

01174



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

---

---

FACULTAD DE INGENIERIA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA PETROLERA

AJUSTE SEMIAUTOMATICO DE UNA ECUACION  
DE ESTADO GENERALIZADA

T E S I S  
QUE COMO REQUISITO  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERIA PETROLERA  
P R E S E N T A :  
CARLOS ALBERTO FERNANDEZ MONTES

DIRECTORES: DR. FAUSTINO FUENTES NUCAMENDI  
DR. FERNANDO SAMANIEGO VERDUZCO

279156



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.

## **AGRADECIMIENTOS**

**A MIS PADRES FELICIANO Y BERTHA; POR SU FIRME APOYO Y ALEGRÍA EN LOS MOMENTOS DE TRIUNFO Y CONSUELO EN LA DUDA MOMENTÁNEA.**

**A MIS HERMANOS JORGE OCTAVIO Y LUIS IGNACIO; POR SU CARIÑO Y COMPRENSIÓN EN LOS MOMENTOS DIFÍCILES.**

**A MIS ABUELOS FLORENCIO E IGNACIA; POR SU FÉ EN QUE ESTE MOMENTO LLEGARÍA.**

**A MIS ABUELOS JUAN Y GUADALUPE; A QUIENES, A PESAR DE LA DISTANCIA, SIEMPRE LLEVO CONMIGO.**

**A MIS TÍOS OLIVA, LEOBARDO, SARA, MARTA Y JUAN, DE QUIENES SÓLO HE TENIDO CARIÑO Y ATENCIONES.**

**A MIS TÍOS JAVIER, MAYTÉ, ENRIQUE, JUAN, LUISA, CRUZ Y GABRIELA, POR SUS VALIOSOS CONSEJOS, FRUTO DEL CARIÑO QUE NOS UNE.**

**A TODOS MIS PRIMOS, SIN QUIENES NO HUBIERA ENCONTRADO LA RESISTENCIA PARA LLEGAR AL FIN DE ESTA ETAPA.**

**A TODOS MIS SOBRINOS, PARA QUE ESTE TRABAJO SIRVA DE GÚIA Y MOTIVACIÓN EN SU PROPIA SENDA.**

**A TODOS MIS AMIGOS, SIN CUYO CONSEJO Y APOYO, ESTE TRABAJO NO HUBIERA SIDO POSIBLE.**

## AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO,  
POR PERMITIRME SER UNO DE SUS MIEMBROS Y PODER  
PRONUNCIAR SU NOMBRE CON ORGULLO.

A LA FACULTAD DE INGENIERÍA POR DARME LA  
OPORTUNIDAD DE SER UN EGRESADO DE SUS AULAS.

A LOS DOCTORES FAUSTINO FUENTES NUCAMENDI Y  
FERNANDO SAMANIEGO VERDUZCO POR SUS VALIOSOS  
CONSEJOS Y ESTÍMULO EN LA REALIZACIÓN DE ESTE  
TRABAJO.

A LOS DOCTORES JESÚS RIVERA RODRÍGUEZ,  
FERNANDO RODRÍGUEZ DE LA GARZA Y CARLOS LIRA  
GALEANA, POR SUS VALIOSAS APORTACIONES AL  
BORRADOR FINAL DE ESTE TRABAJO.

“HAY HOMBRES QUE DE SU CENCIA  
TIENEN LA CABEZA LLENA;  
HAY SABIOS DE TODAS MENAS  
MAS DIGO SIN SER MUY DUCHO;  
ES MEJOR QUE APRENDER MUCHO  
EL APRENDER COSAS BUENAS.”

*MARTÍN FIERRO*  
JOSÉ HERNÁNDEZ.

## CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	(iv)
ÍNDICE DE FIGURAS.....	(vi)
RESUMEN.....	(viii)
CAPÍTULOS:	
1.-INTRODUCCIÓN.....	(1)
2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	(3)
3.-ECUACIONES CÚBICAS DE ESTADO MÁS POPULARES SEGÚN LA FORMA DE LA ECUACIÓN GENERALIZADA DE MARTIN Y COMPORTAMIENTO DE FASES.....	(11)
3.1.- ECUACIÓN DE ESTADO DE SOAVE-REDLICH-KWONG.....	(12)
3.1.1.- MODIFICACIONES Y APORTACIONES .....	(15)
3.2.- ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON.....	(17)
3.2.1.- MODIFICACIONES Y APORTACIONES .....	(19)
3.3.-ECUACIÓN DE SCHMIDT-WENZEL.....	(24)
3.3.1.- MODIFICACIONES Y APORTACIONES L.....	(28)
3.4.-ECUACIONES QUE GOBIERNAN EL COMPORTAMIENTO DE FASES.....	(29)
3.4.1.-CÁLCULO FLASH.....	(32)
3.4.1.1.-MÉTODO DE APROXIMACIONES SUCESIVAS.....	(32)
3.4.1.2.-MÉTODO HÍBRIDO.....	(35)
3.4.2.-CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE BURBUJEO.....	(37)
3.4.2.1.-MÉTODO DE APROXIMACIONES SUCESIVAS.....	(38)
3.4.2.2.-MÉTODO HÍBRIDO.....	(40)
3.4.3.-CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE ROCÍO.....	(40)
3.4.3.1.-MÉTODO DE APROXIMACIONES SUCESIVAS.....	(41)
3.4.3.2.-MÉTODO HÍBRIDO.....	(42)
4.-METODOLOGÍAS DE AJUSTE PARA LA ECUACIÓN DE ESTADO GENERALIZADA.....	(43)
4.1.-CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PESADA.....	(44)
4.1.1.-CORRELACIONES EMPÍRICAS.....	(45)
4.1.2.-PROCEDIMIENTOS DE LABORATORIO.....	(48)
4.1.3.-ESQUEMAS DE EXPANSIÓN Y REAGRUPAMIENTO.....	(50)

4.2.-AJUSTE DE LAS CONSTANTES $\Omega_a$ Y $\Omega_b$ DE LA ECUACIÓN DE ESTADO Y DEL COEFICIENTE DE INTERACCIÓN BINARIA $k_{CI-CN+}$ MEDIANTE REGRESIÓN NO LINEAL.....	(54)
4.3.-AJUSTE DE INFORMACIÓN EXPERIMENTAL MEDIANTE MANIPULACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE INTERACCIÓN BINARIA DE LOS COMPONENTES HIDROCARBUROS.....	(55)
5.-APLICACIONES Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS MEDIANTE LA METODOLOGÍA PROPUESTA.....	(57)
6.-CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	(79)
NOMENCLATURA.....	(82)
REFERENCIAS.....	(86)
APÉNDICE A.-OBTENCIÓN DE $\Omega_a$ Y $\Omega_b$ DE LA ECUACIÓN DE ESTADO GENERALIZADA MEDIANTE EL MÉTODO DE EDMISTER & LEE.....	(91)
APÉNDICE B.-OBTENCIÓN DE LAS DERIVADAS ANALÍTICAS DE LA FUGACIDAD PARA LA ECUACIÓN DE ESTADO GENERALIZADA.....	(93)
APÉNDICE C.-EXPRESIONES UTILIZADAS POR FUSSELL & YANOSIK PARA EL CÁLCULO DEL COMPORTAMIENTO DE FASES MEDIANTE EL MÉTODO DE NEWTON-RAPHSON DE VARIABLES MÍNIMAS.....	(98)
APÉNDICE D.-NOMOGRAMA DE WHITSON PARA CARACTERIZAR FRACCIONES PESADAS.....	(103)
APÉNDICE E.-CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO MEDIANTE LAS CORRELACIONES DE WILSON Y DE VAROTSIS.....	(104)
APÉNDICE F.-CLASIFICACIÓN DE LOS FLUÍDOS DE YACIMIENTOS Y DESCRIPCIÓN DE PRUEBAS DE LABORATORIO.....	(108)

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1.- Relación entre la ecuación de estado generalizada y las restantes ecuaciones de estado.....	(11)
Tabla 3.2.- Valores de "m" para la corrección de Strijek y Vera.....	(20)
Tabla 3.3.- Valores de "S" para la corrección de Jhavery y Youngren.....	(21)
Tabla 3.4.- Coeficientes de la expresión de Ahmed para la fracción C <sub>7+</sub> .....	(22)
Tabla 3.5.- Coeficientes de la correlación de Ahmed para impurezas e hidrocarburos ligeros.....	(22)
Tabla 4.1.- Coeficientes para la correlación de Riazi-Daubert.....	(45)
Tabla 4.2.- Coeficientes para la modificación 1 de la correlación de Riazi-Daubert.....	(46)
Tabla 4,3.- Coeficientes para la modificación 2 de la correlación de Riazi-Daubert.....	(46)
Tabla 4.4.- Coeficientes de la presión crítica para la correlación de Kesler-Lee.....	(47)
Tabla 4.5.- Coeficientes de la temperatura crítica para la correlación de Kesler-Lee.....	(47)
Tabla 4.6.- Coeficientes del peso molecular para la correlación de Kesler-Lee.....	(47)
Tabla 5.1.- Información composicional de la mezcla S2.....	(58)
Tabla 5.2.- Información composicional de la mezcla S3.....	(59)
Tabla 5.3.- Información composicional de la mezcla 1.....	(59)
Tabla 5.4.- Información composicional de la mezcla 2.....	(60)
Tabla 5.5.- Información composicional de la mezcla 3.....	(60)
Tabla 5.6.- Información composicional de la mezcla 4.....	(61)
Tabla 5.7.- Propiedades físicas y críticas de la fracción pesada de las mezclas S2 y S3.....	(61)
Tabla 5.8.- Caracterización de la fracción pesada para la mezcla 1.....	(62)
Tabla 5.9.- Caracterización definitiva de las mezclas 2, 3 y 4.....	(62)
Tabla 5.10.- Muestra del archivo de datos para los programas de cómputo.....	(64)
Tabla 5.11.- Condiciones de arranque para los casos analizados.....	(65)
Tabla 5.12.- Valores utilizados y calculados para la mezcla S2.....	(66)

Tabla 5.13.- Valores utilizados y calculados para la mezcla S3.....	(67)
Tabla 5.14.- Valores utilizados y calculados para la mezcla 1.....	(67)
Tabla 5.15.- Valores utilizados y calculados para la mezcla 2.....	(69)
Tabla 5.16.- Factor de compresibilidad $Z_g$ observado y calculado para la mezcla 2.....	(69)
Tabla 5.17.- Mezcla 2 pseudoizada según Fong.....	(71)
Tabla 5.18.- Valores utilizados y calculados para la mezcla 2 pseudoizada.....	(71)
Tabla 5.19.-Factor de compresibilidad $Z_g$ observado y calculado para la mezcla 2 pseudoizada...	(71)
Tabla 5.20.-Datos de la función binaria para la ecuación de estado de Peng-Robinson y las correlaciones de Varotsis y Wilson.....	(73)
Tabla 5.21.-Valores utilizados y calculados para la mezcla 3.....	(75)
Tabla 5.22.-Valores obtenidos y calculados para la mezcla 4.....	(77)
Tabla E.1.- Coeficientes para el cálculo de coordenadas del sistema.....	(105)
Tabla F1.-Criterios de clasificación de yacimientos.....	(111)

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.-Funciones de distribución exponencial y de curtosis izquierda.....	(5)
Figura 2.2.- Funciones de probabilidad para la representación de la distribución de la fracción molar en la fracción pesada.....	(6)
Figura 2.3.-Modelo de distribución semicontinua.....	(7)
Figura 3.1.- Diagrama de "U" y "W" definidas por la ecuación (1) para el factor de compresibilidad crítico y la variable $\beta_c$ calculado como $b/V_c$ .....	(25)
Figura 5.1.- Distribución de la fracción molar de la fracción pesada en la mezcla 3.....	(62)
Figura 5.2.- Valores observados y calculados para la mezcla S2.....	(66)
Figura 5.3.- Valores observados y calculados para la mezcla S3.....	(67)
Figura 5.4- Factor $Z_g$ observado y calculado para la mezcla 1.....	(68)
Figura 5.5.- Volumen relativo observado y calculado para la mezcla 1.....	(68)
Figura 5.6.- Gas producido acumulado $G_p$ observado y calculado para la mezcla 2.....	(70)
Figura 5.7.- Saturación de líquido observada y calculada para la mezcla 2.....	(70)
Figura 5.8.- Gas producido acumulado $G_p$ observado y calculado para la mezcla 2 pseudoizada..	(72)
Figura 5.9.- Saturación de líquido $S_l$ observada y calculada para la mezcla 2 pseudoizada.....	(72)
Figura 5.10.- Factor de compresibilidad del gas observado y calculado para la mezcla 3.....	(73)
Figura 5.11.- Factor de desviación de dos fases observado y calculado para la mezcla 3.....	(73)
Figura 5.12.- Gas producido acumulado calculado y observado para la mezcla 3.....	(74)
Figura 5.13.-Saturación de líquido observada y calculada para la mezcla 3.....	(74)
Figura 5.14.-Factor de compresibilidad $Z_g$ observado y calculado para la mezcla 3.....	(75)
Figura 5.15.-Factor de desviación de dos fases $Z_{2f}$ observado y calculado para la mezcla 3.....	(75)
Figura 5.16.-Gas producido acumulado $G_p$ observado y calculado para la mezcla 3.....	(76)
Figura 5.17.-Saturación de líquido $S_l$ observada y calculada para la mezcla 3.....	(76)
Figura 5.18.-Volumen relativo calculado y observado para la mezcla 4.....	(77)

Figura F1.-Relación entre RGA inicial y concentración de la fracción pesada.....	(108)
Figura F2.-Relación entre RGA inicial, fase presente en el yacimiento y concentración de la fracción pesada.....	(110)
Figura F3.- Ilustración esquemática de la prueba de agotamiento a volumen constante.....	(113)
Figura F4.-Ilustración esquemática de la prueba de expansión a composición constante.....	(115)

## **RESUMEN**

En este trabajo se presenta una metodología semiautomática para ajustar una ecuación de estado cúbica generalizada a datos experimentales obtenidos de mezclas de hidrocarburos, realizando previamente una caracterización de la fracción pesada C<sub>+</sub> basada en un modelo de distribución continua de la fracción molar en función del peso molecular. En la metodología de ajuste se consideran como variables de operación a los coeficientes de interacción binaria entre los componentes hidrocarburos para reproducir los datos de pruebas de expansión a composición constante y de agotamiento a volumen constante.

Se utiliza una forma de ecuación de estado generalizada propuesta por Martin y se proporcionan una nueva forma de las derivadas de la fugacidad con respecto a la presión, la composición y el coeficientes de interacción binaria entre el componente C<sub>1</sub> y la fracción pesada C<sub>+</sub>, basadas en la misma ecuación de estado, además de plantear y utilizar un procedimiento alternativo para obtener los parámetros  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  para la ecuación de estado generalizada utilizada a lo largo de este trabajo.

La metodología de ajuste elegida consiste de tres pasos principales :

1.-Caracterización de la fracción pesada C<sub>+</sub> mediante un modelo de distribución continua de la fracción molar y reagrupación en pseudo-componentes con propiedades físicas y críticas adecuadas para su uso con una ecuación de estado.

2.-Teniendo adecuadamente caracterizada la fracción pesada C<sub>+</sub>, se procederá a calcular los valores del coeficiente de interacción binaria entre el componente hidrocarburo más ligero y la fracción pesada y de los coeficientes de interacción binaria hidrocarburo-hidrocarburo, a fin de reproducir la presión de saturación de la mezcla.

3.-Con este conjunto de coeficientes de interacción binaria se procede a tratar de reproducir la información procedente del laboratorio con que se cuente en ese momento (agotamiento diferencial volumen constante, pruebas de separadores, etc.), mediante el método propuesto por Slot-Petersen<sup>1</sup>, basado en una función binaria.

El procedimiento de ajuste es aplicado en muestras de gas y condensado y aceite volátil<sup>1-3</sup>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

Dentro de la industria petrolera es de gran interés contar con modelos que permitan caracterizar a las mezclas de hidrocarburos que se obtienen de los yacimientos, tanto para planear los esquemas de explotación y recuperación más adecuados, como para el manejo óptimo en las instalaciones superficiales, considerando que, con el gran avance que han tenido los sistemas de cómputo en la actualidad, la simulación numérica composicional de yacimientos se vuelve una posibilidad realista.

La caracterización de dichas mezclas normalmente se lleva a cabo partiendo del análisis de muestras de fluidos, consideradas representativas del yacimiento, en el laboratorio, donde se les somete a estudios correspondientes al comportamiento de las fases líquido-vapor a diferentes niveles de presión, en donde se engloban tanto el comportamiento volumétrico de dichas fases como su equilibrio termodinámico, a fin de evaluar correctamente al yacimiento de donde provienen.

Es en este punto donde toma una importancia fundamental el uso de ecuaciones de estado, herramientas poderosas con que se cuenta para poder modelar en forma aceptable el comportamiento de fases de las mezclas en una amplia gama de presiones y temperaturas. A pesar de los avances importantes que la teoría de líquidos ha experimentado en las últimas tres décadas, las ecuaciones de estado más usadas son expresiones semiempíricas que sólo proporcionan resultados aceptables al aplicarlas a mezclas semejantes a aquellas utilizadas para la obtención de la ecuación original, ó en intervalos limitados de presión y/o temperatura, por lo que es norma aceptada en general que ninguna ecuación de estado es capaz de predecir con exactitud el comportamiento de las mezclas complejas que se recuperan de los yacimientos de hidrocarburos en general, por lo que el desarrollo de metodologías de ajuste de estas ecuaciones es de gran importancia.

Esta incapacidad es debida en parte a que las ecuaciones de estado más utilizadas fueron formuladas con base en el comportamiento de fluidos puros ó en mezclas sencillas de pocos componentes, suposición que no se cumple al aplicar las ecuaciones a las mezclas recuperadas de los yacimientos, constituidas por multitud de componentes, de los cuales, sólo una parte puede ser detectada en el laboratorio con precisión, tales como los componentes  $C_1$  a  $C_6$ , los gases no hidrocarburos que normalmente se presentan en la mezcla y el resto, conformado por un conjunto de hidrocarburos de alto peso molecular que no pueden ser definidos por limitaciones tecnológicas del equipo de laboratorio, se engloban en una fracción pesada  $C_+$ , pudiendo obtenerse algunas propiedades que sirven para caracterizarla, tal como el peso molecular, la densidad relativa y la temperatura normal de ebullición.

Se conocen diferentes técnicas de ajuste para las ecuaciones cúbicas de estado, reconociéndose tres grandes tendencias para ello: el ajuste mediante una caracterización adecuada de la fracción pesada; el ajuste de los parámetros de la ecuación de estado  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  y la asignación de coeficientes de interacción binarios entre los componentes de la mezcla.

Los objetivos contemplados en este trabajo son:

- 1.-Realizar una revisión breve de las ecuaciones de estado más utilizadas dentro de la industria petrolera.
- 2.-Presentar las expresiones que gobiernan el comportamiento de fases y algunos métodos de resolución para condiciones cercanas al punto crítico.
- 3.-Presentar una metodología de ajuste para una ecuación cúbica de estado generalizada, basada en una caracterización adecuada de la fracción pesada de la mezcla a considerar y la modificación de los coeficientes de interacción binarios para los componentes hidrocarburos, mediante la suposición básica propuesta por Slot-Petersen<sup>1</sup>
- 4.-Aplicar la metodología propuesta a diversas mezclas de hidrocarburos<sup>1-3</sup> con las ecuaciones de estado a las que puede reducirse la ecuación generalizada.

Estos objetivos pretenden explicarse a lo largo de este trabajo, que, a grandes rasgos, se divide en cuatro partes principales: revisión bibliográfica, revisión de las ecuaciones de estado más importante y obtención de las expresiones necesarias para el cálculo del comportamiento de fases, la creación del modelo basado en la metodología con la ecuación de estado generalizada y su aplicación a casos de prueba y, finalmente, el análisis de resultados y la elaboración de conclusiones obtenidas de la aplicación de la metodología.

## CAPÍTULO 2

### REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Existe una gran cantidad de trabajos relacionados con el equilibrio de fases no sólo dentro de la ingeniería petrolera en general, sino también dentro de las ciencias químicas también se ha observado un gran interés sobre métodos de caracterización de fracciones pesadas de hidrocarburos y ecuaciones de estado, pudiendo ser fuentes alternas de información para todo aquél interesado en el tema. La búsqueda bibliográfica primaria de este trabajo se ha enfocado hacia los siguientes tópicos:

- a) Ecuaciones de estado de mayor utilización y reconocimiento dentro de la industria Petrolera.
- b) Técnicas para resolver los problemas de equilibrio de fases tales como el cálculo flash y la predicción de la presión de saturación.
- c) Correlaciones para la obtención de propiedades físicas y críticas de las fracciones pesadas de hidrocarburos.
- d) Métodos de distribución continua de fracciones pesadas
- e) Técnicas de ajuste para ecuaciones de estado en general

#### Ecuaciones de estado más utilizadas en la industria petrolera

Una ecuación de estado puede definirse como un modelo matemático que nos permite relacionar a la presión, el volumen, la temperatura y composición del sistema a fin de obtener el comportamiento de algunas propiedades que dependen de las variables anteriormente mencionadas. En este trabajo se hace uso de una ecuación generalizada de estado, en la forma de la ecuación de Martin<sup>4</sup>, debido a que en esta ecuación, existe la posibilidad de representar a una amplia gama de ecuaciones de estado con sólo asignar algunos valores a constantes específicas que modifican los parámetros de atracción y repulsión para obtener alguna ecuación en particular.

Dentro de las ecuaciones más populares empleadas en la Industria Petrolera pueden mencionarse la de Redlich-Kwong<sup>5</sup>, la de Soave-Redlich-Kwong<sup>6</sup> y la de Peng-Robinson<sup>7</sup>.

La ecuación de Redlich-Kwong es la pionera en este campo, ya que representa el primer intento serio de mejorar la capacidad de predicción de una ecuación de estado de la forma de van der Waals, al modificar el parámetro de atracción haciéndolo dependiente de la temperatura, enfoque que se reproduce de diferente manera en las ecuaciones de Soave y Peng-Robinson.

La ecuación de Schmidt-Wenzel<sup>8,9</sup> propone una modificación al término de atracción "a" que introduce al factor acéntrico " $\omega$ " como un tercer parámetro. Los autores proponen una metodología para obtener los parámetros  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$ , y para la obtención de la variable " $\alpha$ " que interviene en el cálculo de "a", manteniendo al parámetro de repulsión "b" independiente de

la temperatura. Según los autores, la ecuación de estado propuesta por ellos obtiene mejores resultados al calcular la densidad del líquido y las presiones de vapor en componentes puros.

### **Técnicas de solución de las ecuaciones utilizadas en el equilibrio de fases**

Existen varias técnicas para resolver las ecuaciones de equilibrio de fases y la gran mayoría se encuentran disponibles en la literatura, pero todas se basan en suponer que la mezcla se encuentra en equilibrio termodinámico, lo que implica que cada uno de los componentes de la mezcla también se encuentran en equilibrio, con lo cual se genera un conjunto de ecuaciones de naturaleza no lineal, que deben ser resueltas en forma iterativa para las incógnitas elegidas, tales como presión de saturación y composición de la fase recién aparecida, en los cálculos de presión de saturación, ó las cantidades relativas de cada componente en cada fase y de cada fase presente en la mezcla a una cierta presión ó temperatura, como en el cálculo flash. Las técnicas desarrolladas se basan en alguno de los enfoques siguientes:

-Resolver desacopladamente las ecuaciones mediante un proceso iterativo (método de aproximaciones sucesivas)<sup>9-12</sup>.

-Resolver en forma simultánea a la totalidad de las ecuaciones y establecer un esquema iterativo hasta obtener la convergencia sobre todas las incógnitas(método de Newton)<sup>12,16</sup>.

-Resolver las ecuaciones en una primera etapa desacopladamente durante un cierto número de iteraciones y luego cambiar a la resolución acoplada (método híbrido)<sup>13-15</sup>.

-En el caso del cálculo flash, hacer un barrido previo sobre cuál fase se encuentra en cantidad mayor y proceder a resolver las incógnitas de la otra fase mediante una resolución acoplada<sup>12</sup>.

Cada uno de estos enfoques tiene sus desventajas y ventajas, pero han sido ampliamente usados dentro de la Industria con buenos resultados, habiéndose presentado las mejoras sobre estas técnicas en el apartado matemático, al usar nuevos algoritmos de resolución de ecuaciones, tales como el método de gradientes conjugados ó algoritmos de matrices dispersas, así como preconditionadores y generadores de primeras aproximaciones, necesarios para la técnica de resolución acoplada. El siguiente paso es la creación de esquemas llamados híbridos que incorporan combinaciones de métodos de resolución de las ecuaciones, aprovechando alguna de las ventajas que tienen, como insensibilidad a la aproximación inicial ó de rápida convergencia cerca de la solución, con el fin de acelerar la convergencia y reducir el número total de iteraciones.

### **Correlaciones para la obtención de propiedades de fracciones de hidrocarburos**

Existen una gran cantidad de correlaciones para la obtención de propiedades físicas y críticas de las fracciones de hidrocarburos, pero, a excepción de un sólo trabajo localizado en la literatura<sup>17</sup> y enfocado a las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y a algunas de las modificaciones de la ecuación de Redlich-Kwong, no se encontró una referencia que haya documentado el comportamiento de dichas correlaciones en el uso con ecuaciones de estado.

En este trabajo se documentarán sólo las correlaciones mencionadas en ese análisis, ya que también son las sugeridas para calcular las propiedades definitivas de las fracciones expandidas de la fracción pesada mediante un modelo de distribución continua.

\*La suma de los productos de la fracción molar y del peso molecular de cada pseudo-componente, debe ser igual al producto de la fracción molar y del peso molecular de la fracción pesada.

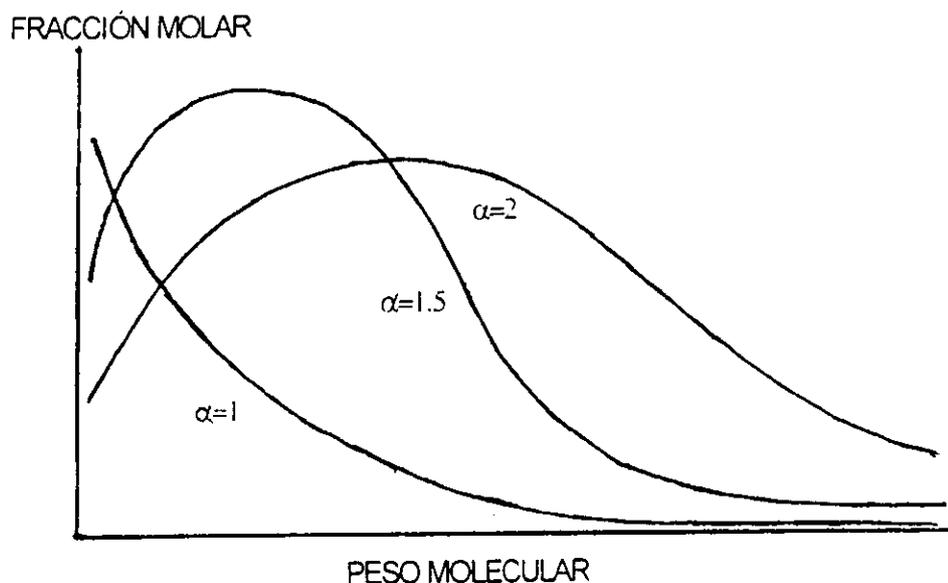
$$\sum_{n=1}^{N+} z_n MW_n = z_{C7+} MW_{C7+}$$

\*La suma de los productos de la fracción molar y del peso molecular, dividido entre la densidad relativa de cada pseudo-componente individual, debe ser igual al de la fracción pesada.

$$\sum_{n=1}^{N+} \frac{z_n MW_n}{\gamma_n} = \frac{z_{C7+} MW_{C7+}}{\gamma_{C7+}}$$

Dentro de los esquemas de expansión han cobrado gran importancia aquellos que usan funciones probabilísticas de distribución de la fracción molar y los que usan conceptos de termodinámica continua, mismos que se explican a continuación.

Los esquemas probabilísticos proponen que la forma de la curva de la distribución molar puede ser representada por un conjunto reducido de parámetros, tal como se muestra en la figura 2.2 (Whitson<sup>18</sup>):



**FIG.2.2.-FUNCIONES DE PROBABILIDAD PARA LA REPRESENTACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE LA FRACCIÓN MOLAR EN LA FRACCIÓN PESADA**

Estos parámetros de las funciones probabilísticas pueden ser considerados como ajustables dentro de un intervalo bien definido, como lo mencionan los autores que los proponen.

Los modelos que utilizan la teoría de distribución termodinámica semi-continua<sup>19</sup> se basan en la idea de que la mezcla de hidrocarburos se encuentra conformada por componentes que se

### Esquemas de expansión y reagrupamiento

Los esquemas de expansión y reagrupamiento de las fracciones indefinidas se refieren a los procedimientos para dividir a la fracción pesada en grupos de hidrocarburos con un sólo número de carbonos( C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> ) y que son descritos por las mismas propiedades físicas que los hidrocarburos puros(presión crítica P<sub>c</sub>, temperatura crítica T<sub>c</sub>, temperatura de ebullición T<sub>b</sub>, factor acéntrico ω, peso molecular MW, densidad relativa γ ). Muchos autores han propuesto diferentes esquemas para extender el comportamiento de la distribución molar, basándose en la observación de que los sistemas ligeros, como el de gas y condensado, exhiben una distribución exponencial, en tanto que sistemas más pesados manifiestan un comportamiento de curtosis izquierda, como se muestra en la figura siguiente:



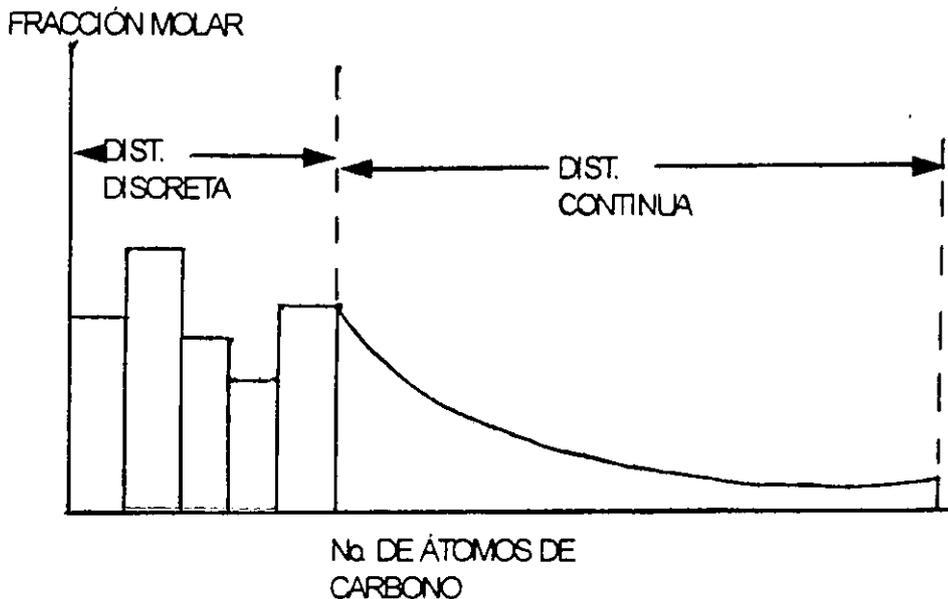
**FIG. 2.1.-FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN EXPONENCIAL Y DE CURTOSIS IZQUIERDA**

De estos estudios, se desprende que deben cumplirse algunos requerimientos de gran importancia al aplicar alguno de los esquemas de expansión:

\*La suma de las fracciones molares de los pseudocomponentes debe ser igual a la fracción molar de la fracción pesada.

$$\sum_{n=7}^{N+} z_n = z_{C7+}$$

encuentran en cantidades discretas dentro de ella, tales como los componentes  $C_1$  a  $C_6$  y gases no hidrocarburos normalmente presentes en ella, como el  $N_2$ , el  $H_2S$  y el  $CO_2$ , mientras que los componentes no identificados pueden ser descritos por una función de distribución continua, la cual puede ser usada para describir a las fracciones pesadas y, si es el caso, poder realizar un proceso de reagrupamiento, como se indica más adelante. La representación esquemática de un modelo de distribución semicontinua se presenta en la figura 2.3:



**FIG.2.3.-MODELO DE DISTRIBUCIÓN SEMI-CONTINUA**

Matemáticamente, este tipo de modelo se expresa mediante la siguiente condición:

$$\sum_{i=1}^{Nd} z_i + \sum_{j=Nd+1}^{Nf} \eta_j \int_l F_j(l) dl = 1$$

Donde  $z_i$  es la fracción molar de los componentes discretos,  $Nd$  representa el número de dichos componentes,  $Nf$  es el número de fracciones continuas,  $\eta_j$  es la fracción molar de cada una de las fracciones continuas usadas,  $F_j(l)$  es la función de distribución molar de cada fracción continua e  $l$  es la variable de distribución (MW, Tb, etc.).

Normalmente se acepta que, con un número suficientemente grande de pseudo-componentes, es posible obtener una predicción aceptable del comportamiento PVT con la ecuación de estado, pero, al ser usados en ciertas aplicaciones, tales como simulación numérica composicional ó diseño de instalaciones superficiales, los recursos necesarios para procesar este gran conjunto de componentes se ve incrementado hasta un grado que puede hacer impráctica su utilización.

Los esquemas de reagrupamiento<sup>18,21</sup> nacen al observarse esta limitante importante de los procesos de expansión, y en general, tratan de reducir el número de componentes de número de carbonos simple de la fracción pesada, en nuevos pseudo-componentes de número múltiple

de carbonos, con propiedades promedio de cada pseudo-componente, obtenidas mediante correlaciones adecuadas y aplicando reglas de mezclado para obtenerlas.

Al llegar a este punto, es necesario establecer la diferencia entre reagrupamiento de los componentes expandidos de la fracción pesada y la pseudoización de todos componentes de la mezcla en pseudocomponentes. El reagrupamiento se lleva a cabo únicamente sobre la fracción pesada ó su análisis extendido, en tanto que la pseudoización de componentes se lleva a cabo sobre la totalidad de los componentes de la mezcla, aunque ambos términos son usados como sinónimos en algunos casos.

Dada la naturaleza matemática del problema de representar el comportamiento de fases, existen varios problemas asociados con el reagrupamiento de los componentes originales en un número menor sin perder la potencia predictiva de la ecuación de estado, los cuales incluyen la selección de grupos para los componentes puros y la conformación de un pseudocomponente que lo represente, práctica conocida como "pseudoización", habiendo sido tratado este problema en varias referencias bibliográficas, dando la impresión de que, dependiendo de la aplicación que se desee realizar (simulación numérica composicional, representación de fenómenos térmicos y de recuperación mejorada ó diseño de instalaciones superficiales), puede aplicarse alguna de las metodologías propuestas, reconociéndose que no existe todavía una metodología estándar rigurosa para proceder a esta pseudoización de los componentes, usándose en vez de ella, algunas reglas "de dedo", dependiendo de la experiencia que el personal encargado del estudio tenga sobre este tipo de actividad.

### **Enfoques usados en el ajuste de ecuaciones de estado a información experimental**

A lo largo del tiempo, se han realizado grandes esfuerzos por extender la aplicación de las ecuaciones de estado a fluidos de petróleo y paralela a estos esfuerzos, surge la pregunta ¿cuáles son los parámetros que pueden ser usados como variables de ajuste?

Tratando de contestar esta pregunta se establece que, teóricamente, toda la información que entre en el cálculo de la ecuación de estado, así como los propios parámetros de la ecuación de estado, puede ser utilizada como variables de ajuste. La información de entrada a la ecuación de estado es<sup>22</sup>:

-Presión, crítica, temperatura crítica, factor acéntrico y peso molecular de cada componente presente en la mezcla.

-Coeficientes de interacción binaria entre cada par de componentes.

-Composición que se desea analizar.

Los parámetros de las ecuaciones de estado que pueden ser usados como variables de ajuste son  $\Omega_n$  y  $\Omega_b$  de cada componente.

Para los componentes bien definidos de la mezcla, se cuenta con datos precisos de las propiedades críticas y del factor acéntrico, por lo que normalmente no se justifica su uso como variables de ajuste, con excepción quizá del metano. Las propiedades de la fracción pesada usualmente son obtenidas de correlaciones empíricas y como cada fracción pesada se encuentra formada por muchos componentes diferentes no identificados, el uso de

correlaciones puede no ser la mejor elección, de ahí que se vea justificado el usar las propiedades críticas y el factor acéntrico de la fracción pesada como variables de ajuste

Los coeficientes de interacción binaria son introducidos para tomar en cuenta el efecto de fuerzas polares en las interacciones entre dos componentes. Las ecuaciones de estado no contemplaban la reproducción del comportamiento de sustancias muy alejadas de la esfericidad, tal como lo hace la fracción pesada de los fluidos de petróleo. Una forma de compensar esto es mediante la introducción del coeficientes de interacción binaria para esta fracción, por lo que este parámetro puede ser usado como variable de ajuste.

La composición original de la mezcla no es un conjunto que sea utilizado normalmente como variable de ajuste, aunque puede ser utilizada para verificar la consistencia del análisis experimental mediante la verificación del cumplimiento de balances máxicos<sup>23</sup>.

Algunos autores han elegido entre esta gama de parámetros y han seleccionado subconjuntos de éstos como variables de ajuste; entre aquéllos están:

-Pedersen y coautores<sup>24,22</sup> realizan un procedimiento de caracterización de la fracción pesada, así como la modificación del peso molecular dentro de la incertidumbre experimental en su medición para ajustar información experimental.

-Smart y Coats<sup>25</sup> consideran como variables de ajuste a  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  de cada componente, así como a los coeficientes de interacción binaria entre los componentes de la mezcla y proponen que un conjunto necesario y suficiente para realizar el ajuste con una ecuación de estado, está formado por  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  del metano y de la fracción pesada, así como el coeficiente de interacción binaria entre el metano y la fracción pesada.

-Gani y Fredenslund<sup>26</sup> han desarrollado una metodología que contempla un análisis de sensibilidad para seleccionar las variables de ajuste y un estudio de factibilidad para verificar si el ajuste es posible.

-Slot-Petersen<sup>1</sup> determina que el valor y número de coeficientes de interacción binaria entre componentes hidrocarburos diferentes de cero es un conjunto de variables de ajuste adecuado para reproducir información experimental.

La forma más común de encontrar los valores de las variables de ajuste es mediante regresión no lineal, aunque algunos autores, como Slot-Petersen recurren a otro tipo de métodos. Una variante interesante es tomar alguna de las variables de ajuste y, en vez de introducirla en el proceso de regresión, obtener su valor al introducirla como incógnita en los cálculos termodinámicos, como lo muestran Da Silva y Rodríguez<sup>27</sup> y Trujillo y Rodríguez<sup>28</sup>.

En esta tesis se trata de conjuntar algunas de las ventajas de cada uno de estos enfoques:

-Caracterizar a la fracción pesada de la mezcla bajo análisis con un método de distribución de la fracción molar probabilístico, específicamente el método propuesto por Whitson<sup>18,20</sup>, método que, se concluye en base a la información, es más preciso que el usar sólo correlaciones de propiedades físicas y críticas.

-El uso de una ecuación de estado que permite que las variables  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  puedan variar de un componente a otro, característica que las ecuaciones de estado convencionales como la de Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong no tienen, de ahí la inclusión de la ecuación de estado de Schmidt-Wenzel como una opción más<sup>14</sup>.

-En los cálculos de equilibrio de fases, es necesario emplear las derivadas de algunas funciones, las cuales son necesarias para obtener los coeficientes del sistema de ecuaciones que se resuelve en cada iteración en la resolución simultánea de las ecuaciones de equilibrio termodinámico, obtenidas normalmente de manera numérica y que pueden ser fuentes potenciales de introducción de error, pero dentro de la bibliografía, no pueden encontrarse con mucha facilidad esfuerzos para corregirlo<sup>29,14</sup>, en forma de expresiones analíticas que las representen, en una forma que resulte familiar al usuario en cuanto a la nomenclatura usada, por lo que se considera útil derivar dichas expresiones para la ecuación de estado generalizada utilizada a lo largo de este trabajo.

-Se ha optado por la utilización de la técnica de Slot-Petersen<sup>1</sup> que, pese a su simplicidad, ha probado ser eficaz en el ajuste de ecuaciones de estado, al permitir que la ecuación de estado de Peng-Robinson represente con exactitud el comportamiento de fase retrógrado de fluidos de gas y condensado cercanos al punto crítico, mediante la técnica de generar y modificar los coeficientes de interacción binarios entre los componentes hidrocarburos, además de que esta técnica mantiene sin cambio todas las características de la ecuación de estado elegida a lo largo de todo el proceso, a diferencia de otras metodologías, que permiten la modificación de  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$ .

Previamente, en la literatura se había mostrado que la ecuación de Peng-Robinson aparentemente era incapaz de reproducir esta región con eficacia<sup>17</sup>, pero Slot-Petersen<sup>1</sup> fue capaz de obtener ajustes de gran calidad a 6 mezclas de fluidos artificiales, que variaban de aceite negro hasta gas seco.

El autor menciona que su técnica puede ser usada con cualquier ecuación de estado, al no intervenir en los cálculos variables que también intervengan en los cálculos con la ecuación de estado, a excepción de los coeficientes de interacción binaria, lo que representa la ventaja de poder elegir entre una lista de opciones de ecuaciones de estado para realizar las simulaciones si así se desea.

### CAPÍTULO 3

#### ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS MÁS POPULARES SEGÚN LA EXPRESIÓN GENERALIZADA DE MARTIN Y COMPORTAMIENTO DE FASES.

Las ecuaciones mostradas a continuación, representan los modelos más conocidos y utilizados en los cálculos de equilibrio de fases para las mezclas de hidrocarburos. Se emplean en varios ámbitos, por ejemplo, en la rama de yacimientos de la ingeniería petrolera, se han desarrollado simuladores de flujo composicional dentro del yacimiento, que las incorporan dentro de sus rutinas de ejecución, después de algunos ajustes necesarios hechos en función de la información disponible de laboratorio. En la rama de producción, se han desarrollado modelos que predicen el comportamiento de fases de la mezcla en el interior del pozo, en las instalaciones superficiales de separación para predecir las recuperaciones obtenidas y a través de las líneas de conducción, a fin de tener posibles estimaciones de zonas problemáticas que pudieran dificultar la operación de las redes de recolección y transporte.

Martin<sup>4</sup> y Schmidt-Wenzel<sup>8</sup> han mostrado que casi todas las ecuaciones de estado cúbicas pueden ser representadas mediante la forma generalizada siguiente, que involucra a cuatro constantes:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + UbV + Wb^2} \quad (1)$$

Cuando los parámetros "U" y "W" se les asignan ciertos valores, la ecuación (1) puede ser reducida a una ecuación de estado específica. La relación entre "U" y "W" para las ecuaciones de estado mencionadas en este trabajo se muestra en la siguiente tabla:

**TABLA 3.1.- RELACIÓN ENTRE LA ECUACIÓN DE ESTADO GENERALIZADA Y LAS ECUACIONES DE ESTADO PARTICULARES**

ECUACIÓN DE ESTADO	U	W
Redlich-Kwong	1	0
Soave-Redlich-Kwong	1	0
Peng-Robinson	2	-1
Schmidt-Wenzel	1-W	f(ω)

La ecuación generalizada puede expresarse en función del factor de compresibilidad:

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

Donde los coeficientes "A", "B", "U" y "W" serán definidos en secciones posteriores.

La definición del coeficiente de fugacidad general para mezclas está definido por:

$$\ln \frac{f_i}{P_{x_i}} = \int_{\infty}^V \left[ \frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left( \frac{dP}{dn_i} \right)_{T,P,n_j} \right] dV - \ln Z$$

y al obtener la derivada parcial de la presión con respecto al número de moles  $\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}$ , mediante la ecuación (1), se obtiene la ecuación del coeficiente de fugacidad particular para la ecuación de estado generalizada:

$$\ln\left(\frac{f_i}{x_i P}\right) = \frac{b_i}{b_M} (Z-1) - \ln(z-B) + \frac{A}{B\sqrt{U^2-4W}} \left[ \frac{b_i}{b_M} - \frac{2 \sum_{k=1}^{Nc} x_k \sqrt{a_i a_k} (1-k_{ik})}{a_M} + \frac{n}{U^2-4W} \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} - 2 \frac{\partial W}{\partial n_i} \right) - \ln\left( \frac{2Z+UB+B\sqrt{U^2-4W}}{2Z+UB-B\sqrt{U^2-4W}} \right) + \left( \frac{1}{Z-B} - 1 \right) \left( \frac{n}{U^2-4W} \right) \left[ \frac{\partial W}{\partial n_i} (2Z+UB) - \frac{\partial U}{\partial n_i} (UZ+2WB) \right] \right] \quad (3)$$

Usando las definiciones de "U" y "W" mostradas en la Tabla 1, pueden obtenerse las ecuaciones en función del factor de compresibilidad y del coeficiente de fugacidad particulares para cada ecuación de estado. Las variables "b<sub>i</sub>", "b<sub>M</sub>", "a<sub>i</sub>", "a<sub>M</sub>" son definidas en los apartados correspondientes a cada ecuación de estado, "n<sub>i</sub>" es el número de moles del componente "i", y "n" es el número de moles totales del sistema

### 3.1.-Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong<sup>6</sup>

Esta ecuación tuvo su origen en la ecuación original de Redlich-Kwong<sup>5</sup>, la cual fué, durante mucho tiempo, el máximo avance realizado en este campo desde la publicación de la ecuación de van der Waals, ya que fué usada durante mucho tiempo para predecir, con un alto grado de precisión, propiedades calóricas y volumétricas de componentes puros y mezclas, pero su aplicación al estudio del equilibrio vapor-líquido multicomponente a menudo ofreció resultados no satisfactorios.

Este hecho no puede ser atribuido solamente a la imperfección de las llamadas reglas de mezclado que serán revisadas en las siguientes secciones, sino que debe ser compartido con la falta de influencia de la temperatura en la conformación de la ecuación de Redlich-Kwong dentro de sus parámetros de atracción, ya que al calcular las presiones de vapor de componentes puros, donde obviamente no interviene regla de mezclado alguna, se sigue presentando esa falta de precisión que constituye la desventaja principal de la ecuación propuesta por Redlich y Kwong.

La forma original de la ecuación de estado de Redlich-Kwong<sup>5</sup> es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/T^{0.5}}{V(V+b)} \quad (4)$$

para la cual se discutirá posteriormente que el parámetro de atracción "a" es sólo función de las propiedades críticas del componente puro ó de la combinación de los componentes de la mezcla.

Soave<sup>6</sup>, llegó a la conclusión que una mejora significativa en la precisión de la ecuación al ser aplicada al comportamiento de fases, era la inclusión de parámetros de atracción dependientes de la temperatura, es decir, que el parámetro "a" tomara la forma de "a = a(T)".

El trabajo de Soave se condujo bajo la suposición de que una mejora en la predicción de las condiciones de saturación de sustancias puras, también conduciría a una mejora en su aplicación para mezclas y que un buen ajuste entre valores calculados y experimentales de presiones de vapor de compuestos puros, no es una condición suficiente para un buen ajuste en mezclas, pero sí una condición necesaria.

Soave mantuvo la forma original de la ecuación de Redlich-Kwong, pero expresó en una forma más general al parámetro "a":

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (5)$$

Esta ecuación puede ser expresada en función del factor de compresibilidad, que se define como el cociente del volumen actual ó real de "n" moles de gas entre el volumen ideal de esos mismos "n" moles a cierta presión y temperatura, lo cual genera una ecuación cúbica que presenta la siguiente forma:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0, \quad (6)$$

donde  $A = \frac{a_M P}{R^2 T^2}$  y  $B = \frac{b_M P}{RT}$ , definiéndose las variables  $a_M$  y  $b_M$  en la sección siguiente.

#### Obtención de los parámetros de atracción y repulsión a y b para mezclas.

Imponiendo las condiciones críticas propuestas por van der Waals se obtienen las expresiones siguientes:

$$a(Tc_i) = a_{ci} = 0.42747 \frac{R^2 Tc_i^2}{Pc_i}, \quad (7a)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RTc_i}{Pc_i}. \quad (7b)$$

La manera de obtener estas expresiones fué ligeramente diferente a la propuesta por van der Waals, ya que se utilizó el método propuesto por Edmister y Lee<sup>9,11</sup>, el cual, básicamente consiste en suponer que en el punto crítico  $(V - V_c)^3 = 0$  y al expresar la ecuación de estado en cuestión en función del volumen molar, se iguala término a término con los componentes del polinomio de tercer orden resultante, obteniéndose una ecuación cúbica en función del covolumen "b", la cual, al ser resuelta, produce una solución en función del volumen crítico, la cual da como resultado las ecuaciones (7) al usarse algunas transformaciones. Este método es

generalmente más fácil de utilizar que el método tradicional, donde el hecho de derivar sucesivamente con respecto al volumen puede acarrear algún error, mientras que en el método de Edmister y Lee, se realizan operaciones más sencillas y el máximo problema consiste en solucionar una ecuación de tercer grado, procedimiento que también se presenta en el Apéndice A, donde se aplica a la obtención de las expresiones para la ecuación de estado generalizada.

A temperaturas diferentes de la crítica, Soave propuso un factor de corrección “ $\alpha$ ” para “ $a_{ci}$ ”, que es función de la temperatura, que se vuelve unitario cuando la temperatura es igual a la crítica y la forma de calcularlo se muestra en secciones posteriores:

$$a_i(T) = a_{ci} \cdot \alpha_i(T) \quad (7c)$$

Para mezclas, se aplican las siguientes reglas de mezclado:

$$a_M = \sum_{i=1}^{Nc} \sum_{j=1}^{Nc} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{i,j}) \quad (8)$$

$$b_M = \sum_{i=1}^{Nc} x_i b_i \quad (9)$$

en (8), “ $k_{i,j}$ ” es el coeficiente de interacción binaria, variable que será explicada con más detalle en una sección posterior, “ $x_i$ ” es la fracción molar del componente en la fase analizada, “ $a_i$ ” es el parámetro de atracción del componente. En (9), “ $b_i$ ” es el parámetro de repulsión del componente

### Coeficiente de fugacidad para mezclas.

Para mezclas la expresión para el coeficiente de fugacidad estará dado por

$$\ln\left(\frac{f_i}{x_i P}\right) = \frac{b_i}{b_M} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left( \frac{2 \sum_{k=1}^{Nc} x_k \sqrt{a_i a_k} (1 - k_{ik})}{a_M} - \frac{b_i}{b_{Mc}} \right) \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \quad (10)$$

Lo anterior implica un proceso donde las ecuaciones se resuelven para obtener la composición de cada fase, obteniéndose los valores correspondientes de los coeficientes de la ecuación cúbica, factores de compresibilidad, etc

### Obtención del factor de corrección $\alpha^6$ .

Para una sustancia pura a una temperatura dada y para un valor dado de  $a(T)$ , corresponde un solo valor de presión que satisface la condición de saturación:

$$f_i^L = f_i^V \quad (11)$$

Al imponer un valor experimental de presión de saturación, la ecuación (11) es satisfecha por un solo valor de  $a(T)$  y por eliminación, de  $\alpha(T)$ , siendo posible obtener a partir de valores experimentales de presiones de vapor, un conjunto de valores de  $\alpha(T)$  para cada sustancia, realizándose lo anterior para un cierto número de hidrocarburos al suponer como valores experimentales al conjunto de ecuaciones de Antoine obtenidas del reporte API 44 citado por Soave.

Cuando se graficaron los valores de  $\alpha(T)$  contra la temperatura reducida definida por  $T_{ri} = T/T_{ci}$ , se encontraron tendencias similares, obteniéndose líneas rectas al graficar a  $\alpha^{0.5}$  contra  $T_{ri}^{0.5}$ . Como todas las líneas rectas pasaron por el mismo punto ( $T_r = 1, \alpha = 1$ ), se puede escribir a la ecuación que define a dichas líneas rectas como:

$$\alpha^{0.5} = 1 + m_i(1 - T_{ri}^{0.5}). \quad (12)$$

Las pendientes  $m_i$  pueden ser relacionadas directamente con los factores acéntricos de los componentes. De la propia definición del factor acéntrico, se toma la temperatura reducida de referencia de 0.7, la cual define a un valor de presión de vapor reducida. Del par ( $T_r = 0.7, P_r = 10^{-1-\omega}$ ), se obtiene un valor de  $\alpha$  que depende únicamente del factor acéntrico y, al forzar a todas las líneas rectas a pasar por el punto ( $T_r = 0.7, \alpha = \alpha(T_r = 0.7)$ ) se obtiene un valor de pendiente  $m_i$  a las condiciones de referencia anteriormente mencionadas, obteniéndose una correlación para  $m_i$  en función de los factores acéntricos:

$$m_i = 0.480 + 1.574 \omega_i - 0.176 \omega_i^2. \quad (13)$$

A partir del procedimiento anterior y las ecuaciones y correlaciones planteadas se obtiene el valor deseado de  $a(T)$  para una sustancia dada a cualquier temperatura, contando con las propiedades críticas y el factor acéntrico únicamente.

### **3.1.1.- Modificaciones y aportaciones.**

Una de las primeras mejoras que experimentan las ecuaciones de estado es el desarrollo de los parámetros que en ellas interviene, tales como el parámetro "m" y la variable "α".

Grabosky y Daubert<sup>30</sup> propusieron, al analizar extensivamente varios conjuntos de datos experimentales, una nueva expresión para calcular el parámetro "m" para la ecuación de Soave a fin de mejorar las predicciones de la presión de vapor para componentes puros:

$$m = 0.48508 + 1.55171 \omega - 0.15613 \omega^2. \quad (14)$$

En la misma línea, Sim y Daubert<sup>31</sup> puntualizaron que, debido a que los coeficientes de la ecuación anterior fueron obtenidos al analizar datos de presión de vapor para hidrocarburos de bajo peso molecular, no son suficientes cuando se analizan las fracciones pesadas de los sistemas del petróleo. Basándose en el hecho que el factor acéntrico de dichas fracciones era obtenido mediante correlaciones empíricas, los autores propusieron las siguientes expresiones para determinar "m":

- Si el factor acéntrico se calcula con la correlación de Edmister, aplicar:

$$m = 0.431 + 1.57 \omega_i - 0.161 \omega_i^2. \quad (15)$$

- Si el factor acéntrico se obtiene por la correlación de Kesler-Lee, aplicar:

$$m = 0.315 + 1.60 \omega_i - 0.166 \omega_i^2 . \quad (16)$$

Por otro lado, se han hecho grandes esfuerzos para mejorar las predicciones de las presiones de vapor y comportamiento vapor-líquido por medio de la modificación del parámetro  $\alpha$ . Twu, Coon y Cunningham<sup>32</sup> desarrollaron una función especial para  $\alpha$  como función lineal de  $\omega$  a temperatura reducida constante, en oposición a funciones de grado superior propuestas por otros autores. La ventaja de una función lineal para  $\omega$  es evidente cuando se trata de hacer extrapolaciones del parámetro a hidrocarburos pesados, fracciones del aceite crudo y del condensado del gas, además de permitir que la reproducción precisa de datos de presión de vapor en la vecindad del punto triple ( el punto donde la fase líquida, gaseosa y sólida coexisten en equilibrio) hasta el punto crítico, tanto de hidrocarburos ligeros como pesados.

La dependencia funcional de la temperatura y de  $\omega$  es muy complicada, por lo que los autores usaron un enfoque diferente para plantearla y propusieron la siguiente expansión en serie de potencias para el factor acéntrico:

$$\alpha = \alpha^0 + \omega(\alpha^1 - \alpha^0). \quad (17)$$

Si la misma forma funcional es aplicada a  $\alpha^0$  y a  $\alpha^1$  y si los parámetros en estas funciones son lineales, ambas variables pueden ser combinadas para obtener una función única y si  $\alpha$  se expresa como la ecuación (17), el término de la desviación es equivalente a  $(\alpha^1 - \alpha^0)$ . donde  $\alpha^1$  y  $\alpha^0$  corresponden al valor de la función a  $\omega = 1$  y  $\omega = 0$  siendo funciones de la temperatura reducida.

Generalizando la función  $\alpha$  y realizando la regresión de datos de presión de vapor de componentes puros, se obtienen parámetros únicos y constantes para cada componente y al realizar la regresión de  $\alpha$  contra  $\omega$ , se obtuvieron ordenadas al origen para cada temperatura reducida ( $T_r$ ,  $\alpha^0$ ) y las pendientes ( $\alpha^1 - \alpha^0$ ). Como se sabe que ambas funciones  $\alpha$  son funciones únicamente de la temperatura reducida, se llegó a las expresiones siguientes:

$$\alpha^0 = T_r^{-0.201158} e^{0.141599(1-T_r^{2.29528})}, \quad (18)$$

$$\alpha^1 = T_r^{-0.660145} e^{0.500315(1-T_r^{2.63165})}, \quad (19)$$

y los valores de ambas expresiones se sustituyen en la ecuación (17) para obtener el valor de  $\alpha$  buscado.

Las modificaciones a la ecuación de estado de Soave no se han limitado a sus parámetros, sino que se han propuesto expresiones que, además de incluir al parámetro de energía y al covolumen, adicionan una tercera constante para mejorar las predicciones del volumen molar, el cual constituye uno de los mayores defectos. Penéloux, Rauzy y Fréze<sup>33</sup> propusieron una modificación muy interesante a la ecuación de Soave al realizar una traslación de la ecuación a lo largo del eje de volumen, mediante la definición de un pseudo-volumen  $V' = V + \sum c_i * n_i$ ,

donde “ $c_i$ ” son constantes y “ $n_i$ ” es el número de moles del componente “ $i$ ”. La sustitución de  $V'$  en la ecuación de estado hace que ésta se plantee de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{(V + c)(V + b + 2c)}, \quad (20)$$

donde  $c = \sum c_i x_i$ , y la sumatoria se realiza sobre las fracciones molares “ $x_i$ ” de cada fase.

Los autores establecieron que los valores de  $c_i$  pueden ser obtenidos mediante la siguiente expresión:

$$c_i = 4.4379878 T_{c_i} (0.00261 + 0.0928 \omega_i) / P_{c_i}. \quad (21)$$

### **3.2.-ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.**

La ecuación de Soave, al popularizarse su uso, mostró dos desventajas sumamente importantes: la primera era la falla en generar valores satisfactorios de densidad para la fase líquida, aún cuando la densidad para la fase gaseosa fuera aceptable y la otra era el aumento en la desviación de los valores experimentales con respecto a los predichos al acercarse al punto crítico, al tratar con hidrocarburos de peso molecular mayor que el metano. Aunque no se puede esperar que una ecuación de estado con sólo dos constantes proporcione predicciones aceptables para todas las propiedades termodinámicas, la demanda de predicciones más precisas del comportamiento volumétrico de las fases coexistentes condujo a la investigación realizada por Peng y Robinson, con el objetivo de presentar una ecuación que, conservando la simplicidad de forma, proporcionara mejores resultados que la ecuación de Soave.

La forma original de la ecuación de estado de Peng-Robinson<sup>7</sup> es:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)}, \quad (22)$$

de donde se puede observar que el parámetro de atracción “ $a$ ” tiene una forma diferente a la de propuesta por Soave, lo que se explicará a continuación.

El término de atracción, según la teoría de las esferas rígidas de van der Waals puede ser expresado como:

$$P_A = -a / g(V) \quad (23)$$

donde  $g(V)$  es una función que depende del volumen molar. Al aplicar las condiciones críticas a la ecuación propuesta, se observa que “ $a$ ” es función de la temperatura; en relación a este problema, Soave usó un factor de escala a fin de demostrar la dependencia del término de atracción con la temperatura. Peng y Robinson realizaron un estudio de las ecuaciones expresadas en términos de atracción y repulsión y encontraron que la elección de una función adecuada para  $g(V)$  proporcionaba un valor de factor de compresibilidad más realista de 0.307, ya que estudios experimentales han mostrado que el factor de compresibilidad crítico se encuentra entre 0.23 y 0.31. El factor de compresibilidad obtenido por los autores es menor que el de la ecuación de Soave, que es de 0.333 y que la aplicabilidad de la ecuación era

afectada, a muy altas presiones, por la magnitud de  $b / V_c$ , donde  $V_c$  es el volumen crítico predicho. Al comparar el modelo propuesto con la ecuación original de Redlich-Kwong, y con la ecuación de Soave, se hizo evidente que el tratamiento del factor de escalamiento adimensional para el parámetro de energía como función del factor acéntrico y de la temperatura reducida había mejorado notablemente la predicción de las presiones de vapor en componentes puros y consecuentemente, las relaciones de proporcionalidad de ambas fases en una mezcla.

La ecuación de Peng-Robinson también puede ser expresada en función del factor de compresibilidad, lo cual genera una ecuación cúbica que presenta la forma siguiente:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (24)$$

donde A y B tienen la misma definición que en la ecuación de Soave-Redlich-Kwong

### Obtención de los parámetros de atracción y repulsión a y b para mezclas

Imponiendo las condiciones críticas propuestas por van der Waals, los autores obtuvieron las expresiones siguientes:

$$a_i(Tc_i) = a_{ci} = 0.45724 \frac{R^2 Tc_i^2}{Pc_i} \quad (25a)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RTc_i}{Pc_i} \quad (25b)$$

La manera en que se derivaron estas expresiones fué también por el método propuesto por Edmister y Lee y se aplican las mismas reglas de mezclado que en la ecuación de Soave para la obtención de  $a_M$  y  $b_M$ .

### Coefficiente de fugacidad para mezclas<sup>7,9</sup>

Para mezclas la expresión para el coeficiente de fugacidad estará dado por:

$$\ln\left(\frac{f_i}{x_i P}\right) = \frac{b_i}{b_M} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left( \frac{2 \sum_{k=1}^{Nc} x_k \sqrt{a_i a_k} (1 - k_{ik})}{a_M} - \frac{b_i}{b_M} \right) \ln\left(\frac{Z + \left(1 + \sqrt{2}\right)B}{Z + \left(1 - \sqrt{2}\right)B}\right) \quad (26)$$

lo anterior implica un proceso donde las ecuaciones se resuelven para la composición de cada fase, obteniéndose los valores correspondientes de los coeficientes de la ecuación cúbica, factores de compresibilidad, etc. La expresión anterior se obtiene de aplicar la definición general del coeficiente de fugacidad

### Obtención del factor de corrección $\alpha$ <sup>7,9</sup>

Para una sustancia pura a una temperatura dada y para un valor dado de  $a(T)$ , corresponde un solo valor de presión que satisface la condición de saturación, dada por la expresión (11), y con la aplicación del mismo criterio de convergencia, es posible determinar una expresión muy similar a la expresada por la ecuación (12):

$$\alpha^{0.5} = 1 + k_i(1 - T_r^{0.5}), \quad (27)$$

donde  $k_i$  es una constante característica para cada sustancia, la cual fué correlacionada con el factor acéntrico, obteniéndose la ecuación siguiente:

$$k_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.1699 \omega_i^2. \quad (28)$$

El procedimiento anterior y las ecuaciones y correlaciones planteadas obtienen el valor deseado de  $a(T)$  para una sustancia dada a cualquier temperatura, contando con las propiedades críticas y el factor acéntrico únicamente, siendo interesante notar que las relaciones anteriores son similares a las obtenidas por Soave, quien utilizó únicamente los valores en el punto crítico y la presión de vapor calculada a una temperatura reducida de 0.7 basada en el factor acéntrico, en tanto que Peng-Robinson usaron datos de presión de vapor tanto en el punto de evaporación como en el punto crítico.

### **3.2.1.- Modificaciones y aportaciones**

Numerosos autores<sup>7,9</sup> han mencionado que la ecuación de Peng-Robinson es superior en algunos casos a la ecuación de Soave, por lo que ha sido objeto de mayor número de mejoras de muy diverso tipo. En su discusión, se seguirá la misma secuencia que en las modificaciones efectuadas a la ecuación de Soave, pero debe quedar claro que casi cada mes, en las diferentes publicaciones periódicas especializadas en el tema, se dan a conocer nuevas maneras de utilizar ambas ecuaciones de estado.

Strijek y Vera<sup>34</sup> propusieron una mejora en la reproducción de las presiones de vapor de componentes puros en un rango de 0.7 a 1.0 de temperatura reducida por medio de la expresión siguiente:

$$m_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3. \quad (29)$$

A fin de reproducir las presiones reducidas por debajo de 0.7, los autores modificaron al parámetro "m" en la ecuación original al introducir un parámetro ajustable  $m_1$  característico de cada componente y junto con  $m_0$ , dan origen a una nueva forma de "m":

$$m = m_0 + m_1(1 + Tr^{0.5})(0.7 - Tr), \quad (30)$$

donde  $Tr$  es la temperatura reducida y los valores sugeridos para  $m_1$  están dados en la Tabla 3.2.

Para temperaturas reducidas por arriba de 0.7, se puede usar  $m_1 = 0$ . Debido a la naturaleza totalmente empírica de la constante  $m_1$ , los autores no pudieron proporcionar una correlación de los parámetros  $m_1$ , por lo que se sugiere que los valores proporcionados en la tabla sean usados sin modificación alguna.

Twu, Coon y Cunningham<sup>32</sup> aplicaron la misma teoría al parámetro  $\alpha$  de la ecuación de Peng-Robinson, y obtuvieron resultados igualmente satisfactorios. Las expresiones derivadas para esta ecuación fueron:

$$\alpha^0 = Tr^{-0.171813} e^{0.125283(1 - Tr^{1.77634})} \quad (31)$$

$$\alpha^1 = Tr^{-0.607352} e^{0.511614(1 - Tr^{2.20517})} \quad (32)$$

Peng y Robinson<sup>35</sup> modificaron la expresión original del parámetro  $\alpha$  a fin de permitir a su ecuación la predicción del comportamiento de fase de mezclas de hidrocarburos y agua, y propusieron una expresión alterna para mejorar la predicción en este tipo de sistemas:

$$\alpha^{0.5} = 1.008568 + 0.8215(1 - Tr^{0.5}) \quad (33)$$

**TABLA 3.2.- VALORES DE  $m$  PARA LA CORRECCIÓN DE STRIJEK Y VERA**

COMPUESTO	$m_1$
NITRÓGENO	0.01996
BIÓXIDO DE CARBONO	0.04285
AGUA	-0.06635
METANO	-0.00159
ETANO	0.02669
PROPANO	0.03136
BUTANO	0.03443
PENTANO	0.03946
HEXANO	0.05104
HEPTANO	0.04648
OCTANO	0.04464
NONANO	0.04104
DECANO	0.04510
UNDECANO	0.02919
DODECANO	0.05426
TRIDECANO	0.04157
TETRADECANO	0.02686
PENTADECANO	0.01892
HEXADECANO	0.02665
HEPTADECANO	0.04048
OCTADECANO	0.08291

La expresión anterior conduce a una mejora notable en las predicciones en un rango de temperatura reducida de  $0.44 < Tr < 0.72$  comparada con la original.

Søreide y Whitson<sup>36</sup> llevaron sus investigaciones al estudio de las salmueras y determinaron que la salinidad tenía influencia directa sobre  $\alpha$ , por lo que plantearon una expresión que la contemplaba:

$$\alpha^{0.5} = 1 + 0.4530(1 - Tr(1 - 0.0103C_{sw}^{1.1})) + 0.0034(Tr^{-3} - 1) \quad (34)$$

donde  $C_{sw}$  es la salinidad molal, cuyas unidades son  $10^3$  moles de soluto / masa de agua.

Jhaveri y Youngren<sup>37</sup> aplicaron la misma traslación en el volumen sobre la ecuación de Peng-Robinson que Penéloux y colaboradores realizaron sobre la de Soave, e introdujeron la constante de corrección de volumen, definida por:

$$c_i = S_i b_i \quad (35)$$

donde  $b_i$  es el covolumen, definido en la ecuación original y  $S_i$  es un parámetro adimensional llamado por los autores "parámetro de cambio". El parámetro de cambio fué proporcionado por los autores, para los componentes puros más ligeros encontrados en una mezcla de hidrocarburos en la Tabla 3.3 que se reproduce a continuación:

**TABLA 3.3.- VALORES DE S PARA LA CORRECCIÓN DE JHAVERI Y YOUNGREN**

Componente	$S_i$
$C_1$	-0.1540
$C_2$	-0.1002
$C_3$	-0.08501
i- $C_4$	-0.07935
n- $C_4$	-0.06413
i- $C_5$	-0.04350
n- $C_5$	-0.04183
n- $C_6$	-0.01478

Para las fracciones pesadas ó pseudo-componentes, los autores proponen la siguiente ecuación para calcular al parámetro de cambio:

$$S_i = 1 - d / MW_i^E \quad (36)$$

donde  $MW_i$  es el peso molecular del pseudo-componente y "d", "E" son coeficientes de correlación positivos.

Los autores delinearon la forma de obtener los parámetros "d" y "E", además de proponer que, en la ausencia de información experimental necesaria para obtenerlos, el coeficiente "E" podía tomar el valor de 0.2051 y el coeficiente "d" se consideraba variable, a fin de ajustarlo para reproducir la densidad de la fracción, entre 2.2 y 3.2.

Ahmed<sup>38,9</sup>, reconociendo que la forma de calcular el término de atracción, el covolumen y el parámetro  $\alpha$  de la fracción pesada era totalmente errónea, desarrolló un método para obtenerlos a partir de las propiedades fácilmente obtenibles como el peso molecular y la densidad relativa, mediante la generación de 49 valores de densidad de fracciones  $C_{7+}$  por medio de la correlación de Riazi-Daubert, sujetos a diez valores de presión y temperatura de 60 a 300 °F y 14.7 a 7000 lb/pg<sup>2</sup>, respectivamente. La ecuación de estado de Peng-Robinson fué aplicada posteriormente para ajustar los 4900 valores de densidad generados por la optimización de los parámetros "a", "b", y  $\alpha$  mediante un modelo de regresión no lineal, los cuales resultaron en las expresiones siguientes:

$$\alpha = \left[ 1 + m \left[ 1 - \frac{520}{T} \right]^{0.5} \right]^2, \quad (37)$$

con m definida por:

$$m = \left[ \frac{(MW/\gamma)_{C_{7+}}}{a_1 + a_2(MW/\gamma)_{C_{7+}}} \right] + a_3 MW_{C_{7+}} + a_4 MW_{C_{7+}}^2 + a_5 / MW_{C_{7+}} + a_6 \gamma_{C_{7+}} + a_7 \gamma_{C_{7+}}^2 + a_8 / \gamma_{C_{7+}}, \quad (38)$$

donde T es la temperatura en °R,  $MW_{C_{7+}}$  es el peso molecular de la fracción  $C_{7+}$ ,  $\gamma_{C_{7+}}$  es la densidad relativa de la fracción pesada y los coeficientes  $a_1$  a  $a_8$  están dados en la Tabla 3.4:

**TABLA 3.4.- COEFICIENTES DE LA EXPRESIÓN DE AHMED PARA LA FRACCIÓN  $C_{7+}$**

Coefficiente	m	a	b
$a_1$	-36.91776	-2.433525E +7	-6.8453198
$a_2$	-0.052393763	8.3201587E +3	1.730243E -2
$a_3$	0.017316235	-18.444102	-6.2055064E -9
$a_4$	-1.3743308E -5	3.6003101E -2	9.0910383E -9
$a_5$	12.718844	3.4992796E +7	13.378898
$a_6$	10.246122	2.838756E +7	7.9492922
$a_7$	-7.6697942	-1.1325365E +7	-3.1779077
$a_8$	-2.6078099	6.418828E +6	1.7190311

Para los parámetros a y b de la fracción  $C_{7+}$  se propone la correlación generalizada siguiente con los coeficientes correspondientes de la tabla anterior:

$$a \text{ ó } b = a_1 + a_2(MW/\gamma)_{C_{7+}} + a_3(MW/\gamma)_{C_{7+}}^2 + a_4(MW/\gamma)_{C_{7+}}^3 + a_5(\gamma/MW)_{C_{7+}} + a_6 \gamma_{C_{7+}} + a_7 \gamma_{C_{7+}}^2 + a_8 / \gamma_{C_{7+}}. \quad (39)$$

Los autores trataron el problema de los gases no hidrocarburos asociados, tales como bióxido de carbono y nitrógeno además de los dos hidrocarburos más ligeros metano y etano, proporcionando valores de los parámetros optimizados, que se muestran en la Tabla 3.5:

**TABLA 3.5.- COEFICIENTES DE LA CORRELACIÓN DE AHMED PARA GASES NO HIDROCARBUROS E HIDROCARBUROS LIGEROS**

Componente	A	b	m en la ecuación original de Peng-Robinson
CO <sub>2</sub>	1.499914E +4	0.41503575	-0.73605717
N <sub>2</sub>	4.5693589E +3	0.4682582	-0.97962859
C <sub>1</sub>	7.709708E +3	0.46749727	-0.549765
C <sub>2</sub>	2.416260E +4	0.6690577	-0.6952108

### Reglas de mezclado.

La aplicación de las ecuaciones de estado de cualquier tipo a mezclas de varios componentes, hace necesaria la intervención de expresiones especiales que permitan relacionar los diferentes parámetros de cada componente en forma tal que se use óptimamente a la ecuación de estado. Actualmente existe la tendencia de dar mayor importancia a las reglas de mezclado utilizadas que a la ecuación de estado misma.

### Reglas de fluido simple.

En las ecuaciones de estado reviste de importancia especial la evaluación de los parámetros de atracción y repulsión de la mezcla en función de los parámetros individuales de cada componente presente, siendo las más extendidas por su facilidad de uso las reglas de "fluido simple" a mezclas, propuestas por Berthélot y adoptadas por van der Waals en la aplicación de la ecuación que lleva su nombre.

Aunque se les conoce genéricamente como "reglas de mezclado" se debe hacer la distinción entre reglas de combinación, correspondientes a expresiones del tipo de la ecuación (40) y a las reglas de la mezcla propiamente dichas, ecuaciones (41) y (42):

$$a_{i,j} = (1 - k_{i,j})(a_i * a_j)^{0.5}, \quad (40)$$

$$a_m = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}), \quad (41)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{N_c} x_i b_i, \quad (42)$$

donde "a<sub>i,j</sub>" representa el parámetro de atracción entre el par i,j, "k<sub>i,j</sub>" es una constante empírica conocida como coeficiente de interacción binaria que será revisado en una sección posterior y "a<sub>i</sub>" y "a<sub>j</sub>" son los parámetros de atracción de los componentes puros i y j, determinados de la ecuación de estado utilizada, "a<sub>m</sub>" y "b<sub>m</sub>" representan a los parámetros de atracción y al covolumen de la mezcla, "x<sub>i</sub>" y "x<sub>j</sub>" son las fracciones molares de los componentes en la fase considerada.

### Coefficiente de interacción binaria.

Muchos autores como Redlich<sup>5</sup>, pensaron que el parámetro de atracción de cada par binario a<sub>i,j</sub> podía estimarse en función del promedio geométrico de los parámetros de atracción, pero con el tiempo, debido a la capacidad limitada de predicción, se empezó a pensar en la introducción de un factor de corrección a este parámetro, empezando a utilizarse al coeficiente de interacción binaria por autores como Soave<sup>6</sup>, que menciona el número de coeficientes a utilizar en función del número de componentes, y su utilización continúa vigente hasta la fecha.

El coeficiente de interacción binaria es un factor de corrección empírico, que caracteriza a un par de componentes en una mezcla de hidrocarburos. Estos coeficientes de interacción son usados para modelar las interacciones moleculares a través de ajustes empíricos que describen la energía de interacción entre dos diferentes moléculas, los cuales se incluyen en las

diferentes ecuaciones de estado propuestas recientemente. En general, a estos coeficientes se les considera constantes e independientes de la temperatura y de la presión, pero se ha mostrado que son sensibles a la temperatura y a la composición, teniendo valores entre 0 y 0.25 e incluso valores negativos<sup>17</sup>, por lo que los valores de estos coeficientes deberían obtenerse para las condiciones de presión y temperatura a las cuales tengan su mayor uso.

La existencia de estos coeficientes se determinó a partir de la teoría cinética de los gases y fueron mencionados por vez primera en el planteamiento de la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin, donde los coeficientes de la ecuación de estado eran función de dichos componentes, mediante reglas basadas en la mecánica estadística.

Los coeficientes de interacción dependen de la diferencia en tamaño de molécula de los componentes de un sistema binario, distinguiéndose por las siguientes propiedades, según Slot – Petersen<sup>1</sup>:

A) La interacción entre componentes hidrocarburos se incrementa a medida que la diferencia relativa entre los pesos moleculares de incrementa, ó sea, el valor de un coeficiente de interacción en un sistema binario será mayor que en otro sistema cuando uno de los componentes del primer sistema tenga mayor peso molecular que su equivalente en el segundo.

$$k_{ij+1} > k_{ij} . \quad (43)$$

B) Los componentes hidrocarburos con el mismo peso molecular tienen un coeficiente de interacción binario nulo:

$$k_{ji} = 0 . \quad (44)$$

C) La matriz de coeficientes de interacción binaria es simétrica

$$k_{ij} = k_{ji} . \quad (45)$$

### **3.3.-Ecuación de estado de Schmidt-Wenzel**

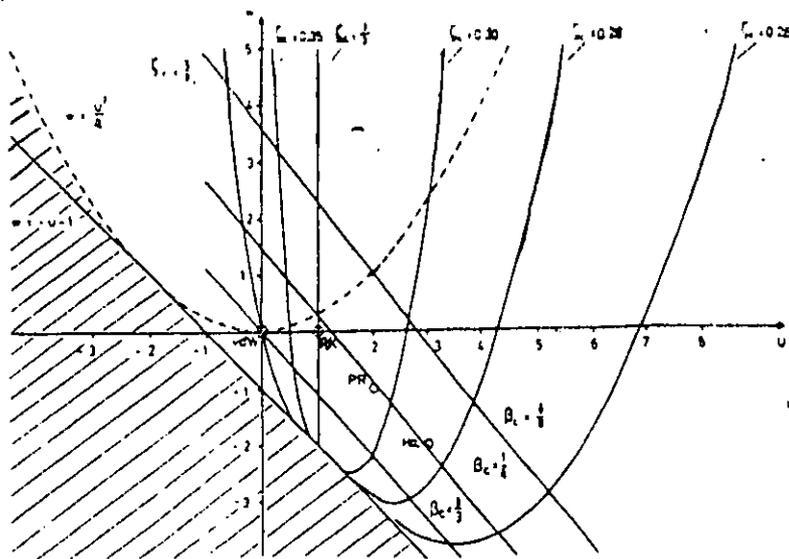
Los autores observaron que las ecuaciones cúbicas disponibles en la literatura, proporcionaban factores de compresibilidad críticos fuera de los rangos reportados experimentalmente, que es de 0.23 a 0.31, de ahí que exista una gran cantidad de trabajos enfocados a modificar los términos de atracción y repulsión de las ecuaciones de estado, obteniéndose predicciones razonables para la presión de vapor y densidad de líquido en sustancias puras.

El trabajo de Schmidt-Wenzel<sup>8,9</sup> propone una ecuación de estado de acuerdo a la teoría de van der Waals, la cual usa información sobre las propiedades críticas y el factor acéntrico como datos de entrada, para obtener un factor de compresibilidad crítico dependiente de la sustancia. El parámetro "b" de la ecuación, que representa el volumen de las moléculas, se considera independiente de la temperatura. Al compararse con las ecuaciones cúbicas similares, tales como la ecuación de Soave-Redlich-Kwong y la de Peng-Robinson, la ecuación propuesta obtiene mejores predicciones de la densidad del líquido y de las presiones de vapor de sustancias puras, particularmente a presiones bajas.

La ecuación de estado propuesta por los autores toma la forma de las ecuaciones (1) y (2), donde "a" es una función dependiente de la temperatura y "U", "W" y "b" son independientes de ella. Las propiedades de la ecuación (1) como función de "U" y "W" se muestran en la figura 3.1. Para evitar que el término  $V^2 + UbV + Wb^2$  sea igual a cero para  $V \geq b$ , puede demostrarse que "U" y "W" deben satisfacer las siguientes desigualdades:

$$W > -U - 1, \text{ para } U \geq -2 \quad (46a)$$

$$W > 0.25 U^2, \text{ para } U \leq -2 \quad (46b)$$



**FIG.3.1.-DIAGRAMA CON "U" Y "W" DEFINIDAS POR LA ECUACIÓN (1) PARA EL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD CRÍTICO, Y LA VARIABLE  $\beta_c$  CALCULADA COMO  $b/V_c^6$**

El área sombreada en la Figura 3.1 es aquella excluida por las desigualdades y los puntos representan las ecuaciones de estado mostradas en la Tabla 3.1, incluyendo además las ecuaciones modificadas por Harmens-Knapp y Clausius, donde esta última ecuación está representada por una parábola mostrada por una línea discontinua.

Una vez que los parámetros "U" y "W" se asignan a una ecuación de estado en particular, el factor de compresibilidad  $\zeta_c$  y el volumen crítico  $V_c$  se determinan mediante la ecuación (1) y los parámetros "a" y "b" se ajustan a la presión y temperatura críticos utilizando las ecuaciones limitantes de van der Waals en el punto crítico.

En la Figura 3.1 se muestran líneas de factor de compresibilidad crítico constante, mostrando la tendencia de las más recientes modificaciones de la ecuación de estado de van der Waals para predecir valores más pequeños de factor de compresibilidad crítico. Otro valor de interés es el de la relación  $\beta_c = b / V_c$ . Las casi líneas rectas de  $\beta_c$  se grafican para valores de  $\beta_c = 1 / 3, 1 / 4, \text{ y } 1 / 5$ . Estas líneas son de interés debido a que el valor de "b" es generalmente cercano al volumen molar de líquido  $V_T$  a temperaturas reducidas bajas, por lo que la medición de  $\beta_c$  es una medición aproximada de  $V_T / V_c$ .

La Figura 3.1 muestra que, en principio, "U" y "W" pueden seleccionarse de tal manera que puedan reproducir cualquier valor experimental de factor de compresibilidad crítico, Además, al moverse a lo largo de la línea correspondiente de factor de compresibilidad constante  $\zeta_c$ , puede obtenerse un valor de  $\beta_c$  tal que el volumen crítico y el volumen molar de líquido, obtenidos a una cierta temperatura reducida, coincidan con los valores experimentales. Sin embargo, este procedimiento conduce a fuertes desviaciones en el volumen de vapor a temperaturas reducidas entre 0.85 y 0.98. Debido a la forma en que los volúmenes de líquido y de vapor representados por la ecuación (1) convergen a un cierto valor común en el punto crítico, se encontró que era preferible usar valores de "U" y "W" tales que el valor de  $\zeta_c$  excediera a  $Z_c$  en aproximadamente 15%.

El análisis de la desviación en el volumen molar de líquido, usando las ecuaciones de Redlich-Kwong y Peng-Robinson, mostró que la ecuación de Redlich-Kwong describe con buena coincidencia el volumen de líquido molar cuando el factor acéntrico es igual a cero, en tanto que la ecuación de estado de Peng-Robinson lo hacía cuando el factor acéntrico era igual a 0.35.

Lo anterior sugiere que, en la Figura 3.1, los valores de "U" y de "W" podrían formar una línea recta que pasara a través de los puntos correspondientes a las ecuaciones de estado, línea que está representada por:

$$U + W = 1. \quad (47)$$

Al incrementarse el valor del factor acéntrico, el punto que representa los valores de "U" y de "W" debería moverse hacia el punto de Peng-Robinson, alejándose del de Redlich-Kwong y, a valores mayores de 0.35 debería alejarse del punto de Peng-Robinson hacia el punto de la ecuación de Harmens, lo cual se obtiene mediante la siguiente ecuación limitante:

$$W = -3\omega. \quad (48)$$

#### Obtención de $\Omega_a$ y $\Omega_b$

Usando las expresiones (47) y (48) y aplicando las ecuaciones de restricción en el punto crítico, los autores obtienen las siguientes expresiones para obtener  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$ ,

$$\Omega_a = (1 - \zeta_c (1 - \beta_c))^3, \quad (49)$$

$$\Omega_b = \beta_c \zeta_c. \quad (50)$$

Donde  $\beta_c$  se obtiene a partir de la solución a la ecuación de tercer grado siguiente:

$$(1 + 6\omega)\beta_c^3 + 3\beta_c^2 + 3\beta_c - 1 = 0, \quad (51)$$

y  $\zeta_c$  está definida por:

$$\zeta_c = \frac{1}{3(1 + \beta_c\omega)}. \quad (52)$$

Los autores mencionan que debe tomarse la raíz positiva más pequeña si existe más de una raíz en (51), lo cual ocurre cuando el valor del factor acéntrico  $\omega$  es menor que -0.057.

En el apartado de "Modificaciones y Aportaciones correspondiente a esta ecuación de estado, se propone un método directo para obtener  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  para la ecuación de estado generalizada y el planteamiento completo de dicho método se muestra en el apéndice A.

### Obtención de $\alpha$ <sup>8,9</sup>

La dependencia de "a" con la temperatura ha sido seleccionada en forma similar a la de la ecuación de Redlich-Kwong:

$$a(T) = a_c * \alpha(T_r, \kappa), \quad (53)$$

donde  $\alpha(T_r, \kappa)$  está dado en función de la temperatura reducida por medio de:

$$\alpha^{1/2} = 1 + \kappa(T_r, \kappa_0)(1 - \sqrt{T_r}), \quad (54)$$

donde  $\kappa$  puede tomar los valores siguientes:

$$\kappa = \kappa_0 + \frac{(5T_r - 3\kappa_0 - 1)^2}{70} \quad \text{para } T_r \leq 1, \quad (55)$$

$$\kappa = \kappa_0 \quad \text{para } T_r > 1, \quad (56)$$

$$\kappa_0 = 0.465 + 1.347\omega - 0.528\omega^2 \quad \text{Si } \omega \leq 0.3671, \quad (57a)$$

$$\kappa_0 = 0.5361 + 0.9593\omega \quad \text{Si } \omega > 0.3671, \quad (57b)$$

donde " $\kappa$ " toma la posición de "m" en las ecuaciones de Soave y Peng-Robinson y, a diferencia de éstas, es dependiente de la temperatura.

### Obtención de a, b U y W para mezclas<sup>9,14</sup>

Para el caso de mezclas, los parámetros "a" y "b" pueden obtenerse mediante las reglas de mezclado usadas para la ecuación de estado de Soave y Peng-Robinson, utilizando las expresiones correspondientes para obtener  $a_i$  y  $b_i$  de cada componente basadas en el cálculo de las variables  $\Omega$ .

Para el caso de "U" y "W" se hace uso de las ecuaciones (47) y (48) pero con un factor acéntrico de la mezcla en vez del factor del componente puro<sup>8,10,14</sup>:

$$W = -3 \omega_M, \quad (58a)$$

$$U + W = 1. \quad (58b)$$

El factor acéntrico de la mezcla está dado por<sup>9,14</sup>:

$$\omega_M = \frac{\sum_{i=1}^{Nc} \omega_i x_i b_i^{0.7}}{\sum_{i=1}^{Nc} x_i b_i^{0.7}} \quad (59)$$

### 3.3.1.-Modificaciones y Aportaciones

En la literatura especializada de la industria petrolera y en la literatura revisada de la industria química, prácticamente no se han encontrado mejoras de ningún tipo para la ecuación de Schmidt-Wenzel, a excepción de la publicación de la expresión para obtener el coeficiente de fugacidad para la ecuación generalizada y algunas formas de derivadas de la fugacidad con respecto a las variables del sistema<sup>14,29</sup>, expresiones que los autores de la ecuación no proporcionan en su artículo.

La expresión para el coeficientes de fugacidad planteado es<sup>14</sup>:

$$\ln\left(\frac{f_i}{P x_i}\right) = \ln\left(\frac{1}{Z-B}\right) + \frac{b_i}{b_M}(Z-1) + \frac{A}{B\sqrt{U^2-4W}} \ln\left(\frac{2Z+UB+B\sqrt{U^2-4W}}{2Z+UB-B\sqrt{U^2-4W}}\right) + \left[\frac{b_i}{b_M} - \frac{2}{a_M} \sum_{k=1}^{Nc} x_k a_{i,k} + \frac{3(U+2)}{U^2-4W} \frac{b_i^{0.7}(\omega_i - \omega_M)}{\sum_{k=1}^{Nc} x_k b_k^{0.7}}\right] + \left[\left(1 - \frac{1}{Z-B}\right) \frac{3}{U^2-4W} \frac{b_i^{0.7}(\omega_i - \omega_M)}{\sum_{k=1}^{Nc} x_k b_k^{0.7}}\right] \quad (60)$$

(2Z + UZ + 2WB + UB)

En el Apéndice A, se expone en detalle el procedimiento para obtener  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  para la ecuación de estado de Schmidt-Wenzel, mostrándose aquí las expresiones a las que se llega para obtener estos parámetros:

$$\Omega_b = \frac{\xi}{3\xi\omega - 3}, \quad (61)$$

$$\Omega_a = \Omega_b^2 \left( \frac{3}{\xi^2} + k \right) + (1 + 3\omega)\Omega_b, \quad (62)$$

donde las definiciones de “ $\xi$ ” y “ $k$ ” están dadas en el Apéndice A y “ $\omega$ ” es el factor acéntrico del componente considerado.

### 3.4.-Ecuaciones que gobiernan el comportamiento de fases

Al considerar una mezcla multicomponente a ciertas condiciones de presión, temperatura y composición global, tales que ambas fases se encuentren en equilibrio, se define la relación ó constante de equilibrio de un componente dentro de la mezcla, denotada por  $K_i$ , el cociente de la fracción molar de la fase vapor entre la fracción molar de la fase líquida para todos los componentes:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} ; \quad i = 1,2,3,\dots,N_c \quad (63)$$

En general, los valores de  $K_i$  son funciones de las variables arriba mencionadas, y anteriormente eran medidas a partir de datos experimentales, y suministradas en forma tabular, pero el uso práctico de las ecuaciones de estado sustituyó dichas tablas por modelos matemáticos generales de los cuales pueden obtenerse sus valores con precisión razonable, pero tiene la deficiencia que dependen de la calidad de los datos introducidos en los modelos.

Sabiendo que el coeficiente de fugacidad de un componente está definido como el cociente de la fugacidad entre la presión parcial de dicho componente, puede establecerse un nuevo planteamiento para la constante de equilibrio en función de las fugacidades de cada componente en ambas fases:

$$\phi_L = \frac{f_i^L}{x_i P}$$
$$\phi_V = \frac{f_i^V}{y_i P}$$

Obteniendo el cociente de ambas expresiones:

$$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} = \frac{\frac{f_i^L}{x_i P}}{\frac{f_i^V}{y_i P}}$$

Simplificando ambas expresiones y sabiendo que en el punto de equilibrio, las fugacidades de cada fase son iguales, se respeta la definición de la constante de equilibrio, al simplificarse las presiones y las fugacidades de la expresión anterior y se puede replantear a la constante de equilibrio en función de las fugacidades de cada fase:

$$K_i = \frac{f_i^L y_i}{f_i^V x_i} \quad (64)$$

En particular, cuando el vapor y el líquido se comportan idealmente, lo cual puede considerarse que ocurre a presiones menores a 100 lb/pg<sup>2</sup>, pueden aplicarse las leyes de Raoult para definir la constante de equilibrio en función de la presión del sistema y de la presión de vapor del componente.

### Ecuación de balance de materia en forma molar<sup>9,10</sup>.

La ecuación de balance molar nos proporciona, en función de los moles de cada fase presente en el sistema, las fracciones molares presentes en ambas fase de cada componente presente en la mezcla.

Definiendo a los parámetros tales como la fracción molar global del componente "i" ( $z_i$ ), el número de moles totales de la mezcla ( $n$ ), al número de moles totales de la fase líquida ( $n_L$ ) y moles totales de la fase vapor ( $n_V$ ), se procede al planteamiento de la siguiente ecuación:

$$n = n_L + n_V, \quad (65)$$

y sabiendo que los moles totales del componente "i" en la mezcla, en la fase líquida y en la fase vapor están dados por:

$$z_i n, \quad (66a)$$

$$x_i n_L, \quad (66b)$$

$$y_i n_V, \quad (66c)$$

y sustituyendo en la expresión original:

$$z_i n = x_i n_L + y_i n_V, \quad (67)$$

Debido a que  $z_i$ ,  $y_i$  y  $x_i$  son fracciones molares, la suma de cada variable debe ser exactamente igual a la unidad, por lo que dichas sumas constituyen ecuaciones de restricción. Normalmente en cálculos de equilibrio de fases, se toma como referencia  $n=1$ , en cuyo caso las ecuaciones (65) y (67) se reescriben como:

$$L + V = 1, \quad (68)$$

$$z_i = x_i L + y_i V, \quad (69)$$

donde  $L = n_L / n$  y  $V = n_V / n$  y son las fracciones molares de la fase líquida y la fase vapor respectivamente. A las ecuaciones (68) y (69) se les conoce normalmente como ecuación de balance molar y ecuación de balance composicional, respectivamente.

Los cálculos de equilibrio de fases se basan en la técnica llamada cálculo flash, que resuelve las ecuaciones anteriormente discutidas y hace uso de los criterios de equilibrio termodinámico así como de las constantes de equilibrio definidas en este apartado.

### Puntos de burbuja<sup>9,10</sup>

Bajo la suposición de que, a la presión de burbuja, existe una cantidad infinitesimalmente pequeña de gas en equilibrio en el sistema, se considera que a dicha presión, la mezcla multicomponente se encuentra mayoritariamente en la fase líquida, introduciéndose las siguientes modificaciones.

A) La composición global de la mezcla es igual a la composición de la fase líquida:

$$z_i = x_i \quad (70)$$

B) La fracción molar de la fase líquida es igual a 1:

$$L = 1. \quad (71)$$

Y se siguen manteniendo las ecuaciones de restricción de las fracciones molares

$$\sum x_i = \sum z_i = 1. \quad (72)$$

Se emplean también los criterios termodinámicos  $f_i^L = f_i^V$ , restando como incógnitas la composición de la fase vapor y la presión de saturación de líquido.

En la parte correspondiente a las formas de resolución de estas ecuaciones se mostrarán las técnicas básicas para resolver dichas ecuaciones de equilibrio.

### Puntos de rocío

Inversamente de lo mostrado en la ecuación de saturación de la fase líquida, en la ecuación de saturación de la fase vapor se trata de describir lo que ocurre en la curva de presión de rocío del diagrama de fase.

Bajo la suposición de que, a la presión de rocío, existe una cantidad infinitesimalmente pequeña de líquido en equilibrio en el sistema, se considera que a dicha presión, la mezcla multicomponente se encuentra mayoritariamente en la fase vapor, introduciéndose las siguientes modificaciones.

A) La composición global de la mezcla es igual a la composición de la fase vapor:

$$z_i = y_i \quad (73)$$

B) La fracción molar de la fase vapor es igual a 1:

$$V = 1. \quad (74)$$

Y se siguen manteniendo las ecuaciones de restricción de las fracciones molares

$$\sum y_i = \sum z_i = 1 \quad (75)$$

Al igual que en el caso anterior, se emplean los criterios termodinámicos  $f_i^L = f_i^V$ , restando como incógnitas la composición de la fase líquida y la presión de rocío.

### 3.4.1.-Cálculo flash<sup>9-11,13-16</sup>

Como se mencionó anteriormente, la solución de las ecuaciones de equilibrio se agrupa dentro de lo que generalmente se conoce como "cálculo flash", el cual, partiendo de la presión, temperatura y composición global de la mezcla multicomponente, permite la obtención de las composiciones en el equilibrio de las fases líquida y vapor, así como las fracciones molares correspondientes de cada fase.

De lo anterior, se sabe que el cálculo flash tiene las siguientes  $2N_c+2$  incógnitas:

- 1) Las composiciones de la fase líquida  $x_i$ ,  $i=1,2, \dots, N_c$
- 2) Las composiciones de la fase vapor  $y_i$ ,  $i=1,2, \dots, N_c$
- 3) Las fracciones molares de las fases líquida y vapor  $L, V$ .

Para obtener las soluciones de dichas incógnitas, se cuenta con las siguientes ecuaciones:

- 1)  $N_c$  ecuaciones de balance molar

$$x_i L + y_i V = z_i, \quad i=1,2, \dots, N_c$$

- 2)  $N_c$  ecuaciones de equilibrio termodinámico

$$f_i^V = f_i^L \quad i=1,2, \dots, N_c$$

- 3) Dos cualesquiera entre las ecuaciones de restricción siguientes:

$$\begin{aligned} \sum x_i &= 1, \\ \sum y_i &= 1. \\ \sum z_i &= 1 \end{aligned}$$

De acuerdo con lo anterior, es posible resolver el problema, ya que se tienen igual número de ecuaciones que de incógnitas. El cálculo flash presenta un sistema de  $2N_c + 2$  ecuaciones por  $2N_c + 2$  incógnitas, existiendo diferentes técnicas de resolución para este tipo de casos, mostrándose a continuación el primero de ellos.

#### 3.4.1.1-Método de aproximaciones sucesivas<sup>9-11,14-16</sup>

El método de aproximaciones sucesivas tiene ciertas características favorables que lo hacen apto para la resolución del cálculo flash, siendo algunas de ellas la facilidad de automatizarlo y no presenta problemas de convergencia lejos de la solución.

De la expresión (67) se resuelve el valor de  $x_i$  y se utiliza la definición de  $K_i$ :

$$\begin{aligned} Y_i &= K_i x_i, \\ x_i L + K_i x_i V &= z_i, \\ x_i &= \frac{z_i}{L + K_i V}. \end{aligned} \quad (76)$$

Y de manera similar se puede resolver para  $y_i$ :

$$y_i = \frac{z_i K_i}{L + K_i V}, \quad (77)$$

y utilizando las ecuaciones de restricción:

$$\sum_{i=1}^{Nc} \frac{z_i}{L + K_i V} = 1, \quad (78)$$

$$\sum_{i=1}^{Nc} \frac{z_i K_i}{L + K_i V} = 1. \quad (79)$$

Puesto que

$$\sum y_i - \sum x_i = 0. \quad (80)$$

Se pueden combinar las ecuaciones (78), (79) y (80) para obtener una función de residuo, sustituyendo  $L = 1 - V$ :

$$\sum_{i=1}^{Nc} \frac{z_i (K_i - 1)}{V(K_i - 1) + 1} = 0. \quad (81)$$

Aunque pueden existir numerosos conjuntos de soluciones que cumplan la ecuación (81) y las ecuaciones de restricción, gracias a los criterios de convergencia utilizados se puede asegurar que el conjunto de soluciones obtenidas tengan significado físico en el problema considerado, descartándose automáticamente todos los demás conjuntos de valores.

Si se establece un esquema iterativo donde se evalúe explícitamente a  $K_i$  en la iteración previa ( $v$ ), en la expresión (81) se tendrá como incógnita a  $V$ :

$$\sum_{i=1}^{Nc} \frac{z_i (K_i^v - 1)}{V(K_i^v - 1) + 1} = 0. \quad (82)$$

La expresión (82) representa una ecuación no lineal en  $V$ , la cual puede resolverse por medio del método de Newton-Raphson. Definiendo como  $F(V)$  a la función de residuos (83):

$$F(V) = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{z_i (K_i^v - 1)}{V(K_i^v - 1) + 1} = 0. \quad (83)$$

El método de Newton-Raphson se basa en el truncamiento de una serie de Taylor cuando el número de términos es igual a 1, definiéndose el siguiente esquema iterativo:

$$F(V)^{v+1} = F(V)^v + \frac{dF^v}{dV} \partial V^{v+1} \quad (84)$$

Si despejamos al incremento  $\partial V^{v+1}$ , que representa la diferencia de la fracción molar de la fase vapor actualizada menos el valor de la fracción molar de la fase vapor anterior :

$$\partial V^{v+1} = V^{v+1} - V^v, \quad (85)$$

y la nueva aproximación de V quedará definida por :

$$V^{v+1} = V^v - \frac{F(V)^v}{\left(\frac{\partial F^v(V)}{\partial V}\right)^v} \quad (86)$$

La derivada puede ser obtenida directamente de la función de residuos :

$$\frac{dF}{dV} = - \sum_{i=1}^{Nc} \frac{z_i (K_i^v - 1)^2}{[1 + V(K_i^v - 1)]^2} \quad (87)$$

Es necesario plantear algunas aproximaciones de  $V = V^0$  y  $K_i^0$  iniciales para arrancar el método.

Ahmed<sup>9</sup> sugiere el uso de las siguientes expresiones para obtener una aproximación del valor de  $V^0$ :

$$V^0 = \frac{A}{A - B}, \quad (88a)$$

$$A = \sum_{i=1}^{Nc} z_i (K_i^0 - 1), \quad (88b)$$

$$B = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{z_i (K_i^0 - 1)}{K_i^0} \quad (88c)$$

Y los valores de  $K_i^0$  pueden obtenerse por medio de la correlación de Wilson para hidrocarburos<sup>9,10</sup> y algunas otras correlaciones para la fracción pesada ó en el caso de tener cantidades apreciables de agua de formación a fin de acelerar el proceso, ya que se ha mostrado que la correlación de Wilson puede dar valores no realistas de esta variable para los componentes mencionados.

Habiendo obtenido  $V^{v+1}$  se procede a calcular  $L^{v+1} = 1 - V^{v+1}$  y las fracciones molares de cada fase por medio de las ecuaciones (78) y (79), y se actualiza el valor de  $K_i$  por medio de las fugacidades obtenidas del uso de una ecuación de estado:

$$K_i^{v+1} = K_i^v \left( \frac{f_i^L}{f_i^V} \right)^{v+1} \quad (89)$$

El proceso iterativo se repite hasta que la suma para todos los componentes de la mezcla dada por la expresión siguiente, se encuentre en el rango  $10^{-5} < \varepsilon < 10^{-8}$ :

$$\sum_{i=1}^{Nc} \left[ \left( \frac{f_i^L}{f_i^V} \right) - 1 \right]^2 \leq \varepsilon \quad (90)$$

### 3.4.1.2.-Método híbrido<sup>39,13-16</sup>

La resolución híbrida requiere que las ecuaciones que representan al cálculo flash sean resueltas en una primera etapa por un cierto número de iteraciones ó hasta alcanzar una tolerancia pequeña, mediante el método de aproximaciones sucesivas y las incógnitas actualizadas hasta este nivel, sean usadas como primeras aproximaciones para el método de solución simultánea, el cual consiste en el establecimiento y solución de un sistema de ecuaciones no lineal. Esta forma de solución tiene como ventaja una más rápida convergencia a la solución, pero es más sensible que el método de aproximaciones sucesivas a la aproximación inicial de las incógnitas, por lo que debe tratarse de proporcionar valores que se estime estén relativamente cerca del valor real de las soluciones.

Como se mencionó en la solución desacoplada de esta ecuación, se tiene un sistema de  $2Nc + 2$  ecuaciones en  $2Nc + 2$  incógnitas, por lo que el primer paso a seguir es tratar de reducir el sistema a  $2Nc$  ecuaciones con  $2Nc$  incógnitas, tomándose, por ejemplo:

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_{Nc-1}, y_2, y_3, y_4, \dots, y_{Nc}, L, V.$$

Empleando las ecuaciones de restricción, podemos expresar los valores de  $y_1$  y  $x_{Nc}$  como sigue:

$$x_{Nc} = 1 - \sum_{i=1}^{Nc-1} x_i \quad (91)$$

$$y_1 = 1 - \sum_{i=2}^{Nc} y_i \quad (92)$$

Mediante la ecuación de balance composicional, podemos expresar  $N_c$  funciones de residuos:

$$F_i = x_i L + y_i V - z_i = 0 \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, N_c. \quad (93)$$

Además de contarse ya con  $N_c$  ecuaciones de equilibrio termodinámico:

$$F_{N_c+i} = f_i^V - f_i^L = 0 \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (94)$$

En general, podemos definir la relación funcional siguiente, de las funciones de residuos (93) y (94) con las incógnitas:

$$F_j = F_j(x_1, x_2, \dots, x_{N_c}, y_1, y_2, y_3, \dots, y_{N_c}, L, V)$$

Y aplicando nuevamente el método de Newton-Raphson pero esta vez en forma matricial, se establece el esquema iterativo que se describe a continuación:

Las derivadas de la expresión  $F_1$  anterior, pueden definirse por la presencia ó inexistencia en ellas de las variables involucradas, así:

$$F_1 = x_1 L + V(1 - y_2 - y_3 - \dots - y_{N_c}) - z_1 = 0. \quad (95)$$

Y las derivadas de  $F_1$  con respecto a las variables estarán definidas por:

$$\begin{aligned} \partial F_1 / \partial x_1 &= L \\ \partial F_1 / \partial x_i &= 0 \\ \partial F_1 / \partial y_2 &= \partial F_1 / \partial y_3 = \dots = \partial F_1 / \partial y_{N_c} = -V \\ \partial F_1 / \partial L &= x_1 \\ \partial F_1 / \partial V &= 1 - \sum y_i \end{aligned} \quad (96)$$

El tratamiento de  $F_2$  es idéntico al dado a  $F_1$ , por lo que sus derivadas quedarán definidas en forma idéntica :

$$\begin{aligned} \partial F_2 / \partial x_1 &= 0 \\ \partial F_2 / \partial x_2 &= L \\ \partial F_2 / \partial x_3 &= \partial F_2 / \partial x_4 = \dots = \partial F_2 / \partial x_{N_c-1} = 0 \\ \partial F_2 / \partial y_2 &= V \\ \partial F_2 / \partial y_3 &= \partial F_2 / \partial y_4 = \dots = \partial F_2 / \partial y_{N_c} = 0 \\ \partial F_2 / \partial L &= x_2 \\ \partial F_2 / \partial V &= y_2. \end{aligned} \quad (97)$$

Y así sucesivamente con las ecuaciones  $F_i$  restantes hasta llegar a la ecuación  $F_{N_c}$ :

$$\begin{aligned} \partial F_{N_c} / \partial x_i &= -L \\ \partial F_{N_c} / \partial y_{N_c} &= V \\ \partial F_{N_c} / \partial y_i &= 0 \\ \partial F_{N_c} / \partial L &= 1 - \sum x_i \\ \partial F_{N_c} / \partial V &= y_{N_c} \end{aligned} \quad (98)$$

Las derivadas para las ecuaciones  $F_{Nc+1}$  se plantean de la forma siguiente:

$$\partial F_{Nc+1} / \partial x_i = (\partial f_1^V / \partial x_i) - (\partial f_1^L / \partial x_i) \quad (99)$$

El primer término se hace cero, debido a que la composición de la fase líquida no interviene en el cálculo de la fugacidad de la fase vapor y viceversa, en la siguiente expresión el término despreciable es el segundo:

$$\partial F_{Nc+1} / \partial y_i = (\partial f_1^V / \partial y_i) - (\partial f_1^L / \partial y_i) \quad (100)$$

Las derivadas analíticas para la ecuación generalizada propuestas en este trabajo se muestran en el Apéndice B y tienen su antecedente en el trabajo de Gueria<sup>14</sup>.

### Método de Fussell & Yanosik<sup>12</sup>

Estos autores introdujeron una manera interesante de resolver simultáneamente las ecuaciones de equilibrio en el cálculo flash junto con la ecuación de estado de Redlich-Kwong, al introducir el método de Newton-Raphson de variables mínimas, que consiste en reducir el conjunto de incógnitas que se resuelven simultáneamente, para lo cual desarrollaron lo que dieron en llamar "Iteración L-x" e "Iteración V-y", cada una de ellas aplicable a determinadas condiciones que se presentan en el cálculo flash. Cuando la mezcla de trabajo se encuentra mayoritariamente en la fase líquida, se utiliza la iteración V-y, en donde las incógnitas son los moles de vapor y la composición de la fase gaseosa, en tanto que si la mezcla se encuentra en fase mayoritariamente vapor, se utiliza la iteración L-x y se encuentra la actualización del número de moles de la fase líquida y las fracciones molares de cada componente en dicha fase.

En este trabajo se optó por utilizar este método, debido a que presenta una serie de ventajas, entre las cuales está la de generar sistemas de ecuaciones de  $Nc$  ecuaciones por  $Nc$  incógnitas, representando un ahorro en los recursos de cómputo. Además, estos sistemas de ecuaciones son no dispersos, es decir, no tienen elemento iguales a cero en ellos, por lo que no se requieren algoritmos especiales para resolverlos. El método se encuentra explicado a detalle en el Apéndice C

### 3.4.2.-Cálculo de la presión de burbujeo

Bajo la suposición de que, a la presión de burbujeo, existe una cantidad infinitesimalmente pequeña de gas en equilibrio en el sistema, por lo que se considera que a dicha presión, la mezcla multicomponente se encuentra mayoritariamente en la fase líquida, introduciéndose las siguientes modificaciones.

A) La composición global de la mezcla es igual a la composición de la fase líquida:

$$z_i = x_i \quad (101)$$

B) La fracción molar de la fase líquida es igual a 1:

$$L = 1; \quad (102)$$

se siguen manteniendo las ecuaciones de restricción de las fracciones molares

$$\sum x_i = \sum z_i = 1. \quad (103)$$

Y los criterios termodinámicos  $f_i^L = f_i^V$ , restando como incógnitas a la composición de la fase vapor y a la presión que permite que se den las condiciones de saturación de líquido.

Se cuenta con las siguientes ecuaciones para resolver este problema:

1) Ecuaciones de restricción

$$\sum x_i = \sum z_i = 1, \text{ a la presión de burbujeo} \quad (104)$$

2) Definición de la fracción molar de la fase líquida

$$L = 1 \text{ a la presión de burbujeo.} \quad (105)$$

**3.4.2.1.- Método de aproximaciones sucesivas<sup>9,10,13</sup>**

Teniéndose como incógnitas a la propia presión de saturación y a las fracciones molares de la fase vapor, lo que representa un conjunto de  $N_c + 1$  incógnitas, por lo que se requieren  $N_c + 1$  ecuaciones que se obtienen a partir del equilibrio termodinámico

$$f_i^L = f_i^V, \quad (106)$$

y de la definición de la sumatoria de las fracciones molares de la fase vapor:

$$\sum y_i = 1. \quad (107)$$

Las ecuaciones (106) y (107) constituyen un sistema de  $N_c + 1$  ecuaciones no lineales que pueden resolverse empleando los mismos métodos usados en el cálculo flash, con las mismas limitantes y ventajas.

A fin de arrancar el método de aproximaciones sucesivas, se parte de la definición de la constante de equilibrio:

$$y_i = z_i K_i. \quad (108)$$

Reintroduciendo (108) en (104)

$$\sum z_i K_i = 1. \quad (109)$$

Pero por definición, en el punto de burbuja:

$$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} = \frac{f_i^L}{x_i P \phi_i^V} = \frac{f_i^L}{z_i P \phi_i^V}. \quad (110)$$

Introduciendo (109) en (110), simplificando las  $z_i$  de la expresión resultante y obteniendo la función de residuos correspondiente sobre todos los componentes de la mezcla:

$$F_b = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{f_i^L}{\phi_i^V} - P_b = 0. \quad (111)$$

Se reconoce que  $F_b$ , dada por la ecuación (111) es función únicamente de la presión de burbujeo  $P_b$  y de las fracciones molares de la fase vapor " $y_i$ ", por lo que se puede establecer un esquema iterativo de solución para  $P_b$  y " $y_i$ " a partir de (114), si se evalúa explícitamente a  $y_i$  en la iteración:

$$F_b = F_b(y_i^v, P_b^{v+1})$$

donde  $v$  es la iteración conocida y  $v+1$  es la iteración por conocer.

Si se respeta el planteamiento anterior, se obtendrá una ecuación no lineal en la incógnita  $P_b^{v+1}$  que se puede resolver por el método de Newton Raphson, planteándose el esquema iterativo siguiente:

$$P_b^{v+1} = P_b^v - \left( \frac{\partial F_b}{\partial P_b} \right)^v, \quad (112)$$

obteniéndose la derivada que interviene en esta expresión por medio de la expresión (111):

$$\frac{dF_b}{dP_b} = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{\phi_i^v \frac{\partial f_i^L}{\partial P_b} - f_i^L \frac{\partial \phi_i^v}{\partial P_b}}{(\phi_i^v)^2} - 1, \quad (113)$$

donde las derivadas pueden evaluarse analíticamente como se muestra en el Apéndice B.

El proceso iterativo de solución de  $P_b^{v+1}$  termina cuando  $(P_b^{v+1} - P_b^v) < \text{tolerancia}$  preestablecida, procediéndose a obtener las fracciones molares de la fase vapor por medio de:

$$y_i^{v+1} = \frac{1}{P_b^{v+1}} \left( \frac{f_i^L}{\phi_i^v} \right)^v, \quad (114)$$

y el proceso se termina cuando  $\sum_{i=1}^{N_c} \left( \frac{f_i^L}{f_i^v} - 1 \right)^2 < \text{tolerancia}$  preestablecida. El proceso iterativo

debe iniciarse con una estimación de  $P_b^0$  y con base en ella se calculan las estimaciones de las fracciones  $y_i^0$  empleando valores iniciales de  $K_i^0$  provenientes de la correlación de Wilson<sup>10</sup>, aplicándose las mismas limitantes para la fracción pesada y la fase acuosa, y como  $x_i = z_i$ , se utiliza una ecuación de estado para obtener  $\phi_i^L$ ,  $\phi_i^V$ ,  $f_i^L$  y  $f_i^V$ .

### 3.4.2.2.-Método Híbrido<sup>19-15,38</sup>

Las ecuaciones empleadas en la solución acoplada de las ecuaciones de este problema, también pueden manipularse para manejar un número menor de parámetros:

$$f_i^V = f_i^L, \quad (115)$$

$$\Sigma y_i = 1. \quad (116)$$

Se pueden reducir a  $N_c$  ecuaciones en  $N_c$  incógnitas, por ejemplo,  $P_b, y_2, y_3, \dots, y_{N_c}$ , expresando la ecuación (92) de la siguiente manera:

$$y_1 = 1 - \Sigma y_i, \quad i = 2, 3, 4, \dots, N_c \quad (117)$$

y se emplea en el cálculo de (117).

De la misma expresión, se establecen  $N_c$  funciones de residuos:

$$F_i = f_i^V - f_i^L = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N_c \quad (118)$$

donde  $F_i = F_i(P_b, y_2, y_3, y_4, \dots, y_{N_c})$  y el sistema iterativo es planteado de la manera siguiente:

$$-F_i^{v+1} = \frac{\partial F_i}{\partial P_b} \delta P_b^{v+1} + \sum_{j=2}^{N_c} \left( \frac{\partial F_i}{\partial y_j} \right)^v \delta y_j^{v+1}. \quad (119)$$

La expresión anterior representa un sistema de ecuaciones lineales que puede ser resuelto por medio de métodos adecuados de matrices convencionales, ya que no presenta coeficientes nulos.

### 3.4.3.-Cálculo de la presión de rocío

En el punto de rocío se tiene:

$$\Sigma y_i = \Sigma z_i = 1, \quad (120)$$

$$V = 1. \quad (121)$$

En este problema, análogamente al problema de la ecuación de saturación de la fase líquida, se tienen como incógnitas a la presión de rocío  $P_d$  y a las fracciones molares de los componentes en la fase líquida " $x_i$ ", lo cual hace un total de  $N_c + 1$  incógnitas, para cuya solución existen  $N_c + 1$  ecuaciones provenientes de los criterios de equilibrio termodinámico y la ecuación de restricción para la fase líquida:

$$f_i^L = f_i^V, \quad (122)$$

$$\Sigma x_i = 1. \quad (123)$$

Las ecuaciones anteriores conforman un sistema de ecuaciones no lineales para las incógnitas mencionadas.

### 3.4.3.1.-Método de Aproximaciones Sucesivas<sup>9,10,13</sup>

El método de aproximaciones sucesivas sigue los mismos pasos que en el apartado anterior, con la única diferencia que ahora se trabaja sobre la composición de la fase vapor, encontrándose la función de residuos siguiente:

$$F_d = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{f_i^V}{\phi_i^L} - P_d = 0, \quad (124)$$

cuya derivada está definida por:

$$\frac{dF_d}{dP_d} = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{\phi_i^L \frac{\partial f_i^V}{\partial P_d} - f_i^V \frac{\partial \phi_i^L}{\partial P_d}}{(\phi_i^L)^2} - 1, \quad (125)$$

donde las derivadas son evaluadas en la manera anteriormente recomendada, quedando establecido el esquema iterativo para  $P_d^{v+1}$  de la siguiente manera:

$$P_d^{v+1} = P_d^v - \left( \frac{\mathcal{F}_d^v}{\mathcal{P}_d^v} \right)^v. \quad (126)$$

Una vez que se resuelve la expresión para  $P_d^{v+1}$ , se procede a obtener la composición de la fase líquida, por medio de una expresión muy semejante a la necesaria para obtener la composición de la fase vapor del apartado anterior, debiéndose cumplir el mismo requisito de convergencia del proceso iterativo.

$$x^{v+1} = \left( \frac{1}{P_d} \right)^{v+1} \left( \frac{f_i^V}{\phi_i^L} \right)^v. \quad (127)$$

Para llevar a cabo lo anterior, se requiere una aproximación inicial del valor de la presión de rocío y de la composición de la fase líquida.

### 3.4.3.2.-Método Híbrido<sup>13-15,38</sup>

Los pasos a seguir son en todo idénticos a los discutidos en el apartado correspondiente al cálculo híbrido para la presión de burbujeo, sólo que tomando en cuenta ahora las siguientes ecuaciones que definen al problema.

$$f_i^V = f_i^L, \quad \bar{i} = 1, 2, 3, \dots, N_c \quad (128)$$

$$\sum x_i = 1. \quad \bar{i} = 1, 2, 3, \dots, N_c \quad (129)$$

Quedando el esquema iterativo en forma semejante al problema del apartado del cálculo de la presión de rocío y resuelto de igual forma:

$$-F_i^{v+1} = \left( \frac{\partial F_i}{\partial P_d} \right)^v \delta P_d^{v+1} + \sum_{j=1}^{N_c-1} \left( \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \right)^v \delta x_j^{v+1}. \quad (130)$$

La expresión anterior también define un sistema lineal de ecuaciones que se resuelven iterativamente para los incrementos  $\delta^{v+1}$ .

## CAPÍTULO 4

### METODOLOGÍAS DE AJUSTE PARA LA ECUACIÓN DE ESTADO GENERALIZADA

La experiencia ha mostrado en innumerables ocasiones, que las predicciones realizadas mediante las ecuaciones de estado no son lo suficientemente precisas para algunas aplicaciones sumamente importantes dentro de la ingeniería petrolera, tales como el diseño de plantas de separación de hidrocarburos, plantas de proceso de crudo y estudios de simulación composicional de yacimientos. En algunos casos, se cuenta con información experimental suficiente de un sistema dado, pero en la mayoría de los casos no es así, por lo que es necesario aprovechar al máximo la información con que se cuenta y, auxiliándose con modelos termodinámicos, tratar de suplir aquella información no disponible, es decir, es muy importante tener caracterizado al fluido producido desde el inicio de la vida productiva del yacimiento, ya que será en función de la información inicial obtenida que se desarrollarán las estrategias necesarias para la explotación y producción del campo que lo contiene.

A menos que se cambie de modelo termodinámico, la única manera de mejorar la coincidencia de los valores experimentales y los valores predichos, es mediante el ajuste de parámetros que intervienen en la ecuación de estado, ajuste que es generalmente conocido como "tuning" en inglés ó simplemente, ajuste de la ecuación de estado.

Dentro del ajuste de ecuaciones de estado han surgido diferentes enfoques:

A) Caracterizar a la fracción pesada mediante diferentes correlaciones disponibles y conservar el conjunto que mejor represente a la información experimental.

B) Caracterizar la fracción pesada mediante correlaciones empíricas para determinar sus propiedades críticas y el factor acéntrico y ajustar los parámetros " $\Omega$ " de la ecuación de estado para la fracción pesada y el metano, así como sobre el coeficiente de interacción binario entre la fracción pesada y el metano " $k_{C1-CN+}$ "<sup>25</sup>.

C) Mantener los valores teóricos " $\Omega$ " de la ecuación de estado ( parámetro de atracción y covolumen en el punto crítico) y ajustar las propiedades de la fracción pesada<sup>22</sup>.

D) Ajustar el valor del coeficiente de interacción binaria " $k_{C1-CN+}$ " y generando el resto de la matriz de coeficientes de interacción binaria, se obtiene un conjunto que reproduzca plenamente el valor de la presión de saturación y la información experimental<sup>1</sup>.

Este último punto tiene gran importancia, ya que, como muchos autores lo han expresado, la ecuación de estado ajustada debe ser capaz de predecir, además de la presión de saturación, experimentos a condiciones diferentes de aquellas que se hayan usado para ajustarla<sup>22</sup>.

Algo que debe quedar claro es que no siempre será posible realizar el ajuste, y siguiendo esta idea, algunos autores proponen la realización de un análisis de factibilidad para observar si el ajuste es posible<sup>26</sup>.

Además, algunos autores han indicado la necesidad de ajustar variables adicionales a las anteriormente descritas para representar adecuadamente valores experimentales<sup>25-26</sup>, y otros autores han alertado acerca de la utilización de parámetros determinados dentro de un intervalo limitado de presión y temperatura, lo cual puede conducir a resultados altamente imprecisos cuando se consideran a presiones y temperaturas diferentes a las usadas para realizar el ajuste<sup>22</sup>.

En ocasiones, se ha defendido el enfoque de la modificación de las constantes críticas de las ecuaciones de estado para las fracciones  $C_1$  y  $C_{n+}$ , obteniendo resultados de gran precisión en sistemas de gas y condensado que son los que más desviaciones muestran de las predicciones, pero la aproximación del ajuste de las propiedades experimentales mediante coeficientes de interacción binaria ha tenido siempre una gran aceptación, teniéndose bases de datos que albergan a estos valores para gran cantidad de sistemas, tanto naturales como artificiales<sup>40</sup>.

El ajuste puede realizarse mediante un análisis de regresión, siendo el enfoque de mínimos cuadrados el que más aceptación tiene, pero sin embargo, algunos autores han propuesto esquemas de minimización diferentes<sup>41</sup>.

Algunos autores<sup>25</sup> han discutido la opinión que al modificar las constantes críticas de las ecuaciones de estado, ya no se está utilizando las ecuaciones de estado originales, sino ecuaciones de estado específicas para el problema tratado y que cumplen con constantes críticas diferentes a las consideradas en la ecuación original el criterio de equilibrio de van der Waals, pero un argumento<sup>25</sup> a favor de aceptar estos valores alterados de las variables " $\Omega$ " es de que se trata, en el caso de la fracción pesada  $C_{n+}$ , de una mezcla de muchos componentes y no de un componente puros, por lo que necesariamente su valor no será igual al de las variables " $\Omega$ " teóricas. Para el caso del metano, las condiciones encontradas normalmente en los yacimientos se encuentran muy por arriba de sus condiciones críticas, y no existen criterios para modificar a " $\Omega_a$ " y a " $\Omega_b$ " de componentes cuyas propiedades críticas se encuentren por debajo de las condiciones del sistema, de ahí su inclusión como variables de ajuste.

A continuación se presenta la metodología utilizada en este trabajo para ajustar la ecuación de estado generalizada y algunas de las metodologías más populares; que pueden ser tomadas en cuenta para futuros trabajos en este tema.

#### **4.1.- Caracterización de la fracción pesada.**

La caracterización de la fracción pesada es un paso de suma importancia, ya que diversos estudios han mostrado que es la fracción pesada  $C_{n+}$ , la que rige el comportamiento termodinámico de las mezclas de hidrocarburos, encontrándose que existe una relación entre la fracción molar de fracción pesada en la mezcla y el tipo de presión de saturación que la mezcla exhibirá a condiciones al inicio de la explotación, detalle que puede ser observado en el Apéndice F, donde se muestran los criterios propuestos por McCain<sup>42</sup> que ayudan a identificar el tipo de aceite mediante la información que puede ser recabada fácilmente por el personal operativo y procesada en forma normal.

En el pasado, se observó que, si se caracterizaba correctamente a la fracción pesada, al usar una ecuación de estado, se obtenían resultados más cercanos a los valores experimentales, de ahí que se hayan elaborado una gran cantidad de trabajos destinados a caracterizar a la

fracción pesada, mostrándose a continuación las correlaciones y métodos de expansión y reagrupamiento usados en este trabajo, pero pueden encontrarse un número mucho más grande en la literatura especializada de la industria petrolera y todavía más en la de la industria química.

#### **4.1.1.-Correlaciones empíricas**

Las correlaciones empíricas son expresiones que permiten calcular, con alguna precisión, estimaciones de las propiedades críticas y físicas de las fracciones no definidas de hidrocarburos, se obtienen generalmente de ajustes numéricos, probabilísticos ó mediante el uso de ecuaciones de estado convenientemente ajustadas, a información de laboratorio de una cierta cantidad de mezclas bien identificadas ó de fluidos artificiales que se consideran como de comportamiento típico de algún tipo específico de fluido natural. A continuación se presentan las correlaciones usadas en este estudio.

#### **Correlaciones de Riazi-Daubert<sup>43</sup>**

Riazi y Daubert desarrollaron una forma de ecuación simple con dos parámetros para predecir las propiedades físicas de componentes puros y mezclas indefinidas de hidrocarburos. La correlación propuesta está basada en el uso del punto de ebullición normal en °R y de la densidad relativa como parámetros de correlación.

La correlación en su forma original tiene la forma siguiente:

$$\Theta = a \cdot T_b^b \cdot \gamma^c, \quad (131)$$

donde los coeficientes a, b y c se proporcionan en la siguiente tabla según las propiedades que se deseen calcular,  $\Theta$  es la propiedad a evaluar,  $\gamma$  es la densidad relativa del componente.

**TABLA 4.1.-COEFICIENTES PARA LA CORRELACIÓN DE RIAZI-DAUBERT**

$\Theta$	a	b	c
MW	4.5673E-5	2.1962	-1.0164
Tc (°R)	24.2787	0.58848	0.3596
Pc (lb/pg <sup>2</sup> )	3.12281E9	-2.3125	2.3201
Vc (ft <sup>3</sup> /lb)	7.5214E-3	0.2896	-0.7666

Según los autores, la correlación presenta una desviación promedio de 2.6% y una desviación máxima de 11.8%, teniendo un intervalo de precisión razonable en el rango de punto de evaporación entre 100 y 850 °F. En estudios posteriores, los autores modificaron la ecuación (131), convirtiéndose en la expresión mostrada a continuación, con lo que se mantuvo la simplicidad de la ecuación original mientras que se aumentó significativamente la precisión de la correlación:

$$\Theta = a \cdot T_b^b \cdot \gamma^c \cdot e^{D \cdot T_b^{b+c} \cdot \gamma + f \cdot T_b^f \cdot \gamma}, \quad (132)$$

Donde a-f,  $T_b$ ,  $\gamma$  y  $\Theta$  tienen el mismo significado que en la correlación original. Los coeficientes a-f son mostrados en la tabla 4.2.

**TABLA 4.2.- COEFICIENTES PARA LA MODIFICACIÓN 1 DE LA CORRELACIÓN DE RIAZI-DAUBERT**

$\Theta$	a	b	c	d	e	f
MW	581.96	0.97476	6.51274	5.43076E-4	9.53384	1.11056E-3
Tc(°R)	1.06442	0.81067	0.53691	-5.1747E-4	-0.54444	3.5995E-4
Pc(lb/pg <sup>2</sup> )	6.162E6	-0.4844	4.0846	-4.725E-3	-4.8014	3.1939E-3
Vc(ft <sup>3</sup> /lb)	6.233E-4	0.7506	-1.2028	-1.4679E-3	-0.26404	1.095E-3

Existe una segunda forma de la correlación dada por la ecuación (133) que, al mantener la misma forma de la ecuación (132), permite obtener otras propiedades críticas como funciones del peso molecular y de la densidad relativa, la cual también puede ser utilizada indirectamente para calcular el peso molecular antes mencionado si se conocen los parámetros anteriormente descritos:

$$\Theta = a \cdot MW^b \cdot \gamma^c \cdot D \cdot MW^b + e^{\gamma + f \cdot MW^\gamma} \quad (133)$$

y sus coeficientes se muestran en la Tabla 4.3:

**TABLA 4.3.- COEFICIENTES PARA LA MODIFICACIÓN 2 DE LA CORRELACIÓN DE RIAZI-DAUBERT**

$\Theta$	a	b	c	d	e	f
Tc(°R)	544.4	0.2998	1.0555	-1.3478E-4	-0.61641	0.0
Pc(lb/pg <sup>2</sup> )	4.5203E4	-0.8063	1.6015	-1.8078E-3	-0.3084	0.0
Vc(ft <sup>3</sup> /lb)	1.206E-2	0.20378	-1.3036	-2.657E-3	0.5287	2.6012E-3
Tb(°R)	6.77857	0.401673	-1.58262	3.77409E-3	2.984036	-4.2528E-3

En el desarrollo de la correlación, Riazi y Daubert usaron la información de las propiedades de 38 hidrocarburos puros con números de carbono entre 1 y 20, incluyendo parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos, con pesos moleculares entre 70 y 300, además de puntos de evaporación entre 80 y 650 °F.

Los autores, además de las propiedades previamente discutidas, también obtuvieron una expresión para el factor de caracterización de Watson  $K_w(^{\circ}R^{1/3})$  y para la densidad relativa de la fracción, dadas por las expresiones siguientes:

$$K_w = 4.5579 MW^{0.15178} \gamma^{-0.84573} \quad (134)$$

$$\gamma = 6.0108 MW^{0.17947} K_w^{-1.18241} \quad (135)$$

### Correlación de Kesler-Lee<sup>44</sup>

Kesler y Lee pusieron un conjunto de ecuaciones encaminadas a evaluar la presión y temperaturas críticas, el factor acéntrico y el peso molecular de las fracciones del crudo. Las expresiones, en la forma mostrada a continuación, son funciones de la densidad relativa  $\gamma$  y la temperatura de ebullición  $T_b$  expresada en  $^{\circ}R$ .

A) Presión crítica ( $lb/pg^2$ )

$$P_c = e^A, \quad (136)$$

donde A está definida por:

$$A = C_1 - C_2 T_b + C_3 T_b^2 - C_4 T_b^3, \quad (137)$$

y los coeficientes  $C_i$  están dados en la tabla siguiente:

**TABLA 4.4.- COEFICIENTES DE LA PRESIÓN CRÍTICA PARA LA CORRELACIÓN DE KESLER-LEE**

$C_1$	$8.3634 - 0.0566 / \gamma$
$C_2$	$(0.24244 + 2.2898 / \gamma + 0.11857 / \gamma^2) 10^{-3}$
$C_3$	$(1.4685 + 3.648 / \gamma + 0.47227 / \gamma^2) 10^{-7}$
$C_4$	$(0.42019 + 1.6977 / \gamma^2) 10^{-10}$

B) Temperatura crítica ( $^{\circ}R$ )

$$T_c = C_1 + C_2 T_b + C_3 / T_b. \quad (138)$$

**TABLA 4.5.- COEFICIENTES DE LA TEMPERATURA CRÍTICA PARA LA CORRELACIÓN DE KESLER-LEE**

$C_1$	$8.3634 - 0.0566 / \gamma$
$C_2$	$(0.24244 + 2.2898 / \gamma + 0.11857 / \gamma^2) 10^{-3}$
$C_3$	$(1.4685 + 3.648 / \gamma + 0.47227 / \gamma^2) 10^{-7}$

C) Peso molecular

$$MW = C_1 + C_2 T_b + (C_3 C_4 + C_5 C_6) / T_b. \quad (139)$$

**TABLA 4.6.- COEFICIENTES DEL PESO MOLECULAR PARA LA CORRELACIÓN DE KESLER-LEE**

$C_1$	$-12272.6 + 9486.4 \gamma$
$C_2$	$4.6523 - 3.3287 \gamma$
$C_3$	$1 - 0.77087 \gamma - 0.02058 \gamma^2$
$C_4$	$(1.3437 - 720.79 / T_b) 10^7$
$C_5$	$1 - 0.80882 \gamma + 0.02226 \gamma^2$
$C_6$	$1.8828 - 181.98 / T_b) 10^{12}$

La ecuación anterior fué obtenida por medio de regresión lineal usando datos válidos de peso molecular entre 60 y 650.

#### D)Factor acéntrico

Definiendo al factor de caracterización de Watson y la temperatura de ebullición reducida por medio de las relaciones siguientes, Kesler y Lee propusieron dos expresiones para calcular el factor acéntrico:

$$K = (T_b^{1/3}) / \gamma \qquad \text{Factor de caracterización de Watson} (^{\circ}R^{1/3})$$

$$\Theta = T_b / T_c \qquad \text{Temperatura de ebullición reducida}$$

Las expresiones propuestas por Kesler y Lee son las siguientes, dependiendo de la temperatura de ebullición reducida:

Para  $\Theta > 0.8$

$$\omega = -7.904 + 0.1352 * K - 0.007465 * K^2 + 8.359 * \Theta + (1.408 - 0.01063 * K) / \Theta \quad (140)$$

Para  $\Theta < 0.8$

$$\omega = (-\ln(P_c / 14.696) - 5.92714 + 6.09648 / \Theta + 1.28862 * \ln(\Theta) - 0.169347 * \Theta^6) / (15.2518 - 15.6875 / \Theta - 13.4271 * \ln(\Theta) + 0.43577 * \Theta^6), \quad (141)$$

Pedersen y colaboradores<sup>22</sup> sugirieron que la ecuación (141) podía modificarse de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\omega = (\ln(P_b) - 5.77881 + 6.05615 / \Theta + 1.37882 \ln(\Theta) - 0.173914 \Theta^6) / (15.5523 - 15.7915 / -12.7855 \ln(\Theta) + 0.43487 \Theta^6) \text{ para } \Theta < 0.8. \quad (142)$$

Los autores establecieron que las ecuaciones (136) y (137) proporcionaban valores de  $T_c$  y  $P_c$  casi idénticos a aquellos mostrados en el API Data Book para una temperatura de evaporación por arriba de 1200 °F, haciéndosele algunas modificaciones posteriores para extender la validez de la correlación más allá de este límite. Estas extrapolaciones se obtuvieron al asegurar que la presión crítica se aproximara a la presión atmosférica, así como la temperatura de ebullición se aproximara a la temperatura crítica.

#### 4.1.2.-Procedimientos de laboratorio<sup>22</sup>

Tradicionalmente, la información de la composición en la industria petrolera ha sido reportada hasta el componente  $C_{7+}$ , y se obtiene de destilaciones fraccionadas a baja temperatura, lo que no ofrecía la precisión adecuada para el modelado preciso del comportamiento de fases de los sistemas de hidrocarburos analizados, por lo que tuvo que recurrirse a mejores herramientas y técnicas.

#### Análisis de la fase gaseosa.

La cromatografía de gas se basa en el uso de columnas capilares que permite la identificación de un mayor número de componentes individuales de lo que era posible anteriormente. La descripción composicional del fluido del yacimiento es hecha por medio del análisis por separado de las fases líquida y gaseosa, las cuales, cuando son recombinadas en la correcta proporción gas-líquido, proporcionará la composición de la muestra del yacimiento en

cuestión. La descripción composicional de la fase gaseosa realizada mediante cromatografía de columnas capilares se determina la presencia de  $N_2$ ,  $CO_2$  y un gran número de componentes hidrocarburos.

Los resultados del análisis de la fase gaseosa y de los componentes ligeros de la fase líquida se proporcionan en una gráfica llamada cromatograma que presenta los resultados en forma de picos que son posteriormente interpretados por medio de un programa de calibración con que cuenta el equipo, permitiendo la identificación de la presencia de oxígeno, dióxido de carbono e hidrocarburos de  $C_1$  a  $C_{20}$ <sup>2</sup>, e incluso fracciones mayores. Esta información es demasiado detallada para propósitos prácticos, por lo que es necesario reagruparla, con lo que se obtienen descripciones satisfactorias de la composición de la fase gaseosa.

### **Análisis de la fase líquida.**

La fase líquida de los hidrocarburos es una mezcla mucho más compleja que la fase gaseosa, ya que aparecen muchos más componentes que en un cromatograma de gas típico. La fase líquida presenta una superposición considerable de los picos a medida que el número de carbonos crece, lo cual hace imposible una buena determinación cuantitativa mediante la cromatografía de gas, de los componentes más pesados.

El cromatograma de gas para el aceite en el análisis para las fracciones más pesadas es obtenido por medio de la adición de una columna extra al cromatógrafo normal, generalmente empacada con sílica gel.

Para cuantificar adecuadamente a los componentes individuales, se agrega a la muestra una sustancia de referencia en cantidad conocida, con lo que se puede compensar por las pérdidas de la columna que se sabe se presentan en sustancias con número de carbonos de 15 en adelante. La sustancia de referencia es normalmente iso-octano, el cual normalmente no se encuentra presente en las mezclas naturales de hidrocarburos

En forma semejante al análisis para el gas, un programa de calibración permite la identificación y cuantificación de los componentes presentes entre  $C_2$  y  $C_9$ . Adicionalmente a las fracciones en peso de los grupos tales como los  $C_7$ , se puede calcular pesos moleculares promedios, densidades promedio, propiedades críticas y distribuciones de los componentes de las tres clases de hidrocarburos presentes para cada uno de los grupos parafínicos, nafténicos y aromáticos.

La identificación de los componentes más pesados se vuelve impráctico, debido a las limitaciones descritas anteriormente, por lo que debe optarse por una nueva técnica, la destilación. Para llevarla a cabo, se requiere una muestra de por lo menos 100 ml para algunos modelos de aparatos de destilación comerciales y la técnica de destilación se basa en algunas modificaciones al procedimiento ASTM D-2892 para la destilación del punto de ebullición verdadero.

El proceso de destilación resulta en un reporte en forma de tabla donde se presenta la descripción del componente elegido, la temperatura de obtención, la fracción en peso del componente, la función acumulada del peso, peso molecular, fracción molar, función acumulada de la fracción molar, densidad, fracción de volumen y función acumulada del

volumen. La presión de operación es la atmosférica en componentes hasta C<sub>10</sub>, en tanto que para componentes de mayor número de carbonos, la destilación se lleva a cabo a una presión de vacío de 20 mm Hg a fin de reducir el efecto de temperatura y evitar el rompimiento térmico de la muestra.

Tanto para las fracciones de hidrocarburos como para los residuos, es importante no sólo conocer la composición, sino que también es necesario conocer sus propiedades físicas, tales como densidades, pesos moleculares y distribuciones de parafinas, naftenos y aromáticos, ya que estas propiedades y distribuciones serán diferentes para cada sistema y ayudarán a distinguir los productos de cada yacimiento. La determinación por medios experimentales de tales propiedades físicas son de gran precisión, por lo que su utilización se hace totalmente necesaria.

### **4.1.3.-Esquemas de expansión y reagrupamiento**

#### **Método de Whitson.**<sup>18</sup>

El autor propone el uso de una función estadística conocida como "función de distribución gamma triparamétrica", la cual puede ser usada para modelar la distribución molar. A diferencia de los métodos anteriormente vistos, la función gamma tiene la flexibilidad de describir un número amplio de distribuciones molares mediante algunos parámetros ajustables..

El autor expresó a la distribución molar por medio de la fórmula siguiente:

$$z_N = \frac{z_{C7+}}{\Gamma(\alpha)} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{Y_{N+1}^{\alpha+j} e^{Y_{N+1}} - Y_N^{\alpha+j} e^{-Y_N}}{(\alpha + j)}, \quad (143)$$

donde  $z_{C7+}$  es la composición de la fracción pesada,  $z_N$  es la fracción molar del pseudo-componente con "N" números de carbono,  $Y_N = (MW_N - \eta / \beta)$ ,  $\alpha$  es un parámetro ajustable,  $\Gamma(\alpha)$  es la distribución gamma,  $\eta$  es el peso molecular mínimo esperado en el pseudo-componente, el cual puede ser estimado por:

$$\eta = 14n - 6, \quad (144)$$

y

$$\beta = MW_{7+} - \eta / \alpha. \quad (145)$$

La sumatoria realizada en (143) puede ser interrumpida cuando  $\Sigma_{j+1} - \Sigma_j < 10^{-6}$ .

Al usar la ecuación (143), la fracción pesada, con una composición  $z_{C7+}$ , puede ser dividida en varios pseudo-componentes con una composición propia  $z_N$  y peso molecular  $MW_N$ .

La forma de la curva de distribución, exponencial ó con curtosis izquierda como se mencionó, depende del parámetro ajustable  $\alpha$ , por lo que el autor propuso que dicho parámetro podía ser optimizado al minimizar una función  $E(\alpha)$ , definida por la suma de los cuadrados de las diferencias entre las mediciones y los valores calculados.

Matemáticamente, la función objetivo se expresa como:

$$E(\alpha) = \sum_{i=n}^{N+} (z_i^{cal} - z_i^{exp})^2, \quad (146)$$

donde  $z_i^{cal}$  y  $z_i^{exp}$  son las fracciones molares calculadas y experimentales de los pseudo-componentes "i" y N+ es el último grupo de pseudo-hidrocarburos en la fracción C<sub>7+</sub>.

El autor sugirió que los límites razonables para  $\alpha$  eran 0.5 y 3 respectivamente. Para valores de  $\alpha=1$ , la distribución es exponencial, valores menores a 1 resultan en distribuciones aceleradamente exponenciales, en tanto que valores mayores a 1 proporcionan distribuciones con curtosis izquierda.

El autor propuso una forma nueva de su método, de aplicación fácil pero que requiere de una análisis parcial de la fracción pesada, basándose en cantidades normales acumulativas, el cual se resume a continuación en la forma originalmente planteada por Whitson<sup>45</sup>:

1) Del análisis extendido, tomar las fracciones molares disponibles y asignarles pesos moleculares de la tabla de propiedades generalizadas del autor<sup>18</sup>.

-Calcular la fracción molar normalizada mediante la siguiente expresión

$$X_i = \frac{\sum_{j=n}^i x_j}{\sum_{j=n}^i x_j}. \quad (147)$$

2) Calcular el peso molecular acumulado de cada grupo al sumar los productos de fracción molar y peso molecular de cada fracción y dividiéndola entre la sumatoria de las fracciones molares.

3) Suponer varios valores del parámetro  $\eta$ , el cual puede ubicarse entre  $14n-20$  y  $14n$  donde "n" es el número de carbonos de la fracción pesada (si la fracción es C<sub>7+</sub> entonces n=7), pero no debe asignársele un significado físico al parámetro, el cual puede suponerse que no tiene límite, en tanto sea menor que el peso molecular de la fracción pesada global, y calcular el peso molecular acumulativo normalizado de cada grupo mediante la expresión siguiente:

$$Q_i = \frac{\left( \frac{\sum_{j=n}^i x_j MW_j}{\sum_{j=n}^i x_j} \right) - \eta}{MW_{C_+} - \eta}. \quad (148)$$

4) Mediante el nomograma presentado en el Apéndice D, estimar a ojo ó mediante una técnica de minimización, una curva que se ajuste a los valores obtenidos de los pasos anteriores a fin de determinar el valor adecuado para  $\alpha$  y  $\eta$ .

5) Expandir la fracción pesada remanente mediante algún esquema adecuado. En el caso de aplicación que se examinará posteriormente, basándose en el hecho de que las cantidades normalizadas van siempre de cero a uno, simplemente se dividió el espacio entre el último valor obtenido de  $Q_i$  y uno entre la cantidad de fracciones deseadas, de tal manera que se obtuviera una curva suave en la gráfica de fracción mol contra peso molecular

6) Calcular el peso molecular de cada fracción expandida mediante la expresión proporcionada por Whitson:

$$MW_i = \eta + \frac{(MW_{C^+} - \eta)(X_i Q_i - X_{i-1} Q_{i-1})}{X_i - X_{i-1}} \quad (149)$$

7) Estimar la temperatura de ebullición y densidad relativa de cada pseudo-componente mediante correlaciones adecuadas.

8) Estimar el resto de las propiedades de cada fracción mediante correlaciones adecuadas

En los problemas de aplicación se usaron las expresiones propuestas por el autor en la referencia 18 para el cálculo de las propiedades críticas.

Para el caso de no contar con un análisis extendido parcial, Whitson<sup>20</sup> modificó el modelo probabilístico original para poder obtener una serie de pseudocomponentes, dado el peso molecular y el valor de la fracción pesada  $C_7^+$ . La modificación toma en cuenta la utilización de fórmulas de integración numérica de tipo Gaussiano<sup>46,47</sup> debido a que utiliza las raíces y factores de peso de la cuadratura Gaussiana como parámetros de entrada al modelo. De esta manera, es posible calcular fracciones molares y pesos moleculares que cumplen con las restricciones de la fracción pesada y de la fracción mol con sólo modificar algunos parámetros del modelo,

Las expresiones para calcular las fracciones mol y los pesos moleculares son:

$$x_i = x_{C7} * W_i * f(x_i^0) \quad (150)$$

$$MW_i = \eta + \frac{MW_N - \eta}{x_N^0} x_i^0 \quad (151)$$

donde  $x_{C7}$  es la fracción molar de la fracción pesada,  $W_i$  son los factores de peso de la cuadratura Gaussiana,  $x_i^0$  son los puntos de la cuadratura,  $\eta$  es el mínimo peso molecular esperado en la fracción,  $MW_N$  es el máximo peso molecular esperado en la fracción y  $f(x_i^0)$  es la función de densidad de probabilidad aproximada mediante la cuadratura, dada por:

$$f(x_i^0) = \frac{(x_i^0)^{\alpha-1} (1 + \ln \delta)^\alpha}{\Gamma(\alpha) \delta^{\alpha 0}} \quad (152)$$

donde las variables  $\alpha$ ,  $\Gamma(\alpha)$  tienen el mismo significado que en el modelo original y  $\delta$  es el parámetro de modificación que introdujo el autor, dado por:

$$\ln \delta = \frac{\alpha(MW_N - \eta)}{x_N^0(MW_{C7} - \eta)} - 1 \quad (153)$$

### **Método de reagrupamiento de Whitson**

El autor propuso un método de reagrupamiento<sup>18</sup>, basado en la regla de Sturge y en el conocimiento de que la función de distribución molar es similar a una distribución log-normal. En este método la distribución composicional del C<sub>7+</sub> es reducida a únicamente algunos grupos de números de carbono múltiple. Whitson sugirió que el número necesario de estos grupos estaba dado por la siguiente regla empírica:

$$N_g = \text{Ent}(1 + 3.3 \log(N - n)), \quad (154)$$

donde  $N_g$  es el número de grupos con número de carbono múltiple, Ent es el valor entero de la expresión, N es el número de carbonos del último componente del sistema y n es el número de carbonos del primer componente de la fracción pesada.

La función entera requiere que la expresión real evaluada dentro de ella sea redondeada al entero más cercano a ella, por lo que el autor puntualizó que para sistemas de aceite negro, el valor calculado de  $N_g$  tal vez podía ser reducido en uno.

El peso molecular de cada grupo se calcula por medio de la expresión siguiente:

$$(MW)_I = (MW)_n \left[ \text{EXP} \left[ \left( \frac{1}{N_g} \right) \ln \left( \frac{(MW)_N}{(MW)_n} \right) \right] \right]^I, \quad (155)$$

donde  $(MW)_N$  es el peso molecular del último componente reportado en el análisis extendido de la fracción pesada,  $(MW)_n$  es el peso molecular del primer grupo de hidrocarburos en el análisis extendido de la fracción pesada e I es un contador que va de 1 hasta  $N_g$ .

Los pesos moleculares de los grupos de hidrocarburos( el peso molecular del grupo C<sub>7</sub>, del C<sub>8</sub>, etc ) que se encuentren dentro de las fronteras de esos valores son incluidos dentro del I-ésimo grupo. Los pasos a seguir propuestos por Whitson son:

- A) Determinar el peso molecular de cada componente de la fracción pesada.
- B) Calcular el número de pseudo-componentes por medio de la ecuación (154).
- C) Determinar los pesos moleculares de los grupos por medio de la ecuación (155).
- D) Determinar las fracciones molares de cada grupo, las cuales estarán dadas por las sumas de las fracciones molares de los constituyentes del grupo.

E) Proceder al cálculo de las propiedades de las fracciones reagrupadas mediante alguno de los esquemas disponibles<sup>10,17,42,43</sup>

#### 4.2.-Ajuste de las constantes $\Omega_a$ y $\Omega_b$ de la ecuación de estado y del coeficiente de interacción binaria $C_1 - C_+$ mediante regresión no lineal<sup>27</sup>.

Esta técnica se basa en dos pasos generales:

1) Obtención del coeficiente de interacción binaria entre el metano y la fracción pesada " $k_{C_1-C_{N+}}$ " que ajuste exactamente a la presión de saturación, el cual es tomado como la incógnita en vez de la presión de saturación en las ecuaciones de saturación de las fases líquida y gaseosa, manteniéndose los valores teóricos de las constantes críticas incluso para la fracción pesada, estimándose las propiedades de la misma de correlaciones disponibles,

2) Desarrollar una regresión no lineal por mínimos cuadrados de los parámetros  $\Omega_{a,C_1}$ ,  $\Omega_{b,C_1}$ ,  $\Omega_{a,C_+}$ ,  $\Omega_{b,C_+}$ , usando valores experimentales en la región de una fase, por ejemplo, el factor de compresibilidad del fluido y minimizando la siguiente función:

$$f(x) = \sum_{m=1}^{no\ datos} \tau_m^2, \quad (159)$$

donde  $x$  es el vector de parámetros de regresión de la ecuación de estado:

$$x = (x_1, x_2, x_3, x_4)^T, \quad (160)$$

donde  $x_1 = \Omega_{a,C_1}$ ,  $x_2 = \Omega_{b,C_1}$ ,  $x_3 = \Omega_{a,C_+}$ ,  $x_4 = \Omega_{b,C_+}$  y  $\tau_m$  está definida por:

$$\tau_m = \frac{e_m(x) - e_m^*}{e_m^*}, \quad (161)$$

donde  $e_m(x)$  son los valores de la propiedad a ser ajustada calculada a través de la ecuación de estado y  $e_m^*$  es la propiedad experimentalmente determinada, cuyo número de datos está representada en la sumatoria.

Para que la función sea realmente un mínimo, debe cumplir con el criterio de la primera derivada nula, lo cual define un sistema de cuatro ecuaciones no lineales en cuatro incógnitas, representadas por el vector  $x$ , que puede ser resuelto por métodos adecuados para ello, ya que los sistemas resultantes de la aplicaciones de la regresión con mínimos cuadrados frecuentemente se encuentran mal condicionadas, por lo que los autores sugieren el método de Greenstadt<sup>27</sup> para su resolución. Esta metodología se ha mostrado eficaz en su aplicación al ajuste de información en la región de una fase, pero sufre de la desventaja de que conduce a diferencias en la reproducción de la presión de saturación experimental de las mezclas. Esto se debe a que los parámetros " $\Omega_a$ " y " $\Omega_b$ " calculados en el segundo paso, son diferentes de los empleados para obtener el coeficiente " $k_{C_1-C_{N+}}$ " del primer paso, por lo que Trujillo y Rodríguez modificaron el método original, de tal manera que los dos pasos se realicen en forma iterativa, hasta que los cambios de las variables de iteración sean menores a una tolerancia preestablecida<sup>28</sup>

### 4.3.-Ajuste de la información experimental mediante la manipulación de los coeficientes de interacción binaria de los componentes hidrocarburos<sup>1</sup>

Slot-Petersen propone una metodología basada en la suposición de la existencia de una relación lineal entre el coeficiente de interacción binario y la n-ésima potencia del peso molecular de cada componente  $MW_j$ . Matemáticamente, las hipótesis anteriores se combinan en las siguientes ecuaciones:

$$k_{ij} = a_i * MW_j^n + b_i, \quad (159)$$

donde :

$$a_i = \frac{k_{i-CN+}}{MW_{CN+}^n - MW_i^n} \quad (160)$$

y

$$b_i = -MW_i^n * a_i. \quad (161)$$

La ecuación anterior representa un comportamiento lineal de  $MW_j^n$  contra  $k_{ij}$ . Cuando  $n$  toma el valor de 0, la ecuación para determinar los coeficientes de interacción se convierte en:

$$k_{ij} = k_{i-CN+} \frac{\ln\left(\frac{MW_j}{MW_i}\right)}{\ln\left(\frac{MW_{CN+}}{MW_i}\right)} \quad (162)$$

El método de Slot-Petersen en su forma original puede resumirse en los pasos siguientes:

- 1) Escoger el valor de la potencia "n".
- 2) Escoger el número de coeficientes de interacción binaria diferentes de 0.
- 3) Escoger el valor de las relaciones  $R_i$ . Las constantes  $R_i$  son los factores de proporcionalidad requeridos por la suposición de la existencia de proporcionalidad entre los coeficientes de interacción binaria entre los componentes de la mezcla y la fracción pesada anteriormente mencionada.
- 4) Estimar el valor numérico del coeficiente de interacción binario entre el metano y la fracción pesada ( $k_{C1-CN+}$ ).
- 5) Calcular los valores de las constantes  $a_i$  y  $b_i$  para la ecuación propuesta.
- 6) Calcular los coeficientes restantes mediante la función elegida.
- 7) Predecir la presión de saturación mediante la ecuación de estado

8) Verificar que la presión de saturación predicha se ajuste a la presión de saturación actual. Si se presenta un ajuste razonable<sup>1</sup> puede continuarse con el paso siguiente, si no es así, se deberá regresar al paso 4 y estimar un nuevo valor para el coeficiente de la fracción pesada y el metano, lo que puede lograrse mediante un proceso de ensaye y error, el cual hará que el proceso converja rápidamente a la presión que está siendo ajustada con la precisión requerida.

9) Simular el experimento de expansión para los casos en que se tenga disponibilidad de datos de laboratorio (expansión a composición constante, liberación diferencial, agotamiento a volumen constante)

10) Verificar el ajuste entre los datos de laboratorio y la predicción de la ecuación de estado. Si existe una coincidencia razonable<sup>1</sup>, el proceso estará terminado, si no, es necesario recomenzar todo el proceso, eligiendo una nueva relación para los coeficientes y un nuevo valor de la potencia "n".

La ventaja de este método es la capacidad de asignar coeficientes de interacción binaria entre un número definido de componentes de manera rápida y consistente variando un número reducido de parámetros que no afectan el cálculo de las variables de la ecuación de estado elegida:

- A) El valor de la potencia "n"
- B) El número de coeficientes diferentes de cero
- C) El valor de las constantes  $R_i$

En este trabajo, se ha realizado una modificación al método. En vez de realizar los pasos 4, 7 y 8 como lo propone Slot-Petersen, con el valor conocido de la presión de saturación, se introduce el coeficiente de interacción binaria entre el metano y la fracción pesada " $k_{C_1-CN+}$ " como incógnita en el cálculo de la presión de saturación<sup>27,28</sup>, y obteniéndose el valor del coeficiente que reproduce el valor de la presión de saturación y calculándose el resto de los coeficientes de la manera propuesta en el método. Esta modificación reduce el número de variables controladas por el usuario a la potencia "n", al valor de " $R_i$ " y al número de coeficientes diferentes de cero.

A fin de no perder tiempo de análisis sumamente valioso, es necesario verificar la consistencia de los datos experimentales antes de proceder a la predicción del comportamiento del sistema y al ajuste de la ecuación de estado<sup>23</sup>.

Esta técnica es la base para los modelos desarrollados en este trabajo y que serán aplicados a los casos seleccionados, mostrándose los resultados obtenidos en el capítulo siguiente

## CAPÍTULO 5

### APLICACIONES Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS MEDIANTE LA METODOLOGÍA PROPUESTA

Las técnicas descritas en los capítulos anteriores, se programaron en una serie de modelos de computadora, a fin de contar con herramientas que permitan, tanto caracterizar una fracción pesada mediante el enfoque probabilístico como proceder al ajuste de la ecuación de estado, al proporcionarle al modelo correspondiente, la información experimental con que se cuente, ya que los modelos permiten la simulación de las pruebas de agotamiento a volumen constante y de expansión a composición constante, pruebas que se encuentran descritas en el Apéndice F.

El modelo para el ajuste será probado con la mezcla reportada experimentalmente por Core Laboratories<sup>2</sup> y estudiada por Trujillo<sup>28</sup>, así como la mezcla reportada por Energy Laboratories<sup>3</sup> y usada por Fong<sup>48</sup> y y algunas mezclas artificiales publicadas en la literatura<sup>1,25,55</sup>, debido a que representan un conjunto amplio de condiciones de presión y temperatura, además de haber sido analizadas previamente bajo diferentes enfoques para su ajuste.

#### Mezclas utilizadas en el estudio

Las mezclas analizadas corresponden a yacimientos de aceite volátil y de gas y condensado (definidos en el Apéndice F), ya que los fluidos de estos yacimientos exhiben un comportamiento termodinámico más complejo que los correspondientes a aceites negros y de gas seco, debido a que se trata de mezclas de composición variable, es decir, que la composición cambia a medida que la presión disminuye, y presentan fenómenos de condensación retrógrada. A continuación se presenta una información resumida de las mezclas utilizadas.

#### **Mezcla S2<sup>1</sup>**

Esta mezcla está identificada como un aceite volátil y proviene de una recombinación de aceites y gases de separador provenientes de un yacimiento de gas y condensado retrógrado, y presenta una presión de burbujeo de 3809 lb/pg<sup>2</sup> a 163 °F. Se contó con una curva de saturación de líquido, obtenida de una prueba de expansión a composición constante reportada por Slot-Petersen.

#### **Mezcla S3<sup>1</sup>**

Del mismo origen que la mezcla anterior, esta mezcla presenta una presión de rocío de 3941 lb/pg<sup>2</sup> a 163 °F, teniéndose también una curva de saturación de líquido de expansión a composición constante reportada por Slot-Petersen. Para esta mezcla y la anterior, se cuenta con un análisis extendido parcial de la fracción pesada de ocho pseudocomponentes, hasta una fracción de 475 °F de punto de ebullición normal y las propiedades críticas, pesos moleculares y densidades relativas de cada pseudocomponente. Esta mezcla fué usada por Whitson en su trabajo sobre el efecto de las propiedades críticas de la fracción pesada en los cálculos de equilibrio de fases<sup>17</sup>.

### Mezcla 1<sup>55</sup>

Corresponde a un gas natural publicado en la literatura, el cual presenta una presión de rocío de 3025 lb/pg<sup>2</sup> a 325 °F. Se cuenta para esta mezcla con las curvas de volumen relativo y factor de compresibilidad del gas de una prueba de expansión a composición constante.

### Mezcla 2<sup>3</sup>

Mezcla reportada por Energy Laboratories y utilizada en el estudio de Fong relacionado con la simulación del campo Jujo-Tecominoacán<sup>48</sup>, corresponde a un aceite ligero, con una presión de burbujeo de 3732 lb/pg<sup>2</sup> a una temperatura de 309 °F. De esta mezcla se cuenta con la información de un análisis de agotamiento a volumen constante.

### Mezcla 3<sup>2</sup>

Mezcla reportada por Core Laboratories, corresponde a un gas y condensado, proveniente del pozo Giraldas 32, ubicado en el estado de Tabasco. Este fluido exhibe una presión de rocío de 6605 lb/pg<sup>2</sup> a una temperatura de 277 °F. De esta mezcla se cuenta con un análisis de agotamiento a volumen constante y un análisis extendido parcial de la fracción pesada.

### Mezcla 4<sup>25</sup>

Identificada como aceite 4 en el trabajo de Smart y Coats, corresponde a un aceite volátil, con presión de burbujeo de 2547 lb/pg<sup>2</sup> a 250 °F. De este fluido se cuenta con una curva de volumen relativo obtenida de una expansión a composición constante.

En las tablas de las páginas siguientes, se amplía la información de los párrafos anteriores

**TABLA 5.1.- INFORMACIÓN COMPOSICIONAL DE LA MEZCLA S2**

COMPONENTE	FRACCIÓN MOLAR
N <sub>2</sub>	0.0153
C <sub>1</sub>	0.6526
CO <sub>2</sub>	0.0156
C <sub>2</sub>	0.0701
C <sub>3</sub>	0.0427
i-C <sub>4</sub>	0.0123
N-C <sub>4</sub>	0.0285
i-C <sub>5</sub>	0.0149
n-C <sub>5</sub>	0.0177
150 °F, P.E.N.	0.0255
200 °F, P.E.N.	0.0195
250 °F, P.E.N.	0.0121
300 °F, P.E.N.	0.0083
350 °F, P.E.N.	0.0139
400 °F, P.E.N.	0.0138
450 °F, P.E.N.	0.0223
475 °F, P.E.N.	0.0149

**PRESIÓN DE SATURACIÓN = 3809 lb/pg<sup>2</sup>**  
**PESO MOLECULAR MW<sub>C6+</sub> = 132**

**TABLA 5.2.-INFORMACIÓN COMPOSICIONAL DE LA MEZCLA S3**

<b>COMPONENTE</b>	<b>FRACCIÓN MOLAR</b>
N <sub>2</sub>	0.0158
C <sub>1</sub>	0.6715
CO <sub>2</sub>	0.0159
C <sub>2</sub>	0.0699
C <sub>3</sub>	0.0410
i-C <sub>4</sub>	0.0114
n-C <sub>4</sub>	0.0266
i-C <sub>5</sub>	0.0137
n-C <sub>5</sub>	0.0162
150 °F, P.E.N.	0.0232
200 °F, P.E.N.	0.0177
250 °F, P.E.N.	0.0109
300 °F, P.E.N.	0.0075
350 °F, P.E.N.	0.0125
400 °F, P.E.N.	0.0125
450 °F, P.E.N.	0.0202
475 °F, P.E.N.	0.0135

**PRESIÓN DE SATURACIÓN=3941 lb/pg<sup>2</sup>**

**PESO MOLECULAR MW<sub>C6+</sub>=132**

**TABLA 5.3.-INFORMACIÓN COMPOSICIONAL DE LA MEZCLA 1**

<b>COMPONENTE</b>	<b>FRACCIÓN MOLAR</b>
N <sub>2</sub>	0.0567
C <sub>1</sub>	0.4574
CO <sub>2</sub>	0.0226
C <sub>2</sub>	0.1147
C <sub>3</sub>	0.0759
n-C <sub>4</sub>	0.0638
n-C <sub>5</sub>	0.0431
C <sub>6</sub>	0.0592
C <sub>7+</sub>	0.1066

**PRESIÓN DE SATURACIÓN=3025 lb/pg<sup>2</sup>**

**PESO MOLECULAR MW<sub>C7+</sub>=148**

**DENSIDAD RELATIVA  $\gamma_{C7+}$  = 0.8044**

**TABLA 5.4.-INFORMACIÓN COMPOSICIONAL DE LA MEZCLA 2**

COMPONENTE	FRACCIÓN MOLAR
N <sub>2</sub>	0.0052
C <sub>1</sub>	0.4117
CO <sub>2</sub>	0.0150
H <sub>2</sub> S	0.0050
C <sub>2</sub>	0.1033
C <sub>3</sub>	0.0701
i-C <sub>4</sub>	0.0134
n-C <sub>4</sub>	0.0350
i-C <sub>5</sub>	0.0138
n-C <sub>5</sub>	0.0202
C <sub>6</sub>	0.0270
C <sub>7+</sub>	0.2803

PRESIÓN DE SATURACIÓN=3732 lb/pg<sup>2</sup>

PESO MOLECULAR MW<sub>C7+</sub> = 203

DENSIDAD RELATIVA  $\gamma_{C7+}$ =0.8341

**TABLA 5.5.-INFORMACIÓN COMPOSICIONAL DE LA MEZCLA 3**

COMPONENTE	FRACCIÓN MOLAR
N <sub>2</sub>	0.0164
C <sub>1</sub>	0.6938
CO <sub>2</sub>	0.0274
H <sub>2</sub> S	0.0014
C <sub>2</sub>	0.0752
C <sub>3</sub>	0.0374
i-C <sub>4</sub>	0.0086
n-C <sub>4</sub>	0.0165
i-C <sub>5</sub>	0.0075
n-C <sub>5</sub>	0.0083
C <sub>6</sub>	0.0100
F <sub>7</sub>	0.0124
F <sub>8</sub>	0.0133
F <sub>9</sub>	0.0132
F <sub>10</sub>	0.0096
F <sub>11</sub>	0.0077
F <sub>12</sub>	0.0052
F <sub>13</sub>	0.0042
F <sub>14</sub>	0.0046
F <sub>15</sub>	0.0034
F <sub>16</sub>	0.0034
F <sub>17</sub>	0.0031
F <sub>18</sub>	0.0028
F <sub>19</sub>	0.0026
F <sub>20+</sub>	0.0120

PRESIÓN DE SATURACIÓN=6605 lb/pg<sup>2</sup>

PESO MOELCULAR MW<sub>C7+</sub>=190

DENSIDAD RELATIVA  $\gamma_{C7+}$  =0.83

**TABLA 5.6.-INFORMACIÓN COMPOSICIONAL DE LA MEZCLA 4**

COMPONENTE	FRACCIÓN MOLAR
N <sub>2</sub>	0.0011
C <sub>1</sub>	0.3521
CO <sub>2</sub>	0.0235
C <sub>2</sub>	0.0672
C <sub>3</sub>	0.6240
n-C <sub>4</sub>	0.0266
n-C <sub>5</sub>	0.0162
C <sub>6</sub>	0.0232
C <sub>7+</sub>	0.0177

**PRESIÓN DE SATURACIÓN=2547 lb/pg<sup>2</sup>**

**PESO MOLECULAR MW<sub>C7+</sub>=213**

**DENSIDAD RELATIVA  $\gamma_{C7+} = 0.8405$**

**Caracterización de las fracciones pesadas**

Para los casos de las mezclas S2 y S3, no se llevó a cabo ningún tipo de caracterización de las fracciones pesadas, ya que se disponía de las propiedades necesarias para el uso de la ecuación de estado de cada fracción de punto de ebullición normal P.E.N., de acuerdo a la tabla siguiente:

**TABLA 5.7.-PROPIEDADES FÍSICAS Y CRÍTICAS DE LA FRACCIÓN PESADA DE LAS MEZCLAS S2 Y S3 REPORTADAS POR SLOT PETERSEN.**

FRACCIÓN	$\gamma$	MW	Pc(lb/pg <sup>2</sup> )	Tc(°R)	$\omega$
150 °F, P.E.N.	0.6793	89	437.49	934.85	0.318
200 °F, P.E.N.	0.7175	98	433.93	983.62	0.346
250 °F, P.E.N.	0.7396	110	409.6	1023.71	0.3453
300 °F, P.E.N.	0.7535	121	386.93	1053.70	0.3851
350 °F, P.E.N.	0.7621	131	367.67	1077.32	0.3974
400 °F, P.E.N.	0.7742	144	346.31	1107.9	0.4111
450 °F, P.E.N.	0.7852	165	315.69	1148.27	0.4259
475 °F, P.E.N.	0.8133	216	264.51	1239.04	0.5126

Para las mezclas donde no se tenía un análisis extendido parcial se aplicó originalmente el método modificado de Whitson<sup>20</sup>, presentado en el capítulo 5, a fin de expandir las fracciones pesadas en un número arbitrario de 4 pseudo-componentes, de acuerdo a las ideas de Smart y Coats<sup>25</sup> acerca de la ventaja de usar pocos pseudo-componentes, pero se observó que, en la mayoría de los casos, las mejoras obtenidas eran poco importantes comparadas con el uso de las correlaciones para propiedades físicas y críticas de Riazi-Daubert y Kesler-Lee, el peso molecular y densidad relativa de la fracción pesada observados, y sólo se conservó como ejemplo la caracterización obtenida para la mezcla 1.

El caso de la muestra 3 se trató de manera diferente, ya que, al tener un análisis extendido parcial, se usaron las expresiones (147)-(149) conjuntamente con el nomograma del apéndice D<sup>45</sup> para expandir la fracción pesada hasta C<sub>30+</sub>, procediendo posteriormente a su reagrupamiento en un pseudo-componente.

Los resultados finales de la caracterización se presentan a continuación:

**TABLA 5.8.-CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PESADA PARA LA**

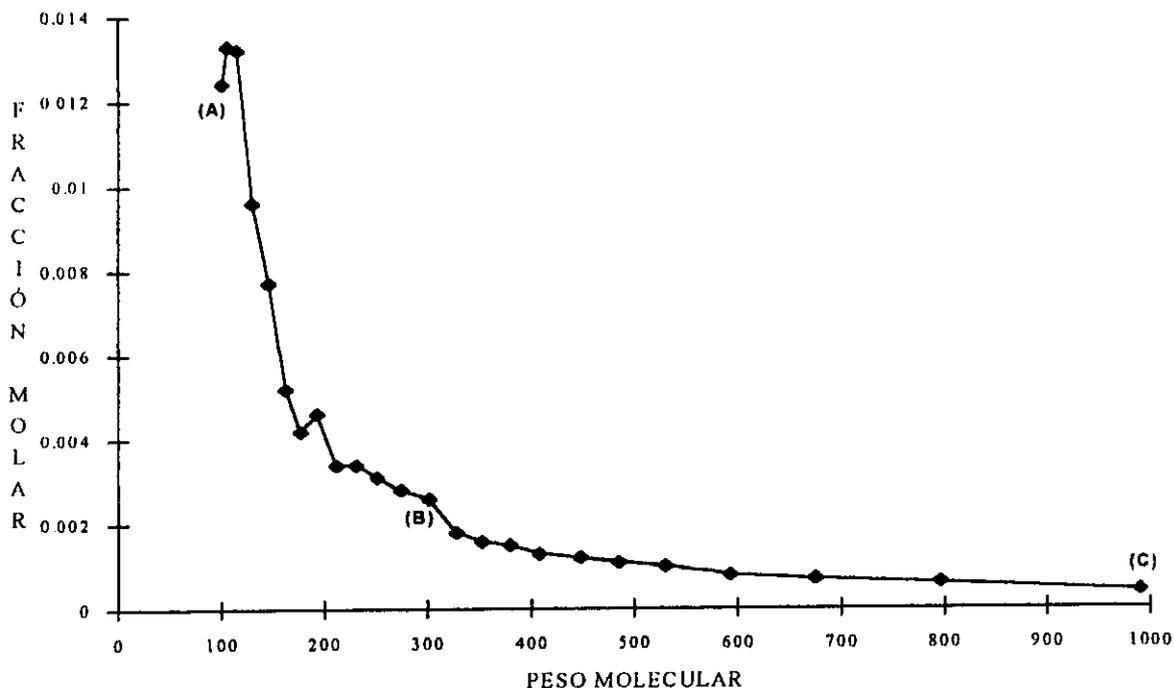
FRACCIÓN MOLAR	MW	MEZCLA 1		
		Pc(lb/pg <sup>2</sup> )	Tc(°R)	ω
0.0621	111.9299	425.5547	582.9581	0.3576
0.0395	182.219	292.0994	797.4243	0.5884
0.0049	320.0528	171.2192	1093.6993	0.9724
0.0001	560	84.6205	1460.3534	1.4693

Los valores del modelo con que se obtuvieron estos resultados de fracción molar y peso molecular fueron  $\alpha=1$ ,  $M_N=560$ ,  $\eta=96$  y una densidad relativa de la última fracción de 1.0135, necesaria para calcular la primera aproximación del  $k_{C1-CN+}$  mediante la correlación de Katz<sup>27,2</sup>. Los valores seleccionados predicen exactamente los valores observados de la fracción molar y del peso molecular de la fracción C<sub>7+</sub> de esta mezcla.

**TABLA 5.9.-CARACTERIZACIÓN DEFINITIVA DE LAS MEZCLAS 2, 3 Y 4.**

MEZCLA	MW	Pc(lb/pg <sup>2</sup> )	Tc(°R)	ω	γ
2	203	263.2476	835.757	0.651844	0.8341
3*	190	281.0805	810.690	0.611000	0.8300
4	213	260.6676	867.650	0.605380	0.8405

\* Los valores del modelo para la mezcla 3 fueron de  $\alpha=0.47$  y  $\eta=100$ , obtenidos mediante una interpolación spline en dos dimensiones sobre las 48 curvas del nomograma. La distribución del peso molecular obtenido se presenta en la Figura 5.1:



**FIG.5.1.-DISTRIBUCIÓN DE LA FRACCIÓN MOLAR DE LA FRACCIÓN PESADA EN LA MEZCLA 3.**

En la curva de distribución de la fracción molar para esta mezcla, la sección (A)-(B) fué reportada del análisis de la fracción pesada del separador de líquido y representa la parte discreta en que se puede representar algunos de los pseudocomponentes de la fracción pesada, en tanto que la sección (B)-(C) fué obtenida mediante el modelo de distribución pudiendo observarse el carácter continuo de la misma.

### **Programas de cómputo para la metodología de la función binaria**

Se elaboraron 4 programas de cómputo, escritos en lenguaje BASIC, con los que es posible realizar el ajuste de la presión de saturación y la simulación de la prueba disponible con la mezcla a analizar. Estos programas contemplan la opción de simular pruebas de expansión a composición constante ó de agotamiento a volumen constante, estando los módulos correspondientes basados en los lineamientos propuestos por Ahmed<sup>9</sup> para la simulación de pruebas de laboratorio.

En estos programas existe la posibilidad de escoger la ecuación de trabajo entre las ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong, la de Peng-Robinson ó la de Schmidt-Wenzel, además de contar con los módulos donde se encuentran programadas las expresiones que definen las derivadas analíticas de la fugacidad con respecto a la presión, a la composición y al coeficiente de interacción binaria entre el metano y la fracción pesada  $k_{C1-CN+}$  así como de hacer uso de un método híbrido de aproximaciones sucesivas-Newton-Raphson de variables mínimas para los cálculos de equilibrio de fases y predicción de la presión de saturación.

Los programas requieren como información de entrada el número de componentes de la mezcla, el número de etapas del experimento, una serie de identificadores de información acerca de la prueba y de la información disponible, la ecuación de estado a elegir, la información composicional de la mezcla, así como las propiedades de cada componente, además del peso molecular del  $C_{7+}$  y densidad relativa de la fracción pesada  $\gamma_{CN+}$ .

El proceso de ajustar la presión de saturación se basa en encontrar el coeficiente  $k_{C1-CN+}$  que, en unión con la función binaria, reproduzca dicha presión de saturación de la fase, de ahí que se requiera una primera aproximación de este coeficiente, dado por la expresión propuesta por Katz<sup>27,28</sup> y que es función de la densidad relativa de la fracción  $\gamma_{CN+}$ :

$$k^0_{C1-CN+} = 0.1275 \gamma_{CN+} - 0.0579 \quad (163)$$

En las primeras etapas de este estudio se notó que la correlación de Wilson<sup>9,10</sup> como primera aproximación de las constantes de equilibrio  $K_i$  no proporcionaba resultados adecuados para los cálculos de equilibrio de fases y de ajuste de la presión de saturación a altas presiones, al requerir un número de iteraciones muy grande y tender a converger a una solución inaceptable, por lo que se seleccionó la correlación de Varotsis<sup>49</sup> descrita en el apéndice E, que es la utilizada por los programas.

Después de revisar algunas bases de datos de coeficientes de interacción binaria entre hidrocarburos y no hidrocarburos así como entre no hidrocarburos para las ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong y de Peng-Robinson<sup>1,9,20,30,40,50-54</sup>, se decidió que el programa usara los coeficientes publicados por Grabosky y Daubert<sup>30</sup> para los coeficientes no hidrocarburos-no hidrocarburos y los propuestos por Slot-Petersen<sup>1</sup> para las interacciones no

hidrocarburos-hidrocarburos, al observarse que los valores de estos coeficientes no variaban en forma importante de una referencia a otra.

Se presenta en la Tabla 5.10 una muestra del archivo de datos usado por los programas:

**TABLA 5.10.- MUESTRA DEL ARCHIVO DE DATOS PARA LOS PROGRAMAS DE CÓMPUTO.**

17 16	.-Número de componentes y de etapas del experimento.					
2	.-Identificador de fase, 1=fase líquida, 2=fase vapor.					
3941 163 6	.-Presión (lb/pg <sup>2</sup> ), temperatura(°F) y valor de "n" en la función binaria.					
1 1	.-Identificador de la prueba y del conjunto de información disponible.					
3	.-Selección de la ecuación de estado, 1=S.R.K.,2=P.R.,3=S.W.					
0.0158 28.0134 493.1 -232.51 0.0372 0						
0.0159 44.01 1071 87.91 0.2667 0						
0.6715 16.043 666.4 -116.67 0.0104 0						
0.0699 30.070 706.5 89.92 0.0979 0.9						
0.0410 44.097 616 206.06 0.1522 0.9						
0.0114 58.123 527.9 276.40 0.1852 0.9						
0.0266 58.123 550.6 305.62 0.1995 0.9						
0.0137 72.15 490.4 369.1 0.228 0.9						
0.0162 72.15 488.6 385.8 0.2514 0.9	.-Información composicional de la mezcla y					
0.0232 89 437.49 474.85 0.318 0	valor de la constante de proporcionalidad R <sub>i</sub>					
0.0177 98 433.93 523.62 0.346 0	de la función binaria					
0.0109 110 409.6 563.71 0.3453 0						
0.0075 121 386.93 593.7 0.3851 0						
0.0125 131 367.67 617.32 0.3974 0						
0.0125 144 346.31 647.9 0.4111 0						
0.0202 165 315.69 688.27 0.4529 0						
0.0135 216 264.51 779.04 0.5126 0						
3941 0						
3900 0.3828						
3860 0.4037						
3814 0.4146						
3774 0.4214						
3684 0.4201						
3590 0.4171	.-Información experimental.					
3507 0.4157						
3410 0.4095						
3233 0.3936						
3026 0.3728						
2629 0.3263						
2235 0.2748						
0.8133 132	.-Densidad relativa de la fracción pesada $\gamma_{CN+}$ y peso molecular de la fracción C <sub>7+</sub>					

Las condiciones iniciales de corrida, es decir, aquellos valores y correlaciones con los que se inicializa el cálculo del ajuste de la presión de saturación y de la simulación de la prueba disponible, se muestran en la Tabla 5.11:

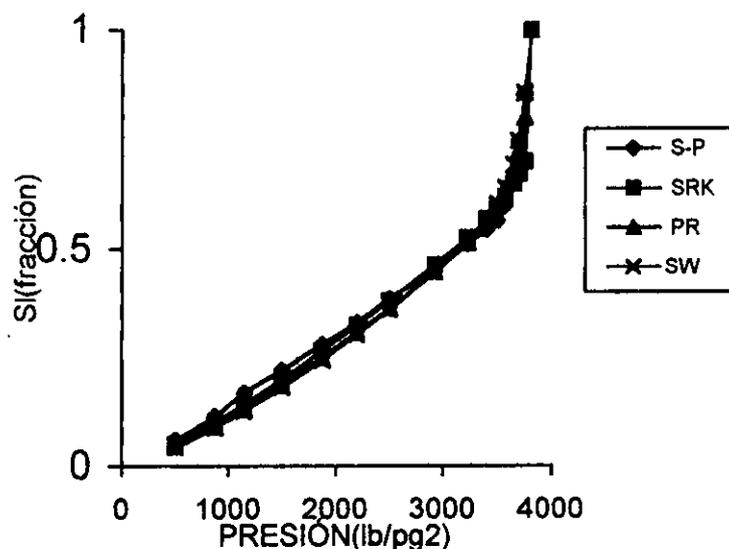
**TABLA 5.11.-CONDICIONES DE INICIO PARA LOS CASOS ANALIZADOS**

MEZCLA	EDE	No. DE COMPONENTES	CORR. PARA $K_i^0$	CORR. PARA $k_{Cl-CN}^0$	Psat A SIMULAR	PRUEBA A SIMULAR
S2	SRK	17	VAROTSIS	KATZ	BURBUJA	E.C.C.*
	PR					
	SW					
S3	SRK	17	VAROTSIS	KATZ	ROCÍO	E.C.C.*
	PR					
	SW					
1	SRK	9	VAROTSIS	KATZ	ROCÍO	E.C.C.*
	PR					
	SW					
2	SRK	12	VAROTSIS	KATZ	BURBUJA	A.V.C.*
	PR					
	SW					
2 PSEUDO-IZADA	SRK	7	VAROTSIS	KATZ	BURBUJA	A.V.C.*
	PR					
	SW					
3	SRK	12	WILSON	KATZ	ROCÍO	A.V.C.*
	PR					
	SW					
4	SRK	7	VAROTSIS	KATZ	BURBUJA	E.C.C.*
	PR					
	SW					

\*Las siglas E.C.C corresponden a la prueba de expansión a composición constante y las de A.V.C. a la prueba de agotamiento a volumen constante.

### Resultados obtenidos por los programas de cómputo

Los programas de cómputo se aplicaron a las 6 mezclas descritas anteriormente con los resultados que a continuación se discuten:



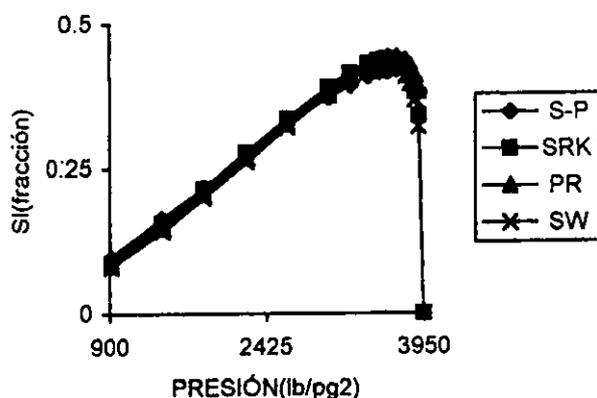
**FIG.5.2.-VALORES OBSERVADOS Y CALCULADOS PARA LA MEZCLA S2**

Las observaciones reportadas por Slot-Petersen se encuentran representadas por “S-P” y los resultados obtenidos con las ecuaciones de estado por “SRK”, “PR” y “SW”. De la Figura 5.2, se puede observar que las tres ecuaciones proporcionan una respuesta para la saturación de líquido “Sl” muy semejante, además de reproducir la presión de saturación exactamente. Los datos obtenidos mediante la función binaria se dan en la Tabla 5.12:

**TABLA 5.12.-VALORES UTILIZADOS Y CALCULADOS PARA LA MEZCLA S2**

ECUACIÓN DE ESTADO	POTENCIA "n"	RAZÓN $R_1$	$k_{C1-CN+}^0$	$k_{C1-CN+}$	$k_{1-J} \neq 0$	Psat CALC. (lb/pg <sup>2</sup> )
S.R.K	7	0.6	EC. (166)	0.265600	$C_2 - nC_4$	3809.4567
P.R.	5	0.6	EC. (166)	0.211840	$C_2 - nC_4$	3809.0230
S.W.	7	0.9	EC. (166)	0.249877	$C_2 - nC_4$	3808.9900

Las simulaciones para las mezclas S2 y S3 se realizaron a fin de verificar que la función binaria puede utilizarse con cualquier ecuación de estado, ya que si bien Slot-Petersen había expuesto esta situación, realizó su análisis únicamente con la ecuación de Peng-Robinson y la validez de su aseveración queda demostrada en la Tablas 5.12 y 5.13 y Figura 5.2. y 5.3.



**FIG.5.3.- VALORES OBSERVADOS Y CALCULADOS PARA LA MEZCLA S3**

**TABLA 5.13.-VALORES UTILIZADOS Y CALCULADOS PARA LA MEZCLA S3**

ECUACIÓN DE ESTADO	POTENCIA "n"	RELACIÓN $R_i$	$k_{CI-CN+}^0$	$k_{CI-CN+}$	$k_{t,j} \neq 0$	Psat CALC.
S.R.K	4	1	EC.(166)	0.19992753	$C_2 - nC_5$	3941.02376
P.R.	6	0.7	EC.(166)	0.24492440	$C_2 - nC_5$	3941.0533
S.W	6	0.9	EC.(166)	0.21789000	$C_2 - nC_5$	3941.0013

De los resultados obtenidos para la mezcla S3, presentados en la Figura 5.3 y en la Tabla 5.13, se observa que las tres ecuaciones de estado han podido representar de manera razonable a la condensación retrógrada, fenómeno que normalmente una ecuación de estado no es capaz de reproducir de manera adecuada cuando no se toman precauciones para el cálculo.

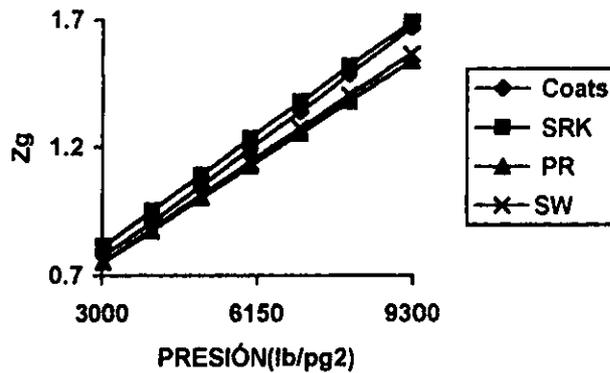
A continuación, se presentan los resultados para las mezclas de hidrocarburos publicadas, pero como en algunos casos se cuenta con varios conjuntos de información, se mostrarán en forma gráfica los valores observados y calculados por medio de las ecuaciones de estado.

### Mezcla 1

De la Tabla 5.14, se observa que la expresión de Katz para la primera aproximación del  $k_{CI-CN+}$  no fué adecuada para el cálculo, debiéndose dar una aproximación arbitraria para el caso de Soave y Peng-Robinson. Debido a que no se obtenía convergencia durante el cálculo, pero se observaba una cierta estabilización del modelo alrededor de 0.2, se interrumpió la simulación y se asignó a la nueva corrida el valor de 0.2 ya mencionado para la aproximación inicial de  $k_{CI-CN+}$ .

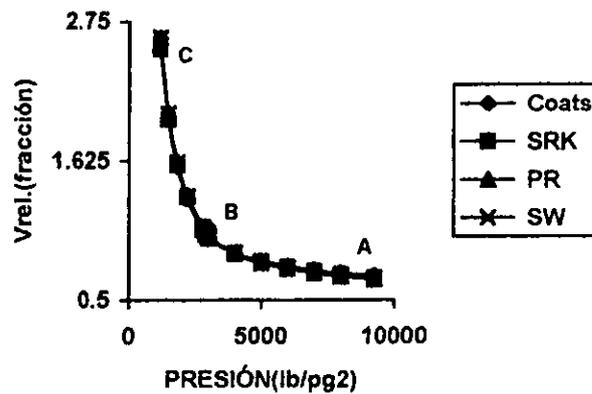
**TABLA 5.14.-VALORES UTILIZADOS Y CALCULADOS PARA LA MEZCLA 1**

ECUACIÓN DE ESTADO	POTENCIA "n"	RELACIÓN $R_i$	$k_{CI-CN+}^0$	$k_{CI-CN+}$	$k_{t,j} \neq 0$	Psat CALC.
S.R.K	6	0.7	0.2	0.353148	$C_2 - C_6$	3024.860
P.R.	5	0.7	0.2	0.308877	$C_2 - C_6$	3025.155
S.W.	2	0.1	EC.(166)	-1.06282	$C_2 - C_6$	3025.000



**FIG.5.4.-FACTOR  $Z_g$  OBSERVADO Y CALCULADO PARA LA MEZCLA 1**

De la Figura 5.4 para el factor de compresibilidad  $Z_g$ , se observa que la ecuación de Soave-Redlich-Kwong proporciona una aproximación más cercana a la curva de resultados observados en el laboratorio, en tanto que las ecuaciones de Peng-Robinson y Schmidt-Wenzel muestran respuestas muy similares entre sí.



**FIGURA 5.5.-VOLUMEN RELATIVO OBSERVADO Y CALCULADO PARA LA MEZCLA 1**

En la Figura 5.5, se observa que las tres ecuaciones de estado reproducen los datos experimentales con un alto grado de precisión al emplear los datos mostrados en la Tabla 5.14, tanto en la región de una fase (A)-(B) como en la de dos fases (B)-(C).

## Mezcla 2

En relación a la mezcla 2, se reproduce información de un fluido analizado mediante una prueba de agotamiento a volumen constante.

**TABLA 5.15.-VALORES UTILIZADOS Y CALCULADOS PARA LA MEZCLA 2**

ECUACIÓN DE ESTADO	POTENCIA "n"	RELACIÓN R <sub>i</sub>	k <sup>0</sup> <sub>CI-CN+</sub>	k <sub>CI-CN+</sub>	k <sub>i,j</sub> ρ 0	Psat CALC.
S.R.K	9	0.7709	EC.(166)	0.15189	C <sub>2</sub> - C <sub>7+</sub>	3731.999
P.R.	1	0.9000	EC.(166)	0.08626	C <sub>2</sub> - C <sub>5</sub>	3731.999
S.W.	2	0.5050	EC(166)	0.064036	C <sub>2</sub> - C <sub>7+</sub>	3731.999

**TABLA 5.16-FACTOR DE COMPRESIBILIDAD Z<sub>g</sub> OBSERVADO Y CALCULADO PARA LA MEZCLA 2.**

PRESIÓN (lb/pg <sup>2</sup> )	Z <sub>g</sub> (Energy Labs.)	Z <sub>g</sub> (SRK)	Z <sub>g</sub> (PR)	Z <sub>g</sub> (SW)
3205	0.892	0.9436	0.88901	0.92792
2821	0.883	0.9303	0.88067	0.91805
2406	0.886	0.9208	0.87537	0.91134
1629	0.900	0.9172	0.88180	0.91095
1222	0.914	0.9224	0.89330	0.91720
712	0.945	0.9369	0.91735	0.93270
*%DES.PROM.=		3.12	1.502	2.2875

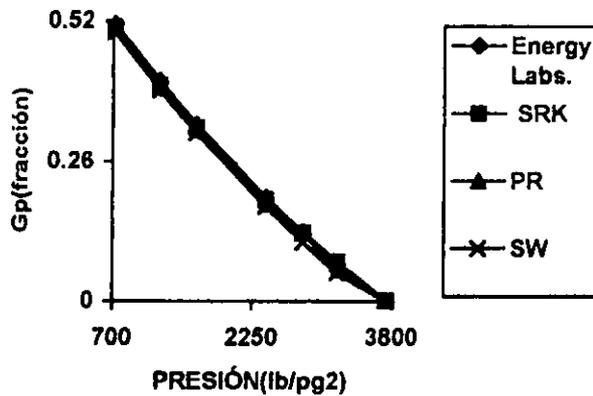
\*Este porcentaje de desviación promedio se calculo como:

$$\%DES.PROM. = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{V_{o_i} - V_{c_i}}{V_{o_i}} \right|$$

donde Vo es el valor observado, Vc el valor calculado ,n

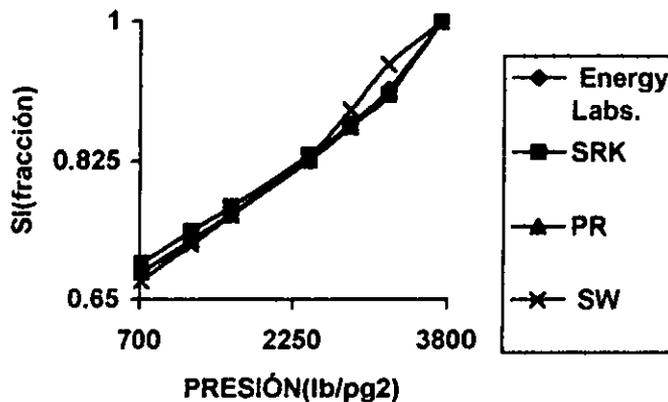
el número de puntos .

En la Tabla 5.16 se observa que, la ecuación de Peng-Robinson presenta la aproximación más cercana al valor observado, en tanto que las ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong y Schmidt-Wenzel muestran un comportamiento similar pero predicen valores mayores que los observados, aún cuando su porcentaje de desviación promedio se encuentra en niveles aceptables.



**FIG.5.6.-GAS PRODUCIDO ACUMULADO  $G_p$  OBSERVADO Y CALCULADO PARA LA MEZCLA 2**

En la Figura 5.6, nuevamente se observa la estrecha coincidencia entre los valores calculados con las tres ecuaciones de estado y los valores observados aún tomando en cuenta la diferencia entre los factores de compresibilidad  $Z_g$  mostrados en la Tabla 5.16.



**FIG.5.7.-SATURACIÓN DE LÍQUIDO OBSERVADA Y CALCULADA PARA LA MEZCLA 2.**

En la Figura 5.7, se observa que la respuesta de la ecuación de Schmidt-Wenzel no es muy buena para las primeras dos etapas del proceso de agotamiento, regresando a rangos razonables en etapas posteriores, en tanto que la respuesta de las ecuaciones de Soave y Peng-Robinson es muy semejante a la reportada por Energy Laboratories

Para observar el comportamiento de la función binaria bajo nuevas condiciones, se llevó a cabo una serie de pruebas con la mezcla pseudoizada usada por Fong<sup>48</sup>, presentándose la información de la mezcla pseudoizada en la Tabla 5.17:

**TABLA 5.17.- MEZCLA 2 PSEUDOIZADA SEGÚN FONG<sup>48</sup>**

COMPONENTE	$z_i$	$MW_i$	$P_{ci}(\text{lb/pg}^2)$	$T_{ci}(\text{°F})$	$\omega$
G <sub>1</sub>	0.4169	16.1923	665.59	-118.04	0.0133
G <sub>2</sub>	0.1233	31.9525	776.18	94.82	0.1143
G <sub>3</sub>	0.0701	44.097	618.7	205.97	0.1524
G <sub>4</sub>	0.484	58.124	544.67	297.17	0.1965
G <sub>5</sub>	0.034	72.151	487.07	378.89	0.2411
G <sub>6</sub>	0.24470012	147.4148	347.75	659.4	0.4664
G <sub>7</sub>	0.06259988	358.9353	145.56	1115.14	1.0544

Y los valores obtenidos son:

**TABLA 5.18.- VALORES UTILIZADOS Y CALCULADOS PARA LA MEZCLA 2 PSEUDOIZADA**

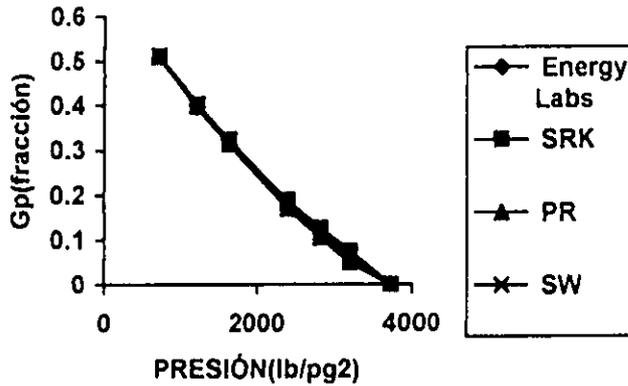
ECUACIÓN DE ESTADO	POTENCIA "n"	RELACIÓN R <sub>i</sub>	$k_{CI-CN}^0$	$k_{CI-CN}$	Psat CALC. (lb/pg <sup>2</sup> )
S.R.K	1	0.7685	EC.(166)	0.32350	3732.062
P.R.	5	0.7000	EC.(166)	0.26355	3732.048
S.W.	2	0.7590	EC.(166)	0.26355	3731.996

Para este caso se consideraron los coeficientes diferentes de cero del grupo G<sub>2</sub> al grupo G<sub>7</sub> con todas las ecuaciones.

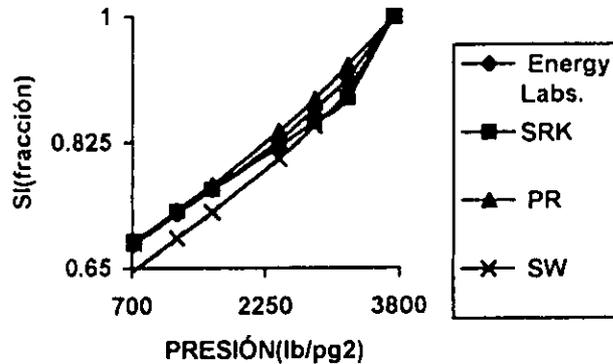
Los resultados de la simulación se presentan a continuación:

**TABLA 5.19.- FACTOR DE COMPRESIBILIDAD Z<sub>g</sub> OBSERVADO Y CALCULADO PARA LA MEZCLA 2 PSEUDOIZADA.**

PRESIÓN (lb/pg <sup>2</sup> )	Z <sub>g</sub> (Energy Labs.)	Z <sub>g</sub> (SRK)	Z <sub>g</sub> (PR)	Z <sub>g</sub> (SW)
3205	0.892	0.92190	0.82380	0.86860
2821	0.883	0.91150	0.83080	0.86810
2406	0.886	0.92580	0.83950	0.87133
1629	0.900	0.90903	0.86390	0.88734
1222	0.914	0.91700	0.88170	0.90060
717	0.945	0.93360	0.91037	0.92300
	%DES,PROM=	1.82	5	1.8612



**FIG.5.8 GAS PRODUCIDO ACUMULADO  $G_p$  OBSERVADO Y CALCULADO PARA LA MEZCLA 2 PSEUDOIZADA**



**FIG.5.9.- SATURACIÓN DE LÍQUIDO  $S_i$  OBSERVADA Y CALCULADA PARA LA MEZCLA 2 PSEUDOIZADA**

De las Figuras 5.8 y 5.9, se observa una comportamiento semejante al observado por la mezcla normal, si bien, la ecuación de Schmidt-Wenzel exhibe un comportamiento deficiente para el cálculo de la saturación de líquido en la Figura 5.9.

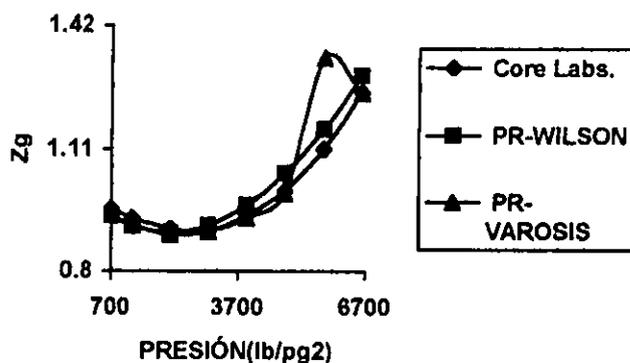
### Mezcla 3

La mezcla 3 presenta una serie de características muy especiales, siendo la más evidente la presencia de dos fases a la presión más grande de todas las mezclas de hidrocarburos empleadas en esta tesis, de ahí que se tuvieron una serie de problemas relacionados con la aproximación inicial de las constantes de equilibrio mediante la correlación de Varotsis, utilizada en las mezclas anteriores y con la mezcla 4, la cual presenta un límite en relación a la presión de  $5000 \text{ lb/pg}^2$ , por lo que se realizó un análisis comparativo entre estas dos correlaciones y empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson, los resultados se muestran en la Tabla 5.20 y en las Figuras 5.10 a 5.13 para la función binaria usando cada correlación.

**TABLA 5.20.- DATOS DE LA FUNCIÓN BINARIA PARA LA ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG-ROBINSON Y LAS CORRELACIONES DE VAROTSIS Y**

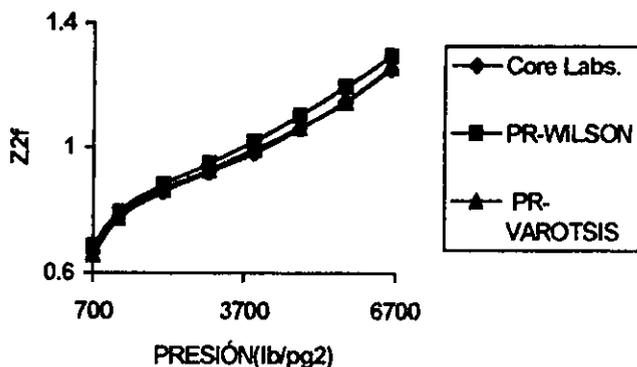
CORRELACIÓN	POTENCIA "n"	WILSON		$k^0_{C1-CN+}$	$k_{C1-CN+}$	$k_{1,1} \neq 0$	Psat.CALC
		RELACIÓN Ri					
WILSON	1	0.9300		EC.(166)	0.375930	C <sub>2</sub> -C <sub>7+</sub>	6604.9989
VAROTSIS	1	0.9545		EC.(166)	0.259305	C <sub>2</sub> -C <sub>7+</sub>	6605.9102

Cabe hacer notar que los resultados obtenidos basados en la información de la Tabla 5.20 tienen diferencias en algunos valores clave, como pueden ser el valor del factor de compresibilidad del gas y de la saturación de líquido a 5700 lb/pg<sup>2</sup>, debido a que la correlación de Varotsis tiene un límite divisorio a 5000 lb/pg<sup>2</sup>.



**FIG 5.10.-FACTOR DE COMPRESIBILIDAD DEL GAS OBSERVADO Y CALCULADO PARA LA MEZCLA 3.**

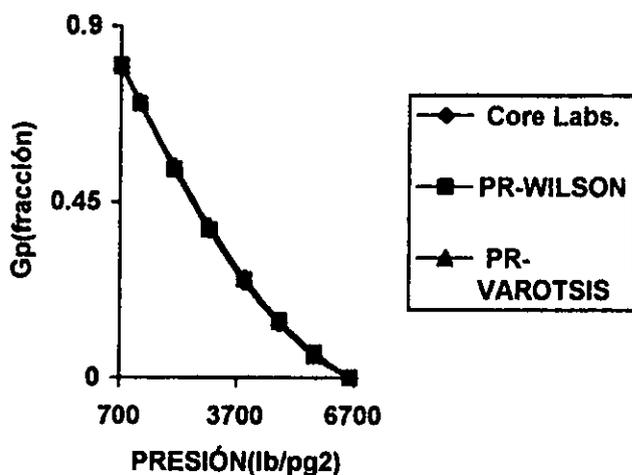
De la Figura 5.10, se observa que la respuesta obtenida por la correlación de Varotsis para los valores iniciales de las constantes de equilibrio, es de mejor calidad que la de Wilson a excepción del valor calculado a 5700 lb/pg<sup>2</sup>, falla que se ve reproducida en algunos de los conjuntos restantes de información.



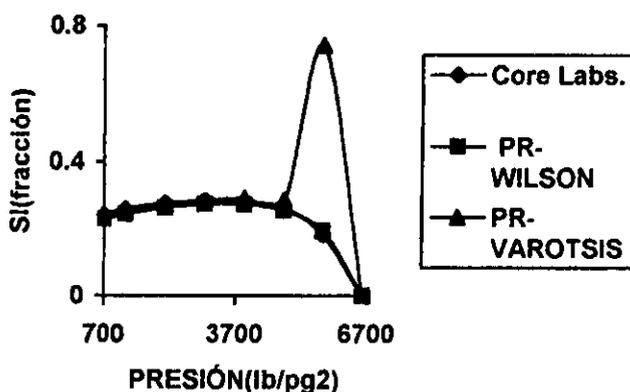
**FIG 5.11.-FACTOR DE DESVIACIÓN DE DOS FASES OBSERVADO Y CALCULADO PARA LA MEZCLA 3.**

En la Figura 5.11, se observa nuevamente el mejor desempeño de la correlación de Varotsis, aunque la correlación de Wilson proporciona valores razonables para esta variable.

A continuación, se presentan las figuras 5.12 y 5.13, correspondientes al gas producido acumulado y a la saturación de líquido correspondientes a esta mezcla.



**FIG.5.12.-GAS PRODUCIDO ACUMULADO CALCULADO Y OBSERVADO PARA LA MEZCLA 3.**

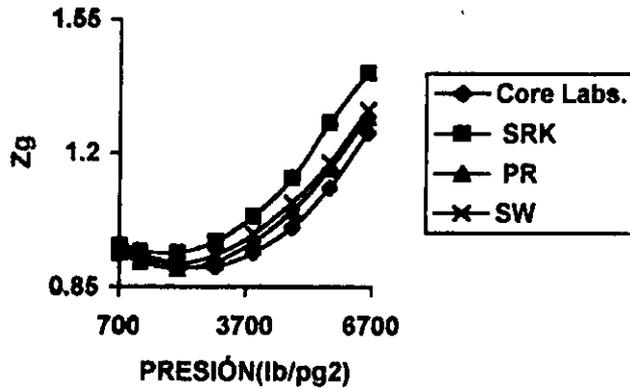


**FIG.5.13.- SATURACIÓN DE LÍQUIDO OBSERVADA Y CALCULADA PARA LA MEZCLA 3.**

Al observarse que para las dos ecuaciones de estado restantes, el resultado era el mismo, con la anomalía presente en la etapa de 5700 lb/pg<sup>2</sup> y el comparativamente mejor comportamiento de la correlación de Wilson, se realizó el análisis con las ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong y Schmidt-Wenzel usando esta última correlación, y cuyos resultados se muestran en la Tabla 5.21 y en las Figuras 5.14 a 5.17.

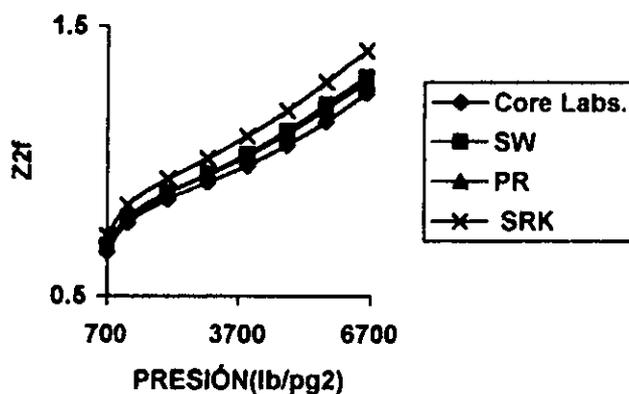
**TABLA 5.21.-VALORES UTILIZADOS Y CALCULADOS PARA LA MEZCLA 3**

ECUACIÓN DE ESTADO	POTENCIA "n"	RELACIÓN $R_1$	$k_{Cl-CN+}^0$	$k_{Cl-CN+}$	$k_{ij} \neq 0$	Psat CALC.
S.R.K	1	0.9590	Katz	0.40965	$C_2 - C_6$	6604.9999
P.R.	1	0.9545	Katz	0.37593	$C_2 - C_6$	6604.9989
S.W	3	0.9560	Katz	0.39923	$C_4 - C_6$	6605.6800



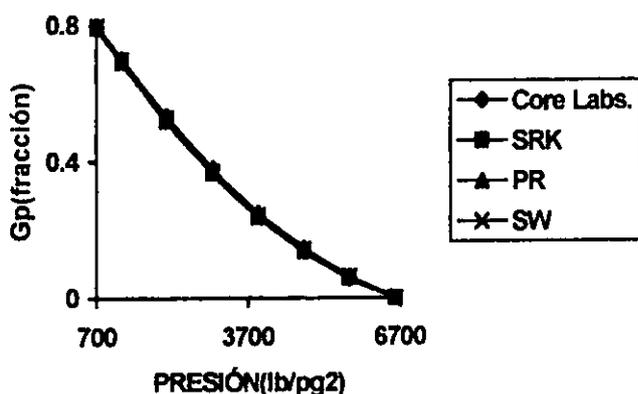
**FIG.5.14 .-FACTOR DE COMPRESIBILIDAD  $Z_g$  OBSERVADO Y CALCULADO PARA LA MEZCLA 3.**

De la figura 5.14 se observa que los valores del factor de compresibilidad  $Z_g$  calculados con las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y de Schmidt-Wenzel fueron los más próximos a los observados durante el proceso de agotamiento a volumen constante y muy similares entre sí, en tanto que la ecuación de Soave-Redlich-Kwong tuvo una desviación mayor. Las tres ecuaciones de estado proporcionaron valores algo mayores a los observados.



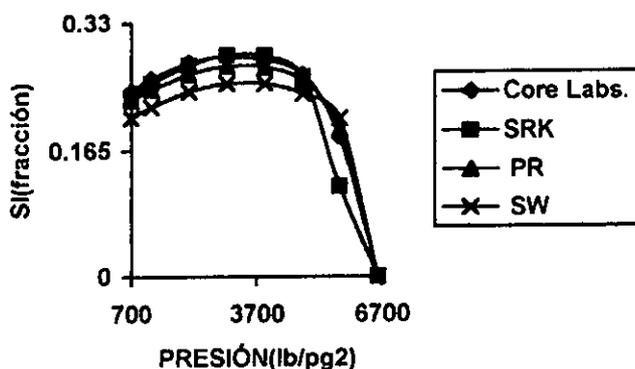
**FIG.5.15 FACTOR DE DESVIACIÓN DE DOS FASES  $Z_{2F}$  OBSERVADO Y CALCULADO PARA LA MEZCLA 3**

En la Figura 5.15, se encuentra nuevamente que las tres ecuaciones de estado calculan valores mayores del factor de desviación de dos fases Z<sub>2F</sub> que los observados, presentándose nuevamente una mayor desviación para la ecuación de Soave-Redlich-Kwong y valores muy próximos entre sí para las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Schmidt-Wenzel.



**FIGURA 5.16.- GAS PRODUCIDO ACUMULADO G<sub>p</sub> OBSERVADO Y CALCULADO PARA LA MEZCLA 3.**

La Figura 5.16 muestra una coincidencia excelente para las tres ecuaciones de estado para el gas producido acumulado durante la prueba



**FIGURA 5.17.- SATURACIÓN DE LÍQUIDO SI OBSERVADA Y CALCULADA PARA LA MEZCLA 3**

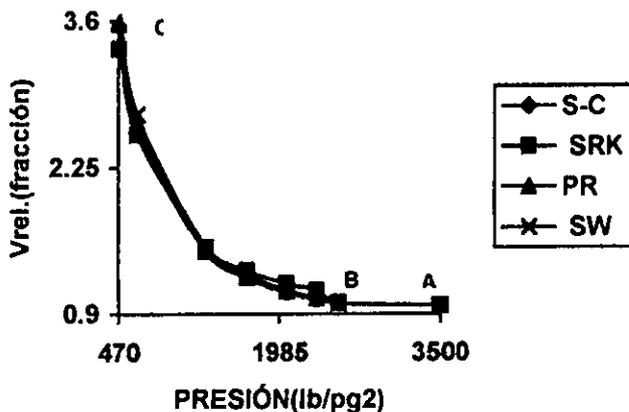
En la Figura 5.17, se observa que las ecuaciones de Peng-Robinson y de Schmidt-Wenzel calculan valores menores a los observados. Específicamente, los valores de la ecuación de Peng-Robinson se encuentran más próximos que los de Schmidt-Wenzel, en tanto que los calculados por la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, salvo el valor correspondiente a 5700 lb/pg<sup>2</sup>, presentan una estrecha coincidencia con las observaciones del laboratorio.

### Mezcla 4

El caso de la mezcla 4, que se muestra a continuación, fué analizada con la correlación de Varotsis para la primera aproximación de las constantes de equilibrio y con las tres ecuaciones de estado.

**TABLA 5.22.-VALORES UTILIZADOS Y CALCULADOS PARA LA MEZCLA 4**

ECUACIÓN DE ESTADO	POTENCIA "n"	RELACIÓN $R_i$	$k_{CI-CN+}^0$	$k_{CI-CN+}$	$k_{i,j} \neq 0$	Psat CALC.
S.R.K	7	0.4	EC.(166)	0.2504	$C_2 - C_6$	2546.9930
P.R.	1	0.5	EC(166)	0.0616	$C_2 - C_6$	2546.9998
S.W.	1	0.6	EC(166)	0.0436	$C_2 - C_4$	2546.9998



**FIG. 5.18.-VOLUMEN RELATIVO CALCULADO Y OBSERVADO PARA LA MEZCLA 4.**

De los resultados mostrados en la Tabla 5.22 y en la Figura 5.18, se observa nuevamente el buen desempeño de las tres ecuaciones de estado, y en el caso de esta mezcla, la ecuación de estado de Peng-Robinson y la de Schmidt-Wenzel obtienen una respuesta semejante y más cercana a los valores experimentales que la de Soave-Redlich-Kwong en la región de una fase (A)-(B) como en la de dos fases (B)-(C).

### Observaciones Generales

En general, y de acuerdo a los resultados obtenidos de las mezclas analizadas en esta tesis, la función binaria ha proporcionado una respuesta de buena calidad, dada su sencillez, en la simulación de pruebas de laboratorio mediante tres ecuaciones de estado de diferente grado de complejidad, siendo la más sencilla la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, pasando por la ecuación de Peng-Robinson como una ecuación intermedia y la ecuación de Schmidt-Wenzel como la más avanzada pero, si en alguna aplicación se requiere mayor precisión en las predicciones con la ecuación de estado elegida, la matriz de coeficientes  $k_{i,j}$  obtenida de esta metodología puede ser usada en combinación con métodos más complejos como un paso previo.

Esta técnica es de tipo semiautomático, al variarse manualmente las variables de las que depende el método, es decir,  $n$  y  $R_i$ , de tal manera que el usuario pueda controlar el desempeño del programa utilizado, así, si se observa que durante la ejecución del programa se

generan datos ó salidas incongruentes, como fracciones molares negativas ó mayores que uno, el usuario puede interrumpir la corrida y empezar una nueva con otros valores de  $n$  y  $R_i$ .

Aunque este procedimiento puede parecer ineficiente, se requieren sólo de algunos ensayos para obtener los coeficientes de interacción binaria " $k_{ij}$ " que reproducen la presión de saturación y la información experimental disponible, mismos que pueden realizarse en un corto intervalo de tiempo. Este intervalo varía de acuerdo con algunos factores, tales como la experiencia del usuario en el uso de los programas de cómputo, la cantidad de información disponible para la simulación, las condiciones del sistema en estudio e incluso el equipo de cómputo utilizado, además de no descartar que el propio código de los programas no sea totalmente eficiente de acuerdo a las reglas de programación usadas por los especialistas

En los valores de la potencia " $n$ " y de la relación " $R_i$ " obtenidos para los casos de estudio, no se observa una tendencia definida de estas variables como para establecer una relación entre éstas y las variables del sistema y así obtener un modelo totalmente automático.

Una posible razón del comportamiento observado con el uso de las ecuaciones de estado y la función binaria, en el cálculo del factor de compresibilidad  $Z_g$  de la mezcla 2, es el efecto de los coeficientes de interacción hidrocarburo-no hidrocarburo usados por omisión en los modelos, ya que el valor de estos coeficientes se mantiene constantes para todas las mezclas analizadas, sin importar la importancia del componente no hidrocarburo dentro de la mezcla, aunque no debe descartarse el efecto del uso de correlaciones para el cálculo de propiedades de la fracción pesada

La correlación de Varotsis<sup>49</sup> ha necesitado de diferentes variantes para la obtención de la presión de convergencia  $P_k$ , mencionándose algunas en el Apéndice E, por lo que una revisión y replanteamiento de la correlación son muy necesarios, dada la buena calidad de las aproximaciones que proporciona, pero su utilidad se ve reducida por diversos detalles que el autor no parece haber tomado en cuenta y que se han revelado de importancia en los casos analizados en esta tesis, específicamente, la verificación de los valores límite de la correlación alrededor de  $5000 \text{ lb/pg}^2$ , además de las expresiones para calcular la presión de convergencia para mezclas que exhiban presión de rocío.

## CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### CONCLUSIONES

El propósito principal de esta tesis ha sido presentar una metodología semiautomática para ajustar una ecuación de estado cúbica generalizada a datos experimentales obtenidos de mezclas de hidrocarburos, realizando previamente una caracterización de la fracción pesada  $C_+$ . En la metodología de ajuste se consideraron como variables de operación a los coeficientes de interacción binaria entre los componentes hidrocarburos para reproducir los datos de pruebas de expansión a composición constante y de agotamiento a volumen constante, cuyos resultados se han presentado en el capítulo 5.

Con base en los resultados obtenidos a lo largo de este estudio, se desprenden las conclusiones siguientes:

1) Se ha planteado y utilizado una forma de ecuación generalizada de estado, que puede ser reducida a tres de las ecuaciones de estado más populares dentro de la Industria Petrolera: la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, la de Peng-Robinson y la de Schmidt-Wenzel<sup>6-9</sup>.

2) Se han desarrollado las expresiones de las derivadas parciales analíticas de la fugacidad de cada componente con respecto a la presión, la composición y el coeficiente de interacción binaria entre el metano y la fracción pesada  $k_{C_1-C_{N+}}$ , correspondientes a la ecuación de estado generalizada en una forma más clara que sus versiones anteriores<sup>14,28,29</sup>.

3) Se ha propuesto un método general para la obtención de las constantes críticas  $\Omega$  de la ecuación de estado generalizada, basado en el método de Edmister y Lee<sup>11</sup>.

4) Se ha utilizado el método de caracterización de Whitson<sup>18,20</sup>, basado en una función de probabilidad, pero su uso en combinación con la función binaria, no resulta en una mejora apreciable en comparación con el uso de las propiedades observadas de la fracción pesada y correlaciones de propiedades físicas y críticas.

5) Se han probado las correlaciones de Wilson<sup>9</sup> y de Varotsis<sup>49</sup> para la obtención de las primeras aproximaciones de las constantes de equilibrio, aplicándolas en los cálculos de equilibrio de fases y predicción de la presión de saturación, encontrándose que la correlación de Wilson proporciona aproximaciones de menor calidad que la de Varotsis, pero ésta correlación, por su propia formulación, tiene un desempeño deficiente en los cálculos de equilibrio de fases a presiones alrededor de las 5000 lb/pg<sup>2</sup>, siendo su desempeño mejor que el de la expresión de Wilson a presiones fuera de este rango.

6) Se ha presentado un método alternativo para ajustar ecuaciones de estado de manera semiautomática, basado en la función binaria propuesta por Slot-Petersen<sup>1</sup>, el cual no requiere de la variación de las constantes críticas  $\Omega_{a,b}$  de la ecuación de estado elegida, representado por la modificación de los coeficientes de interacción binaria entre los componentes hidrocarburos de la mezcla.

7) Se ha aplicado la función binaria a seis mezclas de hidrocarburos, entre las que se cuentan dos mezclas artificiales, dos mezclas publicadas en la literatura y 2 mezclas provenientes de yacimientos nacionales, para las cuales se cuenta con información experimental de las regiones de una y dos fases, así como información de composición variable, obteniéndose resultados de buena calidad, dada la sencillez de la función binaria, así como una reproducción exacta de la presión de saturación de las mezclas analizadas.

8) La correlación de Katz<sup>27,28</sup> para la obtención del  $k_{CI-CN+}$ , usada como primera aproximación, resultó adecuada en la mayoría de los casos, a excepción de la mezcla 1.

9) Se ha verificado la observación hecha por Whitson<sup>17</sup>, acerca de que diferentes ecuaciones de estado requieren de conjuntos diferentes de coeficientes de interacción binaria, al observarse que una misma mezcla puede ser reproducida adecuadamente por más de una función binaria, dependiendo de la ecuación de estado utilizada

10) Del análisis de la mezcla 2, se observa que el efecto sobre la simulación de la proceso de los coeficientes de interacción binaria entre hidrocarburos y no hidrocarburos no es tan importante como la caracterización de la fracción pesada  $C_{7+}$ , ya que en la mezcla pseudoizada se realizó la caracterización completa mediante una expansión y posterior reagrupamiento en pseudocomponentes de la fracción pesada, en tanto que en la mezcla normal, sólo se usaron correlaciones de propiedades físicas y críticas.

11) Dado el número reducido de mezclas analizadas con la función binaria, no es evidente la relación entre la potencia "n" y la relación "R<sub>i</sub>" con las variables del sistema, tales como la presión, la temperatura y propiedades de la fracción pesada.

## **RECOMENDACIONES**

1) Dada la forma particular de la ecuación de estado generalizada, es posible ampliar la gama de ecuaciones de estado que pueden ser representadas, por lo que se recomienda explorar esta opción en trabajos futuros.

2) Se recomienda la búsqueda y prueba de correlaciones de las propiedades físicas y críticas para la fracción pesada diferentes a las publicadas en la literatura petrolera, sugiriendo orientar la búsqueda hacia la bibliografía especializada de la industria química, a fin de poder tomar ventaja de los métodos probabilísticos de caracterización de las fracciones pesadas que requieren de información de buena calidad y correlaciones más robustas de propiedades físicas y críticas para la fracción pesada, para funcionar eficientemente.

3) La correlación de Varotsis<sup>49</sup> proporciona una primera aproximación excelente de las constantes de equilibrio en los cálculos de equilibrio de fases, pero la desventaja de presentar un comportamiento incorrecto en las presiones alrededor de 5000 lb/pg<sup>2</sup> limita su aplicación, por lo que se sugiere la revisión de sus planteamientos básicos a fin de mejorarla.

4) Al realizarse este estudio, se observó que la ecuación de estado de Schmidt-Wenzel exhibe una convergencia más lenta que las ecuaciones restantes, recomendándose aumentar la implícitud en los cálculos de equilibrio de fases, al disminuir el número de parámetros dependientes de las variables de iteración para el método de Newton-Raphson de mínimas

variables, es decir, hay que aumentar el número de incógnitas que son resueltas en cada iteración Newtoniana.

5) La aplicación de la función binaria permite conseguir una predicción aceptable en un período corto de tiempo y si la predicción no es lo necesariamente cercana, los coeficientes de interacción binaria obtenidos de esa primera predicción pueden ser usados en el refinado del ajuste con algún modelo más complejo, pudiendo conseguirse un ahorro sustancial de tiempo en sus cálculos, ya que los coeficientes así calculados son más realistas que los provenientes de datos de pares binarios.

6) Del análisis de los casos estudiados en este trabajo, se observa que existe un desempeño ligeramente superior al trabajar con mezclas normales que con mezclas pseudoizadas, recomendándose la obtención de los coeficientes de interacción binaria adecuados con los componentes normales de la mezcla en la forma mostrada en este trabajo y realizar la pseudoización posteriormente.

7) Si bien la correlación de Katz para el cálculo del  $k_{C1-CN+}$  resulta útil como primera aproximación, se observó que los  $k_{C1-CN+}$  calculados son mayores que los obtenidos por la correlación, por lo que puede ser útil un nuevo planteamiento de esta expresión para reducir el número de iteraciones para la reproducción de la presión de saturación y de los cálculos de equilibrio de fases en general.

8) Se recomienda una prueba más extensa con la función binaria a fin de determinar posibles relaciones entre "n" y  $R_i$  con las variables del sistema analizado y lograr un modelo automático.

9) Como recomendación final, se sugiere que, al haberse proporcionado a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México, los códigos de los diferentes programas que conforman este trabajo, se explore la posibilidad de crear un laboratorio computarizado de pruebas PVT basado en ecuaciones de estado, a fin de contar con una herramienta muy valiosa de investigación, dadas la demanda de información y la escasez de datos experimentales disponibles.

## NOMENCLATURA

$a_i$	.-	Parámetro de atracción del componente "i".
$a_i$	.-	Pendiente de la función binaria, ec.(160).
$a_M$	.-	Parámetro de atracción de la mezcla.
$a_{ci}$	.-	Parámetro de atracción del componente "i" en el punto crítico.
$a$	.-	Coefficiente en la ecuación (131).
$a$	.-	Parámetro de atracción a P y T.
$A$	.-	Coefficiente de la ecuación cúbica generalizada.
$A$	.-	Variable utilizada en la primera aproximación del cálculo flash.
$b_i$	.-	Parámetro de repulsión del componente "i".
$b_i$	.-	Ordenada al origen de la función binaria, ec. (161).
$b$	.-	Parámetro de repulsión
$b_M$	.-	Parámetro de repulsión de la mezcla.
$b$	.-	Coefficiente en la ec.(39) y Tabla 3.5
$b$	.-	Coefficiente en la ecuación (131)
$b_i^{x,y}$	.-	Constante necesaria en el cálculo de $C_i^{x,y}$ .
$B$	.-	Coefficiente de la ecuación cúbica generalizada.
$c$	.-	Parámetro de traslación de volumen, ecs. (20), (21) y (35).
$c$	.-	Coefficiente en la ec. (131).
$C_i$	.-	Descripción del componente hidrocarburo "i".
$C_i^{x,y}$	.-	Coefficientes para el cálculo de Y y X.
$C$	.-	Coefficiente de compresibilidad isotérmica, ec.(F9)
$C$	.-	Constante de correlación, ecs. (137)- (139), Tablas 4.4 y 4.6.
$C_{SW}$	.-	Salinidad molar, ec. (34).
$C_{N+}$	.-	Fracción pesada N y más pesados.
$C_{7+}$	.-	Fracción pesada 7 y más pesados.
$d$	.-	Parámetro ajustable, ec.(36).
$D$	.-	Coefficiente, ecs.(132) y (133).
$D$	.-	Variable utilizada en la ecuación (A6).
$e$	.-	Coefficiente, ecs. (132) y (133).
$e$	.-	Valor observado ó calculado en un proceso de regresión.
$E$	.-	Exponente, ec. (36).
$E$	.-	Función de minimización, ec.(146).
$f$	.-	Fugacidad.
$f_i^{L,V}$	.-	Fugacidad en la fase líquida ó vapor del componente "i".
$f$	.-	Coefficiente, ecs.(132) y (133).
$F$	.-	Función de distribución molar de la fracción continua
$F$	.-	Función de residuos
$F_b$	.-	Función de residuos en el cálculo de la presión de burbujeo.
$F_d$	.-	Función de residuos en el cálculo de la presión de rocío.
$g(V)$	.-	Función dependiente del volumen molar, ec. (23).
$G_p$	.-	Gas producido acumulado, ecs. (F6) y (F7)
$I$	.-	Variable de la distribución continua,(MW,Tb, etc.)
$k_{i,j}$	.-	Coefficiente de interacción binaria.
$k_i$	.-	Corrección para $\alpha$ , ec. (28).
$k_{C1-CN+}$	.-	Coefficiente de interacción binaria entre el metano y la fracción pesada.
$k$	.-	Coefficiente, ec. (A6).

(cont.)

$K_i$	.-	Constante de equilibrio.
$K, K_w$	.-	Factor de caracterización de Watson. ecs. (134) y (135).
$L$	.-	Fracción molar de la fase líquida.
$m$	.-	Pendiente usada en el cálculo de $\alpha$
$m_0$	.-	Modificación a la pendiente $m$ , ec.(29).
$m_i$	.-	Modificación a la pendiente $m$ , Tabla 3.2.
$MW$	.-	Peso molecular.
$n$	.-	Número de moles.
$n_l$	.-	Número de moles de la fase líquida.
$n_v$	.-	Número de moles de la fase vapor.
$n$	.-	No.de carbonos del I <sup>er</sup> componente de la fracción $C_{N+}$ ecs. (146) y (147).
$n_p$	.-	Moles producidos, ec. (F3)
$n_{sat}$	.-	Número de moles a la presión de saturación
$n$	.-	Potencia del peso molecular en la función binaria, ec. (159).
$N_C$	.-	Número de componentes.
$N_d$	.-	Número de componentes discretos
$N_f$	.-	Número de fracciones continuas
$N_g$	.-	Número de fracciones reagrupadas.
$N$	.-	No. de carbonos del componente $N$ de la fracción $C_{N+}$ ,ecs.(146) y (147)
$O$	.-	Simplificación de la ecuación de fugacidad, ec.(B3).
$P$	.-	Presión.
$P_c$	.-	Presión crítica.
$P_b$	.-	Presión de burbujeo.
$P_d$	.-	Presión de rocío.
$P.E.N.$	.-	Punto de ebullición normal.
$P_k$	.-	Presión de convergencia.
$P_A$	.-	Presión aparente del sistema.
$R$	.-	Constante universal de los gases
$R_i$	.-	Razón de proporcionalidad entre coeficientes de interacción binaria.
$Q$	.-	Variable de cálculo para $P_A$ .
$Q_i$	.-	Peso molecular acumulativo normalizado, ec.(148).
$S_l$	.-	Saturación de líquido ecs, (F2) y (F11)
$S_i$	.-	Corrección para traslación en volumen, ec.(35) y Tabla 3.3
$T$	.-	Temperatura.
$T_c$	.-	Temperatura crítica.
$T_b$	.-	Temperatura de ebullición.
$T_r$	.-	Temperatura reducida.
$U$	.-	Coefficiente de la ecuación cúbica generalizada.
$V$	.-	Volumen molar.
$V$	.-	Fracción molar de la fase vapor.
$V_c$	.-	Volumen crítico.
$V_T$	.-	Volumen molar de líquido
$V_{rel}$	.-	Volumen relativo, ec. (F8)
$V_{sat}$	.-	Volumen de la celda a la presión de saturación
$V_{gp}$	.-	Volumen de gas producido de la celda

(cont.)

$W_i$	.-	Factor de peso de la cuadratura Gaussiana.
$W$	.-	Coefficiente de la ecuación cúbica generalizada.
$x_i$	.-	Fracción molar del componente "i" en la fase líquida.
$x_i^0$	.-	Raíces de los polinomios de Laguerre usados en la cuadratura
$X$	.-	Coordenadas del sistema, ecs. (E6) y (E7).
$X_i$	.-	Coordenada de cada componente en la mezcla, ec.(E9).
$X_i$	.-	Fracción molar acumulativa normalizada, ec.(147).
$y_i$	.-	Fracción molar del componente "i" en la fase vapor.
$Y_N$	.-	Coefficiente, ec.(143).
$Y$	.-	Coordenada del sistema, ecs.(E6) y (E7).
$Y_i$	.-	Coordenada de cada componente en la mezcla, ec.(E9).
$z_i$	.-	Fracción molar del componente "i" en la mezcla original.
$Z$	.-	Factor de compresibilidad.
$Z_g$	.-	Factor de compresibilidad del gas, ec. (F4)
$Z_{C7+}$	.-	Fracción molar del componente $C_{7+}$ en la mezcla original.
$Z_{2f}$	.-	Factor de desviación de dos fases, ec. (F5)
$z_n$	.-	Fracción molar del pseudocomponente "n"
$Z_{sat}$	.-	Factor de compresibilidad a la presión de saturación

Letras	Griegas
$\alpha$	.- Parámetro de forma de la distribución molar de la fracción pesada.
$\alpha$	.- Corrección por temperatura para $a_{ci}$
$\alpha^{0.1}$	.- Correcciones a $a_{ci}$ , ecs.(18) y (19).
$\beta$	.- Definición en el cálculo de $\Omega_a$ y $\Omega_b$ , ec.(A8).
$\beta_c$	.- $b / V_c$ .
$\beta$	.- Coeficiente, ec.(164).
$\gamma$	.- Densidad relativa.
$\Gamma$	.- Función gamma.
$\delta$	.- Variable en el cálculo de pseudocomponentes, ecs.(152) y (153).
$\varepsilon$	.- Tolerancia establecida.
$\eta$	.- Peso molecular mínimo en la fracción pesada, ec.(144).
$\eta$	.- Fracción molar de la fracción continua
$\kappa$	.- Equivalente a $m$ en la ecuación de Schmidt-Wenzel.
$\lambda$	.- Simplificación para la ecuación de fugacidad, ec.(B3).
$\rho$	.- Densidad.
$\xi$	.- Definición necesaria en el cálculo de $\Omega_a$ y $\Omega_b$ , ec.(A8).
$\phi$	.- Coeficiente de fugacidad
$\Theta$	.- Propiedad a calcular, ec.(131).
$\Theta$	.- Temperatura de ebullición reducida = $T_b / T_c$ .
$\tau$	.- Función de minimización.
$\theta$	.- Simplificación para la ecuación de fugacidad, ec.(B3).
$\Omega_a$	.- Constante crítica de atracción
$\Omega_b$	.- Constante crítica de repulsión
$\omega$	.- Factor acéntrico
$\omega_M$	.- Factor acéntrico de la mezcla
$\xi_c$	.- Factor de compresibilidad crítico de acuerdo a Schmidt-Wenzel.

## REFERENCIAS

- 1.- Slot-Petersen, C.: "A Systematic and Consistent Approach to Determine Binary Interaction Coefficients for the Peng-Robinson Equation of State", artículo SPE 6941, presentado en la 62<sup>nd</sup> SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, TX., Septiembre 27-30, (1987).
- 2.- Core Laboratories Inc. "Reporte del Análisis PVT del Pozo Giraldas 32", Dallas, TX., (1980).
- 3.-Energy Laboratories Inc. "Reporte del análisis PVT del Proceso de Agotamiento a volumen Constante del Fluido del Pozo Jujo 42", Richardson TX. (1984)
- 4.- Martin, J.J., "Equations of State-Which?", Ind.Eng.Chem.Fund. vol.18, pp.81-97(1979).
- 5.-Redlich, O. y Kwong, J. N. S.: "On the Thermodynamics of solutions V: An Equation of State. Fugacities of gaseous solutions", Chemical Reviews Vol.44, pp. 52-63, (1949).
- 6.- Soave, G.: "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong Equation of State", Chemical Engineering Science, Vol.27, pp.1197-1203, (1972).
- 7.-Peng, D. Y. y Robinson, D.: " A New Two-Constant Equation of State", Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. Vol. 15, pp. 59-64, (1976).
- 8.-Schmidt, G. y Wenzel, H.: "A Modified Van der Waals Type Equation of State", Chemical Engineering Science, Vol. 35, pp.1503-1512, (1980).
- 9.- Ahmed, T.: *Hydrocarbon Phase Behavior*, Gulf Publishing Co., (1989).
- 10- McCain, W.D.: *The Properties of Petroleum Fluids*, Pennwell, (1990).
- 11.-Edmister, W.C. y Lee, B.I.: *Applied Hydrocarbon Thermodynamics*, Vol. 1, Gulf Publishing Company, (1986).
- 12.-Fussell, D.D. y Yanosik, J.L.: "An Iterative Sequence for Phase-Equilibria Calculations incorporating the Redlich-Kwong Equation of State", SPE. Journal (Junio 1978)., pp. 173-182.
- 13.- Rodríguez de la Garza, Fernando: *Fisicoquímica y Termodinámica de los hidrocarburos*, Apuntes de clase, División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, UNAM., (1995).
- 14.- Guehria, F. Thompson, L., Reynolds, A.: " A Robust Algorithm for Determining Hydrocarbon PVT Properties Using a Generalized Equation of State", Preprint No. CIM/SPE 90-100, presentado por la Petroleum Society of CIM. y SPE. en Calgary, Junio 1990.

- 15.- Nghiem, L.X., Aziz, K. y Li, Y.K.: "A Robust Iterative Method for Flash Calculations using the Soave-Redlich-Kwong or the Peng-Robinson Equation of State", SPE. Journal (Junio 1983), pp. 521-530.
- 16.-Michelsen, M.L. : "The Isothermal Flash Problem." Parte I y II, Fluid Phase Equilibria, Vol. 9, pps. 1-9,22-40, (1982).
- 17.-Whitson, C.: "Effect of C<sub>7+</sub> Properties on Equations of State Predictions", SPE Journal (Diciembre 1994), pp 685-696.
- 18.-Whitson, C.: "Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions", SPE. Journal (Agosto 1983), pp.683-694.
- 19.- Cotterman, R.I.L., Prausnitz, J.M., : "Flash Calculation for Continuous Mixtures Using an Equation of State", Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. Vol 24, pp 434,443,(1985)
- 20.-Whitson, C. Anderson, T.F., y Soreide, F.: "C<sub>7+</sub> Characterization of Related Equilibrium Fluids using the Gamma Distribution", Advances in Thermodynamics, Vol. 1, pp. 35-56, (1989).
- 21.-Behrens, R. y Sandler, S.: "The use of Semi-Continuous Description to Model C<sub>7+</sub> Fraction in Equation of State Calculations", artículo SPE 14925, presentado en el 5<sup>th</sup> Enhanced Oil Recovery realizado en Tulsa, Ok. , Abril 20-23, 1986.
- 22.-Pedersen, K.S., Fredenslund, A., Thomassen, P., : *Properties of Oils and Natural Gases*, Gulf Publishing Company, houston TX.(1989).
- 23.- Bashbush,J.L.: "A Method to Determine K Values From Laboratory and its Applications" artículo SPE 10127 presentado en la 56<sup>th</sup> SPE. Annual Fall Technical Conference and Exhibition , San Antonio, TX., Octubre 5-7, 1981.
- 24.-Pedersen, K.S., Fredenslund, A., Thomassen, P. : "Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons.3.Efficient Flash Calculations Using The Soave-Redlich-Kwong Equation of State", Ind.Eng.Chem. Process Des.Dev. Vol.24, pp.948-954 (1985).
- 25.-Smart, G.T. y Coats, K.H.: "Application of a Regression-Based EOS-PVT Program to Laboratory Data", SPE Reservoir Engineering (Septiembre 1982), pp. 277-299.
- 26.-Gani, R. y Fredenslund A.: "Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons: An Expert Tuning System" , Industry Engineering Chemical Research, Vol. 26, pp. 1304-1312, (1987).
- 27.- Da Silva, B.M y Rodríguez, F. : "Automatic Fitting of Equations of State for Phase Behavior Matching", artículo SPE. 23703, presentado en la II Latinoamerican Petroleum Engineering Conference, realizada en Caracas, Venezuela., Marzo 8-11, 1992.

- 18.-Trujillo, W.: *Ajuste Automático de Ecuaciones de Estado a Mezclas Naturales de Hidrocarburos*, Tesis de Maestría en Ingeniería Petrolera, División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, UNAM., (1996).
- 29.- Aguilar Hernández, J.M., Chio Arjona, R. : *Análisis del Comportamiento Termodinámico del Equilibrio de Fases en la Región Crítica* , Tesis de licenciatura en ingeniería química, E.N.E.P. Zaragoza U.N.A.M. (1986).
- 30.-Grabosky, M. y Daubert, T. E.: "A Modified Soave Equation of State to Equilibrium Calculations. 2. Systems Containing CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and N<sub>2</sub>", *Industrial Engineering Chemistry Process Design*, vol. 17, pp. 449-456, (1978).
- 31.-Sim, W.J., Daubert, T.E. : "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria of Undefined Mixtures", *Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.* Vol.19, pp. 386-393, (1980)
- 32.-Tsu Ch., Coon D., Cunningham N., "A New Generalized Alpha Function for a Cubic Equation Of State" Parte 1 y 2, *Fluid Phase Equilibria* vol 105, pp.49-69,(1995)
- 33.-Péneloux, A. Rauzy, E. y Fréze R.: "A Consistent Correction for the Soave-Redlich-Kwong Volumes", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 8, pp. 7-23, (1982).
- 34.-Strijek, P, Vera, J.H., : "PRSV. An Improvement Peng Robinson Equation of State for Pure Components and Mixtures", *Canadian Journal of Chemical Engineering* Vol.64, pp.323-333, (1986).
- 35.-Peng, D. Y., Robinson, D. "Two and Three Phse Equilibrium Calculation for Systems Containing Water", *Canadian Journal of chemical Engineering* Vol. 54, pp.595-598, (1976)
- 36.-Soreide, A. y Whitson, C.: "Peng-Robinson Predictions for Hydrocarbons, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S with Pure, Water and NaCl Brine", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 77, (1992).
- 37.-Jhaveri, P.S., Youngren, G.K., "Three Parameter modification of the Peng Robinson Equation of State to Improve Volumetric Predictions", SPE 13118 presentado en la SPE Annual Technical Conference, Houston TX., Sept. 16-19(1984).
- 38.-Ahmed, T."A Practical Modification of the Peng-Robinson Equation of State", SPE 18532 presentado en la SPE Eastern Regional Meeting, Charleston W.V.,(1988).
- 39.- Fuentes Nucamendi, Faustino: *Fisicoquímica y Termodinámica de los hidrocarburos*, Apuntes de clase, División de estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, UNAM., (1997).
- 40.- Knapp H. et al., "Vapor Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances", *DECHEMA Chemistry Data Series*, Germany, 6, (1982).
- 41.-Rosenbrock, H.H., "An Automatic Method for finding the Gratest or Least Value of a Function", *Computer Journal* vol.3, pp. 175-184, (1960).

42.-McCain, W.D.: "Heavy Components Control Reservoir Fluid Behavior", SPE 28214, presentado en Journal of Petroleum Technology (Septiembre 1994), Technology Today Series, pp 746-750.

43.-Riazi M.R.y Daubert T.E., "Characterization Parameters for Petroleum Fractions", Ind.Chem.Eng. Process Des.Dev., Vol. 26, No.24, pp- 755-759,(1987).

44.-Kesler M.G., Lee B.I.: "Improve Prediction of Enthalpy of Fractions", Hydrocarbon Processing, pp.153-158, (Mar.1976).

45.- Whitson, C.H. *Topics on Phase Behavior and Flow of Petroleum Reservoir* , Dr.Techn. Thesis, Norwegian Institute of Technology, Dep. of Petroleum Engineering, (1983).

46.-Golub, G. H. y Welsh, J. H., "Calculation of Gaussian Quadrature Rules", Mathematics of Computation (Abril 1969), vol.23, pp 221-236.

47.-Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A. y Vetterling, W. T.: *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computation*, vol. 1, Cambridge University Press, pp. 357-363, (1989).

48.-Fong, J. L. , *Caracterización Composicional: La importancia de la Discretización de la Información...*, Tesis de Maestría en Ingeniería Petrolera, División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, UNAM., (1990)

49.- Varotsis, N.: "A Robust Prediction Method for Rapid Phase-Behavior Calculations", artículo SPE 16943, presentado en la 62<sup>nd</sup> SPE Annual Technical and Exhibition Conference, Dallas, TX., Septiembre 27-30, 1987.

50.-Kato, K., Nahagama, K. y Hirata, M.: "Generalized Interaction Parameters for the Peng-Robinson Equation of State", Fluid Phase Equilibria, Vol. 7, (1981).

51.-Nishiumi, Y. y Arai, T.: "Generalization of the Binary Interaction Parameter of P-R EOS by Component Family", Fluid Phase Equilibria, Vol. 42, (1982).

52.-Gao, L. , Daridon, J.M., Saint Gurrón, G., Xans, C. y Montel. A.: "A Simple Correlation to Evaluate Binary Interaction Parameters of the Peng-Robinson Equation of State: Binary Light Hydrocarbon Systems", Fluid Phase Equilibria, Vol. 74, (1992).

53.-Varotsis, N.: "Phase Behavior of Systems Comprising North Sea Reservoirs Fluids and Injection Gases", Journal of Petroleum Technology (Noviembre 1986), pp.1221-1233.

54.-Reid, R.C., Prausnitz, J.M. y Poling, B.E.: *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, (1987).

55.-Coats, K.H., "Simulation of Gas-Condensate Reservoir Performance", SPE Journal, pp-1870-1876, (Oct.1985)

- 56.- Whitson, C. y Thorp: S., "Evaluating Constant-Volume Depletion Data", Journal of Petroleum Technology (Marzo 1983), pp.610-620.
- 57.-Miquel, J. y Castell, F.: "Easy Characterization of Petroleum Fractions", Hydrocarbon Processing, (Diciembre 1993), pp.101-105.
- 58.- Baker, L. y Luks, K.D.: "Critical Point and Saturation Pressure-Calculations for Multipoint Systems", SPE. Journal (Febrero 1980), pp.15-24.

## APÉNDICE A

### OBTENCIÓN DE $\Omega_a$ Y $\Omega_b$ DE LA ECUACIÓN DE ESTADO GENERALIZADA MEDIANTE EL MÉTODO DE EDMISTER & LEE

Edmister y cols. proponen que en el punto crítico  $(V - V_c)^3 = 0$ , por lo que planteando la ecuación generalizada como función del volumen:

$$V^3 - V^2 \left[ b(1-U) + \frac{RT_c}{P_c} \right] + V \left[ b^2(W-U) - \frac{RT_c Ub}{P_c} + \frac{a}{P_c} \right] - \left[ Wb^3 + \frac{RT_c Wb^2}{P_c} + \frac{ab}{P_c} \right] = 0 \quad (A1)$$

y realizando las siguientes equivalencias:

$$3V_c = b(1-U) + RT_c/P_c, \quad (A2)$$

$$3V_c^2 = b^2(W-U) - RT_c Ub/P_c + a/P_c, \quad (A3)$$

$$V_c^3 = Wb^3 + RT_c Wb^2/P_c + ab/P_c, \quad (A4)$$

las cuales son sustituidas entre sí para obtener una ecuación de tercer orden en función del covolumen "b":

$$b^3 + 3V_c b^2 \left( \frac{U+W}{U^2+UW-W} \right) + \frac{3V_c^2 b}{U^2+UW-W} - \frac{V_c^3}{U^2+UW-W} = 0 \quad (A5)$$

La expresión anterior muestra la ecuación general para obtener el valor del covolumen "b" como función del volumen crítico, y sustituyendo las definiciones adecuadas en las variables "U" y "W", es posible obtener las definiciones de  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  de las ecuaciones más conocidas en la industria.

Mediante el método de resolución directa de ecuaciones de tercer grado expuesto en la clase de "Fisicoquímica y Termodinámica de los hidrocarburos" de la DEPMI - UNAM, se llegó a los siguientes resultados:

-Con  $U = 1$  y  $W = 0$  (Ecuación de Soave-Redlich-Kwong)

$$b = 0.25992104989V_c$$

$$\Omega_b = 0.0866403499933$$

$$\Omega_a = 0.427480233538$$

-Con  $U = 2$  y  $W = -1$  (Ecuación de Peng-Robinson)

$$b = 0.253076586541V_c$$

$$\Omega_b = 0.0777960739037$$

$$\Omega_a = 0.457235528921$$

-Con  $U = 1 + 3\omega$  y  $W = -3\omega$  (Ecuación de Schmidt-Wenzel)

El método de resolución de la ecuación cúbica se basa en la obtención de un parámetro  $D^2$ , el cual rige la existencia de una, dos ó tres raíces reales, dependiendo del valor de  $D^2$ . En este caso, se obtuvo la definición siguiente de  $D^2$ :

$$D^2 = \frac{V_c^6 \left[ 4(k-1)^3 + (2-3k-k^2)^2 \right]}{4k^6} \quad (A6)$$

donde  $k = 1 + 6\omega$

Para que sólo exista una raíz real, se requiere que  $D^2 > 0$ , por lo que se resolvió la ecuación de segundo orden que aparece multiplicando al término de potencia 6 y se observó que dicha variable cumple con esa condición cuando el factor acéntrico  $\omega > -0.0572$ , cualidad que ya había sido observada por Schmidt-Wenzel y que cumplen la totalidad de los hidrocarburos y las impurezas que normalmente pueden acompañarlos en su ocurrencia natural.

-Mediante las sustituciones adecuadas, se obtuvo la solución para el covolumen "b", la cual está dada por:

$$b = -\frac{V_c}{k} \left\{ \left[ \frac{2-3k-k^2+k\sqrt{k^2+10k-7}}{2} \right]^{1/3} + \left[ \frac{2-3k-k^2-k\sqrt{k^2+10k-7}}{2} \right]^{1/3} + 1 \right\} \quad (A7)$$

ó en forma más compacta:

$$b = -\xi V_c \quad (A8)$$

Mediante la sustitución en las definiciones adecuadas, las expresiones para  $\Omega_b$  y  $\Omega_a$  están dadas por:

$$\begin{aligned} \Omega_b &= \frac{\xi}{3\xi\omega - 3} \\ \Omega_a &= \frac{3\Omega_b^2}{\xi^2} + k\Omega_b^2 + (1 + 3\omega)\Omega_b \end{aligned} \quad (A9)$$

## APÉNDICE B

### OBTENCIÓN DE LAS DERIVADAS ANALÍTICAS DE LA FUGACIDAD PARA LA ECUACIÓN DE ESTADO GENERALIZADA

Dentro de la literatura se observan algunos ejemplos de la obtención de expresiones analíticas para las derivadas de la fugacidad y los ejemplos se centran en la ecuación de estado de Peng-Robinson.

La ecuación de estado de Schmidt-Wenzel también ha sido objeto de este tipo de análisis, pero se ha observado que la forma en que se ha realizado dicho análisis da lugar a algunas confusiones debido a la elección de la nomenclatura, por lo que se pretende obtener estas expresiones en una forma secuencial, partiendo de tomar variables auxiliares que faciliten la tarea e identificar la dependencia de cada variable y parámetro involucrado con las variables de iteración definidas por el método de Fussell et. al.

La expresión de la fugacidad para la ecuación de estado generalizada está dada por:

$$\ln\left(\frac{f_i}{P_{X_i}}\right) = \ln\left(\frac{1}{Z-B}\right) + \frac{b_i}{b_M}(Z-1) + \frac{A}{B\sqrt{U^2-4W}} \ln\left(\frac{2Z+UB+B\sqrt{U^2-4W}}{2Z+UB-B\sqrt{U^2-4W}}\right) + \left[ \frac{b_i}{b_M} - \frac{2}{a_M} \sum_{k=1}^{N_c} x_k \sqrt{a_{ik} a_k} (1-k_{ik}) + \frac{3(U+2)}{U^2-4W} \frac{b_i^{0.7}(\omega_i - \omega_M)}{\sum_{k=1}^{N_c} x_k b_k^{0.7}} \right] + \left[ \left(1 - \frac{1}{Z-B}\right) \frac{3}{U^2-4W} \frac{b_i^{0.7}(\omega_i - \omega_M)}{\sum_{k=1}^{N_c} x_k b_k^{0.7}} \right] \quad (B1)$$

Usando variables auxiliares, la expresión anterior se transforma en:

$$\ln\left(\frac{f_i}{P_{X_i}}\right) = \lambda + \Theta + O \quad (B2)$$

$$\lambda = \frac{b_i}{b_M}(Z-1) - \ln(Z-B)$$

$$\Theta = \left( \frac{A}{B\sqrt{U^2-4W}} \right) \left[ \frac{b_i}{b_M} - \frac{2 \sum_{k=1}^{N_c} x_k \sqrt{a_{ik} a_k} (1-k_{ik})}{a_M} + \left( \frac{3U+6}{U^2-4W} \right) \left( \frac{b_i^{0.7}}{\sum_{k=1}^{N_c} x_k b_k^{0.7}} \right) (\omega_i - \omega_m) \right] \quad *$$

$$\ln\left(\frac{2Z+UB+B\sqrt{U^2-4W}}{2Z+UB-B\sqrt{U^2-4W}}\right)$$

$$O = \left(1 - \frac{1}{Z-B}\right) \left(\frac{3}{U^2-4W}\right) \left(\frac{b_i^{0.7}}{\sum_{k=1}^{N_c} x_k b_k^{0.7}}\right) (\omega_i - \omega_m) [Z(2+U) + B(2W+U)]$$

$$(B3)$$

Aplicando la función exponencial, se obtiene una expresión de la fugacidad en forma explícita:

$$f_i = P x_i e^{\lambda + \Theta + O} \quad (B4)$$

### DERIVADA DE LA FUGACIDAD CON RESPECTO A LA PRESIÓN

De acuerdo a esta nueva definición de variables, la derivada de la fugacidad del componente "i" con respecto a la presión estará dada por:

$$\frac{\partial f_i}{\partial P} = f_i \left[ \frac{\partial \lambda}{\partial P} + \frac{\partial \Theta}{\partial P} + \frac{\partial O}{\partial P} + \frac{1}{P} \right] \quad (B5)$$

La derivada del coeficiente de fugacidad con respecto a la presión es necesario en los cálculos de la presión de saturación mediante aproximaciones sucesivas, por lo que su expresión esta dada por:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial P} = \phi_i \left[ \frac{\partial \lambda}{\partial P} + \frac{\partial \Theta}{\partial P} + \frac{\partial O}{\partial P} \right] \quad (B6)$$

y es obtenida al derivar la expresión del coeficiente de fugacidad en función de las variables auxiliares.

Las derivadas de las variables auxiliares pueden obtenerse a partir de las definiciones de las variables que dependen de la presión, como se muestra a continuación, sabiendo que sólo el factor de compresibilidad "Z" y las variables "A" y "B" son funciones de la presión:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial P} &= \frac{\partial Z}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial P} + \frac{\partial Z}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial P} \\ \frac{\partial A}{\partial P} &= \frac{a_M}{R^2 T^2} \\ \frac{\partial B}{\partial P} &= \frac{b_M}{RT} \\ \frac{\partial Z}{\partial A} &= \frac{B - Z}{3Z^2 - 2(B - UB + 1)Z + A - UB - UB^2 + WB^2} \\ \frac{\partial Z}{\partial B} &= \frac{(1 - U)Z^2 - (2WB - 2UB - U)Z + A + 2WB + 3WB^2}{3Z^2 - 2(B - UB + 1)Z + A - UB - UB^2 + WB^2} \end{aligned} \quad (B7)$$

## DERIVADA DE LA FUGACIDAD CON RESPECTO A LA COMPOSICIÓN

La derivación de la fugacidad con respecto a la composición está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_j} = f_i \left( \frac{\partial \lambda}{\partial x_j} + \frac{\partial \Theta}{\partial x_j} + \frac{\partial \mathcal{O}}{\partial x_j} + \frac{1}{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \right) \quad (\text{B8})$$

el término  $\frac{\partial x_i}{\partial x_j}$  puede tomar tres posibles valores, dependiendo de sus subíndices:

$\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = -1$ , cuando "i" = 1, debido a la eliminación de la fracción molar del primer componente como incógnita primaria, de acuerdo al método planteado por Fussell et.al.

$\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = 1$ , cuando "i" = "j" y

$\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = 0$ , cuando "i" >> "j"

Las derivadas de las variables auxiliares también pueden obtenerse con base en las definiciones de las variables "A", "B", "U", "W" y "Z":

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial x_j} &= \frac{\partial Z}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial x_j} + \frac{\partial Z}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial x_j} + \frac{\partial Z}{\partial U} \frac{\partial U}{\partial x_j} + \frac{\partial Z}{\partial W} \frac{\partial W}{\partial x_j} \\ \frac{\partial A}{\partial x_j} &= \frac{\partial A}{\partial a_M} \frac{\partial a_M}{\partial x_j} \\ \frac{\partial a_M}{\partial x_j} &= 2 \sum_{k=1}^{Nc} x_k \left[ \sqrt{a_k a_j} (1 - k_{kj}) - \sqrt{a_i a_k} (1 - k_{ik}) \right] \end{aligned} \quad (\text{B9})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial B}{\partial x_j} &= \frac{\partial B}{\partial b_M} \frac{\partial b_M}{\partial x_j} \\ \frac{\partial b_M}{\partial x_j} &= b_j - b_i \\ \frac{\partial \sum_{k=1}^{Nc} x_k b_k^{0.7}}{\partial x_j} &= b_j^{0.7} - b_i^{0.7} \end{aligned} \quad (\text{B10})$$

$$\frac{\partial U}{\partial x_j} = \frac{\partial U}{\partial \omega_M} \frac{\partial \omega_M}{\partial x_j}$$

$$\frac{\partial W}{\partial x_j} = \frac{\partial W}{\partial \omega_M} \frac{\partial \omega_M}{\partial x_j} \quad (B11)$$

$$\frac{\partial \omega_M}{\partial x_j} = \left( \frac{1}{\sum_{k=1}^{Nc} x_k b_k^{0.7}} \right) \left[ b_j^{0.7} (\omega_j - \omega_M) + b_1^{0.7} (\omega_M - \omega_1) \right]$$

$$\frac{\partial \sum_{k=1}^{Nc} x_k \sqrt{a_i a_k} (1 - k_{ik})}{\partial x_j} = \sqrt{a_i a_k} (1 - k_{ik}) - \sqrt{a_i a_1} (1 - k_{i,1})$$

$$\frac{\partial Z}{\partial U} = \frac{-BZ^2 + (2B^2 + B)Z - (B^3 + B^2)}{3Z^2 - 2(B - UB + 1)Z + A - UB - UB^2 + WB^2} \quad (B12)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial W} = \frac{BZ^2 - (2B^2 + B)Z + B^3 + B^2}{3Z^2 - 2(B - UB + 1)Z + A - UB - UB^2 + WB^2}$$

En estas expresiones, la variable  $x_j$  puede ser fracción molar de la fase líquida ó de la fase vapor, ya que se usan las mismas expresiones, dependiendo de la fase que se esté considerando, sólo es necesario usar las definiciones adecuadas para las variables "A", "B", "Z", "U", "W", " $\bar{a}_M$ ", " $\bar{b}_M$ " y " $\omega_M$ "

### DERIVADA DE LA FUGACIDAD Y DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD CON RESPECTO A $k_{CI-CN+}$

Estas derivadas parciales son necesarias cuando se está realizando el cálculo del  $k_{CI-CN+}$  que reproduzca el valor de la presión de saturación.

Tomando el valor de las definiciones B3, la derivada parcial de la fugacidad con respecto a  $k_{CI-CN+}$  resulta en:

$$\frac{\partial f_i}{\partial k_{CI-CN+}} = f_i \left[ \frac{\partial \lambda}{\partial k_{CI-CN+}} + \frac{\partial \Theta}{\partial k_{CI-CN+}} + \frac{\partial O}{\partial k_{CI-CN+}} \right] \quad (B13)$$

en tanto que la derivada del coeficiente de fugacidad con respecto a  $k_{CI-CN+}$  resulta en:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial k_{CI-CN+}} = \left[ \frac{\partial \lambda}{\partial k_{CI-CN+}} + \frac{\partial \Theta}{\partial k_{CI-CN+}} + \frac{\partial O}{\partial k_{CI-CN+}} \right] \quad (B14)$$

Las derivadas parciales de las definiciones  $\lambda$ ,  $\Theta$  y  $O$  pueden ser calculadas de la misma manera que en los apartados anteriores.

Las definiciones importantes en este cálculo son aquellas que dependen directamente de  $k_{C1-CN+}$ :

$$\frac{\partial Z}{\partial k_{C1-CN+}} = \frac{\partial Z}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial a_M} \frac{\partial a_M}{\partial k_{C1-CN+}} \quad (B15)$$

$$\frac{\partial a_M}{\partial k_{C1-CN+}} = -2x_{C1}x_{CN+} \sqrt{a_{C1}a_{CN+}}$$

La derivada de  $\sum_{k=1}^{Nc} x_k \sqrt{a_i a_k} (1 - k_{i,k})$  puede tomar dos valores distintos, dependiendo del valor del subíndice "i":

$$\frac{\partial \sum_{k=1}^{Nc} x_k \sqrt{a_i a_k} (1 - k_{i,k})}{\partial k_{C1-CN+}} = -x_{CN+} \sqrt{a_{C1} a_{CN+}} \quad \text{Si "i" corresponde a } C_1 \quad (B16)$$

$$\frac{\partial \sum_{k=1}^{Nc} x_k \sqrt{a_i a_k} (1 - k_{i,k})}{\partial k_{C1-CN+}} = -x_{C1} \sqrt{a_{C1} a_{CN+}} \quad \text{Si "i" corresponde a } C_{N+} \quad (B17)$$

**APÉNDICE C**  
**EXPRESIONES UTILIZADAS POR FUSSELL & YANOSIK PARA EL CÁLCULO**  
**DEL COMPORTAMIENTO DE FASES MEDIANTE EL MÉTODO DE NEWTON-**  
**RAPHSON DE VARIABLES MÍNIMAS**

**Iteración L-x para fluido mayoritariamente en fase vapor**

Las variables de iteración seleccionadas por Fussell et. al. son la fracción molar de la fase líquida y las fracciones molares de cada componente en dicha fase líquida. Los autores, para reducir el número de incógnitas, deciden manejar como variable dependiente a la fracción molar del primer componente.

Variables de iteración

$$L, x_2, x_3, \dots, x_{Nc} \qquad x_1 = 1 - x_2 - x_3 \dots - x_{Nc}$$

Se define la función objetivo que será resuelta en el método partiendo de las fugacidades de cada componente en cada fase:

$$F_i = f_i^L - f_i^V \qquad i = 1, 2, \dots, Nc \qquad (C1)$$

A fin de plantear las expresiones necesarias para resolver la función objetivo, es prioritario obtener algunas identidades útiles para este fin

La ecuación de balance de materia es:

$$V + L = 1 \qquad (C2)$$

Derivándola con respecto a la fracción molar de líquido se obtiene:

$$\frac{\partial V}{\partial L} = -1 \qquad (C3)$$

La ecuación restrictiva de la fase líquida es:

$$\sum x_i = 1 \qquad (C4)$$

Pero sabiendo que  $x_i$  es función de las demás fracciones molares, al derivar la ecuación restrictiva de la fase líquida con respecto a las fracciones molares de cada componente en dicha fase líquida se obtendrá:

$$\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = -1 \qquad \text{Si } i \neq j \qquad (C5)$$

$$\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = 1 \qquad \text{Si } i = j \qquad (C6)$$

y cero en otro caso.

Tomando la ecuación de balance composicional:

$$L x_i + V y_i = z_i \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (C7)$$

y derivándola con respecto a la fracción mol de la fase líquida se tiene:

$$\frac{\partial x_i}{\partial L} = \frac{y_i - x_i}{V} \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (C8)$$

En este punto se debe hacer notar que tanto la fracción molar "L" como las fracciones molares "x<sub>ii</sub>" son las variables que habrán de ser actualizadas en cada iteración del método y son independientes entre sí, por lo que las derivadas en que se vean involucradas valen cero.

Derivando al ecuación de balance composicional con respecto a las fracciones molares incógnita se obtiene:

$$\frac{\partial y_i}{\partial x_j} = -\frac{L}{V} \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (C9)$$

$$j = 2, 3, \dots, N_c$$

Donde la parcial indicada cumple de igual manera a la vista en el apéndice anterior.

Habiendo obtenido las identidades anteriores, es posible obtener las expresiones que definirán esta parte del método.

#### Derivación de las funciones objetivo con respecto a las incógnitas L, x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>, ..., x<sub>N<sub>c</sub></sub>

Se sabe que las fugacidades  $f_i^L = f_i^L(L, x_2, x_3, \dots, x_{N_c})$  y  $f_i^V = f_i^V(V, y_2, y_3, \dots, y_{N_c})$ , al derivar la función objetivo con respecto a las variables de iteración se observa que la fugacidad  $f_i^V$  puede reorganizarse de acuerdo con las definiciones anteriormente usadas y el uso de la regla de la cadena.

La derivada de la función objetivo con respecto a la fracción mol de la fase líquida resulta en:

$$\frac{\partial F_i}{\partial L} = \frac{\partial f_i^L}{\partial L} - \frac{\partial f_i^V}{\partial L} = -\frac{1}{V} \sum_{k=2}^{N_c} \frac{\partial f_i^V}{\partial y_k} (y_k - x_k) \quad (C10)$$

$$i = 1, 2, \dots, N_c$$

y la derivada de la función objetivo con respecto a las fracciones mol de cada componente en la fase líquida quedarán definidas por:

$$\frac{\partial F_i}{\partial x_j} = \frac{\partial f_i^L}{\partial x_j} - \frac{\partial f_i^V}{\partial x_j} = \frac{\partial f_i^L}{\partial x_j} + \frac{L}{V} \frac{\partial f_i^V}{\partial y_j} \quad (C11)$$

$$i = 1, 2, \dots, N_c$$

$$j = 2, 3, \dots, N_c$$

Las fugacidades  $f_i^{V,L}$  pueden ser obtenidas mediante cualquier ecuación de estado y el uso de la expresión generalizada de la fugacidad como función de la temperatura, presión y composición del sistema, y las derivadas indicadas que, en este caso, están definidas con respecto a la fracción molar de cada componente en la fase vapor, pueden obtenerse mediante diferenciación numérica ó con las expresiones analíticas de dichas derivadas parciales encontradas anteriormente, usándose de igual manera en la sección siguiente.

**Iteración V-y para fluido mayoritariamente en fase líquida**

Las variables de iteración seleccionadas por Fussell et. al. son la fracción molar de la fase vapor y las fracciones molares de cada componente en dicha fase . Los autores, para reducir el número de incógnitas, deciden manejar como variable dependiente a la fracción molar del primer componente, al igual que en la variante anterior.

Variables de iteración

$$V, y_2, y_3, \dots, y_{Nc} \qquad y_1 = 1 - y_2 - y_3 \dots - y_{Nc}$$

Se define la misma función objetivo que será resuelta en el método partiendo de las fugacidades de cada componente en cada fase:

$$F_i = f_i^L - f_i^V \qquad i = 1, 2, \dots, Nc \qquad (C12)$$

A fin de plantear las expresiones necesarias para resolver la función objetivo, es prioritario obtener las identidades necesarias pero ahora para esta nueva selección de variables

La ecuación de balance de materia es:

$$V + L = 1 \qquad (C13)$$

Derivándola con respecto a la fracción molar de vapor se obtiene:

$$\frac{\partial L}{\partial V} = -1 \qquad (C14)$$

La ecuación restrictiva de la fase vapor es:

$$\sum y_i = 1 \qquad (C15)$$

Pero sabiendo que  $Y_1$  es función de las demás fracciones molares, al derivar la ecuación restrictiva de la fase líquida con respecto a las fracciones molares de cada componente en dicha fase líquida se obtendrá:

$$\frac{\partial y_i}{\partial y_j} = -1 \qquad \text{Si } "i" = 1 \qquad (C16)$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial y_j} = 1 \quad \text{Si } i = j \quad (C17)$$

y cero en otro caso.

Tomando la ecuación de balance composicional:

$$L x_i + V y_i = z_i \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (C18)$$

y derivándola con respecto a la fracción mol de la fase vapor se tiene:

$$\frac{\partial x_i}{\partial V} = -\frac{y_i - x_i}{L} \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (C19)$$

En este punto se debe hacer notar que tanto la fracción molar "V" como las fracciones molares "y<sub>i</sub>" son las variables que habrán de ser actualizadas en cada iteración del método y son independientes entre sí, usándose el mismo criterio que en la sección anterior.

Derivando al ecuación de balance composicional con respecto a las fracciones molares incógnita se obtiene:

$$\frac{\partial x_i}{\partial y_j} = -\frac{V}{L} \frac{\partial y_i}{\partial y_j} \quad \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, N_c \\ j = 2, 3, \dots, N_c \end{array} \quad (C20)$$

donde la parcial de y<sub>i</sub> con respecto a y<sub>j</sub> cumple con las mismas condiciones que en el apartado anterior.

Habiendo obtenido las identidades anteriores, es posible proceder a obtener las expresiones que definirán esta parte del método.

#### Derivación de las funciones objetivo con respecto a las incógnitas V, y<sub>2</sub>, y<sub>3</sub>, ..., y<sub>N<sub>c</sub></sub>

Se sabe que las fugacidades  $f_i^L = f_i^L(L, x_2, x_3, \dots, x_{N_c})$  y  $f_i^V = f_i^V(V, y_2, y_3, \dots, y_{N_c})$ , al derivar la función objetivo con respecto a las variables de iteración se observa que la fugacidad  $f_i^V$  puede reorganizarse de acuerdo con las definiciones anteriormente usadas y el uso de la regla de la cadena.

La derivada de la función objetivo con respecto a la fracción mol de la fase vapor resulta en:

$$\frac{\partial F_i}{\partial V} = \frac{\partial F_i^L}{\partial V} - \frac{\partial F_i^V}{\partial V} = -\frac{1}{L} \sum_{k=2}^{N_c} \frac{\partial F_i^L}{\partial x_k} (y_k - x_k) \quad (C21)$$

$$i = 1, 2, \dots, N_c$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial y_j} = \frac{\partial F_i^L}{\partial y_j} - \frac{\partial F_i^V}{\partial y_j} = -\frac{\partial F_i^V}{\partial y_j} - \frac{V}{L} \frac{\partial F_i^L}{\partial x_j} \quad (C22)$$

$i = 1, 2, \dots, N_c$   
 $j = 2, 3, \dots, N_c$

### Iteración P-y para el cálculo de la presión de burbujeo

Esta parte del método consiste en tomar la función objetivo ya examinada en las secciones anteriores y derivarlas con respecto a un nuevo conjunto de variables de iteración: la presión de burbujeo  $P_b$  y las fracciones mol de cada componente en la fase vapor  $y_i$ .

La derivada de la función objetivo con respecto a la presión queda expuesta por:

$$\frac{\partial F_i}{\partial P} = \frac{\partial F_i^L}{\partial P} - \frac{\partial F_i^V}{\partial P} \quad i = 1, 2, 3, \dots, N_c \quad (C23)$$

y la derivada de la función objetivo con respecto a las fracciones mol de cada componente en la fase vapor quedan definidas de la misma manera que en la iteración V-y.

### Iteración P-x para el cálculo de la presión de rocío

Esta parte del método consiste en tomar la función objetivo ya examinada en las secciones anteriores de igual manera que en la iteración P-Y y derivarlas con respecto a un nuevo conjunto de variables de iteración: la presión de rocío  $P_d$  y las fracciones mol de cada componente en la fase líquida  $x_i$ .

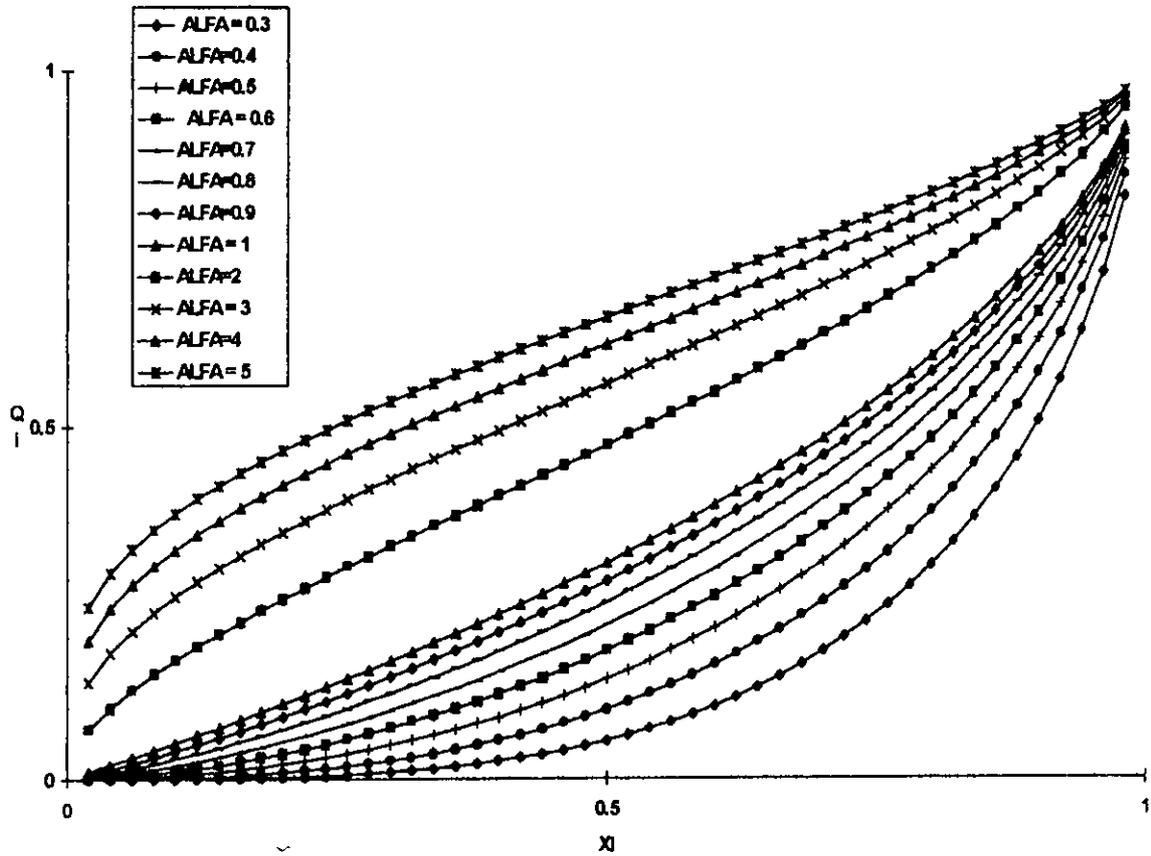
La derivada de la función objetivo con respecto a la presión queda expuesta por:

$$\frac{\partial F_i}{\partial P} = \frac{\partial F_i^L}{\partial P} - \frac{\partial F_i^V}{\partial P} \quad i = 1, 2, 3, \dots, N_c \quad (C24)$$

y la derivada de la función objetivo con respecto a las fracciones mol de cada componente en la fase líquida quedan definidas de la misma manera que en la iteración L-x.

# APÉNDICE D

## NOMOGRAMA DE WHITSON PARA CARACTERIZAR FRACCIONES PESADAS<sup>45</sup>



Este nomograma consta, en la forma original propuesta por su autor, de 48 curvas que van de 0.3 a 5 en intervalos de 0.1, mostrándose sólo algunas curvas seleccionadas en este Apéndice.

## APÉNDICE E

### CÁLCULO DE LOS VALORES INICIALES PARA LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO MEDIANTE LAS CORRELACIONES DE WILSON Y DE VAROTSIS

La Correlación de Wilson está dada por al siguiente expresión:

$$K_i = \frac{P_{C_i}}{P} \text{EXP} \left[ 5.37(1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{C_i}}{T} \right) \right] \quad (\text{E1})$$

La correlación de Varotsis está basada en la ubicación de más de un millar de constantes de equilibrio experimentales recopiladas por el autor dentro de una gráfica X contra Y, donde cada fluido puede ser representado por medio de sus coordenadas X e Y.

El método consta de los pasos siguientes:

- Calcular la presión de convergencia de la mezcla

Para este paso pueden usarse las expresiones siguientes:

- para mezclas en fase líquida, se recomienda la expresión de Standing

$$P_K = 60 * MW_{C7+} - 4200 ; \quad (\text{E2})$$

- para mezclas en fase vapor, el autor recomienda el uso de

$$P_K = e^{10.540064 - (1.475 + 6.15 * C_6 / C_1) * (1 - CN_2)} , \quad (\text{E3})$$

donde C6 es la suma de la fracción  $C_6 + C_{N_2} + C_{H_2S} + C_{CO_2}$ .

- Calcular la presión "aparente" del sistema:

Si la presión de convergencia es menor a 5000 lb/pg, la presión aparente del sistema está dada por:

$$P_{,1} = P \left( \frac{5000}{P} \right)^Q \quad (\text{E4})$$

$$Q = e^{\left( 2.91936 + \frac{2337}{5000 - P} \right) * \ln \left( \frac{P}{P_K} \right)}$$

en caso contrario:

$$P_{,1} = P - Q * \frac{\left( 1 - \frac{P}{P_K} \right)^{0.3}}{1 + 3.101818 * \left( ABS \left( 1 - \frac{P}{5000} \right) \right)^{2.717366}} \quad (\text{E5})$$

$$Q = 6.0943 * (P_K - 5000)^{0.6} * \left( \frac{P}{5000} \right)^{2.2}$$

En este estudio, se observó que la expresión E2 sólo es válida para valores reducidos de la variable C6, porque, en caso contrario, proporciona valores menores a la presión del sistema para la presión de convergencia, por lo que, al usar las expresiones E3 y E4, los valores de la presión "aparente" del sistema que se obtienen son extremadamente grandes. Debido a este problema, se decidió corregir el valor obtenido de la expresión E2 en caso de que la presión de convergencia calculada sea menor que la presión del sistema, sumándole dicha presión del sistema ó simplemente fijándola en 5000 , con lo que se logra cumplir con una de las recomendaciones que hace Varotsis en su trabajo, que es precisamente que la presión de convergencia sea mayor que la del sistema.

- Calcular las coordenadas X e Y del sistema dadas por las siguientes ecuaciones:

$$X = C_3^X T^3 + C_2^X T^2 + C_1^X T + C_0^X \quad , \quad (E6)$$

$$Y = C_3^Y T^3 + C_2^Y T^2 + C_1^Y T + C_0^Y \quad , \quad (E7)$$

donde T es la temperatura del sistema expresada en °F y los coeficientes  $C_i^X$  y  $C_i^Y$  están dados por las siguientes expresiones:

$$C_i^{X,Y} = \frac{b_{1,i}^{X,Y} * P_A^2 + b_{2,i}^{X,Y} * P_A + b_{3,i}^{X,Y}}{b_{4,i}^{X,Y} * P_A^2 + b_{5,i}^{X,Y} * P_A + 1} \quad , \quad (E8)$$

Y los coeficientes  $b_{j,i}^{X,Y}$  están dados en la siguiente tabla:

**TABLA E.1.-COEFICIENTES PARA EL CALCULO DE COORDENADAS DEL SISTEMA**

Cuando  $P < 2000 \text{ lb/pg}^2$ :

$$b_{1,0}^X = 6.86975E-5$$

$$b_{1,1}^X = -5.61969 E-7$$

$$b_{1,2}^X = 2.89064 E-9$$

$$b_{1,3}^X = -5.64312 E-12$$

$$b_{1,0}^Y = 3.46988E-5$$

$$b_{1,1}^Y = 1.68769E-6$$

$$b_{1,2}^Y = -6.85363E-9$$

$$b_{1,3}^Y = 9.77563E-12$$

$$b_{2,0}^X = -0.048146$$

$$b_{2,1}^X = 0.001521$$

$$b_{2,2}^X = -5.76324E-6$$

$$b_{2,3}^X = 9.08963E-9$$

$$b_{2,0}^Y = 1.42366$$

$$b_{2,1}^Y = -0.003977$$

$$b_{2,2}^Y = 1.22156E-5$$

$$b_{2,3}^Y = -1.44605E-8$$

$$b_{3,0}^X = 10.5467$$

$$b_{3,1}^X = 0.00481$$

$$b_{3,2}^X = 7.15409E-8$$

$$b_{3,3}^X = -2.90899E-8$$

$$b_{3,0}^Y = 13.0098$$

$$b_{3,1}^Y = -0.07666$$

$$b_{3,2}^Y = 2.79665E-4$$

$$b_{3,3}^Y = -3.45563E-7$$

$$b_{4,0}^X = -7.31624E-7$$

$$b_{4,1}^X = 1.9445E-5$$

$$b_{4,2}^X = 3.20288E-5$$

$$b_{4,3}^X = 5.50798E-5$$

$$b_{4,0}^Y = 6.45032E-5$$

$$b_{4,1}^Y = 1.05736E-4$$

$$b_{4,2}^Y = 1.84848E-4$$

$$b_{4,3}^Y = 2.77283E-4$$

$$b_{5,0}^Y = 0.157406$$

$$b_{5,0}^X = 0.037488$$

$$\begin{aligned} b_{5,1}^X &= 0.024891 \\ b_{5,2}^X &= 0.030499 \\ b_{5,3}^X &= 0.043878 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_{5,1}^Y &= 0.122398 \\ b_{5,2}^Y &= 0.127791 \\ b_{5,3}^Y &= 0.13797 \end{aligned}$$

Cuando  $P > 2000 \text{ lb/pg}^2$

$$\begin{aligned} b_{1,0}^X &= 3.08737E-9 \\ b_{1,1}^X &= 1.74465E-10 \\ b_{1,2}^X &= 3.8448E-12 \\ b_{1,3}^X &= -1.15588E-14 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_{1,0}^Y &= 1.96564E-8 \\ b_{1,1}^Y &= -3.77314E-10 \\ b_{1,2}^Y &= -1.39143E-12 \\ b_{1,3}^Y &= 4.37478E-15 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_{2,0}^X &= 0.001279 \\ b_{2,1}^X &= -2.80582E-6 \\ b_{2,2}^X &= -2.53417E-8 \\ b_{2,3}^X &= 8.09514E-11 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_{2,0}^Y &= -1.54607E-4 \\ b_{2,1}^Y &= 2.62402E-6 \\ b_{2,2}^Y &= 1.03696E-8 \\ b_{2,3}^Y &= -3.35722E-11 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_{3,0}^X &= 0.553423 \\ b_{3,1}^X &= 0.0093099 \\ b_{3,2}^X &= 3.56023E-5 \\ b_{3,3}^X &= -1.27115E-7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_{3,0}^Y &= 6.71666 \\ b_{3,1}^Y &= -0.0034873 \\ b_{3,2}^Y &= -1.73708E-5 \\ b_{3,3}^Y &= 5.7296E-8 \end{aligned}$$

$$b_{4,i}^X = 0$$

$$b_{4,i}^Y = 0$$

$$\begin{aligned} b_{5,0}^X &= -1.12899E-4 \\ b_{5,1}^X &= -1.46291E-4 \\ b_{5,2}^X &= -9.1908E-5 \\ b_{5,3}^X &= 3.7626E-15 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_{5,0}^Y &= 1.19442E-4 \\ b_{5,1}^Y &= -5.57765E-4 \\ b_{5,2}^Y &= -1.12448E-4 \\ b_{5,3}^Y &= 3.90625E-5 \end{aligned}$$

- Calcular las coordenadas de cada uno de los componente hidrocarburos de la mezcla:

$$\begin{aligned} X_i &= \frac{-92.779\omega_i^2 + 9.8631\omega_i + 8.5905}{3.524\omega_i^2 + 3.3073\omega_i + 1} \\ Y_i &= \frac{30.8689\omega_i^2 - 9.0277\omega_i + 2.1606}{14.3127\omega_i^2 - 4.1398\omega_i + 1} \end{aligned} \quad (E9)$$

donde  $\omega_i$  es el factor acéntrico del componente hidrocarburo.

Para la fracción pesada  $C_{N+}$ , el autor propone las expresiones siguientes:

$$X_i = -0.0473594 * MW_{C_{N+}} + 4.1557 \quad (E10)$$

$$Y_i = 0.828721E-4 * MW_{CN+} + 2.1271 \quad (E11)$$

Para los gases no hidrocarburos, el autor sugiere las coordenadas siguientes:

$$X_{N_2} = 9.5041, Y_{N_2} = 2.1596, X_{CO_2} = 7.3949, Y_{CO_2} = 2.1566, X_{H_2S} = 7.9482, Y_{H_2S} = 1.2306$$

- Calcular las constantes de equilibrio:

La expresión dada por el autor para obtener las constantes de equilibrio es:

$$\log(K_i) = -2.9993 + 0.671284 \left( \frac{\frac{Y}{Y - Y_i} - \frac{X}{X - X_i} - \frac{3.97812}{Y - Y_i}}{\frac{0.005515}{Y - Y_i} - \frac{1}{X - X_i}} \right) \quad (E12)$$

## APÉNDICE F

### CLASIFICACIÓN DE LOS FLUIDOS DE YACIMIENTOS Y DESCRIPCIÓN DE PRUEBAS DE LABORATORIO<sup>9,42</sup>

Es necesario definir el tipo de fluido de yacimiento, debido a que la producción de cada tipo requiere de diferentes tipos de técnicas de ingeniería. El tipo de fluido debe ser determinado en las primeras etapas de la vida del yacimiento, debido a que es un factor crítico en muchas de las decisiones que deben tomarse acerca de la producción del yacimiento.

Los aceites negros son mezclas de miles de diferentes especies químicas que van desde el metano hasta moléculas grandes, de alto peso molecular y virtualmente no volátiles. Los aceites volátiles tienen menor contenido de este tipo de moléculas, en tanto que los gases retrógrados tienen una menor cantidad de estas moléculas que los aceites volátiles, y en los gases húmedos, aún menor cantidad, en tanto que los gases secos están compuestos fundamentalmente de metano. Estas diferencias en la composición causan que los cinco tipos de yacimientos muestren diferentes diagramas de fase, lo que provoca diferencias en el comportamiento del fluido tanto en el yacimiento como en la superficie. Diagramas de fase típicos de cada tipo de fluido pueden ser encontrados en cualquier texto especializado<sup>9,10</sup>.

Los componentes pesados en las mezclas de petróleo tienen el mayor efecto en las características del fluido y la figura F1 muestra el efecto de esta fracción pesada sobre uno de los más importantes indicadores del tipo de fluido, la relación gas aceite inicial o RGA.

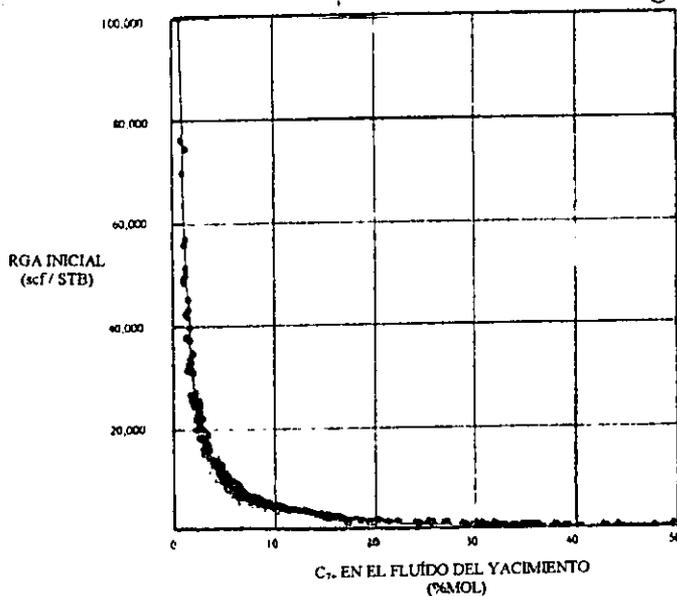


FIG. F1.- RELACIÓN ENTRE RGA INICIAL Y CONCENTRACIÓN DE FRACCIÓN PESADA

Los aceites negros se encuentran colocados en la parte inferior derecha de la Figura y tienen la menor RGA inicial y la mayor concentración de componentes pesados, en tanto que los gases secos se encuentran en la parte superior izquierda. El resto de los tipos de fluidos existen entre estos dos extremos.

### **Aceites negros y aceites volátiles.**

Los aceites negros y los aceites volátiles son ambos líquidos en el yacimiento, ambos exhiben puntos de burbuja a medida que la presión del yacimiento decae y ambos liberan gas en el espacio poroso del yacimiento presiones por debajo de la presión de burbujeo. Sin embargo, hay buenas razones para clasificarlos por separado.

El gas que está disuelto en un aceite negro y que se libera a presiones por debajo de la presión de burbujeo es normalmente un gas seco. A medida que este gas es producido, permanece como tal a medida que la presión y temperatura decrecen hasta las condiciones de separación. Conforme que la presión de yacimiento decrece, el gas que se libera se vuelve cada vez más rico en componentes intermedios y puede volverse un gas húmedo, pero este fenómeno no tiene efecto en la recuperación final, debido a que se presenta en las etapas finales de la vida del yacimiento.

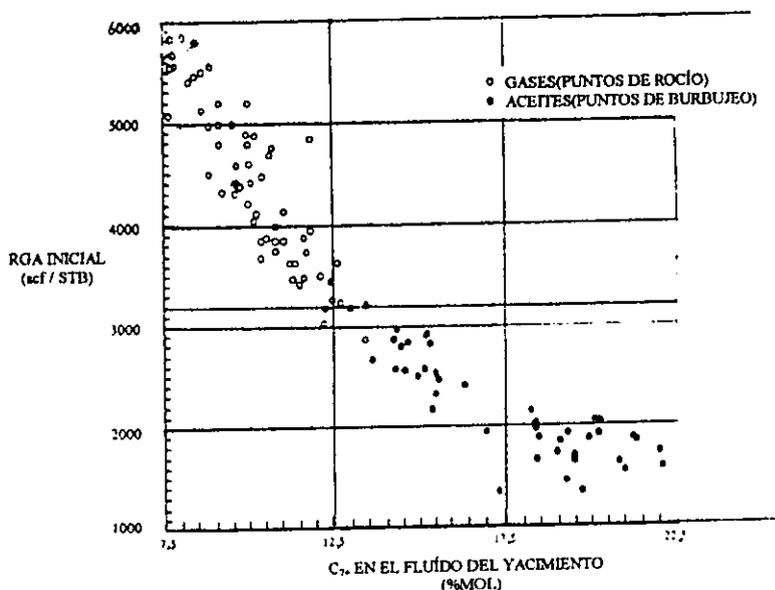
El gas que se libera de un aceite volátil normalmente es un gas retrógrado. Este gas libre exhibe comportamiento retrógrado en el yacimiento y cuando sea producido, liberará grandes cantidades de condensados a condiciones de superficie. La cantidad de condensados liberados del gas libre asociado con un aceite volátil es significativa, a veces, más de la mitad de líquido producido durante la vida de un yacimiento de aceite volátil deja el yacimiento como gas libre. Así, la diferencia más importante entre los fluidos de aceite negro y de aceite volátil es que los gases en solución que se liberan de un aceite negro permanecen en la fase gaseosa a medida que se mueven por el yacimiento, las tuberías y el separador, en tanto que el gas liberado por un aceite volátil son más ricos y pierden condensados en el separador.

El análisis de cientos de estudios de laboratorio indican que se podría sospechar la presencia de un yacimiento de aceite volátil cuando la relación gas-aceite inicial exceda los 1750 scf/STB, especialmente si la densidad relativa del aceite en el tanque es alta. Otro posible indicador de un aceite volátil es una densidad relativa del aceite en el tanque superior a los 40 °API. A medida que la presión de yacimiento decrece en un yacimiento de aceite volátil, la corriente de flujo en el yacimiento se vuelve virtualmente todo gas, pero este gas es de tipo retrógrado y es lo suficientemente rico como para liberar grandes cantidades de condensado a condiciones superficiales. Así, en las etapas tempranas de la vida de un yacimiento de aceite volátil, el líquido del tanque de almacenamiento proviene de la fase líquida presente en el yacimiento y en etapas posteriores, de los condensados del gas de yacimiento. La creciente cantidad de condensado en la corriente de producción provoca que la densidad del líquido en el tanque se incremente continuamente durante la vida productiva del yacimiento.

La densidad del líquido en el tanque de un fluido de aceite negro cambia en forma opuesta a la de un fluido de aceite volátil. La gran cantidad de gas seco producido con el aceite, aparentemente atrapa algunos de los componentes más ligeros durante su viaje a la superficie, así, la densidad del líquido en el tanque para un fluido de aceite negro gradualmente decrece durante la mayor parte de la vida del yacimiento. Cuando el gas que se libera del aceite se ha enriquecido lo suficiente como para ser un gas húmedo, la densidad del líquido en el tanque se incrementa debido a la mezcla con el condensado liberado del gas húmedo producido. Estos cambios en la densidad del líquido a menudo ayudan a distinguir entre aceites negros y aceites volátiles, siendo la densidad del líquido en el tanque menor a 45°API para un aceite negro.

### Aceites volátiles y gases retrógrados

A condiciones de yacimiento, los aceites volátiles exhiben puntos de burbujeo en tanto que los gases retrógrados exhiben puntos de rocío. La figura F2 es un subconjunto de la figura F1 con los puntos indicando si el fluido tiene punto de burbujeo o de rocío a condiciones de yacimiento. La dispersión en los datos refleja tanto las diferencias composicionales entre los fluidos como las condiciones y equipos superficiales de separación, así como las diferencias en el peso molecular.



**FIG. F2.- RELACIÓN ENTRE RGA INICIAL, FASE PRESENTE EN EL YACIMIENTO Y CONCENTRACIÓN DE FRACCIÓN PESADA**

De la figura, se observa que sólo dos fluidos exhiben puntos de rocío a relaciones gas-aceite iniciales menores a 3200 scf/STB en tanto que sólo un fluido indica punto de burbuja por arriba de este valor, por lo que un valor de 3200 scf/STB podría ser un límite entre aceites volátiles y gases retrógrados. También se observa que sólo dos fluidos con concentraciones de fracción pesada menores de 12.5% mol exhiben puntos de burbujeo y sólo tres exhiben puntos de rocío por arriba de estas concentraciones, por lo que puede 12.5% mol de fracción pesada parece ser una división práctica entre aceites volátiles y gases retrógrados, aunque se han observado aceites volátiles con concentraciones tan bajas como 10 % mol y gases retrógrados con concentraciones de hasta 15 % mol, pero estos casos son raros y típicamente tienen densidades del líquido en el tanque inusualmente altas.

Aunque la corriente de flujo de un gas retrógrado es virtualmente sólo gas, la RGA en la superficie se incrementará después de que la presión decline por debajo de la presión de rocío. Este fenómeno resulta de la pérdida de condensado en el yacimiento, que podría haber enriquecido la mezcla en el tanque. La densidad del líquido en el tanque se incrementa a medida que la presión del yacimiento declina debido a que el comportamiento retrógrado en el yacimiento remueve algo de los componentes pesados del gas, estos componentes pesados no llegan al tanque y el líquido en el tanque tiene mayor densidad API.

### **Gases retrògrados y gases hùmedos.**

El comportamiento retrògrado ha sido observado en estudios de laboratorio con gases con RGA iniciales que exceden 150 000 scf/STB, aunque la cantidad de liquido retrògrado sea muy pequeña (menos del 1% del espacio poroso). Es muy probable que gases que liberan condensados en la superficie tambièn lo hagan dentro del yacimiento, por lo que hay muy pocos gases hùmedos reales, es decir, gases que liberen liquido en la superficie pero que no lo formen en el yacimiento.

Si la concentraciòn de la fracciòn pesada es menor a 4% mol, el gas puede ser tratado como si fuera gas hùmedo, aunque algo de liquido retrògrado se forme en el yacimiento. La figura F2 muestra que una RGA inicial de 15 000scf/STB y mayores corresponden a porcentajes mol menores a 4% , por lo que, si la RGA es mayor de 15 000scf/STB, el fluido puede ser tratado como un gas hùmedo. La RGA de un verdadero gas hùmedo permanece constante a lo largo de la vida del yacimiento, aunque las guias principales para identificar un gas hùmedo se confunden con las de un gas retrògrado, por lo que un incremento en la RGA en las etapas finales de la vida productiva del yacimiento puede ser esperado.

### **Gases hùmedos y gases secos.**

Los verdaderos gases hùmedo y gases secos permanecen en fase gaseosa a lo largo de la producciòn del yacimiento. La diferencia entre ambos gases es que el gas hùmedo libera condensado cuando la temperatura y la presiòn son reducidas a las condiciones de separaciòn, mientras que los gases secos permanecen en fase gaseosa a condiciones superficiales. Los efectos del volumen de condensado en la densidad relativa del gas de yacimiento y sobre la producciòn acumulada de gas es insignificante cuando la obtenciòn de condensado es de 10 bbl/MMscf ò menos ò cuando la RGA es mayor de 100 000scf/STB ò más. Aunque se produce algo de condensado en superficie y posiblemente haya algo de liquido retrògrado en el yacimiento, los fluidos de yacimiento con estas RGA iniciales tan altas, pueden ser tratados como gas seco. La Figura F1 muestra que gases con menos de 0.7% mol de fracciòn pesada tienen valores de RGA iniciales de esa magnitud, por lo que si el porcentaje molar es menor a este valor, el fluido puede ser tratado como gas seco.

Los criterios expuestos pueden resumirse en la siguiente tabla:

**TABLA F1.-CRITERIOS DE CLASIFICACIÓN DE YACIMIENTOS**

	<b>ACEITE NEGRO</b>	<b>ACEITE VOLÁTIL</b>	<b>GAS RETRÓGRADO</b>	<b>GAS HÚMEDO</b>	<b>GAS SECO</b>
<b>RGA INICIAL (scf/STB)</b>	<b>&lt;1750</b>	<b>1750-2300</b>	<b>&gt;3200</b>	<b>&gt;15000</b>	<b>100 000</b>
<b>γ DEL LÍQUIDO EN EL TANQUE (°API)</b>	<b>&lt;45</b>	<b>&gt;40</b>	<b>&gt;40</b>	<b>&gt;70</b>	<b>---</b>
<b>CAMBIO DE FASE</b>	<b>PUNTO DE BURBUJA</b>	<b>PUNTO DE BURBUJA</b>	<b>PUNTO DE ROCÍO</b>	<b>SIN CAMBIO DE FASE</b>	<b>SIN CAMBIO DE FASE</b>
<b>Z<sub>C7+</sub> %mol</b>	<b>&gt;20</b>	<b>20-12.5</b>	<b>&lt;12.5</b>	<b>&lt;4</b>	<b>&lt;0.7</b>

## **DESCRIPCIÓN DE PRUEBAS DE LABORATORIO<sup>9</sup>**

La caracterización de los fluidos extraídos de los yacimientos petroleros requieren de análisis PVT y de comportamiento de fases de gran precisión, debido a la necesidad de caracterizar a estos fluidos, así como de evaluar su comportamiento volumétrico a varios niveles de presión. Existen muchas pruebas de laboratorio que pueden realizarse con una muestra de fluido de yacimiento. La cantidad de información deseada determina el número de pruebas a desarrollar en el laboratorio. En general, existen tres tipos de pruebas de laboratorio usadas para evaluar las muestras de los yacimientos de hidrocarburos<sup>9</sup>.

### **1) Pruebas primarias**

Estas pruebas rutinarias involucran la medición de la densidad relativa y la relación gas-aceite de los hidrocarburos producidos.

### **2) Pruebas detalladas de laboratorio**

Son realizadas para caracterizar el fluido, involucran la medición de la composición del fluido, la viscosidad, peso molecular, compresibilidad, presión de saturación, factor de volumen, solubilidad y otras propiedades. Estas pruebas son la liberación diferencial, el agotamiento a volumen constante y la expansión a composición constante.

### **3) Pruebas de hinchamiento**

Además de la realización de las pruebas primarias y de las pruebas detalladas, que se realizan normalmente, otro tipo de prueba puede ser desarrollada para aplicaciones específicas, por ejemplo, si en un yacimiento se planea realizar la explotación del mismo mediante una inyección de gas, debería realizarse una prueba de hinchamiento.

Esta sección se dedica a las dos pruebas simuladas en este trabajo, específicamente la prueba de agotamiento a volumen constante y de la prueba de expansión a composición constante, donde se explicará el procedimiento experimental para llevar a cabo cada prueba.

### **Prueba de agotamiento a volumen constante.**

Para determinar las reservas y planear los métodos de separación en un yacimiento de gas y condensado, se necesita una prueba confiable del comportamiento del agotamiento de la presión del yacimiento. La predicción también es usada para planear futuras operaciones y para estudiar la factibilidad económica de posibles proyectos para incrementar la producción de líquidos mediante inyección de algún gas. Tales predicciones pueden realizarse con la ayuda de la información experimental obtenida de la realización de una prueba de agotamiento a volumen constante en muestras de fluidos de yacimiento. Esta prueba es desarrollada de tal manera que simule el agotamiento de presión del yacimiento, suponiendo que el líquido retrógrado que aparece en el espacio poroso durante la producción, permanece inmóvil en él.

La prueba de agotamiento a volumen constante proporciona cinco mediciones importantes, que son usadas en una amplia variedad de predicciones:

A) Presión de saturación (presión de rocío si la prueba es realizada en una muestra de gas y condensado o la presión de burbujeo si se realiza en una muestra de aceite).

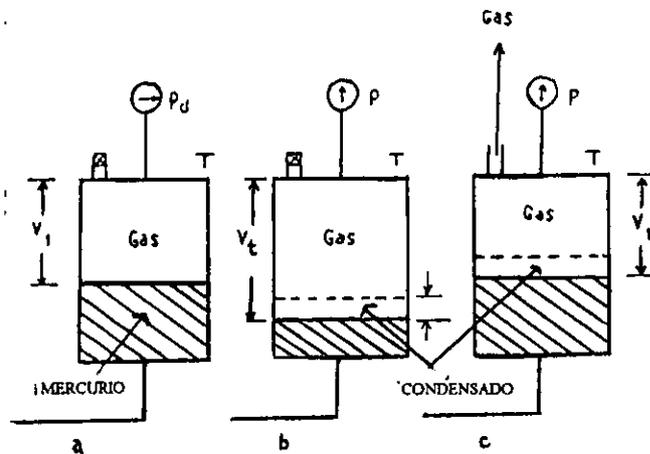
B) Cambios en la composición de la fase gaseosa durante el agotamiento de presión

C)Factor de compresibilidad a presión y temperatura del yacimiento

D)Recuperación de los hidrocarburos originales a cualquier presión

E)Saturación de líquido(acumulación de condensación retrógrada)

El procedimiento experimental para la realización de la prueba de agotamiento a volumen constante, se presenta en los siguientes pasos y se muestra en forma esquemática en la figura F3:



**FIG.F3.-ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA PRUEBA DE AGOTAMIENTO A VOLUMEN CONSTANTE**

1)Una cantidad conocida de una muestra representativa del fluido original del yacimiento de composición conocida " $z_i$ " es cargada a una celda visual PVT a la presión de saturación  $P_{sat}$ . La temperatura de la celda es mantenida a la temperatura del yacimiento a través de todo el experimento. El volumen del fluido a la presión de saturación es usado como volumen de referencia ( $V_{sat}$ ).

2)El factor de compresibilidad del gas a la presión de saturación  $Z_{sat}$  es calculado mediante la ecuación de gas real:

$$Z_{sat} = (P_{sat}V_{sat})/(n_{sat}RT), \quad (F1)$$

$n_{sat}$  es el número de moles a la presión de saturación,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura en unidades absolutas.

3) La presión de la celda es reducida de la presión de saturación a una presión predeterminada  $P_i$ , al retirar mercurio de la celda. Durante este proceso, una segunda fase se forma (líquido retrógrado en una muestra de gas y condensado o gas liberado en una muestra líquida). El

fluido en la celda es llevado al equilibrio y el volumen total de la celda  $V_T$  y el volumen de líquido  $V_L$  se registran. Este volumen de líquido es reportado como porcentaje del volumen de referencia  $V_{sat}$ , que representa la saturación de líquido:

$$S_L = 100 \cdot V_L / V_{sat}. \quad (F2)$$

4) Se reinyecta mercurio a la celda PVT a presión constante, mientras un volumen de gas equivalente es simultáneamente removido. Hasta que se alcanza el volumen de referencia  $V_{sat}$ , cesa la reinyección de mercurio. El volumen de gas removido es medido a condiciones de celda y registrado como  $(V_{gp})_{P,T}$ . Este paso simula, en el caso de una muestra de gas, el comportamiento de l yacimiento que produce sólo gas, con líquido retrógrado que permanece inmóvil en él.

5) El gas removido es cargado en un equipo analítico donde se determina su composición " $y_i$ " y el volumen a condiciones estándar de este gas removido se registra como  $(V_{gp})_{cs}$ . Los moles correspondientes a este gas removido  $n_p$  pueden calcularse con:

$$n_p = (V_{gp})_{cs} / 379.4, \quad (F3)$$

si el volumen es registrado en  $ft^3$ ,  $R = 10.731$  y  $T$  en  $^{\circ}R$ .

6) El factor de compresibilidad de la fase gaseosa a presión de la celda y temperatura del yacimiento ( $Z_g$ ) se calcula con la siguiente expresión:

$$Z_g = (379.4 (V_{gp})_{P,T} P_i) / (RT (V_{gp})_{cs}), \quad (F4)$$

si los volúmenes se encuentran registrados en  $ft^3$ ,  $R=10.731$  y  $T$  en  $^{\circ}R$ .

Puede realizarse el cálculo de otra propiedad importante, el factor de compresibilidad de dos fases ( $Z_{2f}$ ). El factor de compresibilidad de dos fases representa la compresibilidad total del fluido remanente en la celda, y se obtiene de la ecuación del gas real:

$$Z_{2f} = (PV_{sat}) / [(n_{sat} - n_p)RT] \quad (F5)$$

donde la diferencia  $n_{sat} - n_p$  representa los moles remanentes en la mezcla.

El factor de compresibilidad de las dos fases es una propiedad importante, debido a que este es el valor que debe usarse en las gráficas de  $P/Z$  contra producción acumulada de gas utilizadas para la evaluación de la producción de yacimientos de gas y condensado.

7) El volumen de gas producido ( $G_p$ ), expresado como porcentaje del volumen de gas inicial en el yacimiento (GIIP), se calcula dividiendo el volumen acumulado de gas producido entre el volumen de gas inicial en el yacimiento:

$$\%G_p = 100 \{ [\Sigma (V_{gp})_{cs}] / GIIP \}, \quad (F6)$$

ò bien,

$$\%G_p = 100[\Sigma(n_p) / n_{sat}]. \quad (F7)$$

El procedimiento experimental anteriormente mostrado, se repite varias veces hasta que se alcance la presión de prueba mínima, después de lo cual, se determinan las cantidades de líquido y de gas que permanecen en la celda.

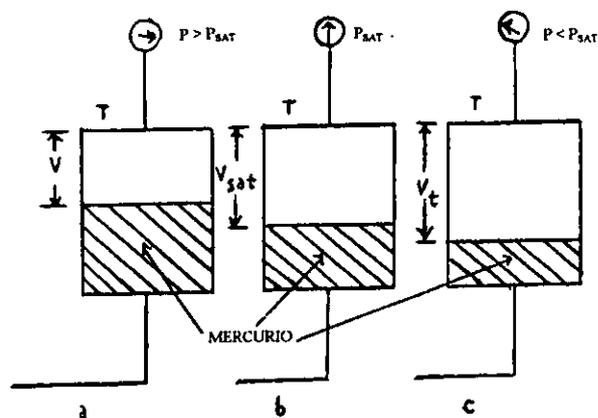
Esta prueba puede realizarse también en muestras de aceite volátil. En este punto, la celda PVT contendrá líquido a la presión de burbujeo en la etapa inicial, en vez de gas a la presión de rocío.

#### Prueba de expansión a composición constante

La prueba de expansión a composición constante es aplicada a muestras de aceite crudo ò de gas y condensado, a fin de simular las relaciones presión-volumen de estos sistemas de hidrocarburos. La prueba es llevada a cabo para determinar:

- Presión de saturación (presión de burbujeo ò de rocío)
- Factores de compresibilidad de la fase gaseosa
- Volumen total de hidrocarburos como función de la presión.
- Coefficiente de compresibilidad isotérmica de la fase gaseosa

El procedimiento experimental, se muestra esquemáticamente en la figura F4.



**FIG.F4.-ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA PRUEBA DE EXPANSIÓN A COMPOSICIÓN CONSTANTE**

La prueba comienza al colocar una muestra representativa del fluido del yacimiento en una celda PVT visual a temperatura de yacimiento y a una presión mayor que la presión de yacimiento. La presión es reducida en pasos a temperatura constante, al retirar mercurio de la

celda, registrándose el cambio en el volumen de hidrocarburos en la celda como  $V_i$  para cada decremento de presión. La presión de saturación (de burbujeo o de rocío) y el correspondiente volumen son observados y registrados. El volumen a la presión de saturación es usado como volumen de referencia  $V_{sat}$ . A presiones mayores que la presión de saturación, el volumen de hidrocarburos es registrado como una proporción del volumen de referencia. Este volumen es comúnmente conocido como volumen relativo  $V_{rel}$  y se expresa matemáticamente como:

$$V_{rel} = V_i / V_{sat} \quad , \quad (F8)$$

También por arriba de la presión de saturación, el coeficiente de compresibilidad isotérmica  $C$  es obtenido mediante la siguiente expresión:

$$C = -(1/V_{rel})[\partial V_{rel} / \partial P]_T \quad , \quad (F9)$$

donde las unidades de  $C$  son  $(lb/pg^2)^{-1}$  si la presión es registrada en  $lb/pg^2$ .

Para sistemas de gas y condensado, el factor de compresibilidad del gas  $Z_g$  es determinado junto con el resto de la información expuesta anteriormente.

Por debajo de la presión de saturación, el volumen de las dos fases  $V_T$  se mide y se registra como un volumen relativo  $V_{rel}$  al volumen de referencia  $V_{sat}$  :

$$V_{rel} = V_T / V_{sat} \quad (F10)$$

La saturación de líquido se calcula como el cociente del volumen de líquido formada a la presión de la etapa entre el volumen total de la celda:

$$S_l = V_L / V_T \quad (F11)$$

Debe hacerse la aclaración de que no se remueve material de la celda, por lo que la composición global de la mezcla de hidrocarburos permanece igual a la composición original de la mezcla.