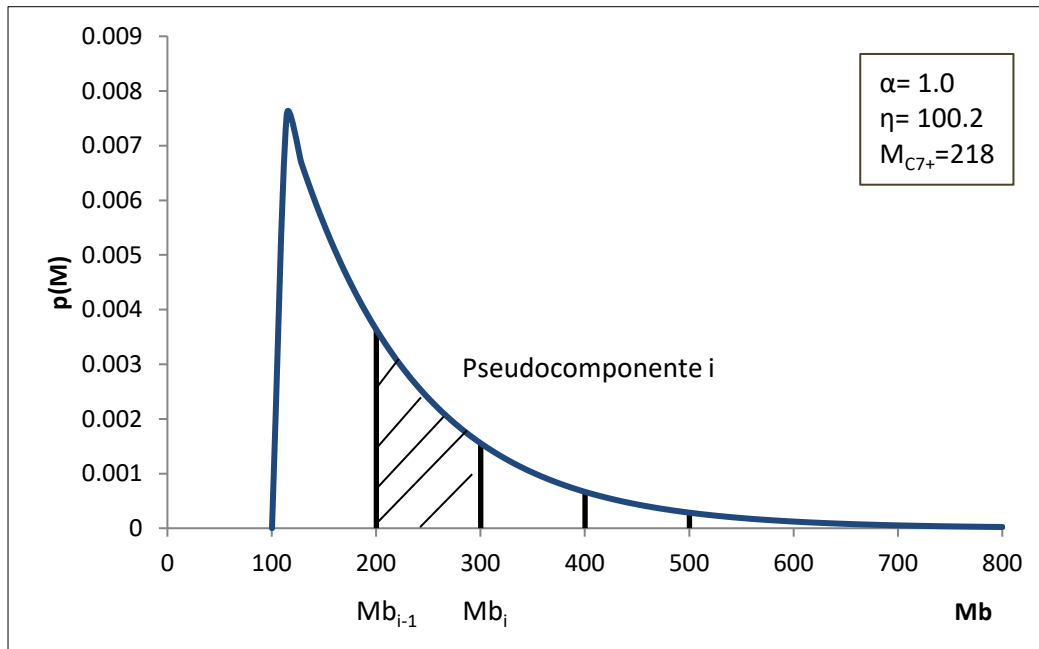
1.4.1 Método de los intervalos

El método de los intervalos consiste en dividir el área bajo la curva en intervalos de pesos moleculares constantes.

$$M_{b_i} - M_{b_{i-1}} = \Delta M \quad (1.7)$$

El área de una sección es la fracción mol normalizada z_i/z_{C7+} para el rango de pesos moleculares comprendido de $M_{b_{i-1}}$ a M_{b_i} , donde z_i es la fracción mol del pseudocomponente y z_{C7+} es la fracción mol de la fracción pesada dentro de la mezcla total.

En la Gráfica 1.4 se presenta el seccionamiento de la función de probabilidad para un crudo; cada sección representa a un pseudocomponente, en este caso hay 5 pseudocomponentes. Por lo tanto, la fracción mol de un pseudocomponente, en la fracción pesada C_{7+} es el área bajo la curva de la sección de la función de probabilidad que le corresponda.



Gráfica 1.4 Seccionamiento de una distribución.

La fracción molar se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$z_i = z_{C_{7+}} \left[P_0(M_{b_i}) - P_0(M_{b_{i-1}}) \right] \quad (1.8)$$

La masa molecular promedio en el mismo intervalo está dada por

$$M_i = \eta + \alpha\beta \frac{P_1(M_{b_i}) - P_1(M_{b_{i-1}})}{P_0(M_{b_i}) - P_0(M_{b_{i-1}})} \quad (1.9)$$

Donde

$$P_0(M_b) = Q \cdot S \quad (1.10)$$

$$P_1(M_b) = Q \left(S - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (1.11)$$

Donde Q y S son:

$$Q = \frac{\exp(-y) y^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \quad (1.12)$$

$$S = \sum_{j=0}^{\infty} y^j \left[\prod_{k=0}^j (\alpha + k) \right]^{-1} \quad (1.13)$$

$$y = \frac{M_b - \eta}{\beta} \quad (1.14)$$

Un ejemplo para el desarrollo de la Ecuación 1.13 para j=3 es:

$$S = \frac{y^0}{\alpha} + \frac{y^1}{\alpha(\alpha+1)} + \frac{y^2}{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)} + \frac{y^3}{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)(\alpha+3)} \quad (1.15)$$

Las expresiones desarrolladas de las ecuaciones 1.10 y 1.11 son:

$$P_0(M_b) = \frac{\exp\left(-\frac{M_b - \eta}{\beta}\right) \left(\frac{M_b - \eta}{\beta}\right)^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \left[\frac{\sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{M_b - \eta}{\beta}\right)^j}{\prod_{k=0}^j (\alpha + k)} \right] \quad (1.16)$$

$$P_1(M_b) = \frac{\exp\left(-\frac{M_b - \eta}{\beta}\right) \left(\frac{M_b - \eta}{\beta}\right)^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \left[\frac{\sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{M_b - \eta}{\beta}\right)^j}{\prod_{k=0}^j (\alpha + k)} - \frac{1}{\alpha} \right] \quad (1.17)$$

Se ha reportado^[11] que con 25 términos para j (Ecuación 1.13) es suficiente, para este trabajo se utilizaron treinta términos (de j=0 hasta j=30).

Se debe cumplir en la función de distribución de probabilidad lo siguiente:

$$P_0(M_{b_0} = \eta) = P_1(M_{b_0} = \eta) = 0 \quad (1.18)$$

Al elegir un número de N pseudocomponentes, las ecuaciones anteriores 1.8 a 1.17 se aplican hasta el pseudocomponente N-1. Las propiedades del pseudocomponente N se calculan con las ecuaciones 1.19 y 1.20 para garantizar que se cumpla con las siguientes restricciones del balance de masa:

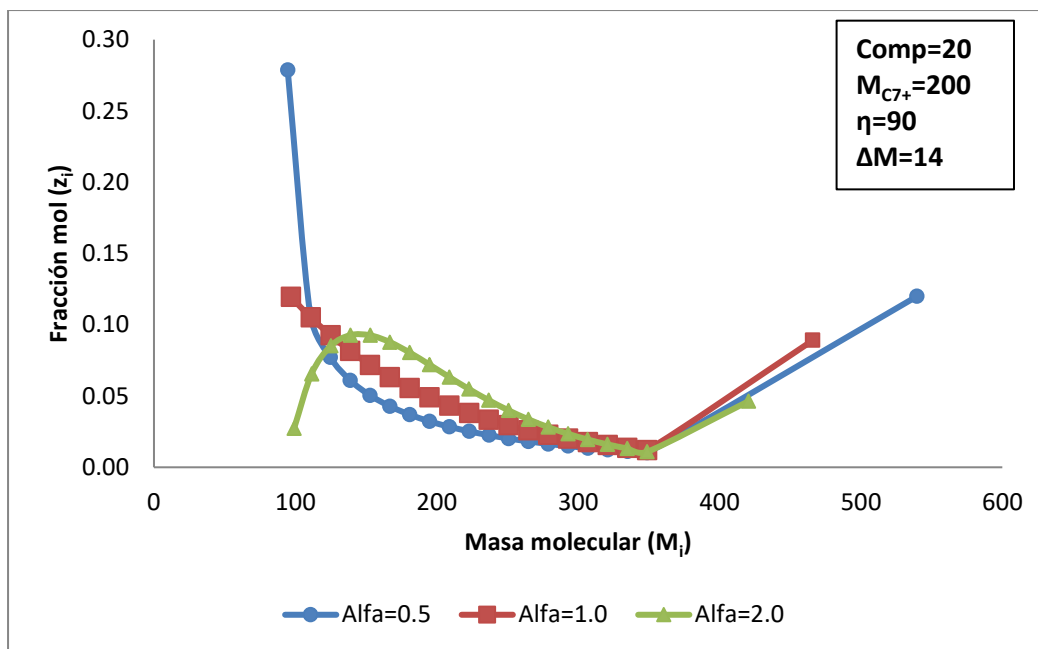
$$z_{C_{7+}} = \sum_{i=1}^{nc} z_i \quad (1.19)$$

$$M_{C_{7+}} z_{C_{7+}} = \sum_{i=1}^{nc} M_i z_i \quad (1.20)$$

En resumen, para calcular las masas moleculares y fracción mol de cada uno de los pseudocomponentes en la fracción pesada, se necesitan como datos:

- Número de componentes
- El incremento en las masas moleculares (ΔM)
- Forma de la distribución gamma (Parámetro α)
- Masa molecular mínima en la fracción pesada (η)
- Masa molecular promedio de la fracción pesada ($M_{C_{7+}}$)

En la Gráfica 1.4, se muestra un ejemplo para la fracción C_{7+} de un fluido que se dividió en 20 pseudocomponentes; se puede observar que para el último pseudocomponente, la cantidad y la masa molecular varían dependiendo del parámetro alfa de la Ecuación 1.4.



Gráfica 1.4 Fracción molar vs Masa molecular para diferentes valores del parámetro α .

1.5 Propiedades de inspección

La densidad relativa (γ) y la temperatura normal de ebullición (T_b) de los pseudocomponentes obtenidos con la distribución de probabilidad $p(M)$ son calculadas mediante correlaciones. Existen un amplio número de correlaciones ^[5] realizadas por diversos autores para calcular las propiedades mencionadas, también se pueden hacer muchas combinaciones con éstas correlaciones, llevando a resultados que producen caracterizaciones muy diferentes para un mismo crudo. Se tiene reportado ^[12] que cierto conjunto de correlaciones producen resultados que se aproximan mejor a los datos experimentales de las propiedades de los crudos, el cual se presenta en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Conjunto de correlaciones recomendadas.

γ	T_b	T_c	P_c	v_c	ω
Soreide	Soreide	Kesler-Lee	Kesler-Lee	Riazi-Daubert*	Kesler-Lee

*Esta correlación se propuso en este trabajo.

1.5.1 Densidad relativa (γ)

1.5.1.1 Factores de caracterización

Los factores de caracterización se consideran constantes para la fracción C_{7+} , estos factores sirven para estimar la densidad relativa y la temperatura normal de ebullición.

1.5.1.1.1 Factor de Soreide (C_f)^[13]

Soreide desarrolló una correlación precisa para la densidad relativa basada en el análisis de 843 curvas de destilación de 68 muestras de C_{7+} . Su correlación es la siguiente:

$$\gamma = 0.2855 + C_f (M_i - 66)^{0.13} \quad (1.21)$$

Los valores típicos para C_f se encuentran entre 0.27 y 0.31. El valor de C_f debe ser calculado de modo tal que la densidad relativa calculada para la fracción C_{7+} sea igual a la densidad relativa experimental, esto es:

$$(\gamma_{C_{7+}})_{\text{exp}} = \frac{M_{C_{7+}} z_{C_{7+}}}{\sum_{i=1}^{nc} M_i z_i / \gamma_i} \quad (1.22)$$

Para poder determinar el valor que cumple con la ecuación anterior se usa el método de Newton-Raphson con la función objetivo siguiente:

$$\frac{(\gamma_{C_{7+}})_{\text{calc}} - (\gamma_{C_{7+}})_{\text{exp}}}{(\gamma_{C_{7+}})_{\text{exp}}} \leq 10^{-6} \quad (1.23)$$

1.5.1.1.2 Factor de Watson (K_w)^[14,15]

Este factor está basado en el punto normal de ebullición en grados Rankine y la densidad relativa, y varía aproximadamente de 8.5 a 13.5. Para compuestos parafínicos, el factor K_w está comprendido entre los valores de 12.5 a 13.5, mientras que para compuestos nafténicos entre 11.0 a 12.5, y para compuestos aromáticos de 8.5 a 11.0.

La correlación que presenta Watson para estimar la densidad relativa a partir de la masa molar del pseudocomponente es:

$$\gamma = 6.0108M^{0.17947}K_w^{-1.18241} \quad (1.24)$$

Este parámetro se determina iterativamente hasta satisfacer las ecuaciones 1.22 y la función objetivo mostrada en la Ecuación 1.23. Es importante mencionar que aunque el factor de Watson no se encuentra entre las correlaciones que son presentadas en la Tabla 1.3, tiene que ser calculado debido a que se emplea en la correlación de Kesler-Lee para el cálculo del factor acéntrico.

1.5.2 Temperatura normal de ebullición (T_b)

Soreide ^[13] también desarrolló una correlación para el punto de ebullición basado en 843 curvas TBP. Su correlación es la siguiente:

$$T_b = 1928.3 - 1.695 \times 10^5 M^{-0.03522} \gamma^{3.266} \exp(-4.922 \times 10^{-3} M - 4.7685\gamma + 3.462 \times 10^{-3} M\gamma) \quad (1.25)$$

Donde la T_b está en Rankine [R].

1.6 Propiedades críticas

Las propiedades críticas para fracciones de petróleo son determinadas a partir de correlaciones generalizadas en términos de la temperatura normal de ebullición (T_b), la densidad relativa (γ) o el peso molecular (M).

1.6.1 Temperatura crítica (T_c)

La temperatura crítica es tal vez la propiedad crítica mejor correlacionada para fracciones de petróleo. En este trabajo se utilizó la correlación de Kesler-Lee ^[16]:

$$T_c = 341.7 + 811\gamma + (0.4244 + 0.1174\gamma)T_b + (0.4669 - 3.2623\gamma) \times 10^5 T_b^{-1} \quad (1.26)$$

Donde T_c y T_b están en grados Rankine [R].

1.6.2 Presión crítica (P_c)

Las correlaciones para estimar la presión crítica son menos confiables que las de la temperatura crítica [5]. La correlación de Kesler-Lee [16] para esta propiedad es la siguiente:

$$\begin{aligned} P_c = & 8.3634 - \frac{0.0566}{\gamma} \left[\left(0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2} \right) \times 10^{-3} \right] T_b \\ & + \left[\left(1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2} \right) \times 10^{-7} \right] T_b^2 \\ & - \left[\left(0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma^2} \right) \times 10^{-10} \right] T_b^3 \end{aligned} \quad (1.27)$$

Donde P_c está en [psia] y la T_b en grados Rankine [R].

1.6.3 Volumen crítico (v_c)

Para este trabajo se utilizó la correlación propuesta por Riazi-Daubert [17].

$$v_c = 7.0434 \times 10^{-7} T_b^{2.3829} \gamma^{-1.683} \quad (1.28)$$

Donde v_c está en [ft³/lbmol] y T_b en grados Rankine [R].

1.6.4 Factor acéntrico (ω)

Las correlaciones de Kesler-Lee [18, 16] para estimar el valor de esta propiedad son:

Para $T_{br} < 0.8$ [18]

$$\omega = \frac{-\ln(P_c/14.7) + A_1 + A_2 T_{br}^{-1} + A_3 \ln(T_{br}) + A_4 T_{br}^6}{A_5 + A_6 T_{br}^{-1} + A_7 \ln(T_{br}) + A_8 T_{br}^6} \quad (1.29)$$

Dónde:

$$\begin{array}{llll} A_1 = -5.92714 & A_2 = 6.09648 & A_3 = 1.28862 & A_4 = -0.169347 \\ A_5 = 15.2518 & A_6 = -15.6875 & A_7 = -13.4721 & A_8 = 0.43577 \end{array}$$

P_C en [psia] y $T_{br} = T_b/T_C$.

Para $T_{br} > 0.8$ ^[16]

$$\omega = -7.904 + 0.1352Kw - 0.007465Kw^2 + 8.359T_{br} + (1.408 - 0.01063Kw)T_{br}^{-1} \quad \mathbf{(1.30)}$$

Kw es el factor de Watson y $T_{br} = T_b/T_C$.

Capítulo 2. Modelos termodinámicos y de cálculo de viscosidad

En este capítulo se verán los modelos termodinámicos empleados para el cálculo de propiedades de las mezclas de crudos y los modelos para el cálculo de viscosidad más relevantes.

2.1 Ecuaciones de estado

Las ecuaciones de estado (EOS) son expresiones matemáticas que relacionan presión, volumen y temperatura (PVT). Describen el comportamiento volumétrico y de fases para componentes puros y mezclas, en donde sólo se requiere de las propiedades críticas y el factor acéntrico de cada componente ^[5]; en el caso de mezclas, también son necesarios los parámetros de interacción binarios (k_{ij}).

La Ecuación 2.1 representa una ecuación de estado cúbica genérica ^[19], con la cual se obtienen otras ecuaciones de estado cuando se le da un valor específico a los parámetros u y w ; la Tabla 2.1 muestra algunos ejemplos.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (2.1)$$

Tabla 2.1 Parámetros para diferentes ecuaciones de estado.

EOS	u	w	Ω_a	Ω_b
van der Waals	0	0	27/64	1/8
Redlich-Kwong	1	0	0.42747	0.08664
Peng-Robinson	2	-1	0.45724	0.7780

La Ecuación 2.1 también puede ser escrita en términos del factor de compresibilidad (Z):

$$Z^3 + (Bu - B - 1)Z^2 + (B^2w - B^2u - Bu + A)Z - (B^3w + B^2w + AB) = 0 \quad (2.2)$$

Donde:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (2.3)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (2.4)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2.5)$$

La variable v es el volumen molar, los parámetros a y b de la Ecuación 2.1 se determinan mediante los criterios de van der Waals, es decir, que la primera y segunda derivadas de la presión con respecto al volumen son cero en el punto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \Big|_{P_c, T_c, v_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T \Big|_{P_c, T_c, v_c} = 0 \quad (2.6)$$

El parámetro b al evaluar la EOS con las condiciones de van der Waals tiene la forma generalizada:

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.7)$$

Donde Ω_b es una constante característica de la ecuación de estado empleada, la Tabla 2.1 muestra algunos ejemplos. Para el parámetro a al evaluar la EOS con las condiciones de van der Waals tiene la forma generalizada:

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T) \quad (2.8)$$

Donde Ω_a es una constante característica de la ecuación de estado empleada; la Tabla 2.1 muestra algunos ejemplos para esta cantidad. El parámetro $\alpha(T)$ fue agregado para incorporar la dependencia de la temperatura; en la Tabla 2.2 se presentan diferentes correlaciones reportadas para este parámetro.

Las propiedades críticas y factor acéntrico (T_c , P_c , v_c , ω) que fueron empleadas para los componentes puros son las que se encuentran en la base de datos del simulador de procesos ASPEN-HYSYS® v8.8, y se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.2 Correlaciones de $\alpha(T)$.

	$T < T_c$	$T > T_c$	Parámetros
Soave ^[20]	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r})$ $m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.151613\omega^2$	La misma	
Peng and Robinson ^[21]	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r})$ $m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$	La misma	
Mathias ^[22]	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r}) - A(1 - T_r)(0.7 - T_r)$ $m = 0.48508 + 1.55191\omega - 0.15613\omega^2$	$\alpha = \exp\left[\left(\frac{c-1}{c}\right)(1 - T_r^c)\right]$ $c = 1 + \frac{m}{2} + 0.3A$	A
Stryjek and Vera ^[23]	$\alpha^{1/2} = 1 + \kappa_0(1 - \sqrt{T_r}) - \kappa_1(1 - T_r)(0.7 - T_r)$ $\kappa_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2$ $+ 0.0196554\omega^3$	$\alpha^{1/2} = 1 + \kappa_0(1 - \sqrt{T_r})$	A

Tabla 2.3 Propiedades empleadas de los componentes puros.

Componente	T_c [°F]	P_c [psia]	v_c [ft ³ /lbmol]	ω
N₂	-232.52	492.31	1.4417	0.04000
H₂S	212.81	1306.47	1.5698	0.0810
CO₂	87.71	1068.93	1.5041	0.23894
Metano	-116.41	673.07	1.5858	0.01150
Etano	90.10	708.34	2.3707	0.09860
Propano	206.15	617.38	3.2037	0.15240
i-Butano	274.90	529.04	4.2129	0.18479
n-Butano	305.69	550.65	4.0845	0.20100
i-Pentano	369.05	483.50	4.9335	0.22224
n-Pentano	385.61	489.52	4.9816	0.25389
n-Hexano	454.55	439.70	5.8948	0.30070
Metilciclopentano	499.19	549.63	5.1099	0.23894
Benceno	552.11	714.22	4.1646	0.21500
Ciclohexano	536.09	587.84	4.9335	0.21330

2.1.1 Mezclas

Las ecuaciones de estado son empleadas en sistemas multicomponentes usando reglas de mezclado; las reglas de mezclado clásicas de van der Waals de un parámetro se presentan en las ecuaciones 2.9 y 2.10. Los parámetros b_i y a_i para un componente de la mezcla se calculan con las ecuaciones 2.7 y 2.8, respectivamente.

$$b_{mx} = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad (2.9)$$

$$a_{mx} = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.10)$$

Los términos k_{ij} son los parámetros de interacción binarios, y se determinan a partir de datos de equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios; en la regla de mezclado anterior $k_{ii}=0$ y $k_{ij}=k_{ji}$. En mezclas de hidrocarburos existen valores recomendados para los k_{ij} ; los que se utilizaron en este trabajo para la ecuación de estado de Peng-Robinson se muestran en la Tabla 2.4 que corresponden a la base de datos del simulador ASPEN-HYSYS®.

Para los parámetros de interacción binarios entre los pseudocomponentes y los componentes puros se utilizó la correlación de Chueh y Prausnitz [24], que se basa en los volúmenes críticos de los componentes:

$$k_{ij} = 1 - \left[\frac{\sqrt{v_{ci}^{1/3} v_{cj}^{1/3}}}{(v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3})/2} \right]^n \quad (2.11)$$

Se utilizó un exponente n igual a uno, de tal manera que se utilizó la siguiente ecuación:

$$k_{ij} = 1 - \frac{2 (v_{ci} v_{cj})^{1/6}}{(v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3})} \quad (2.12)$$

Tabla 2.4 Parámetros de interacción binarios (k_{ij}) para los componentes puros con la ecuación de Peng-Robinson.

	N₂	H₂S	CO₂	CH₄	C₂H₆	C₃H₈	iso-C₄H₁₀	n-C₄H₁₀	i-C₅H₁₂	n-C₅H₁₂	n-C₆H₁₄	CH₃C₅H₉	C₆H₆	C₆H₁₂
N₂		-0.0200	0.1676	0.0360	0.0500	0.0800	0.0950	0.0900	0.0950	0.1000	0.1490	0.1000	0.1597	0.1000
H₂S	-0.0200		0.1000	0.1000	0.1298	0.1350	0.1298	0.1298	0.1250	0.1250	0.1250	0.1010	0.0806	0.0901
CO₂	0.1676	0.1000		0.0850	0.0840	0.0750	0.0500	0.0600	0.0600	0.0650	0.0600	0.0450	0.0090	0.0450
CH₄	0.0360	0.1000	0.0850		0.0022	0.0068	0.0131	0.0123	0.0176	0.0179	0.0235	0.0187	0.0400	0.0392
C₂H₆	0.0500	0.1298	0.0840	0.0022		0.0013	0.0046	0.0041	0.0074	0.0076	0.0114	0.0081	0.0200	0.0261
C₃H₈	0.0800	0.1350	0.0750	0.0068	0.0013		0.0010	0.0008	0.0026	0.0027	0.0051	0.0030	0.0200	0.0143
iso-C₄H₁₀	0.0950	0.1298	0.0500	0.0131	0.0046	0.0010		0.0000	0.0004	0.0004	0.0016	0.0005	0.0000	0.0004
n-C₄H₁₀	0.0900	0.1298	0.0600	0.0123	0.0041	0.0008	0.0000		0.0005	0.0006	0.0019	0.0007	0.0000	0.0005
iso-C₅H₁₂	0.0950	0.1250	0.0600	0.0176	0.0074	0.0026	0.0004	0.0005		0.0000	0.0004	0.0000	0.0004	0.0000
n-C₅H₁₂	0.1000	0.1250	0.0650	0.0179	0.0076	0.0027	0.0004	0.0006	0.0000		0.0004	0.0011	0.0160	0.0013
n-C₆H₁₄	0.1490	0.1250	0.0600	0.0235	0.0114	0.0051	0.0016	0.0019	0.0004	0.0004		-0.0023	0.0070	-0.0030
CH₃C₅H₉	0.1000	0.1010	0.0450	0.0187	0.0081	0.0030	0.0005	0.0007	0.0000	0.0011	-0.0023		0.0006	0.0000
C₆H₆	0.1597	0.0806	0.0090	0.0400	0.0200	0.0200	0.0000	0.0000	0.0004	0.0160	0.0070	0.0006		0.0004
C₆H₁₂	0.1000	0.0901	0.0450	0.0392	0.0261	0.0143	0.0004	0.0005	0.0000	0.0013	-0.0030	0.0000	0.0004	

2.1.2 Equilibrio de fases

El equilibrio entre fases se calcula con una EOS al satisfacer la condición de igualdad de potencial químico. Para un sistema de dos fases líquido-vapor en equilibrio, el potencial químico de una especie en la mezcla en la fase líquida $\hat{\mu}_i^L$ debe ser igual al potencial químico de la misma especie de la mezcla en la fase vapor $\hat{\mu}_i^V$, es decir:

$$\hat{\mu}_i^L = \hat{\mu}_i^V \quad (2.13)$$

El potencial químico en términos de fugacidad (f) se define como:

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{\hat{f}}{f_{0,i}} \right) \quad (2.14)$$

El término μ_i^0 es el potencial químico del componente i puro como gas ideal a la temperatura del sistema y a la presión de referencia P_0 . El término $f_{0,i}$ es la fugacidad del componente i puro como gas ideal a la temperatura del sistema y a la presión de referencia P_0 . Al sustituir la Ecuación 2.14 en la condición de equilibrio (Ecuación 2.13) se cumple la siguiente igualdad:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (2.15)$$

Las fugacidades^[5] del componente i en una mezcla líquido vapor se calculan de la siguiente manera:

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \ln \frac{\hat{f}_i^V}{y_i P} = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{v} \right) dV - \ln Z_i^V \quad (2.16)$$

$$\ln \hat{\phi}_i^L = \ln \frac{\hat{f}_i^L}{x_i P} = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{v} \right) dV - \ln Z_i^L \quad (2.17)$$

Donde $\hat{\phi}_i^V$ y $\hat{\phi}_i^L$ son los coeficientes de fugacidad del componente i en la mezcla para el vapor y líquido respectivamente.

2.1.3 Ecuación de Peng-Robinson ^[21, 25]

La ecuación de Peng-Robinson está dada por:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (2.18)$$

En términos del factor de compresibilidad:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (2.19)$$

Las constantes de la ecuación se definen como:

$$a = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T) \quad (2.20)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m(1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \quad (2.21)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2.22)$$

Cuando $\omega > 0.49$ se utiliza la siguiente correlación para componentes pesados propuesta por Peng-Robinson ^[25]:

$$m = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.164423\omega^2 - 1.016666\omega^3 \quad (2.23)$$

El término b está dado por la siguiente ecuación:

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.24)$$

Para mezclas se utilizan las Ecuaciones 2.9 y 2.10. El coeficiente de fugacidad para mezclas está dado por la Ecuación 2.25.

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i = \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P} = & \frac{B_i}{b_{mx}} (Z-1) - \ln(Z-B) \\ & + \frac{a_{mx}}{2\sqrt{2}b_{mx}} \left(\frac{B_i}{b_{mx}} - \frac{2}{a_{mx}} \sum_{j=1}^{nc} x_j a_i a_j \right) \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B_i}{Z - (1 + \sqrt{2})B_i} \right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Donde B_i se calcula con la Ecuación 2.5, a_{mx} y b_{mx} se calculan con las ecuaciones 2.9 y 2.10, respectivamente.

2.2 Densidad de líquidos

Aunque es posible calcular los volúmenes molares de los líquidos por medio de ecuaciones cúbicas de estado, los resultados no son satisfactorios. En este trabajo para predecir el comportamiento de la fase líquida se utilizó: el modelo de COSTALD para líquidos saturados y la corrección de Chueh-Prausnitz para líquido subenfriados.

2.2.1 COSTALD (Corresponding States Liquid Density) ^[26]

Los volúmenes de líquido saturado son obtenidos mediante una ecuación de estados correspondientes, desarrollada por Hawkinson y Thomson, que relaciona el volumen de líquido de un componente puro con su temperatura reducida y un parámetro llamado volumen característico (v^*).

El modelo es el siguiente:

$$\frac{v_s}{v^*} = v_r^{(0)} (1 - \omega v_r^{(\delta)}) \quad (2.26)$$

Donde:

Para $0.25 < T_r < 0.95$

$$v_r^{(0)} = 1 - 1.52816(1 - T_r)^{1/3} + 1.43907(1 - T_r)^{2/3} - 0.81446(1 - T_r) + 0.190454(1 - T_r)^{4/3} \quad (2.27)$$

Para $0.25 < T_r < 1.0$

$$v_r^{(\delta)} = \frac{-0.296123 + 0.386914T_r - 0.0427258T_r^2 - 0.0480645T_r^3}{T_r - 1.00001} \quad (2.28)$$

El volumen característico puede obtenerse con la siguiente correlación:

$$v^* = \frac{RT_C}{P_C} (a + b\omega + c\omega^2) \quad (2.29)$$

Las constantes a, b, c dependen del tipo de fluido. Los parámetros para los componentes puros son tomadas de las tablas originales publicadas por Hawkinson-Thomson [26] y del API data book [27]. Los parámetros para los componentes hipotéticos están basados en la densidad API y la ecuación generalizada de Lu [28], en la Tabla 2.6 se presentan los parámetros generalizados para compuestos con diferente naturaleza química.

Tabla 2.6 Parámetros generalizados para COSTALD.

Parámetro	Hidrocarburos	Parafinas	Olefinas	Aromáticos	Cicloparafinas
a	0.2851686	0.2905331	0.3070619	0.2717636	0.6564296
b	-0.0637911	-0.08057958	-0.2368581	-0.5759377	-3.391715
c	0.01379173	0.02276965	0.2834693	0.05527757	7.442388

Para sistemas multicomponentes se utilizan las siguientes reglas de mezclado:

- Volumen característico de la mezcla:

$$v_{mx}^* = \frac{1}{4} \left[\sum_{i=1}^{nc} x_i v_i^* + 3 \left(\sum_{i=1}^{nc} x_i v_i^{*2/3} \right) \left(\sum_{i=1}^{nc} x_i v_i^{*1/3} \right) \right] \quad (2.30)$$

- La temperatura crítica de la mezcla:

$$T_{C_{mx}} = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j v_{ij}^* T_{C_j} / v_{mx}^* \quad (2.31)$$

Donde:

$$v_{ij}^* T_{C_{ij}} = \left(v_i^* T_{C_i} v_j^* T_{C_j} \right)^{1/2} \quad (2.32)$$

- El factor acéntrico de la mezcla.

$$\omega_{mx} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \omega_i \quad (2.33)$$

2.2.2 Corrección de presión de Chueh-Prausnitz [29]

Aunque el modelo de COSTALD fue desarrollado para líquidos saturados, puede ser aplicado a líquidos subenfriados usando el factor de corrección para líquidos comprimidos:

$$v = \frac{v_s}{\left[1 + n\beta_s (P - P_s)\right]^{\frac{1}{n}}} \quad (2.34)$$

Donde n es una constante, Chueh - Prausnitz sugieren un valor $n=9$.

La compresibilidad en la saturación (β_s) se calcula con la siguiente ecuación:

Para $0.4 \leq T_r \leq 0.98$

$$\beta_s = \frac{v_c}{RT_c} \left(1 - 0.89\omega^{1/2}\right) \exp(6.9547 - 76.2853T_r + 191.306T_r^2 - 203.5472T_r^3 + 82.7631T_r^4) \quad (2.35)$$

2.2.3 Traslado de volumen

Las ecuaciones de estado muestran una desviación sistemática en el volumen molar para la fase líquida con respecto a los datos experimentales, dicha desviación es casi constante sobre un amplio rango de presiones lejos del punto crítico. Tomando en cuenta esto, se puede mejorar la predicción del volumen molar del líquido, calculándolo con la ecuación de estado y restándole un término constante de corrección [7].

El traslado de volumen es un término que corrige el volumen molar de la fase líquida calculado con la ecuación de estado, mejorando la predicción de la densidad y tiene un efecto mínimo en la densidad del vapor a presiones bajas y moderadas, debido a que el volumen molar de la fase vapor es relativamente grande comparado con el valor del parámetro de traslado de volumen utilizado [7].

Peneloux y col. [30] usaron este concepto para mejorar las predicciones de la ecuación de estado SRK; en la Ecuación 2.36 se presenta el volumen corregido con el parámetro de traslado.

$$v = v^{EOS} - c \quad (2.36)$$

Donde v es el volumen molar corregido, v^{EOS} es el volumen molar calculado con la ecuación de estado y c es el parámetro de traslado de volumen determinado ajustando la densidad del líquido saturado a $T_r=0.7$.

Existen tablas con valores de c para diversos compuestos como hidrocarburos y algunos compuestos no orgánicos [7]. Peneloux y col [30] propusieron la siguiente regla de mezclado para calcular el parámetro de traslado de volumen para la mezcla:

$$c_{mx} = \sum_{i=1}^{nc} x_i c_i \quad (2.37)$$

c_{mx} es el parámetro de traslado de volumen de la mezcla, x_i es la fracción mol del componente i en la mezcla y c_i es el parámetro de traslado de volumen del componente i .

Peneloux y col [30] también demostraron que el traslado de volumen no afecta los cálculos de equilibrio de los componentes puros o de mezclas y consecuentemente no afectará las capacidades para predecir el equilibrio líquido vapor de la ecuación de estado [7].

2.3 Punto crítico

Existen cuando menos tres métodos diferentes para calcular puntos críticos en mezclas multicomponentes ^[31]: el método empírico, el método indirecto y el método directo.

El método empírico utiliza pseudopropiedades críticas de temperatura y de volumen molar de componentes puros y calcula la presión crítica con una ecuación de estado. En el método indirecto se construye la envolvente de fases y se extrapola el punto dónde el equilibrio de fases es idéntico. El método directo resuelve el criterio termodinámico formulado por Gibbs ^[32] de manera rigurosa.

Elliot y Daubert ^[33] compararon el método empírico con el método directo, encontraron que el método directo representa mejor los datos experimentales. El método indirecto generalmente no es tan eficiente como el método directo ya que requiere de un gran número de cálculos de equilibrio para obtener un punto crítico y no es tan exacto como el método directo.

Heidemann y Khalil ^[34] desarrollaron un método directo para el cálculo de puntos críticos de mezclas multicomponentes con ecuaciones de estado. Su algoritmo está basado en una reformulación del criterio de Gibbs para el punto crítico. Las condiciones matemáticas para el cálculo del punto crítico que se deben cumplir son:

Primera condición:

$$\det(\underline{\underline{Q}}) = 0 \Leftrightarrow \underline{\underline{Q}}\underline{\underline{\Delta N}} = 0 \quad (2.38)$$

Los términos de la matriz $\underline{\underline{Q}}$ están dados por:

$$Q_{ij} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial N_i \partial N_j} \right)_{T,V,N_{l \neq i,j}} = RT \left(\frac{\partial (\ln f_i)}{\partial N_j} \right)_{T,V,N_{l \neq j}} \quad (2.39)$$

Segunda condición:

$$C = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} \Delta N_i \Delta N_j \Delta N_k \left(\frac{\partial^3 A}{\partial N_i \partial N_j \partial N_k} \right)_{T,V,N_{l \neq i,j,k}} = 0 \quad (2.40)$$

Dónde A es la energía libre de Helmholtz, N y f son el número de moles y fugacidad del componente i respectivamente, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, V es el volumen, el símbolo $\underline{\Delta N}$ representa una perturbación en el número de moles del componente i , es un vector columna $\underline{\Delta N} = (\Delta N_1, \Delta N_2, \Delta N_3, \dots, \Delta N_{nc})^T$ que cumple con la condición de normalización $\underline{\Delta N}^T \cdot \underline{\Delta N} = 1$.

Michelsen ^[35] propone una modificación al método de Heidemann y Khalil en el segundo criterio (término cúbico de la energía de Helmholtz); él sugiere que sea reescrito de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} C &= \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} \Delta N_i \Delta N_j \left[\sum_{k=1}^{nc} \Delta N_k \left(\frac{\partial^3 A}{\partial N_i \partial N_j \partial N_k} \right) \right] \\ &= \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} \Delta N_i \Delta N_j Q_{ij}^* = \underline{\Delta N}^T Q^* \underline{\Delta N} \end{aligned} \quad (2.41)$$

Dónde:

$$Q^* = \lim_{s \rightarrow 0} \left(\frac{\partial}{\partial s} [Q(\underline{N} + s \underline{\Delta N}, T, V)] \right) \quad (2.42)$$

La matriz Q^* es una derivada parcial de Q con respecto a la composición en la dirección $\underline{\Delta N}$. Ya que sólo se requiere una derivada, la diferenciación numérica se torna atractiva, pudiéndose evaluar de las dos siguientes maneras:

$$Q^* = \frac{Q(\underline{N} + \varepsilon \underline{\Delta N}, T, V) - Q(\underline{N}, T, V)}{\varepsilon} + \Theta(\varepsilon) \quad (2.43)$$

$$Q^* = \frac{Q(\underline{N} + \varepsilon \underline{\Delta N}, T, V) - Q(\underline{N} - \varepsilon \underline{\Delta N}, T, V)}{2\varepsilon} + \Theta(\varepsilon^2) \quad (2.44)$$

Dónde ε es un valor propuesto relativamente pequeño.

Esta modificación es conveniente para ecuaciones de estado complejas, donde no es posible obtener expresiones sencillas de C o en aquellos casos en que la evaluación de las segundas derivadas de la fugacidad con respecto a la composición sea muy complicada.

En la Figura 2.1 se muestra un diagrama de flujo del método de cálculo del punto crítico de una mezcla. Como datos de entrada son necesarios la fracción mol y los parámetros de la ecuación de estado (T_c , P_c , ω y k_{ij}). Después se procede a calcular los valores iniciales de la temperatura crítica y el volumen crítico molar por el método sugerido por Heidemann y Khalil^[34].

Luego de calcular el determinante de la matriz Q , si no es cero, se tiene que variar la temperatura con el método de Newton-Rapson hasta que el determinante sea cero manteniendo todas las variables constantes. Para evitar discontinuidades en C (segunda condición del punto crítico) se normaliza antes el vector Δn .

Se calcula C con la proposición de Michelsen^[35], Ecuación 2.41; si el valor de C no es cero se calcula un nuevo volumen molar con el método de Newton-Rapson; con este nuevo volumen molar se calcula a qué temperatura el determinante de Q es cero; se normaliza nuevamente el vector Δn y se calcula el nuevo valor de C , si el nuevo valor de C no es cero el procedimiento mencionado se repite hasta que lo sea.

Cuando se cumplan con las condiciones de las Ecuaciones 2.38 y 2.41 se obtendrán la temperatura crítica y el volumen crítico molar de la mezcla; la presión crítica se obtiene en función de estas dos variables.

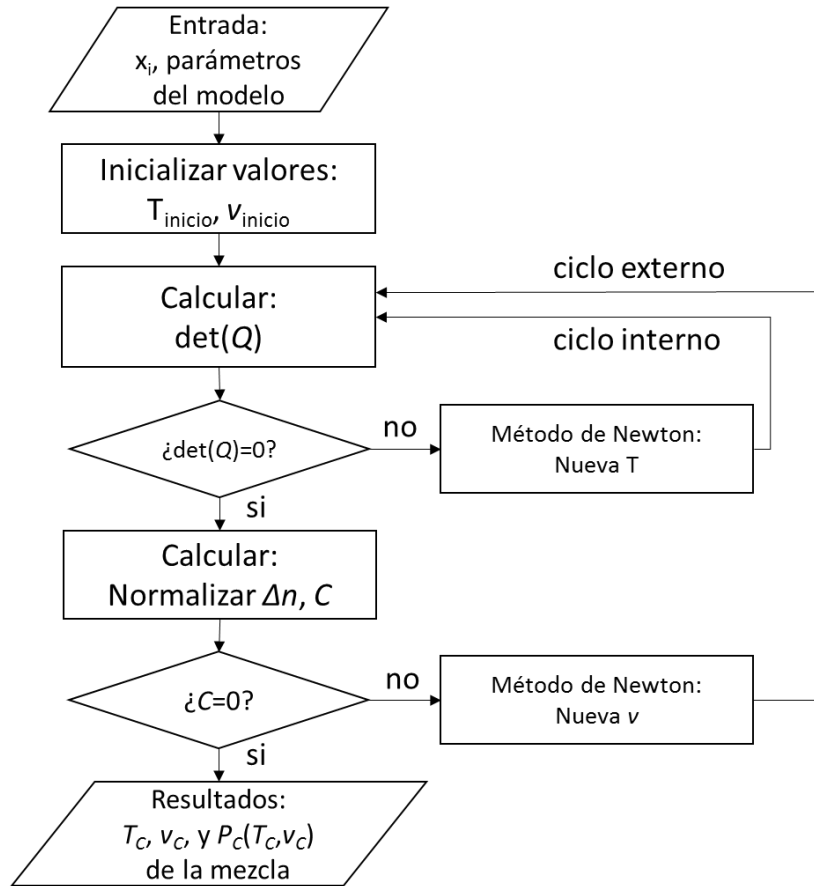


Figura 2.1. Algoritmo del cálculo del punto crítico de una mezcla.

2.4 Modelos de viscosidad

Los modelos de viscosidad describen el comportamiento de la viscosidad de un fluido con respecto a los cambios de presión, volumen, temperatura y composición. Mehrotra y col. [3] presenta un resumen de modelos enfocados a fluidos de petróleo y mezclas de hidrocarburos, en el cual los clasifica en 3 grupos: empíricos, teóricos y semiteóricos.

Los modelos empíricos son correlaciones basadas en variables de campo como la densidad de la mezcla y la temperatura. Se aplican sólo a una fase, por ejemplo, para el cálculo de viscosidad del “aceite muerto” se utiliza la correlación de Al-Khafajj [36]:

$$\eta_{od} = \frac{10^{4.9563-0.00488T}}{\left(\gamma + \frac{T}{30} - 14.29\right)^{2.709}} \quad (2.45)$$

Donde: η_{od} es la viscosidad del aceite muerto, T es la temperatura en °F y γ es la densidad relativa en °API. Más ejemplos de estos modelos pueden ser consultados en Kamel [37].

Los modelos teóricos y semiteóricos están basados en uno o algunos de los siguientes principios: estados correspondientes, teoría cinética de gases, propiedades residuales o ecuaciones de estado; son los únicos que pueden aplicarse a ambas fases [38]. En este trabajo se estudiarán los modelos semiteóricos.

En la industria petrolera los procesos de producción se llevan a cabo a diferentes condiciones de presión, temperatura y composición, por lo que los modelos de viscosidad deben ser capaces de predecirla en ambas fases y deben ser aplicables en un amplio rango de presión, temperatura y composición.

A continuación se presentan algunos modelos semiteóricos de viscosidad, empleados en simuladores de yacimientos.

2.4.1 Jossi-Stiel-Thodos [39]

Este modelo es usado por la mayoría de los simuladores de yacimientos comerciales (CMG®, ECLIPSE®, OLGA®, principalmente), y está basado en el concepto de viscosidad residual. La viscosidad residual de un fluido se obtiene restando de la viscosidad total la viscosidad del gas diluido.

$$\eta_{res} = \eta_o - \eta^* \quad (2.46)$$

La viscosidad residual se define como la viscosidad en exceso con respecto de la viscosidad del gas diluido. Jossi y col. correlacionaron la viscosidad residual de componentes puros con su densidad residual, y tomaron como base a los siguientes compuestos: argón, nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, metano, etano, propano, i-butano, n-butano y n-pentano.

El polinomio que obtuvieron de la correlación de estos compuestos se presenta en la siguiente ecuación.

$$\left((\eta_o - \eta^*) \xi + 10^{-4} \right)^{1/4} = 0.10230 + 0.023364 \rho_r + 0.058533 \rho_r^2 - 0.040758 \rho_r^3 + 0.0093324 \rho_r^4 \quad (2.47)$$

Donde: η_o es la viscosidad en [cP], ρ_r es la densidad reducida que se define como:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} \quad (2.48)$$

ξ es el parámetro de reducción de viscosidad (en [cP⁻¹]) está en función de la presión crítica (en [atm]), la temperatura crítica (en [K]) y la masa molecular; se define como:

$$\xi = \frac{T_c^{1/6}}{M^{1/2} P_c^{2/3}} \quad (2.49)$$

η^* es la viscosidad del gas diluido en [cP], se define como la viscosidad en el límite de densidad cero; en este trabajo se utilizó la correlación de Yoon-Thodos^[40] sugerida en el simulador de yacimientos CMG[®] que se muestra en la siguiente ecuación:

$$\eta^* \cdot \xi \cdot 10^{-5} = 46.1 T_r^{0.618} - 20.4 e^{-0.449 T_r} + 19.4 e^{-4.058 T_r} + 1 \quad (2.50)$$

Para mezclas, Lohrenz y col. ^[41] sugirieron que las propiedades críticas fueran calculadas con las siguientes ecuaciones:

$$T_C = \sum_{i=1}^{nc} x_i T_{C_i} \quad (2.51)$$

$$P_C = \sum_{i=1}^{nc} x_i P_{C_i} \quad (2.52)$$

$$\frac{1}{\rho_C} = \sum_{i=1}^{nc} x_i v_{C_i} \quad (2.53)$$

Para el parámetro de reducción de viscosidad de la mezcla se utiliza la siguiente ecuación:

$$\xi_{mx} = \frac{\left[\sum_{i=1}^{nc} x_i T_{C_i} \right]^{1/6}}{\left[\sum_{i=1}^{nc} x_i M_i \right]^{1/2} \left[\sum_{i=1}^{nc} x_i P_{C_i} \right]^{2/3}} \quad (2.54)$$

Para la viscosidad del gas diluido de la mezcla, Lohrenz y col comprobaron que la regla de mezclado de Hering-Zipperer ^[42] proporciona mejores resultados para mezclas de hidrocarburos:

$$\eta_{mx}^* = \frac{\sum_{i=1}^{nc} x_i \eta_i^* \sqrt{M_i}}{\sum_{i=1}^{nc} x_i \sqrt{M_i}} \quad (2.55)$$

El modelo de Jossi y col. depende en gran medida de los datos de densidad, por lo cual es importante el cálculo correcto de esta propiedad. Un procedimiento sugerido por CMG[®] ^[43] y ECLIPSE[®] ^[44] para el ajuste de este modelo a datos experimentales de fluidos de yacimiento es optimizar las constantes de la Ecuación 2.47 o también optimizando los volúmenes molares críticos de la fracción pesada C₇₊.

2.4.2 Pedersen [45, 46]

El modelo de Pedersen y col. usaron el principio de estados correspondientes para calcular la viscosidad de un componente o una mezcla, conociendo la viscosidad de un componente de referencia (metano) a la misma presión y temperatura reducidas. La desviación del estado de referencia se toma en cuenta por un “coeficiente rotacional de acoplamiento” (α_p). La viscosidad de la mezcla se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\eta_{mx}(T, P) = \left(\frac{T_{C_{mx}}}{T_{C_0}} \right)^{-1/6} \left(\frac{P_{C_{mx}}}{P_{C_0}} \right)^{2/3} \left(\frac{M_{mx}}{M_0} \right)^{1/2} \left(\frac{\alpha_{p_{mx}}}{\alpha_{p_0}} \right) \cdot \eta_0 \left(\frac{T \cdot T_{C_0}}{T_{C_{mx}} \alpha_{p_{mx}}}, \frac{P \cdot P_{C_0}}{P_{C_{mx}} \alpha_{p_{mx}}} \right) \quad (2.56)$$

Donde η es la viscosidad, T_c es la temperatura crítica, P_c es la presión crítica, M es la masa molar y α_p es el factor rotacional de acoplamiento, el subíndice mx se refiere a las propiedades de la mezcla y el subíndice 0 se refiere a las propiedades de la sustancia de referencia. La sustancia de referencia en este modelo es el metano. Para el cálculo de las propiedades críticas de la mezcla Pedersen [45] y col. sugieren las siguientes reglas de mezclado recomendadas por Murad [47]:

$$T_{C_{mx}} = \frac{\sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \left[\left(\frac{T_{C_i}}{P_{C_i}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{C_j}}{P_{C_j}} \right)^{1/3} \right]^3 [T_{C_i} T_{C_j}]^{1/2}}{\sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \left[\left(\frac{T_{C_i}}{P_{C_i}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{C_j}}{P_{C_j}} \right)^{1/3} \right]^3} \quad (2.57)$$

$$P_{C_{mx}} = \frac{8 \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \left[\left(\frac{T_{C_i}}{P_{C_i}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{C_j}}{P_{C_j}} \right)^{1/3} \right]^3 [T_{C_i} T_{C_j}]^{1/2}}{\left(\sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \left[\left(\frac{T_{C_i}}{P_{C_i}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{C_j}}{P_{C_j}} \right)^{1/3} \right]^3 \right)^2} \quad (2.58)$$

La masa molecular de la mezcla se calcula con la siguiente ecuación empírica, ya que Pedersen y col. ^[46] encontraron que es una regla de mezclado más flexible:

$$M_{mx} = \overline{M}_n + 1.304 \times 10^{-4} \left(\overline{M}_w^{2.303} - \overline{M}_n^{2.303} \right) \quad (2.59)$$

Con:

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^{nc} x_i M_i \quad (2.60)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{nc} x_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{nc} x_i M_i} \quad (2.61)$$

Donde \overline{M}_n es la masa molecular promedio y \overline{M}_w es la masa molecular media ponderada. La razón de usar esta expresión para calcular la masa molecular de la mezcla es que los componentes más pesados tienen más influencia en la viscosidad de la mezcla que los componentes más ligeros.

El parámetro de acoplamiento de la mezcla, que toma en cuenta los efectos de tamaño molecular y densidad, está dado por la siguiente ecuación:

$$\alpha_{p_{mx}} = 1 + 7378 \times 10^{-3} \rho_r^{1.847} M_{mx}^{0.5173} \quad (2.62)$$

La misma expresión es usada para calcular α_{p_0} (valor de α_p del compuesto de referencia), excepto que M_{mx} es remplazado por masa molecular del compuesto de referencia (Metano). La densidad reducida, ρ_r , se define como:

$$\rho_r = \frac{\rho_0 \left(\frac{T \cdot T_{C_0}}{T_{C_{mx}}}, \frac{P \cdot P_{C_0}}{P_{C_{mx}}} \right)}{\rho_{C_0}} \quad (2.63)$$

La densidad del metano, ρ_0 , es calculada con la ecuación modificada BWR (Benedict-Webb-Rubin) propuesta por McCarty [48]:

$$P = \sum_{n=1}^9 a_n(T) \rho^n + \sum_{n=10}^{15} a_n(T) \rho^{2n-17} e^{-\gamma \rho^2} \quad (2.64)$$

Donde P es la presión en [atm], ρ es la densidad molar en [mol/L], y T es la temperatura en [K]. Las expresiones de la dependencia de a_1 a a_{15} con respecto de la temperatura y el valor γ se muestran en la Tabla 2.7.

La viscosidad del metano se calcula con el modelo de Hanley [49] y col. modificado por Pedersen [46] y col. Para asegurar la continuidad en la región del punto de congelación del metano ($T_F = 95$ K). El modelo es el siguiente:

$$\eta_0(\rho, T) = \eta^*(T) + \rho \cdot \eta_1(T) + F_1 \cdot \Delta \eta'(\rho, T) + F_2 \cdot \Delta \eta''(\rho, T) \quad (2.65)$$

Donde η es la viscosidad en [μ P], ρ es la densidad en [g/cm^3], T es la temperatura en [K]; los términos de la ecuación son:

$$F_1 = \frac{HTAN + 1}{2} \quad (2.66)$$

$$F_2 = \frac{HTAN - 1}{2} \quad (2.67)$$

$$HTAN = \frac{\exp(\Delta T) - \exp(-\Delta T)}{\exp(\Delta T) + \exp(-\Delta T)} \quad (2.68)$$

Con:

$$\Delta T = T - T_F \quad (2.69)$$

La viscosidad del gas diluido, $\eta^*(T)$, para el metano es calculado con la siguiente ecuación que es función de la temperatura (en [K]):

$$\eta^*(T) = \frac{GV(1)}{T} + \frac{GV(2)}{T^{2/3}} + \frac{GV(3)}{T^{1/3}} + GV(4) + GV(5)T^{1/3} + GV(6)T^{2/3} + GV(7)T + GV(8)T^{4/3} + GV(9)T^{5/3} \quad (2.70)$$

Esta expresión proviene de la teoría cinética de los gases, los valores de los coeficientes $GV(i)$ se muestran en la Tabla 2.8.

Tabla 2.7. Valores y expresiones para la Ecuación 2.64 ($R [=] 0.082056161 \text{ atm mol K}^{-1}$).

a_1	RT	a_9	N_{19}/T^2
a_2	$N_1T + N_2T^{1/2} + N_3 + N_4/T + N_5/T^2$	a_{10}	$N_{20}/T^2 + N_{21}/T^3$
a_3	$N_6T + N_7 + N_8/T + N_9/T^2$	a_{11}	$N_{22}/T^2 + N_{23}/T^3$
a_4	$N_{10}T + N_{11} + N_{12}/T$	a_{12}	$N_{24}/T^2 + N_{25}/T^3$
a_5	N_{13}	a_{13}	$N_{26}/T^2 + N_{27}/T^3$
a_6	$N_{14}/T + N_{15}/T^2$	a_{14}	$N_{28}/T^2 + N_{29}/T^3$
a_7	N_{16}/T	a_{15}	$N_{30}/T^2 + N_{31}/T^3 + N_{32}/T^4$
a_8	$N_{17}/T + N_{18}/T^2$	γ	0.0096
N_1	-0.01843949	N_{17}	5.7975×10^{-06}
N_2	1.05101621	N_{18}	-0.00716483
N_3	-16.0578203	N_{19}	0.00012578
N_4	848.440276	N_{20}	22240.1025
N_5	-42738.4091	N_{21}	-1480051.23
N_6	0.00076565	N_{22}	50.4980549
N_7	-0.48360724	N_{23}	1642837.6
N_8	85.1954738	N_{24}	0.21325387
N_9	-16607.4347	N_{25}	37.7912734
N_{10}	-3.7521×10^{-05}	N_{26}	-1.1857×10^{-05}
N_{11}	0.02861631	N_{27}	-31.6307808
N_{12}	-2.8685286	N_{28}	-4.1007×10^{-06}
N_{13}	0.00011907	N_{29}	0.001487
N_{14}	-0.00853157	N_{30}	3.1512×10^{-09}
N_{15}	3.83650638	N_{31}	-2.1671×10^{-06}
N_{16}	2.4987×10^{-05}	N_{32}	2.4001×10^{-05}

El término $\eta_1(T)$ está dado por la siguiente ecuación empírica:

$$\eta_1(T) = 1.696985927 - 0.133372346 \left(1.4 - \ln \frac{T}{168.0} \right)^2 \quad (2.71)$$

El término $\Delta\eta'(\rho, T)$ se muestra en la siguiente ecuación, y los valores de los coeficientes j_1 a j_4 se muestran en la Tabla 2.8:

$$\Delta\eta'(\rho, T) = \exp\left(j_1 + \frac{j_4}{T}\right) \left[\exp\left(\rho^{0.1} \left(j_2 + \frac{j_3}{T^{3/2}}\right) + \theta \rho^{0.5} \left(j_5 + \frac{j_6}{T} + \frac{j_7}{T^2}\right)\right) - 1 \right] \quad (2.72)$$

El término $\Delta\eta''(\rho, T)$ está dado por la siguiente ecuación, en donde los valores de los coeficientes k_1 a k_7 se presentan en la Tabla 2.8 y fueron determinados por Pedersen^[46] y col.:

$$\Delta\eta''(\rho, T) = \exp\left(k_1 + \frac{k_4}{T}\right) \left[\exp\left(\rho^{0.1} \left(k_2 + \frac{k_3}{T^{3/2}}\right) + \theta \rho^{0.5} \left(k_5 + \frac{k_6}{T} + \frac{k_7}{T^2}\right)\right) - 1 \right] \quad (2.73)$$

El término θ de las Ecuaciones 2.70 y 2.71 se define por la siguiente ecuación, y fue agregado para tomar en cuenta el comportamiento a alta densidad:

$$\theta = \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} \quad (2.74)$$

Tabla 2.8. Valores de los parámetros de las Ecuaciones 2.70, 2.72 y 2.73.

Término η_0		Término $\Delta\eta'$		Término $\Delta\eta''$	
GV(1)	-209097.5	j_1	-10.3506059	k_1	-9.74602
GV(2)	264726.9	j_2	17.5715997	k_2	18.0834
GV(3)	-147281.8	j_3	-3019.39187	k_3	-4126.66
GV(4)	47167.4	j_4	188.730116	k_4	44.6055
GV(5)	-9491.872	j_5	0.04290361	k_5	0.976544
GV(6)	1219.979	j_6	145.290234	k_6	81.8134
GV(7)	-96.27993	j_7	6127.68187	k_7	15649.9
GV(8)	4.274152				
GV(9)	-0.08141531				

2.4.3 Aasberg Petersen [50]

Aasberg-Petersen y col. propusieron un modelo de viscosidad basado en el principio de estados correspondientes con dos fluidos de referencia, aplicable a mezclas de hidrocarburos en fase gaseosa o líquida. Los fluidos de referencia son el metano y el n-decano. Se eligió al n-decano como segundo fluido de referencia porque es el más grande n-alcano para el cual hay suficiente cantidad de datos experimentales de viscosidad. El modelo propuesto es el siguiente:

$$\eta_{mx} = \frac{\eta_{C_{mx}} \cdot \eta_1(T_1, P_1)}{\eta_{C_1}} \left[\frac{\eta_2(T_2, P_2) \cdot \eta_{C_1}}{\eta_1(T_1, P_1) \cdot \eta_{C_2}} \right]^K \quad (2.75)$$

En donde:

$$K = \frac{M_{mx} - M_1}{M_2 - M_1} \quad (2.76)$$

M es la masa molecular, el subíndice mx se refiere a la mezcla, los subíndices 1 y 2 se refieren a los fluidos de referencia metano y n-decano, respectivamente. La viscosidad de los fluidos de referencia (η_1 , η_2) se evalúa a condiciones P y T correspondientes a la temperatura reducida y presión reducida de la mezcla de con las siguientes ecuaciones:

$$T_i = \frac{T \cdot T_{C_i}}{T_{C_{mx}}} \quad i=1,2 \quad (2.76)$$

$$P_i = \frac{P \cdot P_{C_i}}{P_{C_{mx}}} \quad i=1,2 \quad (2.78)$$

La viscosidad crítica de la mezcla y de los fluidos de referencia se evalúa con la siguiente expresión:

$$\eta_c = \frac{M^{1/2} P_c^{2/3}}{T_c^{1/6}} \quad (2.79)$$

Las propiedades críticas de la mezcla se calculan con las reglas de mezclado de Mo y Gubbins^[51] mostradas en las ecuaciones 2.57 para temperatura crítica y 2.58 para presión crítica. La masa molecular de la mezcla se calcula con la siguiente expresión que tiene una estructura similar a la propuesta por Pedersen^[46] y col., las constantes fueran determinadas por regresión de datos de viscosidad para mezclas binarias y de aceites.

$$M_{mx} = \overline{M}_n + 0.00867358 \left(\overline{M}_w^{1.56079} - \overline{M}_n^{1.56079} \right) \quad (2.80)$$

\overline{M}_n y \overline{M}_w se definen en las ecuaciones 2.60 y 2.61.

Para la viscosidad de los fluidos de referencia se utiliza la siguiente ecuación:

$$\eta_i = \eta^* + \rho\eta_1 + \eta_2 \quad (2.81)$$

Donde:

$$\eta^* = \sum_{i=1}^9 GV_i T^{\frac{i-4}{3}} \quad (2.82)$$

$$\eta_1 = A + B \left(C - \ln \left(\frac{T}{F} \right) \right)^2 \quad (2.83)$$

$$\eta_2 = H_2 \exp(j_1 + j_4/T) \quad (2.84)$$

$$H_2 = -1 + \exp \left(\rho^{0.1} \left(j_2 + \frac{j_3}{T^{3/2}} \right) + \left[\frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} \right] \rho^{0.5} \left(j_5 + \frac{j_6}{T} + \frac{j_7}{T^2} \right) \right) \quad (2.85)$$

Los coeficientes en las Ecuaciones 2.82 - 2.95 están reportados en la Tabla 2.9 para cada fluido de referencia.

Tabla 2.9 Coeficientes para los fluidos de referencia en las Ecuaciones 2.82 a 2.85.

	Metano	n-Decano
GV_1	-209097	0.264
GV_2	264276	0.9487
GV_3	-147282	71
GV_4	47164	0
GV_5	-9491.9	0
GV_6	1220	0
GV_7	-96.28	0
GV_8	4.274	0
GV_9	-0.0814	0
$Ax100$	23946	0.00248
B	343.79	81.35
C	0.4487	5.9583
F	168	490
j_1	-22.768	-11.739
j_2	30.574	16.092
j_3	-14929	-18464
j_4	1061.5	-811.3
j_5	-1.4748	1.9745
j_6	290.62	898.45
j_7	30396	119620

Los coeficientes para el n-decano fueron determinados usando datos de viscosidad en el rango de temperatura de 240 K a 478 K y de presión de 0 hasta 1000 atm. Para los coeficientes del metano fueron determinados usando datos de viscosidad en el rango de temperatura de 91 K a 523 K y de presión de 0 a 680 atm. Para las ecuaciones 2.81 a 2.85 la temperatura debe estar en [K], la densidad en [g/cm³] y la viscosidad en [μP].

Para el cálculo de densidad de los fluidos de referencia se debe utilizar la siguiente expresión:

$$v = v_{ALS} - c - \frac{D_C \cdot d_3 \cdot k_1 \cdot k_2}{(k_1 + d_1)(k_2 + d_2)} \quad (2.86)$$

En donde:

$$D_C = v_{C_{ALS}} - c - V_{C_{exp}} \quad (2.87)$$

Los volúmenes v_{ALS} y $v_{C_{ALS}}$ son obtenidos de la ecuación cúbica de estado ALS (Adachi-Lu-Sugie) en la forma dada por Jensen ^[52]. El subíndice C significa crítico y c es un parámetro de corrección tipo Peneloux:

$$c = \frac{\Omega_C RT_C}{P_C} \quad (2.88)$$

d_1 está evaluado a condiciones de líquido saturado para temperaturas subcríticas:

$$d_1 = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T}{RT_C} \quad (2.89)$$

Las funciones d_2 y d_3 son determinadas con ayuda de los parámetros DP1 y DP2 los cuales son evaluados a la temperatura y la presión actual:

$$DP1 = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T}{RT_C} \quad (2.90)$$

$$DP2 = \frac{\left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 \rho}\right)_T}{RT_C} \quad (2.91)$$

Si DP2 es positivo:

$$d_2 = DP1 \quad (2.92)$$

$$d_3 = 1 \quad (2.93)$$

Si DP2 es menor que cero:

$$d_2 = DP1^{1/4} \quad (2.94)$$

$$d_3 = -DP1^{1/2} \quad (2.95)$$

Ω_c , k_1 y k_2 son constantes determinadas por regresión sus valores se presentan en la Tabla 2.10. Para el metano, la ecuación MBWR propuesta por McCarty^[48] es utilizada como “dato experimental”.

Tabla 2.10 valores de las constantes Ω_c , k_1 y k_2 .

	Metano	n-Decano
$\Omega_c \times 1000$	-0.122	0.970
$k_1 \times 1000$	3695	0.1665
k_2	0.4669	0.6376

2.4.4 Teoría-f

La teoría-f es uno de los métodos más recientes para estimar la viscosidad de los fluidos; de acuerdo con este modelo^[53], la viscosidad total η_o de un fluido denso puede ser separada en un término de viscosidad de gas diluido η_o y un término de viscosidad de fricción η_f como:

$$\eta_o = \eta_o + \eta_f \quad (2.96)$$

Por analogía con la ley de fricción de Amontons-Coulomb, el término de la viscosidad por fricción está ligado a los términos de la ecuación de estado van der Waals por medio de las contribuciones de presión repulsiva (P_R) y de presión atractiva (P_A). Esto mediante tres coeficientes de fricción dependientes de la temperatura que se representan de la siguiente manera:

$$\eta_f = \kappa_R P_R + \kappa_{RR} P_R^2 + \kappa_A P_A \quad (2.97)$$

Quiñones y col.^[53] han encontrado que esta aproximación junto con una ecuación de estado cúbica proporcionan un modelo de la viscosidad para n-alcanos en un amplio rango de presión y temperatura.

Para el término de viscosidad de gas diluido se utiliza el modelo propuesto por Chung ^[54] y col.; este modelo es aplicable para gases no polares y algunos polares en un amplio rango de temperatura, y se muestra a continuación:

$$\eta_0 = 40.785 \frac{\sqrt{M \cdot T}}{v_c^{2/3} \Omega^*} F_C \quad (2.98)$$

Donde la viscosidad está en [μP], v_c el volumen crítico molar en [cm³/mol], Ω^* es la integral de colisión reducida que se calcula con la siguiente ecuación empírica:

$$\Omega^* = \frac{1.16145}{T^{*0.14874}} + \frac{0.52487}{\exp(0.7732T^*)} + \frac{2.16178}{\exp(2.43787T^*)} - 6.435 \times 10^{-4} T^{*0.14874} \text{sen}(18.0323T^{*-0.7683} - 7.27371) \quad (2.99)$$

Donde:

$$T^* = \frac{1.2593T}{T_C} \quad (2.100)$$

Y F_C se calcula con la siguiente ecuación empírica:

$$F_C = 1 - 0.2756\omega \quad (2.101)$$

ω es el factor acéntrico.

Quiñones ^[55] y col. usando una base de datos de viscosidad de n-alcános de metano a n-octadecano para un amplio rango de presión y temperatura desarrollaron un modelo general de un parámetro, la expresión matemática para el modelo general se obtiene a partir de una forma reducida del término de viscosidad de fricción de la siguiente manera:

$$\hat{\eta}_f = \frac{\eta_f}{\eta_c} \quad (2.102)$$

Donde η_c es la viscosidad crítica característica del fluido, por lo tanto la viscosidad de fricción reducida puede escribirse como una contribución atractiva reducida ($\hat{\eta}_{f,A}$) y una contribución repulsiva reducida ($\hat{\eta}_{f,R}$):

$$\hat{\eta}_f = \hat{\eta}_{f,R} + \hat{\eta}_{f,A} \quad (2.103)$$

Donde el término atractivo está dado por:

$$\hat{\eta}_{f,A} = \hat{\kappa}_A \left(\frac{P_A}{P_C} \right) \quad (2.104)$$

Y la contribución repulsiva por:

$$\hat{\eta}_{f,R} = \hat{\kappa}_R \left(\frac{P_R}{P_C} \right) + \hat{\kappa}_{RR} \left(\frac{P_R}{P_C} \right)^2 \quad (2.105)$$

Los coeficientes de fricción $\hat{\kappa}_A$, $\hat{\kappa}_R$ y $\hat{\kappa}_{RR}$ son dependientes de la temperatura y se encuentran separados en una contribución crítica ($\hat{\kappa}^C$) y una contribución residual ($\Delta\hat{\kappa}$):

$$\hat{\kappa}_A = \hat{\kappa}_A^C + \Delta\hat{\kappa}_A \quad (2.106)$$

$$\hat{\kappa}_R = \hat{\kappa}_R^C + \Delta\hat{\kappa}_R \quad (2.107)$$

$$\hat{\kappa}_{RR} = \hat{\kappa}_{RR}^C + \Delta\hat{\kappa}_{RR} \quad (2.108)$$

La dependencia de la temperatura para el término residual está dada por las siguientes funciones empíricas:

$$\begin{aligned} \Delta\hat{\kappa}_A = & \kappa_{A,0,0} \left(\frac{T_C}{T} - 1 \right) \\ & + \left(\kappa_{A,1,0} + \kappa_{A,1,1} \frac{RT_C}{P_C} \right) \left[\exp\left(\frac{T_C}{T} - 1 \right) - 1 \right] \\ & + \left(\kappa_{A,2,0} + \kappa_{A,2,1} \frac{RT_C}{P_C} + \kappa_{A,2,2} \left(\frac{RT_C}{P_C} \right)^2 \right) \left[\exp\left(\frac{2T_C}{T} - 2 \right) - 1 \right] \end{aligned} \quad (2.109)$$

$$\begin{aligned}
\Delta \hat{\kappa}_R = & \kappa_{R,0,0} \left(\frac{T_C}{T} - 1 \right) \\
& + \left(\kappa_{R,1,0} + \kappa_{R,1,1} \frac{RT_C}{P_C} \right) \left[\exp \left(\frac{T_C}{T} - 1 \right) - 1 \right] \\
& + \left(\kappa_{R,2,0} + \kappa_{R,2,1} \frac{RT_C}{P_C} + \kappa_{R,2,2} \left(\frac{RT_C}{P_C} \right)^2 \right) \left[\exp \left(\frac{2T_C}{T} - 2 \right) - 1 \right]
\end{aligned} \tag{2.110}$$

$$\Delta \hat{\kappa}_{RR} = \kappa_{RR,2,1} \frac{RT_C}{P_C} \left[\exp \left(\frac{2T_C}{T} \right) - 1 \right] \left(\frac{T_C}{T} - 1 \right)^2 \tag{2.111}$$

La relación RT_C/P_C debe tener unidades de [cm³/mol]. Las ecuaciones 2.109 a 2.111 contienen un total de 16 constantes universales que han sido ajustadas a una base de datos de viscosidad, como se mencionó anteriormente para metano a n-octadecano, para las ecuaciones de estado cúbicas SRK, PR y PRSV; en la Tabla 2.11 se presentan los valores de estas constantes determinados por Quiñones^[55] y col.

En Tabla 2.12 se muestran las viscosidades críticas óptimas recomendadas para mezclas de crudos; para estimar la viscosidad crítica de un componente se sugiere la correlación modificada de Uyehara y Watson^[56]:

$$\eta_c = 7.9483 \frac{\sqrt{M} P_C^{2/3}}{T_C^{1/6}} \tag{2.112}$$

Donde η_c es la viscosidad crítica en [μP], P_C es la presión crítica en [bar] y T_C es la temperatura crítica en [K]. La constante de proporcionalidad ha sido ajustada a un gran conjunto de viscosidades críticas optimizadas reportadas por Quiñones^[54] y col.

Tabla 2.11 Valores de las constantes para el modelo general de la teoría-f para las ecuaciones de SRK, PR y PRSV para RT_c/P_c en $[cm^3/mol]$.

	SRK	PR	PRSV
\hat{K}_A^C	-0.165302	-0.140464	-0.140464
\hat{K}_R^C	6.99574×10^{-3}	1.19902×10^{-2}	1.19902×10^{-2}
\hat{K}_{RR}^C	1.26358×10^{-3}	8.55115×10^{-4}	8.55115×10^{-4}
$K_{A,0,0}$	-0.114804	-0.0489197	0.0261033
$K_{A,1,0}$	0.246622	0.270572	0.194487
$K_{A,1,1}$	-1.15648×10^{-4}	-1.10473×10^{-4}	-1.00432×10^{-4}
$K_{A,2,0}$	-0.0394638	-0.0448111	-0.0401761
$K_{A,2,1}$	4.18863×10^{-5}	4.08972×10^{-5}	3.94113×10^{-5}
$K_{A,2,2}$	-5.91999×10^{-9}	-5.79765×10^{-9}	-5.91258×10^{-9}
$K_{R,0,0}$	-0.315903	-0.357875	-0.325026
$K_{R,1,0}$	0.566713	0.637572	0.586974
$K_{R,1,1}$	-1.00860×10^{-4}	-6.02128×10^{-5}	-3.70512×10^{-5}
$K_{R,2,0}$	-0.0729995	-0.079024	-0.0764774
$K_{R,2,1}$	5.17459×10^{-5}	3.72408×10^{-5}	3.38714×10^{-5}
$K_{R,2,2}$	-5.68708×10^{-9}	-5.65610×10^{-9}	-6.32233×10^{-9}
$K_{RR,2,1}$	1.35994×10^{-8}	1.3729×10^{-8}	1.43698×10^{-8}

Tabla 2.12 Viscosidades críticas características.

Componente	η_c [μP]	Componente	η_c [μP]
N₂	174.179	i-Butano	271.155
CO₂	376.872	n-Butano	257.682
Metano	152.930	i-Pentano	275.073
Etano	217.562	n-Pentano	258.651
Propano	249.734	Hexano	257.841

Para aplicar el modelo de la teoría-f a mezclas, Quiñones ^[53] y col. derivaron una regla de mezclado simple para los coeficientes de fricción pero conservando la estructura básica de la teoría-f. La viscosidad de la mezcla está dada por la siguiente ecuación:

$$\eta_{mx} = \eta_{0_{mx}} + \eta_{f_{mx}} \quad (2.113)$$

Donde el subíndice *mx* indica la propiedad correspondiente de la mezcla. La viscosidad del gas diluido de la mezcla está dada por la siguiente ecuación:

$$\eta_{0_{mx}} = \exp \left[\sum_{i=1}^{nc} x_i \ln(\eta_{0_i}) \right] \quad (2.114)$$

El término de la contribución por fricción de la mezcla se calcula de la siguiente manera:

$$\eta_{f_{mx}} = \kappa_{R_{mx}} P_{R_{mx}} + \kappa_{A_{mx}} P_{A_{mx}} + \kappa_{RR_{mx}} P_{R_{mx}}^2 \quad (2.115)$$

Donde $P_{A_{mx}}$ y $P_{R_{mx}}$ son los términos atractivo y repulsivo de la presión de la mezcla, respectivamente; estos términos son dependientes de la ecuación de estado que se utilice para el modelado de fases. $\kappa_{R_{mx}}$, $\kappa_{A_{mx}}$ y $\kappa_{RR_{mx}}$ son los coeficientes de viscosidad por fricción de la mezcla; están dados por las siguientes reglas de mezclado:

$$\kappa_{R_{mx}} = \sum_{i=1}^{nc} z_i \frac{\eta_{C_i} \hat{\kappa}_{R_i}}{P_{C_i}} \quad (2.116)$$

$$\kappa_{A_{mx}} = \sum_{i=1}^{nc} z_i \frac{\eta_{C_i} \hat{\kappa}_{A_i}}{P_{C_i}} \quad (2.117)$$

$$\kappa_{RR_{mx}} = \sum_{i=1}^{nc} z_i \frac{\eta_{C_i} \hat{\kappa}_{RR_i}}{P_{C_i}^2} \quad (2.118)$$

Con la siguiente regla exponencial de la fracción ponderada:

$$z_i = \frac{x_i}{M_i^{0.3} \cdot \sum_{i=1}^{nc} \frac{x_i}{M_i^{0.3}}} \quad (2.119)$$

La razón para introducir esta regla de mezclado para z fue debido a que se observó que para mezclas asimétricas, como metano y n-decano, el compuesto pequeño o ligero tiende a aumentar la movilidad del compuesto pesado de una manera no lineal.

Para mezclas de fluidos de yacimiento, la viscosidad crítica característica de los pseudocomponentes se calcula con la ecuación modificada de Uyehara y Watson:

$$\eta_c = K_c \frac{\sqrt{M} P_c^{2/3}}{T_c^{1/6}} \quad (2.120)$$

Donde K_c es un parámetro ajustable para todos los pseudocomponentes, y debe ajustarse a presiones arriba de la presión de saturación con datos experimentales.

Capítulo 3. Metodología

En este capítulo se describirá la metodología empleada para el cálculo de las propiedades termodinámicas durante el experimento de expansión de liberación diferencial y el cálculo de la viscosidad del crudo.

3.1 Caracterización de la fracción pesada

Primeramente de cada uno de los fluidos de yacimientos estudiados, que serán presentados en el siguiente capítulo, se realizó la caracterización termodinámica de la fracción pesada C_{7+} por medio de pseudocomponentes, es decir, a cada uno de estos se le asignó una fracción molar en el crudo, masa molar, temperatura crítica, presión crítica, volumen crítico, factor acéntrico y parámetro de interacción binario.

3.1.1 Función gamma de tres parámetros

Para asignar la masa molar y fracción mol a cada uno de los pseudocomponentes de la fracción C_{7+} se utilizó el modelo de la función de densidad de probabilidad gamma de tres parámetros, Ecuación 1.4. Una vez obtenidos los tres parámetros (α , η y $M_{C_{7+}}$) para un fluido de yacimiento en particular, el siguiente paso es definir el número de pseudocomponentes en la fracción pesada; dependiendo de este número será el incremento en masas moleculares para el cálculo de función de probabilidad.

Se aplican las ecuaciones 1.8 y 1.9 para obtener la fracción mol y masa molar respectivamente para los N-1 pseudocomponentes. Con el fin de cumplir con las restricciones del balance de masa para el pseudocomponente N se aplican las ecuaciones 1.19 y 1.20 para calcular la fracción y masa molar respectivamente. A continuación se revisará más a detalle cómo obtener los datos que son necesarios para la función de probabilidad gamma de tres parámetros.

3.1.1.1 Número de pseudocomponentes

El número de pseudocomponentes que se utilizó para todos los fluidos de yacimiento fue de cinco; se ha reportado [56, 57, 58] que mediante una distribución molar adecuada del número de pseudocomponentes, la influencia de este número en el comportamiento de fases disminuye y cinco es un número adecuado.

3.1.1.2 Incremento en la masa molecular

El incremento de las masas molares para ir evaluando la función de densidad de probabilidad gamma de tres parámetros se determinó con la Ecuación 3.1.

$$\Delta M = \frac{Mb_{\text{ultimo}} - \eta}{N} \quad (3.1)$$

Donde:

N es el número de componentes en que se dividió la fracción pesada (5 pseudocomponentes).

η es el peso molecular mínimo que se encuentra en la fracción pesada C_{7+} .

Mb_{ultimo} es la masa molar donde la función de probabilidad (Ecuación 1.4) tiene un valor de 10^{-4} :

$$p(Mb_{\text{ultimo}}) = 10^{-4} \quad (3.2)$$

3.1.1.3 Forma de la distribución (α)

Este parámetro es uno de los más importantes en la caracterización del fluido de yacimiento, y se recomienda calcularlo a partir del análisis composicional. A continuación se describe cómo obtener este parámetro de dos formas, dependiendo si se tiene o no el análisis composicional del fluido.

3.1.1.3.1 Cálculo del parámetro de caracterización α utilizando datos del análisis composicional

El procedimiento para el análisis composicional de un fluido de yacimiento se especifica en la norma ASTM D-2892 [59], la composición se reporta por el número de átomos de carbono de los componentes (SCN, Single Carbon Number). Cuando el estudio PVT cuenta con este análisis, el parámetro de caracterización α debe determinarse con la Ecuación 3.3, es decir, minimizando la suma del error relativo entre la fracción molar experimental y calculada de los cortes que conforman la fracción pesada:

$$Error = \min \sum_{i=C7}^{CN+} \left(\frac{|z_{exp_i} - z_{calc_i}|}{z_{exp_i}} \right) \quad (3.3)$$

Donde z_{exp_i} es la fracción molar experimental del corte i y z_{calc_i} es la fracción molar calculada para el corte i .

Para determinar z_{calc_i} se utiliza la función gamma de tres parámetros (Ecuación 1.4) donde los parámetros se asignan de la siguiente manera:

- **Número de componentes (M)**, es definido por el número de cortes (a partir del corte de C7) que estén reportados en el estudio PVT. Se debe disponer de por lo menos 10 cortes arriba de la fracción pesada (C₇₊) para una buena estimación [5]; entre más cortes se tengan mayor será la precisión.
- **Incremento en la masa molecular (ΔM)**, es el valor del promedio de las diferencias de las masas moleculares entre los SCN, exceptuando la última diferencia que se obtiene con el último corte reportado, generalmente tiene un valor aproximado de 13.
- **Masa molecular mínima en la fracción pesada (η)**, se obtiene del análisis PVT, es la masa molecular del corte donde empieza la fracción pesada C₇₊ (masa molar del corte C7).

- **Masa molecular promedio de la fracción pesada (M_{C7+})**, está reportada en el informe PVT, de lo contrario, puede calcularse con la Ecuación 1.20 a partir de la composición y masa molar de los cortes que conforman la fracción pesada.

3.1.1.3.2 Cálculo del parámetro de caracterización α sin utilizar datos del análisis composicional

Si no se cuenta con el análisis composicional del fluido de yacimiento, el valor recomendado ^[5] para este parámetro es $\alpha=1.0$. Si al utilizar este valor, la predicción de la presión de saturación tiene un error mayor a 10% se recomienda modificar este parámetro de caracterización α buscando disminuir el error.

3.1.1.4 Masa molecular mínima encontrada en la fracción pesada (η)

En el análisis composicional del estudio PVT la fracción pesada del fluido de yacimiento se reporta por el número de átomos de carbono (Single Carbon Number); la masa molar del corte C7 es la mínima que se puede encontrar en la fracción pesada, esta puede variar en diferentes análisis PVT ya que depende de los componentes que la conforman este corte C7. Si no se cuenta con este dato, el valor recomendado ^[5] es $\eta=90$. Se ha reportado ^[57] que la influencia del valor de este parámetro en el comportamiento de fases es poco relevante.

3.1.1.5 Masa molecular promedio de la fracción pesada (M_{C7+})

Este valor generalmente se encuentra reportado en el análisis PVT del fluido de yacimiento; en caso de que no esté reportado, se calcula con las fracciones mol y masas moleculares de los cortes que conforman la fracción pesada (a partir del C7 hasta el corte C_{N+}), usando la Ecuación 1.20.

3.1.2 Propiedades de inspección y críticas

Siguiendo con la caracterización de los pseudocomponentes en la sección anterior 3.1.1, al emplear la función gamma de tres parámetros se obtiene la fracción mol y masa molar de cada pseudocomponente, y para asignar las propiedades de inspección y críticas a cada uno de estos se utilizan correlaciones.

3.1.2.1 Densidad relativa (γ)

Para calcular la densidad relativa de cada uno de los pseudocomponentes se utilizó la correlación de Soreide ^[13], Ecuación 1.21; como datos de entrada se requieren la masa molar del componente hipotético (obtenida de la función gamma de tres parámetros), la fracción C_{7+} , la masa molar promedio de la fracción pesada y la densidad relativa de la fracción C_{7+} (estas tres últimas se encuentran reportadas en el estudio PVT).

También se necesita un valor estimado para el factor de Soreide (C_f), para calcular el valor corrector se debe cumplir con la Ecuación 1.22; se usa un método iterativo con la Ecuación 1.23 como función objetivo.

3.1.2.2 Temperatura normal de ebullición (T_b)

Para obtener la temperatura normal de ebullición de los componentes creados se utilizó la correlación de Soreide ^[13], Ecuación 1.25; como datos de entrada se necesitan: la masa molar (obtenida de la función gamma de tres parámetros) y la densidad relativa de cada pseudocomponente (calculada previamente con la correlación de Soreide).

3.1.2.3 Temperatura crítica

La temperatura crítica de los componentes hipotéticos se calculó con la correlación de Kesler-Lee^[16], Ecuación 1.26; como datos de entrada se necesitan: la masa molar y la densidad relativa de cada pseudocomponente.

3.1.2.4 Presión crítica

La presión crítica de los pseudocomponentes se calculó con la correlación de Kesler-Lee^[16], Ecuación 1.27; como datos de entrada se necesitan: la masa molar y la densidad relativa de cada uno de los componentes hipotéticos.

3.1.2.5 Volumen crítico

El volumen crítico de los componentes hipotéticos se calculó con la correlación de Riazi-Daubert^[17], Ecuación 1.28; como datos de entrada se necesitan: la masa molar y la densidad relativa de cada uno de los pseudocomponentes.

3.1.2.6 Factor acéntrico

Cuando la temperatura normal reducida del pseudocomponente era menor a 0.8 se utilizó la correlación de Kesler-Lee^[18], Ecuación 1.29; como datos de entrada se necesitan: la presión crítica, la temperatura crítica y la temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente.

En cambio, si la temperatura normal reducida del pseudocomponente era mayor a 0.8 se utilizó la correlación de Kesler-Lee^[16], Ecuación 1.30; como datos de entrada se necesitan: la temperatura crítica, la temperatura normal de ebullición y el factor de Watson (capítulo 1 sección 1.5.1.1.2).

En la Tabla 3.1 se presentan las propiedades que se obtuvieron para el Fluido 1 que se estudió en este trabajo. En el Anexo I se presentan todas las propiedades que fueron calculadas para los pseudocomponentes de los diferentes fluidos analizados.

Tabla 3.1 Propiedades de los pseudocomponentes del Fluido 1.

Nombre	Frac. Mol	Masa molar	Tb [°F]	Densidad [lb/ft³]	Tc [°F]	Pc [psia]	v_c [ft³/lbmol]	ω
Fracción 1	0.1959	144.74	360.59	49.86	694.53	357.25	9.013	0.4624
Fracción 2	0.0806	249.51	599.44	53.59	914.71	230.07	14.678	0.7566
Fracción 3	0.0332	354.29	764.05	55.75	1054.73	170.91	19.375	0.9834
Fracción 4	0.0137	459.06	885.92	57.31	1155.57	138.14	23.190	1.1449
Fracción 5	0.0095	637.10	1033.47	59.28	1276.91	108.17	28.076	1.3207

3.1.3 Caracterización de los fluidos extrapesados

Para la caracterización de la fracción pesada de los fluidos extrapesados se utilizó la metodología propuesta por Galicia-Narciso ^[61], ya que por medio de la metodología descrita anteriormente no se logró una representación adecuada.

En esta nueva metodología es necesario un análisis composicional del fluido de yacimiento hasta el C₃₀₊. Se determinan las propiedades descritas en las secciones 3.1.1 y 3.1.2 de este capítulo únicamente para los cortes correspondientes al intervalo entre el SCN7 al SCN29; una vez determinado el parámetro de caracterización alfa se recomienda reducir el número de pseudocomponentes a cuatro.

El siguiente paso es calcular las propiedades de la fracción pesada C₃₀₊ que se considera como el último pseudocomponente (dando un total recomendado de cinco pseudocomponentes); la densidad y la masa molar se obtienen a partir de un balance de masa, y la fracción mol se encuentra reportada en el estudio PVT. Para obtener las propiedades de inspección, propiedades críticas y factor

acéntrico se necesita realizar una extrapolación en la masa molar de las correlaciones presentadas en la sección 3.1.2.

3.2 Cálculo de propiedades termodinámicas

Se utilizó el simulador de procesos ASPEN-HYSYS® V8.8 para calcular las propiedades termodinámicas de los fluidos de yacimiento estudiados. El modelo termodinámico para calcular las propiedades que se ocupó fue la ecuación de estado de Peng-Robinson [21, 25] con un parámetro de traslado de volumen (ver secciones 2.1.3 y 2.2.3 del capítulo 2); los parámetros de interacción binarios de los componentes puros que se utilizaron se presentan en la Tabla 2.4, y para los pseudocomponentes creados estos parámetros son calculados con la Ecuación 2.12.

Para el cálculo del punto crítico de cada una de las mezclas durante el experimento de liberación diferencial se utilizó el método de Michelsen [35], esta propiedad se utilizó para el cálculo de viscosidad de la mezcla.

3.2.1 Ajuste de la presión de saturación

Después de calcular las propiedades de los pseudocomponentes se optimizaron los cálculos de presión de saturación para los crudos con el fin de mejorar la predicción de propiedades. Para los distintos fluidos estudiados se contaba con uno o más datos de presión de saturación, estos datos se pueden ver en el Anexo I.

Para la optimización de la presión o presiones de saturación de cada fluido, se ajustó el exponente “n” de la Ecuación 2.11, únicamente entre el pseudocomponente más pesado en cada crudo y los hidrocarburos ligeros. La Ecuación 3.4 se utilizó como función objetivo, su significado es la minimización del porcentaje de error relativo absoluto promedio de la presión de saturación.

$$\min \frac{100\%}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_{S \text{ cal}_i} - P_{S \text{ exp}_i}}{P_{S \text{ exp}_i}} \right| \quad (3.4)$$

Donde $P_{S \text{ exp}_i}$ es la presión de saturación experimental del fluido para el dato i y $P_{S \text{ cal}_i}$ es la presión de saturación calculada con el modelo para el dato i .

3.2.2 Ajuste de densidad

Luego de haber optimizado la presión (o presiones) de saturación en cada fluido el siguiente paso fue ajustar el parámetro de traslado de volumen a los datos de densidad arriba de la presión de saturación donde el fluido se encuentra en una fase.

En la Tabla 3.2 se muestran los parámetros de traslado de los componentes puros a 60°F y 14.696 psia que son utilizados en ASPEN-HYSYS® V8.8; estos fueron estimados del modelo de COSTALD (ver sección 2.2.1) como se presenta en la Ecuación 3.5.

$$c = v^{COSTALD} - v^{EOS} \quad (3.5)$$

Donde c es el parámetro de volumen de traslado, $v^{COSTALD}$ es el volumen calculado con el modelo de COSTALD y v^{EOS} es el volumen calculado con la ecuación de estado.

En el caso de los pseudocomponentes de cada crudo estudiado el factor de traslado de volumen será diferente ya que depende de: sus propiedades críticas y el factor acéntrico.

Tabla 3.2. Parámetros de traslado de volumen (*c*) de los componentes puros.

Componente	Volumen de traslado [ft ³ /lbmol]
Nitrógeno	0
CO ₂	0
H ₂ S	0
Metano	0
Etano	0
Propano	0
i-Butano	0
n-Butano	0
i-Pentano	6.0842E-02
n-Pentano	6.0064E-02
n-Hexano	1.3708E-02
Metilciclopentano	7.3872E-02
Benceno	4.1877E-02
Ciclohexano	7.0842E-02

Para optimizar los factores de traslado de volumen en un fluido se utilizaron los datos de densidad a temperatura de yacimiento y las presiones mayores de la saturación. Se multiplicó cada uno de los factores de volumen de traslado por un parámetro *w* hasta que se cumpliera la condición de la Ecuación 3.6 (minimizar el porcentaje promedio de los errores absolutos).

$$\min \frac{100\%}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho_{cal_i} - \rho_{exp_i}}{\rho_{exp_i}} \right| \quad (3.6)$$

Donde ρ_{exp_i} es la densidad experimental del fluido para el dato *i* y ρ_{cal_i} es la densidad calculada con el modelo para el dato *i*.

3.3 Simulación del experimento de expansión de liberación diferencial

El procedimiento para la simulación del experimento DLE en el simulador de procesos ASPEN-HYSYS® V8.8 se mostrará a continuación:

- ✓ En un nuevo caso de simulación, el primer paso es declarar los componentes puros (ligeros) del fluido de yacimiento; éstos se encuentran en el estudio PVT en la parte del análisis composicional.
- ✓ Posteriormente se requiere crear en el simulador los pseudocomponentes planteados en la sección 3.1, en la lista de componentes (**Component List**) en la opción **Select** se debe especificar **Hypothetical**, en la opción **Method** se debe elegir **Create and Edit Hypos**, como se muestra en la Figura 3.1.
- ✓ Se crearon cinco componentes hipotéticos dando clic en el botón **New Hypo**, luego se asignaron las propiedades requeridas por el simulador: nombre, temperatura normal de ebullición, masa molecular, densidad del líquido, temperatura crítica, presión crítica, volumen crítico y factor acéntrico; todas estas propiedades fueron calculadas en la sección 3.1.
- ✓ Luego de haber creado los pseudocomponentes, éstos fueron dados de alta en la lista de componentes que son utilizados en la simulación al dar clic en el botón **Add All** (ver Figura 3.1).
- ✓ Una vez que se encuentra completa la lista de componentes del fluido de yacimiento, en la opción de **Fluid Packages** se eligió como modelo termodinámico la ecuación de estado de **Peng-Robinson**; después de esto se entró en el ambiente de simulación (ver Figura 3.2).

Source Databank: HYSYS

Component	Type	Group
CO2	Pure Component	
Nitrogen	Pure Component	
Methane	Pure Component	
Ethane	Pure Component	
Propane	Pure Component	
i-Butane	Pure Component	
n-Butane	Pure Component	
i-Pentane	Pure Component	
n-Pentane	Pure Component	
n-Hexane	Pure Component	

Select: **Hypothetical** Method: **Create and Edit Hypos**

Hypo Group: **HypoGroup1** Type: **Base Properties**

<< Add All New Hypo Group New Hypo

< Add Remove

Name	Normal Boiling Point [K]	Molecular Weight	Liquid Density [g/cm3]	Tc [K]
Fracción 1*	455.70	144.74	0.80	641.2
Fracción 2*	588.40	249.51	0.86	763.5
Fracción 3*	679.84	354.29	0.89	841.3
Fracción 4*	747.55	459.06	0.92	897.3
Fracción 5*	829.52	637.10	0.95	964.7

Figura 3.1. Creación de pseudocomponentes en el simulador ASPEN-HYSYS® V8.8.

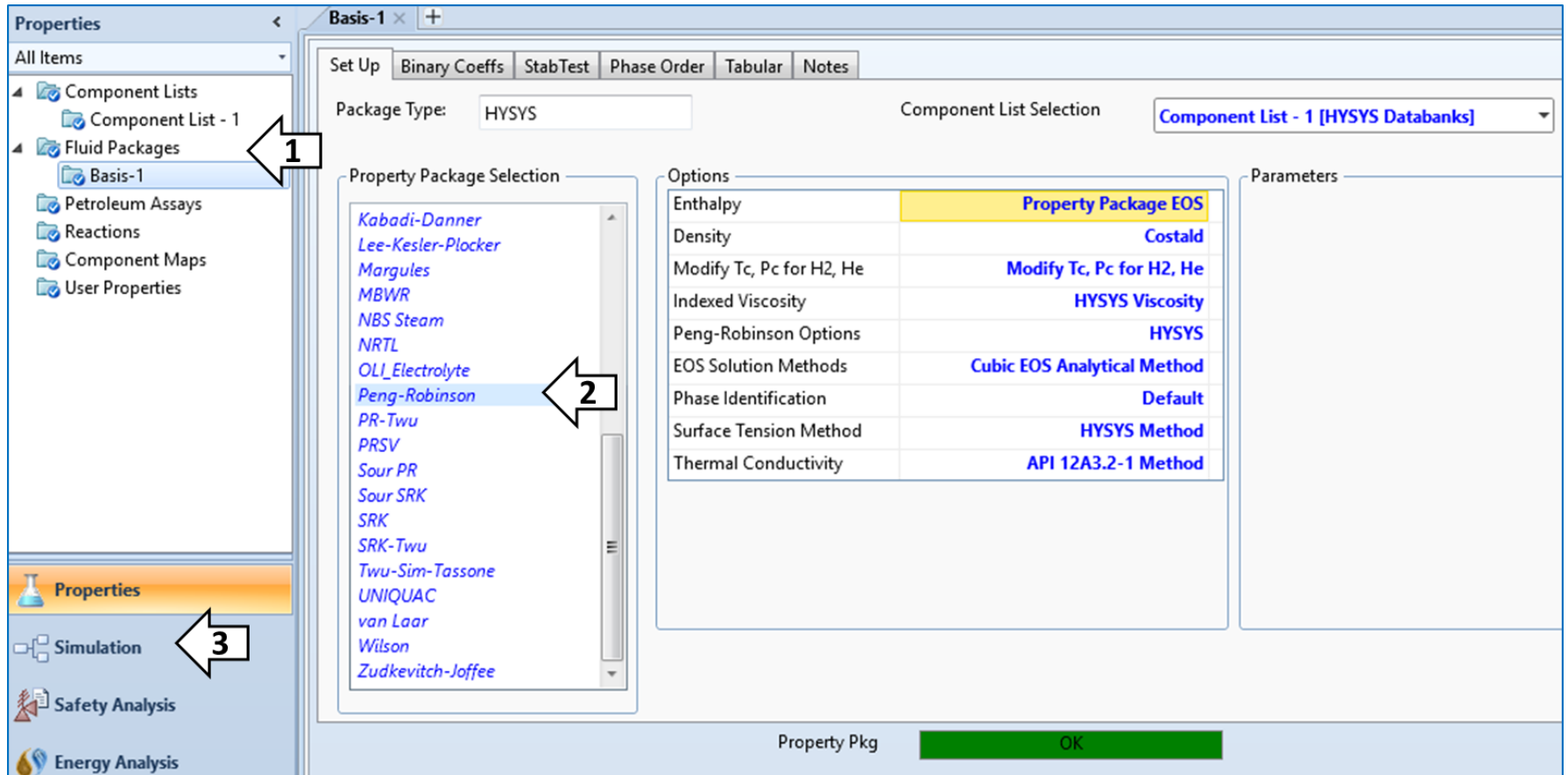


Figura 3.2. Elección del paquete termodinámico.

- ✓ Una vez en el ambiente de simulación se creó una corriente **P0**, en la cual se especificó la composición del fluido, la temperatura del yacimiento, un valor de cero para la fracción de vaporización y un flujo molar base (100 lbmol/h).
- ✓ La corriente **P0** entra a un tanque de separación flash **V-100**; este tanque debe tener una corriente de energía **Q-100**; como datos se proporcionan la temperatura de yacimiento y la presión de la primera etapa del experimento a una de las corrientes de salida del tanque **V1** o **P1** (ver Figura 3.3).
- ✓ La corriente líquida **P1** que sale del tanque **V-100** entra a un nuevo tanque de separación **V-100-2**; este tanque debe tener una corriente de energía **Q-101**; como datos para este tanque se proporcionan la temperatura de yacimiento y la presión de la segunda etapa del experimento a una de las corrientes de salida del tanque (**V2** o **P2**).
- ✓ En síntesis para las demás etapas se realiza lo siguiente: la corriente líquida de un tanque de separación ingresa a un nuevo tanque flash (este debe tener una corriente de energía); en el nuevo tanque se debe especificar las condiciones (temperatura y presión) de una de sus corrientes de salida; después la corriente líquida del nuevo tanque de separación entra a otro tanque y el procedimiento anterior se repite durante el número n de etapas reportadas en el estudio PVT. En la Figura 3.3 se presenta un ejemplo para dos etapas del experimento de liberación diferencial.

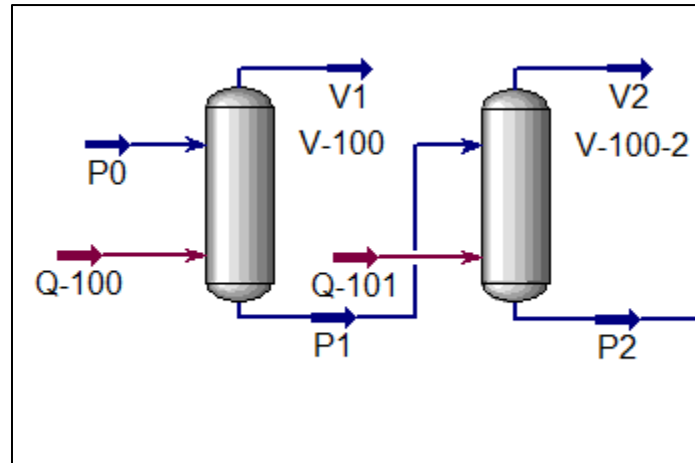


Figura 3.3. Simulación del experimento DLE en ASPEN-HYSYS® V8.8.

- ✓ Después de haber realizado la simulación del experimento DLE para un fluido de yacimiento, se utilizaron los datos de la simulación (densidad, flujo, presión, etc.) para calcular las propiedades más importantes del experimento (B_o , R_s , etc.); estos datos se compararon con los experimentales.

3.4 Cálculo de viscosidad

Después de haber simulado el experimento de expansión de liberación diferencial para un fluido de yacimiento, con los datos de la simulación (presión, temperatura, densidad del líquido, etc.) se realizaron los cálculos de viscosidad en cada una de las etapas del experimento.

3.4.1 Modelo Jossi-Stiel-Thodos

Para este modelo se siguió la siguiente metodología en cada etapa del experimento DLE:

- Cálculo del parámetro de reducción de viscosidad (ξ) para cada uno de los compuestos del crudo con la Ecuación 2.49; como datos de entrada se necesitan de cada uno de los componentes: la temperatura crítica, presión crítica y masa molar. Las propiedades mencionadas anteriormente se encuentran definidas para los componentes puros y para los pseudocomponentes se utilizaron las propiedades calculadas en la sección 3.1.
- Cálculo de la viscosidad del gas diluido (η^*) para cada compuesto del fluido de yacimiento con la correlación de Yoon-Thodos^[40], Ecuación 2.50; como datos de entrada se necesitan: temperatura crítica y parámetro de reducción de viscosidad de cada uno de los compuestos y la temperatura del yacimiento.
- Cálculo de las propiedades críticas, (temperatura crítica, presión crítica y volumen molar crítico) con las Ecuaciones 2.51 a 2.53, sugeridas por Lohrenz-Bray-Clark^[41]. Como dato de entrada se necesitan la composición de la mezcla (obtenida de la simulación en ASPEN-HYSYS® V8.8) y las propiedades críticas de cada uno de los compuestos.
- Cálculo del parámetro de reducción de viscosidad de la mezcla (ξ_{mx}) con la Ecuación 2.54; como datos de entrada se necesitan las propiedades críticas de la mezcla, calculadas en el punto anterior y la masa molar de la mezcla.
- Cálculo de la viscosidad del gas diluido de la mezcla (η^*_{mx}) con la regla de mezclado de Hering-Zipperer^[42], Ecuación 2.55; esta regla es sugerida por Lohrenz-Bray-Clark^[41] para mezclas de crudos. Como datos de entrada se

necesitan: la composición de la mezcla (obtenida de la simulación), masa molecular y viscosidad del gas diluido de cada compuesto.

- Cálculo de la densidad reducida de la mezcla. Con la Ecuación 2.48. Como datos de entrada se necesitan: la densidad de la fase líquida de la mezcla (este dato es obtenido del simulador ASPEN-HYSYS V8.8 una vez realizada la simulación) y la densidad crítica de la mezcla calculada con la Ecuación 2.53.
- Cálculo de viscosidad de la mezcla del crudo, con la correlación de Jossi-Stiel-Thodos ^[39], Ecuación 2.47; como datos entrada se necesitan: la densidad reducida de la mezcla (calculada en el punto anterior), el parámetro de reducción de viscosidad de la mezcla (ξ_{mx}) y la viscosidad del gas diluido de la mezcla (η_{mx}^*).

Una vez que fue aplicado el procedimiento anterior en cada una de las etapas reportadas para el experimento de expansión de liberación diferencial, el siguiente paso fue la optimización de los cinco coeficientes del polinomio de densidad reducida de la Ecuación 2.47 (ver Tabla 3.3).

Tabla 3.3 Coeficientes del polinomio de Jossi-Stiel-Thodos^[39].

k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
0.1023	0.023364	0.058533	-0.040758	0.0093324

Para cada una de las viscosidades calculadas se obtuvo un error con respecto al valor experimental reportado en el estudio PVT, mediante la Ecuación 3.7.

$$Error = \frac{\eta_{cal} - \eta_{exp}}{\eta_{exp}} \quad (3.7)$$

Después para la optimización de los cinco parámetros del polinomio de Jossi y col.^[39] se ajustaron estos coeficientes de tal manera que se cumpliera con la Ecuación 3.8, es decir, la minimización de la suma de los errores cuadrados.

$$\min \sum_{i=1}^n \left(\frac{\eta_{cal} - \eta_{exp}}{\eta_{exp}} \right)^2 \quad (3.8)$$

Este procedimiento de optimización se realizó con ayuda de la herramienta “Solver” en una hoja de cálculo de Excel.

3.4.2 Metodología propuesta

Para el cálculo de viscosidad de mezclas de crudos se propuso una metodología basada en el procedimiento anterior, la cual se describe a continuación:

- Cálculo de las propiedades críticas de la mezcla (temperatura crítica, presión crítica y volumen molar crítico) por el método riguroso de Michelsen^[35]; estas propiedades son obtenidas del simulador ASPEN-HYSYS[®] V8.8.
- Cálculo del parámetro de reducción de viscosidad de la mezcla (ξ_{mx}), mediante la Ecuación 2.49; como datos se necesitan las propiedades críticas de la mezcla calculadas con el método del Michelsen^[34] y la masa molecular de ésta.
- Cálculo de la viscosidad del gas diluido de la mezcla (η_{mx}^*) aplicando la correlación de Yoon-Thodos^[40], Ecuación 2.50; como datos de entrada se necesitan: el parámetro de reducción de viscosidad de la mezcla (calculado en el punto anterior), la temperatura del yacimiento y la temperatura crítica de la mezcla calculada con el método de Michelsen^[35].

- Cálculo de la densidad reducida de la mezcla, la densidad de la mezcla es obtenida de la simulación del experimento en ASPEN-HYSYS® V8.8 y la densidad crítica de la mezcla es obtenida por el método de Michelsen [35].
- Cálculo de viscosidad de la viscosidad de la mezcla del crudo, mediante la Ecuación 3.9 que es propuesta en este trabajo.

$$\eta_o = \frac{\left(k_1 \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \left(\rho_r + \frac{k_3}{k_2} \left(\rho_r^2 + \frac{k_4}{k_3} \rho_r^3 - \frac{k_5}{k_3} \rho_r^4 \right) \right) \right) \right)^4 - 10^{-4}}{\xi} + \eta^* \quad (3.9)$$

Como datos de entrada se necesitan las siguientes propiedades de la mezcla: densidad reducida, parámetro de reducción de la viscosidad y la viscosidad del gas diluido.

Después de aplicar el procedimiento para el cálculo de viscosidad a cada una de las etapas del experimento DLE, el siguiente paso es la optimización de los parámetros del polinomio de la Ecuación 3.9. Los valores de los coeficientes de este polinomio se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Coeficientes del polinomio de la Ecuación 3.9.

a (k₁)	b (k₂/k₁)	c (k₃/k₂)	k₄/k₃	k₅/k₃
0.1023	0.2283871	2.50526451	-0.69632515	0.15943827

La forma del polinomio de la Ecuación 3.9 se eligió de tal manera que solo se variaran los 3 primeros coeficientes (llamados a, b y c en la Tabla 3.3) durante el proceso de optimización. El proceso de optimización se realizó de la siguiente manera.

Se calculó un error entre la viscosidad calculada con esta metodología y la reportada experimentalmente en el estudio PVT, como se muestra en la Ecuación

3.7; para cada una de las etapas en las cuales se realizó el experimento DLE para un crudo dado.

Posteriormente, se realizó la minimización de la suma de los errores cuadrados de todos los datos, Ecuación 3.8, variando los tres primeros coeficientes de la Ecuación 3.9 (valores a , b y c de la Tabla 3.4). Para este procedimiento se utilizó la herramienta “solver” de Excel.

Capítulo 4. Análisis de resultados

En este capítulo se presentarán los resultados que fueron obtenidos al emplear la metodología discutida en el capítulo 3, así como el análisis de los mismos.

4.1 Fluidos de yacimiento estudiados

En la Tabla 4.1 se presenta la composición molar de los fluidos de yacimiento estudiados; se puede observar que la fracción pesada C₇₊ representa una cantidad significativa en todos los fluidos (en un rango de 33.29 %mol a 66.46 %mol). En mayor cantidad para los Fluidos 5, 6 y 7.

También se puede observar que el metano se encuentra como segundo componente en mayor cantidad en los crudos, exceptuando a los Fluidos 5, 6 y 7 en donde se encuentra entre los primeros cuatro componentes mayoritarios en el crudo.

Tabla 4.1. Composición molar (% mol) de los fluidos estudiados.

Componente	Fluido 1	Fluido 2	Fluido 3	Fluido 4	Fluido 5	Fluido 6	Fluido 7
H ₂ S		1.41		4.35	7.50	8.94	7.07
CO ₂	0.91	2.68		6.06	5.20	8.28	7.37
Nitrógeno	0.16	0.37	0.34	0.28	0.41	0.82	0.54
Metano	36.47	32.44	35.65	15.55	5.75	6.77	7.46
Etano	9.67	8.62	6.22	7.76	2.37	2.35	2.90
Propano	6.95	6.13	5.30	9.24	3.61	3.60	3.90
i-Butano	1.44	0.85	0.79	1.17	0.51	0.52	0.49
n-Butano	3.93	3.32	2.84	8.24	2.16	1.95	1.99
i-Pentano	1.44	1.39	1.15	2.01	1.05	0.90	0.90
n-Pentano	1.41	1.95	1.48	2.56	1.60	1.21	1.36
n-Hexano	4.33	2.78	3.59	1.94	2.80	1.54	2.56
Metilciclopentano					0.34	0.40	0.32
Benceno					0.07	0.13	0.01
Ciclohexano					0.15	0.35	0.14
C ₇₊	33.29	38.06	42.64	40.85	66.46	62.23	62.99

En la Tabla 4.2 se presentan: la clasificación de los fluidos de acuerdo a la densidad del aceite de superficie (ver Tabla 2.1), la densidad relativa del aceite residual (γ_{or}) en grados API y las propiedades de la fracción pesada C₇₊: fracción molar (z_{C7+}), masa molar promedio (M_{C7+}) y densidad relativa (γ_{C7+}).

Se puede observar en la Tabla 4.2 que en la categoría de clasificación el Fluido 1 es ligero, los Fluidos 2, 3, 4, 5 y 7 son pesados y el Fluido 6 es un extrapesado. También se puede observar que la densidad relativa del aceite residual de los Fluidos se encuentra en el rango de 35.1 °API a 9.96°API.

También se puede ver en la Tabla 4.2 que el rango de la fracción C₇₊ para: la fracción molar se encuentra en el intervalo de 0.3329 a 0.6629 correspondiendo estas fracciones a los Fluidos 1 y 5, respectivamente; la masa molar promedio se encuentra entre 218.00 a 560.87, correspondiendo estos valores a los Fluidos 1 y 6, respectivamente; y la densidad relativa se encuentra entre 0.8515 a 1.0057 correspondiendo estos valores a los Fluidos 1 y 7, respectivamente.

Tabla 4.2. Clasificación, densidad y propiedades de la fracción C₇₊ de los fluidos de yacimiento analizados.

Nombre	Clasificación	γ_{or} [°API]	z_{C7+}	M_{C7+}	γ_{C7+}
Fluido 1	Ligero	35.10	0.3329	218.00	0.8515
Fluido 2	Pesado	21.60	0.3806	320.00	0.9295
Fluido 3	Pesado	16.50	0.4264	416.00	0.9529
Fluido 4	Pesado	17.64	0.4085	307.00	0.9154
Fluido 5	Pesado	12.73	0.6646	476.47	0.9876
Fluido 6	Extrapesado	9.96	0.6223	560.87	0.9932
Fluido 7	Pesado	10.03	0.6299	512.63	1.0057

En la Tabla 4.3 se presentan las mismas propiedades de la Tabla 4.2 pero en orden (de mayor a menor) con respecto a la densidad relativa del aceite residual. Se puede observar que el orden establecido no se cumple para las demás propiedades; por ejemplo en el orden que se puede observar en la Tabla 4.3 para

la densidad relativa de la fracción C₇₊ el fluido extrapesado queda en penúltimo lugar y el Fluido 2 tiene mayor densidad que el Fluido 4.

Estas diferencias pueden deberse a la naturaleza química del crudo (parafínico, nafténico, aromático, asfáltico, etc.), y es una de las razones por la cual la caracterización es importante.

Tabla 4.3. Orden de acuerdo a la densidad relativa del aceite residual.

Nombre	γ_{or} [°API]	Clasificación	z_{C7+}	M_{C7+}	γ_{C7+}
Fluido 1	35.10	Ligero	0.3329	218.00	0.8515
Fluido 2	21.60	Pesado	0.3806	320.00	0.9295
Fluido 4	17.64	Pesado	0.4085	307.00	0.9154
Fluido 3	16.50	Pesado	0.4264	416.00	0.9529
Fluido 5	12.73	Pesado	0.6646	476.47	0.9876
Fluido 7	10.03	Pesado	0.6299	512.63	1.0057
Fluido 6	9.96	Extrapesado	0.6223	560.87	0.9932

4.2 Caracterización de la fracción pesada

Como se observó en la Tabla 4.1 la fracción pesada C₇₊ es la que ocupa mayor porcentaje molar en los fluidos de yacimiento, debido a esto se debe tener una caracterización adecuada de sus propiedades termodinámicas. En la Tabla 4.4 se presenta hasta qué componente fue reportado en el análisis composicional del estudio PVT del fluido.

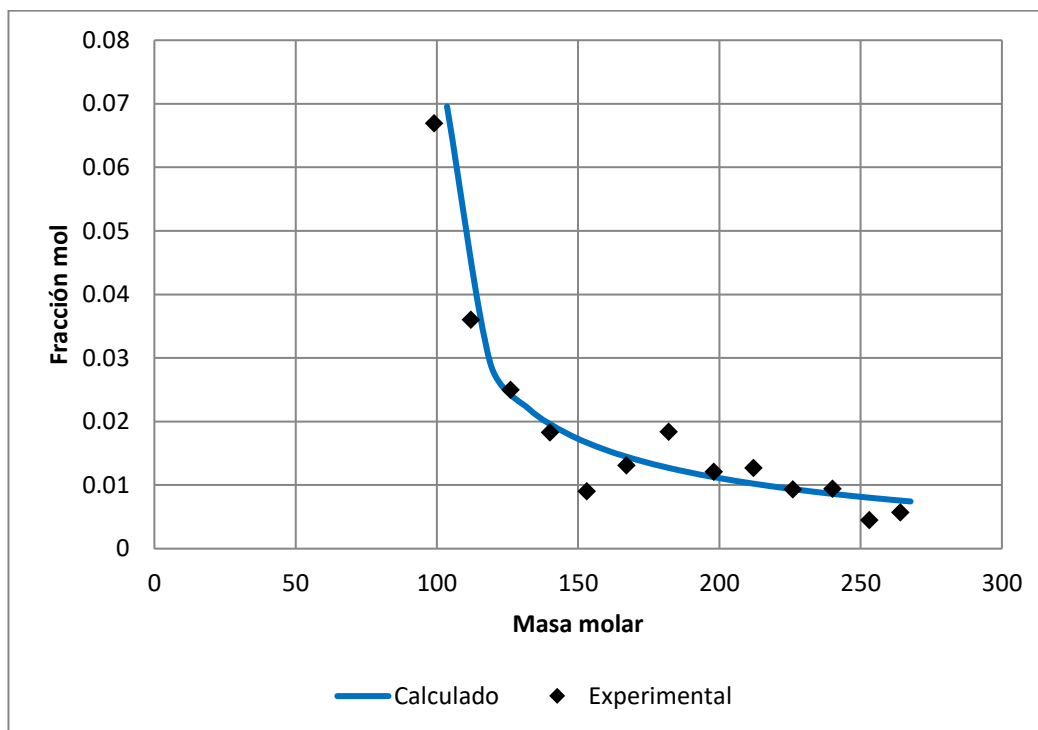
Se puede observar en la Tabla 4.4 que para los Fluidos 1, 3 y 4 el análisis composicional sólo fue reportado hasta el componente C₇₊, mientras que para el Fluido 2 fue reportado hasta el componente C₂₀₊ y para los Fluidos 5, 6 y 7 el análisis composicional se reporta hasta el componente C₃₀₊.

Tabla 4.4. Componentes reportados en el análisis composicional.

Nombre	Fluido 1	Fluido 2	Fluido 3	Fluido 4	Fluido 5	Fluido 6	Fluido 7
Análisis composicional	C ₇₊	C ₂₀₊	C ₇₊	C ₇₊	C ₃₀₊	C ₃₀₊	C ₃₀₊

4.2.1 Resultados para la función gamma de tres parámetros

Para el “Fluido 2”, donde se contaba con un análisis composicional hasta el componente C20+, se determinaron los parámetros de la función de distribución gamma de tres parámetros de acuerdo con la metodología descrita en la sección 3.1.1. En la Gráfica 4.1 se pueden observar los valores calculados de la distribución mol con la función gamma de tres parámetros y los datos experimentales.



Gráfica 4.1. Comparación entre los valores calculados con la función gamma de tres parámetros y los experimentales para el Fluido 2.

Para los Fluidos 1, 3 y 4 cómo no se contaba con un análisis composicional detallado ya que únicamente se reportaba hasta el componente C7+ los valores utilizados para la función gamma de tres parámetros fueron los siguientes: para α se utilizó el valor recomendado de 1, para η el valor recomendado de 90, excepto

para el Fluido 1 en donde se utilizó el valor de 100; para M_{C7+} se utilizó el valor reportado en el análisis PVT.

En la Tabla 4.5 se presentan los valores correspondientes para la función gamma de tres parámetros y las propiedades de la fracción C_{7+} utilizadas para los Fluidos 1, 2, 3 y 4.

Tabla 4.5. Parámetros de caracterización de la función gamma de tres parámetros y propiedades de la fracción C_{7+} para los Fluidos 1, 2, 3 y 4.

Nombre	α	η	M_{C7+}	z_{C7+}	γ_{C7+}
Fluido 1	1.0000	100	218	0.33290	0.8515
Fluido 2	0.5226	99	320	0.38060	0.9295
Fluido 3	1.0000	90	416	0.42640	0.9529
Fluido 4	1.0000	90	307	0.40846	0.9154

Para los Fluidos 5, 6 y 7 se aplicó la metodología descrita en la sección 3.1.3, debido a que estos Fluidos contaban con un análisis composicional hasta el componente C_{30+} y a que la fracción C_{7+} representaba más del 50 %mol (Ver Tabla 4.1).

En la Tabla 4.6 se presentan los valores de la función de caracterización gamma de tres parámetros de la fracción C_7-C_{29} obtenidos, así como también la fracción molar y densidad relativa de la fracción C_7-C_{29} calculada.

Tabla 4.6. Parámetros de caracterización de la función gamma de tres parámetros y propiedades de la fracción C_7-C_{29} de los Fluidos 5, 6 y 7.

Nombre	α_{C7-C29}	η_{C7-C29}	M_{C7-C29}	z_{C7-C29}	γ_{C7-C29}
Fluido 5	1.3310	90	178.22	0.3324	0.8202
Fluido 6	1.4711	90	188.54	0.2496	0.8274
Fluido 7	1.2445	90	175.93	0.2940	0.8190

En el Anexo I se pueden consultar las propiedades termodinámicas de los pseudocomponentes construidos por medio de la caracterización para todos los Fluidos de yacimiento estudiados.

4.3 Envoltente de fases Presión-Temperatura

Se utilizó el simulador de procesos ASPEN-HYSYS® V8.8 como herramienta para el cálculo de propiedades termodinámicas y el comportamiento de fases de los fluidos. Con la composición de los Fluidos de yacimiento (Ver Tabla 4.1) y las propiedades de los pseudocomponentes (Ver Anexo I) se calculó la envoltente de fases de cada uno de los Fluidos de yacimiento estudiados (mediante el método de Michelsen ^[35]).

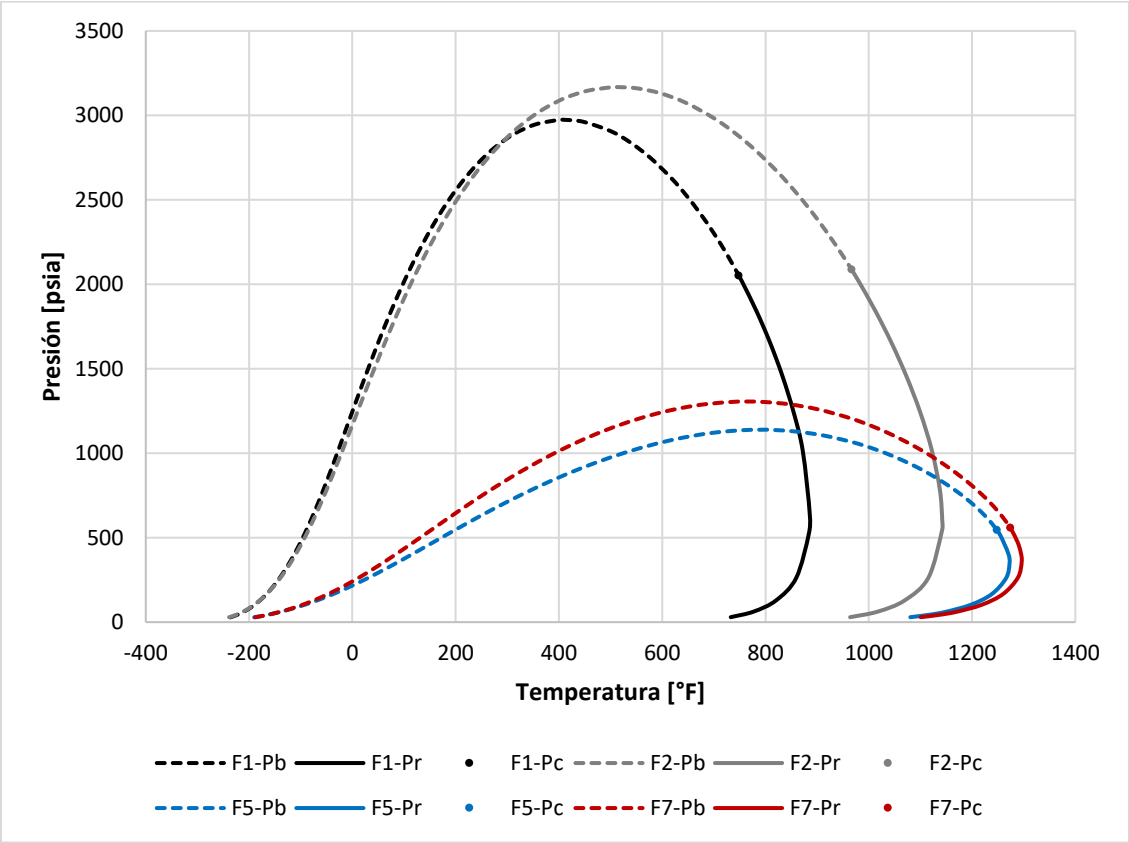
En la Tabla 4.7 se presentan la temperatura crítica (T_c), la presión crítica (P_c), la cricondenterma (T_{cc}) y la cricondenbara (P_{cc}) para cada uno de los crudos estudiados, ordenados de acuerdo a la densidad del aceite residual (Ver Tabla 4.3). Se puede observar que los Fluidos 5, 6 y 7 tienen las mayores temperaturas críticas, donde el Fluido 6 (el aceite extrapesado) posee la mayor y los Fluidos 1, 4 son los de menor temperatura crítica. También se puede ver que los Fluidos 1 y 2 tienen las mayores presiones críticas mientras que los Fluidos 6 y 7 poseen las menores.

Los Fluidos con mayores cricondentermas son 5, 6 y 7; mientras que los de menores son 1 y 4. Con respecto a la cricondenbara, los de mayores son los Fluidos 2 y 3, mientras que los de menores son los Fluidos 6 y 7. Caber notar que de acuerdo al orden de la densidad del aceite residual en ninguna categoría se respeta el mismo orden (ver Tabla 4.3).

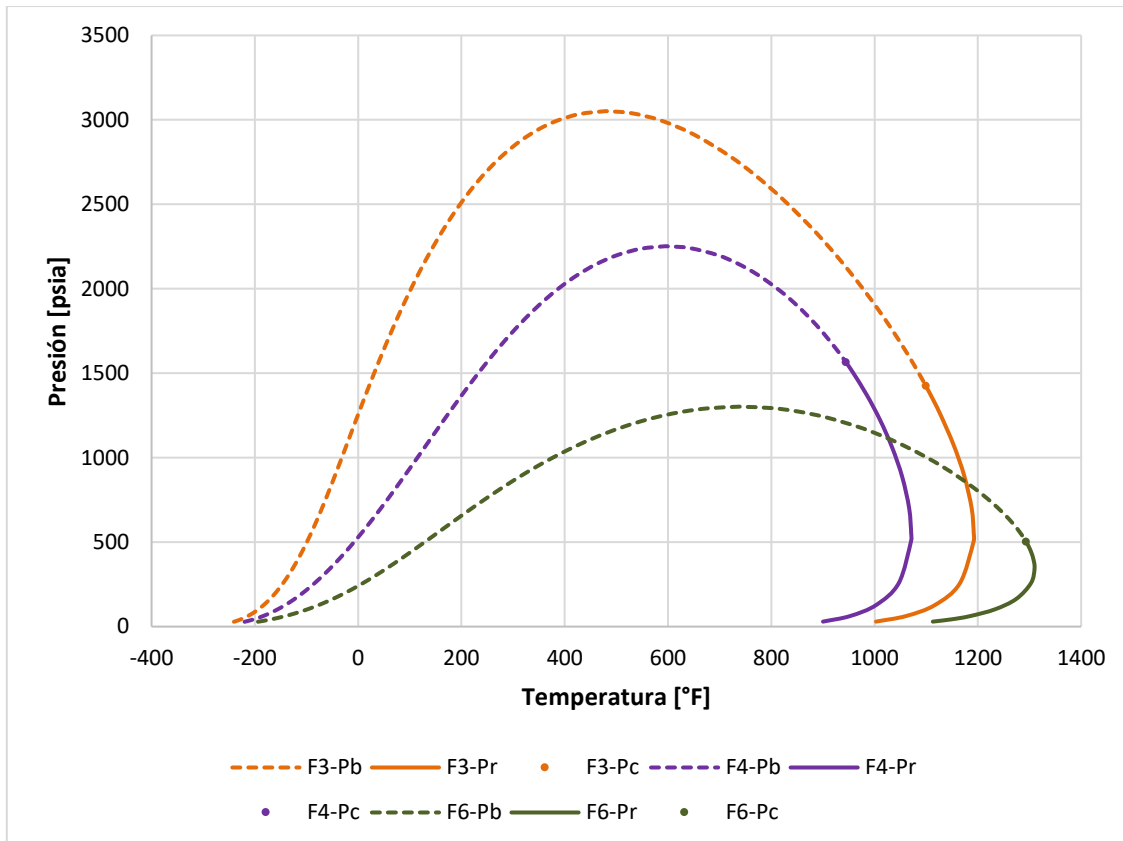
Tabla 4.7. Temperatura crítica, presión crítica, cricondenterma y cricondenbara de los Fluidos estudiados en orden con respecto a la densidad del aceite residual.

Nombre	Clasificación	T_c [°F]	P_c [psia]	T_{cc} [°F]	P_{cc} [psia]
Fluido 1	Ligero	748.43	2051.55	885.66	2973.85
Fluido 2	Pesado	966.75	2087.18	1142.33	3167.48
Fluido 4	Pesado	944.45	1565.49	1070.92	2251.45
Fluido 3	Pesado	1099.47	1424.18	1192.01	3050.98
Fluido 5	Pesado	1248.04	545.29	1272.58	1139.17
Fluido 7	Pesado	1274.01	557.75	1296.16	1306.05
Fluido 6	Extrapesado	1293.65	501.72	1309.77	1301.66

En la Gráfica 4.2 se presentan las envolventes de fases Presión-Temperatura para los Fluidos 1, 2, 5 y 7. La nomenclatura es la siguiente: **FX-Pb**, representa la curva de puntos burbuja del Fluido; **FX-Pr**, representa la curva de puntos de rocío del Fluido; **FX-Pc**, representa el punto crítico del Fluido. En la Gráfica 4.3 se presentan las envolventes de fases Presión-Temperatura para los Fluidos 3, 4 y 6. La nomenclatura es la misma que en el caso de la Gráfica 4.2.



Gráfica 4.2. Envolvente de fases Presión-Temperatura para los Fluidos 1, 2, 5 y 7.



Gráfica 4.3. Envoltente de fases Presión-Temperatura para los Fluidos 3, 4 y 6.

4.4 Resultados del experimento Expansión de Liberación Diferencial (DLE)

A continuación se presentarán los resultados del experimento DLE empleando la metodología discutida en la sección 3.3 para cada uno de los Fluidos analizados. Se presentarán las propiedades más importantes reportadas en el experimento.

Se utilizaron los siguientes criterios para el análisis de los resultados, %Error que es obtenido mediante la Ecuación 4.1.

$$\%Error = 100 \frac{|X_{Cal} - X_{Exp}|}{X_{Exp}} \quad (4.1)$$

Donde X es una propiedad analizada, ya sea presión, densidad, etc.; el sufijo Cal es el valor calculado correspondiente a la propiedad analizada y el sufijo Exp es el valor experimental correspondiente a la propiedad.

El segundo criterio para el análisis de resultados fue el porcentaje de desviación absoluta promedio (Average Absolute Deviation) que se calcula con la Ecuación 4.2.

$$\%AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{Cal_i} - X_{Exp_i}}{X_{Exp_i}} \right| \quad (4.2)$$

Donde $\%AAD$ es el porcentaje de desviaciones absolutas, N es el número de datos, X es la propiedad analizada, el sufijo Cal es el valor calculado por algún modelo de la propiedad y el sufijo Exp es el valor experimental de la misma.

4.4.1 Presión de saturación

Para una mejor predicción de esta propiedad, se ajustaron los coeficientes de interacción binarios entre el pseudocomponente más pesado y los hidrocarburos ligeros a los datos de presión de saturación reportados, en cada uno de los crudos estudiados. Para realizar lo anterior, se ajustó el exponente de la ecuación de Chueh-Prausnitz (Ecuación 2.11).

En la Tabla 4.8 se presentan los valores del exponente de la Ecuación 2.11 para cada Fluido estudiado; el rango se encuentra de -0.27 a 1.023 correspondiendo a los Fluidos 3 y 5, respectivamente.

Tabla 4.8. Valor del exponente la Ecuación 2.11 para el pseudocomponente más pesado y los hidrocarburos ligeros.

Nombre	Fluido 1	Fluido 2	Fluido 3	Fluido 4	Fluido 5	Fluido 6	Fluido 7
Exponente	0.700	0.530	-0.270	0.980	1.023	0.150	0.375

En la Tabla 4.9 se presenta el porcentaje de error para cada una de las presiones de saturación reportada en cada crudo. Se puede observar que el porcentaje de error en general es menor al 7%; las mayores desviaciones se obtuvieron para el Fluido 4; exceptuando a este Fluido, el porcentaje de error es menor a 1. En el Anexo I se pueden observar las envolventes presión-temperatura para cada Fluido y los puntos experimentales.

Tabla 4.9. %Error de las presiones de saturación para cada Fluido estudiado.

Nombre	Temperatura [°F]	Presión [psia]	Presión [psia]	%Error
	Exp	Exp	Cal	
Fluido 1*	220.00	2634.69	2635.74	0.0399
Fluido 2	251.00	2704.70	2706.19	0.0552
Fluido 2*	241.00	2668.70	2667.47	0.0461
Fluido 2	231.00	2627.70	2626.91	0.0299
Fluido 3*	194.00	2484.70	2485.51	0.0324
Fluido 4	68.00	853.43	799.62	6.3050
Fluido 4	122.00	1095.23	1031.70	5.8002
Fluido 4	167.00	1265.92	1227.26	3.0532
Fluido 4	212.00	1408.15	1416.93	0.6231
Fluido 4*	268.70	1564.61	1637.61	4.6657
Fluido 5*	230.00	598.68	598.62	0.0094
Fluido 6*	228.20	724.70	721.49	0.4425
Fluido 7*	235.40	722.00	722.12	0.0171

*Temperatura de yacimiento.

En la Tabla 4.10 se muestra el porcentaje promedio de desviaciones absolutas para cada Fluido analizado; se puede observar que el Fluido 4 presenta mayor porcentaje de error con 4.0894 mientras que el Fluido 5 es el que presenta menor porcentaje de error con 0.0094. En general, el porcentaje de error es menor a 5 y con excepción del Fluido 4, es menor a 1.

Tabla 4.10. %AAD para la presión de saturación de los Crudos estudiados.

Nombre	%AAD
Fluido 1	0.0399
Fluido 2	0.0437
Fluido 3	0.0324
Fluido 4	4.0894
Fluido 5	0.0094
Fluido 6	0.4425
Fluido 7	0.0171

4.4.2 Densidad del aceite (ρ_o)

Para la predicción de la densidad del aceite se ajustó el parámetro de traslado de volumen con los datos de densidad por arriba de la presión de saturación a la temperatura del yacimiento para cada fluido estudiado. Los factores de traslado de los Fluidos puros se presentaron en la Tabla 3.2, mientras que para los pseudocomponentes se muestran en la Tabla 4.11.

Se puede observar en la Tabla 4.11 que los factores de traslado son diferentes para cada juego de pseudocomponentes de cada Fluido; esto se debe a que esta propiedad depende de las propiedades críticas y el factor acéntrico del compuesto.

Tabla 4.11. Parámetros de traslado de volumen [ft^3/lbmol] para los pseudocomponentes de cada uno de los crudos analizados a 60°F y 14.696 psia .

Pseudocomponente	Fluido 1	Fluido 2	Fluido 3	Fluido 4	Fluido 5	Fluido 6	Fluido 7
Fracción 1	-0.07435	-0.06954	-0.18132	-0.09405	-0.05204	-0.07880	-0.04755
Fracción 2	-0.63374	-0.97320	-1.12689	-0.81570	-0.48468	-0.61481	-0.48357
Fracción 3	-1.36855	-1.55818	-1.62192	-1.47062	-1.14772	-1.41154	-1.14664
Fracción 4	-2.10085	-1.57302	-1.30041	-1.74624	-2.16318	-2.49283	-2.17425
Fracción 5/C30+	-3.03812	0.85508	1.58125	-1.00926	-5.61112	-5.67777	-6.01427

Como se mencionó en la sección 3.2.2 el ajuste a datos experimentales se hizo al multiplicar un factor w por los parámetros de traslado de los componentes del Fluido hasta cumplir la condición de la Ecuación 3.6, es decir, minimizar el porcentaje del promedio del error relativo absoluto.

En la Tabla 4.12 se muestran los valores del parámetro w para cada crudo después del ajuste de datos experimentales. Se aprecia que el rango para este factor se encuentra entre 0.60 y 1.12.

Tabla 4.12. Parámetro w para el ajuste de densidad del aceite.

Nombre	Parámetro W
Fluido 1	0.70
Fluido 2	0.60
Fluido 3	0.74
Fluido 4	1.12
Fluido 5	0.94
Fluido 6	0.93
Fluido 7	0.93

En la Tabla 4.13 se encuentra el % AAD para todos los datos de densidad reportados en el experimento DLE. Se observa que el % AAD es menor a 1 en todos los casos; también se ve que el Fluido 4 posee el mayor error mientras que el Fluido 7 es el que tiene menor. En general esta propiedad ha sido representada de una forma adecuada y tiene mucha importancia para el modelo de viscosidad de Jossi-Stiel-Thodos.

Tabla 4.13. % AAD para la densidad del aceite de los Fluidos analizados.

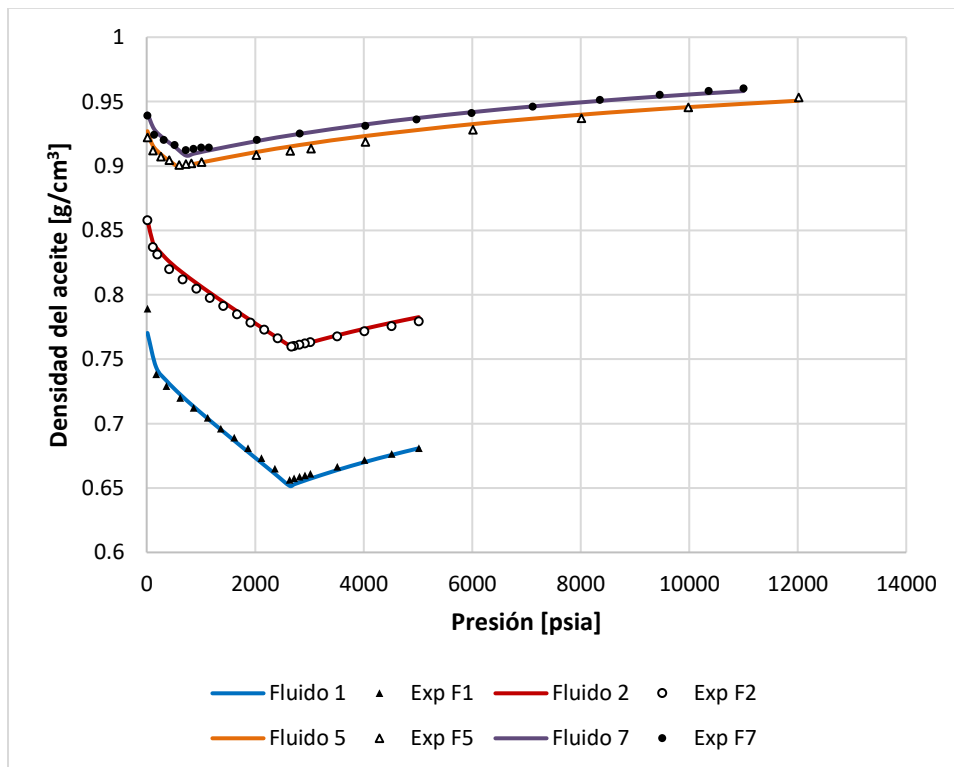
Nombre	% AAD
Fluido 1	0.51
Fluido 2	0.29
Fluido 3	0.29
Fluido 4	0.86
Fluido 5	0.27
Fluido 6	0.26
Fluido 7	0.18

En las Gráficas 4.4 y 4.5 se presentan las densidades del aceite en cada etapa del experimento DLE; en la Gráfica 4.4 se muestran las correspondientes a los Fluidos 1, 2, 5 y 7 y en la Gráfica 4.5, las de Fluidos 3, 4 y 7. Las acotaciones significan:

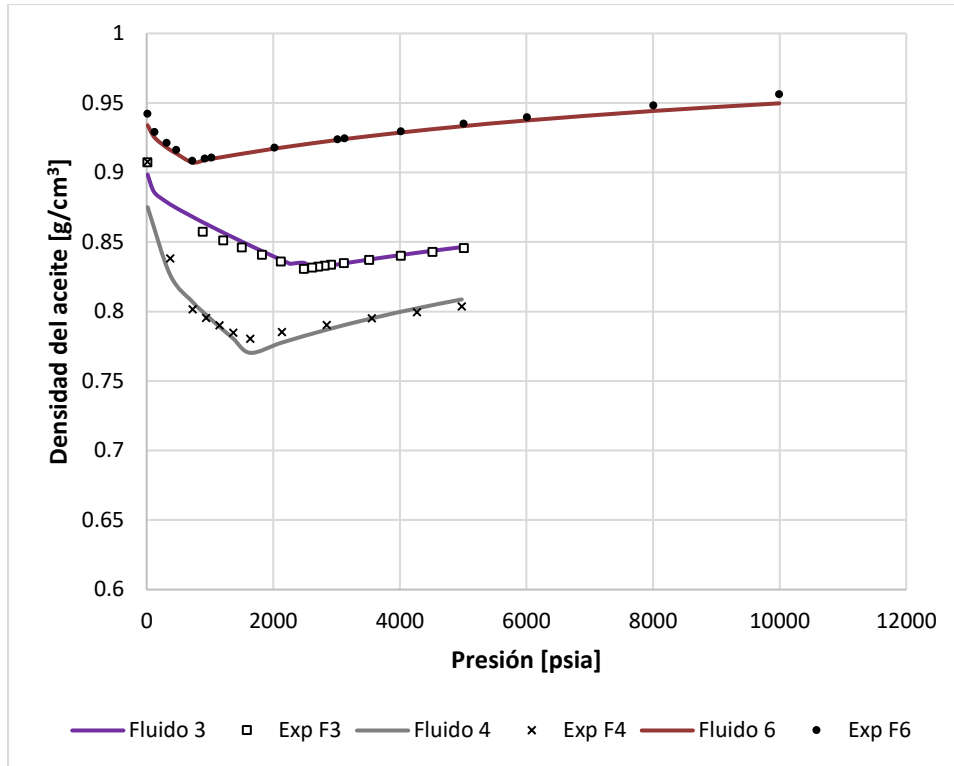
Fluido X son los datos calculados para el Fluido, **Exp FX** son los datos experimentales reportados en el experimento DLE.

Se observa en ambas Gráficas que el punto de inflexión de cada uno de los Fluidos representa la presión de saturación; a presiones menores la densidad aumenta rápidamente debido a la liberación de los componentes más ligeros del aceite.

También se puede apreciar que se tienen los mayores errores del cálculo de la densidad del aceite a presiones menores de la presión de saturación del Fluido y el mayor error se encuentra en el cálculo a presión de 14.696 psia; esto puede apreciarse claramente en el Fluido 4.



Gráfica 4.4. Densidad del aceite en el experimento DLE para los Fluidos 1, 2, 5 y 7.



Gráfica 4.5. Densidad del aceite en el experimento DLE para los Fluidos 3, 4 y 6.

4.4.3 Factor de volumen de formación del aceite (B_o)

A continuación se presentarán los resultados de la simulación en ASPEN-HSYSY® V8.8 para el factor de volumen de formación del aceite (B_o) definido en la Ecuación 1.2.

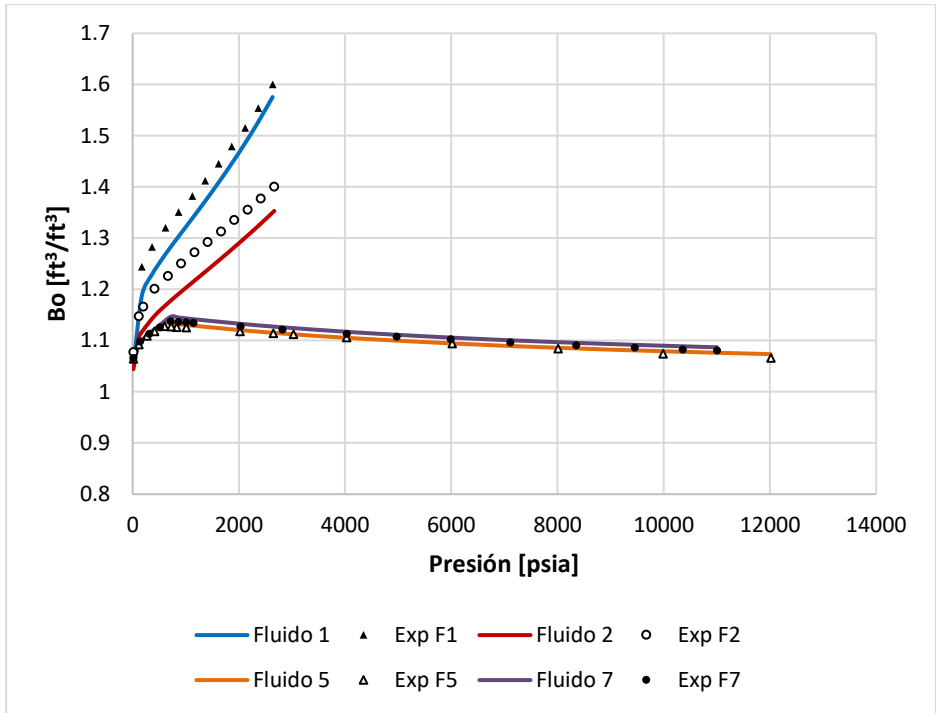
En la Tabla 4.14 se presentan el promedio de los errores (%AAD) para cada Crudo estudiado, se observa que el % AAD no rebasa el valor de 4, es decir que la propiedad fue representada de manera adecuada. También se puede ver que los Fluidos con menor error fueron 5, 6 y 7; los de mayor error fueron los Fluidos 1, 2 y 3.

Tabla 4.14. % AAD para el factor de volumen de formación del aceite para los Fluidos estudiados.

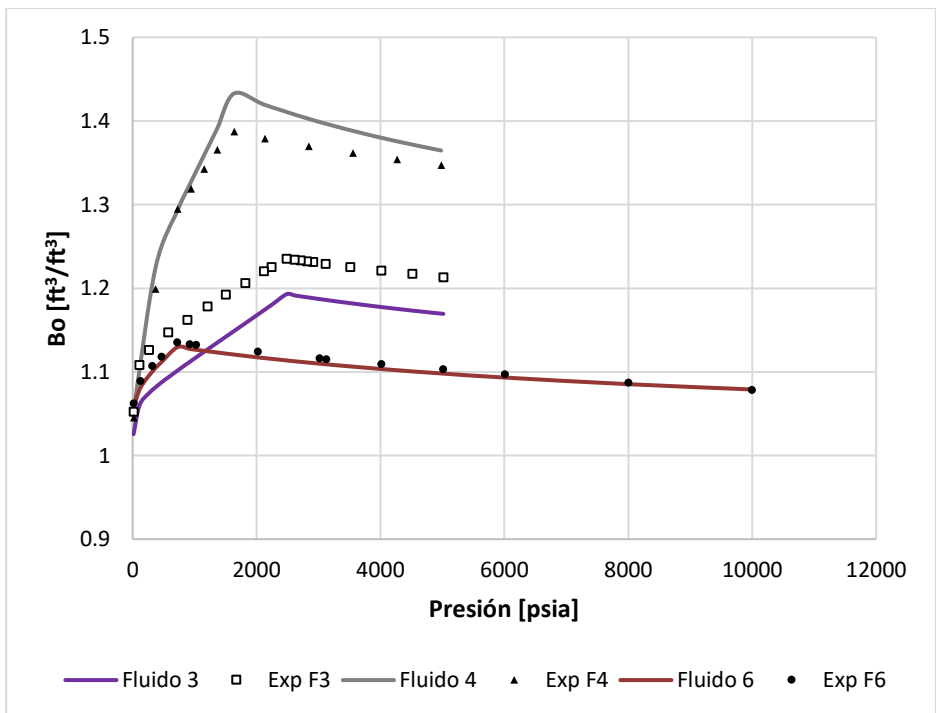
Nombre	% AAD
Fluido 1	2.85
Fluido 2	3.89
Fluido 3	3.77
Fluido 4	1.69
Fluido 5	0.33
Fluido 6	0.47
Fluido 7	0.50

En las Gráficas 4.6 y 4.7 se presentan el factor de formación de volumen de aceite calculado y experimental, para los Fluidos 1, 2, 5 y 7 en la Gráfica 4.6 y para los Fluidos 3, 4 y 6 en la Gráfica 4.7. Las acotaciones presentes en las tablas significan: **Fluido X** son los datos calculados para el Fluido, **Exp FX** son datos experimentales para el Fluido.

Se observa en las Figura 4.6 y 4.7 que el punto de inflexión en las curvas representa el punto de saturación del Fluido. También se ve en la Gráfica 4.6 que los Fluidos 1 y 2 no tienen datos experimentales mayor a la presión de saturación, ya que sus curvas no presentan el quiebre en el punto de saturación como se observa en los otros dos Fluidos. Además se observa que el Fluido 2 presenta los mayores errores del modelo con respecto de los datos experimentales.



Gráfica 4.6. Factor del volumen de formación del aceite para los Fluidos 1, 2, 5 y 7 en el experimento DLE.



Gráfica 4.7. Factor del volumen de formación del aceite para los Fluidos 3, 4 y 6 en el experimento DLE.

En la Gráfica 4.7 se aprecia para el Fluido 4 que la metodología presenta mayores errores a presiones superiores de la saturación; también se ve que para el Fluido 3 la metodología subestima el valor de los datos experimentales, en el caso del Fluido 6 el modelo tiene una representación adecuada de los datos.

4.4.4 Relación Gas/Aceite (R_s)

En seguida se presentan los resultados para la relación de solubilidad gas-aceite, definido en la Ecuación 1.1, que se obtuvieron de la simulación del experimento DLE. En la Tabla 4.15 se encuentran los porcentajes de desviación absoluta promedio de los datos experimentales (Ecuación 4.2) para los fluidos estudiados.

Se observa que los % AAD no sobrepasan el valor de 15, y si se hace la excepción del Fluido 4 no está por encima del valor de 10. El Fluido 4 es el que presenta mayores errores seguido de los Fluido 2 y 6. Los Fluidos 1, 5 y 7 son los que presentan menores errores. El intervalo de los errores se encuentra entre 4.82 % a 14.24 %. En general, de las propiedades analizadas del experimento DLE, ésta es la que mostró errores más grandes con respecto de las otras.

Tabla 4.15. % AAD de la relación gas/aceite (R_s) en el experimento DLE para los crudos analizados.

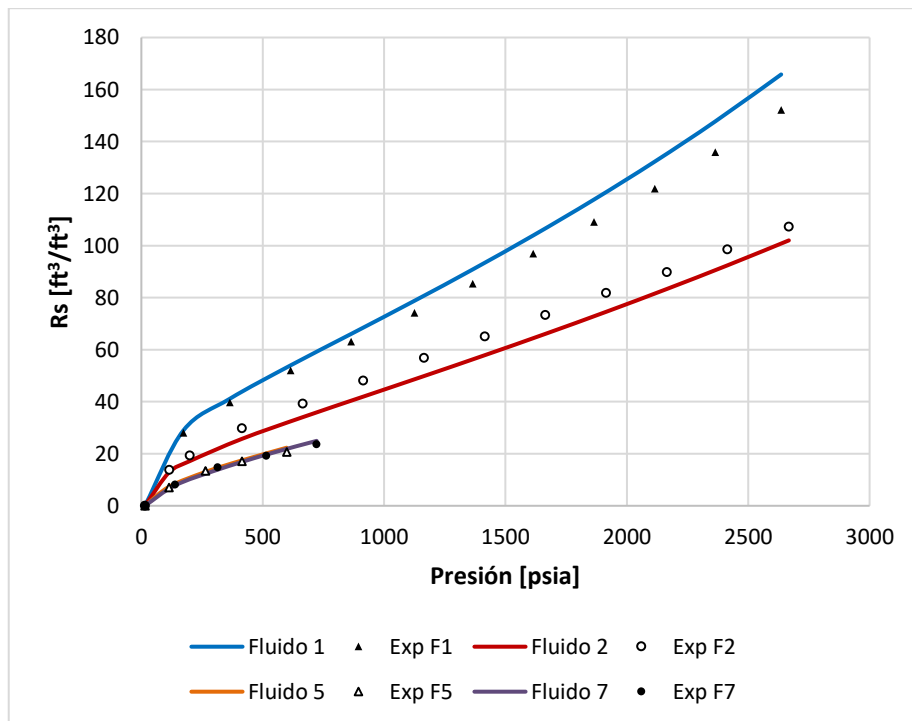
Nombre	% AAD
Fluido 1	6.40
Fluido 2	9.66
Fluido 3	6.91
Fluido 4	14.24
Fluido 5	4.82
Fluido 6	7.51
Fluido 7	4.30

En las Gráficas 4.8 y 4.9 se presenta la relación gas-aceite de los crudos analizados, tanto los datos experimentales como los datos calculados con el modelo. En la Gráfica 4.8 se muestran los Fluidos 1, 2, 5 y 7 mientras que en la

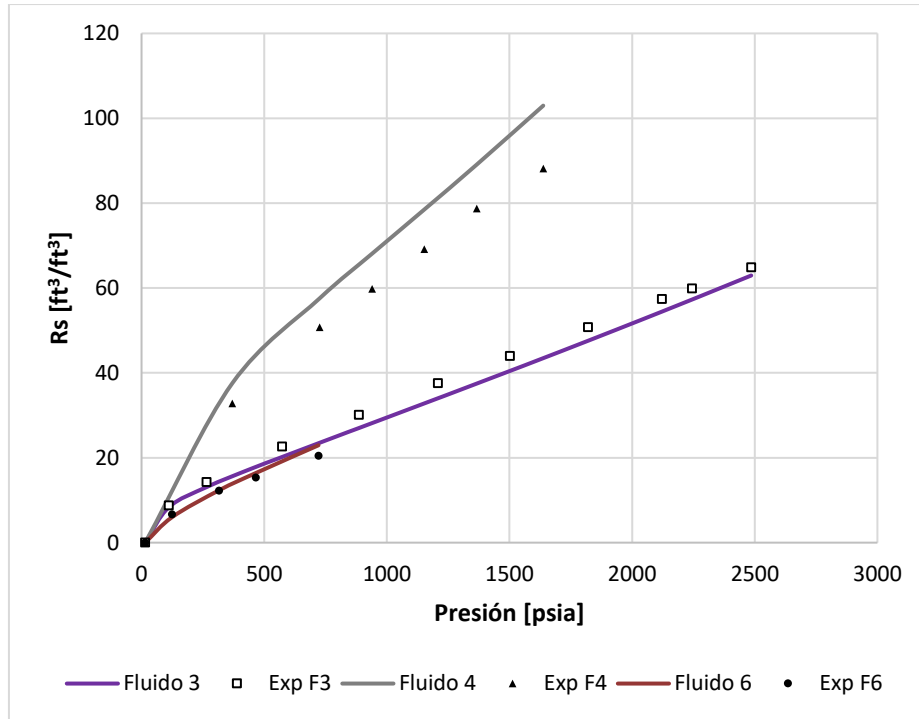
Gráfica 4.9 los Fluidos 3, 4, y 6. En ambas Gráficas las acotaciones significan lo siguiente: **Fluido X** representa los datos calculados con el modelo para el Fluido X y **Exp FX** representan los datos experimentales del Fluido X.

En la Gráfica 4.8 para el Fluido 1 se observa que los datos calculados con el modelo se encuentran por arriba de los datos experimentales; para el Fluido 2 se aprecia que los datos obtenidos con el modelo quedan por debajo de los datos experimentales; en ambos Fluidos los datos obtenidos con el modelo muestran la tendencia de los datos experimentales y los mayores errores se encuentran en la región de presiones elevadas. Para los Fluidos 5 y 7 se observa una representación adecuada.

En la Gráfica 4.9 se aprecia que para el Fluido 4 los datos calculados con el modelo sobrestiman los datos experimentales pero muestran la misma tendencia. En el caso del Fluido 3 los datos arrojados por el modelo tienen un comportamiento que subestima el valor de los datos reportados pero sigue la misma tendencia. Para el Fluido 6 el mayor error se observa a la presión de saturación.



Gráfica 4.8. Relación Gas-Aceite (R_s) en el experimento DLE para los Fluidos 1, 2, 5 y 7.



Gráfica 4.9. Relación Gas-Aceite (R_s) en el experimento DLE para los Fluidos 3, 4 y 6.

4.5 Resultados del cálculo viscosidad

Después de haber realizado el análisis de los datos termodinámicos y comportamiento de fases de los crudos, el siguiente paso fue evaluar los modelos discutidos en la sección 3.4. Para analizar los datos de viscosidad calculados se utilizaron los mismos criterios vistos en la sección 4.4, las ecuaciones 4.1 y 4.2 (%Error y %AAD).

4.5.1 Modelo de Jossi-Stiel-Thodos

En este modelo es importante la densidad del crudo, es por esto que se hizo un ajuste de la misma mediante el parámetro de traslado de volumen. A continuación se presentarán los resultados al aplicar la metodología vista en la sección 3.4.1.

En la Tabla 4.16 se presentan los porcentajes de desviación absoluta promedio para los Fluidos estudiados. En este caso se tienen errores inadecuados en el intervalo de 8.8% a 3808.79%, los mayores errores se presentan en los Fluidos con mayor densidad relativa del aceite residual (Fluidos 5, 6 y 7).

Tabla 4.16. % AAD de la viscosidad con el modelo de Jossi-Stiel-Thodos de los Fluidos analizados.

Nombre	%AAD
Fluido 1	285.09
Fluido 2	40.78
Fluido 3	8.80
Fluido 4	12.38
Fluido 5	3808.79
Fluido 6	2264.01
Fluido 7	2749.88

Este modelo no es recomendable para crudos pesados y extrapesados, además no mejora su desempeño en el crudo ligero que se presenta. Debido a esto se propone una optimización de los coeficientes del polinomio de densidad reducida de Jossi-Stiel-Thodos (Ecuación 2.47).

4.5.1.1 Optimización con 5 parámetros del polinomio de densidad reducida

Se optimizaron los 5 parámetros que conforman al polinomio de densidad reducida de Jossi-Stiel-Thodos para poder hacer una representación adecuada de los datos experimentales de crudos pesados y extrapesados; los coeficientes del modelo original^[39] del polinomio se pueden ver en la Tabla 3.2.

En la Tabla 4.17 se presentan los % AAD de los crudos analizados después de la optimización de los 5 parámetros del polinomio de densidad. En este caso el intervalo de error es menor con respecto al que se obtuvo utilizando los parámetros del modelo original (ver Tabla 4.16). Los resultados obtenidos con el modelo optimizado arrojan errores entre 1.30% a 21.35%. El Fluido 2 es quien

presenta menor error con 1.30%. El Fluido 6 (Crudo extrapesado) es el que presenta el mayor error con 21.35% seguido del Fluido 7 con 12.63%. Después del Fluido 2, que presenta menor %AAD, el crudo que sigue es el Fluido 1 con 2.24% y luego el Fluido 3 con 3.25%.

Tabla 4.17. % AAD de la viscosidad del modelo de Jossi-Stiel-Thodos optimizando parámetros de los Fluidos estudiados.

Nombre	%AAD
Fluido 1	2.24
Fluido 2	1.30
Fluido 3	3.25
Fluido 4	7.29
Fluido 5	11.32
Fluido 6	21.35
Fluido 7	12.63

En la Tabla 4.18 se presentan los valores optimizados del polinomio de densidad reducida para los Fluidos analizados ordenados por su densidad relativa del aceite residual. Se ve que no existe una correlación clara entre cada coeficiente y la densidad relativa del aceite residual.

Tabla 4.18. Valor de los parámetros optimizados para cada Fluido analizado con el modelo de Jossi-Stiel-Thodos.

Nombre	Fluido 1	Fluido 2	Fluido 4	Fluido 3	Fluido 5	Fluido 7	Fluido 6
γ_{or} [°API]	35.10	21.60	17.64	16.50	12.73	10.03	9.96
k1	0.114777	0.644004	0.246924	1.829159	0.098896	0.104574	0.102263
k2	0.226212	0.340929	0.310794	0.575572	0.181648	0.182285	0.229804
k3	2.298182	0.414999	1.300517	0.129140	1.722424	1.632028	2.536130
k4	-0.557729	-1.698582	-0.781529	-3.397920	-0.352934	-0.110365	-0.798939
k5	0.095834	0.336824	0.145122	0.647230	-0.029184	-0.081994	0.142979

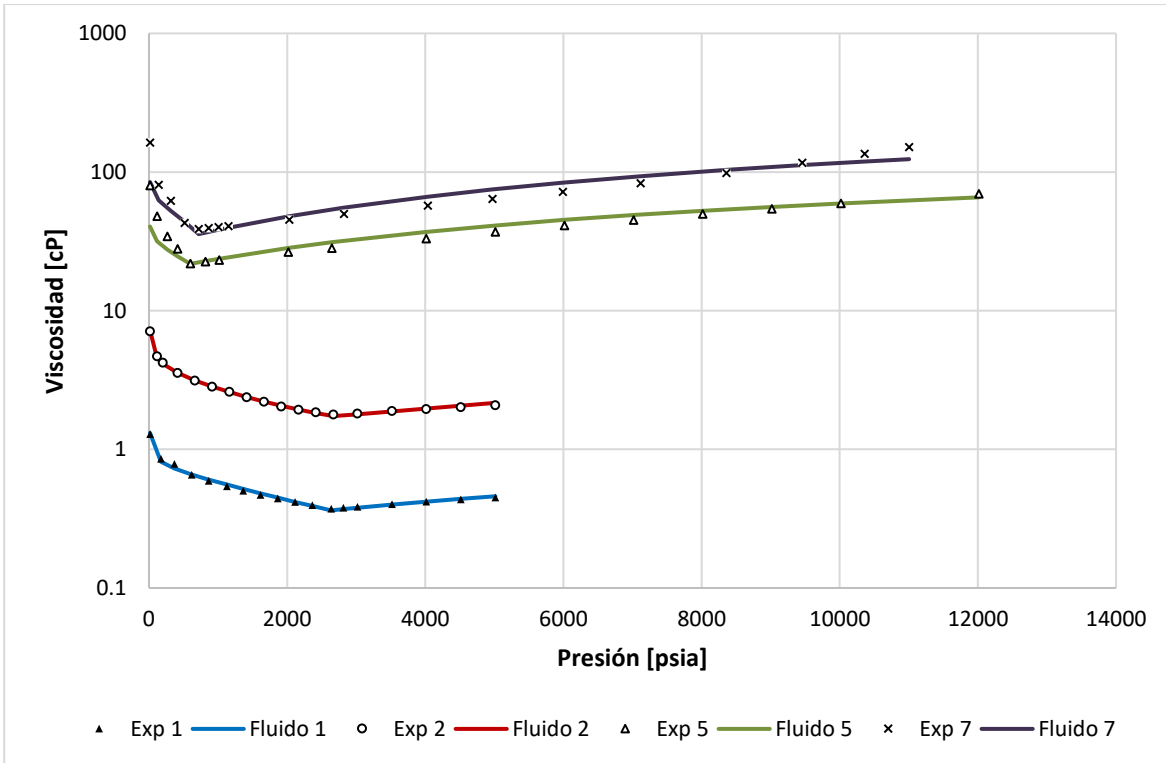
En las Gráficas 4.10 y 4.11 se presentan los datos experimentales de viscosidad de los crudos en cada una de las etapas del experimento DLE y los valores del modelo JST optimizando los 5 parámetros del polinomio de densidad reducida para los Fluidos estudiados.

En la Gráfica 4.10 se presentan los Fluidos 1, 2, 5 y 7 mientras que en la Gráfica 4.11 los Fluidos 3, 4 y 6. Las acotaciones en ambas Gráficas significan: **Exp X** son los datos de viscosidad experimental del Fluido X y **Fluido X** son los valores calculados con el modelo para el Fluido X.

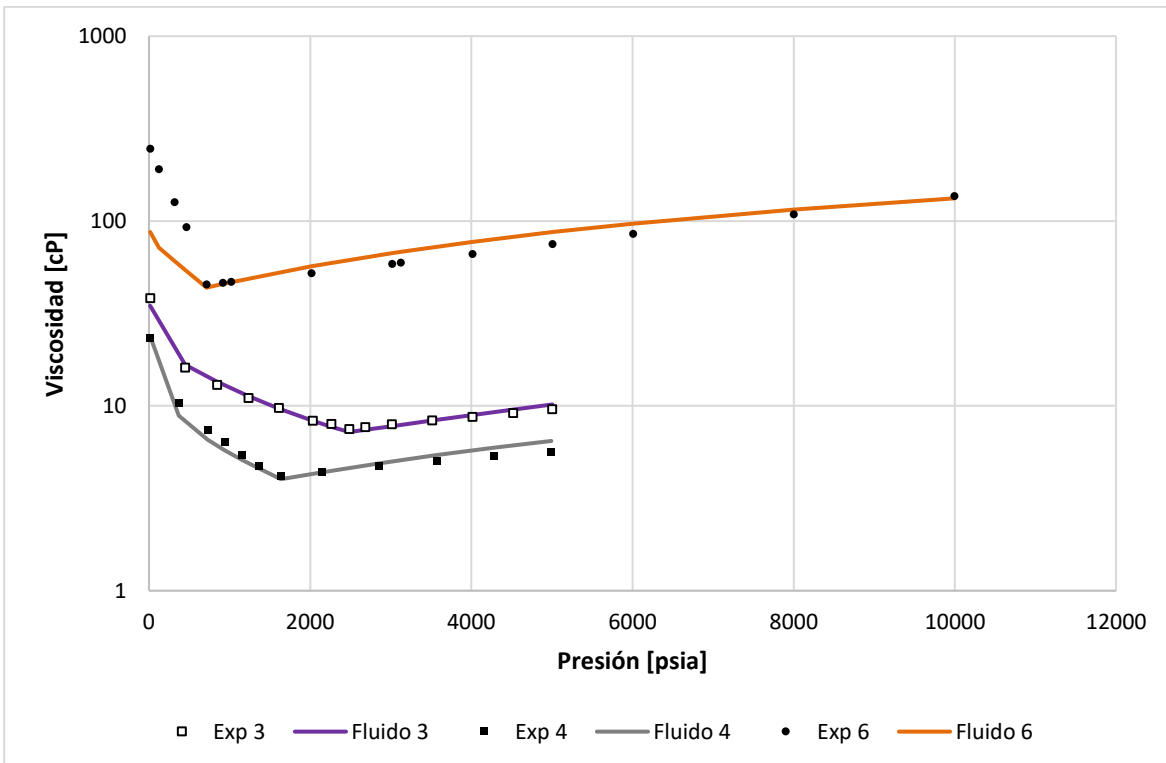
El punto de inflexión en las curvas representa el punto de burbuja del Fluido, el aumento de la viscosidad a presiones menores es debido a la liberación de gas por parte del crudo.

En la Gráfica 4.10 se observa que para los Fluidos 1 (aceite ligero) y 2, el modelo se ajusta de manera adecuada a los datos experimentales en todo el rango de presiones. Para los Fluidos 5 y 7, el modelo presenta mayores errores a presiones menores que la presión de saturación, siendo la presión atmosférica donde se presenta la mayor desviación.

En la Gráfica 4.11 se ve que para el Fluido 3 el modelo presenta el mayor error a presión atmosférica. Para el Fluido 4 el modelo presenta los menores errores alrededor de la presión saturación y los mayores se presentan a grandes presiones. Para el Fluido 6 los datos calculados muestran una representación adecuada a presiones mayores que de la de saturación, y a presiones menores se presentan las desviaciones más grandes del modelo principalmente a presión atmosférica.



Gráfica 4.10. Viscosidad calculada con el modelo de Jossi-Stiel-Thodos y datos experimentales para los Fluidos 1, 2, 5 y 7.



Gráfica 4.10. Viscosidad calculada con el modelo de Jossi-Stiel-Thodos y datos experimentales para los Fluidos 3, 4 y 6.

Después de haber ajustado los 5 parámetros del polinomio de densidad reducida los errores disminuyeron. Los mayores errores del modelo fueron para presiones menores que la presión de saturación del fluido correspondiente; en la mayoría de los casos la mayor desviación se presentó a presión atmosférica.

4.5.2 Metodología propuesta

En seguida se presentarán los resultados del cálculo de viscosidad con la metodología propuesta en este trabajo, está basada en el modelo anterior con algunas modificaciones; entre las más importantes cabe resaltar un cambio en la forma del polinomio (Ecuación 3.9) para que se optimicen 3 parámetros en lugar de 5, otro aspecto importante es el cálculo de las propiedades críticas con un procedimiento riguroso (método de Michelsen ^[35]). Para más detalles consultar la sección 3.4.2.

En la Tabla 4.19 se presentan los porcentajes absolutos de desviación promedio para el cálculo de viscosidad con la metodología propuesta sin optimizar ningún parámetro de la Ecuación 3.9 para cada crudo analizado. Se observa que el intervalo de errores se encuentra entre 30.88% a 317.39%. Para los Fluidos con densidad relativa del aceite residual entre 35.1 °API a 16.5 °API (Crudos 1, 2, 3 y 4) se obtuvieron los menores errores.

*Tabla 4.19. %AAD del cálculo de viscosidad con el modelo propuesto **sin optimizar parámetros** para cada uno los Fluidos analizados.*

Nombre	Fluido 1	Fluido 2	Fluido 3	Fluido 4	Fluido 5	Fluido 6	Fluido 7
%AAD	30.88	84.58	90.57	90.58	317.39	252.78	240.54

4.5.2.1 Optimización con 3 parámetros

Cómo se puede observar en la Tabla 4.19 es necesario un ajuste de los parámetros del modelo ya que se presentan errores inadecuados. Como uno de los objetivos del trabajo es reducir el número de parámetros, se propuso solo ajustar los 3 coeficientes del polinomio de densidad reducida de la Ecuación 3.9.

Los valores de los coeficientes del polinomio de densidad reducida se presentan en la Tabla 3.4 y los parámetros que se ajustaron son los nombrados en esta como a, b y c. Los valores de estos parámetros pueden obtenerse tal como se indica en la Tabla 3.4.

En la Tabla 4.20 se presentan los %AAD para el cálculo de viscosidad con el modelo propuesto optimizando 3 parámetros (a, b y c) para los Fluidos analizados. Se observa que el intervalo de error es de 2.49% a 19.43%, este valor superior corresponde al Fluido 6 (extrapesado), al exceptuar este valor el intervalo de error se encuentra entre 2.49% a 8.8%.

Se aprecia que el intervalo de error para la metodología propuesta es menor comparado con el modelo de Jossi-Stiel-Thodos en el que se optimizaron 5 parámetros. Se aprecia en la Tabla 4.20 que los dos Fluidos con menor error son 1 y 2, con 2.50% y 2.59%, respectivamente. Los mayores errores de la metodología se obtuvieron para los Fluidos 5, 6 y 7 con 6.85%, 19.43% y 8.8% respectivamente.

Tabla 4.20. %AAD para el cálculo de viscosidad con el modelo propuesto optimizando 3 parámetros de los crudos estudiados.

Nombre	%AAD
Fluido 1	2.50
Fluido 2	2.49
Fluido 3	5.93
Fluido 4	4.26
Fluido 5	6.85
Fluido 6	19.43
Fluido 7	8.80

En la Tabla 4.21 se presentan los valores optimizados de la Ecuación 3.9 para el polinomio de densidad reducida para cada uno de los crudos estudiados, ordenados de acuerdo a la densidad del aceite residual. Para las últimas dos filas de la parte inferior de la Tabla siempre se tienen los mismos valores, esto como se mencionó es debido a que para el proceso de optimización no fueron tomados en cuenta.

Se observa que los valores de las filas a, b y c no presentan una correlación clara con respecto a la densidad del aceite residual.

Tabla 4.21. Valor de los parámetros optimizados de la Ecuación 3.9 para cada Fluido analizado ordenados con respecto a γ_{or} .

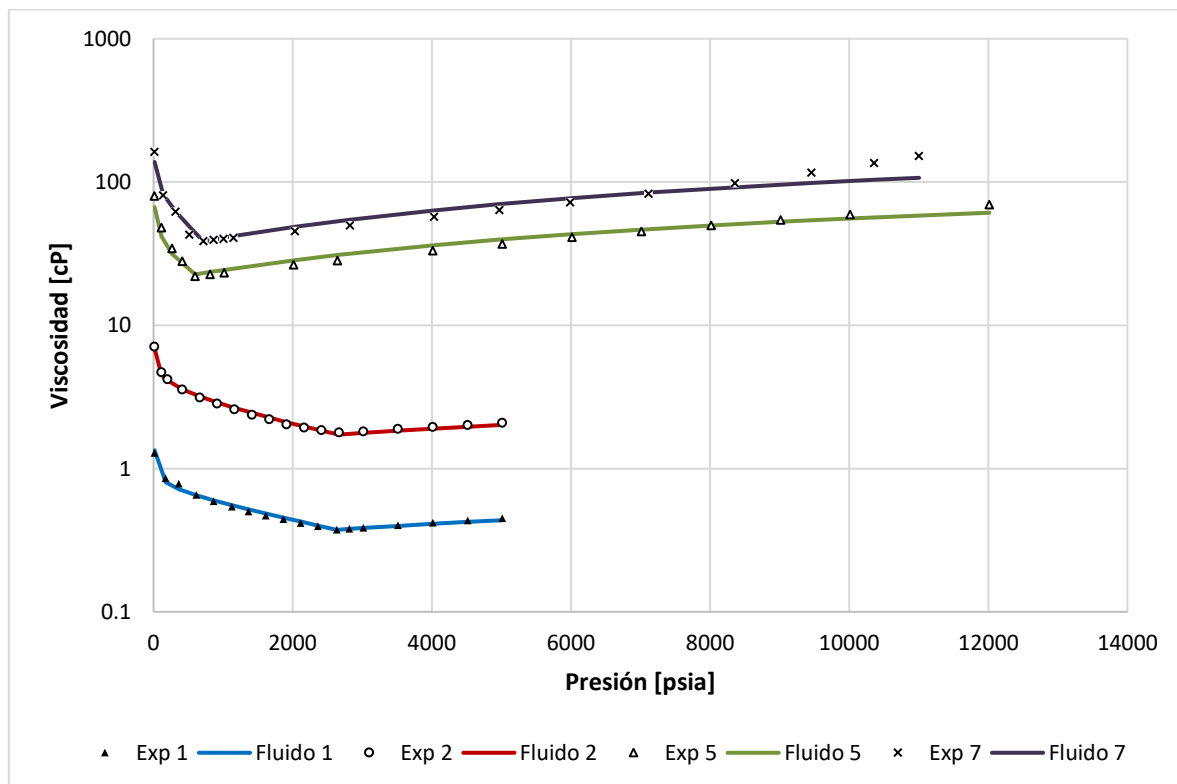
Nombre	Fluido 1	Fluido 2	Fluido 4	Fluido 3	Fluido 5	Fluido 7	Fluido 6
γ_{or} [°API]	35.10	21.60	17.64	16.50	12.73	10.03	9.96
a (k1)	0.078395	0.122647	0.092003	0.096166	0.057360	0.029477	0.036299
b (k2/k1)	0.777553	0.284581	1.070244	0.326997	0.224798	0.268292	0.253852
c (k3/k2)	0.515995	3.546247	0.799382	4.823330	3.298702	5.983998	4.934876
k4/k3	-0.696325	-0.696325	-0.696325	-0.696325	-0.696325	-0.696325	-0.696325
k5/k3	0.159438	0.159438	0.159438	0.159438	0.159438	0.159438	0.159438

En las Gráficas 4.11 y 4.12, se presentan los datos calculados con la metodología propuesta optimizando 3 parámetros y los valores experimentales para los Crudos estudiados. En la Gráfica 4.11 se muestran los Fluidos 1, 2, 5 y 7 mientras que en la Gráfica 4.12 los Fluidos 3, 4 y 6. Las acotaciones presentes significan: **Fluido X** son los datos calculados con el modelo propuesto para el Fluido y **Exp FX** son los datos experimentales para el Fluido.

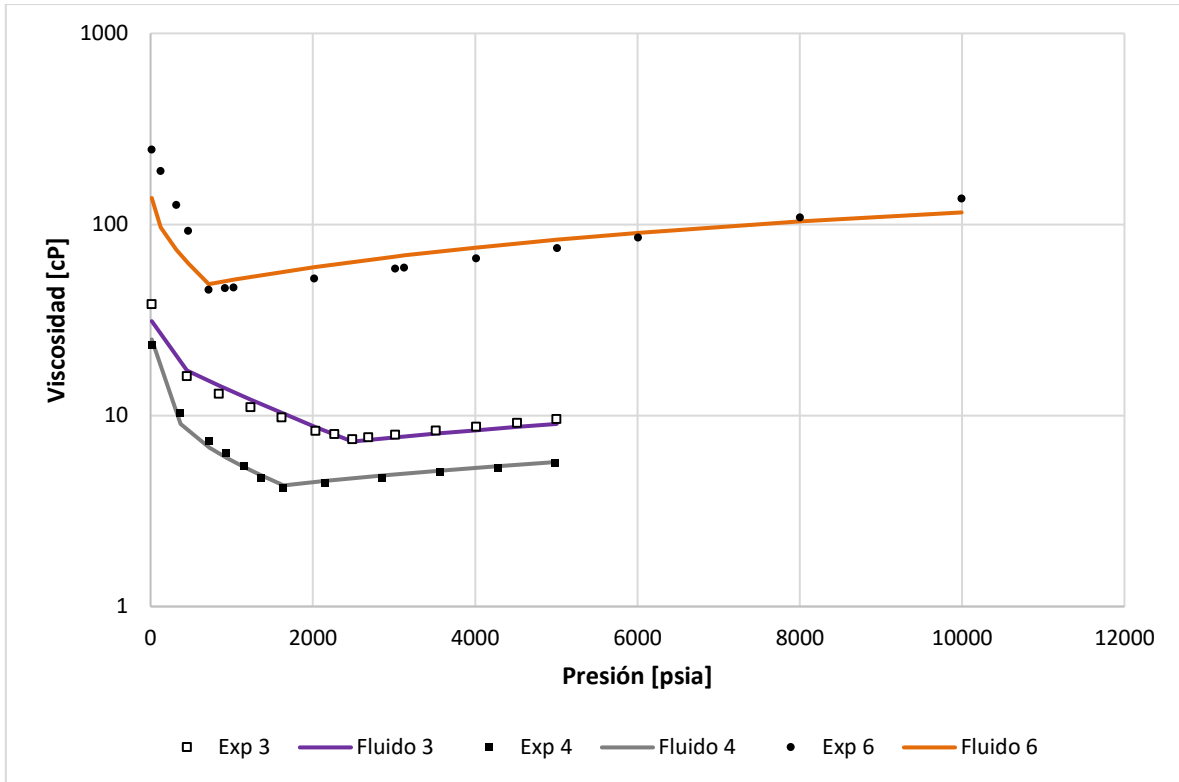
En la Gráfica 4.11 se observa que: para los Fluido 1 y 2 los valores calculados con la metodología propuesta representa de manera adecuada los datos experimentales; para los Fluidos 5 y 7 las mayores desviaciones de la metodología propuesta se presentan a presiones elevadas, la región de presiones menores que la saturación se encuentra representada adecuadamente.

En la Gráfica 4.12 se observa lo siguiente: en el Fluido 3 los datos calculados con la metodología propuesta representan de una manera adecuada los valores experimentales; para el Fluido 4 el modelo presenta la desviación más grande a presión atmosférica; para el Fluido 6 (extrapesado) los valores calculados presentan la mayor desviación a presiones menores de la saturación.

La metodología propuesta optimizando solo 3 parámetros en comparación con el modelo de Jossi-Stiel-Thodos optimizando 5 parámetros, es capaz de hacer una representación más adecuada a presiones menores que la presión de saturación en los crudos estudiados más pesados. Cabe resaltar también que el modelo propuesto al optimizar 3 parámetros presenta un %AAD menor a un valor de 9 (exceptuando al Fluido 6).



Gráfica 4.11. Viscosidad calculada con la metodología propuesta **optimizando 3 parámetros** y datos experimentales para los Fluidos 1, 2, 5 y 7.



Gráfica 4.12. Viscosidad calculada con la metodología propuesta **optimizando 3 parámetros** y datos experimentales para los Fluidos 3, 4 y 6.

4.5.2.2 Optimización con 5 parámetros

Como se discutió en la sección anterior al optimizar 3 parámetros del modelo propuesto se obtiene una representación adecuada de los datos experimentales. También se analizó el comportamiento cuando se optimizan 5 parámetros del modelo propuesto y los resultados se presentan a continuación.

En la Tabla 4.22 se muestra el % AAD para el cálculo de viscosidad con la metodología propuesta optimizando los 5 parámetros para los Fluidos estudiados. Se aprecia que el intervalo de error se encuentra entre 2.59% y 16.7%, al exceptuar al Fluido 6 se encuentra en un rango de 2.59% y 8.12%. Este rango es ligeramente menor que al optimizar 3 parámetros.

Los Fluidos con menor error son 1, 2 y 4 con 2.59%, 1.37% y 1.69%, respectivamente. Los que presentan mayor son los Fluidos 6 y 7 con 16.7% y 8.12%, respectivamente.

Tabla 4.22. %AAD para el cálculo de viscosidad con el modelo propuesto optimizando 5 parámetros de los crudos analizados.

Nombre	%AAD
Fluido 1	2.59
Fluido 2	1.37
Fluido 3	2.60
Fluido 4	1.69
Fluido 5	5.45
Fluido 6	16.70
Fluido 7	8.12

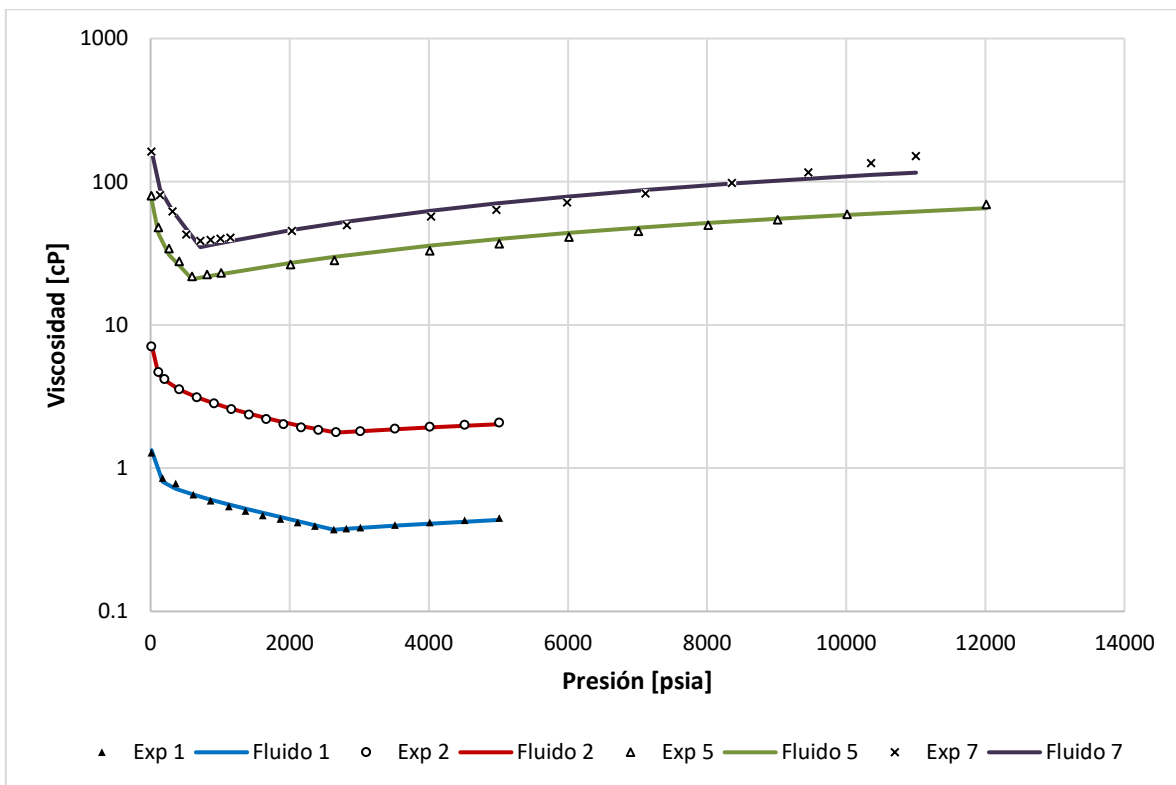
En la Tabla 4.23 se encuentran los valores de los parámetros optimizados para el modelo, en orden de acuerdo con la densidad del aceite residual, se observa que no existe una correlación clara entre los parámetros y la densidad del aceite residual.

Tabla 4.23. Valor de los parámetros optimizados con la metodología propuesta para cada Fluido analizado ordenados con respecto a la γ_{or} .

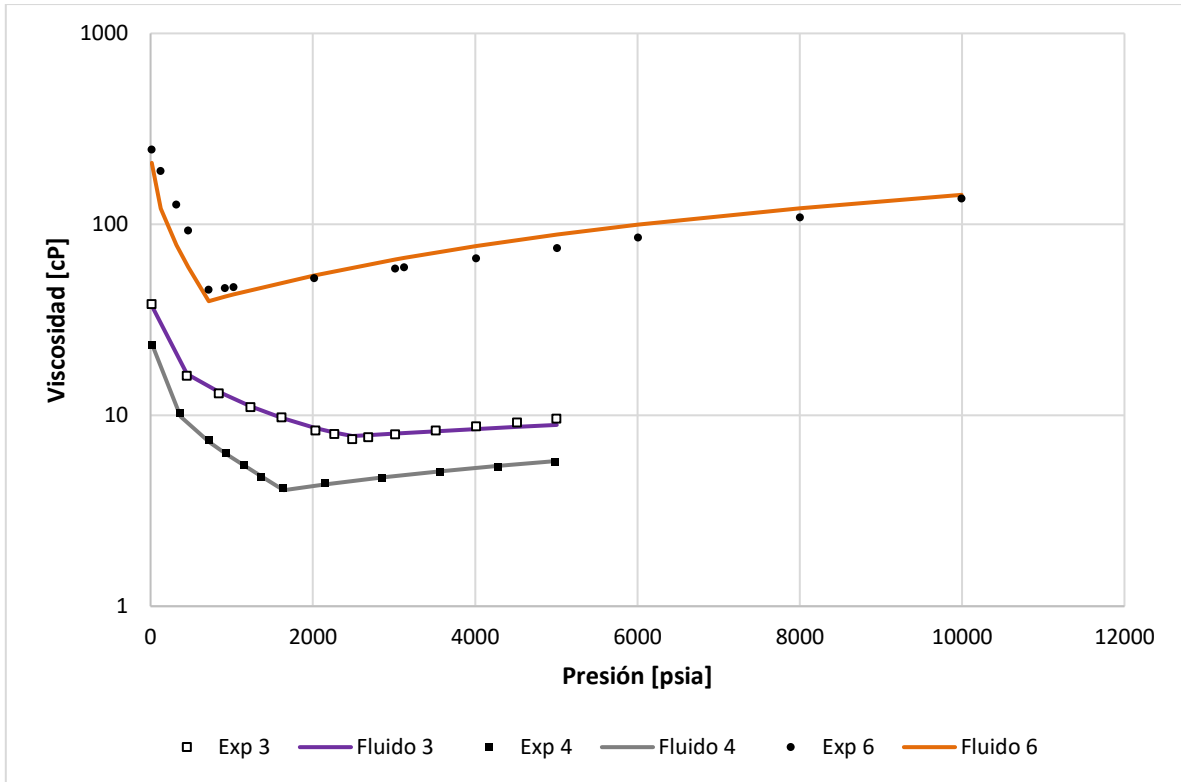
Nombre	Fluido 1	Fluido 2	Fluido 4	Fluido 3	Fluido 5	Fluido 7	Fluido 6
γ_{or} [°API]	35.10	21.60	17.64	16.50	12.73	10.03	9.96
a (k1)	0.095567	0.184912	0.085794	0.652454	0.100199	0.099137	0.098276
b (k2/k1)	0.226684	0.267506	0.223038	0.466327	0.229629	0.229511	0.237853
c (k3/k2)	2.699162	2.256166	2.509295	0.384342	2.565914	2.584838	2.765294
k4/k3	-0.499210	-0.883073	-0.087827	-2.248288	-0.818046	-0.908402	-1.110853
k5/k3	0.097235	0.215465	0.047267	0.541756	0.168920	0.191190	0.231720

En las Gráficas 4.13 y Gráfica 4.14 se presentan los valores calculados con el modelo optimizando los 5 parámetros y los datos experimentales para cada crudo estudiado. Las acotaciones en las gráficas significan: **Fluido X**, son los valores calculados con el modelo optimizando los 5 parámetros para el Fluido y **Exp FX** son los datos experimentales del Fluido.

Se observa en las Gráficas 4.13 y 4.14 que el modelo representa de una manera adecuada los valores de los Fluidos, la mejora no es tan significativa si se compara con los resultados obtenidos al optimizar 3 parámetros. Cabe resaltar que en este caso se tiene una mejor predicción de la viscosidad a presión atmosférica.



Gráfica 4.13. Viscosidad calculada con la metodología propuesta **optimizando 5 parámetros** y datos experimentales para los Fluidos 1, 2, 5 y 7.



Gráfica 4.14. Viscosidad calculada con la metodología propuesta **optimizando 5 parámetros** y datos experimentales para los Fluidos 3, 4 y 6.

Capítulo 5. Conclusiones

Se analizó el modelo de viscosidad JST junto con una propuesta para mejorarlo y se encontró una dependencia entre las propiedades termodinámicas y el cálculo de viscosidad de crudos.

La bondad del modelo termodinámico se verifica al predecir los resultados del experimento de expansión de liberación diferencial (B_o , R_s , ρ_o).

Para el modelo JST:

Los parámetros originales en el modelo no son adecuados para la representación de viscosidad de crudos pesados y extrapesados.

En la optimización del modelo no se obtiene una representación adecuada de los datos experimentales, principalmente en la región menor a la presión de saturación del Fluido (región de dos fases) en los fluidos pesados.

Para el modelo propuesto:

Al emplear el método de Michelsen para el punto crítico se presentan mejores resultados durante la optimización de parámetros.

Se pueden obtener resultados representativos de datos de viscosidad para el experimento DLE con 3 parámetros.

En este caso los resultados permiten decir que el modelo es confiable porque representa de manera adecuada los resultados experimentales de viscosidad pero no es predictivo.

Referencias bibliográficas

1. PEMEX, Reservas de hidrocarburos de México al 1 de enero de 2015: http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Reservas%20de%20Hidrocarburos%20Archivos/20150909%20Reservas%20al%201%20de%20enero%202015_e.pdf consultado 20/02/17.
2. Poling, B. E., Prausnitz, J. M. and O'Connell, J. P.: "The properties of gases and liquids", 5th ed., McGraw-Hill, 2000, New York.
3. Mehrotra, A. K., Monnery, W. D. and Svrcek, W. Y.: "A Review of practical calculation methods for viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures", Fluid phase equilibria, 117, 1996, pp 334-355.
4. Motahhari H.: "Development of viscosity model for petroleum industry applications", Doctoral thesis, Department of chemical and petroleum engineering, University of Calgary, 2013.
5. Whitson, C. H., and Brule, M. R.: Phase Behavior, Monograph Volume 20, Society of Petroleum Engineers, 2000.
6. McCain, W. D. Jr.: The five reservoirs, in the properties of reservoir fluids; 2nd edition, Tulsa: PennWell books, 1990.
7. Danesh, A.: PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids; ELSEVIER, Third Impression, 2003.
8. Barrufet, M. A.: Importance of C7+ Fraction in Phase Behavior Calculations. Houston, Hart's Petroleum Engineering International, October 1998, 47-53.
9. Tipos de petróleo, clasificación IMP: <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos> consultado 23/02/17.

10. Whitson, C. H., Andersen, T. F. & Soreide, I.: C₇₊ characterization of Related Equilibrium Fluids Using the Gamma Distribution, C₇₊ Fraction Characterization, L. G. Chorn and G. A. Mansoori (eds.), Advances in Thermodynamics, Taylor and Francis, New York city (1989) 1, 1986.
11. Hinojosa-Gómez, H.: “Desarrollo de un módulo computacional para representar los experimentos PVT de sistemas aceite-gas”, tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, 2006.
12. Rocha-Jiménez, A: “Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección de la fracción pesada”, tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2013.
13. Soreide, I.: Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State, Dr. Ing. Dissertation, Norwegian Inst. of Technology, Trondheim, Norway, 1989.
14. Watson, K.M., Nelson, E. F. and Murphy, G. B.: Characterization of Petroleum Fractions, Ind. Eng. Chem. (1935) 27, 1460.
15. Watson, K. M. and Nelson, E.F.: Improved Methods for Approximating Critical and Thermal Properties of Petroleum, Ind. Eng. Chem. (1933) 25, No. 8, 880.
16. Kesler, M. G. and Lee, B. I.: Improve Predictions of Enthalpy of Fractions, Hydro. Proc. (March 1976) 55, p 153.
17. Riazi, M. R. and Daubert, T.E.: Simplify Property Predictions, Hydro. Proc. (March 1980) 115.
18. Lee, B. I. and Kesler, M. G.: A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding State, AIChE J. (1975) 21, 510.
19. Aspen Technology, Inc. (2011), Aspen HYSYS: Simulation Basis Guide, version number V7.3.
20. Soave, G.: Equilibrium Constants from Modified Redlich-Kwong Equation of State, Chem. Eng. Sci. (1972) 27 No. 6, 1197.

21. Peng, D. Y. and Robinson, D. B.: "A New-Constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15(1), 59-65, (1976).
22. Mathias, P. M.: A Versatile Phase Equilibrium Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* (1983), 22, 385.
23. Stryjek, R. and Vera, J. H.: PRSV: An improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and mixtures, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* (1986), 64, 323.
24. Chueh P. L. and Prausnitz J. M.: Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Partial Molar Volumes in Nonpolar Liquid Mixtures, *AIChE J.* (1967) 13, No. 6, 1099-1107.
25. Robinson, D. B. and Peng, D. Y.: The Characterization of the Heptanes and Heavier Fractions, Research Report 28, Gas Producers Assn., Tulsa, Oklahoma (1978).
26. Hankinson R.W. and Thomson G.H.: A New Correlation for Saturated Densities of Liquids and Their Mixtures, *AIChE J.* (1979) 25, No. 4, 653-663.
27. Technical Data Book – Petroleum Refining, Third Edition, API, New York City (1977).
28. Aspen Technology, Inc. (2011), Aspen Physical Property System: Physical Property Methods, version number V7.3.
29. Chueh, P. L. and Prausnitz J. M.: A Generalized Correlation for the Compressibilities of Normal Liquids, *AIChE J.* (1969) 15, No. 3, 471-472.
30. Peneloux, A., Rauzy, E. and Freze, R.: "A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes", *Fluid Phase Equilibria*, 8, 1982, pp 7-23.
31. Stockfleth R. and Dohrn R.: "An algorithm for calculating critical points in multicomponent mixtures which can easily be implemented in existing programs to calculate phase equilibria" *Fluid Phase Equilibria* (1998), No. 145, pp 43-52.

32. J.W. Gibbs J. W., The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Ph.D. LL.D., Chapter on the Equilibrium of Heterogeneous Substances, Green, and Co, Longmans, 1906, pp.55-353.
33. Elliot J.R. and Daubert T.E., Ind. Chem. Res. (1987), 26 (8), pp 1686-1691.
34. Heidemann, R. and Khalil A.: "The calculation of critical points", AIChE J. (1980), 26 (5).
35. Michelsen M. L.: "Calculation of phase envelopes and critical points for multicomponent mixtures", Fluid phase equilibria, vol. 4, issues 1-2, 1980, pp. 1-10.
36. Al-Khafaji, A. H., Abdul-Majeed, G. H., and Hassoon, S. F.: "Viscosity correlation for dead, live and undersaturated crude oils", J. Pet. Res., 1987.
37. Kamel A., Alomair O., and Elsharkawy A.: "Compositional based heavy oil viscosity model for Kuwaiti heavy crude oils", Society of Petroleum Engineers, 2016.
38. Zéberg-Mikkelsen C.K., "Viscosity study of hydrocarbon fluids at reservoir conditions modeling and measurements", Doctoral thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, 2001.
39. Jossi, J.A., Stiel, L.I., and Thodos, G.: "The viscosity of pure substances in the dense gaseous and liquid phases", AIChE J 8, pp 59-63, 1962.
40. Yoon P. and Thodos G.: "Viscosity of nonpolar gaseous mixtures at normal pressures", AIChE J, vol. 16, no. 2, pp 300-304, 1970.
41. Lohrenz, J., Bray, B. G. and Clark, C. R.: "Calculating viscosities of reservoir fluids from their compositions", J Pet. Tech. 16, pp 1171-1176, 1964.

42. Herning, F and Zipperer, L.: "Calculation of the viscosity of technical gas mixtures from the viscosity of individual gases", Gas u Wasserfach 79, pp 69-73, 1936.
43. Computer Modeling Group Ltd., WinProp User Guide, phase-behaviour & fluid property program, Version 2014.
44. Schlumberger. 2005. PVTi and ECLIPSE 300: An Introduction to PVT analysis and compositional simulation. Abingdon Technology Center Training.
45. Pedersen, K. S., Fredenslund, A., Christensen, P. L. and Thoassen, P.: "Viscosity of crude oils", Chem. Eng. Sci. 39, pp 1011-1016, 1984.
46. Pedersen, K. S. and Fredenslund, A.: "An improved corresponding states model for the prediction of oil and gas viscosities and thermal conductivities", Chem. Eng. Sci. 42, pp 182-186, 1987.
47. Murad S. and Gubbins, K. E.: "Corresponding states correlation for thermal conductivity of dense fluids", Chem. Eng. Sci., 32, 499–505, 1977.
48. McCarty, R.D.: "A modified Benedict–Webb–Rubin equation of state for methane using recent experimental data", Cryogenics, 14, 276-280, 1974.
49. Hanley, H.J.M., McCarty, R.D., and Haynes, W.M.: "Equation for the viscosity and thermal conductivity coefficients of methane", Cryogenics 15, 413–417, 1975.
50. Aasberg-Petersen, K., Knudsen, K. and Fredenslund A.: "Prediction of viscosities of hydrocarbon mixtures", Fluid Phase Equilibria 70, 293-308, 1991.

51. Mo, K.C. and Gubbins, K.E.: "Conformal Solution Theory for Viscosity and Thermal Conductivity of Mixtures". *Mol Phys.*, 31, p.825, 1976.
52. Jensen, B.H.: "Densities, Viscosities, and Phase Equilibria in Enhanced Oil Recovery". Ph.D-Thesis, Institut for Kemiteknik , the Technical University of Denmark, 1987 .
53. Quiñones-Cisneros, S. E., Zéberg-Mikkelsen, C. K., and Stenby, E. H.: "The friction theory (f-theory) for viscosity modeling", *Fluid Phase Equilibria*, 169 (2), 249–276, 2000.
54. Chung, T.-H., Ajlan, M., Lee, L. L., and Starling, K. E.: "Generalized Multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27, 671–679, 1988.
55. Quiñones-Cisneros, S. E., Zéberg-Mikkelsen, C. K., and Stenby, E. H.: "One parameter friction theory models for viscosity", *Fluid Phase Equilibria*, 178 (1–2), 1–16, 2001.
56. Uyehara, O. A., and Watson, K. M.: "A universal viscosity correlation", *National Petroleum News*, October 4 (pp. R-714–722), 1944.
57. Dimayuga-Luna, J. C.: "Ajuste del modelo termofísico para reproducir datos experimentales PVT: expansión de liberación diferencial y agotamiento a volumen constante", tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2014.
58. Galicia-Narciso, C.: "Ajuste del modelo termofísico para reproducir datos experimentales PVT: expansión a composición constante y separación multietapa", tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2014.

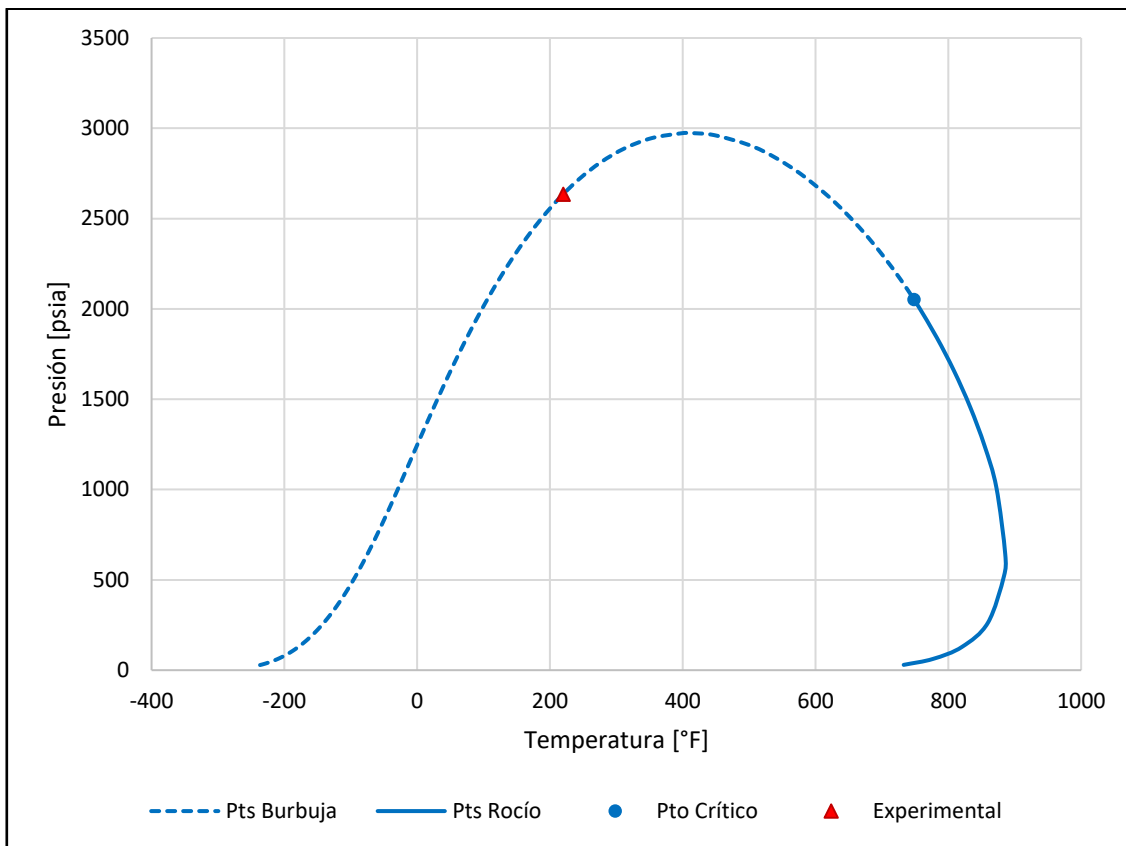
59. López-Mercado, D. N.: "Análisis de la ecuación de estado de Peng-Robinson para representar experimentos PVT de sistemas aceite-gas", tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, 2007.
60. ASTM D-2892
61. Galicia-Narciso, C.: "Estudio de los modelos termodinámicos para el cálculo de equilibrio multifásico en aceites pesados y extrapesados", tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, 2017.

Anexo I. Propiedades de los pseudocomponentes y envolvente de fases P-T

Fluido 1

Tabla I.1. Propiedades de los pseudocomponentes del Fluido 1.

Nombre	T _b [°F]	Masa molar	Den Liq [lb/ft ³]	T _c [°F]	P _c [psia]	v _c [ft ³ /lbmol]	ω
Fracción 1	360.59	144.74	49.86	694.53	357.25	9.0135	0.4624
Fracción 2	599.44	249.51	53.59	914.71	230.07	14.6783	0.7566
Fracción 3	764.05	354.29	55.75	1054.73	170.91	19.3747	0.9834
Fracción 4	885.92	459.06	57.31	1155.57	138.14	23.1903	1.1449
Fracción 5	1033.47	637.10	59.28	1276.91	108.17	28.0756	1.3207

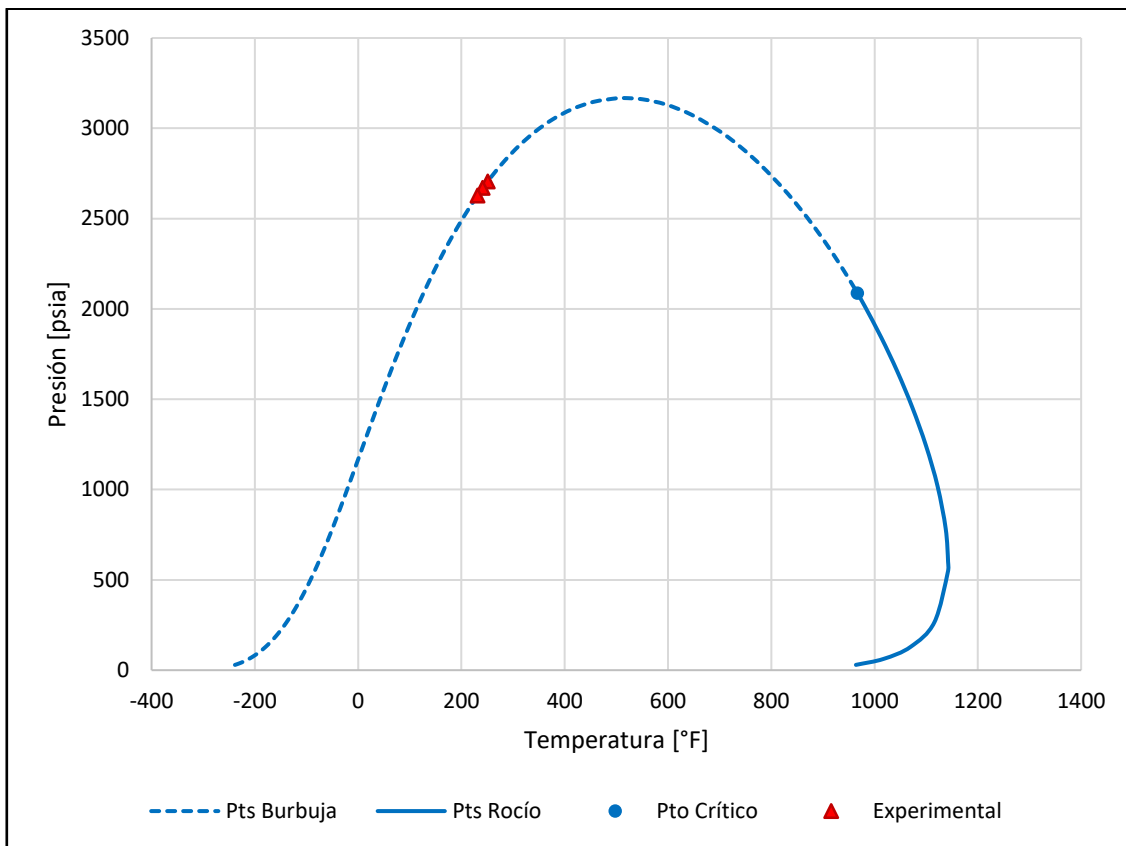


Gráfica I.1. Envolvente de fases P-T del Fluido 1.

Fluido 2

Tabla I.2. Propiedades de los pseudocomponentes del Fluido 2.

Nombre	T _b [°F]	Masa molar	Den Liq [lb/ft ³]	T _c [°F]	P _c [psia]	v _c [ft ³ /lbmol]	ω
Fracción 1	399.66	156.93	51.80	743.22	354.65	9.4437	0.4873
Fracción 2	785.21	371.88	57.61	1090.03	181.71	19.1002	0.9481
Fracción 3	971.93	564.08	60.21	1247.60	134.62	24.7372	1.1756
Fracción 4	1092.21	755.04	62.04	1349.76	112.89	28.5090	1.3015
Fracción 5	1258.21	1227.67	65.15	1497.91	92.87	33.4519	1.4340

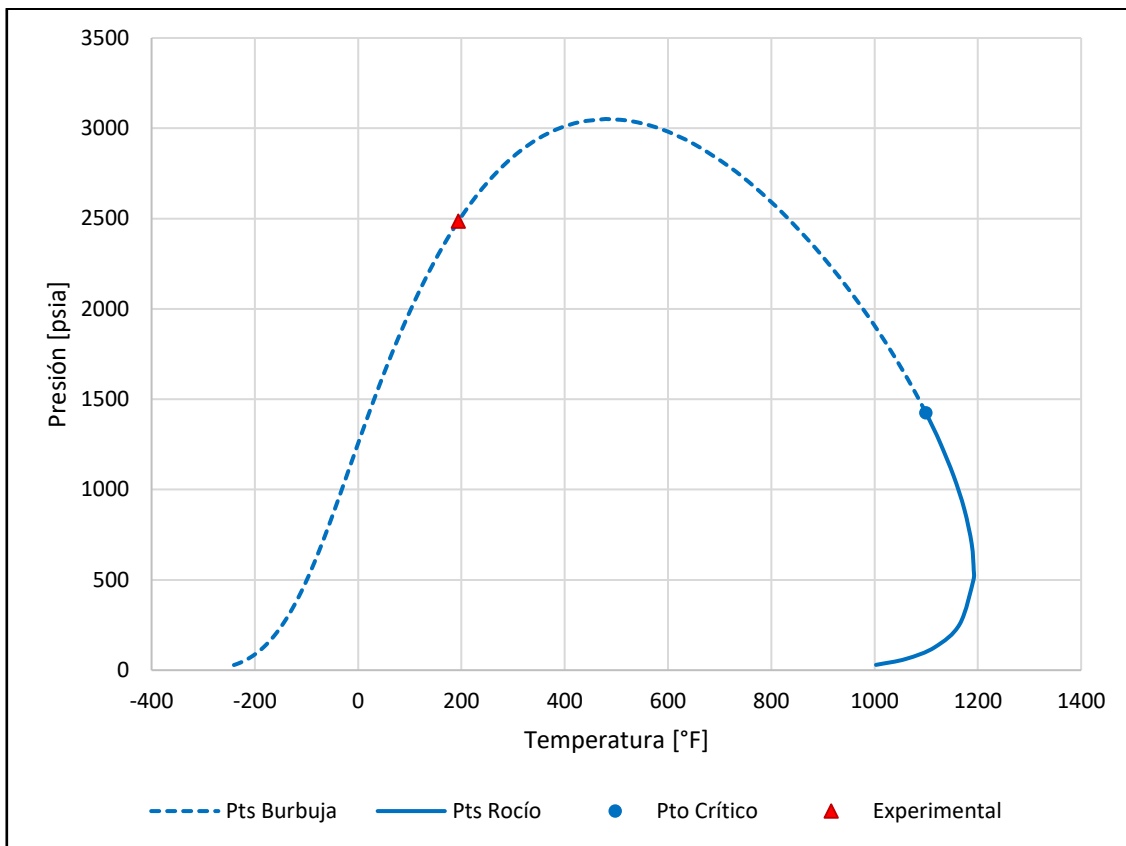


Gráfica I.2. Envoltente de fases P-T del Fluido 2.

Fluido 3

Tabla I.3. Propiedades de los pseudocomponentes del Fluido 3.

Nombre	T _b [°F]	Masa molar	Den Liq [lb/ft ³]	T _c [°F]	P _c [psia]	v _c [ft ³ /lbmol]	ω
Fracción 1	479.15	188.97	53.18	819.50	308.43	11.1558	0.5772
Fracción 2	832.19	412.18	58.28	1130.10	168.36	20.4632	0.9999
Fracción 3	1022.36	635.38	60.98	1290.49	124.97	26.2983	1.2222
Fracción 4	1140.70	858.59	62.88	1392.08	106.01	29.9944	1.3376
Fracción 5	1275.89	1308.83	65.59	1515.19	91.70	33.8902	1.4349

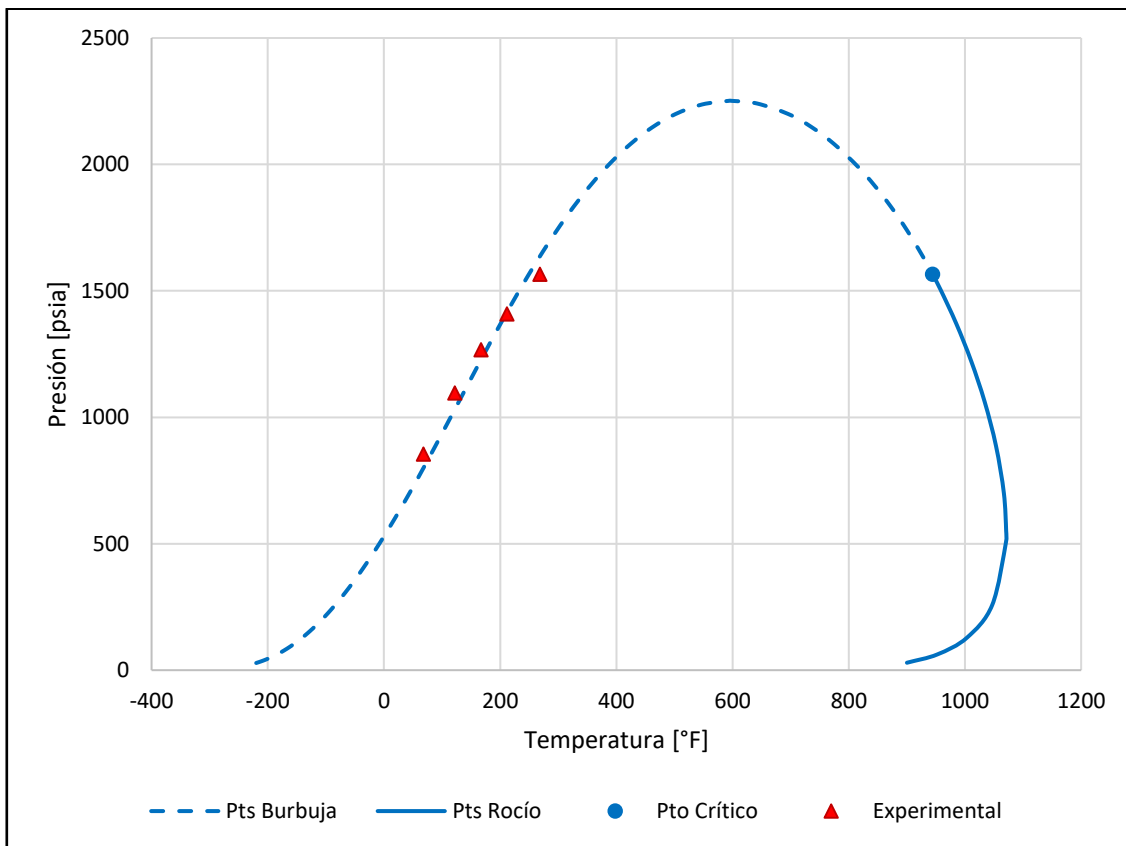


Gráfica I.3. Envoltente de fases P-T del Fluido 3.

Fluido 4

Tabla I.4. Propiedades de los pseudocomponentes del Fluido 4.

Nombre	T _b [°F]	Masa molar	Den Liq [lb/ft ³]	T _c [°F]	P _c [psia]	v _c [ft ³ /lbmol]	ω
Fracción 1	414.17	162.61	51.98	756.65	344.17	9.7725	0.5046
Fracción 2	728.70	328.85	56.73	1040.61	198.55	17.5494	0.9006
Fracción 3	915.15	495.09	59.29	1198.38	145.97	23.0577	1.1195
Fracción 4	1039.76	661.33	61.09	1303.36	120.58	26.9585	1.2589
Fracción 5	1185.79	971.96	63.52	1429.67	99.12	31.5050	1.3943

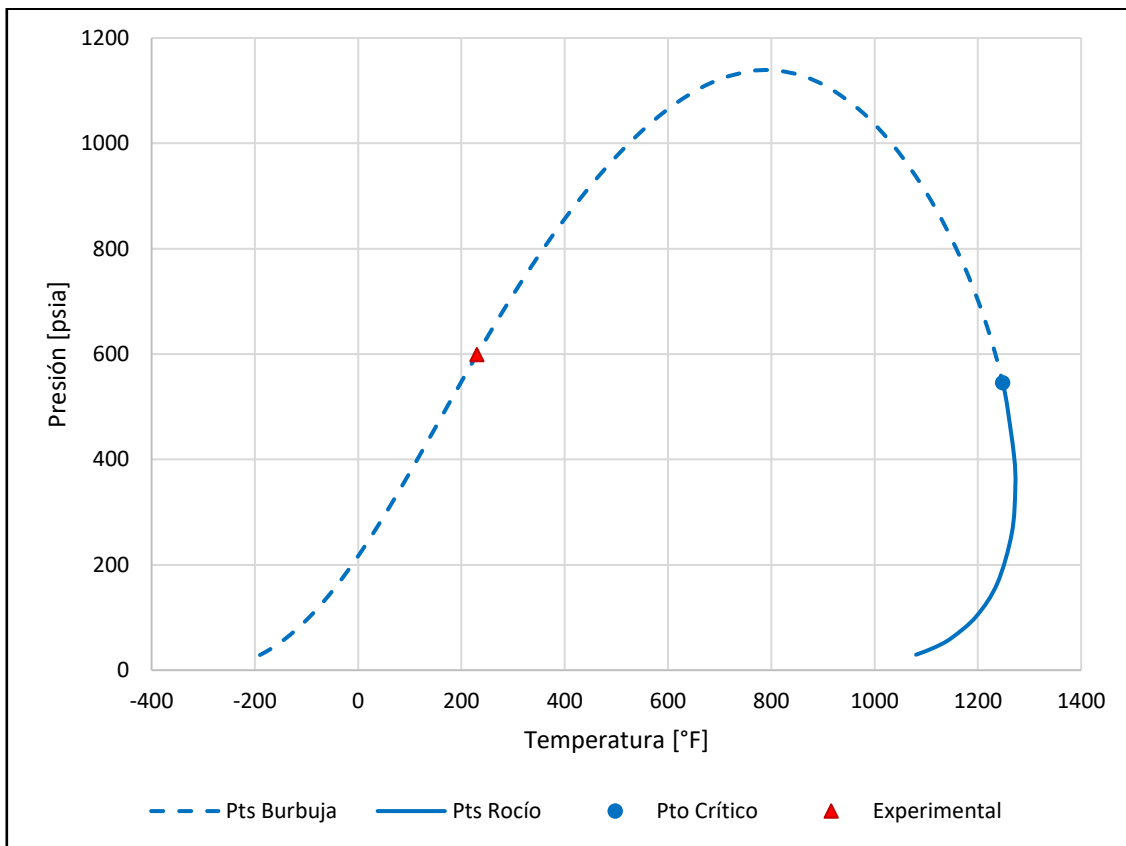


Gráfica I.4. Envoltente de fases P-T del Fluido 4.

Fluido 5

Tabla I.5. Propiedades de los pseudocomponentes del Fluido 5.

Nombre	T _b [°F]	Masa molar	Den Liq [lb/ft ³]	T _c [°F]	P _c [psia]	v _c [ft ³ /lbmol]	ω
Fracción 1	323.10	132.23	48.82	654.09	375.25	8.3687	0.4270
Fracción 2	534.18	216.73	52.32	853.20	253.36	13.1571	0.6781
Fracción 3	694.99	306.05	54.47	991.93	188.07	17.5754	0.9006
Fracción 4	857.09	430.23	56.52	1126.18	140.47	22.5929	1.1298
C30+	1105.78	774.03	64.77	1363.41	88.71	30.1827	1.5247

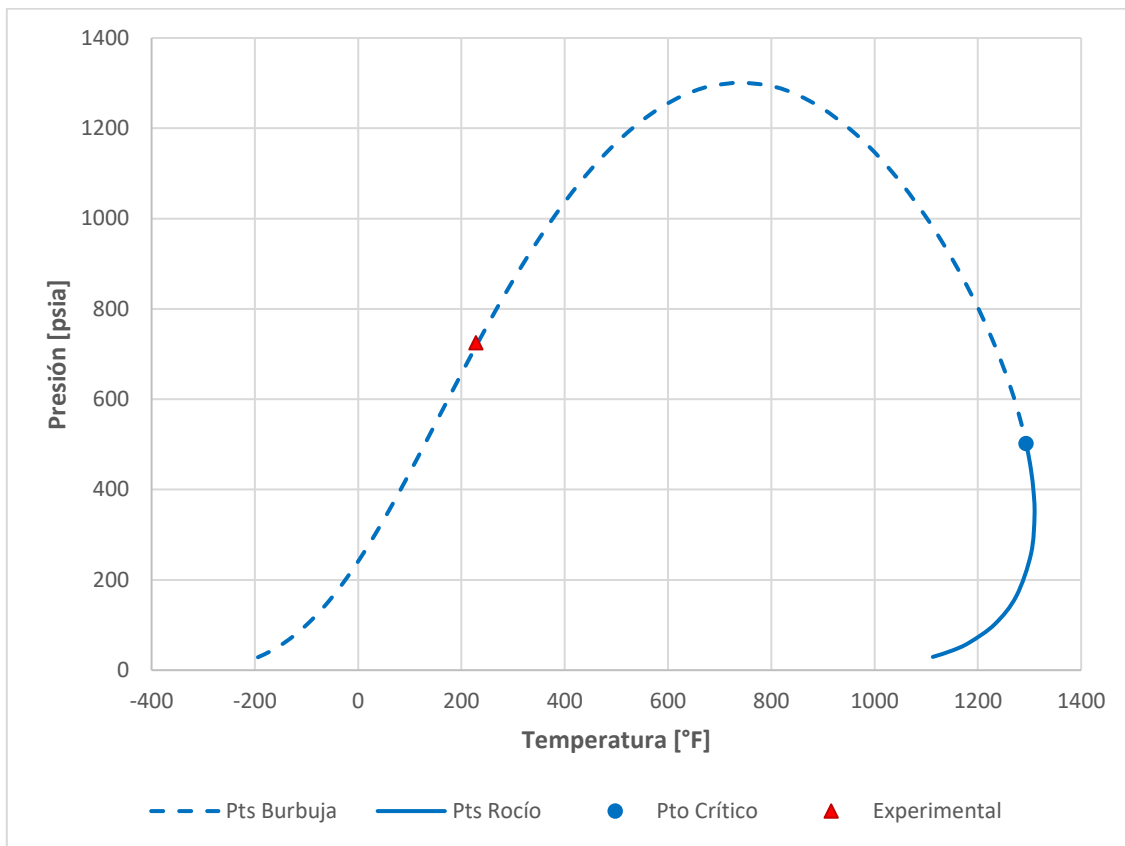


Gráfica I.5. Envoltente de fases P-T del Fluido 5.

Fluido 6

Tabla I.6. Propiedades de los pseudocomponentes del Fluido 6.

Nombre	T _b [°F]	Masa molar	Den Liq [lb/ft ³]	T _c [°F]	P _c [psia]	v _c [ft ³ /lbmol]	ω
Fracción 1	348.00	140.68	49.36	679.44	359.44	8.8537	0.4530
Fracción 2	575.05	236.94	52.95	889.71	235.44	14.1992	0.7315
Fracción 3	746.17	340.84	55.18	1035.34	171.92	19.0723	0.9760
Fracción 4	905.52	477.16	57.19	1166.45	129.59	24.1390	1.1891
C30+	1125.64	809.50	64.05	1381.93	85.87	30.3265	1.5474

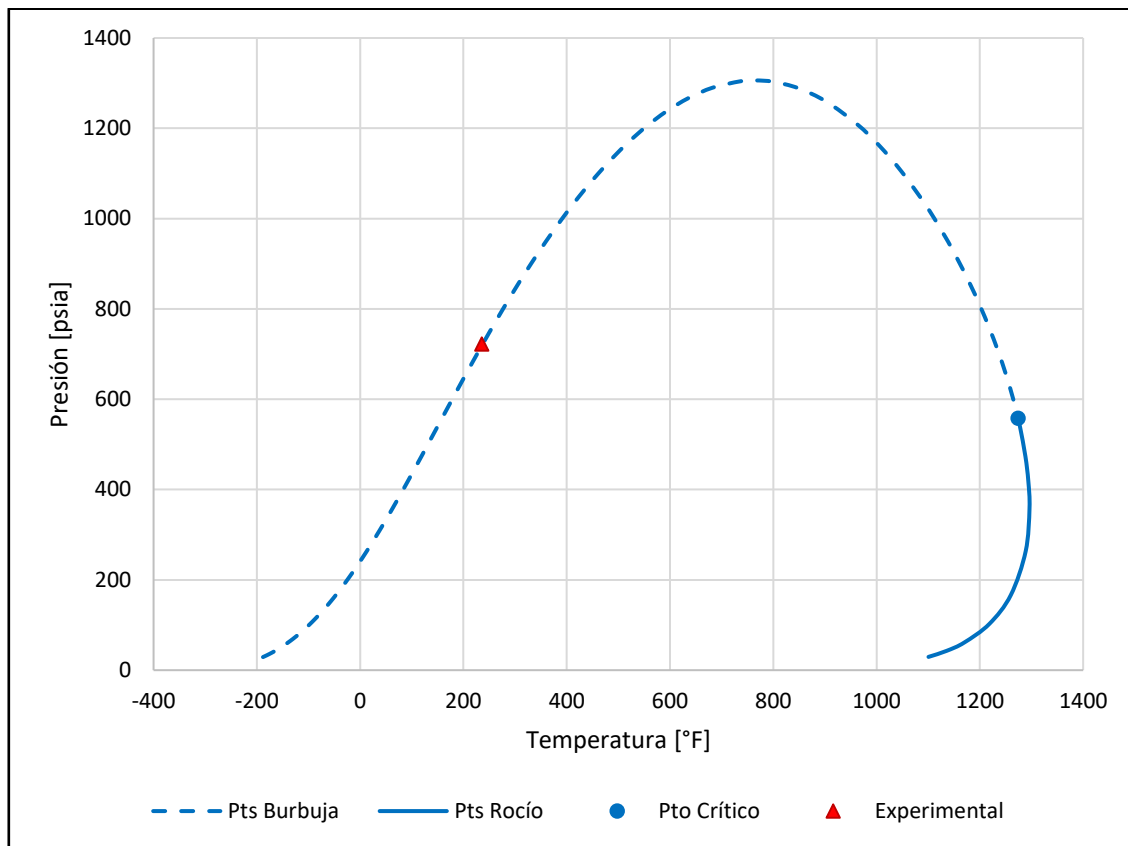


Gráfica I.6. Envoltente de fases P-T del Fluido 6.

Fluido 7

Tabla I.7. Propiedades de los pseudocomponentes del Fluido 7.

Nombre	T _b [°F]	Masa molar	Den Liq [lb/ft ³]	T _c [°F]	P _c [psia]	v _c [ft ³ /lbmol]	ω
Fracción 1	319.10	130.89	48.75	650.07	378.10	8.2886	0.4227
Fracción 2	534.11	216.68	52.33	853.21	253.51	13.1521	0.6779
Fracción 3	695.19	306.19	54.49	992.18	188.09	17.5770	0.9007
Fracción 4	859.16	432.15	56.55	1127.98	140.04	22.6543	1.1324
C30+	1123.76	806.25	65.71	1379.86	85.92	30.3938	1.5513



Gráfica I.7. Envoltente de fases P-T del Fluido 7.