



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Aplicaciones de las  
Ecuaciones De Estado  
Cúbicas Y la Teoría de  
Equilibrio de Fases en la  
Ingeniería Petrolera**

**TESIS**

Que para obtener el título de  
**Ingeniero Petrolero**

**P R E S E N T A**

Pérez Ríos Gustavo Enrique

**DIRECTOR(A) DE TESIS**

Ing. Héctor Erick Gallardo Ferrera



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018

# Índice de Temas

|   |    |
|---|----|
| Índice de Temas.....  | 1  |
| Acrónimos .....   | 5  |
| Resumen.....  | 6  |
| Introducción.....   | 6  |
| 1. Revisión de la Literatura .....  | 8  |
| 1.1 Ecuaciones de Estado Cúbicas (EDEC) <sup>10</sup> .....               | 8  |
| 1.1.1 Sistemas Puros.....   | 8  |
| 1.1.2 Sistemas Multicomponente.....                                       | 13 |
| 1.1.3 Revisión de un Estudio Comparativo de EDEC Comúnmente Usadas.<br>15 |    |
| 1.1.3.1 Presión de Saturación.....  | 18 |
| 1.1.3.2 Densidad de Líquido .....   | 20 |
| 1.1.3.3 Densidad del Gas.....   | 21 |
| 1.1.3.4 Volúmenes de Líquido y Gas .....                                  | 22 |
| 1.1.3.5 Composición de Fases.....   | 23 |
| 2. Justificación .....  | 25 |
| 2.1 Alcance del Trabajo.....  | 26 |
| 2.2 Visión del Trabajo .....  | 26 |
| 2.3 Aplicación en la UNAM.....  | 27 |
| 3. Problemas de Equilibrio de Fases .....                                 | 29 |
| 3.1 Cálculos Flash.....   | 30 |
| 3.2 Cálculo de las Condiciones de Saturación de una Mezcla.....           | 35 |
| 3.3 Simulación de un Experimento PVT.....                                 | 41 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3.3.1 | Simulación de una Expansión a Composición Constante (ECC).....   | 41  |
| 3.3.2 | Simulación de una Liberación Diferencial (LD).....   | 44  |
| 3.3.3 | Simulación de un Agotamiento a Volumen Constante (AVC).....  | 47  |
| 3.3.4 | Simulación de una Prueba de Separadores (PS).....  | 50  |
| 3.3.5 | Regresión No Lineal para Ajustar los Parámetros de la EDEC <sup>4</sup> .....                              | 52  |
| 3.3.6 | Validación de un Experimento PVT.....  | 53  |
| 4.    | Desarrollo de la Herramienta de Cómputo.....   | 55  |
| 4.1   | Definición y Caracterización de la Mezcla.....   | 56  |
| 4.2   | Construcción de la Envolvente de Fase.....   | 58  |
| 4.2.1 | Construcción de la Curva de Burbuja.....   | 58  |
| 4.2.2 | Construcción de la Curva de Rocío.....   | 63  |
| 4.2.3 | Tolerancia para las Condiciones, Incrementos de Variable Independiente y Estimación del Punto Crítico..... | 67  |
| 4.3   | Simulación de Experimentos PVT.....  | 70  |
| 5.    | Resultados.....  | 75  |
| 5.1   | Análisis de los Resultados.....  | 86  |
| 5.1.1 | Análisis de las Fracciones de las Fases.....   | 88  |
| 5.1.2 | Análisis de los Factores de Volumen.....   | 88  |
| 5.1.3 | Análisis de los Factores de Compresibilidad.....   | 90  |
| 5.1.4 | Masa Molecular y Densidad.....   | 91  |
| 5.1.5 | Composición de las Fases.....  | 93  |
| 5.2   | Comparación de Resultados.....   | 96  |
| 6.    | Conclusiones y Recomendaciones.....  | 105 |
|       | Referencias.....   | 107 |
|       | Anexos.....  | 113 |

|  |     |
|--|-----|
| Anexo A: Marco Teórico.....  | 113 |
| A.1. Conceptos Fundamentales .....                                   | 113 |
| A.2. Fases, Componentes y Estados de Equilibrio de un Sistema.....   | 114 |
| A.2.1 Estados de Equilibrio en Sistemas de un Sólo Componente.....   | 115 |
| A.2.2 Estados de Equilibrio en Sistemas Multicomponente .....        | 116 |
| A.2.3 La Entropía en el Comportamiento de Fases de los Sistemas..... | 118 |
| A.3. Implicaciones para los Diagramas de Fase .....                  | 120 |
| A.3.1 Sistemas de un Sólo Componente .....                           | 120 |
| A.4. Problemas de Equilibrio Líquido-Vapor.....                      | 122 |
| Anexo B: Experimentos PVT.....                                       | 125 |
| B.1. Expansión a Composición Constante .....                         | 126 |
| B.2. Liberación Diferencial .....                                    | 129 |
| B.3. Agotamiento a Volumen Constante .....                           | 130 |
| B.4. Prueba de Separadores.....                                      | 132 |
| Anexo C: Propiedades Físicas de los Hidrocarburos .....              | 134 |
| Anexo D: Correlaciones para Caracterizar la Fracción Pesada .....    | 138 |
| D.1. Correlación de Riazi y Daubert .....                            | 138 |
| D.1.1 Correlación de Riazi y Daubert (1980) <sup>36</sup> .....      | 138 |
| D.1.2 Correlación de Riazi y Daubert (1987) <sup>37</sup> .....      | 139 |
| D.2. Correlación de Cavett <sup>3</sup> .....                        | 141 |
| D.3. Correlación de Kesler y Lee <sup>20</sup> .....                 | 142 |
| D.4. Correlación de Winn, Sim y Daubert <sup>42</sup> .....          | 143 |
| D.5. Correlación de Watansiri, Owens y Starling <sup>52</sup> .....  | 144 |
| D.6. Correlación de Edmister <sup>7</sup> .....                      | 145 |
| D.7. Correlaciones del Factor de Compresibilidad Crítico .....       | 145 |

|   |     |
|---|-----|
| D.8. Correlación de Hall-Yarborough <sup>16</sup> ..... | 146 |
| D.9. Correlación de Magoulas y Tassios .....            | 146 |
| D.10. Correlación de Twu.....                           | 147 |
| D.10.1 Propiedades de las Parafinas Normales .....      | 147 |
| D.10.2 Temperatura Crítica.....                         | 149 |
| D.10.3 Volumen Crítico.....                             | 149 |
| D.10.4 Presión Crítica.....                             | 149 |
| D.10.5 Masa Molecular .....                             | 149 |
| D.11. Correlación de Silva y Rodríguez .....            | 151 |

## Acrónimos

|         |  |
|---------|--|
| AVC     | Experimento PVT de agotamiento a volumen constante                   |
| CIB     | Coeficiente de Interacción binaria                                   |
| CTV     | Coeficiente de traslación volumétrica                                |
| ECC     | Experimento PVT de expansión a volumen constante                     |
| EDE     | Ecuación de estado   |
| EDEC    | Ecuación de estado cúbica  |
| LD      | Experimento PVT de liberación diferencial                            |
| PLMC    | Programación lineal de mínimos cuadrados                             |
| PR      | EDEC de Peng y Robinson  |
| PR(3P)  | Modificación a tres parámetros de la EDEC de PR                      |
| PS      | Experimento PVT de prueba de separadores                             |
| PT      | EDEC de Patel y Teja   |
| PVT     | Presión-Volumen-Temperatura  |
| RK      | EDEC de Redlich y Kwong  |
| SRK     | EDEC de Redlich y Kwong modificada por Soave                         |
| SRK(3P) | Modificación a tres parámetros de la EDEC de SRK                     |
| SW      | EDEC de Schmidt y Wenzel   |
| VDW     | EDEC de van der Waals  |
| VDW-711 | EDEC de van der Waals modificada por Watson et al.                   |
| VPT     | EDEC de Patel y Teja modificada por Valderrama                       |
| YLI     | EDEC de Yu et al.  |
| ZJRK    | EDEC de Redlich y Kwong modificada por Joffe, Schroeder y Zudkevitch |

## Resumen

Dentro de este trabajo se revisan algunos de los problemas de equilibrio que son de importancia para la ingeniería petrolera, así como los algoritmos que se usan para su resolución. También se presenta una herramienta de cómputo que se desarrolló con el fin de facilitar el procedimiento.

## Introducción

La teoría del equilibrio de fases es un tema fundamental para la ingeniería petrolera, pues ésta gobierna el comportamiento de los fluidos petroleros dentro y fuera del yacimiento. El entendimiento de esta teoría puede significar la diferencia entre una extracción eficiente y una pobre, pues los procesos de recuperación primaria y avanzada se ven afectados en gran medida por el comportamiento de las fases del sistema. Otros procesos que se ven afectados son el diseño de instalaciones; estimación de volúmenes originales, remanentes y eventualmente reservas; evaluación económica de proyectos; escrutinio de métodos de recuperación avanzada; por mencionar algunos.

La caracterización del fluido requiere que una muestra representativa sea analizada a través de diferentes pruebas de laboratorio (Experimentos PVT), con el fin de determinar su composición general, el comportamiento volumétrico y composicional de sus fases durante los procesos de extracción, así como su facilidad para admitir ciertos elementos dentro de su composición. Sin embargo, la mayoría de los resultados obtenidos de dichas pruebas son válidos únicamente para la composición que se analizó. Debido al proceso de extracción de materia del yacimiento, la composición del fluido cambia a lo largo de la vida productiva del mismo. Por esto es que los resultados obtenidos para el fluido a condiciones originales, no son válidos para el mismo fluido después de que inició el proceso de producción. Una alternativa a realizar múltiples pruebas de laboratorio a lo largo del

proceso de extracción de hidrocarburo, es llevarlas a cabo para las condiciones iniciales del yacimiento y más tarde ajustarlas a las composiciones futuras mediante modelos matemáticos.

A lo largo del tiempo, diferentes modelos han surgido con el fin de representar el comportamiento de los fluidos a diferentes condiciones de presión, volumen y temperatura. Dentro de este trabajo se hará una revisión a algunos de estos modelos, así como a la teoría que hay detrás de ellos, con el fin de utilizarlos para simular diversos procesos que son de interés para la ingeniería petrolera, como son los experimentos PVT.



# 1. Revisión de la Literatura

En esta sección se presenta una síntesis de las ecuaciones de estado cúbicas (EDEC) publicadas, así como una comparación entre las EDEC más utilizadas.

## 1.1 Ecuaciones de Estado Cúbicas (EDEC) <sup>12</sup>

Una parte importante del estudio del comportamiento de fases de un sistema recae en la predicción de los diferentes estados de equilibrio que pueden ocurrir a lo largo de un proceso. Para ello, se hace uso de ecuaciones de estado.

Una ecuación de estado (EDE) es una expresión constitutiva de la materia que relaciona las variables de presión, volumen y temperatura, por lo que es posible describir el estado de un sistema a través de ellas. No obstante, estas herramientas por sí mismas no permiten predecir el comportamiento de las fases, sino que deben ser usadas con otras condiciones que definan los estados esperados. De esta manera, para sistemas de componentes puros la condición es:

$$f^{P_1} = f^{P_2} , \dots\dots\dots (1. 1)$$

mientras que para sistema multicomponente es:

$$f_i^{P_1} = f_i^{P_2} . \dots\dots\dots (1. 2)$$

### 1.1.1 Sistemas Puros

Existen diversas EDEC disponibles en la literatura, muchas de las cuales pueden ser representadas por una forma extendida del modelo de van der Waals (VDW) como:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha(T, T_c, \omega)}{v^2 + \delta v - \epsilon^2}, \quad \dots \quad (1.3)$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  la temperatura,  $v$  el volumen molar,  $a$  y  $\alpha$  representan las fuerzas intermoleculares y se definen como:

$$a = \Omega_a \frac{\alpha(T_r, \omega) R^2 T_c^2}{p_c}, \quad \dots \quad (1.4)$$

$$\alpha = [1 + m]^2. \quad \dots \quad (1.5)$$

Mientras que  $b$  simboliza el volumen molecular:

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{p_c}, \quad \dots \quad (1.6)$$

los parámetros  $\delta$  y  $\epsilon$  se incluyen para mejorar los cálculos; y los subíndices  $c$  indican las condiciones críticas del componente. La **Tabla 1.1** define las variables  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$  de algunos modelos, mientras que la **Tabla 1.2** indica las funciones utilizadas para obtener el valor de  $m$  en los mismos.

**Tabla 1.1: Parámetros para modelos de EDEC comúnmente utilizados.**

| EDE                       | $\delta$ | $\epsilon$  | $\Omega_a$  | $\Omega_b$  | Parámetros           |
|---------------------------|----------|-------------|-------------|-------------|----------------------|
| Van der Waals (VDW, 1873) | 0        | 0           | 27/64       | 1/8         | 2: $a, b$            |
| Redlich-Kwong (RK, 1949)  | $b$      | 0           | 0.42748     | 0.08664     | 2: $a, b$            |
| Soave (SRK, 1972)         | $b$      | 0           | 0.42748     | 0.08664     | 3: $a, b, \alpha$    |
| Peng-Robinson (PR, 1976)  | $2b$     | $b$         | 0.45724     | 0.07790     | 3: $a, b, \alpha$    |
| Patel-Teja (PT, 1982)     | $b + c$  | $\sqrt{bc}$ | $f(\omega)$ | $f(\omega)$ | 4: $a, b, c, \alpha$ |

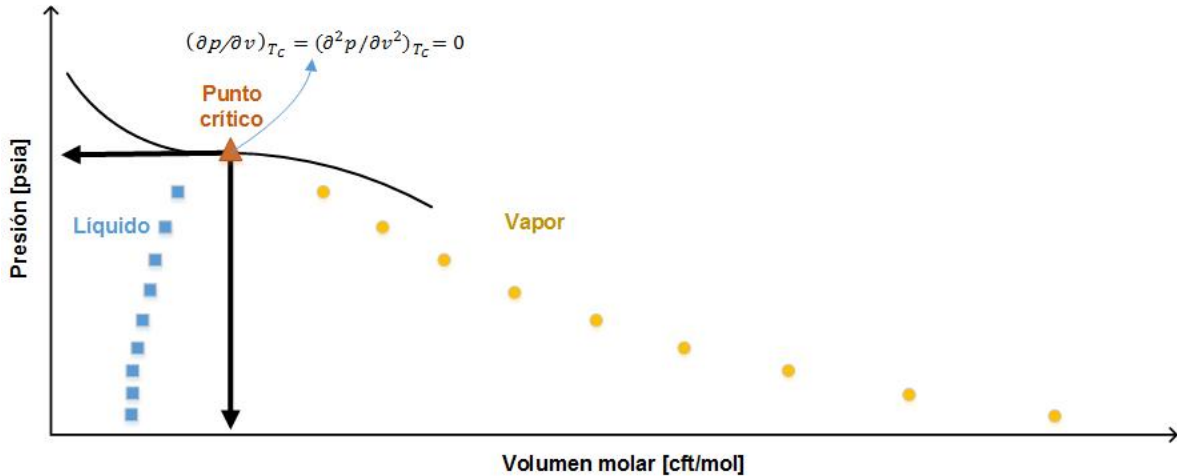
**Tabla 1.2: Funciones para estimar el parámetro  $m$  para las EDEC de la Tabla 1.1**

| <b>EDE</b> | <b><math>m</math></b>   |
|------------|---|
| VDW        | 0   |
| RK         | $\sqrt[4]{T_c/T} - 1$   |
| SRK        | $(0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_c})$  |
| PR         | $\begin{cases} (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_c}), & \omega \leq 0.49 \\ (0.3796 + 1.485\omega - 0.1644\omega^2 + 0.01667\omega^3)(1 - \sqrt{T/T_c}), & \omega > 0.49 \end{cases}$ |
| PT         | $(0.452413 + 1.30982\omega - 0.295937\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_c})$   |

El número de parámetros utilizados en una EDE depende de la sustancia analizada. En general, los modelos de dos parámetros son útiles para estimar el comportamiento de sustancias puras, los de tres para mezclas ligeras no polares y los de cuatro para sistemas con componentes polares.

Como se observa en la Tabla 1.1, los términos  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  son constantes para la mayoría de las EDE y sus valores se determinan evaluando una  $Z_c$  (que es propuesta por cada autor) en las condiciones de VDW (ilustrado en la **Figura 1.1**) :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{PC} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{PC} = 0 \quad \dots\dots\dots (1.7)$$



**Figura 1.1: Isoterma del punto crítico en un diagrama  $p - v$  de un componente puro**

Por otro lado, en la ecuación de Patel-Teja, donde el volumen intermolecular también depende de un factor  $c$ , que se define como:

$$c = \frac{\Omega_c RT_c}{p_c} \quad \dots\dots\dots (1.8)$$

y los valores de  $\Omega_a, \Omega_b$  y  $\Omega_c$  son correlacionados mediante el parámetro experimental  $\xi$  mediante las siguiente expresiones:

$$\Omega_a = 3\xi^2 + 3(1 - 2\xi)\Omega_b + \Omega_b^2 + \Omega_c \quad \dots\dots\dots (1.9)$$

$$\Omega_c = 1 - 3\xi \quad \dots\dots\dots (1.10)$$

donde  $\Omega_b$  es la raíz positiva menor de la siguiente ecuación cúbica:

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\xi)\Omega_b^2 + 3\xi^2\Omega_b - \xi^3 = 0 \quad \dots\dots\dots (1.11)$$

y  $\xi$  es un término experimental definido como:

$$\xi = 0.329032 - 0.076799\omega + 0.0211947\omega^2, \quad \dots \quad (1.12)$$

Cuando la **Ec. (1.3)** se reescribe y es resuelta para el factor  $Z$ , se llega a:

$$Z^3 + AZ^2 + BZ + C = 0, \quad \dots \quad (1.13)$$

donde los coeficientes de la **Ec. (1.13)** son

$$A = (\delta_D - b_D - 1), \quad \dots \quad (1.14)$$

$$B = [a_D - \varepsilon_D^2 - \delta_D(b_D + 1)], \quad \dots \quad (1.15)$$

$$C = [\varepsilon_D^2(b_D + 1) - a_D b_D], \quad \dots \quad (1.16)$$

en los cuales, el subíndice  $D$  indica que los parámetros son adimensionales y se definen como:

$$a_D = \frac{ap}{(RT)^2}, \quad \delta_D = \frac{\delta p}{RT}, \quad b_D = \frac{bp}{RT}, \quad \varepsilon_D = \frac{\varepsilon p}{RT}, \quad Z = \frac{vp}{RT}. \quad \dots \quad (1.17)$$

La **Ec. (1.13)** implica que se obtendrán tres raíces para cada conjunto de valores, que pueden ser tres reales o una real y dos imaginarias (para su solución puede utilizarse el método de Cardano<sup>16</sup> o de Vieta<sup>53</sup>). De estas debe seleccionarse la que sea más estable para las fases (la que indique menor energía de Gibbs); no obstante, un criterio común es utilizar la raíz más pequeña para la fase líquida y la más grande para el vapor.

Además, debe resolverse la ecuación

$$\ln|\phi^P| = \ln \left| \frac{f^P}{p} \right| = \int_{p_0}^p \frac{(Z^P - 1)}{p} dp, \quad \dots \quad (1.18)$$

lo cual para un componente puro resulta en:

$$\ln|\phi^P| = a_D I - \ln|Z^P - b_D| - (1 - Z) , \quad \dots \quad (1.19)$$

donde  $I$  puede ser:

$$I = \begin{cases} (\delta_a^2 + 4\varepsilon_D^2)^{-\frac{1}{2}} \ln \left| 2Z + \delta_D - (\delta_a^2 + 4\varepsilon_D^2)^{\frac{1}{2}} \right| , & \text{cuando } (\delta^2 - 4\varepsilon) \neq 0 \\ -\frac{1}{Z + \frac{\delta_D}{2}} , & \text{cuando } (\delta^2 - 4\varepsilon) = 0 \end{cases} \quad \dots \quad (1.20)$$

### 1.1.2 Sistemas Multicomponente

Para el caso de las mezclas, deben usarse promedios ponderados de las propiedades de cada especie. Para esto, se utilizan reglas de mezclado derivadas de diferentes criterios estadísticos. Las expresiones más utilizadas para obtener las propiedades de las mezclas se derivan de la forma de las EDE de Virial, se denominan reglas de mezclado aleatorias o de van der Waals y se definen como:

$$a_{mix}^P = \sum_i^N \sum_j^N X_i^P X_j^P \sqrt{a_i^P \alpha_i^P a_j^P \alpha_j^P (1 - d_{ij})} , \quad \dots \quad (1.21)$$

$$b_{mix}^P = \sum_i^N X_i^P b_i^P , \quad \dots \quad (1.22)$$

$$\delta_{mix}^P = \sum_i^N X_i^P \delta_i^P , \quad \dots \quad (1.23)$$

$$\varepsilon_{mix}^P = \sum_i^N X_i^P \varepsilon_i^P , \quad \dots \quad (1.24)$$

donde el subíndice  $mix$  corresponde a un parámetro de la mezcla y  $d$  representa a los coeficientes de interacción binaria entre los componentes  $i$  y  $j$ , siendo  $d_{ii} = 0$  y  $d_{ij} = d_{ji}$ . El coeficiente de interacción binaria (CIB), es un parámetro que busca

ajustar los datos calculados a los reales tomando en cuenta los efectos que existen entre moléculas de diferente tipo. Este último ha demostrado ser eficiente sobretodo en mezclas multicomponente que contienen componentes no hidrocarburos o que tengan un amplio rango de hidrocarburos. Este puede determinarse a manera de que se minimicen los errores entre los datos calculados y los reales, o bien, puede calcularse mediante el uso de correlaciones, siendo la de Chueh y Prausnitz<sup>5</sup> (1967) la más usada:

$$d_{ij} = \psi_i \left[ 1 - \left( 2 \frac{v_{ci}^{\frac{1}{6}} v_{cj}^{\frac{1}{6}}}{v_{ci}^{\frac{1}{3}} + v_{cj}^{\frac{1}{3}}} \right)^\theta \right], \quad \dots \quad (1.25)$$

donde  $v_c$  es el volumen molar ( $V/n$ ) medido en el punto crítico de los componentes.  $\theta$  y  $\psi$  son parámetros ajustables del modelo (es usual que se usen los valores de 6 y 1, respectivamente).

La solución a la **Ec. (1. 18)** extendida al caso de las mezclas resulta en:

$$\ln|\phi_i| = -D + E + F \times G - H, \quad \dots \quad (1.26)$$

donde:

$$D = \ln|Z - b_D|, \quad \dots \quad (1.27)$$

$$E = \frac{b_D \left( \frac{b_i}{b_{mix}} \right)}{Z - b_D}, \quad \dots \quad (1.28)$$

$$F = \frac{a_D}{\sqrt{\delta_D^2 + 4\varepsilon_D^2}} \left[ 2 \sum_j^N \frac{x_j a_{ij}}{a_{mix}} - \frac{\left( \frac{\delta_i}{\delta_{mix}} \right) \delta_D^2 + 4 \left( \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{mix}} \right) \varepsilon_D^2}{\delta_D^2 + 4\varepsilon_D^2} \right], \quad \dots \quad (1.29)$$

$$G = \ln \left[ \frac{2Z + \delta_D - \sqrt{\delta_D^2 + 4\varepsilon_D^2}}{2Z + \delta_D + \sqrt{\delta_D^2 + 4\varepsilon_D^2}} \right], \quad \dots \quad (1.30)$$

$$H = a_D \left[ \frac{2(2Z + \delta_D) \left( \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{mix}} \right) \varepsilon_D^2 + (\delta_D Z - 2\varepsilon_D^2) \left( \frac{\delta_i}{\delta_{mix}} \right) \delta_D}{(Z^2 + \delta_D Z - \varepsilon_D^2)(\delta_D^2 + 4\varepsilon_D^2)} \right], \quad \dots \quad (1.31)$$

$$\ln|\phi_i^P| = \ln \left| \frac{f_i^P}{p X_i} \right|, \quad \dots \quad (1.32)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - d_{ij}). \quad \dots \quad (1.33)$$

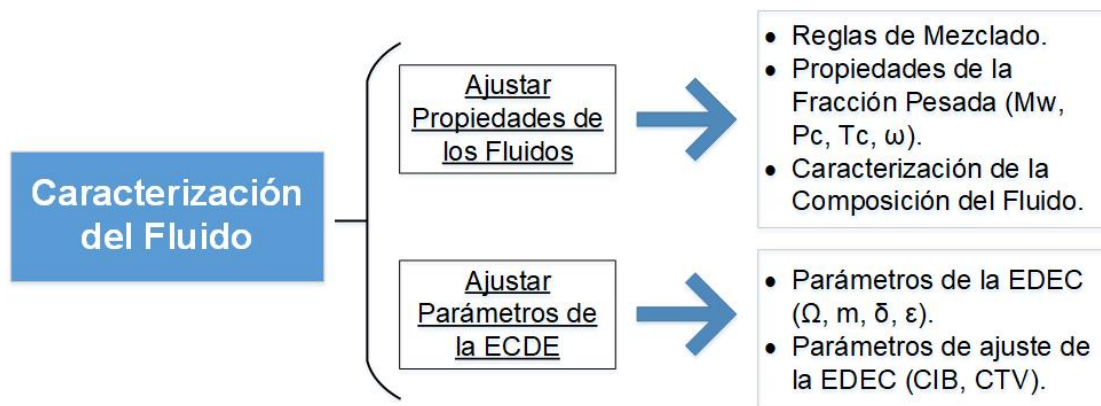
### 1.1.3 Revisión de un Estudio Comparativo de EDEC Comúnmente Usadas.

Tarek<sup>47</sup> (1988) menciona que, desde que van der Waals propuso su modelo en 1873, muchos autores han sugerido modificaciones, dando lugar a nuevas ecuaciones de estado que van desde expresiones simples de dos o tres constantes, a otras con más de 30 términos. Martin<sup>24</sup> (1979) señala que, aunque las ecuaciones largas y complejas representan adecuadamente el estado termodinámico de un sistema, éstas requieren de una gran capacidad de cómputo para resolver los cálculos requeridos; además, poseen un gran número de grados de libertad, lo que provoca que la caracterización sea más complicada. Por otro lado, las expresiones cortas de tipo van der Waals, debido a su simplicidad, permiten tener resultados aceptables haciendo uso de menos recursos computacionales. Es por ello que la mayoría de los autores prefieren utilizar éstas últimas, realizando modificaciones e incluyendo parámetros a las formulaciones de los modelos cúbicos para mejorar su representatividad<sup>47</sup>.

Las capacidades de las ecuaciones de tipo van der Waals han sido evaluadas por diversos investigadores<sup>8,10,24,47</sup>. Dichos estudios, pese a haber demostrado que muchas de las EDEC poseen una mayor representatividad en ciertos escenarios,



han llegado a la conclusión general de que ninguna puede ser catalogada superior al predecir las propiedades de interés en todas las condiciones, debiendo ser considerados los tipos de fluidos y el rango de evaluación en los que se utilizarán. La certeza de los resultados predichos por cualquier ecuación de estado depende además de las reglas de mezclado utilizadas para sus parámetros, la caracterización del fluido, el estimado de las propiedades críticas de los componentes, parámetros de ajuste a la EDEC, entre otros<sup>7</sup>. Esto se ilustra en la **Figura 1.2**. Es posible modificar alguno de estos factores o propiedades de los fluidos para mejorar la representación del modelo, sin embargo, no es recomendable en todos los casos modificar alguno de los parámetros propios de la EDEC ( $\Omega$ ,  $m$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ) pues esto afectará su comportamiento por completo. Es preferible ajustar uno de estos elementos a la vez y observar los efectos que cada uno causa en el comportamiento del modelo.



**Figura 1.2: Esquema de los parámetros para ajustar el comportamiento representado por una EDEC al comportamiento real del fluido.**

Por todo lo anterior, es esencial considerar todos los factores pertinentes al evaluar una ecuación de estado. Para mezclas de hidrocarburos, al usar una EDEC tipo van der Waals, las reglas de mezclado descritas de la **Ec. (1. 21)** a la **Ec. (1. 24)** se consideran adecuadas y son usadas en casi todos los estudios comparativos. En cuanto a parámetros de ajuste, los más recurridos para mejorar la precisión de las EDEC son los coeficientes de traslación volumétrica (CTV)<sup>33</sup> y de interacción

binaria<sup>5</sup>, cuya estimación dependerá de la ecuación de estado a usar y de la composición de la mezcla.

Danesh, Xu y Todd<sup>8</sup> (1991) estudiaron el desempeño de las siguientes EDEC seleccionadas debido a su amplio uso comercial y su confiabilidad:

1. la modificación de Joffe, Schroeder y Zudkevitch<sup>21</sup> (1970) a la ecuación de Redlich y Kwong (ZJRK);
2. la de SRK<sup>45</sup> y su modificación a tres parámetros<sup>17</sup> (SRK(3P));
3. la ecuación de PR<sup>35</sup> y su versión modificada de tres parámetros propuesta<sup>20</sup> (PR(3P));
4. la ecuación de Schmidt y Wenzel<sup>42</sup> (1980) (SW);
5. la ecuación de PT<sup>31</sup> y su modificación por Valderrama<sup>51</sup> (1990) (VPT);
6. la modificación a la ecuación de VDW por Watson et al.<sup>55</sup> (VDW-711); y
7. la ecuación propuesta por Yu et al<sup>58</sup> (YLI).

En su estudio comparativo, realizaron tres experimentos a 100°C:

- La Inyección de un sólo contacto de gas en una celda cargada previamente por un bache de aceite, inyectando progresivamente volúmenes conocidos de gas.
- Dos inyecciones de gas de contacto múltiple. Una simulando el frente de inyección y otra la zona desplazada. En ambas se inyectó gas a un bache de aceite. Una vez que el equilibrio se alcanzara, se reinyectaba a un bache nuevo del aceite. Este proceso se repetía hasta que el gas fuera miscible o hasta que no hubiera cambios significativos en la composición del gas.

La composición del gas inyectado durante los experimentos se muestra en la **Tabla 1.3.**

**Tabla 1.3: Composición del gas inyectado durante los experimentos llevado a cabo**

*Composición del Gas Inyectado*

| Componente | Composición del Gas Inyectado [% mol] |
|------------|---------------------------------------|
| Metano     | 69.82                                 |
| Etano      | 13.09                                 |
| Propano    | 5.99                                  |

Para estos experimentos se usaron muestras de aceite negro y aceite volátil del mar del norte. Se generaron alrededor de 250 puntos de datos de volumen, densidad y composición de los fluidos en equilibrio, los cuales fueron usados para el análisis comparativo. Todas las ecuaciones en general exhibieron un comportamiento similar, siendo representativos en general, pero manteniendo problemas de convergencia en intervalos cercanos al punto crítico. En cuanto al tiempo de cómputo, éste fue generalmente mayor para las ecuaciones de tres parámetros que para las ecuaciones de dos parámetros.

A continuación, se detallan las observaciones realizadas por los autores dentro del estudio comparativo.

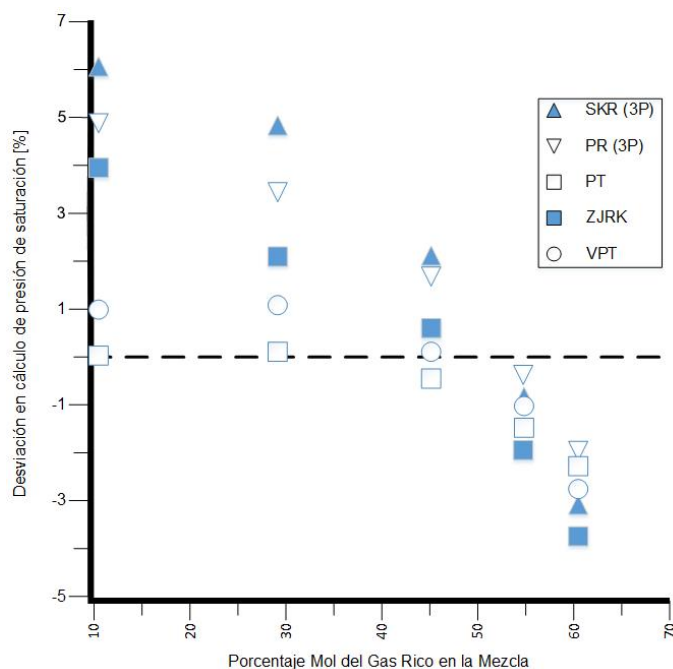
#### 1.1.3.1 Presión de Saturación

La **Tabla 1.4** muestra las desviaciones promedio de las predicciones de la presión de saturación obtenidas con las EDEC. Es posible apreciar que, para un sistema de hidrocarburos, todos los modelos tienen una desviación menor al 10%. Los resultados obtenidos del experimento de un sólo contacto se muestran en la **Figura 1.3**. Estos resultados indican que cualquier ecuación de estado puede ser la mejor a diferentes composiciones. En general la ecuación VPT demostró en promedio tener el menor error en mezclas de hidrocarburos. Sin embargo, falló para mezclas con  $CO_2$ , aun haciendo uso del factor de interacción binaria propuesto por

Valderrama<sup>50</sup> los resultados no mejoraron significativamente. La ecuación ZJRK también mostró resultados exitosos para el cálculo de la presión de saturación para todos los gases inyectados, incluido el  $CO_2$ .

**Tabla 1.4: Desviación absoluta promedio de las presiones de saturación predichas por las EDEC usadas. Fuente: Danesh, Xu y Todd<sup>8</sup> (1991).**

| <i>Inyección de gas:</i> | <i>Hidrocarburo</i>  | $N_2$ | $CO_2$ | <i>Promedio</i> |
|--------------------------|--|-------|--------|-----------------|
| <i>Ecuación</i>          | Desviación absoluta promedio % de la presión de saturación |       |        |                 |
| <i>SRK</i>               | 4.77   | 12.05 | 11.02  | 6.16            |
| <i>SRK(3P)</i>           | 4.77   | 12.05 | 11.02  | 6.16            |
| <i>PR</i>                | 4.22   | 12.29 | 4.80   | 4.35            |
| <i>PR(3P)</i>            | 4.22   | 12.29 | 4.80   | 4.35            |
| <i>SW</i>                | 3.13   | 9.90  | 2.77   | 3.05            |
| <i>VDW-711</i>           | 5.60   | 13.98 | 10.51  | 6.69            |
| <i>PT</i>                | 6.52   | 3.62  | 23.87  | 10.38           |
| <i>VPT</i>               | 1.04   | 1.91  | 8.20   | 2.63            |
| <i>ZJRK</i>              | 2.57   | 1.39  | 2.36   | 2.52            |
| <i>YLI</i>               | 3.92   | 0.93  | 18.6   | 7.18            |



**Figura 1.3: Comparación de errores en la predicción de la presión de saturación en el experimento de un sólo contacto en aceite negro a 100°C. Modificado de Danesh, Xu y Todd<sup>8</sup> (1991).**

### 1.1.3.2 Densidad de Líquido

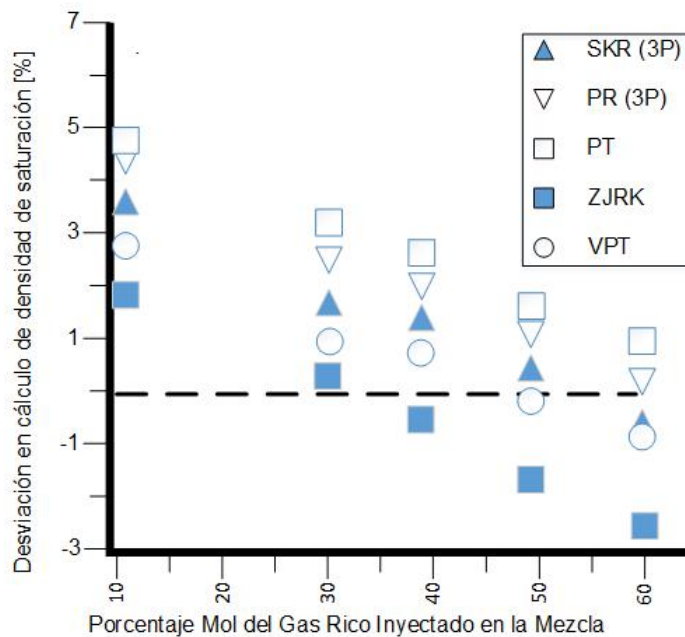
La **Tabla 1.5** y la **Figura 1.4** muestran la desviación promedio de los volúmenes de saturación (densidad de líquido) predichos por las EDEC en el experimento de un sólo contacto. La Tabla 1.5 también muestra la desviación de los datos en los experimentos de contacto múltiple. En este caso, las ecuaciones de tres parámetros realizaron una mejor predicción que las ecuaciones de dos parámetros, con excepción de la ecuación ZJRK, la cual mostró ser superior a las demás, junto con los modelos de YLI y VPT. Todas las EDEC mostraron una ligera deterioración en las cercanías del punto crítico.

### 1.1.3.3 Densidad del Gas

La densidad del gas en su mayor parte sólo fue medida en los experimentos de contacto múltiple. La desviación promedio de los resultados predichos se indican en la Tabla 1.5. La densidad del gas fue predicha mejor que la del líquido, sin embargo, en las condiciones cercanas al punto crítico la desviación incrementó significativamente. El incluir el tercer parámetro en SRK mejoró los resultados, sin embargo, en PR redujo su capacidad de cálculo en otras condiciones. La ecuación de estado YLI, que demostró ser superior a las demás prediciendo la densidad del líquido, también resultó ser exitosa para predecir la densidad del gas.

**Tabla 1.5: La desviación absoluta promedio del volumen del líquido saturado (experimento de un sólo contacto) y las densidades del gas y líquido en estado de equilibrio. Fuente: Danesh, Xu y Todd<sup>8</sup> (1991).**

| <i>Ecuación</i> | <i>Volumen de saturación</i>   | <i>Densidad de líquido</i> | <i>Densidad del gas</i> |
|-----------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------|
|                 | Desviación absoluta promedio % |                            |                         |
| <i>SRK</i>      | 16.99                          | 16.63                      | 10.06                   |
| <i>SRK(3P)</i>  | 3.34                           | 4.55                       | 6.78                    |
| <i>PR</i>       | 6.73                           | 8.19                       | 2.61                    |
| <i>PR(3P)</i>   | 4.83                           | 5.94                       | 2.31                    |
| <i>SW</i>       | 4.57                           | 6.85                       | 3.71                    |
| <i>VDW-711</i>  | 2.50                           | 4.29                       | 7.28                    |
| <i>PT</i>       | 3.44                           | 3.53                       | 2.44                    |
| <i>VPT</i>      | 2.45                           | 2.80                       | 3.33                    |
| <i>ZJRK</i>     | 2.39                           | 2.81                       | 2.18                    |
| <i>YLI</i>      | 2.51                           | 2.41                       | 10.94                   |



**Figura 1.4:** Comparación de los errores en las predicciones de las ecuaciones de estado de la densidad de saturación. Experimento de un sólo contacto del aceite negro a 100°C. Modificado de Danesh, Xu y Todd<sup>8</sup> (1991).

#### 1.1.3.4 Volúmenes de Líquido y Gas

Los volúmenes obtenidos mediante cálculos flash fueron los menos precisos por todas las EDEC. Las desviaciones promedio de las predicciones de la relación gas-aceite se muestran en la **Figura 1.5** y en la **Tabla 1.6**. El añadir el tercer parámetro en SRK y PR no afectó significativamente el resultado, sin embargo, mejoró significativamente la predicción del volumen total. Todas predijeron satisfactoriamente los volúmenes totales de las dos fases en equilibrio. Una predicción precisa de la relación gas-aceite casi siempre vino acompañada de una predicción precisa de los volúmenes individuales de las fases. Las ecuaciones PT, VPT, YLI y ZJRK resultaron ser generalmente más representativas que el resto. Desviaciones en las predicciones de la relación volumétrica del gas y aceite por

encima del 100% son comunes, incluso en las ecuaciones más precisas, particularmente en las cercanías del punto crítico.

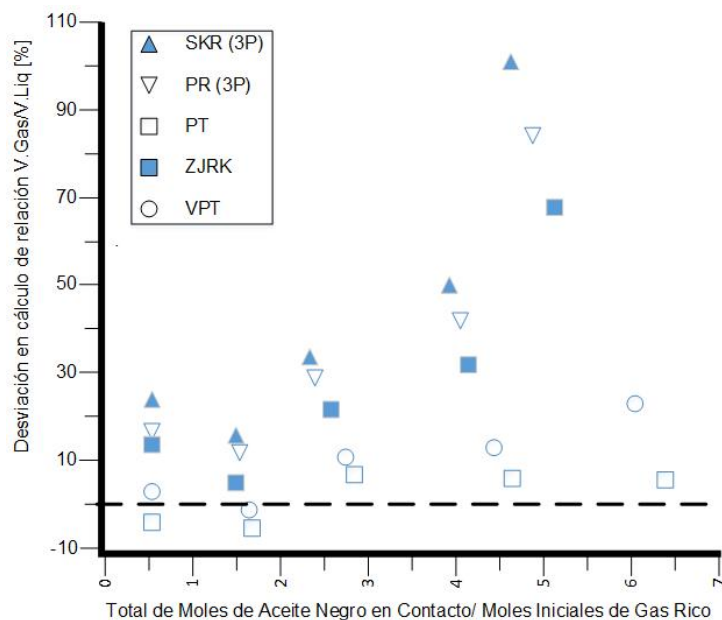
### 1.1.3.5 Composición de Fases

Todas las EDEC predijeron de manera satisfactoria la composición de las fases en equilibrio. Las desviaciones promedio se muestran en la **Tabla 1.7**.

**Tabla 1.6: Las desviaciones absolutas promedio de los volúmenes predichos en estado de equilibrio. Fuente: Danesh, Xu y Todd<sup>8</sup> (1991).**

| <i>Ecuación</i> | <i>Prueba de un sólo contacto</i>     |                |                    | <i>Pruebas de contacto múltiple</i> |                |                    |
|-----------------|---------------------------------------|----------------|--------------------|-------------------------------------|----------------|--------------------|
|                 | <i>Gas</i>                            | <i>Líquido</i> | <i>Gas/Líquido</i> | <i>Gas</i>                          | <i>Líquido</i> | <i>Gas/Líquido</i> |
|                 | <i>Desviación absoluta promedio %</i> |                |                    |                                     |                |                    |
| <i>SRK</i>      | 37.49                                 | 27.10          | 46.25              | 41.41                               | 32.91          | 48.59              |
| <i>SRK(3P)</i>  | 16.47                                 | 30.24          | 41.05              | 31.56                               | 35.11          | 46.77              |
| <i>PR</i>       | 20.12                                 | 25.68          | 36.40              | 32.21                               | 32.50          | 43.64              |
| <i>PR(3P)</i>   | 14.18                                 | 24.70          | 30.75              | 31.84                               | 33.29          | 44.64              |
| <i>SW</i>       | 11.59                                 | 14.65          | 19.71              | 29.13                               | 32.67          | 42.06              |
| <i>VDW-711</i>  | 13.60                                 | 34.36          | 39.41              | 30.89                               | 37.65          | 49.39              |
| <i>PT</i>       | 9.68                                  | 24.27          | 44.77              | 11.53                               | 10.71          | 15.53              |
| <i>VPT</i>      | 11.51                                 | 11.19          | 27.77              | 14.84                               | 17.81          | 19.94              |
| <i>ZJRK</i>     | 4.54                                  | 10.31          | 14.02              | 21.95                               | 25.96          | 32.38              |
| <i>YLI</i>      | 6.61                                  | 13.30          | 27.56              | 18.82                               | 13.36          | 23.10              |





**Figura 1.5: Comparación de errores en la predicción de la relación de volúmenes de gas y líquido. Experimento de contacto múltiple del aceite negro y gas rico a 20.79 MPa y 100°C. Modificado de Danesh, Xu y Todd<sup>8</sup> (1991).**

**Tabla 1.7: Desviación absoluta promedio de los coeficientes de equilibrio predichos. Fuente: Danesh, Xu y Todd<sup>8</sup> (1991).**

| <i>Ecuación</i> | <i>Desviación absoluta promedio %<br/>del coeficiente de equilibrio</i> |
|-----------------|---|
| SRK             | 16.27   |
| SRK(3P)         | 16.45   |
| PR              | 18.35   |
| PR(3P)          | 18.56   |
| SW              | 17.17   |
| VDW-711         | 16.5  |
| PT              | 22.7  |
| VPT             | 21.72   |
| ZJRK            | 14.61   |
| YLI             | 30.21   |

## 2. Justificación

Conocer el comportamiento de las fases de una mezcla es una parte fundamental de la ingeniería petrolera. Los sistemas de hidrocarburos tienden a manifestar más de una fase dentro un amplio rango de presiones y temperaturas; y su comportamiento variará en función de su composición. Esto no sólo significa que para cada sistema será único en composición, sino que incluso ésta cambiará a lo largo de la vida productiva del yacimiento. Además, como en su momento Méndez y Teyssier<sup>27</sup> (1979) señalaron, la creciente necesidad de energéticos en el mundo, ha dado como resultado la necesidad de buscar nuevos yacimientos petroleros, tanto en sentido areal, como vertical, llevando al descubrimiento de yacimientos cada vez más profundos. Éste argumento sigue siendo tan válido el día de hoy como lo fue hace casi 40 años.

Es importante resaltar que, conforme la profundidad de los yacimientos a producir incrementa, las condiciones de presión y temperatura tienden a incrementar, lo que conlleva a que los sistemas se encuentren en condiciones cercanas a las críticas. En estas condiciones, el sistema es propenso a experimentar cambios súbitos y significativos en las fases presentes ante variaciones relativamente pequeñas de presión o temperatura.

Todo lo anterior implica que, para planear una extracción eficiente, es necesario un claro entendimiento del fluido y el comportamiento de sus fases. De ignorarlo, puede que durante la extracción se alcance rápidamente la presión de saturación y una gran porción se vaporice (en el caso de un aceite volátil) o se condense (en el caso de un gas retrógrado), reduciendo significativamente la recuperación final.

Dado que el comportamiento de fases juega un papel tan importante durante todos los procesos de la ingeniería petrolera, este proyecto tiene como objetivo desarrollar una herramienta de cómputo la cual, a través de ecuaciones de estado y la teoría del equilibrio de fases, se pueda simular el comportamiento volumétrico y composicional de sistemas petroleros a diferentes condiciones y específicamente,

determinar las condiciones de saturación del sistema (Envolvente de fase) y simular algunas pruebas de laboratorio de interés para la ingeniería petrolera (Experimentos PVT).

## 2.1 Alcance del Trabajo

Para fines de este trabajo, se diseñará un programa que sea capaz de, a partir de la composición del sistema, construir la envolvente de fases junto con una aproximación del punto crítico, así como también realizar la simulación de los experimentos PVT que se mencionan en el **Anexo B**. El programa se limitará a definir el sistema con los componentes que se muestran en el **Anexo C**, así como también a un sólo pseudocomponente de la fracción pesada, cuya caracterización será únicamente mediante el uso de las correlaciones presentadas en el **Anexo D** o propiedades que el usuario ingrese directamente. En cuanto a parámetros de ajuste, solamente se incluirá el CIB, el cual se calculará por correlación<sup>5</sup> o se introducirá por el usuario.

## 2.2 Visión del Trabajo

Se busca que este trabajo de lugar a más proyectos, pues los problemas de equilibrio de fases que se resuelven en esta tesis tienen un sin número de aplicaciones. Algunos de los proyectos potenciales que pueden surgir a partir de ello son: Un simulador composicional de yacimientos; un simulador del flujo multifásico presente en la tubería de producción y en tuberías superficiales; un laboratorio virtual más completo que permita realizar una caracterización más detallada de más de un pseudocomponente, un cálculo más detallado del punto crítico y cuente con una mayor variedad de experimentos PVT; un simulador de baterías de separación alimentado por una base de datos de los separadores en existencia para realizar una selección óptima; un simulador de procesos de inyección de vapor, agua, o químicos al yacimiento; un administrador de yacimientos completo, capaz de simular procesos desde el yacimiento hasta el punto de venta; por mencionar algunos.

## 2.3 Aplicación en la UNAM

Una de las principales aplicaciones que este proyecto puede tener dentro de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) se puede encontrar en el plan de estudios de la carrera de ingeniería petrolera en la facultad de ingeniería (FI), aprobado el 13 de marzo del 2015 (En adelante “Plan de estudios 2016”). Una de las materias que forma parte de este plan y de otros anteriores, es la de “Propiedades de los Fluidos Petroleros”. Esta materia es una de las bases para la ingeniería petrolera, pues de su entendimiento dependen todas las áreas que conforman este campo del conocimiento. Desde que se inicia la exploración, pasando por los procesos de perforación y extracción, hasta las diferentes técnicas de recuperación mejorada que pudieran ser implementadas y eventualmente el abandono; las propiedades de los fluidos petroleros definirán el cómo y cuándo se llevará a cabo cada una de estas actividades.

Por lo anterior, es que esta materia es de suma importancia en la formación de un ingeniero petrolero, lo cual lleva de nuevo al plan de estudios 2016. Como se observa en la **Figura 2.1**, dentro de este plan se clasifica a la materia dentro de la modalidad teórica práctica. Esto significa que, para cursar la materia, como complemento de la teoría vista en el salón, es necesario llevar prácticas para cumplir con el curso. A pesar de lo anterior, la FI no posee un laboratorio físico designado para llevar prácticas de propiedades de los fluidos petroleros. Esta problemática abre la oportunidad para que la herramienta desarrollada pueda fungir de laboratorio virtual de propiedades de los fluidos petroleros.



PROGRAMA DE ESTUDIO

| PROPIEDADES DE LOS FLUIDOS PETROLEROS           |  | 1442                   | 4                                 | 10       |
|---|--|------------------------|-----------------------------------|----------|
| Asignatura                                      |  | Clave                  | Semestre                          | Créditos |
| INGENIERÍA EN CIENCIAS DE LA TIERRA             | INGENIERÍA PETROLERA                       | INGENIERÍA PETROLERA   |                                   |          |
| División  | Departamento                               | Licenciatura           |                                   |          |
| <b>Asignatura:</b>                              | <b>Horas/semana:</b>                       | <b>Horas/semestre:</b> |                                   |          |
| Obligatoria <input checked="" type="checkbox"/> | Teóricas <input type="text" value="4.0"/>  | Teóricas               | <input type="text" value="64.0"/> |          |
| Optativa <input type="checkbox"/>               | Prácticas <input type="text" value="2.0"/> | Prácticas              | <input type="text" value="32.0"/> |          |
|   | Total <input type="text" value="6.0"/>     | Total                  | <input type="text" value="96.0"/> |          |

Modalidad: Curso teórico-práctico

Figura 2.1: Información de la materia de Propiedades de los Fluidos Petroleros dentro del plan de estudios 2016. Fuente: [http://www.ingenieria.unam.mx/programas\\_academicos/licenciatura/Petrolera/2016/asignaturas\\_petrolera\\_2016.pdf](http://www.ingenieria.unam.mx/programas_academicos/licenciatura/Petrolera/2016/asignaturas_petrolera_2016.pdf)

**Sugerencias didácticas**

|                               |                                     |  |                                     |
|-------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| Exposición oral               | <input checked="" type="checkbox"/> | Lecturas obligatorias                      | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Exposición audiovisual        | <input checked="" type="checkbox"/> | Trabajos de investigación                  | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Ejercicios dentro de clase    | <input checked="" type="checkbox"/> | Prácticas de taller o laboratorio          | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Ejercicios fuera del aula     | <input checked="" type="checkbox"/> | Prácticas de campo                         | <input type="checkbox"/>            |
| Seminarios                    | <input type="checkbox"/>            | Búsqueda especializada en internet         | <input type="checkbox"/>            |
| Uso de software especializado | <input checked="" type="checkbox"/> | Uso de redes sociales con fines académicos | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Uso de plataformas educativas | <input checked="" type="checkbox"/> |  |                                     |

**Forma de evaluar**

|                                  |                                     |                        |                          |
|----------------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| Exámenes parciales               | <input checked="" type="checkbox"/> | Participación en clase | <input type="checkbox"/> |
| Exámenes finales                 | <input checked="" type="checkbox"/> | Asistencia a prácticas | <input type="checkbox"/> |
| Trabajos y tareas fuera del aula | <input type="checkbox"/>            |                        |                          |

Figura 2.2: Sugerencias didácticas y forma de evaluar de la materia Propiedades de los Fluidos Petroleros dentro del plan de estudios 2016. Fuente: [http://www.ingenieria.unam.mx/programas\\_academicos/licenciatura/Petrolera/2016/asignaturas\\_petrolera\\_2016.pdf](http://www.ingenieria.unam.mx/programas_academicos/licenciatura/Petrolera/2016/asignaturas_petrolera_2016.pdf)

### 3. Problemas de Equilibrio de Fases

En esta sección se describirán los problemas de equilibrio de fases estudiados en este trabajo, así como una revisión de los algoritmos que existen para su resolución.

Estos problemas parten de una serie de datos conocidos, tales como la composición global de la mezcla  $\{z_i\}$  y las propiedades de estos componentes; y el estado de la mezcla, es decir, que porción de la mezcla se encuentra en estado líquido ( $L$ ) y que porción se encuentra en estado vapor ( $V$ ). Sin embargo, dado que dentro de este trabajo se presentan específicamente problemas de equilibrio Líquido-Vapor, para estos casos si se conoce  $V$  es posible conocer  $L$ . Por lo que, si se crea un vector compuesto por todas las especificaciones fijas del problema, éste sería:

$$\beta = [z_1, z_2, z_3, \dots, z_n, V] \quad \dots \quad (3. 1)$$

Por otro lado, existe una serie de variables a conocer en el estado de equilibrio, tales como la presión ( $p$ ), la temperatura ( $T$ ), la composición de las fase líquida  $\{x_i\}$  y la de la fase vapor  $\{y_i\}$ . Sin embargo, es posible englobar éstas dos últimas dentro de una sola variable: El coeficiente de equilibrio  $\{K_i\}$  el cual se define como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad \dots \quad (3. 2)$$

Si se englobaran las variables dependientes dentro de un vector, éste sería:

$$\alpha = [K_1, K_2, K_3, \dots, K_n, T, p] \quad \dots \quad (3. 3)$$

Todos los datos de  $\alpha$  componen la envolvente de fase y una solución particular corresponde a un punto de la misma.

Finalmente, para definir el estado de equilibrio a una temperatura y presión dadas, es necesario que se cumplan las siguientes condiciones:

$$f_i^V - f_i^L = 0 \quad , \quad \dots \quad (3. 4)$$

$$\sum_{i=1}^c (y_i - x_i) = 0 , \quad \dots\dots\dots (3.5)$$

$$\left(\frac{y_i}{z_i}\right) - \frac{K_i}{1 + (K_i - 1)F} = 0 , \quad \dots\dots\dots (3.6)$$

$$\left(\frac{x_i}{z_i}\right) - \frac{1}{1 + (K_i - 1)F} = 0 , \quad \dots\dots\dots (3.7)$$

El proceso descrito de la **Ec.(3. 4)** a la **Ec. (3. 7)** puede expresarse como una combinación lineal de las **Ec. (3. 6)** y **(3. 7)**, por lo que es posible obtener las siguientes funciones objetivo:

$$g_i(\alpha, \beta) = f_i^V(\alpha, \beta) - f_i^L(\alpha, \beta) = 0 , \quad \dots\dots\dots (3.8)$$

$$g_{n+1}(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^c [y_i(\alpha, \beta) - x_i(\alpha, \beta)] = 0 , \quad \dots\dots\dots (3.9)$$

donde la **Ec. (3. 9)**, usualmente referida como la ecuación de Rachford y Rice<sup>36</sup>, puede simplificarse para los casos específicos de la curva de burbuja (**Ec. (3. 10)**) y la curva de rocío (**Ec. (3. 11)**)

$$g_{n+1}(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^c y_i(\alpha, \beta) - 1 = 0 , \quad \dots\dots\dots (3.10)$$

$$g_{n+1}(\alpha, \beta) = 1 - \sum_{i=1}^c x_i(\alpha, \beta) = 0 . \quad \dots\dots\dots (3.11)$$

### 3.1 Cálculos Flash

Los cálculos flash son una parte integral de todos los cálculos dentro de la ingeniería de yacimientos y son la base para dar solución a todos los problemas de equilibrio de fases. Son necesarios cuando se desea determinar el número de moles dentro

de la fase vapor ( $n_v$ ) y líquido ( $n_L$ ), o bien, la composición presente en cada una de estas fases ( $x_i$ ), ( $y_i$ ). El procedimiento general (ilustrado en la **Figura 3.1**) para llevar a cabo los cálculos flash partiendo de una composición total del sistema ( $z_i$ ) y el conjunto de coeficientes de equilibrio ( $K_i$ ) es el siguiente:

1. Estimar el número de moles presentes en la fase vapor ( $n_v$ ). Partiendo de la ecuación propuesta por Rachford y Rice<sup>36</sup>:

$$f(n_v) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i(K_i - 1)}{n_v(K_i - 1) + 1} = 0 , \quad \dots\dots\dots (3. 12)$$

esta puede ser resuelta mediante el método iterativo de Newton-Rapson. Para inicializar el proceso, un valor arbitrario de  $n_v = 0.5$  puede ser una buena inicialización.

Si evaluar el valor propuesto de  $n_v$  dentro de la **Ec.(3. 12)** da un valor menor a una tolerancia, se considera que el valor de  $n_v$  es correcto. De lo contrario, es necesario corregir  $n_v$ . Haciendo uso del método de Newton-Rapson, esto es:

$$n_v^{m+1} = n_v^m - \frac{f(n_v^m)}{f'(n_v^m)} , \quad \dots\dots\dots (3. 13)$$

donde  $m$  hace referencia al número de iteración. La función derivada está dada por:

$$f'(n_v) = - \sum_{i=1}^c \left\{ \frac{z_i(k_i - 1)^2}{[n_v(K_i - 1) + 1]^2} \right\} . \quad \dots\dots\dots (3. 14)$$

2. Se calcula el número de moles de la fase líquida

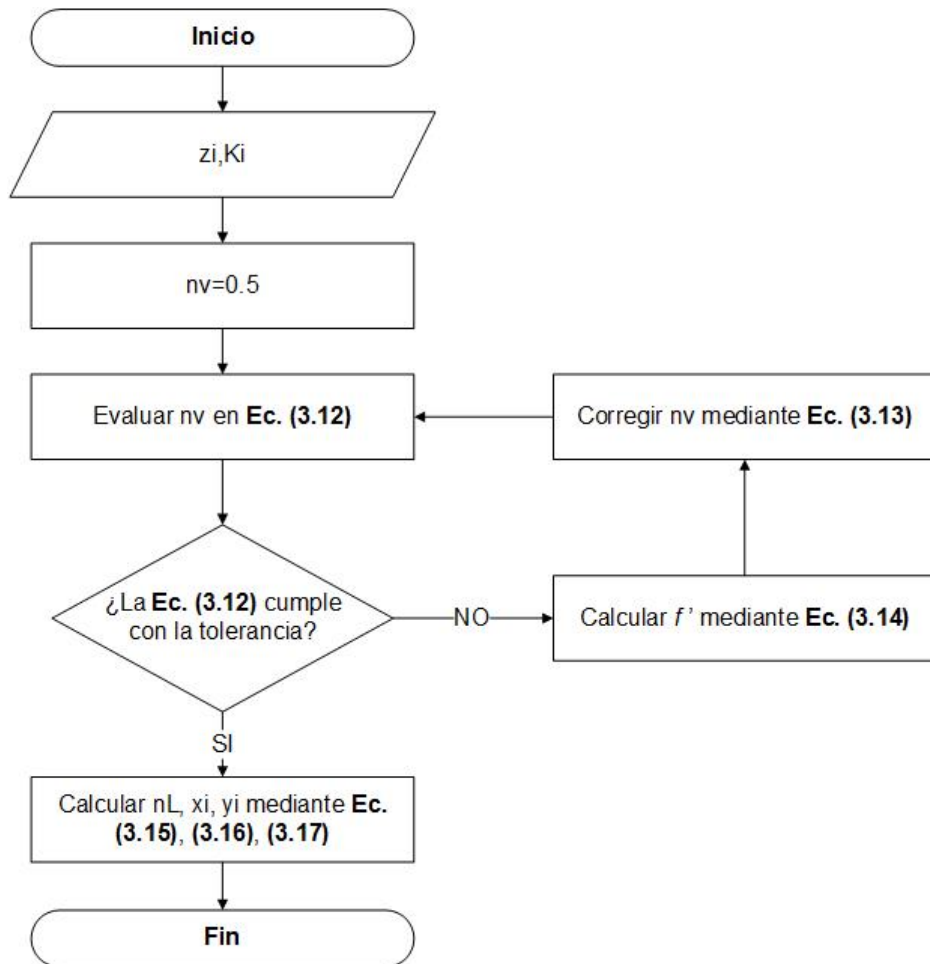
$$n_L = 1 - n_v . \quad \dots\dots\dots (3. 15)$$

3. Se calcula la composición de la fase líquida ( $x_i$ ) y vapor ( $y_i$ )



$$x_i = \frac{z_i}{n_L + n_v K_i} , \dots\dots\dots (3.16)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{n_L + n_v K_i} . \dots\dots\dots (3.17)$$



**Figura 3.1:** Diagrama de flujo de un cálculo flash partiendo de los coeficientes de equilibrio y la composición del sistema.

Sin embargo, dentro de los problemas flash, es común no contar con el valor de las constantes de equilibrio, o bien, es necesario determinarlos al mismo tiempo que las fracciones de las fases. En este caso, partiendo sólo de la composición, el proceso (ilustrado en la **Figura 3.2**) de cálculo es el siguiente:

1. Inicializar el cálculo haciendo una estimación de  $K_i$  y de  $n_v$ . Para los valores de  $K_i$  es posible hacer uso de la correlación de Wilson<sup>57</sup> (**Ec. (3. 18)**), mientras que para el número de moles de la fase vapor basta con seleccionar un valor inicial de 0.5.

$$K_i = \left(\frac{p_{ci}}{p}\right) \exp \left[ 5.37(1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] . \quad \dots\dots\dots (3. 18)$$

2. Partiendo de los valores de  $K_i$  y  $n_v$  calcular las fracciones molares  $x_i, y_i$  mediante las **Ec. (3. 16) y (3. 17)**.
3. Calcular los factores Z de la fase vapor y líquido mediante la **Ec. (1. 13)**.
4. Calcular las fugacidades de los componentes presentes en las fases mediante la **Ec. (1. 26) y (1. 32)**.
5. Evaluar la condición de las fugacidades (**Ec. (1. 2)**) y la del balance de materia de Rachford y Rice (**Ec. (3. 12)**).
  - a. Si cumple la condición, los valores de  $K_i$  y  $n_v$  son correctos.
  - b. Si no cumple, se corrige el valor de  $n_v$  mediante **Ec. (3. 13)** y los valores de  $K_i$  mediante **Ec. (3. 19)**. Repetir a partir de 2.

$$K_i^{m+1} = K_i^m \frac{f_i^L}{f_i^V} . \quad \dots\dots\dots (3. 19)$$

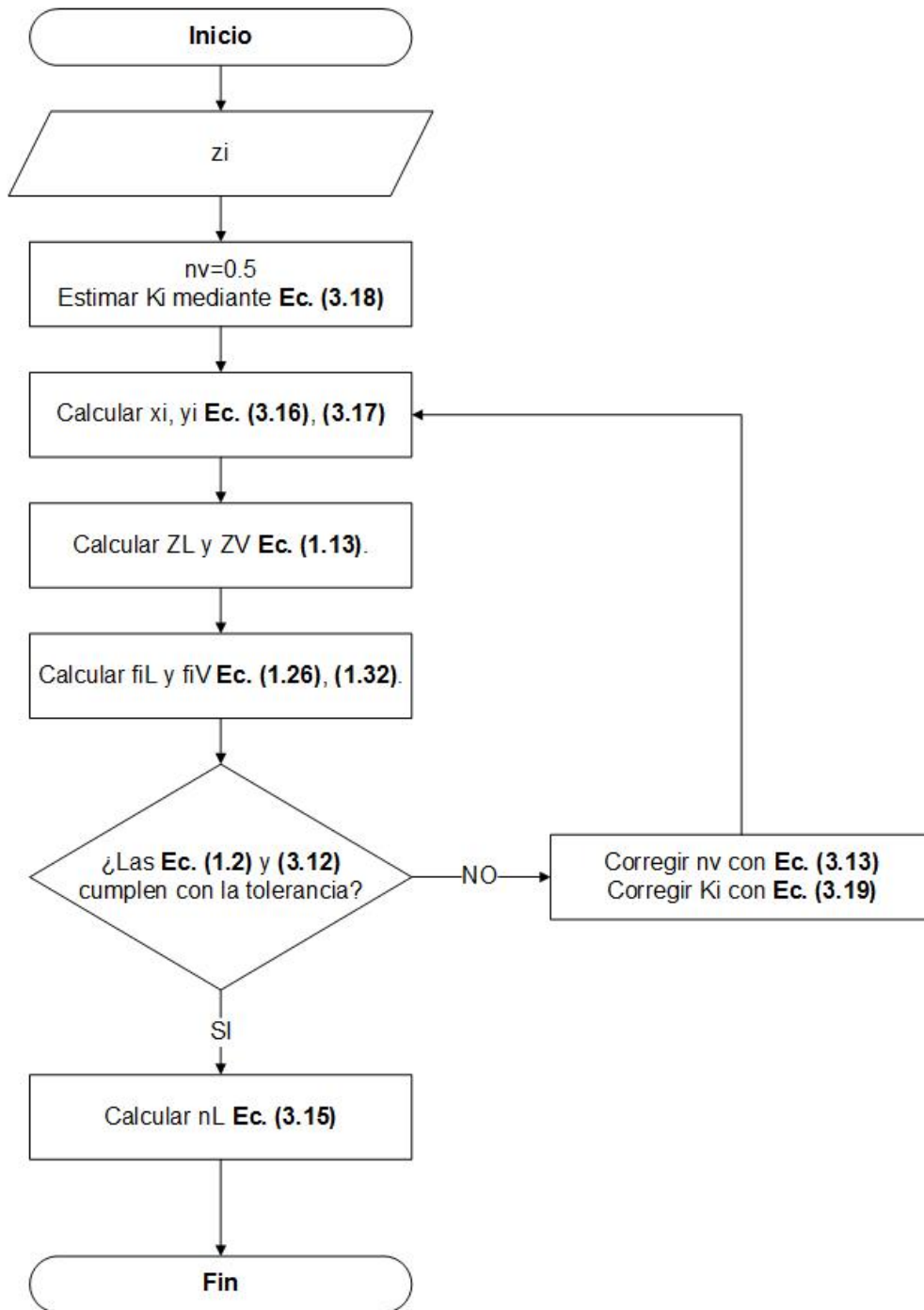
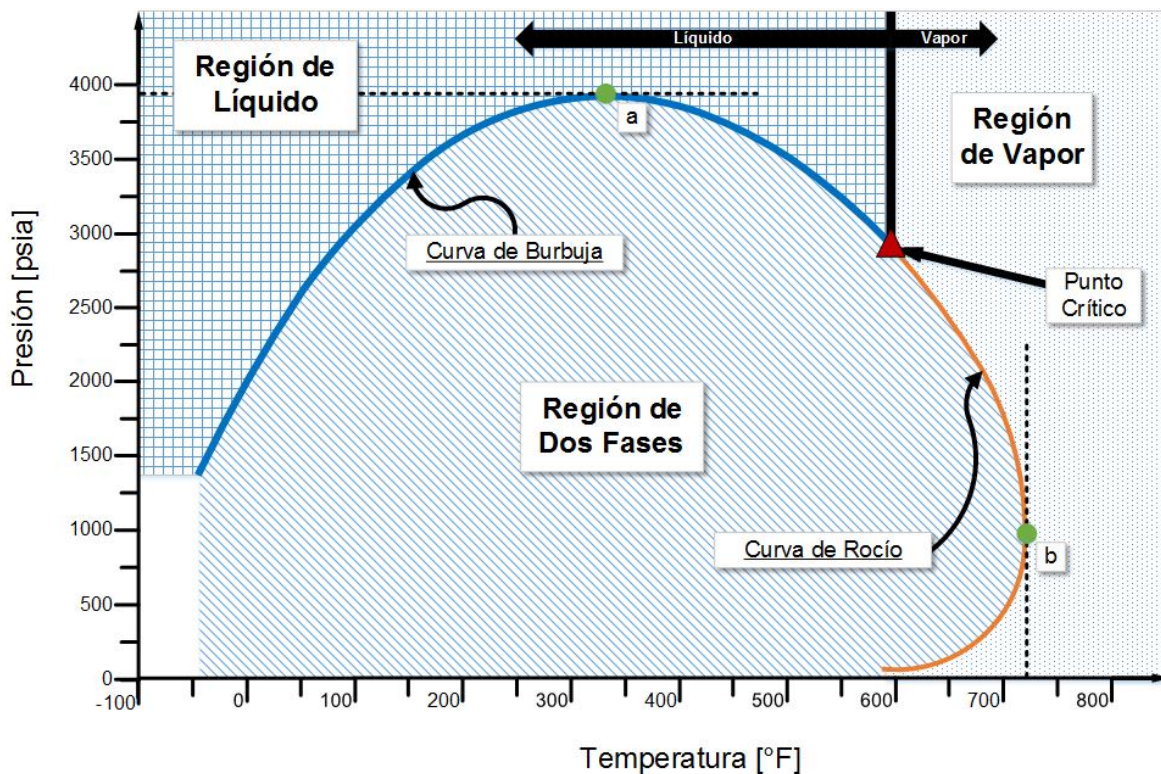


Figura 3.2: Diagrama de flujo de un cálculo flash para el caso donde sólo se conoce la composición.

### 3.2 Cálculo de las Condiciones de Saturación de una Mezcla

El cálculo de las condiciones de saturación de una mezcla implica determinar todas aquellas condiciones de presión y temperatura a las que, de una mezcla monofásica, comienza a surgir una segunda fase. La representación gráfica de estas condiciones lleva el nombre de diagrama de fase, en la **Figura 3.3** se puede apreciar un ejemplo.

Todas las condiciones en las que de una fase líquida surge una fracción infinitesimal de una fase vapor se conoce como curva de burbuja. De manera similar, todas las condiciones en las que de una fase vapor surge una fracción infinitesimal de una fase líquida se conoce como curva de rocío. El conjunto de la curva de burbuja, la curva de rocío y el punto crítico se conoce como envoltente de fases.



**Figura 3.3:** Ejemplo de diagrama de fases y sus partes. El punto (a) corresponde a la cricondenbara y el punto (b) a la cricondenterma. Modificada de Gallardo-Ferrera<sup>12</sup>.

Calcular la envolvente de fase es el principal problema de equilibrio de fases, al cual se han dedicado incontables estudios. Prueba de ello son las numerosas ecuaciones de estado que se han propuesto y que siguen surgiendo desde que van der Waals propuso su ecuación en 1873. Y aunque las ecuaciones de estado juegan un papel importante dentro del cálculo, existen otros factores que influyen importantemente en el proceso, como es la caracterización del fluido y sus componentes, los parámetros de ajuste, e incluso los algoritmos a usar para llegar a los resultados.

Dentro de esta sección se hablará principalmente de los algoritmos que se han propuesto para computar la envolvente de fases.

El procedimiento general para la construcción de la envolvente de fases consiste en seleccionar una variable dependiente (también conocida como “variable de iteración”) y una variable independiente. A esta última se le asignará una serie de valores predeterminados, a los cuales se estimará el valor correspondiente de la variable de iteración que cumpla satisfactoriamente las condiciones de equilibrio en el punto de saturación.

En el caso particular de los sistemas líquido (*L*) – vapor (*V*), una forma conveniente de expresar los estados de equilibrio es mediante la fugacidad de los componentes entre las fases (*f*):

$$f_i^L = f_i^V \quad \dots\dots\dots (3. 20)$$

Por otro lado, se plantea la solución al problema de balance de materia por la ecuación de Rachford y Rice<sup>36</sup> (1952), la cual debe resolverse para cada componente dentro de las fases existentes:

$$\sum_{i=1}^c (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^c (x_i K_i - x_i) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + n_v (K_i - 1)} = 0 \quad , \quad \dots\dots\dots (3. 21)$$

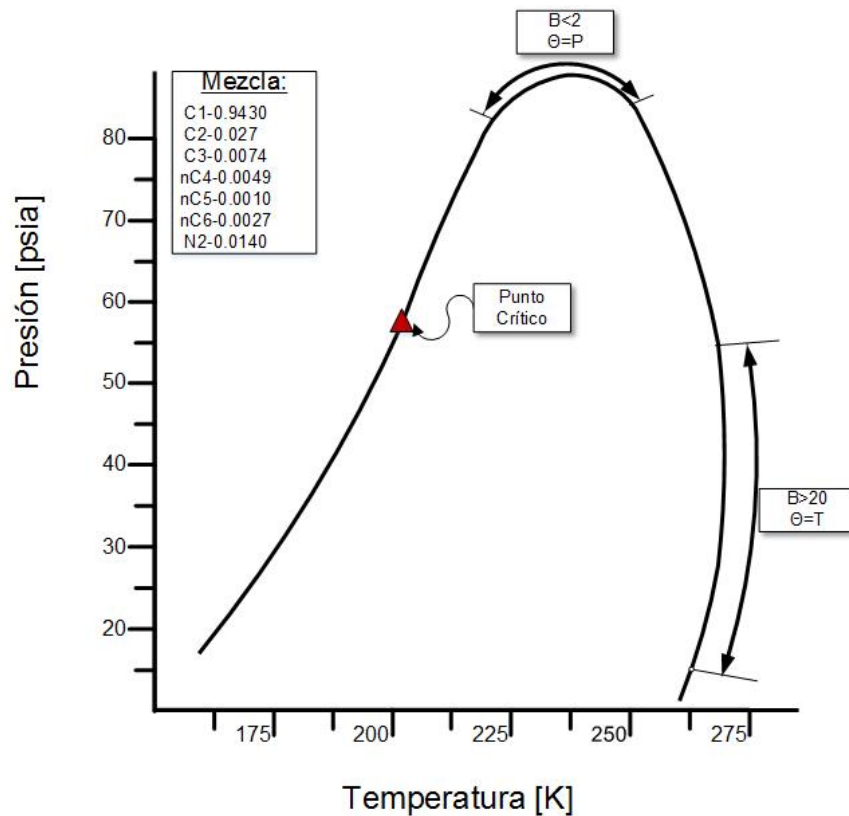
donde las fracciones molares de las fases pueden calcularse de la siguiente manera:

$$x_i = \frac{z_i}{K_i n_v + n_L} = \frac{z_i}{K_i n_v + (1 - n_v)} = \frac{z_i}{(K_i - 1)n_v + 1} , \quad \dots\dots\dots (3. 22)$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{K_i n_v + n_L} = \frac{K_i z_i}{K_i n_v + (1 - n_v)} = \frac{K_i z_i}{(K_i - 1)n_v + 1} . \quad \dots\dots\dots (3. 23)$$

Michelsen<sup>28</sup> (1980) propone iniciar la envolvente por la curva de burbuja, proponiendo una presión de burbuja a una baja temperatura. Debido a la facil convergencia en esta zona, no importa si el estimado es burdo, cualquier método iterativo llevará a una rápida convergencia. También plantea el uso de la correlación de Wilson<sup>57</sup> (1968) para estimar en la primera iteración los valores de los coeficientes de equilibrio. Más tarde el resultado del último cálculo se convierte en la estimación del siguiente cálculo. Para acelerar la convergencia y asegurar la estabilidad del algoritmo, Michelsen sugiere el cambio de la variable independiente mediante el análisis de la derivada  $dK_i / d\theta$  , donde  $\theta$  es la variable de iteración.

Ziervogel y Polin<sup>59</sup> (1983) , de igual manera concuerdan en generar primero la curva de burbuja, eligiendo como variable independiente la temperatura y calculando la presión de burbuja desde una temperatura baja hasta llegar al punto crítico o hasta que se deba cambiar la variable independiente; y después de ello, generar la curva de rocío. Sin embargo, Ziervogel y Polin proponen el análisis de la pendiente de la envolvente  $\sigma = |d(\ln P)/d(\ln T)|$  como parámetro de selección de la variable independiente. Por ejemplo, en la **Figura 3.4** se muestra el diagrama de fases de un gas natural. Se puede observar que cercano a la cricondenterma,  $\beta$  se aproxima a infinito y la temperatura se mantiene casi constante para todas las presiones. Por lo tanto, se elige a  $p$  como variable independiente y a  $T$  como variable dependiente ( $\theta = T$ ). Por otro lado, cercano a la cricondenbara se observa lo contrario, la presión se mantiene constante para un rango de temperaturas, por lo tanto se elije a  $T$  como variable independiente y a  $p$  como variable dependiente ( $\theta = p$ ).

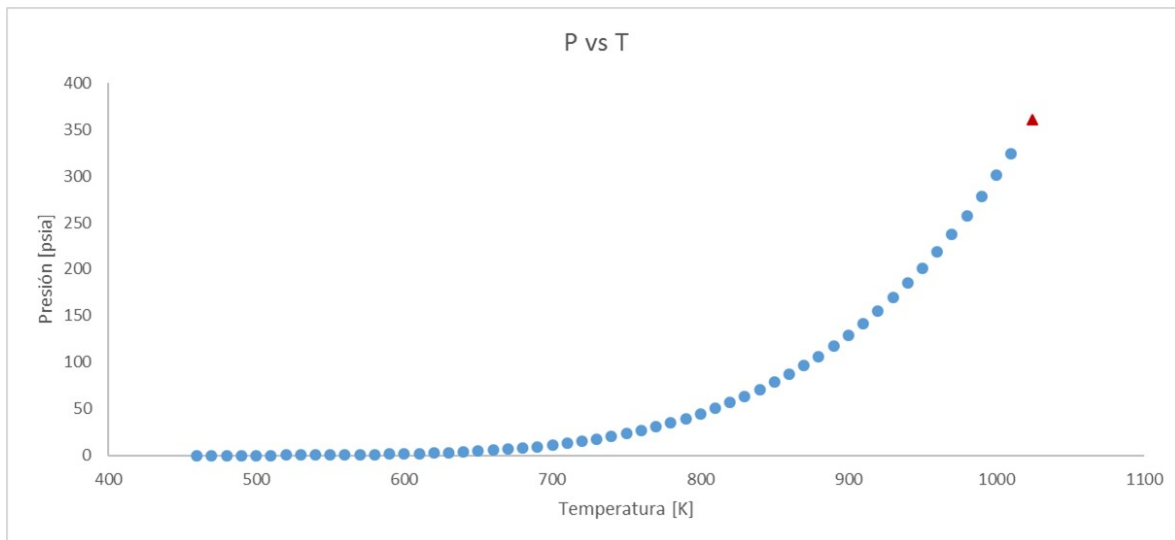


**Figura 3.4: Envoltura de fases para un gas natural. Se muestran las regiones donde es necesario que la variable dependiente sea  $p$  o  $T$ . En el resto de la envoltura cualquier variable puede ser ocupada. Modificada de Ziervogel & Poling<sup>59</sup> (1983).**

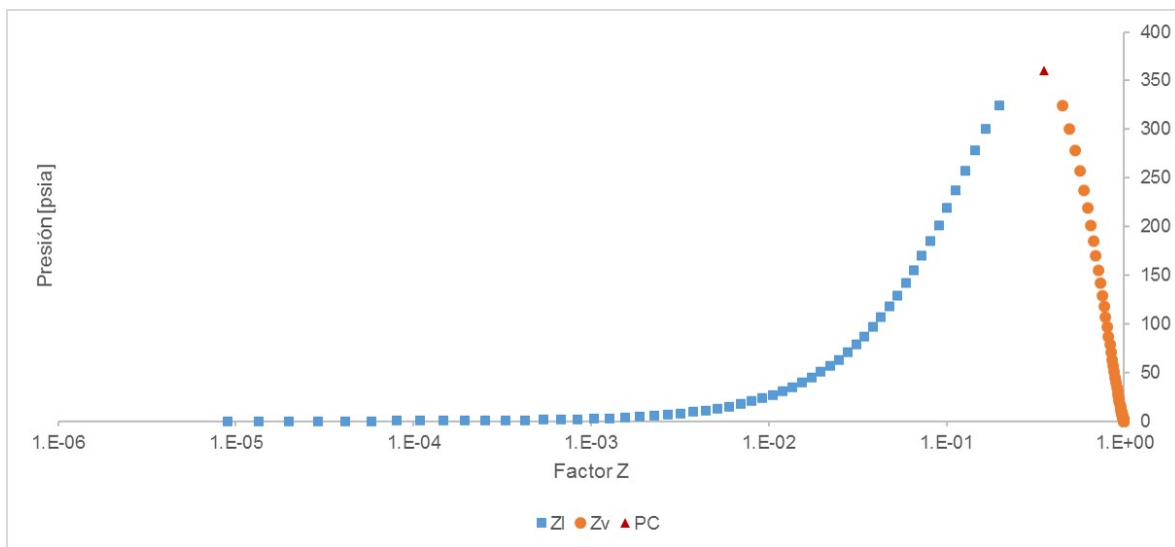
Ziervogel y Polin llegaron a la regla arbitraria de que para valores de  $\beta$  menores a 2 se debe usar como variable de iteración  $p$ , mientras que para valores mayores a 20 es conveniente seleccionar  $T$ . Entre 2 y 20 usar cualquiera de las dos variables como dependiente llevará a resultados correctos. Ellos señalan que el éxito de la construcción de la envoltura de fases recae principalmente en la selección adecuada de la variable de iteración. También indican que a medida que se acerca a condiciones críticas es necesario reducir el incremento de la variable independiente así como también incrementar la tolerancia a la convergencia, sin embargo, no plantean alguna manera de saber cuando reducir o incrementar el paso de la variable independiente.

Por otro lado, Gallardo, León y Samaniego<sup>11</sup> (2013), proponen una manera de determinar cuando el cálculo de la envoltura se acerca a la región crítica. En la

**Figura 3.5** y la **Figura 3.6** se observa el caso de un componente puro, el n-Octano. A medida que la presión se acerca a la crítica, la diferencia entre el factor Z del líquido y del vapor se reduce cada vez más, hasta que finalmente, en el punto crítico son básicamente iguales. Dentro de su estudio determinaron que el cálculo entra a la región crítica cuando la diferencia ( $\bar{\omega}$ ) entre estos dos valores es menor a 0.2.



**Figura 3.5:** Curva de vapor del n-Octano.



**Figura 3.6:** Valores del factor Z del líquido (Cuadros) y del vapor (Círculos) del n-Octano.



Gallardo, León y Samaniego también propusieron una modificación al método de Newton-Rapson para construir la envolvente de fases de manera más estable. Dado que el método de Newton-Rapson, dependiendo del paso elegido en la variable independiente, puede mostrar problemas para la convergencia, en su trabajo se hace uso de una nueva función derivada, la cual, al ser usada con un buen valor de inicialización, permite una construcción más estable y rápida de la envolvente de fases. Para asegurar un valor de inicialización correcto, se sugiere hacer uso de un método de sustituciones sucesivas para al menos los primeros seis puntos.

Finalmente, llegaron al siguiente algoritmo para construir la envolvente de fases:

- I. Iniciar el cálculo en un valor lejano a la región crítica ( $\bar{\omega} > 0.2$ )
- II. Calcular al menos seis puntos mediante un método de sustitución sucesiva para comenzar el algoritmo de Newton-Rapson.
- III. Elegir la variable de iteración conforme la regla propuesta por Ziervogel y Poling (1983).
- IV. Establecer las condiciones flash, fijando un valor para la variable independiente y proponiendo uno para la variable dependiente.
- V. Proponer un valor para las constantes de equilibrio. Para el primer cálculo puede hacerse uso de la correlación de Wilson<sup>57</sup> y posteriormente usar los valores obtenidos en la última iteración.
- VI. Calcular la composición de las fases.
- VII. Calcular los factores de compresibilidad ( $Z$ ) y las fugacidades de las fases mediante una ecuación de estado cúbica.
- VIII. Calcular la función objetivo y la función derivada del método de Newton-Rapson.
- IX. Evaluar la convergencia. Si no converge, corregir e iterar desde IV.

### 3.3 Simulación de un Experimento PVT

Antes de hacer uso de una EDE para simular el comportamiento del fluido del yacimiento, es esencial seleccionar aquella que represente mejor el comportamiento del fluido a emular. Una manera de comprobar esto, es intentar reproducir los resultados obtenidos de experimentos PVT mediante el uso de EDE. Cabe destacar que, por lo general, los parámetros de la EDE requieren ser ajustados al fluido para lograr una mejor representatividad<sup>48</sup>. La reproducción de estos datos también permite corroborar la caracterización del fluido, especialmente la fracción pesada<sup>32</sup>.

Dentro de esta sección se mostrarán los algoritmos para simular los principales experimentos PVT de rutina, los cuales son:

- Expansión a composición constante (ilustrado en la **Figura 3.7**).
- Liberación diferencial (ilustrado en la **Figura 3.8**).
- Agotamiento a volumen constante (ilustrado en la **Figura 3.9**).
- Prueba de separadores (ilustrado en la **Figura 3.10**).

Dado que el procedimiento de estas pruebas generalmente no varía, sólo se presentará el algoritmo general para llevar a cabo su simulación. Dentro del **Anexo B** se explica con mayor detalle en que consiste cada uno de estos experimentos.

#### 3.3.1 Simulación de una Expansión a Composición Constante (ECC)

1. Dadas la temperatura a la que se llevará el experimento (usualmente la de yacimiento) y la composición total del sistema, haciendo uso de la ecuación de los gases reales, se calcula el volumen ocupado por 1 mol del sistema a condiciones de saturación

$$V_{sat} = \frac{(1)ZRT}{p_{sat}} \dots\dots\dots (3.24)$$

2. Se incrementa la presión por arriba del punto de saturación y paso a paso se reduce la presión hasta llegar nuevamente a las condiciones de saturación. En

cada paso se calculará el factor Z de la única fase presente mediante la **Ec. (1. 13)** y se usará para calcular el volumen ocupado por 1 mol del sistema

$$V = \frac{(1)ZRT}{p} \dots\dots\dots (3. 25)$$

Una vez determinado el volumen, se calcula el volumen relativo de la fase

$$V_{rel} = \frac{V}{V_{sat}} \dots\dots\dots (3. 26)$$

3. Se reduce la presión por debajo del punto de saturación paso a paso hasta llegar a la presión atmosférica. En cada uno de estos pasos se determinarán los coeficientes de equilibrio ( $K_i$ ), las fracciones molares del líquido ( $x_i$ ) y del vapor ( $y_i$ ), el número de moles de la fase líquida ( $n_L$ ) y vapor ( $n_V$ ), así como el factor Z de la fase líquida ( $Z^L$ ) y la fase vapor ( $Z^V$ ). Dado que en este experimento no hay extracción de materia, que la composición total, al igual que el número de moles total se mantienen igual ( $n_i = 1$ ). Los volúmenes de las fases pueden ser calculados mediante

$$V_L = \frac{(n_L)Z^L RT}{p} \dots\dots\dots (3. 27)$$

$$V_V = \frac{(n_V)Z^V RT}{p} \dots\dots\dots (3. 28)$$

siendo el volumen total del sistema

$$V_t = V_L + V_V \dots\dots\dots (3. 29)$$

y el volumen relativo

$$V_{rel} = \frac{V_t}{V_{sat}} \dots\dots\dots (3. 30)$$

4. Una vez que se alcance la presión atmosférica, se reduce la temperatura en pasos hasta llegar a la temperatura estándar. En cada paso se calculan los parámetros del paso 3).

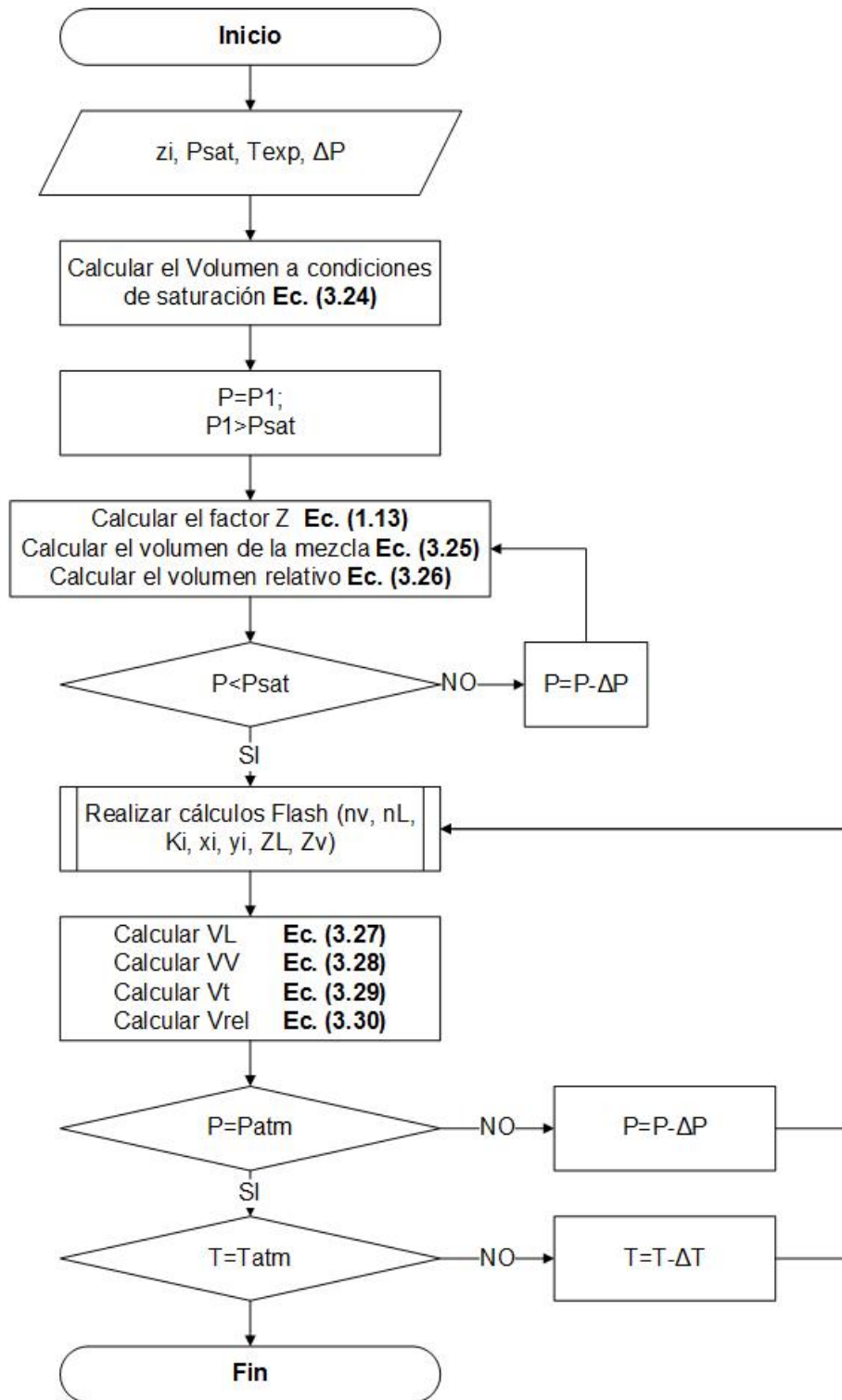


Figura 3.7: Diagrama de flujo para simular una expansión a composición constante.

### 3.3.2 Simulación de una Liberación Diferencial (LD)

1. Dada una temperatura a la que se llevará el experimento (usualmente la de yacimiento), se inicia la presión a la de saturación. Asumiendo que existe originalmente 1 mol del sistema ( $n_i = 1$ ), se calcula su volumen mediante la **Ec.(3. 24)**.
2. Se reduce la presión a un valor predeterminado, donde se realizarán los cálculos Flash ( $n_v, n_L, K_i, x_i, y_i, Z^L, Z^V$ ) y se calcularán los volúmenes de las fases líquido y vapor mediante las **Ec. (3. 27) y (3. 28)**. El número de moles de las fases deben ser ajustados al número total de moles en la celda

$$n_L = n_i n_{L \text{ Calculado}} \quad \dots \quad (3. 31)$$

$$n_V = n_i n_{V \text{ Calculado}} \quad \dots \quad (3. 32)$$

3. Se determina el volumen a condiciones estándar del gas liberado en la etapa

$$G_p = 379.4(n_V) \quad \dots \quad (3. 33)$$

El gas producido acumulado hasta una presión  $p$ , es determinado con la suma de todo el gas liberado desde la presión de saturación hasta dicha presión  $p$

$$(G_p)_p = \sum_{p_{sat}}^p G_p \quad \dots \quad (3. 34)$$

4. Se asume que el gas producido en la etapa se extrae. Por lo que la fracción mol del líquido pasa a ser la fracción mol total y el número de moles total en la celda es igual al número de moles de líquido

$$z_i = x_i \quad \dots \quad (3. 35)$$

$$n_i = n_L \quad \dots \quad (3. 36)$$

5. Reduciendo la presión y haciendo uso de la nueva composición, se repite del paso 2 al 4. Los cálculos continúan hasta llegar a la presión atmosférica, después de ello se reduce la temperatura hasta alcanzar las condiciones estándar, donde entonces se calcula el volumen de aceite residual. Éste se puede calcular mediante la **Ec. (3. 27)**(3. 24) . El total del volumen producido durante el experimento se calcula como:

$$(G_p)_{Total} = \sum_{p_{sat}}^{14.7} G_p \cdot \dots\dots\dots (3. 37)$$

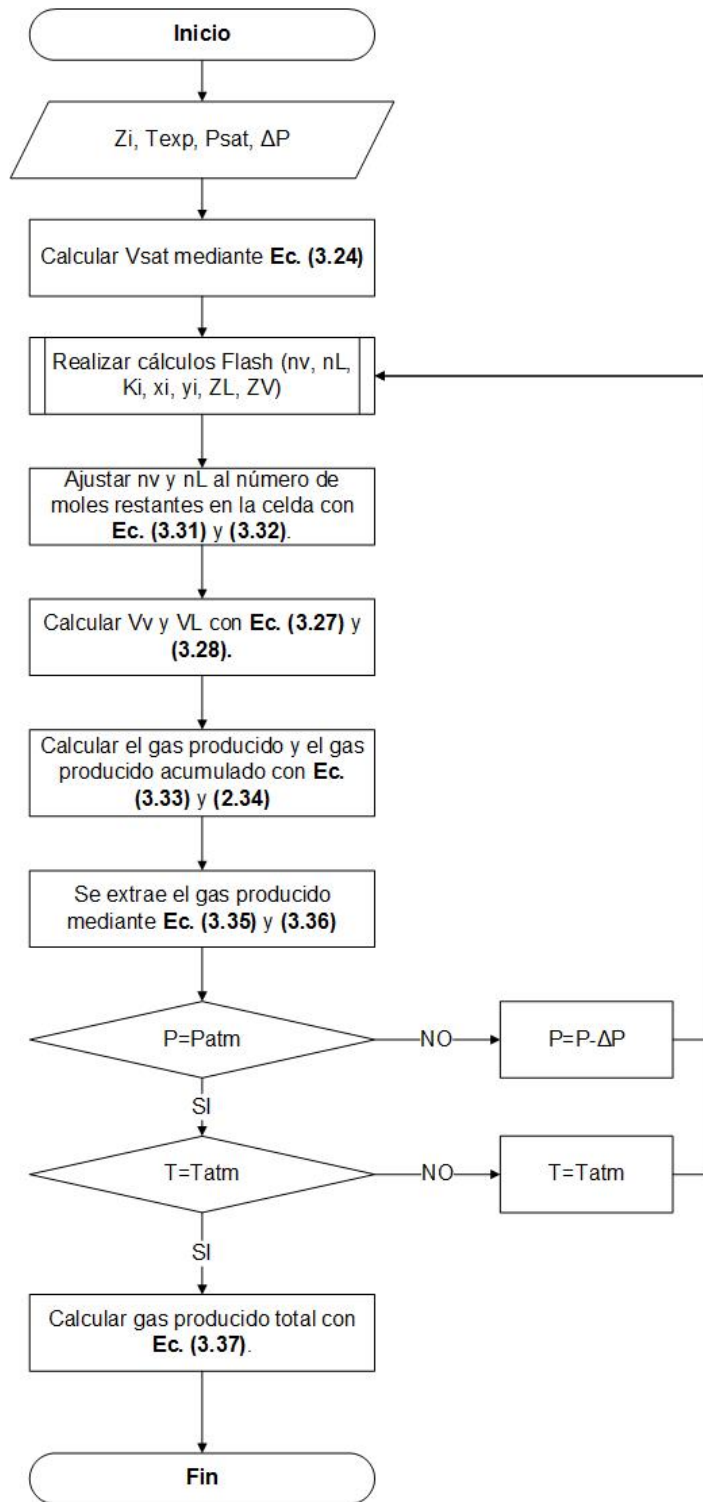


Figura 3.8: Diagrama de flujo de la simulación de un experimento de liberación diferencial.

### 3.3.3 Simulación de un Agotamiento a Volumen Constante (AVC)

1. Se asume que el sistema de hidrocarburos ocupa inicialmente un volumen de  $1 \text{ ft}^3$  en el punto de saturación a la temperatura del experimento (Usualmente la de yacimiento)

$$V_i = 1 \text{ . . . . . (3. 38)}$$

2. Se calcula el factor Z a condiciones de saturación mediante **Ec. (1. 13)** y se calcula el número de moles iniciales mediante la ecuación de los gases reales

$$n_i = \frac{(1)(p_{sat})}{ZRT} \text{ . . . . . (3. 39)}$$

3. Después de reducir la presión hasta un punto predeterminado, se realizarán los cálculos Flash ( $n_v, n_L, K_i, x_i, y_i, Z^L, Z^V$ ). Es necesario ajustar el número de moles de las fases al número de moles remanentes del sistema mediante las **Ec. (3. 35) y (3. 36)**.
4. Se calcula el volumen de la fase líquida y vapor, así como el volumen total mediante las **Ec. (3. 27), (3. 28) y (3. 29)**.
5. Se determina el volumen de gas a extraer de la etapa

$$V_{gp} = V_t - 1 \text{ . . . . . (3. 40)}$$

6. Se calcula el número de moles extraídos del sistema

$$n_p = \frac{p(V_{gp})}{Z^V RT} \text{ . . . . . (3. 41)}$$

7. Se calcula el factor Z de las dos fases



$$Z_{dos\ fases} = \frac{p(1)}{(n_i - n_p)RT} \cdot \dots\dots\dots (3.42)$$

8. Se ajusta el número de moles de vapor al número de moles remanentes después de la extracción de gas

$$(n_v)_r = n_v - n_p \cdot \dots\dots\dots (3.43)$$

9. Se calcula el número de moles totales remanentes en la celda y se ajusta la composición total remanente

$$n_i = n_L + (n_v)_r \cdot \dots\dots\dots (3.44)$$

$$z_i = \frac{x_i(n_L) + y_i(n_v)_r}{n_i} \cdot \dots\dots\dots (3.45)$$

10. Se reduce la presión y se repiten los pasos 3 a 10 hasta llegar a la presión de abandono.

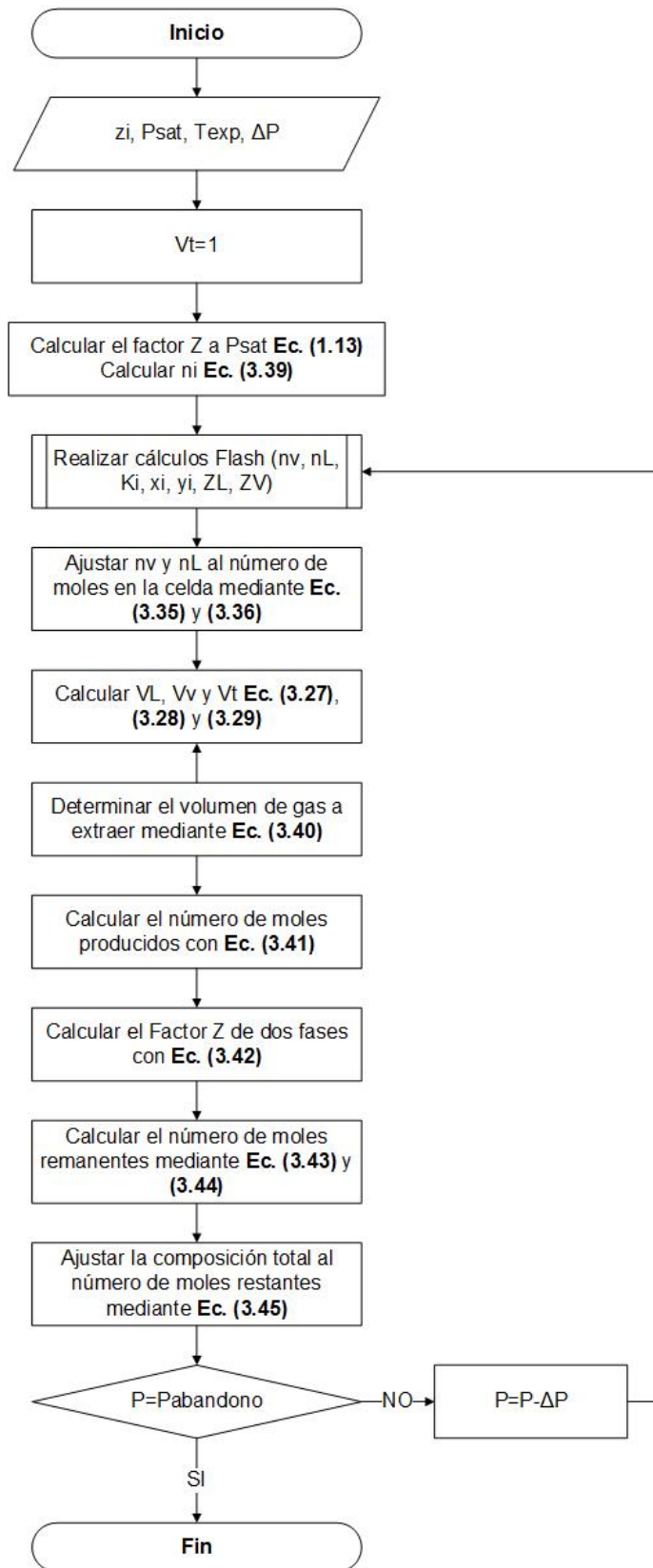


Figura 3.9: Diagrama de flujo de la simulación de un experimento AVC.

### 3.3.4 Simulación de una Prueba de Separadores (PS)

1. Se inicia a condiciones de saturación a la temperatura inicial del experimento (usualmente se selecciona la temperatura de yacimiento). Asumiendo 1 mol del sistema, se calcula su volumen inicial mediante la **Ec. (3. 24)** y se calcula su densidad específica haciendo uso de la **Ec. (3. 46)** en el caso de ser aceite o la **Ec. (3. 47)** en el caso de ser gas.

$$\gamma_{aceite} = \frac{n_L M_{a\ aceite}(453.5937)}{V_L(28316.8)} , \dots\dots\dots (3. 46)$$

$$\gamma_{gas} = \frac{M_{a\ gas}}{28.964} \cdot \dots\dots\dots (3. 47)$$

2. Se reduce la presión y la temperatura a las del primer separador y se realizan los cálculos Flash ( $n_v, n_L, K_i, x_i, y_i, Z^L, Z^V$ ). Es necesario ajustar el número de moles de las fases al número de moles remanentes del sistema mediante las **Ec. (3. 35)** y **(3. 36)**.
3. Se calculan los volúmenes de líquido y vapor mediante las **Ec. (3. 27)** y **(3. 28)**.
4. El gas formado durante la etapa se extrae. Se calcula el volumen de gas producido a condiciones estándar mediante la **Ec. (3. 33)**, así como el volumen de gas producido acumulado mediante la **Ec. (3. 34)**. Se calcula la densidad de las fases mediante las **Ec. (3. 46)** y **(3. 47)**.
5. Se pasa a las condiciones del siguiente separador y se repiten los pasos 2 a 4.

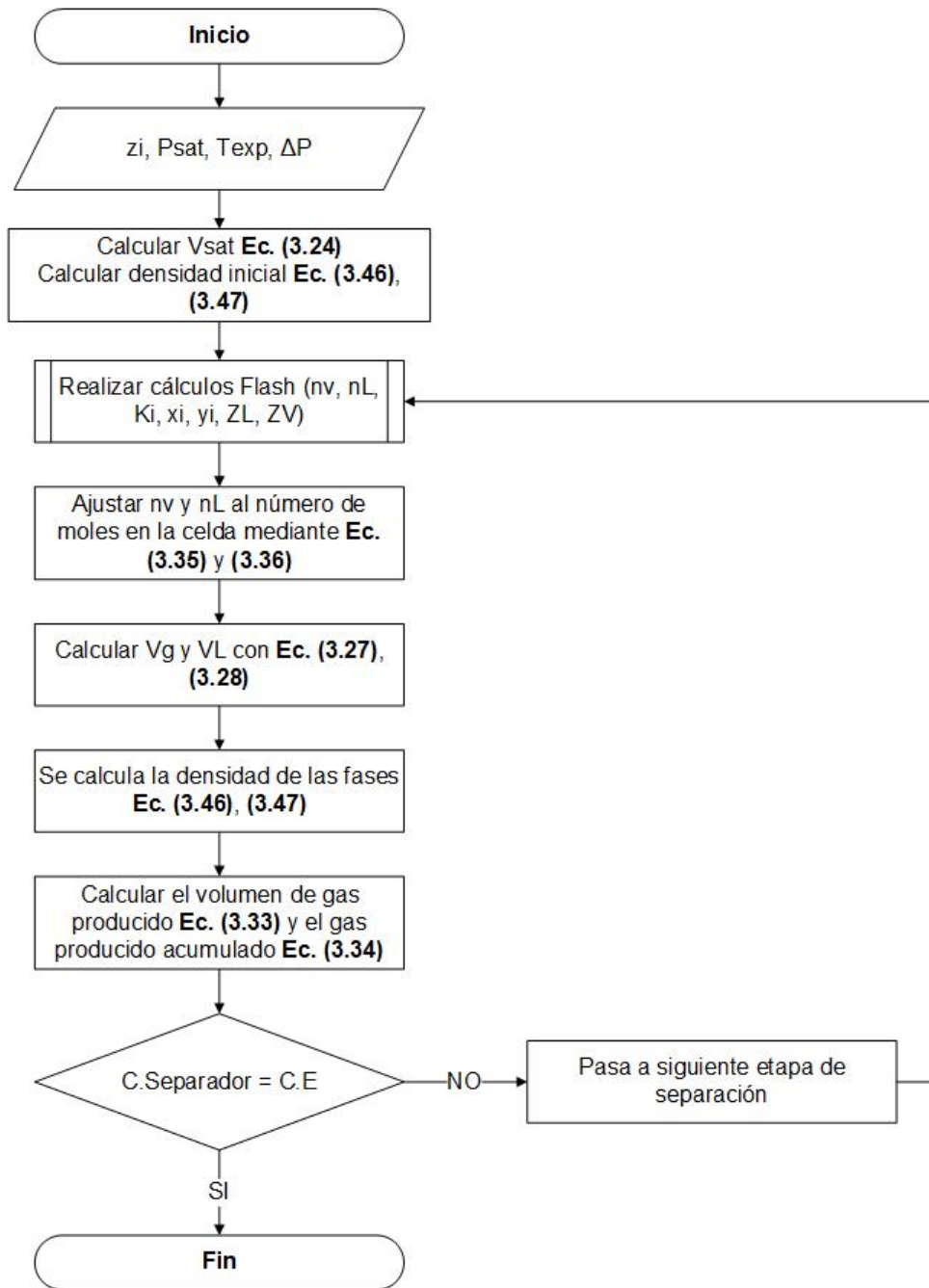


Figura 3.10: Diagrama de flujo de la simulación de una prueba de separadores.

### 3.3.5 Regresión No Lineal para Ajustar los Parámetros de la EDEC<sup>6</sup>

Es común que al realizar la simulación de los experimentos PVT mediante EDEC no se obtengan los mismos resultados que al llevar a cabo las pruebas en un laboratorio real. Ésto se debe a diversas causas, que van desde la caracterización de la composición del fluido, hasta la misma EDEC utilizada. En la **Figura 1.2** se muestran algunos factores que pueden modificarse para mejorar la representatividad que el modelo tiene del fluido.

Cómo se mencionó en el Capítulo 1, no es recomendable en todos los casos modificar los elementos propios de la EDEC ( $\Omega$ ,  $m$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ); sin embargo, en ocasiones resulta más conveniente ajustar estos parámetros en lugar de realizar una extensiva caracterización del fluido (específicamente de la fracción pesada). Una manera de llevarlo a cabo es mediante la regresión no lineal.

La regresión no lineal es una extensión de la programación lineal de mínimos cuadrados (PLMC), el cual representa un cálculo que, mediante un límite superior ( $S$ ) y uno inferior ( $I$ ), determina el valor de los parámetros a modificar ( $\bar{v}$ ) al cual se minimiza una función objetivo. Siendo  $X$  una propiedad obtenida como resultado de una prueba PVT y  $X_c$  el valor de la propiedad calculado mediante la simulación con EDEC, es posible definir la función objetivo como:

$$F = \sum_j^{n_j} \left| \frac{X_j - X_{jc}}{X_j} \right| \dots\dots\dots (3.48)$$

donde  $n_j$  hace referencia al número de valores que se tienen para la propiedad  $X$  obtenidos del experimento PVT, el subíndice  $j$  hace referencia a un valor en particular de la propiedad  $X$  y los parámetros a modificar de la EDEC conforman el vector  $\bar{v}$ .

Un ejemplo de la selección de los límites  $I$  y  $S$  puede ilustrarse con los parámetros  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  para las EDEC de PR, los cuales son 0.45724 y 0.07790 respectivamente. De esta manera se puede seleccionar como límites (0.1, 1.3) para  $\Omega_a$  y (0.02, 0.25) para  $\Omega_b$ .

Dentro de cada iteración de la regresión, para cada parámetro  $v_i$  se define una subregión  $(i, s)$  que se encuentra entre los límites  $I$  y  $S$ . Esta subregión se define en las cercanías del valor de  $v_i$ , por ejemplo:

$$i = (0.97) v_i , \dots\dots\dots (3. 49)$$

$$s = (1.03) v_i . \dots\dots\dots (3. 50)$$

Asumiendo que existe linealidad entre  $X_C$  y  $v_i$ , se realiza el procedimiento de la PLMC para calcular el nuevo valor de  $v_i$  dentro de  $(i, s)$ . Si este nuevo valor se encuentra en alguna de las fronteras, se toma como el nuevo valor de  $v_i$ , se vuelven a calcular las fronteras de la subregión y se repite el procedimiento. La convergencia se alcanza cuando, para todos los elementos de  $\bar{v}$ , el valor de  $v_i$  obtenido de la PLMC se encuentra entre las fronteras  $i$  y  $s$ . Cuando esto ocurre se reduce la subregión para obtener un valor más preciso, un ejemplo de esto es calcular las fronteras como:

$$i = (0.99) v_i , \dots\dots\dots (3. 51)$$

$$s = (1.01) v_i . \dots\dots\dots (3. 52)$$

El rango de la subregión se reduce hasta que los valores de  $X_C$  obtenidos con  $\bar{v}$  cumplan con la función objetivo ilustrada en la **Ec. (3. 48)**.

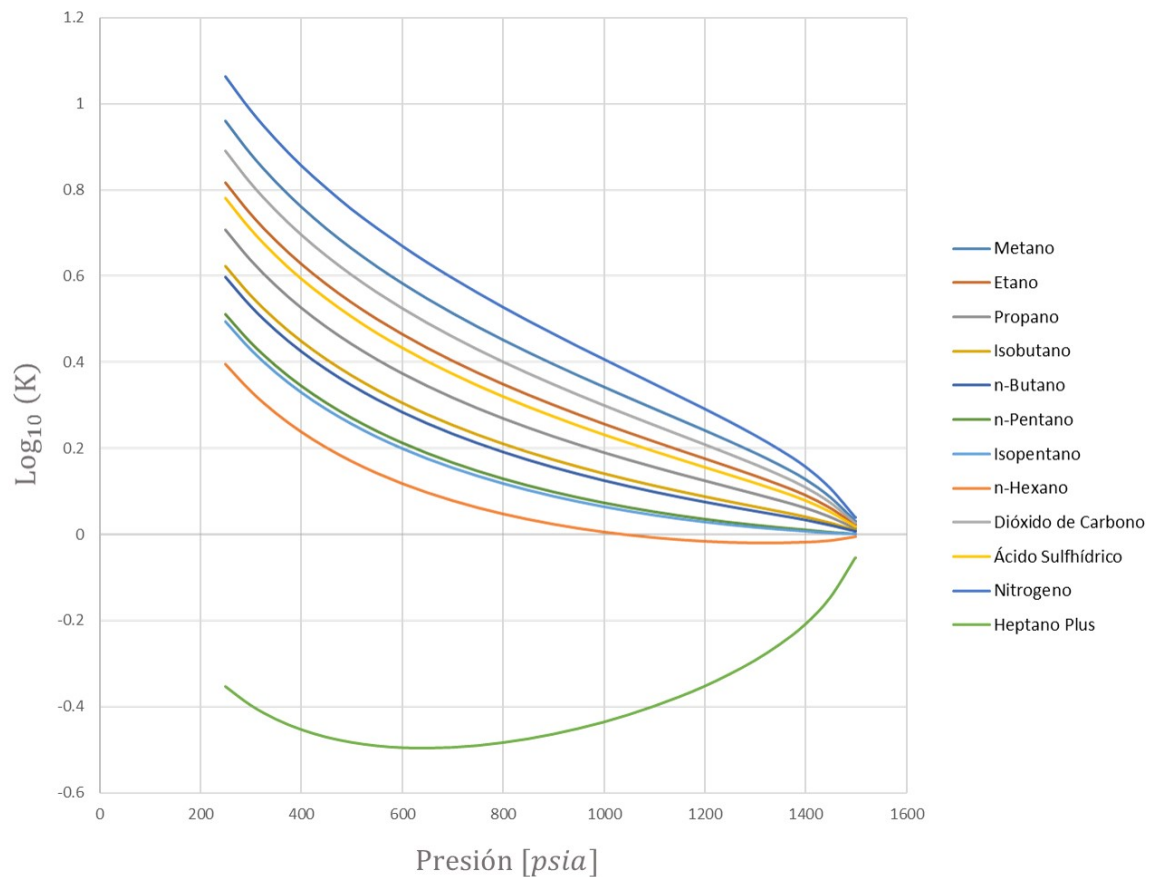
### 3.3.6 Validación de un Experimento PVT

Antes de intentar cualquier ajuste del modelo a resultados obtenidos de laboratorio, es necesario verificar que las pruebas se hayan llevado a cabo de manera correcta. Si el experimento no se realizó apropiadamente, por más que se ajuste el modelo a los resultados, éste nunca reproducirá el comportamiento real del fluido.

Existen diversas maneras de validar un experimento PVT. Esto puede lograrse mediante un balance volumétrico o composicional. Un ejemplo de ello es el método propuesto por Bashbush<sup>3</sup>, el cual permite estimar los coeficientes de equilibrio del sistema, la composición y peso molecular del líquido para un experimento de AVC. Este método también propone un criterio gráfico, el cual indica que, al graficar el

logaritmo base 10 de los coeficientes de equilibrio de cada componente contra la presión, deben obtenerse curvas suaves que no se crucen entre sí.

Si los resultados obtenidos de laboratorio cumplen con los criterios propuestos por estos métodos de validación, entonces puede considerarse que el experimento fue llevado a cabo de manera correcta y es representativo del fluido.

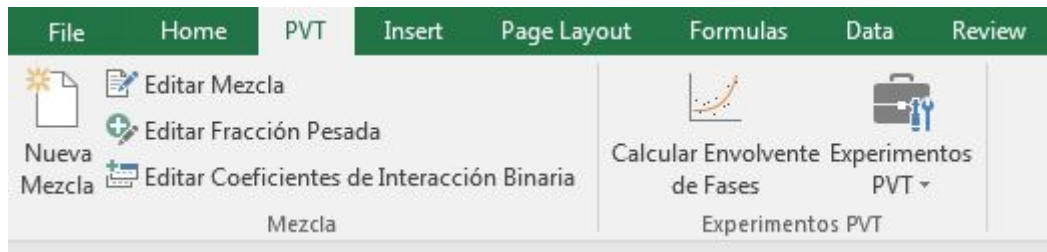


**Figura 3.11: Ejemplo de un experimento AVC que cumple con el criterio gráfico de Bashbush<sup>3</sup>. El experimento AVC fue simulado para el fluido mostrado en la Tabla 5.1 a 650 [°F].**

## 4. Desarrollo de la Herramienta de Cómputo

Se desarrolló una rutina de cómputo en la forma de un complemento del programa Microsoft Excel, capaz de construir la curva de burbuja y simular experimentos PVT de un sistema multicomponente partiendo únicamente de su composición. Las pruebas que el programa simula son aquellas que se mencionan dentro del Capítulo 3.

Al instalar el complemento, se añadirá una nueva pestaña dentro de la interfaz de Excel como se muestra en la **Figura 4.1**. Dentro de esta pestaña se encontrarán botones para definir y caracterizar el sistema a trabajar. De igual manera, se puede seleccionar el problema de equilibrio a resolver.



**Figura 4.1: Pestaña añadida por el complemento desarrollado.**

El programa consta de 3 partes importantes. La definición y caracterización de la mezcla, la construcción de la curva de burbuja y la simulación de los experimentos PVT. Dentro de esta sección se describirá cada una de estas partes.



## 4.1 Definición y Caracterización de la Mezcla

Composición de la Mezcla

# Composición de la Mezcla a Trabajar

**Biblioteca de Componentes**

- Metano
- Etano
- Propano
- Isobutano
- n-Butano
- n-pentano
- Isopentano
- Neopentano
- n-hexano
- 2-metilpentano

>>

<<

**Mezcla a Trabajar**

| Componente | Porcentaje % |
|------------|--------------|
|------------|--------------|

Suma de % = 0  
\*El programa automáticamente normalizará la suma.

Listo!

**Figura 4.2:** Formulario de Excel que permite al usuario introducir la composición del sistema.

Para la caracterización del sistema, primero se le pide al usuario que introduzca la composición del sistema. En la **Figura 4.2** se muestra el formulario mediante el cual el usuario puede introducir los componentes presentes en la mezcla y su porcentaje mol. La lista de componentes disponible así como las propiedades físicas usadas se muestra en el **Anexo C**.

De igual manera, es posible agregar un pseudocomponente de la fracción pesada, donde sus propiedades serán introducidas por el usuario, o bien, se estimarán mediante el uso de las correlaciones presentadas en el **Anexo D**. En la **Figura 4.3** se aprecia el formulario que permite caracterizar la fracción pesada.

Configuración de la Fracción Pesada

### Agregar una Fracción Pesada a los Componentes Disponibles

Nombre de la Fracción

**Información Disponible (Mínimo 2)**

Peso Molecular [lbm/lbmol]

Temperatura de Ebullición Normal [R]

Densidad Específica [1=agua]

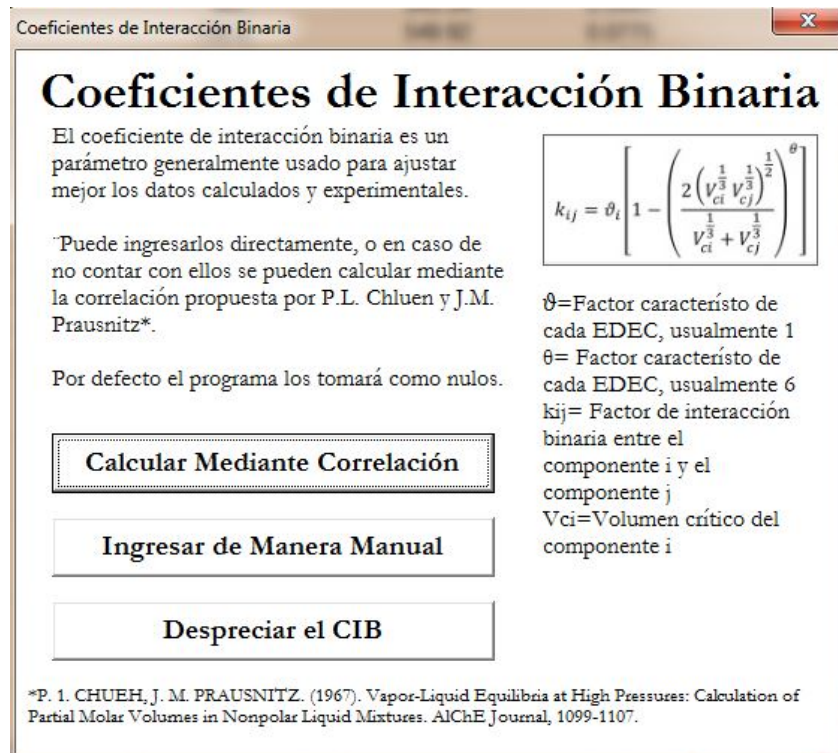
F+

| <u>Propiedades Físicas de la Fracción Pesada</u> | <u>Correlación a usar</u>                 |
|--|---|
| Temperatura Crítica[R]                           | <input type="text"/> <input type="text"/> |
| Presión Crítica [psia]                           | <input type="text"/> <input type="text"/> |
| Volumen Crítico [ft <sup>3</sup> /lbm]           | <input type="text"/> <input type="text"/> |
| Factor Acéntrico de Pitzer                       | <input type="text"/> <input type="text"/> |
| Peso Molecular [lbm/lbmol]                       | <input type="text"/> <input type="text"/> |
| Temperatura de Ebullición Normal [R]             | <input type="text"/> <input type="text"/> |
| Desnidad Específica [1=Agua]                     | <input type="text"/> <input type="text"/> |
| Factor Z Crítico [1]                             | <input type="text"/> <input type="text"/> |

**Figura 4.3: Formulario que permite la caracterización de la fracción pesada.**

El programa permite también añadir al sistema el parámetro de ajuste del coeficiente de interacción binaria (CIB), ya sea que se introduzca directamente por el usuario, o bien, que se calcule mediante una correlación<sup>5</sup>, del mismo modo es posible considerarlo nulo. La **Figura 4.4** muestra el formulario mediante el cual se pueden definir los coeficientes de interacción binaria.

Es posible caracterizar el sistema de manera más detallada, sin embargo, para fines de este trabajo, se limitará a lo presentado previamente.



**Figura 4.4: Formulario que permite calcular, ingresar o despreciar los coeficientes de interacción binaria.**

## 4.2 Construcción de la Envolvente de Fase

La **Figura 4.5** muestra el diagrama de flujo del algoritmo usado para la construcción de la envolvente de fase. Para este proceso, haciendo caso de los autores revisados en el Capítulo 3, se recomienda iniciar el proceso por la generación de la curva de burbuja.

### 4.2.1 Construcción de la Curva de Burbuja

El proceso se ilustra en la **Figura 4.5**. En el caso de la curva de burbuja es recomendable seleccionar como variable de iteración a la presión dentro del primer cálculo. Para iniciar se debe estimar una primera presión de burbuja ( $p_b$ ) del sistema a una temperatura inicial (Para fines de este trabajo, se ha seleccionado la temperatura inicial de 210 [R]). Dado que por lo general se selecciona una

temperatura inicial baja, se hace uso de la ecuación de Antoine<sup>1</sup> y de la ley de Raoult para la primera estimación.

$$\log_{10} p = A - \frac{B}{C + T} , \quad \dots\dots\dots (4. 1)$$

$$P_{v_i} = (0.0145037738) (10)^A \left(\frac{1}{10}\right)^{\left(\frac{B}{C+\frac{5}{9}T-273.15}\right)} , \quad \dots\dots\dots (4. 2)$$

$$P_b = \sum_{i=1}^c p_{v_i} z_i . \quad \dots\dots\dots (4. 3)$$

La **Ec. (4. 1)** es la ecuación generalizada de Antoine. Las unidades dependerán de los coeficientes A, B y C. Los valores que se presentan en el **Anexo C** están dados para temperaturas en [°C] y presiones en [hPa]. Aplicando las leyes de los logaritmos para despejar  $p_{vi}$ , e introduciendo el factor de conversión de [hPa] a [psia] y de [R] a [°C], se obtiene la **Ec. (4. 2)**. De esta manera, se introduce la temperatura en [R], los valores de las constantes (A, B y C) presentadas en el Anexo C y como resultado se obtiene la presión de vapor en [psia].

Una vez que se calcularon las presiones de vapor de todos los componentes de la mezcla a la temperatura inicial, se aplica la ley de Raoult. Esta establece que la presión de vapor de una mezcla ideal de líquidos es igual a la suma de las presiones de vapor de cada uno de los componentes puros multiplicado por su fracción dentro de la mezcla. De este modo, con la **Ec. (4. 3)** se calcula el primer estimado de la presión de burbuja.

Después de estimar el primer valor de  $p_b$ , es necesaria la primera estimación de los coeficientes de equilibrio. Esto se logra mediante la correlación de Wilson<sup>57</sup> (**Ec. (3. 18)**).

En este punto es donde inicia el cálculo iterativo. Este proceso iterativo se realizará hasta que la diferencia entre los coeficientes de equilibrio,

$$\bar{\omega} = |Z^L - Z^V| , \quad \dots\dots\dots (4. 4)$$

sea igual o menor a una tolerancia ( $Tol_{\bar{\omega}}$ ), lo cual indicará la proximidad al punto crítico.

Se inicia por calcular las fracciones mol de los componentes en las fases líquido y vapor. Sin embargo, dado que para el caso del punto de burbuja  $n_v \approx 0$  y  $n_L \approx 1$ , las **Ec. (3. 22)** y **(3. 23)** se reducen a

$$x_i = z_i , \dots\dots\dots (4. 5)$$

$$y_i = z_i K_i . \dots\dots\dots (4. 6)$$

Una vez que las composiciones de las fases están definidas, se calculan los factores Z de las mismas mediante la resolución de la **Ec. (1. 13)**. La resolución de dicha ecuación puede conllevar a dos casos: a) Se obtienen tres raíces reales, b) Se obtiene sólo una raíz real y dos imaginarias. Para el caso a), es necesario seleccionar la raíz que indique la menor energía libre de Gibbs, sin embargo, es práctica común el seleccionar la menor raíz para la fase líquida y la mayor para la fase vapor. Dentro de este trabajo se aplica este último criterio. El caso b) únicamente es aceptable cuando las condiciones a las que se evaluó la ecuación son las críticas; sin embargo, dado que en los problemas flash para un sistema multicomponente se resuelve la ecuación para cada una de las fases, se puede tomar como raíz correcta la única real, o bien, incrementar ligeramente la presión o temperatura hasta obtener tres raíces reales. Cualquier método de selección de raíces es válido siempre y cuando se utilice el mismo criterio para todos los cálculos<sup>56</sup>.

Seguido del cálculo de los factores Z de las fases, se evalúa la **Ec. (1. 26)** para obtener los coeficientes de fugacidad y despejando la **Ec. (1. 32)** se obtiene

$$f_i^L = \phi_i^L p x_i , \dots\dots\dots (4. 7)$$

$$f_i^V = \phi_i^V p y_i . \dots\dots\dots (4. 8)$$

Finalmente, resta evaluar las condiciones de equilibrio a la presión estimada

$$\sum_{i=1}^c \left( \frac{f_i^V}{f_i^L} - 1 \right)^2 < tol_f . \quad \dots\dots\dots (4.9)$$

Si no se cumple la condición, es necesario corregir la variable de iteración y los coeficientes de equilibrio. Esto se puede lograr mediante:

$$p^{m+1} = \sum_{i=1}^c \frac{f_i^L}{\phi_i^V} = p^m \left( \sum_{i=1}^c \frac{x_i \phi_i^L}{\phi_i^V} \right) = p^m \left( \sum_{i=1}^c x_i K_i^m \right) , \quad \dots\dots\dots (4.10)$$

$$T^{m+1} = T^m \left\{ 1 - \varepsilon_B \left[ \sum_{i=1}^c (z_i K_i^{m+1}) - 1 \right] \right\} , \quad \dots\dots\dots (4.11)^{34}$$

$$\varepsilon_B = \frac{T^m}{\{5.373 \sum_{i=1}^c [(1 + \omega_i) T_{Ci} z_i K_i^{m+1}]\}} , \quad \dots\dots\dots (4.12)^{34}$$

$$K_i^{m+1} = K_i^m \left( \frac{f_i^L}{f_i^V} \right) , \quad \dots\dots\dots (4.13)$$

donde (m) hace referencia a la iteración. Sin embargo, Mehra, Heidemann, y Aziz (1983)<sup>26</sup> proponen un algoritmo acelerado para el cálculo de los coeficientes de equilibrio, el cual consiste en el cálculo de los gradientes de la energía libre de Gibbs mediante

$$g_i = \ln \left| \frac{f_i^V}{f_i^L} \right| . \quad \dots\dots\dots (4.14)$$

También se apoya de un escalar (λ) definido como:

$$\lambda_m = \left\{ \frac{\bar{g}_{m-1}^T (\bar{g}_{m-1} - \bar{g}_m)}{(\bar{g}_{m-1} - \bar{g}_m)^T \times (\bar{g}_{m-1} - \bar{g}_m)} \right\} \lambda_{m-1} , \quad \dots\dots (4.15)$$

donde  $(\bar{g})$  hace referencia al vector de los gradientes de la energía libre de Gibbs, el subíndice  $(m)$  a la iteración y la letra  $(T)$  al vector transpuesto. Se recomienda iniciar con un valor de  $(\lambda = 1)$ . Esto también puede expresarse como:

$$\lambda_m = \frac{\sum_{i=1}^c [g_{i_{m-1}}(g_{i_{m-1}} - g_{i_m})]}{\sum_{i=1}^c [(g_{i_{m-1}} - g_{i_m})(g_{i_{m-1}} - g_{i_m})]} \lambda_{m-1} \quad \dots \quad (4.16)$$

Por lo tanto, la corrección del coeficiente de equilibrio es

$$K_i^{m+1} = \frac{K_i^m}{\exp(\lambda^m g_i)} \quad \dots \quad (4.17)$$

cabe destacar que la **Ec. (4. 17)** sólo ha mostrado ser exitosa para el caso de la curva de burbuja, por lo que para el caso de la curva de rocío se recomienda el uso de la **Ec. (4. 13)**.

Una vez efectuada la corrección, se calculan las composiciones con los nuevos coeficientes de equilibrio y se repite el proceso iterativo. Si se cumple la condición de equilibrio (**Ec. (4. 9)**), la presión estimada corresponde con la de burbuja. Se aumenta la variable independiente ( $\Delta p$  ó  $\Delta T$ ), el último valor de la variable de iteración se convierte en el primer estimado para la nueva variable independiente, repitiendo el proceso iterativo.

Una vez que se tenga por lo menos dos puntos de la curva, es posible calcular la pendiente de la curva de burbuja para seleccionar la variable de iteración

$$\sigma = \left| \frac{\Delta \ln p}{\Delta \ln T} \right| \quad \dots \quad (4.18)$$

o bien,

$$\sigma = \left| \frac{\ln \left( \frac{p^{m-2}}{p^{m-1}} \right)}{\ln \left( \frac{T^{m-2}}{T^{m-1}} \right)} \right| . \quad \dots\dots\dots (4. 19)$$

Cómo Ziervogel y Polin<sup>59</sup> proponen, cuando  $\sigma < 2$  se recomienda usar a la presión como variable de iteración, cuando  $\sigma > 20$  a la temperatura y cuando  $2 < \sigma < 20$  es indiferente la que se use.

#### 4.2.2 Construcción de la Curva de Rocío

El proceso se ilustra en la **Figura 4.6**. En el caso de la curva de rocío es recomendable seleccionar como variable de iteración a la temperatura dentro del primer cálculo. De manera similar a la curva de burbuja, es necesario realizar un primer estimado de la temperatura a una presión inicial. Una buena manera de iniciar el cálculo es seleccionar la presión atmosférica ( $p \approx 14.7[psia]$ ) y estimar la temperatura a dicha presión. Esto se puede lograr asignando un valor arbitrario de temperatura (por ejemplo  $T = 600[R]$ ), o bien, se puede estimar mediante una correlación. Peng<sup>34</sup> propone la siguiente correlación para calcular la presión de rocío

$$P \sum_{i=1}^c \frac{y_i}{p_i} - \prod_{i=1}^c p_i^{y_i} = 0 , \quad \dots\dots\dots (4. 20)$$

donde

$$p_i = P_{Si} \quad \text{cuando } T < T_{Ci} , \quad \dots\dots\dots (4. 21)$$

$$p_i = (P_{Si} P_{Ci}) \quad \text{cuando } T \leq T_{Ci} , \quad \dots\dots\dots (4. 22)$$

$$P_{Si} = P_{Ci} \exp \left[ 5.373(1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{Ci}}{T} \right) \right] . \quad \dots\dots\dots (4. 23)$$



Dado que la **Ec. (4. 20)** es una correlación para estimar la presión y no la temperatura, es necesario iterar sobre la temperatura hasta alcanzar la presión atmosférica. Este procedimiento puede iniciarse en un valor de temperatura bajo (por ejemplo 210[R]) y calcular la presión de rocío correspondiente. Si la presión está muy alejada de la presión atmosférica, se incrementa la temperatura y se vuelve a calcular la presión. Para acelerar el proceso, se hace uso de diferentes incrementos en la temperatura, los cuales se muestran en la **Tabla 4.1**.

**Tabla 4.1: Incrementos de la temperatura respecto a la presión para la estimación de la temperatura inicial.**

| <i>p</i> calculada con Ec. (4. 20) | $\Delta T$ |
|------------------------------------|------------|
| $p < 5$                            | 10         |
| $5 < p < 10$                       | 5          |
| $10 < p < 13$                      | 1          |
| $13 < p < 14.7$                    | 0.1        |

Una vez que se obtenga una presión lo suficientemente cercana a la presión atmosférica, se usa el valor de temperatura con el que se obtuvo como valor inicial.

Con los valores iniciales de presión y temperatura seleccionados, se calculan los coeficientes de equilibrio iniciales mediante la **Ec. (3. 18)**.

Nuevamente, inicia el proceso iterativo hasta que la **Ec. (4. 4)** cumpla con la tolerancia elegida.

Se calculan las fracciones mol de los componentes en las fases líquido y vapor, donde para el caso del punto de rocío  $n_v \approx 1$  y  $n_L \approx 0$ , por lo que las **Ec. (3. 22)** y **(3. 23)** se reducen a

$$x_i = \frac{z_i}{K_i} , \quad \dots\dots\dots (4. 24)$$

$$y_i = z_i . \quad \dots\dots\dots (4. 25)$$

Seguido se resuelve la **Ec. (1. 13)** para obtener los factores Z de líquido y vapor, las **Ec. (4. 7)** y **(4. 8)** para obtener las fugacidades y poder verificar la condición de equilibrio mostrada en la **Ec. (4. 9)**. En caso de no cumplirse la condición de equilibrio, se corrigen la variable de iteración y los coeficientes de equilibrio. Para el caso de la presión se usa la **Ec. (4. 10)** , mientras que para la temperatura se usa

$$T^{m+1} = T^m \left( 1 - \varepsilon_D \left\{ 1 - \sum_{i=1}^c \frac{z_i}{K_i^{m+1}} \right\} \right) , \quad \dots\dots\dots (4. 26)^{34}$$

$$\varepsilon_D = \frac{T^m}{5.373 \sum_{i=1}^c \left[ (1 + \omega_i) T_{Ci} \frac{z_i}{K_i^{m+1}} \right]} . \quad \dots\dots\dots (4. 27)^{34}$$

Para la corrección de los coeficientes de equilibrio se usa la **Ec. (4. 13)**.

Una vez efectuada la corrección, se calculan las composiciones con los nuevos coeficientes de equilibrio y se repite el proceso iterativo. Si se cumple la condición de equilibrio (**Ec. (4. 9)**), la presión estimada corresponde con la de rocío. Se aumenta la variable independiente y el último valor de la variable de iteración se convierte en el primer estimado para la nueva variable independiente, repitiendo el proceso iterativo.

Una vez que se tenga por lo menos dos puntos de la curva, es posible calcular la pendiente de la curva de rocío mediante la **Ec. (4. 19)**, para seleccionar la variable de iteración mediante el criterio de Ziervogel y Polin<sup>59</sup>.

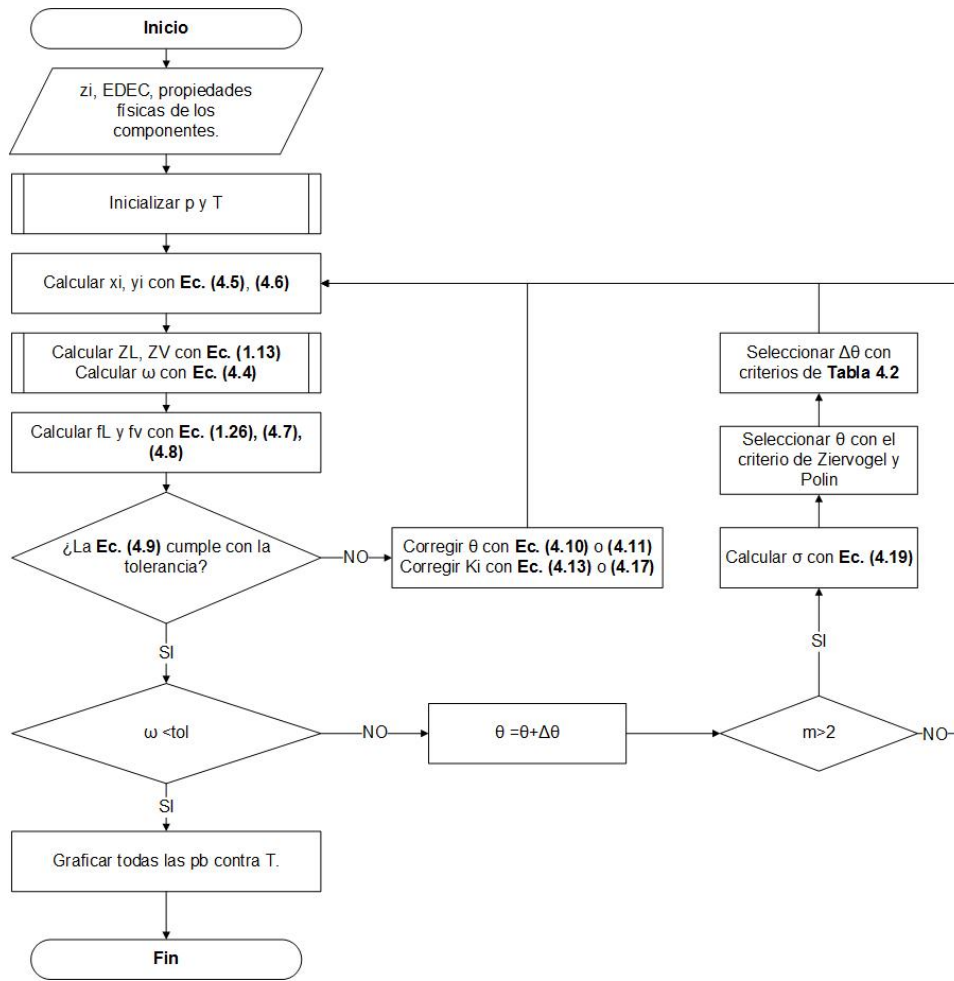
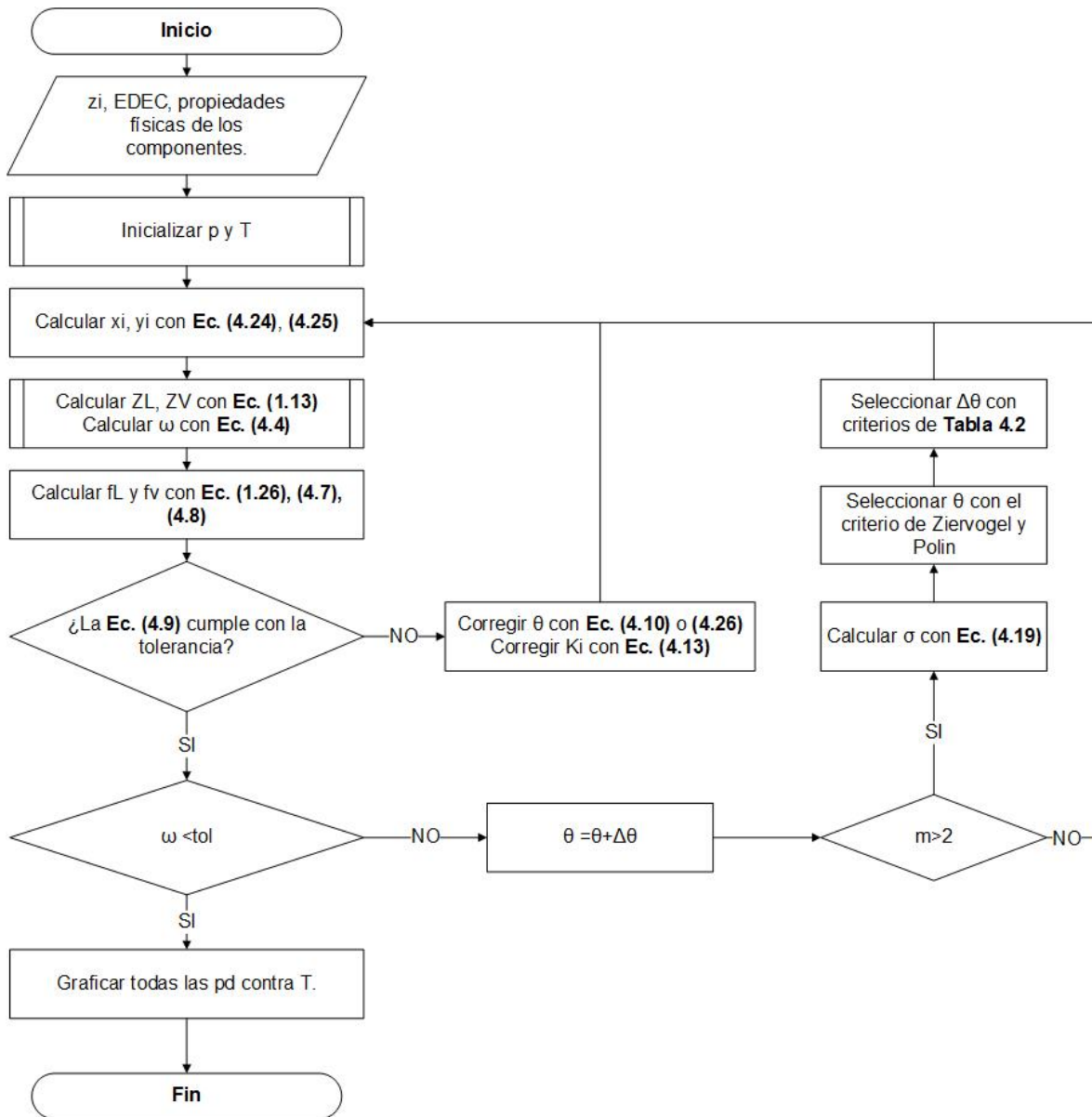


Figura 4.5: Diagrama de flujo del algoritmo para construir la curva de burbuja.



**Figura 4.6: Diagrama de flujo del algoritmo para construir la curva de rocío**

### 4.2.3 Tolerancia para las Condiciones, Incrementos de Variable Independiente y Estimación del Punto Crítico

Dentro del proceso de construcción de la envolvente de fase se pueden usar diferentes valores de tolerancias y de incrementos, con el fin de construir las curvas hasta llegar al punto crítico. En la herramienta desarrollada, se usaron tres casos para lograr dicho objetivo:

- a) **Caso 1:** Un cálculo rápido de la envolvente de fase, haciendo uso de pasos de variable grandes y tolerancias poco rigurosas. Este proceso tarda en promedio entre 3 y 5 segundos. Se usó  $Tol_{\bar{\omega}} = 10^{-12}$ , los valores de paso de variable y la tolerancia para el estado de equilibrio ( $Tol_f$ ) se ilustran en la **Tabla 4.2**.
- b) **Caso 2:** Un cálculo más detallado que el caso 1, donde se usan pasos de variable más pequeños, sin usar una tolerancia rigurosa. Este proceso tarda en promedio entre 10 y 20 segundos. Se usó  $Tol_{\bar{\omega}} = 10^{-5}$ , los valores de paso de variable y de tolerancia para el estado de equilibrio ( $Tol_f$ ) se ilustran en la **Tabla 4.3**.
- c) **Caso 3:** Un cálculo más detallado aún, donde se usan pasos de variable pequeños con una tolerancia que se hace más rigurosa a medida que se acerca al punto de burbuja. Este proceso tarda en promedio entre 50 y 60 segundos. Se usó  $Tol_{\bar{\omega}} = 10^{-12}$ , los valores de paso de variable y la tolerancia para el estado de equilibrio ( $Tol_f$ ) se ilustran en la **Tabla 4.4**.

En cuanto a la estimación del punto crítico, algunos autores como Michelsen<sup>28</sup>, proponen la extrapolación de las curvas de rocío y de burbuja para encontrar el punto crítico; sin embargo, para fines de este trabajo, esta se realizó mediante el promedio del último dato de presión y temperatura calculado durante la construcción de las curvas de rocío y burbuja. Los tres casos obtuvieron buenas estimaciones del punto crítico, la comparación de resultados para la muestra ejemplo de la **Tabla 5.1** se muestra en la **Tabla 4.5**.

Tabla 4.2: Valores de paso de variable independiente y tolerancia para el estado de equilibrio en función de la cercanía al punto crítico para el caso 1.

| $\bar{\omega}$                | $\Delta p$ [psia] ó $\Delta T$ [R] | $Tol_f$    |
|-------------------------------|------------------------------------|------------|
| $\bar{\omega} > 0.15$         | 100                                | $10^{-5}$  |
| $0.2 > \bar{\omega} > 0.10$   | 50                                 | $10^{-5}$  |
| $0.10 > \bar{\omega} > 0.05$  | 10                                 | $10^{-20}$ |
| $0.05 > \bar{\omega} > 0.01$  | 5                                  | $10^{-20}$ |
| $0.01 > \bar{\omega} > 0.005$ | 1                                  | $10^{-20}$ |
| $0.005 > \bar{\omega}$        | 0.1                                | $10^{-20}$ |

Tabla 4.3: Valores de paso de variable independiente y tolerancia para el estado de equilibrio en función de la cercanía al punto crítico para el caso 2.

| $\bar{\omega}$              | $\Delta p$ [psia] ó $\Delta T$ [R] | $Tol_f$   |
|-----------------------------|------------------------------------|-----------|
| $\bar{\omega} > 0.2$        | 10                                 | $10^{-5}$ |
| $0.2 > \bar{\omega} > 0.15$ | 5                                  | $10^{-5}$ |
| $0.15 > \bar{\omega} > 0.1$ | 1                                  | $10^{-5}$ |
| $0.1 > \bar{\omega} > 0.05$ | 0.5                                | $10^{-5}$ |
| $0.05 > \bar{\omega}$       | 0.1                                | $10^{-5}$ |

**Tabla 4.4: Valores de paso de variable independiente y tolerancia para el estado de equilibrio en función de la cercanía al punto crítico para el caso 3.**

| $\bar{\omega}$              | $\Delta p$ [psia] ó $\Delta T$ [R] | $\bar{\omega}$                      | $Tol_f$    |
|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------|
| $\bar{\omega} > 0.2$        | 10                                 | $\bar{\omega} > 10^{-3}$            | $10^{-10}$ |
| $0.2 > \bar{\omega} > 0.15$ | 5                                  | $10^{-3} > \bar{\omega} > 10^{-5}$  | $10^{-15}$ |
| $0.15 > \bar{\omega} > 0.1$ | 1                                  | $10^{-5} > \bar{\omega} > 10^{-8}$  | $10^{-20}$ |
| $0.1 > \bar{\omega} > 0.05$ | 0.5                                | $10^{-8} > \bar{\omega} > 10^{-10}$ | $10^{-30}$ |
| $0.05 > \bar{\omega}$       | 0.1                                | $10^{-10} > \bar{\omega}$           | $10^{-40}$ |

**Tabla 4.5: Comparación de la estimación del punto crítico, obtenido por los casos presentados y un simulador comercial.**

| <b>Caso</b>                | $T_c$ [R] | $p_c$ [psia] |
|----------------------------|-----------|--------------|
| <i>Simulador Comercial</i> | 1097.542  | 1623.706     |
| <i>Caso 1</i>              | 1091.652  | 1624.007     |
| <i>Caso 2</i>              | 1088.496  | 1688.503     |
| <i>Caso 3</i>              | 1094.701  | 1654.075     |

### 4.3 Simulación de Experimentos PVT

Una vez que se caracterizó el sistema y se construyó la curva de burbuja, es posible realizar la emulación de los experimentos PVT. Para esto el programa se basa en los algoritmos presentados en el Capítulo 3.

Para facilitar la configuración de las pruebas a simular, se creó un formulario para cada prueba, dentro del cual el usuario proporcionará la información necesaria para llevar a cabo la prueba.

La **Figura 4.7** observa el formulario que se usa para configurar una prueba de ECC. Tan pronto como el usuario introduce una temperatura, el formulario realiza un Spline con los datos de la curva de burbuja y propone un aproximado del punto de burbuja a dicha temperatura. El propósito de estos es que el usuario indique una presión inicial por arriba del punto de burbuja, para observar el comportamiento volumétrico del sistema bajosaturado y saturado.

Expansión a Composición Constante

## Configuración del Experimento de Expansión a Composición Constante

Estado Inicial de la Muestra

Muestra de Aceite       Muestra de Gas

Temperatura del Experimento [°F]     

Presión Inicial del Experimento [Psia]     

*Se estimó que la presión de burbuja a 200[°F] Es aproximadamente de 2180.05[psia]*

Paso de Presión por Etapa [Psia]     

**Figura 4.7:** Formulario para la configuración de una ECC. Dentro de la imagen se muestra el funcionamiento del Spline para sugerir al usuario un aproximado de la presión de burbuja a la temperatura que se introduce.

La **Figura 4.8** muestra el formulario que permite configurar un experimento de LD. Dado que este experimento inicia a la presión de saturación, no es necesario que se realice un Spline (método de interpolación) para ofrecer al usuario una sugerencia de presión. Al introducir la temperatura, automáticamente se determinará la presión de burbuja correspondiente mediante cálculos de equilibrio.



Separación Diferencial

## Configuración del Experimento de Separación Diferencial

*Temperatura del Experimento [°F]*

*Paso de Presión por Etapa [Psia]*

\*Experimento solo para Aceite

**Figura 4.8: Formulario para configurar una LD.**

En la **Figura 4.9** se ilustra el formulario que se usa para configurar un AVC. De manera similar a la LD, no hay necesidad de un Spline, sin embargo, este experimento en lugar de llegar hasta condiciones estándar, llega hasta condiciones de abandono. Suponiendo que durante la expansión del yacimiento la temperatura no varía, solamente se pide la presión de abandono.

Dentro de los experimentos anteriores, el usuario tiene la libertad de seleccionar el paso de presión que deseé. De esta manera el experimento puede ser tan detallado como uno deseé.

Agotamiento a Volumen Constante

## Configuración del Experimento de Agotamiento a Volumen Constante

*Estado Inicial de la Muestra*

Muestra de Aceite       Muestra de Gas

*Temperatura del Experimento [°F]*

*Paso de Presión por Etapa [Psia]*

*Presión Final [psia]*

**Figura 4.9: Formulario para configurar un AVC.**

El último experimento disponible es la prueba de separadores, cuyo formulario se muestra en la **Figura 4.10**. Para esta prueba, se le pide al usuario que ingrese la temperatura que se observa en la entrada al separador, así como el número de etapas de separación que se presentan. El formulario permite configurar la prueba hasta para tres etapas de separación. De la misma manera, se pide que se ingresen las condiciones de cada separador, siendo para el último las condiciones estándar.

Prueba de Separadores

## Configuración de la Prueba Flash de Separación

Estado Inicial de la Muestra

Muestra de Aceite       Muestra de Gas

Temperatura de Entrada [°F]

Número de Etapas de Separación

Primera Etapa de Separación

Presión de Separador [Psia]

Temperatura de Separador [°F]

Segunda Etapa de Separación

Presión de Separador [Psia]

Temperatura de Separador [°F]

Tercera Etapa de Separación

Presión de Separador [Psia]

Temperatura de Separador [°F]

Figura 4.10: Formulario para configurar una prueba de separadores. Se muestra en la imagen la opción de simular hasta tres etapas. Automáticamente la última etapa se configura a condiciones estándar.

## 5. Resultados

Al ser un complemento de Excel, los resultados de cada prueba son mostrados en hojas cálculo, donde su manejo puede ser más sencillo. Los resultados obtenidos para la construcción de la envolvente de fase, se cuenta con los datos de presión, temperatura y coeficientes de equilibrio. Estos se encuentran en divididos en dos hojas, una para los resultados obtenidos de cada curva. Por otro lado, para los experimentos PVT se muestran las propiedades volumétricas calculadas en una hoja y en otra los datos composicionales de la fase vapor y líquido.

Para la ilustración de los resultados obtenidos por el programa, se mostrarán aquellos obtenidos mediante el caso 3 mostrado en el Capítulo 4, para la composición ejemplo que se muestra en la **Tabla 5.1**, donde la fracción pesada ( $C_{7+}$ ) se caracterizó mediante correlaciones partiendo de una masa molecular de 203 [lb/mol] y una densidad específica de 0.8494 [Agua = 1]. Las propiedades de la fracción pesada se muestran en la **Tabla 5.2**.

**Tabla 5.1: Composición de la mezcla ejemplo.**

| <i>Componente</i>         | <i>Fracción inicial</i> | <i>Masa Molecular [lb/mol]</i> |
|---------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| <i>Metano</i>             | 0.4117                  | 16.042                         |
| <i>Etano</i>              | 0.1033                  | 30.069                         |
| <i>Propano</i>            | 0.0701                  | 44.096                         |
| <i>Isobutano</i>          | 0.0134                  | 58.122                         |
| <i>n-Butano</i>           | 0.035                   | 58.122                         |
| <i>n-pentano</i>          | 0.0202                  | 72.149                         |
| <i>Isopentano</i>         | 0.0148                  | 72.149                         |
| <i>n-hexano</i>           | 0.0291                  | 86.175                         |
| <i>Dióxido de carbono</i> | 0.0153                  | 44.01                          |
| <i>Ácido Sulhídrico</i>   | 0.0026                  | 34.082                         |
| <i>Nitrógeno</i>          | 0.0032                  | 28.0135                        |
| <i>Heptano Plus</i>       | 0.2813                  | 203                            |

**Tabla 5.2: Propiedades de la fracción pesada.**

| <i>Propiedades de la fracción pesada</i>   | <i>Correlación usada</i> |                                 |
|--|--------------------------|---------------------------------|
| <i>Masa molecular lb/mol</i>               | 203                      | -                               |
| <i>Punto de ebullición, R @14.696 psia</i> | 957.42                   | Sancet (2007)                   |
| <i>SG @C.E. ( 1=agua)</i>                  | 0.8494                   | -                               |
| <i>Factor Z crítico</i>                    | 0.2421                   | Salerno et al. (1985)           |
| <i>Presión crítica, psia</i>               | 284.02                   | Twu (1984)                      |
| <i>Temperatura crítica, °F</i>             | 853.42                   | Twu (1984)                      |
| <i>Volumen crítico, ft<sup>3</sup>/lb</i>  | 0.0587                   | Watansiri-Owens-Starling (1985) |
| <i>Factor acéntrico de Pitzer</i>          | 0.5279                   | Magoulas y Tassios (1990)       |

La **Figura 5.1** y **Figura 5.2** muestran los resultados obtenidos en el cálculo de la curva de burbuja. Mientras que la **Figura 5.3** y **Figura 5.4** muestran los resultados obtenidos para la curva de rocío. La **Figura 5.5** muestra la envolvente completa.

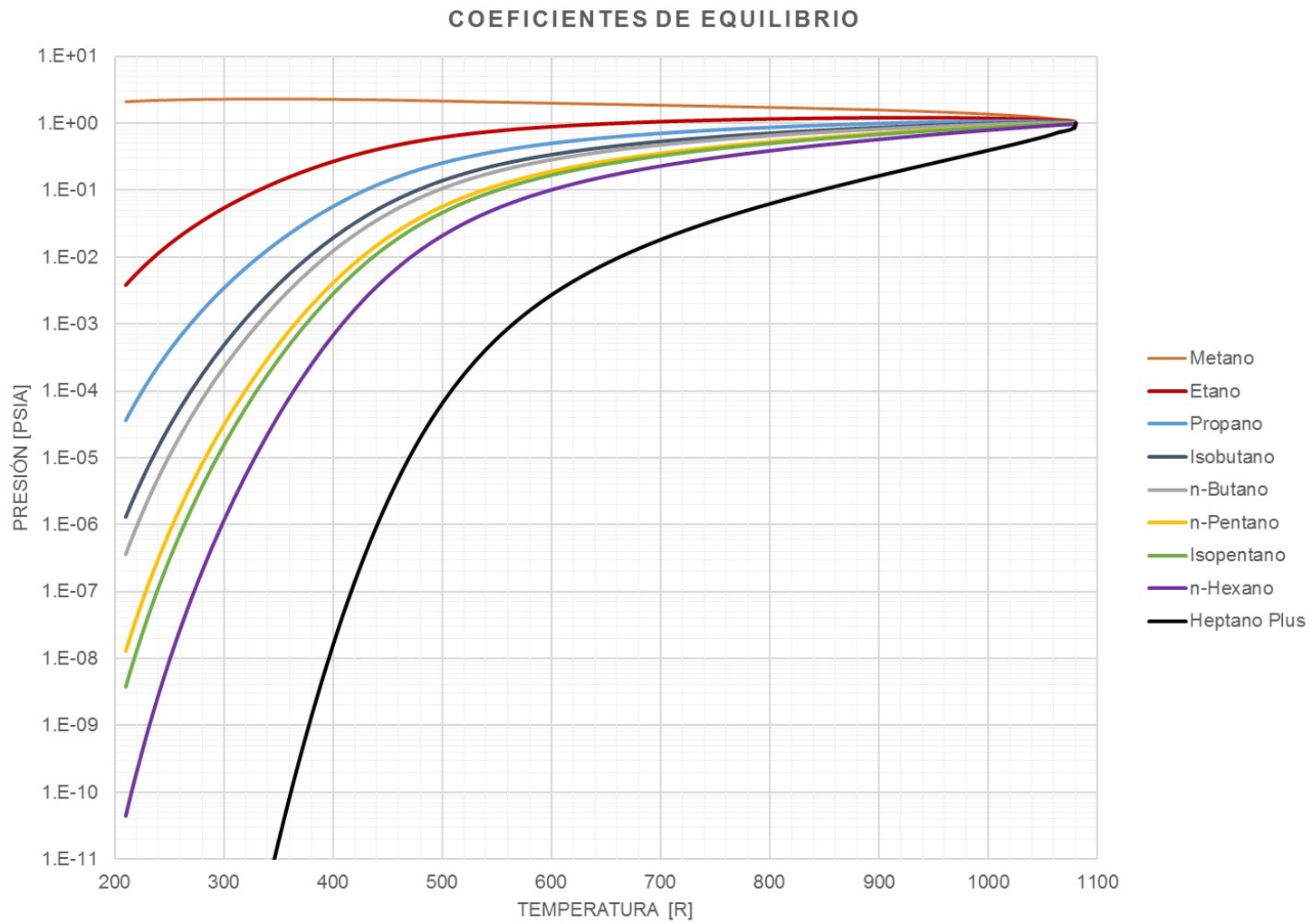
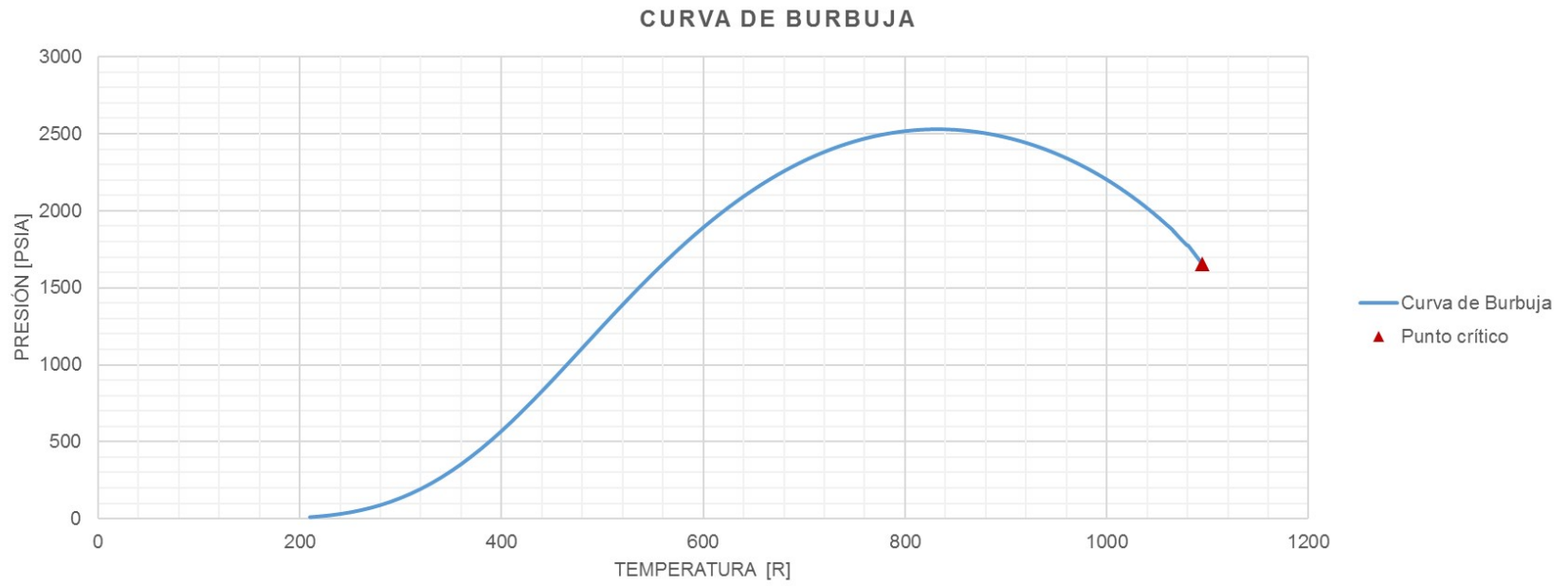


Figura 5.1: Representación gráfica de los coeficientes de equilibrio de los componentes a lo largo de la curva de burbuja.



**Figura 5.2: Representación gráfica de los puntos calculados para la curva de burbuja.**

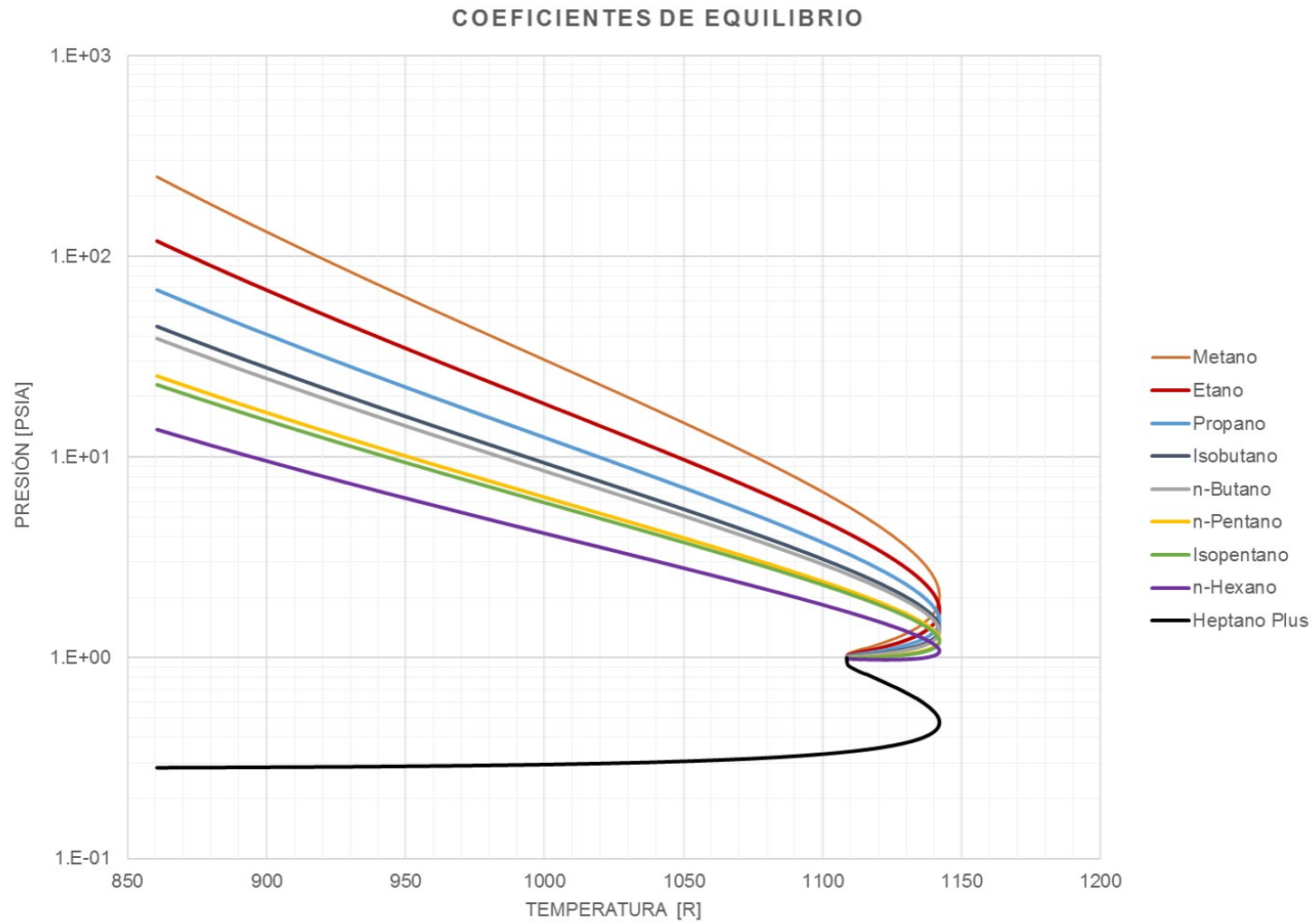
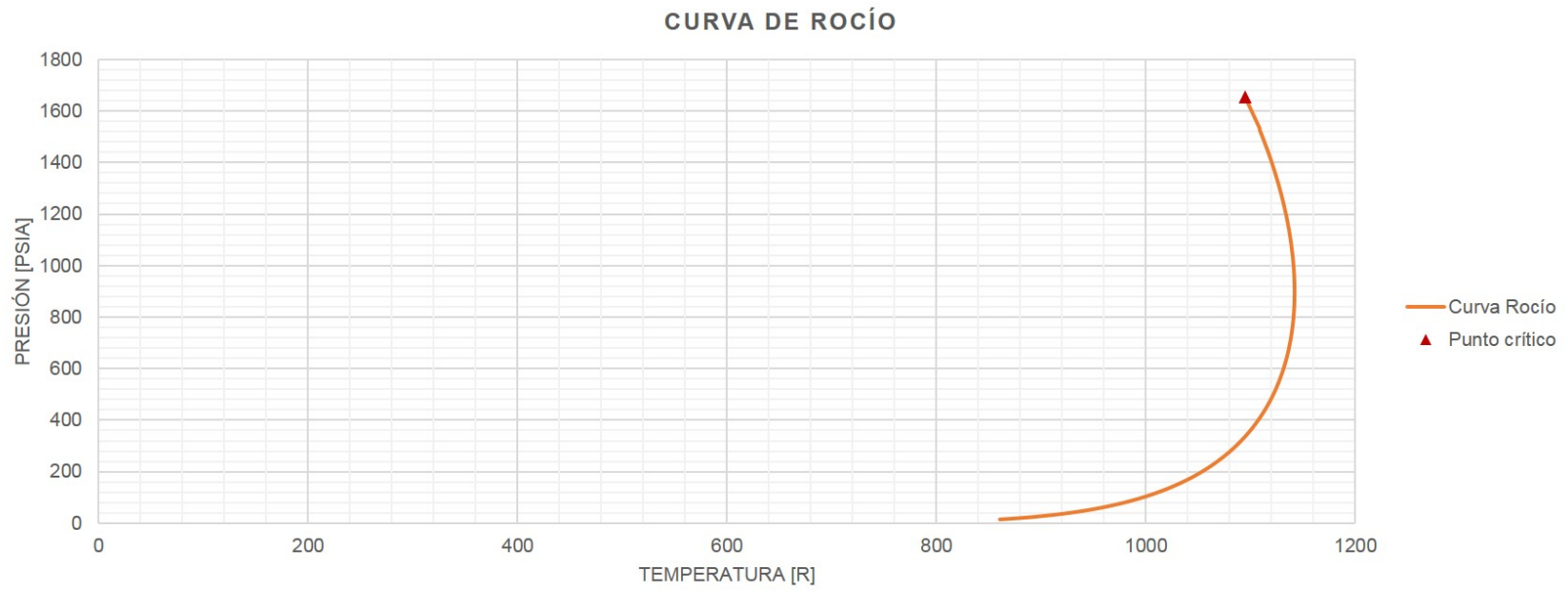
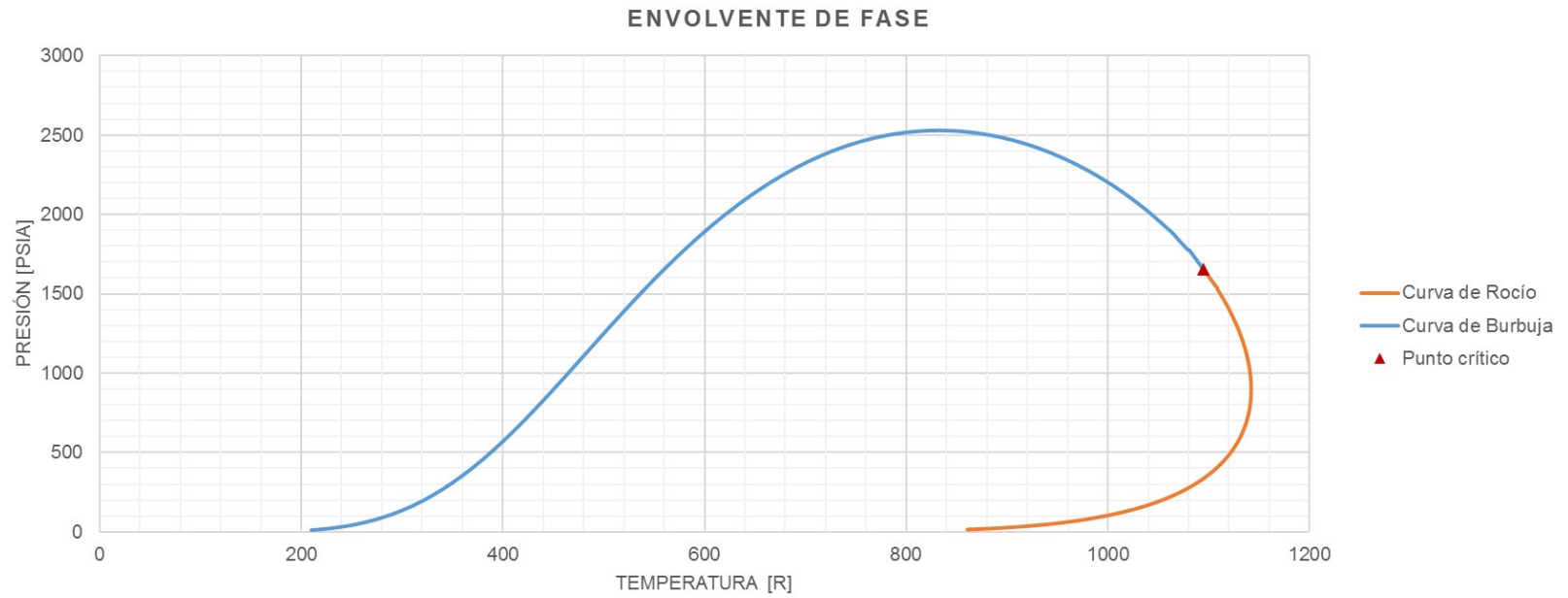


Figura 5.3: Representación gráfica de los coeficientes de equilibrio de los componentes a lo largo de la curva de rocío.





**Figura 5.4:** Representación gráfica de los puntos calculados para la curva de rocío.



**Figura 5.5:** Representación gráfica de los puntos calculados para la envolvente de fase.

Los resultados obtenidos de la simulación de experimentos PVT dependerá de la prueba a emular. En la **Tabla 5.3** se mencionarán las propiedades que se calculan para cada una.

**Tabla 5.3: Propiedades que se calculan por cada prueba.**

| <b>Propiedades</b>                           |                       | <b>ECC</b> | <b>LD</b> | <b>AVC</b> | <b>PS</b> |
|--|-----------------------|------------|-----------|------------|-----------|
| Porcentaje del gas total producido           | $\%G_p$               |            |           | X          |           |
| Factor de volumen del gas                    | $B_g [ft^3/Scf]$      | X          | X         | X          | X         |
| Densidad del aceite                          | $\rho_o [g/cm^3]$     | X          | X         | X          | X         |
| Densidad específica del gas                  | $\gamma_g [Aire = 1]$ | X          | X         | X          | X         |
| Factor de volumen del aceite                 | $B_o [bbl/Stb]$       | X          | X         | X          | X         |
| Factor Z de dos fases                        | $Z_{Dos Fases}$       |            |           | X          |           |
| Factor Z del líquido                         | $Z^L$                 | X          | X         | X          | X         |
| Factor Z del vapor                           | $Z^V$                 | X          | X         | X          | X         |
| Número de moles de líquido                   | $n_L$                 | X          | X         | X          | X         |
| Número de moles de vapor                     | $n_v$                 | X          | X         | X          | X         |
| Número de moles de vapor remanentes          | $n_{vr}$              |            |           | X          |           |
| Número de moles producidos                   | $n_p$                 |            |           | X          |           |
| Número de moles producidos acumulados        | $[n_p]_p$             |            |           | X          |           |
| Peso Molar Aparente del Gas                  | $M_g [lb/mol]$        | X          | X         | X          | X         |
| Peso Molar Aparente del Líquido              | $M_L [lb/mol]$        | X          | X         | X          | X         |
| Relación de solubilidad del gas en el aceite | $R_s [ft^3/Stb]$      | X          | X         | X          | X         |
| Volumen de gas producido                     | $G_p [Sft^3]$         |            | X         | X          | X         |
| Volumen de gas producido acumulado           | $[G_p]_p [Scf]$       |            | X         | X          | X         |
| Volumen del gas                              | $V_g [ft^3]$          | X          | X         | X          | X         |
| Volumen del líquido                          | $V_L [ft^3]$          | X          | X         | X          | X         |
| Volumen relativo del líquido                 | $V_{Lrel}$            | X          | X         | X          | X         |
| Volumen total                                | $V_t [ft^3]$          | X          |           | X          |           |
| Volumen total relativo                       | $V_{trel}$            | X          |           | X          |           |

Aunado a estas propiedades, se calcula la composición de las fases líquido y vapor en cada etapa de la prueba.

Para fines de ejemplificar los resultados obtenidos de la simulación de las pruebas se simularon los siguientes experimentos PVT:

- Expansión a Composición Constante @200°F.
- Liberación Diferencial @200 °F.
- Agotamiento a Volumen constante @200°F, con una presión de abandono de 50 psia.
- Prueba de separadores de 3 etapas:
  - Fluido de entrada @200°F;
  - etapa 1 @100°F y 300 psia;
  - etapa 2 @80° y 100 psia;
  - y etapa 3 @60°F y 14.7 psia.

En la **Figura 5.7**, se observa una de las hojas donde se muestran las propiedades calculadas en la simulación de los experimentos PVT. De la misma manera, en la **Figura 5.7** se muestra una de las hojas donde se muestran las composiciones de las fases obtenidas en las simulaciones de las pruebas.

| 1  | 2     | 3           | 4        | 5          | 6          | 7          | 8        | 9            | 10           | 11           | 12       | 13       | 14       | 15       | 16                          | 17                          | 18                |                             |
|--|-------|-------------|----------|------------|------------|------------|----------|--------------|--------------|--------------|----------|----------|----------|----------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|
| 1 Experimento: Expansión a Composición Constante |       |             |          |            |            |            |          |              |              |              |          |          |          |          |                             |                             |                   |                             |
| 2  | T [R] | P [psia]    | Vi [ft³] | Vg [ft³]   | Vt [ft³]   | Vt rel     | Vi rel   | Bo [bbt/stb] | Bg [ft³/Scf] | Rs [ft³/stb] | nl       | nv       | Zl       | Zv       | M. Mol Aparente Gas [g/mol] | M. Mol Aparente Liq [g/mol] | G.E. Gas [Aire=1] | Densidad del Aceite [gr/cc] |
| 3  | 660   | 2500        | 2.372858 | 0          | 2.372858   | 0.98359    | 0.98359  | 1.565012     | 0            | 922.974813   | 1        | 0        | 0.837537 | 0.830797 | 21.615421                   | 78.60327                    | 0                 | 0.536628                    |
| 4  | 660   | 2350        | 2.384875 | 0          | 2.384875   | 0.988571   | 0.988571 | 1.572937     | 0            | 922.974813   | 1        | 0        | 0.791271 | 0.830168 | 21.615421                   | 78.60327                    | 0                 | 0.527955                    |
| 5  | 660   | 2200        | 2.397573 | 0          | 2.397573   | 0.993834   | 0.993834 | 1.581312     | 0            | 922.974813   | 1        | 0        | 0.744709 | 0.830759 | 21.615421                   | 78.60327                    | 0                 | 0.525158                    |
| 6  | 660   | 2050        | 2.411024 | 0          | 2.411024   | 0.99941    | 0.99941  | 1.590184     | 0            | 922.974813   | 1        | 0        | 0.697826 | 0.832656 | 21.615421                   | 78.60327                    | 0                 | 0.522229                    |
| 7  | 660   | 2034.641423 | 2.412447 | 0          | 2.412447   | 1          | 1        | 1.591122     | 0            | 922.974813   | 1        | 0        | 0.693007 | 0.832927 | 21.615421                   | 78.60327                    | 0                 | 0.521592                    |
| 8  | 660   | 1900        | 2.33972  | 0.190546   | 2.530267   | 1.048838   | 0.969853 | 1.543155     | 0.000765     | 922.269153   | 0.938774 | 0.061226 | 0.668573 | 0.834852 | 21.642882                   | 82.318186                   | 0.747234          | 0.529072                    |
| 9  | 660   | 1750        | 2.270607 | 0.408983   | 2.679591   | 1.110735   | 0.941205 | 1.497572     | 0.001641     | 921.460203   | 0.879598 | 0.120402 | 0.637805 | 0.839271 | 21.630975                   | 86.401796                   | 0.746823          | 0.53615                     |
| 10   | 660   | 1600        | 2.206485 | 0.656216   | 2.862701   | 1.186638   | 0.914625 | 1.455281     | 0.002633     | 920.544611   | 0.824514 | 0.175486 | 0.604525 | 0.84473  | 21.654975                   | 90.723861                   | 0.747651          | 0.543051                    |
| 11   | 660   | 1450        | 2.146371 | 0.944606   | 3.090977   | 1.281262   | 0.889707 | 1.415633     | 0.00379      | 919.4766     | 0.772836 | 0.227164 | 0.568561 | 0.851277 | 21.716899                   | 95.324208                   | 0.749789          | 0.549803                    |
| 12   | 660   | 1300        | 2.089396 | 1.291857   | 3.381253   | 1.401586   | 0.86609  | 1.378055     | 0.005183     | 918.190606   | 0.72396  | 0.27604  | 0.529714 | 0.858969 | 21.820423                   | 100.25413                   | 0.753364          | 0.556439                    |
| 13   | 660   | 1150        | 2.034746 | 1.724707   | 3.759453   | 1.558357   | 0.843437 | 1.342011     | 0.00692      | 916.587608   | 0.677334 | 0.322666 | 0.48775  | 0.867865 | 21.971519                   | 105.581289                  | 0.75858           | 0.562991                    |
| 14   | 660   | 1000        | 1.981601 | 2.285968   | 4.267569   | 1.768979   | 0.821407 | 1.306959     | 0.009172     | 914.509058   | 0.632422 | 0.367578 | 0.442386 | 0.878038 | 22.179509                   | 111.397981                  | 0.765761          | 0.569495                    |
| 15   | 660   | 850         | 1.929041 | 3.049182   | 4.978223   | 2.063557   | 0.79962  | 1.272293     | 0.012235     | 911.682604   | 0.588653 | 0.411347 | 0.393272 | 0.889582 | 22.458884                   | 117.836625                  | 0.775407          | 0.575996                    |
| 16   | 660   | 700         | 1.875916 | 4.152352   | 6.028268   | 2.498819   | 0.777599 | 1.237255     | 0.016661     | 907.597172   | 0.545353 | 0.454647 | 0.339958 | 0.902631 | 22.83291                    | 125.097515                  | 0.78832           | 0.582552                    |
| 17   | 660   | 550         | 1.820583 | 5.88783    | 7.708413   | 3.195267   | 0.754662 | 1.20076      | 0.023624     | 901.170078   | 0.501629 | 0.498371 | 0.281827 | 0.917397 | 23.34129                    | 133.506337                  | 0.805872          | 0.589245                    |
| 18   | 660   | 400         | 1.76029  | 8.997889   | 10.758178  | 4.459446   | 0.72967  | 1.160994     | 0.036103     | 889.652419   | 0.45608  | 0.54392  | 0.217969 | 0.934238 | 24.058905                   | 143.652793                  | 0.830649          | 0.596201                    |
| 19   | 660   | 250         | 1.689339 | 16.052093  | 17.741432  | 7.354122   | 0.700259 | 1.114199     | 0.064408     | 863.528185   | 0.406007 | 0.593993 | 0.146864 | 0.953854 | 25.15381                    | 156.800576                  | 0.868451          | 0.603651                    |
| 20   | 660   | 100         | 1.590488 | 45.444376  | 47.034864  | 19.496742  | 0.659284 | 1.049002     | 0.182342     | 754.678073   | 0.343941 | 0.656059 | 0.065289 | 0.977978 | 27.169261                   | 176.712485                  | 0.938036          | 0.612128                    |
| 21   | 660   | 14.7        | 1.478629 | 341.188905 | 342.667534 | 142.041456 | 0.612917 | 0.975225     | 1.368991     | -340.569449  | 0.288999 | 0.711001 | 0.010619 | 0.995942 | 30.31026                    | 197.414621                  | 1.04648           | 0.618071                    |
| 22   | 646   | 14.7        | 1.482149 | 332.343682 | 333.82583  | 138.376421 | 0.614376 | 0.977547     | 1.3335       | -307.812432  | 0.29231  | 0.70769  | 0.010752 | 0.995783 | 29.851217                   | 196.63344                   | 1.030632          | 0.621198                    |
| 23   | 632   | 14.7        | 1.484294 | 323.585626 | 325.06992  | 134.746949 | 0.615265 | 0.978962     | 1.298359     | -275.378225  | 0.295561 | 0.704439 | 0.010884 | 0.995594 | 29.471847                   | 195.702647                  | 1.017534          | 0.624232                    |
| 24   | 618   | 14.7        | 1.485849 | 314.823555 | 316.309403 | 131.115568 | 0.615909 | 0.979987     | 1.263202     | -242.92915   | 0.29896  | 0.70104  | 0.011016 | 0.99538  | 29.13856                    | 194.594783                  | 1.006027          | 0.627178                    |
| 25   | 604   | 14.7        | 1.487441 | 305.983206 | 307.470646 | 127.451754 | 0.616569 | 0.981037     | 1.227731     | -210.190183  | 0.302688 | 0.697312 | 0.011144 | 0.995147 | 28.823779                   | 193.281634                  | 0.995159          | 0.630004                    |
| 26   | 590   | 14.7        | 1.48956  | 297.006208 | 298.495768 | 123.731516 | 0.617448 | 0.982435     | 1.191712     | -176.945156  | 0.306913 | 0.693087 | 0.011268 | 0.994899 | 28.505313                   | 191.737077                  | 0.984164          | 0.632827                    |
| 27   | 576   | 14.7        | 1.492567 | 287.850831 | 289.343398 | 119.937705 | 0.618694 | 0.984418     | 1.154977     | -143.039528  | 0.311774 | 0.688226 | 0.011385 | 0.994643 | 28.166123                   | 189.940966                  | 0.972453          | 0.635545                    |
| 28   | 562   | 14.7        | 1.496688 | 278.492941 | 279.989629 | 116.06041  | 0.620402 | 0.987136     | 1.117429     | -108.383922  | 0.317381 | 0.682619 | 0.011494 | 0.994381 | 27.794425                   | 187.882292                  | 0.95962           | 0.6382                      |
| 29   | 548   | 14.7        | 1.502022 | 268.927597 | 270.429619 | 112.097625 | 0.622613 | 0.990654     | 1.079049     | -72.96004    | 0.323807 | 0.676193 | 0.011595 | 0.994117 | 27.383619                   | 185.563065                  | 0.945436          | 0.640801                    |
| 30   | 534   | 14.7        | 1.508555 | 259.164977 | 260.673532 | 108.053563 | 0.625321 | 0.994963     | 1.039877     | -36.805575   | 0.331092 | 0.668908 | 0.011688 | 0.993853 | 26.931956                   | 182.995113                  | 0.929842          | 0.643353                    |
| 31   | 520   | 14.7        | 1.516192 | 249.226541 | 250.742732 | 103.93708  | 0.628487 | 1            | 1            | 0            | 0.339249 | 0.660751 | 0.011773 | 0.993589 | 26.44137                    | 180.198203                  | 0.912905          | 0.645858                    |

Figura 5.6: Representación de los resultados de las propiedades calculadas mediante la simulación de experimentos PVT (particularmente en la figura se muestran los resultados para la ECC).

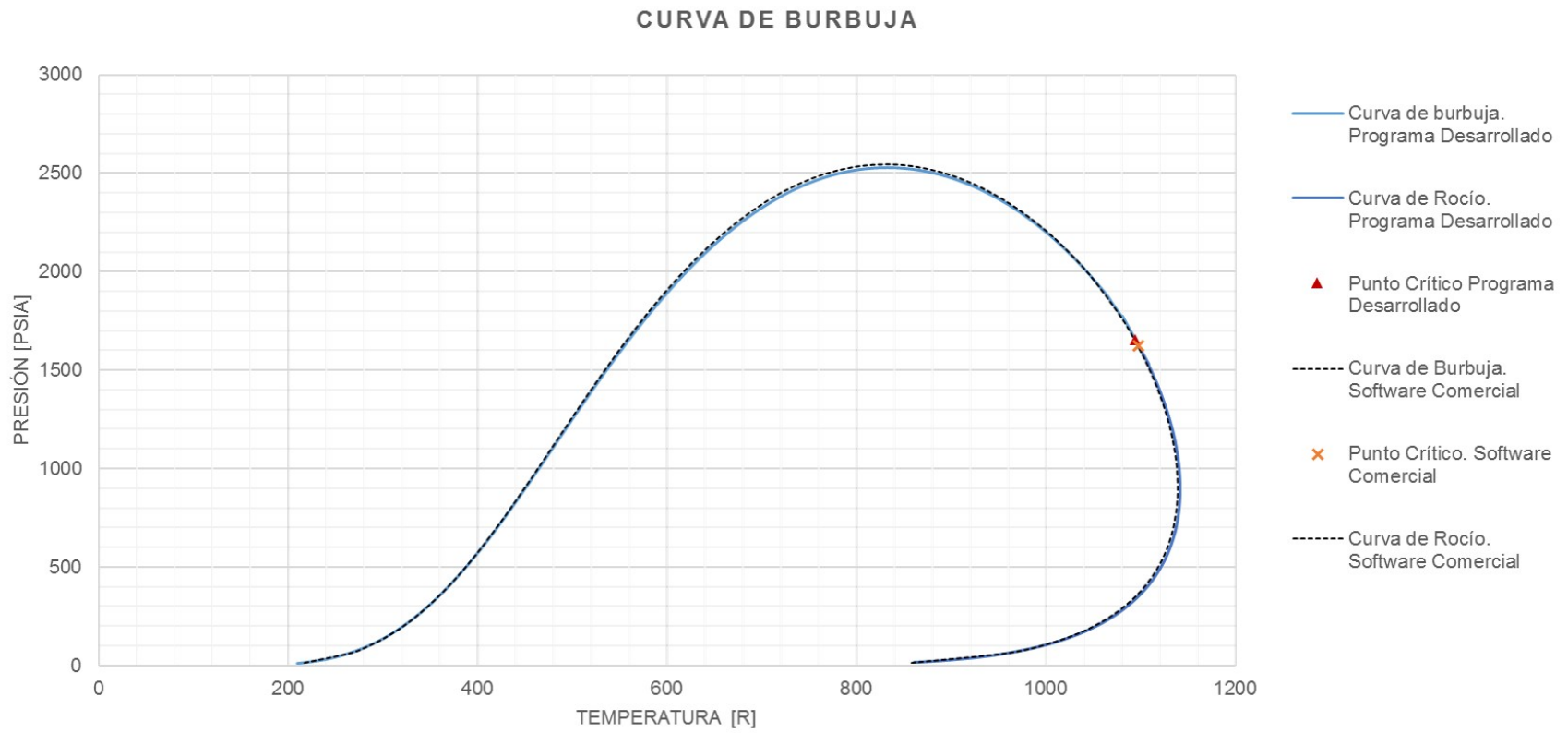


|    | 1  | 2                                    | 3        | 4        | 5        | 6              | 7        | 8        | 9        | 10       | 11       | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       | 19       | 20       | 21       | 22       | 23       | 24       | 25       | 26       |          |
|----|--|--------------------------------------|----------|----------|----------|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1  | Experimento: Expansión a Composición Constante |                                      |          |          |          |                |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 2  |  |                                      |          |          |          |                |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 3  | Temperatura del Experimento [°F] 200           |                                      |          |          |          |                |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 4  | Presión de Saturación [psia] 2034.641423       |                                      |          |          |          |                |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 5  |  |                                      |          |          |          |                |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 6  | Etapa  | 0                                    | 1        | 2        | 3        | 4              | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       | 11       | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       | 19       | 20       | 21       | 22       | 23       | 24       |          |
| 7  | Temperatura [R]                                | 660                                  | 660      | 660      | 660      | 660            | 660      | 660      | 660      | 660      | 660      | 660      | 660      | 660      | 660      | 660      | 660      | 660      | 660      | 660      | 660      | 646      | 632      | 618      | 604      | 590      | 576      |
| 8  | Presión [psia]                                 | 2500                                 | 2350     | 2200     | 2050     | Pb=2034.641423 | 1900     | 1750     | 1600     | 1450     | 1300     | 1150     | 1000     | 850      | 700      | 550      | 400      | 250      | 100      | 14.7     | 14.7     | 14.7     | 14.7     | 14.7     | 14.7     | 14.7     |          |
| 9  | Componente                                     | Fracción Mol del Líquido en la Celda |          |          |          |                |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 10 | Heptano Plus                                   | 0.2813                               | 0.2813   | 0.2813   | 0.2813   | 0.2813         | 0.299468 | 0.319499 | 0.340782 | 0.363546 | 0.388094 | 0.41483  | 0.44432  | 0.47739  | 0.515321 | 0.56025  | 0.616175 | 0.692019 | 0.815954 | 0.958884 | 0.952863 | 0.945686 | 0.937147 | 0.927042 | 0.915195 | 0.901488 | 0.887811 |
| 11 | Ácido Sulfhídrico                              | 0.0026                               | 0.0026   | 0.0026   | 0.0026   | 0.0026         | 0.002631 | 0.002656 | 0.00267  | 0.002671 | 0.002654 | 0.002612 | 0.002539 | 0.002422 | 0.002248 | 0.001996 | 0.00164  | 0.00115  | 0.000504 | 0.000075 | 0.000082 | 0.000089 | 0.000098 | 0.000108 | 0.000121 | 0.000135 | 0.00015  |
| 12 | Dióxido de carbono                             | 0.0153                               | 0.0153   | 0.0153   | 0.0153   | 0.0153         | 0.015131 | 0.014886 | 0.014557 | 0.014129 | 0.013583 | 0.012894 | 0.012038 | 0.010982 | 0.009694 | 0.008137 | 0.006282 | 0.004117 | 0.001681 | 0.000241 | 0.000259 | 0.000279 | 0.000303 | 0.00033  | 0.000363 | 0.000401 | 0.00044  |
| 13 | Nitrogeno                                      | 0.0032                               | 0.0032   | 0.0032   | 0.0032   | 0.0032         | 0.002828 | 0.002475 | 0.002153 | 0.001859 | 0.001589 | 0.00134  | 0.001111 | 0.000899 | 0.000704 | 0.000525 | 0.00036  | 0.00021  | 0.000077 | 0.00001  | 0.000011 | 0.000011 | 0.000011 | 0.000011 | 0.000011 | 0.000011 | 0.000011 |
| 14 | Metano   | 0.4117                               | 0.4117   | 0.4117   | 0.4117   | 0.4117         | 0.387427 | 0.361237 | 0.334157 | 0.306154 | 0.277205 | 0.247902 | 0.216462 | 0.184735 | 0.152219 | 0.119083 | 0.085611 | 0.052276 | 0.019953 | 0.002768 | 0.002853 | 0.002949 | 0.003057 | 0.00318  | 0.003321 | 0.003483 | 0.00365  |
| 15 | Etano  | 0.1033                               | 0.1033   | 0.1033   | 0.1033   | 0.1033         | 0.103163 | 0.102655 | 0.101683 | 0.100129 | 0.097841 | 0.094623 | 0.090221 | 0.084311 | 0.076481 | 0.066226 | 0.052956 | 0.036091 | 0.015373 | 0.002262 | 0.002435 | 0.002633 | 0.002863 | 0.003131 | 0.003447 | 0.003821 | 0.00425  |
| 16 | Propano  | 0.0701                               | 0.0701   | 0.0701   | 0.0701   | 0.0701         | 0.071751 | 0.073412 | 0.074967 | 0.076352 | 0.077478 | 0.078197 | 0.078303 | 0.077464 | 0.075153 | 0.070518 | 0.062133 | 0.047622 | 0.023299 | 0.003725 | 0.004137 | 0.004622 | 0.005199 | 0.005891 | 0.006728 | 0.00775  | 0.00887  |
| 17 | Isobutano                                      | 0.0134                               | 0.0134   | 0.0134   | 0.0134   | 0.0134         | 0.013874 | 0.014381 | 0.014897 | 0.015416 | 0.015928 | 0.016418 | 0.016855 | 0.01719  | 0.01733  | 0.017098 | 0.016131 | 0.013627 | 0.007886 | 0.001362 | 0.001545 | 0.001784 | 0.002028 | 0.002351 | 0.002746 | 0.003234 | 0.00382  |
| 18 | n-Butano                                       | 0.035                                | 0.035    | 0.035    | 0.035    | 0.035          | 0.036374 | 0.037856 | 0.039383 | 0.040946 | 0.042526 | 0.044091 | 0.045579 | 0.046876 | 0.047765 | 0.047809 | 0.046049 | 0.04017  | 0.023906 | 0.004431 | 0.005062 | 0.005822 | 0.006744 | 0.007872 | 0.00926  | 0.010977 | 0.01297  |
| 19 | Isopentano                                     | 0.0148                               | 0.0148   | 0.0148   | 0.0148   | 0.0148         | 0.01552  | 0.016313 | 0.017151 | 0.018038 | 0.018976 | 0.019966 | 0.021006 | 0.022082 | 0.023159 | 0.024138 | 0.024738 | 0.024023 | 0.017811 | 0.004203 | 0.004906 | 0.005759 | 0.006797 | 0.00806  | 0.009591 | 0.011434 | 0.01397  |
| 20 | n-pentano                                      | 0.0202                               | 0.0202   | 0.0202   | 0.0202   | 0.0202         | 0.021147 | 0.022187 | 0.023283 | 0.024437 | 0.025651 | 0.026923 | 0.028242 | 0.029581 | 0.030875 | 0.031961 | 0.032403 | 0.030847 | 0.021843 | 0.004855 | 0.005639 | 0.006589 | 0.007746 | 0.009158 | 0.010881 | 0.012975 | 0.01572  |
| 21 | n-hexano                                       | 0.0291                               | 0.0291   | 0.0291   | 0.0291   | 0.0291         | 0.030686 | 0.032444 | 0.034318 | 0.036323 | 0.038478 | 0.040803 | 0.043324 | 0.046066 | 0.04905  | 0.052261 | 0.055522 | 0.057849 | 0.051913 | 0.017183 | 0.020209 | 0.023797 | 0.028007 | 0.032866 | 0.038337 | 0.044291 | 0.05087  |
| 22 | Componente                                     | Fracción Mol del Gas en la Celda     |          |          |          |                |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 23 | Heptano Plus                                   | 0.003135                             | 0.003135 | 0.003135 | 0.003135 | 0.003135       | 0.002736 | 0.002239 | 0.001828 | 0.00149  | 0.001216 | 0.000996 | 0.000822 | 0.000688 | 0.00059  | 0.000526 | 0.000505 | 0.000565 | 0.001006 | 0.005884 | 0.003913 | 0.002543 | 0.001613 | 0.000997 | 0.000598 | 0.000348 | 0.000218 |
| 24 | Ácido Sulfhídrico                              | 0.002058                             | 0.002058 | 0.002058 | 0.002058 | 0.002058       | 0.002124 | 0.002193 | 0.00227  | 0.002359 | 0.002459 | 0.002574 | 0.002705 | 0.002854 | 0.003022 | 0.003208 | 0.003405 | 0.003591 | 0.003699 | 0.003626 | 0.00364  | 0.003653 | 0.003667 | 0.003682 | 0.003698 | 0.003717 | 0.003737 |
| 25 | Dióxido de carbono                             | 0.017473                             | 0.017473 | 0.017473 | 0.017473 | 0.017473       | 0.01789  | 0.018326 | 0.01879  | 0.019283 | 0.019804 | 0.02035  | 0.020912 | 0.021479 | 0.022025 | 0.02251  | 0.022862 | 0.022944 | 0.02244  | 0.021421 | 0.021513 | 0.021602 | 0.021696 | 0.021798 | 0.021915 | 0.022049 | 0.022197 |
| 26 | Nitrogeno                                      | 0.009357                             | 0.009357 | 0.009357 | 0.009357 | 0.009357       | 0.008899 | 0.008495 | 0.008118 | 0.007763 | 0.007426 | 0.007105 | 0.006795 | 0.006492 | 0.006194 | 0.005893 | 0.005581 | 0.005244 | 0.004837 | 0.004496 | 0.004517 | 0.004538 | 0.00456  | 0.004584 | 0.004612 | 0.004644 | 0.004681 |
| 27 | Metano   | 0.787908                             | 0.787908 | 0.787908 | 0.787908 | 0.787908       | 0.783876 | 0.780362 | 0.776035 | 0.770777 | 0.764434 | 0.756801 | 0.747609 | 0.736495 | 0.722951 | 0.706229 | 0.685127 | 0.657374 | 0.617074 | 0.577918 | 0.580573 | 0.5832   | 0.585966 | 0.58903  | 0.592539 | 0.596627 | 0.60137  |
| 28 | Etano  | 0.102758                             | 0.102758 | 0.102758 | 0.102758 | 0.102758       | 0.105399 | 0.108013 | 0.110898 | 0.114088 | 0.117616 | 0.121515 | 0.125803 | 0.130475 | 0.13547  | 0.140617 | 0.145513 | 0.149239 | 0.149396 | 0.144369 | 0.144962 | 0.145537 | 0.146131 | 0.146781 | 0.147517 | 0.148365 | 0.149217 |
| 29 | Propano  | 0.04355                              | 0.04355  | 0.04355  | 0.04355  | 0.04355        | 0.044792 | 0.045906 | 0.047235 | 0.048829 | 0.050756 | 0.053103 | 0.055986 | 0.059562 | 0.064038 | 0.06968  | 0.07678  | 0.085464 | 0.094635 | 0.097079 | 0.097346 | 0.097573 | 0.097777 | 0.097972 | 0.098162 | 0.098345 | 0.098528 |
| 30 | Isobutano                                      | 0.005989                             | 0.005989 | 0.005989 | 0.005989 | 0.005989       | 0.006131 | 0.006234 | 0.006368 | 0.006542 | 0.006769 | 0.007065 | 0.007455 | 0.007976 | 0.008686 | 0.009678 | 0.01111  | 0.013245 | 0.016396 | 0.018293 | 0.018297 | 0.018282 | 0.018249 | 0.018196 | 0.018118 | 0.018005 | 0.017857 |
| 31 | n-Butano                                       | 0.01364                              | 0.01364  | 0.01364  | 0.01364  | 0.01364        | 0.013938 | 0.014134 | 0.014405 | 0.014771 | 0.015261 | 0.015916 | 0.016799 | 0.018005 | 0.019688 | 0.022107 | 0.025736 | 0.031467 | 0.040816 | 0.047426 | 0.047366 | 0.047242 | 0.04705  | 0.046776 | 0.046398 | 0.045883 | 0.045228 |
| 32 | Isopentano                                     | 0.00372                              | 0.00372  | 0.00372  | 0.00372  | 0.00372        | 0.003756 | 0.003745 | 0.003753 | 0.003785 | 0.003849 | 0.003956 | 0.004123 | 0.004379 | 0.004773 | 0.005401 | 0.006467 | 0.008496 | 0.013221 | 0.019107 | 0.018887 | 0.018593 | 0.018213 | 0.017726 | 0.017107 | 0.016325 | 0.015407 |
| 33 | n-pentano                                      | 0.005609                             | 0.005609 | 0.005609 | 0.005609 | 0.005609       | 0.005679 | 0.005684 | 0.005717 | 0.005786 | 0.005904 | 0.006088 | 0.006364 | 0.006775 | 0.007395 | 0.008362 | 0.009968 | 0.012923 | 0.019339 | 0.026437 | 0.026214 | 0.025911 | 0.025511 | 0.024993 | 0.024327 | 0.023473 | 0.022528 |
| 34 | n-hexano                                       | 0.004804                             | 0.004804 | 0.004804 | 0.004804 | 0.004804       | 0.00478  | 0.00467  | 0.004584 | 0.004526 | 0.004505 | 0.004533 | 0.004627 | 0.004821 | 0.005169 | 0.005788 | 0.006945 | 0.009449 | 0.01714  | 0.033944 | 0.032772 | 0.031325 | 0.029566 | 0.027465 | 0.02501  | 0.022218 | 0.01927  |

Figura 5.7: Representación de los resultados de composición de las fases líquido y vapor por etapa obtenidos de la simulación de experimentos PVT (particularmente en la figura se muestran los resultados para la ECC).

## 5.1 Análisis de los Resultados

La composición de la mezcla ejemplo seleccionada para llevar a cabo los experimentos corresponde a la de un aceite negro. Es decir, que la envoltente de fase debería ser parecida a la que se muestra en la **Figura 3.3**. Al analizar la envoltente generada en la **Figura 5.5**, se observa una forma similar. Es posible corroborar esto con la ayuda de software comercial. En la **Figura 5.8** se ilustra la envoltente de fase generada por el programa y aquella obtenida mediante software comercial. Es posible verificar que los resultados obtenidos son muy similares y coherentes con la naturaleza de la muestra.

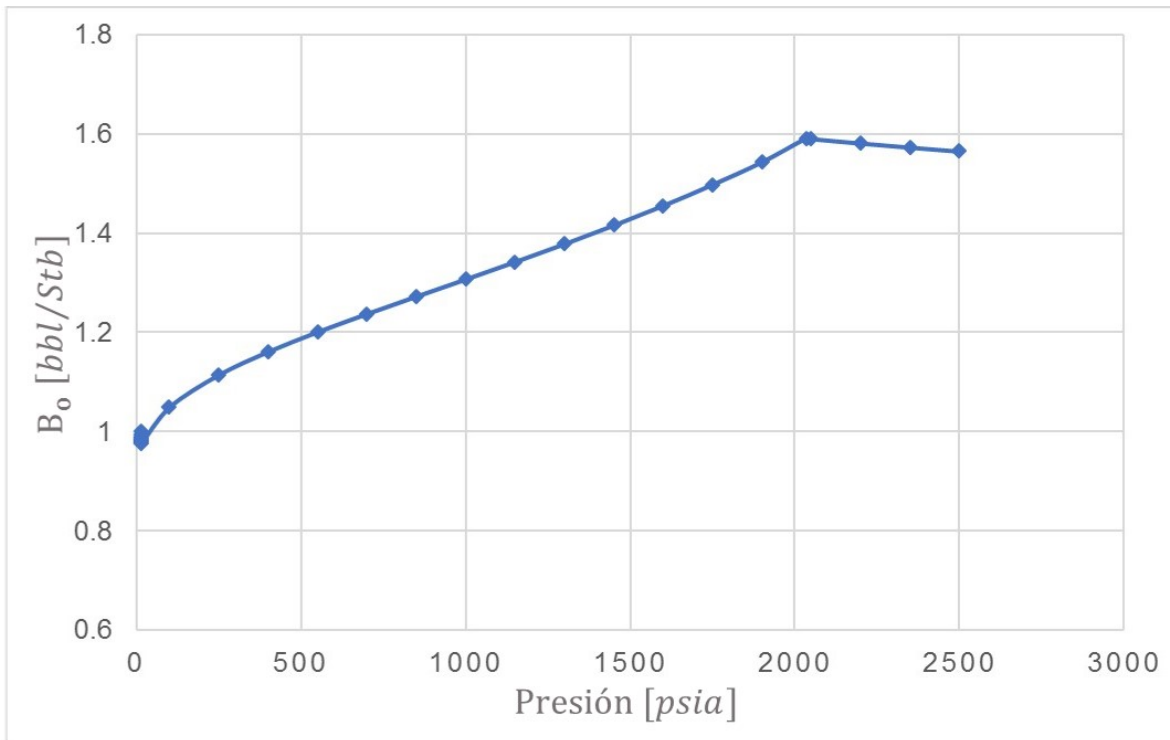


**Figura 5.8: Comparación de las envolventes de fase generadas mediante software comercial y el programa desarrollado.**





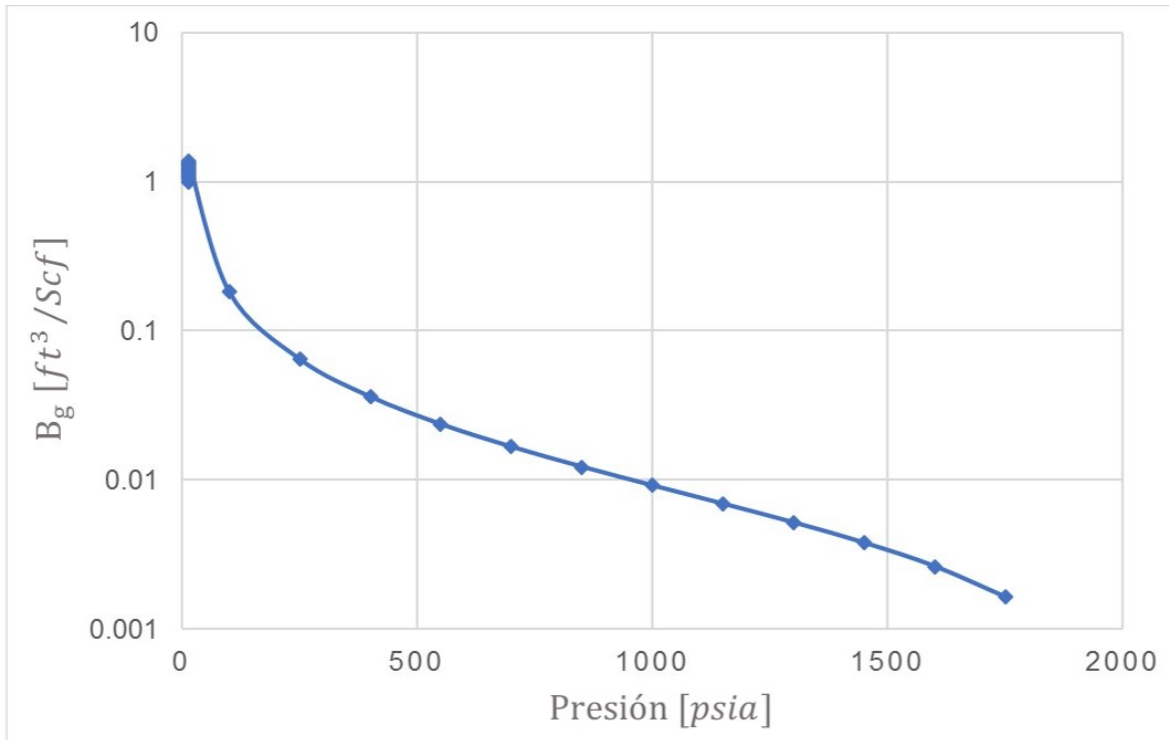
variaciones, esto es debido a la naturaleza ligeramente compresible del aceite. Sin embargo, a medida que se reduce la presión, el gas disuelto comienza a expandirse, alcanzando su máxima expansión en el punto de burbuja. Al reducir más la presión, el gas comienza a liberarse del aceite, por lo que éste último presenta un mayor encogimiento. Finalmente, al llegar a condiciones estándar, el volumen de aceite remanente (o “muerto”, como también suele llamarse) ya no libera más gas, éste es el volumen de referencia para el  $B_o$ , por lo que es igual a la unidad.



**Figura 5.10: Comportamiento del factor de volumen del aceite respecto a la presión.**

De la misma manera, se analiza el comportamiento del factor de volumen del gas ( $B_g$ ) ilustrado en la **Figura 5.11**. Es posible observar que a medida que la presión decrece, el factor de volumen incrementa de manera exponencial e incrementa mucho más en las presiones más bajas. Este es el comportamiento normal del  $B_g$  y es causado por la compresibilidad del gas a diferentes presiones. A presiones relativamente altas, el gas se encuentra tan comprimido, que el volumen que ocupa está dominado principalmente por el tamaño de sus moléculas, lo cual causa que el gas se comporte como un fluido ligeramente compresible. Por otro lado, a medida

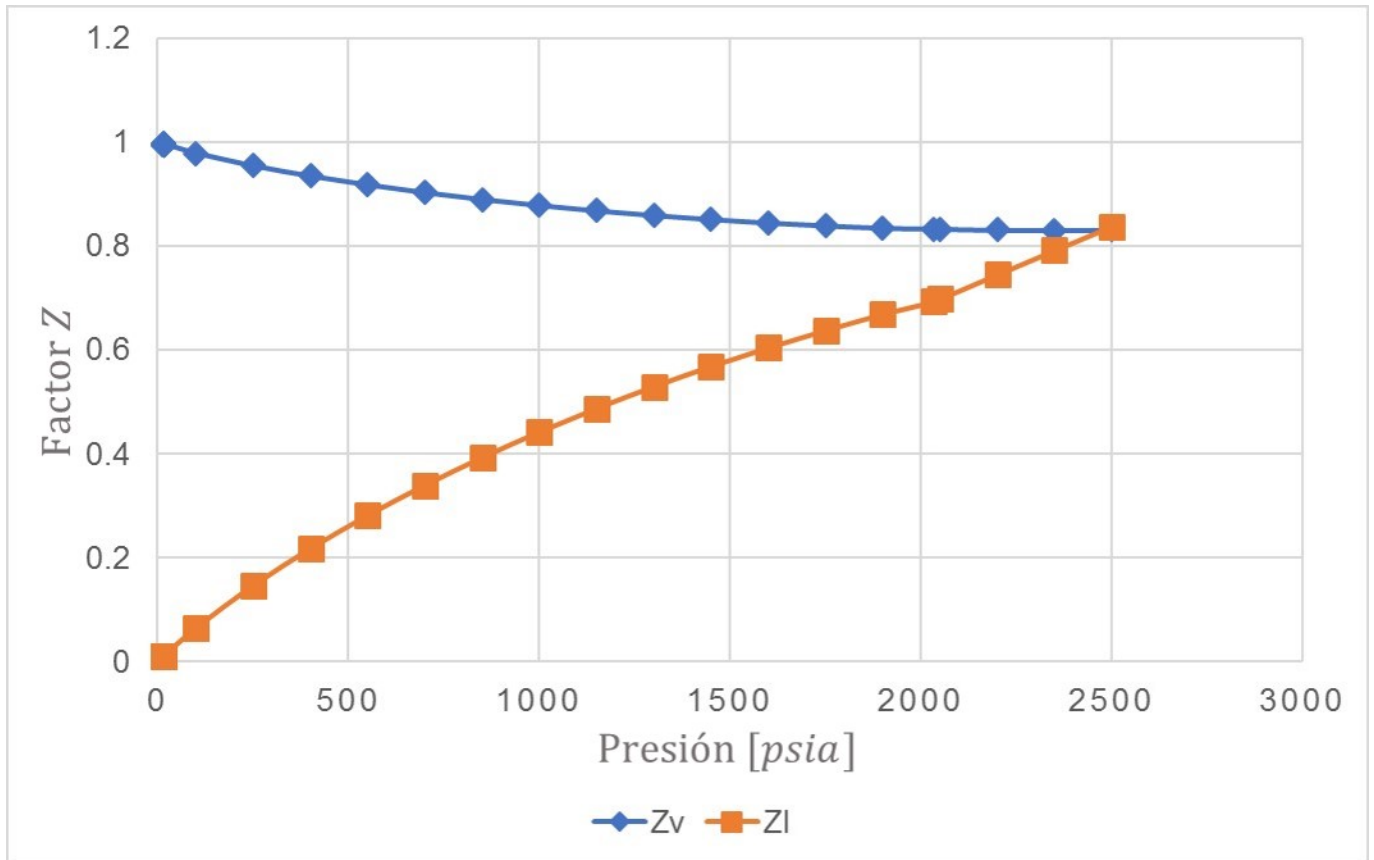
que la presión se reduce y las moléculas comienzan a tener mayor espacio entre sí, el volumen del gas empieza a ser gobernado por las fuerzas de atracción entre las moléculas, por lo que tiene un comportamiento compresible.



**Figura 5.11: Comportamiento del factor de volumen del gas respecto a la presión.**

### 5.1.3 Análisis de los Factores de Compresibilidad

Tal y como se esperaría, a presiones bajas, el factor de compresibilidad del gas ( $Z^V$ ) tiende a 1 y a medida que la presión aumenta, se observa un decremento. Si la presión siguiera aumentando, se vería también un incremento en los valores de  $Z^V$ . Sin embargo, debido a que la mezcla ejemplo a las condiciones establecidas no presenta gas a altas presiones, no es posible apreciar este incremento a presiones altas. En cuanto al factor de compresibilidad del líquido ( $Z^L$ ), éste tiende a disminuir con la presión. Al ver el comportamiento de ambos factores en la **Figura 5.12**, se observa un comportamiento correcto de ambas variables.



**Figura 5.12: Comportamiento del factor de compresibilidad del líquido y del vapor contra la presión.**

#### 5.1.4 Masa Molecular y Densidad

La masa molecular ( $M_g$ ) y la densidad del gas ( $\gamma_g$ ) tienen un comportamiento similar. A medida que la presión se reduce, se vaporizan componentes más y más pesados del aceite, lo que implica que a medida que la presión se reduce,  $M_g$  y  $\gamma_g$  aumentan. De manera similar, la masa molecular  $M_o$  y densidad  $\rho_o$  del aceite a medida que se reduce la presión, el volumen incrementa y se observa una reducción de la densidad, sin embargo, una vez que se alcanza el punto de burbuja, los componentes ligeros se vaporizan y se quedan los más pesados, lo cual incrementa la densidad. Estos efectos en el sistema pueden apreciarse en la **Figura 5.13**, **Figura 5.14** y **Figura 5.15**.

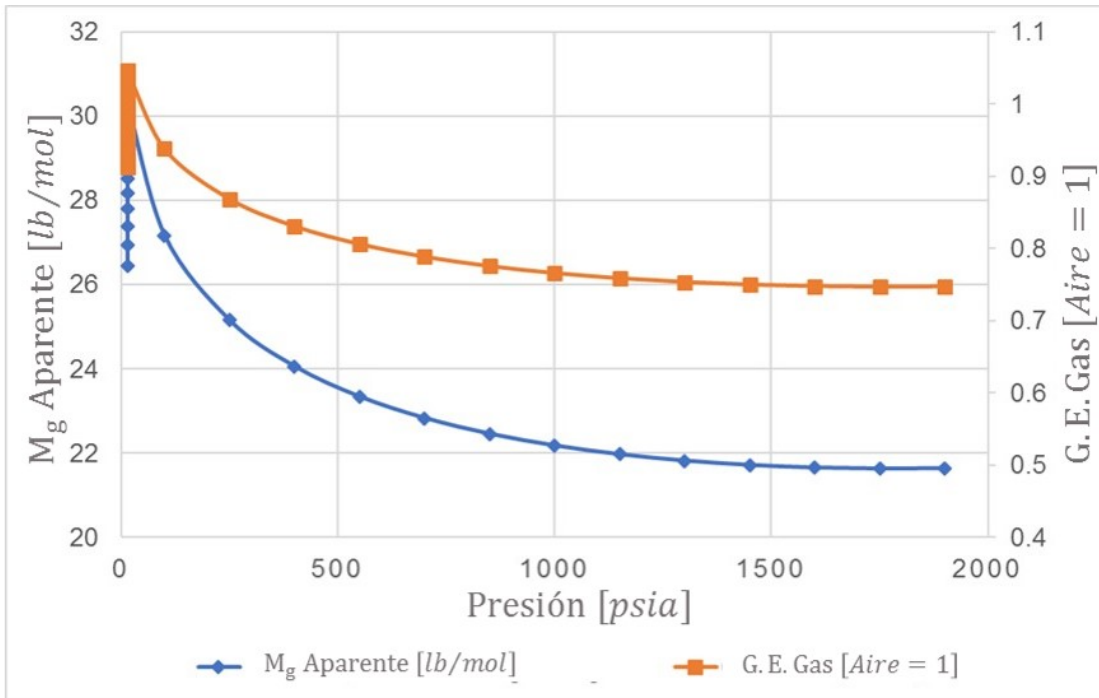


Figura 5.13: Comportamiento de la masa molecular y densidad específica del gas respecto a la presión.

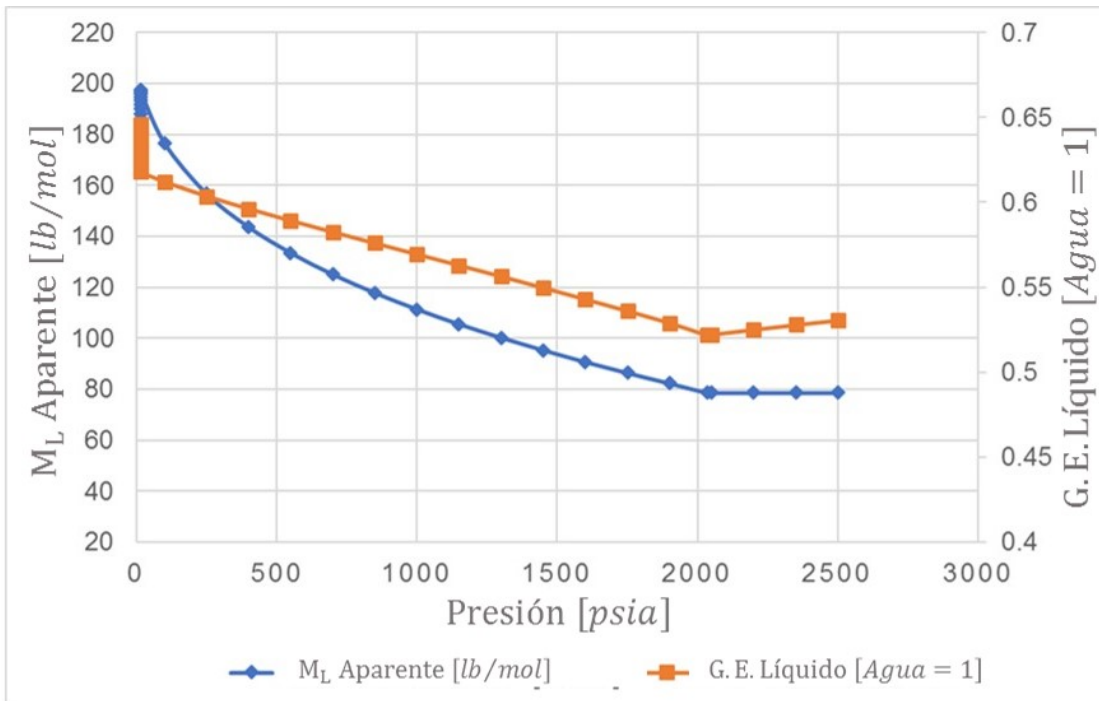
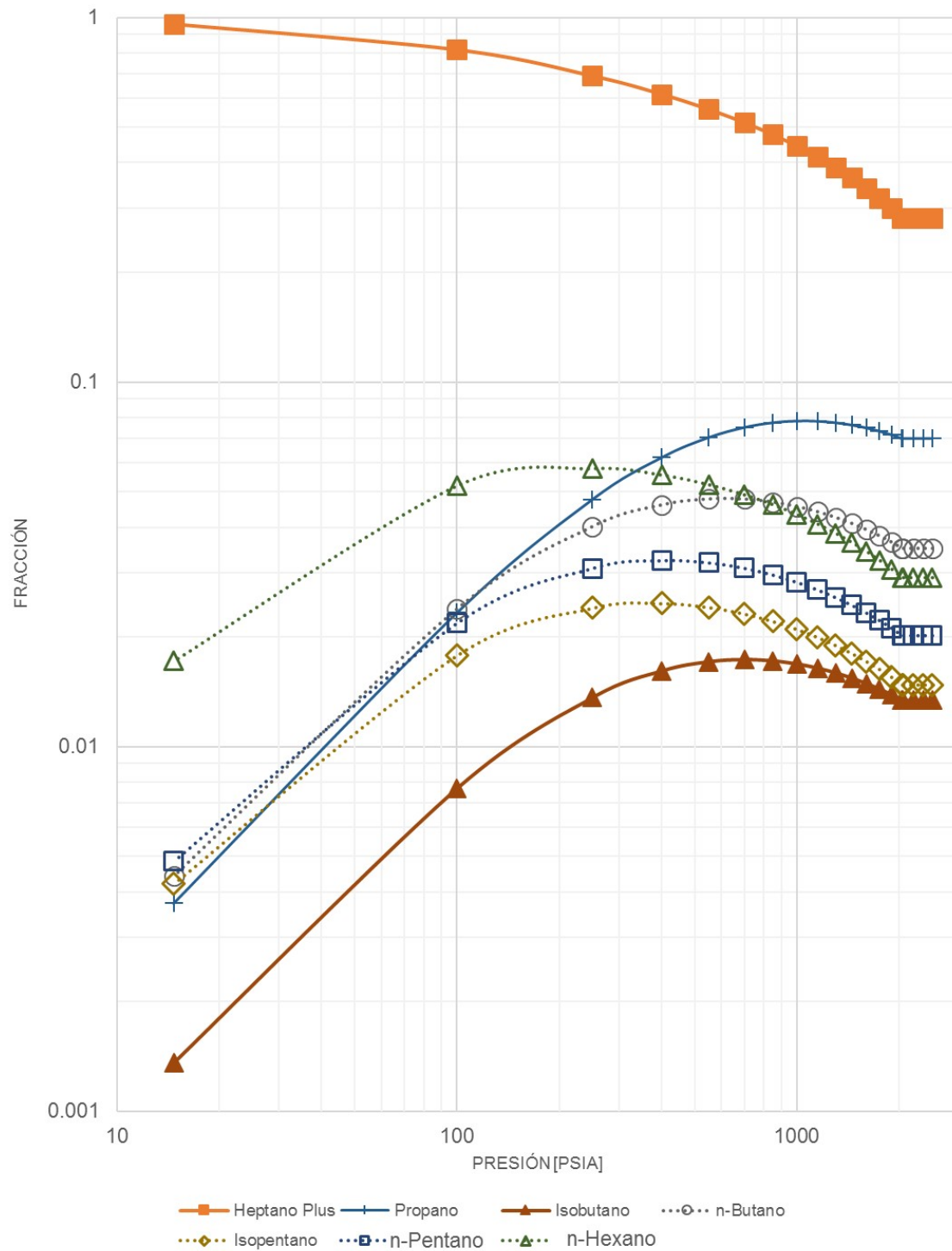


Figura 5.14: Comportamiento de la masa molecular y densidad del aceite respecto a la presión.



## COMPOSICIÓN DE HIDROCARBUROS DEL LÍQUIDO



**Figura 5.16: Composición de hidrocarburos del líquido contra presión.**

## COMPOSICIÓN DE HIDROCARBUROS DEL GAS

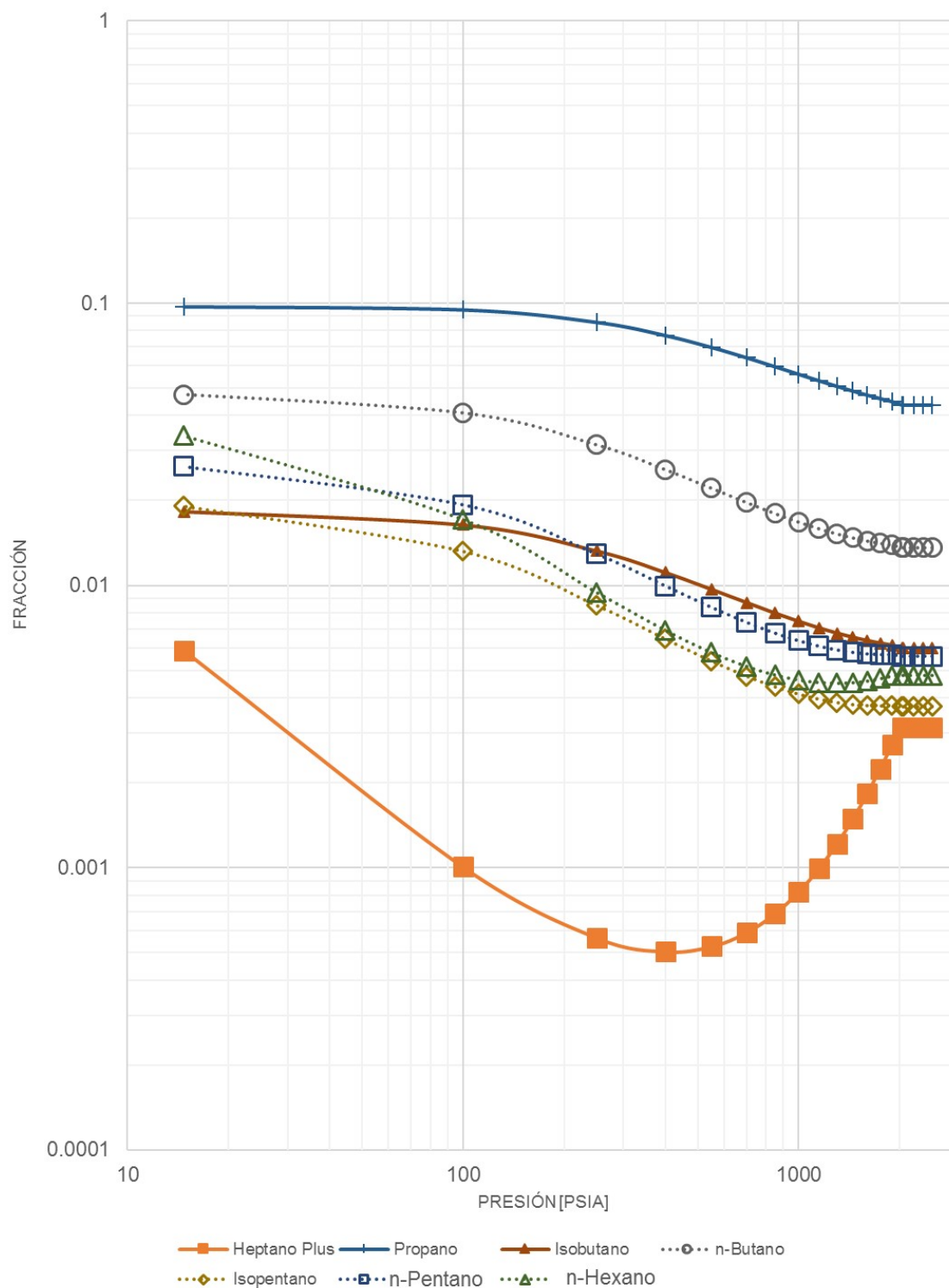


Figura 5.17: Composición de hidrocarburos del gas contra la presión.



## 5.2 Comparación de Resultados

Con el fin de verificar la validez del programa, se realizó una comparación de los datos de la curva de burbuja obtenidos con el programa desarrollado y aquellos resultantes del uso de software comercial.

En la **Tabla 5.4**, **Tabla 5.5**, **Tabla 5.6**, **Figura 5.18** y **Figura 5.19** se aprecia la comparación de las envolventes de fase construidas con la ecuación de estado de Peng y Robinson<sup>35</sup>. Es posible apreciar que los puntos resultantes del programa desarrollado son casi iguales a las que se obtuvieron mediante software comercial, siendo la mayor desviación de 5.15% dentro de los primeros cálculos de la curva de burbuja; sin embargo, el promedio en la curva de burbuja se encuentra aproximadamente en 1%, mientras que para la curva de rocío en 0.3%.

Por otro lado, en la **Tabla 5.7**, **Tabla 5.8**, **Tabla 5.9** y en la **Figura 5.20** se observa la comparación de las envolventes de fase construidas con la ecuación de estado de Redlich y Kwong modificada por Soave<sup>45</sup>. Donde se aprecia una mayor desviación en los puntos cercanos a la cricondenbara; sin embargo, la desviación más grande es de aproximadamente 4.89% dentro de esta zona en la curva de burbuja, siendo el promedio aproximadamente de 1.5% para la curva de burbuja y de 0.3% para la curva de rocío.

En ambas comparaciones, se aprecia un incremento de la desviación en las cercanías de la cricondenbara y cricondenterma.

Tabla 5.4: Comparación de resultados obtenidos con el programa desarrollado y los obtenidos de software comercial para la curva de burbuja de la mezcla ejemplo, haciendo uso la EDEC de PR<sup>35</sup>.

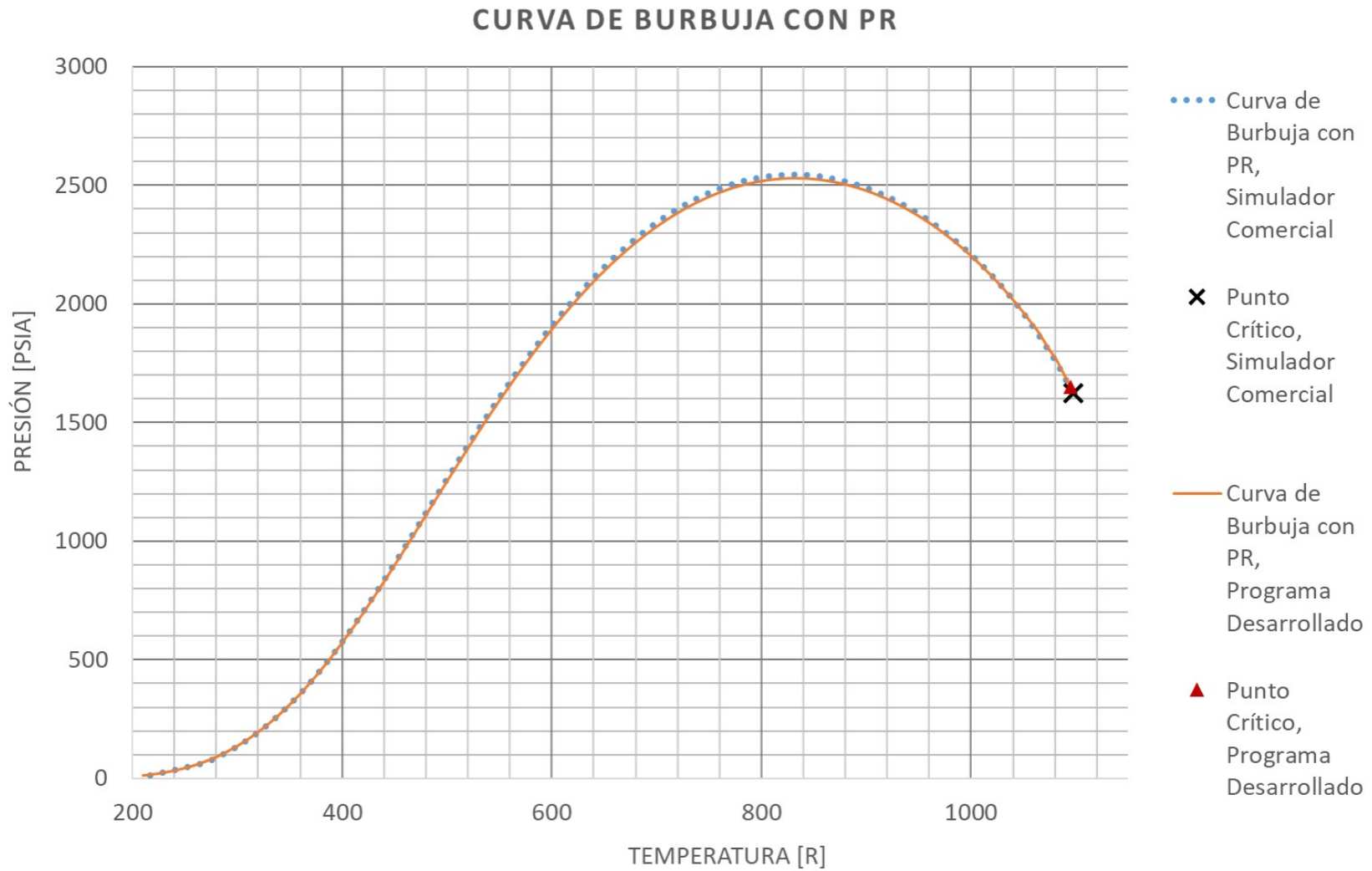
| <i>Curva de burbuja</i> |                       |                     |       |
|-------------------------|-----------------------|---------------------|-------|
| <i>Temperatura [R]</i>  | Programa Desarrollado | Simulador Comercial | Err   |
|                         | <i>Presión [psia]</i> |                     |       |
| 217                     | 14.57                 | 14.7                | 0.89% |
| 330                     | 229.24                | 236.81              | 3.30% |
| 360                     | 355.12                | 370.87              | 4.43% |
| 390                     | 511.84                | 538.2               | 5.15% |
| 520                     | 1390                  | 1390.46             | 0.03% |
| 550                     | 1590.95               | 1600.98             | 0.63% |
| 580                     | 1777.22               | 1795.49             | 1.03% |
| 611                     | 1950.61               | 1970.13             | 1.00% |
| 642                     | 2102.37               | 2122.63             | 0.96% |
| 673.5                   | 2233.17               | 2251.83             | 0.84% |
| 704.5                   | 2338.42               | 2357.29             | 0.81% |
| 735.5                   | 2420.34               | 2439.04             | 0.77% |
| 767                     | 2479.96               | 2497.32             | 0.70% |
| 798                     | 2515.74               | 2532.52             | 0.67% |
| 830.5                   | 2529.24               | 2545.02             | 0.62% |
| 860.5                   | 2520.18               | 2535.03             | 0.59% |
| 891.5                   | 2489.22               | 2502.77             | 0.54% |
| 922.5                   | 2436.23               | 2448.06             | 0.49% |
| 953.5                   | 2360.56               | 2370.34             | 0.41% |
| 984.5                   | 2261.29               | 2268.35             | 0.31% |
| 1015.5                  | 2136.11               | 2139.7              | 0.17% |
| 1047                    | 1979.38               | 1979.73             | 0.02% |
| 1078                    | 1785.77               | 1778.59             | 0.40% |
| 1094.7                  | 1652.35               | 1639.09             | 0.80% |

Tabla 5.5: Comparación de los puntos críticos estimados mediante el software comercial y el programa desarrollado, haciendo uso de la EDEC de PR<sup>35</sup>.

| <i>Punto Crítico con Ecuación de PR<sup>35</sup></i> |                       |                            |                       |            |          |
|--|-----------------------|----------------------------|-----------------------|------------|----------|
| <i>Programa Desarrollado</i>                         |                       | <i>Simulador Comercial</i> |                       | <i>Err</i> |          |
| <i>Temperatura [R]</i>                               | <i>Presión [psia]</i> | <i>Temperatura [R]</i>     | <i>Presión [psia]</i> | <i>T</i>   | <i>P</i> |
| 1094.701   | 1652.347              | 1097.212                   | 1623.707              | 0.23%      | 1.73%    |

**Tabla 5.6: Comparación de resultados obtenidos con el programa desarrollado y los obtenidos de software comercial para la curva de rocío de la mezcla ejemplo, haciendo uso la EDEC de PR<sup>35</sup>.**

| <i>Curva de Rocío</i>     |                          |                        |       |
|---------------------------|--------------------------|------------------------|-------|
| <i>Presión<br/>[psia]</i> | Programa<br>Desarrollado | Simulador<br>Comercial | Err   |
|                           | Temperatura [R]          |                        |       |
| 14.7                      | 860.54                   | 858.51                 | 0.24% |
| 64.7                      | 962.88                   | 960.48                 | 0.25% |
| 114.7                     | 1008.11                  | 1005.56                | 0.25% |
| 164.7                     | 1037.69                  | 1035.06                | 0.25% |
| 214.7                     | 1059.40                  | 1056.73                | 0.25% |
| 274.7                     | 1079.19                  | 1076.49                | 0.25% |
| 344.7                     | 1096.60                  | 1094.33                | 0.21% |
| 414.7                     | 1109.79                  | 1107.76                | 0.18% |
| 494.7                     | 1121.11                  | 1117.98                | 0.28% |
| 564.7                     | 1128.49                  | 1125.72                | 0.25% |
| 634.7                     | 1133.98                  | 1131.45                | 0.22% |
| 704.7                     | 1137.88                  | 1135.51                | 0.21% |
| 774.7                     | 1140.41                  | 1138.14                | 0.20% |
| 854.7                     | 1141.84                  | 1139.51                | 0.20% |
| 904.7                     | 1142.02                  | 1139.80                | 0.19% |
| 994.7                     | 1141.12                  | 1139.00                | 0.19% |
| 1034.7                    | 1140.26                  | 1138.24                | 0.18% |
| 1064.7                    | 1139.36                  | 1137.32                | 0.18% |
| 1094.7                    | 1138.37                  | 1136.22                | 0.19% |
| 1134.7                    | 1136.84                  | 1134.91                | 0.17% |
| 1174.7                    | 1135.00                  | 1133.32                | 0.15% |
| 1209.7                    | 1133.20                  | 1131.43                | 0.16% |
| 1250.7                    | 1130.85                  | 1129.15                | 0.15% |
| 1294.7                    | 1128.07                  | 1126.42                | 0.15% |
| 1342.2                    | 1124.70                  | 1123.14                | 0.14% |
| 1394.2                    | 1120.70                  | 1119.20                | 0.13% |
| 1450.8                    | 1115.90                  | 1114.48                | 0.13% |
| 1512.5                    | 1110.10                  | 1108.81                | 0.12% |
| 1532.5                    | 1108.70                  | 1105.41                | 0.30% |
| 1652.34                   | 1094.70                  | 1097.21                | 0.23% |



**Figura 5.18: Comparación de la curva de burbuja obtenida por el programa y la obtenida mediante software comercial usando la EDEC de Peng y Robinson<sup>35</sup>.**

### CURVA DE ROCÍO CON PR

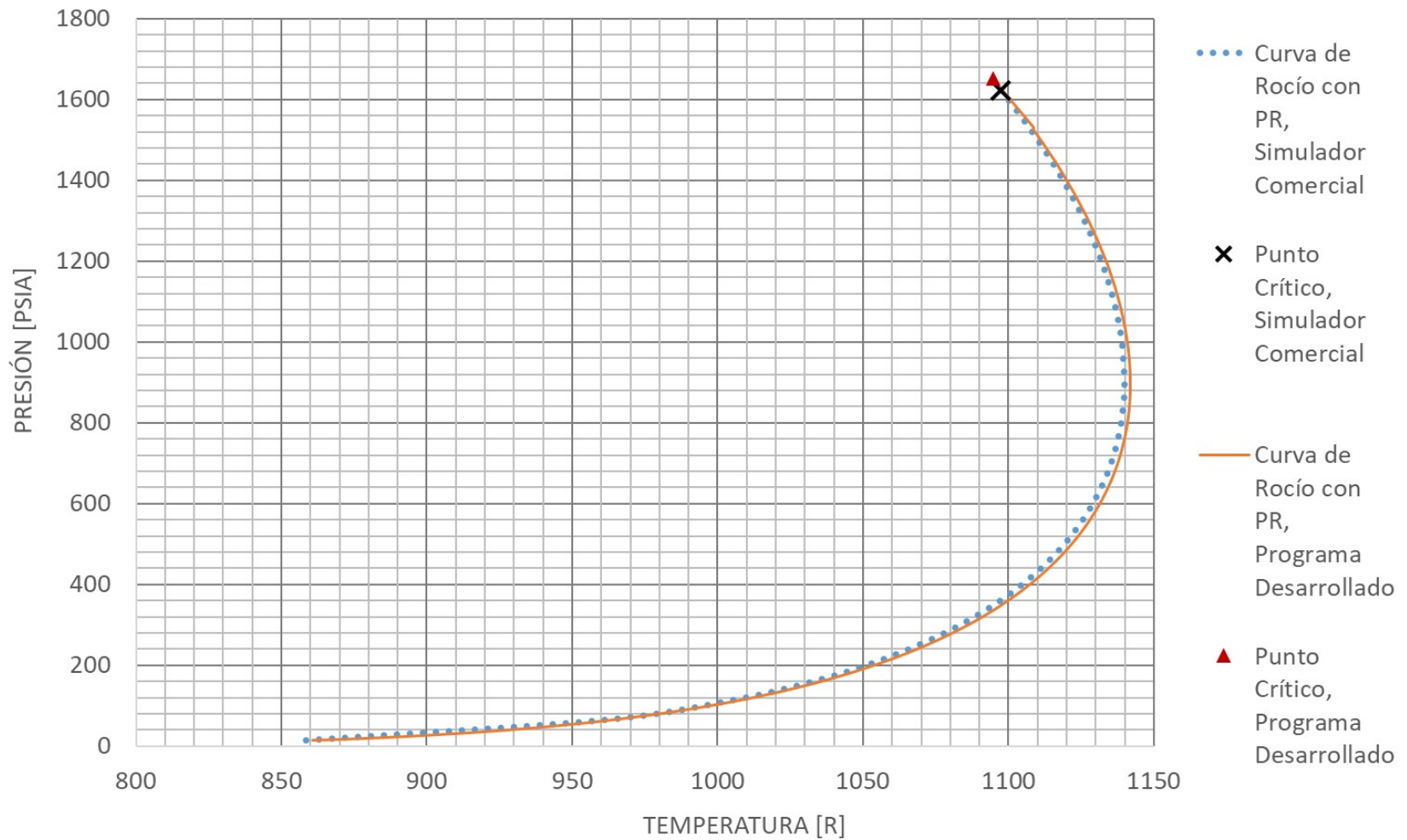


Figura 5.19: Comparación de la curva de rocío obtenida por el programa y la obtenida mediante software comercial usando la EDEC de Peng y Robinson<sup>35</sup>.

**Tabla 5.7: Comparación de resultados obtenidos con el programa desarrollado y los obtenidos de software comercial para la curva de burbuja de la mezcla ejemplo, haciendo uso la EDEC de SKR<sup>45</sup>.**

*Curva de burbuja con SKR*

| <i>Temperatura [R]</i> | Programa Desarrollado | Simulador Comercial | Err   |
|------------------------|-----------------------|---------------------|-------|
|                        | Presión [psia]        |                     |       |
| 217                    | 14.66872              | 14.7                | 0.21% |
| 330                    | 237.9506              | 242.134             | 1.76% |
| 420                    | 715.5224              | 750.477             | 4.89% |
| 515                    | 1372.645              | 1406.426            | 2.46% |
| 579                    | 1780.184              | 1805.539            | 1.42% |
| 641.5                  | 2102.746              | 2128.383            | 1.22% |
| 703.5                  | 2336.293              | 2362.802            | 1.13% |
| 797                    | 2523.107              | 2546.766            | 0.94% |
| 859                    | 2540.779              | 2561.342            | 0.81% |
| 921                    | 2475.66               | 2491.533            | 0.64% |
| 983.5                  | 2323.892              | 2334.61             | 0.46% |
| 1014.5                 | 2213.161              | 2219.979            | 0.31% |
| 1045.5                 | 2075.084              | 2076.577            | 0.07% |
| 1077                   | 1902.126              | 1896.421            | 0.30% |
| 1092.4                 | 1797.306              | 1787.491            | 0.55% |
| 1100.4                 | 1746.875              | 1713.789            | 1.89% |
| 1112.924               | 1628.988              | 1614.188            | 0.91% |

**Tabla 5.8: Comparación de los puntos críticos estimados mediante el software comercial y el programa desarrollado, haciendo uso de la EDEC de SKR<sup>45</sup>.**

***Punto Crítico con Ecuación de SKR<sup>45</sup>.***

| <i>Programa Desarrollado</i> |                       | <i>Simulador Comercial</i> |                       | <i>Err</i> |          |
|------------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|------------|----------|
| <i>Temperatura [R]</i>       | <i>Presión [psia]</i> | <i>Temperatura [R]</i>     | <i>Presión [psia]</i> | <i>T</i>   | <i>P</i> |
| 112.924                      | 1628.988              | 1114.466                   | 1599.275              | 0.14 %     | 1.82 %   |

**Tabla 5.9: Comparación de resultados obtenidos con el programa desarrollado y los obtenidos de software comercial para la curva de rocío de la mezcla ejemplo, haciendo uso la EDEC de SKR<sup>45</sup>.**

| <i>Curva de rocío</i>  |                       |                     |       |
|------------------------|-----------------------|---------------------|-------|
| <i>Presión [psia]</i>  | Programa Desarrollado | Simulador Comercial | Err   |
| <i>Temperatura [R]</i> |                       |                     |       |
| 14.7                   | 861.28                | 858.65              | 0.30% |
| 64.7                   | 962.81                | 959.83              | 0.31% |
| 114.7                  | 1008.09               | 1004.96             | 0.31% |
| 214.7                  | 1037.96               | 1034.75             | 0.31% |
| 344.7                  | 1060.09               | 1056.83             | 0.26% |
| 414.7                  | 1080.46               | 1077.17             | 0.23% |
| 564.7                  | 1098.64               | 1095.79             | 0.30% |
| 634.7                  | 1112.65               | 1110.06             | 0.28% |
| 774.7                  | 1124.95               | 1121.14             | 0.25% |
| 854.7                  | 1133.20               | 1129.76             | 0.26% |
| 924.7                  | 1139.56               | 1136.38             | 0.25% |
| 964.7                  | 1144.33               | 1141.32             | 0.24% |
| 1064.7                 | 1147.71               | 1144.82             | 0.24% |
| 1109.7                 | 1150.09               | 1147.05             | 0.22% |
| 1144.7                 | 1151.01               | 1148.13             | 0.23% |
| 1182.7                 | 1151.09               | 1148.28             | 0.22% |
| 1220.7                 | 1149.99               | 1147.25             | 0.21% |
| 1260.7                 | 1148.90               | 1146.33             | 0.21% |
| 1302.7                 | 1147.84               | 1145.23             | 0.20% |
| 1348.2                 | 1146.37               | 1143.90             | 0.19% |
| 1396.2                 | 1144.73               | 1142.31             | 0.19% |
| 1449.1                 | 1142.76               | 1140.40             | 0.17% |
| 1505.9                 | 1140.39               | 1138.11             | 0.18% |
| 1511.0                 | 1137.55               | 1135.36             | 0.39% |
| 1628.988               | 1134.21               | 1132.06             | 0.14% |

### CURVA DE BURBUJA CON SKR

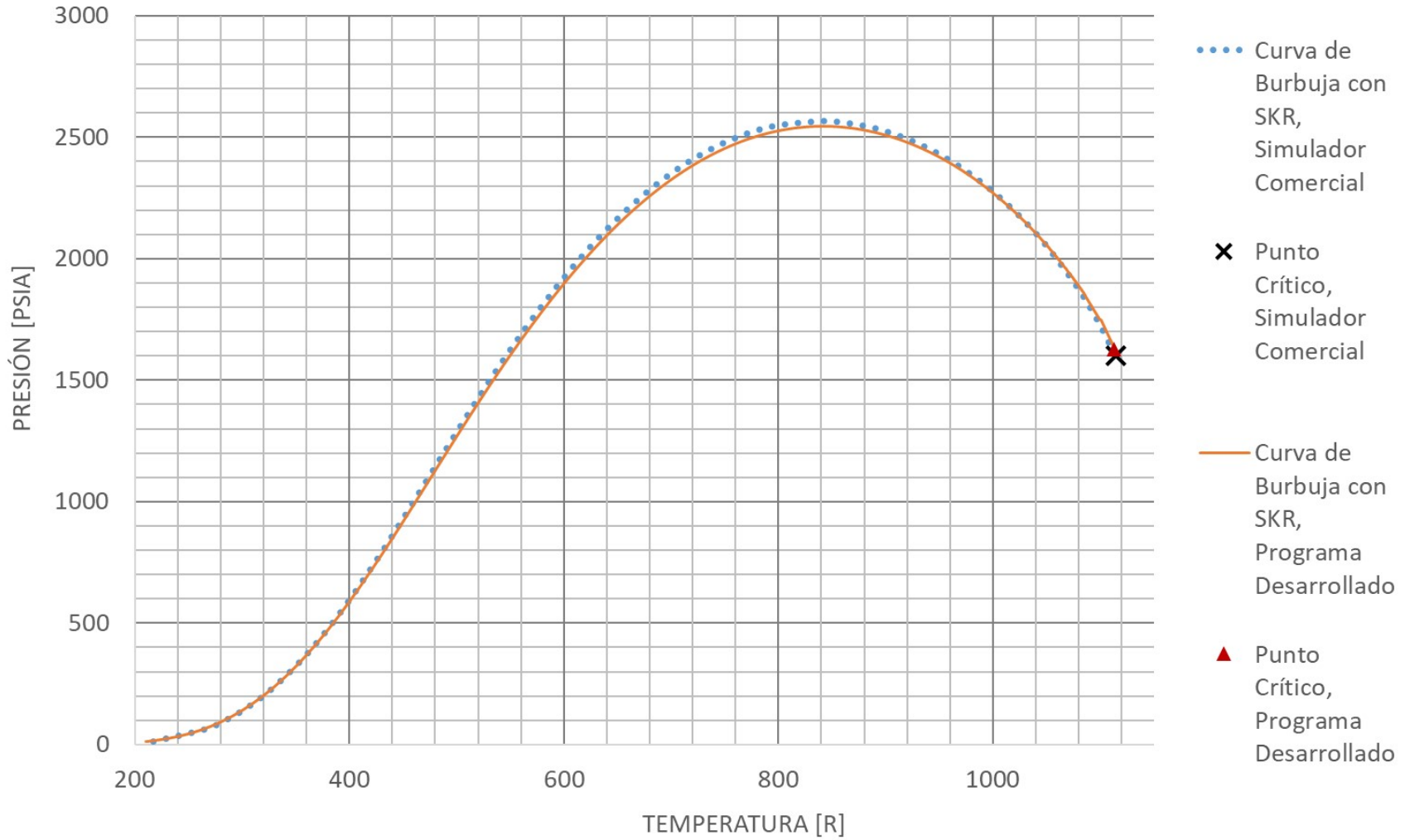


Figura 5.20: Comparación de la curva de burbuja obtenida por el programa y la obtenida mediante software comercial usando la EDEC de Redlich, Kwong y Soave<sup>45</sup>.



### CURVA DE ROCÍO CON SKR

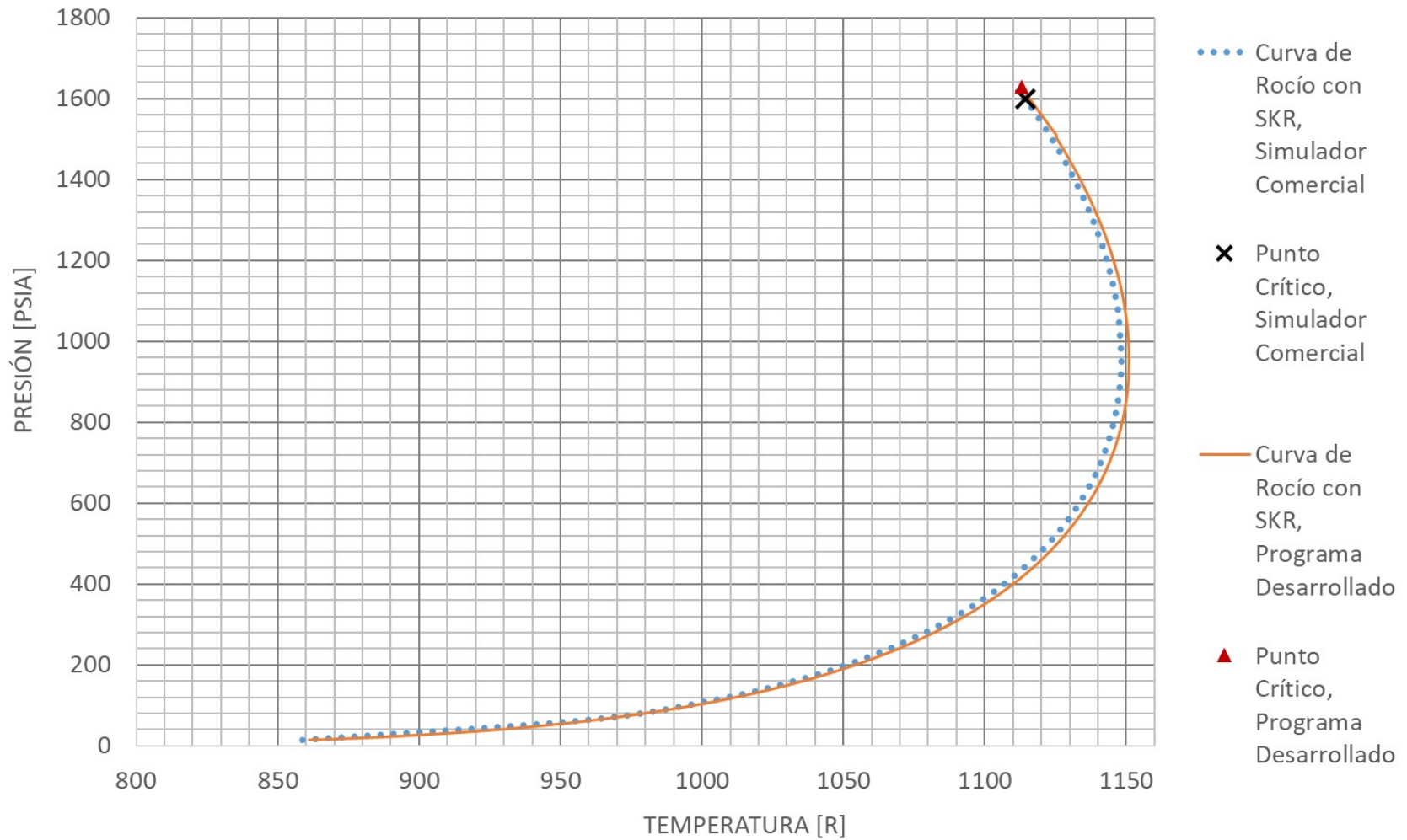


Figura 5.21: Comparación de la curva de rocío obtenida por el programa y la obtenida mediante software comercial usando la EDEC de Redlich, Kwong y Soave<sup>45</sup>.

## 6. Conclusiones y Recomendaciones

Al finalizar este trabajo, se concluyó que:

1. Las ecuaciones, algoritmos y condiciones utilizadas dentro del programa de cómputo desarrollado son adecuadas para la resolución de los problemas de equilibrio mencionados en este trabajo, pues los resultados volumétricos y composicionales obtenidos tanto de la construcción de la envolvente de fase, como de la simulación de experimentos PVT, son coherentes con la teoría del equilibrio de fases. De la misma manera, es posible afirmar que el programa puede recrear, de manera satisfactoria, las condiciones de equilibrio de un sistema hidrocarburo.
2. Se presentaron tres casos para la construcción de la envolvente de fase, aun cuando los tres mostraron un buen cálculo del punto crítico, son destacables el caso 1 por su rapidez de cálculo y el caso 3 por su precisión.
3. Los resultados obtenidos de la construcción de la envolvente de fase son casi idénticos con aquellos que se obtendrían de un simulador comercial, lo cual les otorga fiabilidad a los resultados obtenidos del programa.

Debido al alcance limitado de este trabajo, existen diversas aplicaciones a la teoría del equilibrio de fases que no pudieron desarrollarse, sin embargo, se recomienda ampliamente:

1. Hacer uso de algoritmos de aceleración para reducir el tiempo de construcción de la envolvente de fase, especialmente el del caso 3 (cuyos resultados son mostrados en el Capítulo 5), así como también hacer uso de los resultados obtenidos mediante el cálculo rápido del caso 1 para acelerar el proceso iterativo (Los casos se presentan en el capítulo 4).
2. Implementar una técnica de regresión no lineal para ajustar los parámetros de una EDEC a los resultados de una prueba de laboratorio.
3. Extender la aplicación de este trabajo a más experimentos de laboratorio, tales como pruebas de miscibilidad, de hinchamiento, de tubo delgado, entre

otros. También se recomienda incluir una biblioteca de correlaciones para verificar la que mejor represente al fluido.

4. Hacer uso de la herramienta y de sus algoritmos para extender su uso a simuladores de yacimiento y de flujo en tuberías.
5. Hacer uso de la herramienta desarrollada como complemento para clases de la carrera de Ingeniería Petrolera dentro de la FI.

## Referencias

1. Antoine, C. (1888). Tensions des Vapeurs; Nouvelle Relation Entre les Tensions et les Températures. Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences, 681–684, 778–780, 836–837.
2. Bánzer S., C. (1996). Correlaciones Numéricas P.V.T. Venezuela: Universidad del Zulia.
3. Bashbush, J. L. (1981). A Method to Determine K-Values From Laboratory Data and Its Applications. SPE-AIME, 1-16.
4. Cavett, R. H. (1962). Physical Data for Distillation Calculations—Vapor-Liquid Equilibrium. 27th Meeting, API (págs. 351-366). San Francisco: API.
5. Chueh, P. L., & Prausnitz, J. M. (1967). Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Partial Molar Volumes in Nonpolar Liquid Mixtures. AIChE Journal, 1099-1107.
6. Coats, K. H., & Smart, G. T. (1986). Application of a Regression-Based EOS PVT Program to Laboratory Data. SPE Reservoir Engineering, 277-299.
7. Danesh, A. (1998). PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids. Amsterdam: Elsevier.
8. Danesh, A., Xu, H., & Todd, A. (1991). Comparative Study of Cubic Equations of State for Predicting Phase Behaviour and Volumetric Properties of Injection Gas-Reservoir Oil Systems. Fluid Phase Equilibria, 259-278.
9. Edmister, W. C. (1958). Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Part 4, Compressibility Factors and Equations of State. Petroleum Refiner, 173-179.
10. Firoozabadi, A. (1988). Reservoir-Fluid Phase Behavior and Volumetric Prediction With Equations of State. Journal of Petroleum Technology, 397-406.

11. Gallardo Ferrera, H. E., León García, A., & Samaniego Verduzco, F. (2013). Método para Elaborar una Envolvente de Fases para Mezclas Multicomponente Optimizando la Solución en la Cercanía del Punto Crítico. *Ingeniería Petrolera*, 667-682.
12. Gallardo-Ferrera, H. E. (Pendiente). *Química para Ciencias de la Tierra*, Capítulo 9. Ciudad Universitaria, Ciudad de México: UNAM.
13. Garaicochea P., F., & Samaniego V., F. (1988). *Temas Selectos Sobre la Caracterización y la Explotación de Yacimientos Carbonatados*. México: Colegio de ingenieros petroleros de México, A.C.
14. García G., H. (2017). "Potencial de las Hojas de Cálculo Electrónicas y su Aplicación a la Ingeniería Petrolera". Tesis de Licenciatura. México: UNAM.
15. Gas Processors Suppliers Association. (2004). *Engineering Data Book*. Tulsa, Oklahoma: Gas Processors Suppliers Association.
16. Gerolamo, C., & Traducido por: Witmer, R. (1968). *Ars Magna Or The Rules of Algebra*. Nueva York: Dover.
17. Graboski, M. S., & Daubert, T. E. (1978). A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. 1 Hydrocarbon Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 443-448.
18. Hall, K. R., & Yarborough, L. (1971). New Simple Correlation for Predicting Critical Volume. *Chemical Engineering*, 76.
19. Haugen, O. A., Watson, K. M., & Ragatz, R. A. (1959). *Chemical Process Principles*, second ed. New York: Wiley.
20. Jhaveri, B. S., & Youngren, G. K. (1988). Three-Parameter Modification of the Peng-Robinson Equation of State To Improve Volumetric Predictions. *SPE Reservoir Engineering*, 1033-1040.
21. Joffe, J., Schroeder, G. M., & Zudkevitch, D. (1970). Vapor-Liquid Equilibria with the Redlich-Kwong Equation of State. *AIChE Journal*, 496-498.

22. Kesler, M. G., & Lee, B. I. (1976). Improve Prediction of Enthalpy of Fractions. *Hyseocarbon Process*, 153-158.
23. Magoulas, S., & Tassios, D. (1990). Predictions of Phase Behavior of HT-HP Reservoir Fluids. Society of Petroleum Engineers, Paper SPE 37294.
24. Martin, J. (1979). Cubic Equations of State- Which? *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 81-97.
25. McCain, Jr., W. D. (1990). *The Properties of Petroleum Fluids*. Tulsa, Oklahoma: PennWell.
26. Mehra, R. K., Heidemann, R. A., & Aziz, K. (1983). An Accelerated Successive Substitution Algorithm. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol 61, 590-596.
27. Mendez, L. T., & Teyssier, S. J. (1979). Caracterizacion de Fluidos de Yacimientos Petroleros. *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*, 21-33.
28. Michelsen, M. L. (1980). Calculation of Phase Envelopes and Critical Points for Multicomponent Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 1-10.
29. Nath, J. (1985). Acentric Factor and the Critical Volumes for Normal Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 325-326.
30. National Institute of Standards and Technology. (6 de Abril de 2018). Base de Datos de Referencia Estándar del NIST Número 69. Obtenido de Libro del Web de Química del NIST, SRD 69: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
31. Patel, N. C., & Teja, A. S. (1982). A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 463-473.
32. Pedersen, K. S., Christensen, P. L., & Shaikh, J. A. (2015). *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids* (2nd ed.). USA: CRC Press.
33. Péneloux, A., & Rauzy, E. (1982). A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Equilibria*, 7-23.

34. Peng, D. Y. (1991). Accelerated Successive Substitution Schemes for Bubble-Point and Dew-Point Calculations. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol 69, 978-985.
35. Peng, D.-Y., & Robinson, D. B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 59-64.
36. Rachford, H. H., & Rice, J. D. (1952). Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium. *Petroleum Transactions, AIME*, 327-328.
37. Reid, R., Praunitz, J. M., & Sherwood, T. (1977). *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed. New York: McGraw-Hill.
38. Riazi, M. R., & Daubert, T. E. (1980). Simplify Property Predictions. *Hydrocarbon Process*, 115-116.
39. Riazi, M. R., & Daubert, T. E. (1987). Characterization Parameters for Petroleum Fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 755-759.
40. Salerno, S. e. (1985). Prediction of Vapor Pressures and Saturated Volumes. *Fluid Phase Equilibria*, 15-34.
41. Sancet, J. (2007). Heavy Fraction Characterization. 2007 SPE Annual Conference, 11-14. Anaheim: SPE.
42. Schmidt, G., & Wenzel, H. (1980). A Modified van der Waals Type Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1503-1512.
43. Silva, M. B., & Rodríguez, F. (1992). Automatic Fitting of Equations of State for Phase Behavior. *Society of Petroleum Engineers, Paper SPE 23703*.
44. Sim, W. J., & Daubert, T. E. (1980). Prediction of Vapor-Liquid Equilibria of Undefined Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design*, 380-393.
45. Soave, G. (1972). Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong. *Chemical Engineering Science*, 1197-1203.

46. Soreide, I. (1989). Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids (Doctor of engineering dissertation). Trondheim: Norwegian Institute.
47. Tarek, A. (1988). Comparative Study of Eight Equations of State for Predicting Hydrocarbon Volumetric Phase Behavior. SPE Reservoir Engineering, 337-348.
48. Tarek, A. (2016). Equations of State and PVT Analysis (2nd ed.). USA: Gulf Professional.
49. Twu, C. H. (1984). An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids. Fluid Phase Equilibria, 137-150.
50. Valderrama, J. O. (1989). Phase Equilibrium in Gas-Hydrocarbon Systems for Process Separation. IX Chilean Congress of Chemical Engineer, Pucon, Chile.
51. Valderrama, J. O. (1990). A Generalised Patel-Teja Equation of State for Polar and Non-Polar fluids and their Mixtures. Journal of Chemical Engineering of Japan, 87-91.
52. Valderrama, J. O., & Cisternas, L. A. (1986). A Cubic Equation of State for Polar and Other Complex Mixtures. Fluid Phase Equilibria, 431-438.
53. van der Waerden, B. L. (2013 ). A History of Algebra: From al-Khwārizmī to Emmy Noether. Berlin: Springer.
54. Watansiri, S., Owens, V. H., & Starling, K. E. (1985). Correlations for Estimating Critical Constants, Acentric Factor, and Dipole Moment for Undefined Coal-Fluid Fractions. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 294-296.
55. Watson, P., Cascella, M., May, D., Salerno, S., & Tassios, D. (1986). Prediction of Vapor Pressures and Saturated Molar Volumes With a Simple Cubic Equation of State: Part II: The van der Waals-711 EOS. Fluid Phase Equilibria, 35-52.
56. Whitson, C. H., & Brulé, M. R. (2000). Phase Behavior. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers.



57. Wilson, G. (1968). A Modified Redlich-Kwong EOS, Application to General Physical Data Calculations. AIChE.
58. Yu, J. M., Lu, B. C., & Iwai, Y. (1987). Simultaneous Calculations of VLE and Liquid Vapor Volumes by Means of 3PIT Cubic EOS. Fluid Phase Equilibria, 207-222.
59. Ziervogel, R. G., & Poling, B. E. (1983). A Simple Method for Constructing Phase Envelopes for Multicomponent Mixtures. Fluid Phase Equilibria, 127-135.

# Anexos

## Anexo A: Marco Teórico

### A.1. Conceptos Fundamentales

Para abordar el estudio de los problemas de equilibrio de fases, es necesario acotar el estudio a una región específica, la cual se denomina *sistema*. De esta manera, cuando se habla de un sistema, se hace referencia a una porción del universo la cual se desea estudiar y se encuentra constituido por uno o más componentes que se relacionan entre sí. Al resto del universo, el cual no es parte de la región del estudio se denomina *alrededores*. Los sistemas pueden clasificarse en función del tipo de interacción que tiene con sus alrededores como:

- a. **Sistema abierto:** Cuando hay transferencia de energía y materia con los alrededores.
- b. **Sistema cerrado:** Cuando sólo se transfiere energía en forma de calor a los alrededores.
- c. **Aislado:** Cuando no existe intercambio de energía o materia con los alrededores.

De acuerdo a las condiciones en las que se analiza el sistema, es posible describir un conjunto de variables físico-químicas denominadas variables de estado. Estas variables pueden clasificarse como intensivas, si su valor es independiente de la cantidad de materia; o extensivas, si su valor es dependiente de la cantidad de materia.

En general, la razón de dos propiedades extensivas resulta en una intensiva y al dividir cualquier propiedad extensiva por la cantidad de materia asociada se le denomina específica.

Las propiedades básicas para describir un sistema son:

1. Masa ( $m$ ): Se refiere a la cantidad de materia que posee un objeto, por lo general se mide en gramos.
2. Cantidad de sustancia ( $n$ ): Muestra las partículas fundamentales (por lo general átomos o moléculas) que constituyen una unidad de materia, usualmente medida en moles.
3. Volumen ( $V$ ): Establece el espacio y forma que ocupa la materia, por lo general se mide en metros cúbicos.
4. Temperatura ( $T$ ): Refleja la cantidad de energía presente en un cuerpo, en función de su nivel de agitación intermolecular. Cuando la actividad molecular es alta, se asocia una sensación térmica de calor; mientras que, si es baja, a una de frialdad. Su magnitud suele medirse en Kelvin.
5. Presión ( $p$ ): Refleja el número de moléculas presentes en un cuerpo. Se define como la relación que guarda una fuerza con el área en la que se distribuye, generalmente se mide en Pascales.
6. Energía ( $E$ ): Capacidad que tiene la materia de producir un trabajo, usualmente se mide en Joules.

Al conjunto de variables utilizadas para referir a un estado del sistema, se les denomina *condiciones*.

## **A.2. Fases, Componentes y Estados de Equilibrio de un Sistema**

Una fase se define como una parte del sistema que es físicamente distinta de las otras, que posee fronteras distinguibles y cuyas propiedades intensivas se encuentran definidas a las condiciones establecidas, para cualquiera de los estados de agregación en los que se encuentra la materia (sólido, líquido o gaseoso); por lo que una fase puede considerarse como un *subsistema*.

Dependiendo del problema estudiado, puede hacerse referencia a uno o más *componentes*. Estos son las entidades químicas (o compuestos moleculares) independientes que definen al sistema. Estos pueden agruparse en fases estables, inestables o metaestables.

Por su parte, se puede definir al estado de equilibrio entre las fases como aquél donde desaparecen las tendencias de cambio entre ellas. De acuerdo a esta noción, dos o más fases presentes en un sistema pueden interactuar entre sí sin que se aprecien cambios en sus propiedades. Esto maximiza la cantidad de energía no-útil para que el sistema realice un trabajo (en este caso, un cambio de fases), la cual es denominada **entropía**. Es decir, cuando dos fases se encuentran en equilibrio, la tendencia de cambio de entropía se aproxima a cero.

### A.2.1 Estados de Equilibrio en Sistemas de un Sólo Componente

Esto implica que, para un sistema compuesto por un **componente puro**, dados los subsistemas compuestos por la fase 1 y 2, el equilibrio entre ellas se alcanza cuando:

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2, \quad \dots \quad (\text{A. 1})$$

donde  $\mu$  es el **potencial químico** de la fase en cuestión, e indica la energía libre (aquella disponible para realizar un trabajo) para que las partículas que le constituyen se muevan hacia otro subsistema; por lo que, al alcanzar condiciones de equilibrio, los potenciales de las fases tendrán el mínimo valor posible para que estas coexistan sin que haya cambios.

Para las condiciones establecidas, la **Ec. (A. 1)** permite definir al potencial químico como una función de las condiciones de **equilibrio mecánico** (en la presión) y **térmico** (en la temperatura), como:

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad \dots \quad (\text{A. 2})$$

Como la **Ec. (A. 2)** presenta dos incógnitas:  $p$  y  $T$ , si especificamos una de ellas es posible resolver la igualdad establecida con los potenciales químicos, lo que permitiría el **equilibrio químico**.

El potencial químico guarda una relación directa con la energía libre de Gibbs (que es la energía útil para que el sistema realice un trabajo, la cual se presenta como

$G = n\mu$ ), por lo que las condiciones de equilibrio entre las fases 1 y 2 de un sistema pueden ser escritas también como:

$$G_1(T, p) = G_2(T, p) \quad \dots\dots\dots \quad \text{(A. 3)}$$

Cuando se presentan tres fases distintas en un sistema de un sólo componente, las **Ec. (A. 2)** y **(A. 3)** y pueden extenderse considerando que se deben satisfacer dos condiciones simultaneas:  $\mu_1 = \mu_2$  y  $\mu_2 = \mu_3$ , o que  $G_1 = G_2$  y  $G_2 = G_3$ .

### A.2.2 Estados de Equilibrio en Sistemas Multicomponente

Como se indicó con anterioridad, los sistemas pueden constituirse por uno o más componentes. En estos casos, la composición puede indicarse para cada elemento por los moles presentes, con la fracción molar ( $X$ ), o la materia, con la fracción másica ( $W$ ); que para un componente  $i$  en la fase  $P$  de una mezcla se definen como:

$$X_i^P = \frac{\text{moles del componente } i \text{ en la fase } P}{\text{moles totales de la fase } P} = \frac{n_i^P}{n^P} = \frac{n_i^P}{\sum_{j=1}^C n_j^P}, \quad \dots\dots\dots \quad \text{(A. 4)}$$

$$W_i^P = \frac{\text{masa del componente } i \text{ en la fase } P}{\text{masa total de la fase } P} = \frac{m_i^P}{m^P} = \frac{m_i^P}{\sum_{j=1}^C m_j^P}, \quad \dots\dots\dots \quad \text{(A. 5)}$$

mismas que pueden relacionarse a través de la masa molar del componente ( $M$ ) como:

$$X_i^P = \frac{W_i^P / M_i}{\sum_{j=1}^C W_j^P / M_j}, \quad \dots\dots\dots \quad \text{(A. 6)}$$

$$W_i^P = \frac{X_i^P M_i}{\sum_{j=1}^C X_j^P M_j}, \quad \dots\dots\dots \quad \text{(A. 7)}$$

donde  $P$  puede ser  $L$ ,  $V$  o  $S$  si la fase es líquido, vapor o sólido, respectivamente; y en situaciones donde se tenga más de una fase en el mismo estado de agregación, puede añadirse un número a las letras que le presentan (por ejemplo:  $L_1, L_2, \dots, L_N$ ).

Un caso de las ecuaciones (1.4) y (1.5) correspondiente a las fracciones totales, son:

$$X_i^T = \frac{\text{moles totales del componente } i \text{ en todas las fases}}{\text{moles totales de todo el sistema}} \dots\dots \text{(A. 8)}$$

$$= \frac{\sum_{P=1}^N n_i^P}{\sum_{P=1}^N \sum_{j=1}^C n_j^P}$$

$$X_i^T = \frac{\text{masa total del componente } i \text{ en todas las fases}}{\text{masa total de todo el sistema}} \dots\dots \text{(A. 9)}$$

$$= \frac{\sum_{P=1}^N m_i^P}{\sum_{P=1}^N \sum_{j=1}^C m_j^P}$$

Las ecuaciones (1.4), (1.5), (1.8), (1.9) deben cumplir que:

$$\sum_{i=1}^C X_i^P = 1, \quad \sum_{i=1}^C W_i^P = 1, \quad \sum_{i=1}^C X_i^T = 1, \quad \sum_{i=1}^C W_i^T = 1 \dots\dots\dots \text{(A. 10)}$$

Considerando lo anterior, puede generalizarse el marco conceptual de la ecuación (1.2) para describir cualquier tipo de equilibrio de fases en sistemas multicomponentes al incluir las composiciones:

$$\mu_i^P(T, p, \{X\}^P) = \mu_i^{P+1}(T, p, \{X\}^{P+1}) \dots\dots\dots \text{(A. 11)}$$

Para todo  $i = 1, 2, \dots, C$  y  $P = 1, 2, \dots, N - 1$

Es posible sustituir dentro la ecuación (A. 11) el potencial químico por la energía libre de Gibbs y de la misma forma, se puede utilizar la fracción másica de la mezcla para describir su composición en lugar de la fracción molar.

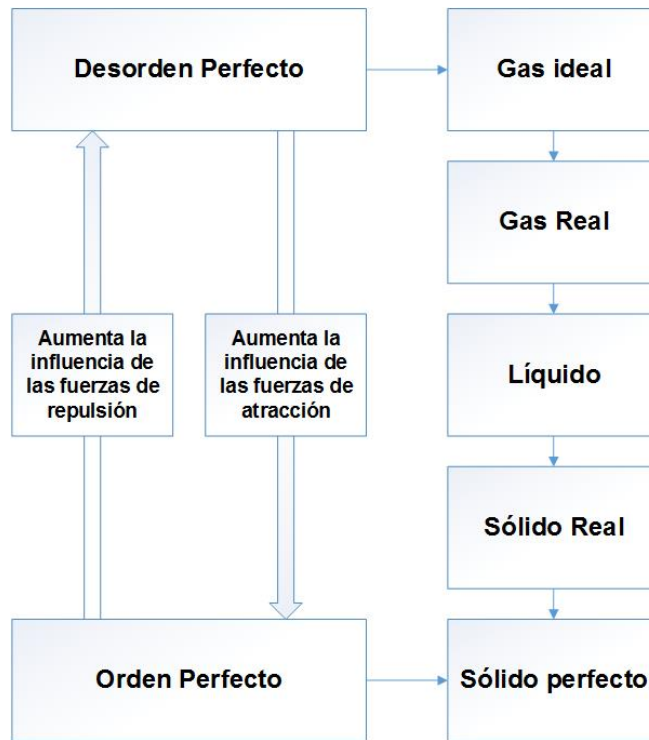
Al inspeccionar la ecuación (A. 11) se observa que se tendrá una cantidad  $C(N - 1)$  de ecuaciones y  $2 + N(C - 1)$  de variables independientes ( $T, p$  y las  $C - 1$  fracciones molares en cada fase). De esta manera, el número de grados de libertad en este problema ( $F$ ) está dado por el número total de variables menos el número de ecuaciones restrictivas definidas por las condiciones de equilibrio químico:

$$F = 2 + N(C - 1) - C(N - 1) = C - N + 2 \quad \dots\dots\dots \text{(A. 12)}$$

La ecuación **(A. 12)**, normalmente denominada regla de fases de Gibbs, indica que el número de condiciones que deben especificarse para caracterizar el completamente el estado de un sistema de  $C$  componentes es definido por los  $F$  grados de libertad.

### A.2.3 La Entropía en el Comportamiento de Fases de los Sistemas

La entropía se relaciona con el orden en la estructura molecular y cómo ocurren las interacciones entre las moléculas de un sistema. Por ejemplo, cuando las partículas se encuentran a condiciones en las que las fuerzas de repulsión y el desorden gobiernan su estado de agregación, el sistema tenderá a existir como un gas y poseerá mayor entropía que si aumentan los efectos de la atracción y el orden, que contrariamente propician que la materia se mantenga como un sólido. Las condiciones límite para los casos descritos son las de un gas ideal y un sólido perfecto, **Figura A. 1**.



**Figura A. 1: Estados de agregación de la materia de acuerdo con la influencia de las fuerzas de atracción y repulsión que existen entre las partículas que le constituyen. Modificada de Gallardo-Ferrera<sup>12</sup>.**

En forma general, al suministrar energía en forma de calor a un sistema se aumenta su entropía. De esta manera, el incremento en la temperatura de un cuerpo sólido a presión constante propiciará que la agitación entre sus moléculas sea mayor y la entropía cambiará paulatinamente hasta llegar al punto de fusión, en el que se romperá la estructura sólida del cuerpo y se generará líquido. Al no tener un volumen definido, las interacciones entre las moléculas del fluido incrementarán y con ellas el nivel de desorden del sistema. En este punto, justo donde se rompe con la estructura ordenada del cuerpo sólido, se observa un incremento discontinuo en la entropía. Si el proceso continúa y se incrementa la temperatura del líquido hasta llegar al punto de vaporización, el cambio de fases a un vapor con un nivel de agitación molecular mayor, nuevamente provocará un salto discontinuo en la entropía, **Figura A. 2**.



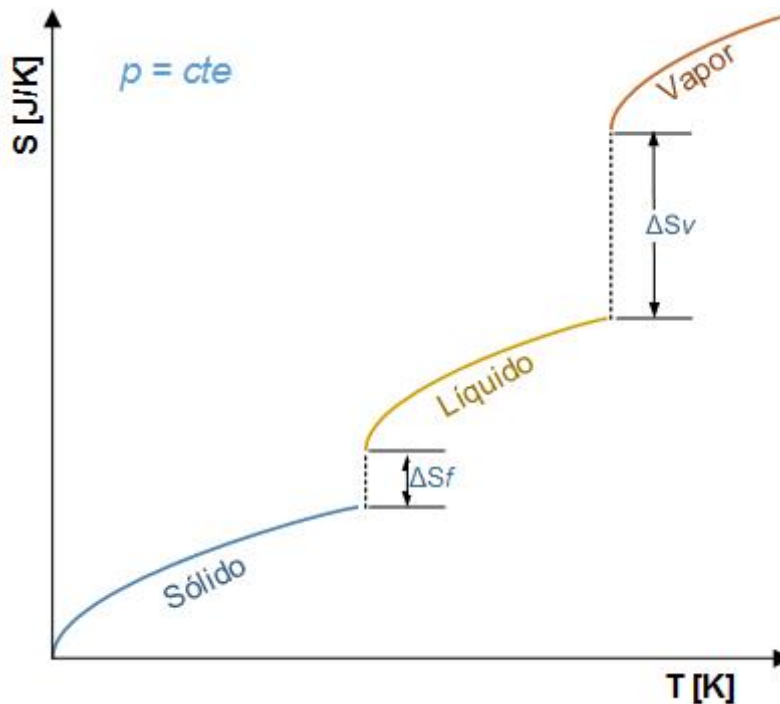


Figura A. 2: Comportamiento de la entropía durante los cambios de fase en un sistema. El incremento es mayor en la transición líquido-gas que en la transición sólido-líquido. Modificada de Gallardo-Ferrera<sup>12</sup>.

### A.3. Implicaciones para los Diagramas de Fase

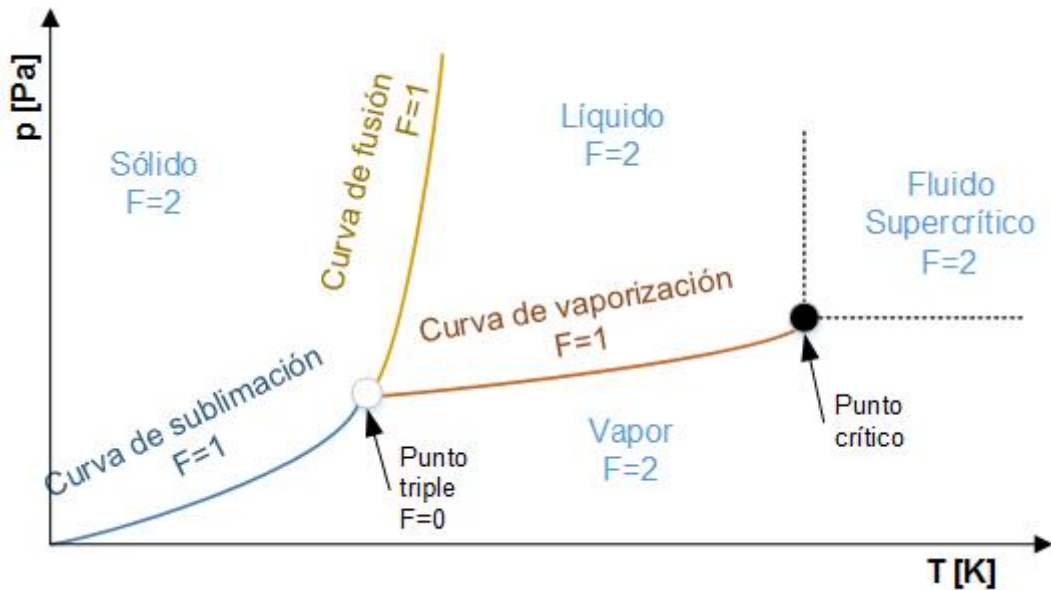
Una forma conveniente de describir las condiciones a las que se presentan los estados de equilibrio de un sistema es mediante el uso de diagramas de fase. Estos son representaciones gráficas de las fronteras a las que existen las fases, respecto a un conjunto de variables (Presión, temperatura, densidad, composición, entre otras).

#### A.3.1 Sistemas de un Sólo Componente

La **Figura A. 3** muestra el diagrama de fases presión-temperatura de un componente puro, en él logran identificarse las regiones en que la substancia puede existir como sólido, líquido o vapor. Estas se encuentran limitadas por tres curvas:

- Curva de sublimación.** Indica las condiciones a las que coexisten un sólido con su vapor a condiciones de equilibrio en un sistema.

- b) **Curva de vaporización.** Muestra las condiciones a las que coexisten un líquido con su vapor a condiciones de equilibrio en un sistema.
- c) **Curva de fusión.** Muestra las condiciones a las que coexisten un sólido con su líquido a condiciones de equilibrio en un sistema.



**Figura A. 3: Diagrama de fases p-T de un componente puro. Modificada de Gallardo-Ferrera<sup>12</sup>.**

Se observa que, en las regiones de una sola fase, los grados de libertad corresponden a dos, por lo que deben definirse tanto la presión como a la temperatura. En regiones de dos fases, al encontrarse sobre una línea, debe especificarse una variable (presión o temperatura) para conocer a la otra. Las tres curvas que delimitan las regiones de una fase convergen en el punto triple, que muestra las condiciones a las que las tres fases del sistema pueden coexistir en equilibrio. Este último no posee grados de libertad, ya que su existencia es puntual en el diagrama.

El último punto de la curva de vaporización esquematiza las condiciones del punto crítico, que para un componente puro representa el límite en el que puede distinguirse una fase líquida de una en estado de vapor y que en general representa el punto en el que las propiedades intensivas de estas fases son idénticas. Por sobre

éste se localiza la región de los puntos supercríticos, donde nuevamente se tienen dos grados de libertad en el sistema.

#### A.4. Problemas de Equilibrio Líquido-Vapor

En el caso particular de los sistemas líquido-vapor, una forma conveniente de expresar los estados de equilibrio es mediante la fugacidad entre las fases ( $f$ ):

$$f^{P_1} = f^{P_2} , \dots\dots\dots \text{(A. 13)}$$

donde P puede hacer referencia a los diferentes subsistemas de fluidos en contacto.

La fugacidad de una fase se define como el valor de presión requerido para que, a una temperatura dada, las propiedades de un sistema satisfagan la ecuación de un gas ideal. Esto permite expresarla en términos de un factor de ajuste denominado **coeficiente de fugacidad** ( $\phi$ ):

$$f^P = \phi^P p , \dots\dots\dots \text{(A. 14)}$$

y este mide la energía libre del subsistema real respecto a la que tendría si fuera un gas ideal. Esta propiedad se determina como:

$$\ln|\phi^P| = \ln\left|\frac{f^P}{p}\right| = \int_{p_0}^p \frac{(Z^P - 1)}{p} dp , \dots\dots\dots \text{(A. 15)}$$

donde el factor de desviación Z se define como el volumen que ocuparían las moléculas de una sustancia real, a la presión y temperatura imperantes, respecto del que ocuparían si estas fueran un gas ideal a las mismas condiciones:

$$Z^P = \frac{V^P(n^P, p, T)}{V^{GAS IDEAL}(n^P, p, T)} , \dots\dots\dots \text{(A. 16)}$$

y dado que el volumen ideal de un gas puede obtenerse como  $V^{GAS IDEAL} = n^P RT/p$ , la ecuación (1.16) puede reescribirse como:

$$pV^P = Z^P n^P RT , \quad \dots\dots\dots \text{(A. 17)}$$

donde, R es la constante universal de los gases. La manera más simple de conocer las condiciones de equilibrio de un sistema es mediante el uso de una ecuación de estado (EDE) que describa el comportamiento del factor de compresibilidad de los gases reales.

En el caso de una mezcla, todos los componentes deben cumplir con la condición del equilibrio químico, por lo que:

$$f_i^{P_1} = f_i^{P_2} , \quad \dots\dots\dots \text{(A. 18)}$$

donde:

$$f_i^P = \phi_i^P X_i^P p , \quad \dots\dots\dots \text{(A. 19)}$$

lo que implica que los C componentes deberán permanecer en equilibrio.

El problema básico para definir a los cálculos de equilibrio se denomina **flash** y consiste en determinar el estado termodinámico en el que una porción molar de una fase  $P_1$  evoluciona a una fase  $P_2$ . Para un componente puro, los cálculos se centran en determinar la presión de vapor, para lo que se estiman las condiciones de presión y temperatura a las que existe una proporción molar infinitesimal de una fase en equilibrio con la otra.

Por otro lado, en el caso de un sistema multicomponente, se plantea la solución al problema de balance de materia de Rachford-Rice, que se realiza para cada componente y para las fases existentes como:

$$n_{total_i} = n_i^{P_1} + n_i^{P_2} + \dots + n_i^{P_N} , \quad \dots\dots\dots \text{(A. 20)}$$

que en términos de las fracciones fase mol y las composiciones son:

$$\frac{n_{total_i}}{n_{total}} = \frac{n_i^{P_1}}{n_{total}} + \frac{n_i^{P_2}}{n_{total}} + \dots + \frac{n_i^{P_N}}{n_{total}} \rightarrow X_i^T \quad \dots \quad \text{(A. 21)}$$

$$= X_i^{P_1} Y n^{P_1} + X_i^{P_2} Y n^{P_2} + \dots + X_i^{P_N} Y n^{P_N} .$$

Para el caso particular de una fase líquida y una vapor, donde  $P_1 = V$ ,  $P_2 = L$ ,  $Y n^{P_1} = F_V$ ,  $Y n^{P_2} = F_L$ , la ecuación (1.21) puede reescribirse en términos de las constantes de equilibrio de la mezcla ( $K_i$ ), que se definen como la relación de las fracciones molares de las fases del sistema definidas a condiciones de equilibrio

$$K_i = \frac{X_i^V}{X_i^L} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} , \quad \dots \quad \text{(A. 22)}$$

de esta manera, las fracciones molares de las fases pueden indicarse como:

$$X_i^L = \frac{X_i^T}{K_i F_V + F_L} = \frac{X_i^T}{K_i F_V + (1 - F_V)} = \frac{X_i^T}{(K_i - 1) F_V + 1} , \quad \dots \quad \text{(A. 23)}$$

$$X_i^V = \frac{K_i X_i^T}{K_i F_V + F_L} = \frac{K_i X_i^T}{K_i F_V + (1 - F_V)} = \frac{K_i X_i^T}{(K_i - 1) F_V + 1} , \quad \dots \quad \text{(A. 24)}$$

A su vez, considerando condiciones establecidas en la ecuación (1.10), la solución a este balance puede realizarse en términos de  $F_V$  planteando que:

$$h(F_V) = \sum_{i=1}^c (X_i^V - X_i^L) = \sum_{i=1}^c (X_i^L K_i - X_i^L) = \sum_{i=1}^c \frac{X_i^T (K_i - 1)}{1 + F_V (K_i - 1)} = 0 , \quad \dots \quad \text{(A. 25)}$$

donde  $h(F_V)$  es una función objetivo útil para determinar la proporción molar de las fases.

## Anexo B: Experimentos PVT

Para optimizar la producción de aceite, es esencial tener amplio conocimiento de los cambios volumétricos y de fases que experimentará el fluido a lo largo de su trayectoria. La presión dentro del yacimiento generalmente varía entre 100 y 2000 bar; y su temperatura de 25 a 200 °C <sup>32</sup>. Por otro lado, la profundidad de un pozo puede llegar a más de 2 km, esto causa que gradualmente tanto la presión como la temperatura del fluido decrezcan a lo largo de la tubería de producción y las líneas de transporte.

Las condiciones del yacimiento eventualmente también cambiarán como resultado de la producción del mismo. Un yacimiento que al inicio de su producción contenía un fluido en una sola fase, puede eventualmente a general una segunda fase como resultado de extracción de materia del yacimiento. Con mayor espacio disponible, los fluidos del yacimiento tenderán a expandirse, reduciendo así su presión. Si esta baja lo suficiente, puede alcanzarse la presión de saturación, a la cual una segunda fase iniciará a formarse.

Al hablar de las propiedades PVT, se hace referencia al comportamiento volumétrico (V) de un fluido en función de su presión (P) y su temperatura (T). Es posible conocer las propiedades PVT que el fluido del yacimiento tendrá a lo largo del proceso de producción mediante experimentos PVT.

Es necesaria la distinción entre los experimentos PVT de “rutina” y los experimentos PVT especiales. Los experimentos PVT de rutina simulan los procesos que ocurren dentro del yacimiento cuando este sufre un abatimiento natural de presión (recuperación primaria) con el fin de caracterizar el fluido. Por otro lado, los experimentos PVT especiales se llevan a cabo para simular específicamente un proceso, por ejemplo: la inyección de gas miscible.

Dentro de este trabajo solamente se hará mención de los experimentos PVT convencionales. Dentro de la **Tabla B. 1** se muestran los principales experimentos PVT, así como el tipo de fluido al que se aplica.

Tabla B. 1: Análisis de laboratorio aplicados a sistemas de aceite y de gas y condensado. Modificada de Whitson & Brulé (2000)<sup>56</sup>.

| <u>Análisis de Laboratorio</u>                        | <u>Aceites</u> | <u>Gas y Condensados</u> |
|---|----------------|--------------------------|
| <i>Muestreo de Fondo de Pozo</i>                      | ●              | ○                        |
| <i>Recombinado en Superficie</i>                      | ○              | ●                        |
| <i>Destilado de la Fracción Pesada</i>                | ○              | ○                        |
| <i>Simulación del Destilado de la Fracción Pesada</i> | ○              | ○                        |
| <i>Expansión a Composición Constante</i>              | ●              | ●                        |
| <i>Prueba de Separadores</i>                          | ●              | ○                        |
| <i>Liberación Diferencial</i>                         | ●              | N                        |
| <i>Agotamiento a Volumen Constante</i>                | ○              | ●                        |
| <i>Inyección de Gas de Contacto Múltiple</i>          | ○              | ○                        |

● = Práctica Estándar.

○ = Es Posible su Práctica.

N = No se Realiza.

### B.1. Expansión a Composición Constante

El experimento de Expansión a Composición Constante (ECC) es usualmente aplicado a todos los tipos de fluidos para conocer mejor su relación presión-volumen. Este experimento puede ser llamado también Expansión a Masa Constante, Liberación Flash, Vaporización Flash, Expansión Flash o Agotamiento a Composición Constante. De este experimento se puede obtener:

- Presión de saturación
- Volumen relativo

- Factor Z del gas
- Coeficiente de compresibilidad isotérmica por arriba de  $p_b$
- Densidad del aceite por arriba de  $p_b$
- La función  $Y$  tradicional y la función  $Y$  extendida
- Factor de volumen del aceite por arriba de  $p_b$
- Factor de volumen total  $B_t$

El experimento ECC en mezclas de aceite se esquematiza en la **Figura B. 1** y para mezclas de gas en la **Figura B. 2**. El procedimiento del experimento involucra colocar una muestra del fluido en una celda PVT a una temperatura predeterminada (por lo general es la temperatura de yacimiento), la cual se mantiene constante a lo largo del experimento. A esta temperatura se estabiliza la muestra a condiciones de una sola fase por arriba de la presión de yacimiento. Una vez que la muestra es estable, se registra el volumen. La presión se reduce de manera isotérmica removiendo mercurio de la celda, hasta llegar a una presión predeterminada. Una vez que la muestra se estabiliza, se registra el volumen. Este proceso se repite desde una presión por arriba de la de yacimiento, hasta condiciones estándar. En este experimento la presión de saturación es observada de manera visual.



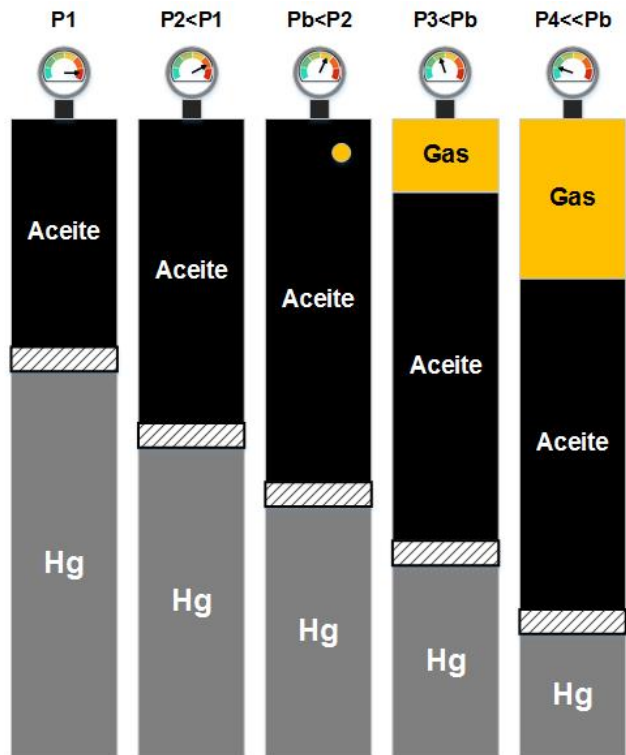
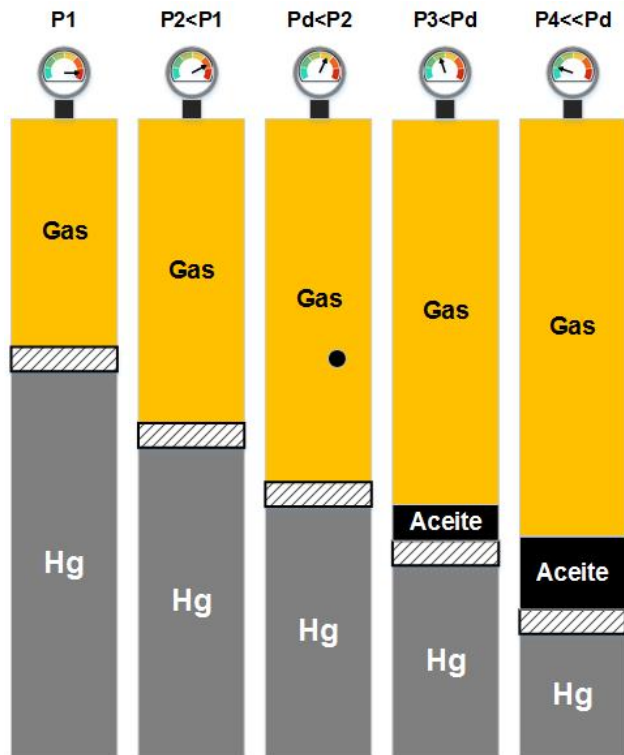


Figura B. 1: Esquematización del experimento de expansión a composición constante para una mezcla de aceite.



**Figura B. 2: Esquematzación del experimento de expansión a composición constante para una mezcla de gas húmedo.**

## B.2. Liberación Diferencial

El experimento de Liberación Diferencial (LD), también conocido como vaporización diferencial es uno de los experimentos más comunes para muestras de aceite. El proceso experimental se muestra en la **Figura B. 3**. Este experimento busca simular los cambios volumétricos y composicionales que ocurren en el aceite del yacimiento durante la producción. De este experimento es posible obtener:

- Factor de volumen del aceite  $B_o$
- Relación de solubilidad del gas en el aceite  $R_s$
- Densidad del aceite y gas
- Factor de volumen del gas  $B_g$
- Factor Z del gas

El experimento se prepara colocando una muestra de aceite en una celda PVT a una temperatura fija (por lo general la temperatura de yacimiento) y a presión de

saturación. La celda tiene instalada una válvula en la parte superior, la cual permite que el gas pueda ser removido de la celda durante el experimento.

Una vez que inicia el experimento, se retira una cantidad de mercurio hasta alcanzar una presión predeterminada y se espera a que se estabilice la muestra. Una vez que se alcanzó el equilibrio entre las fases, la fase gaseosa se extrae de la celda sin cambiar la presión, para medir su volumen y composición a condiciones estándar. La presión nuevamente se abate y se repite el proceso hasta alcanzar la presión estándar, entonces se reduce la temperatura hasta conseguir que el aceite se encuentre a condiciones estándar. Durante cada etapa se mide el volumen del líquido en la celda y al final se mide el volumen del aceite residual.

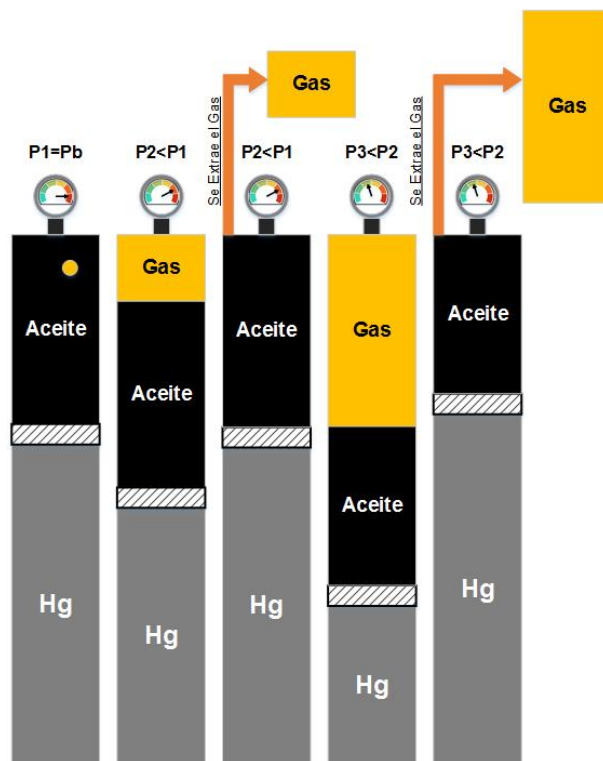


Figura B. 3: Esquematación del experimento de liberación diferencial.

### B.3. Agotamiento a Volumen Constante

El experimento de Agotamiento a Volumen Constante (AVC) por lo general se llevan a cabo en gases retrógrados y en algunas ocasiones en aceites volátiles, con el fin

de simular el rendimiento del yacimiento con el abatimiento de la presión y las variaciones composicionales en el fluido producido. La **Figura B. 4** esquematiza el proceso experimental del experimento AVC. Una premisa de esta prueba es considerar que el aceite que se condense del gas nunca alcanzará la saturación crítica y será inmóvil a las condiciones de flujo. También se asume que el volumen poroso no cambiará a lo largo de la vida productiva del yacimiento.

El experimento se prepara colocando la muestra del fluido a una temperatura predeterminada (usualmente la de yacimiento) y a presión de saturación. Una vez estabilizada la muestra, se mide el volumen. Similar al experimento DL, la celda cuenta con una válvula en la parte superior para extraer gas.

Cuando el experimento inicia, se extrae mercurio de la celda y se expande la muestra hasta alcanzar una presión predeterminada. El abatimiento de presión causará que se forme una segunda fase. Una vez estabilizada la muestra, se extrae una porción de la fase gaseosa sin variar la presión, a manera de mantener el volumen inicial. Este proceso se repite hasta alcanzar la presión de abandono, ésta suele estar entre 40 y 100 bar.

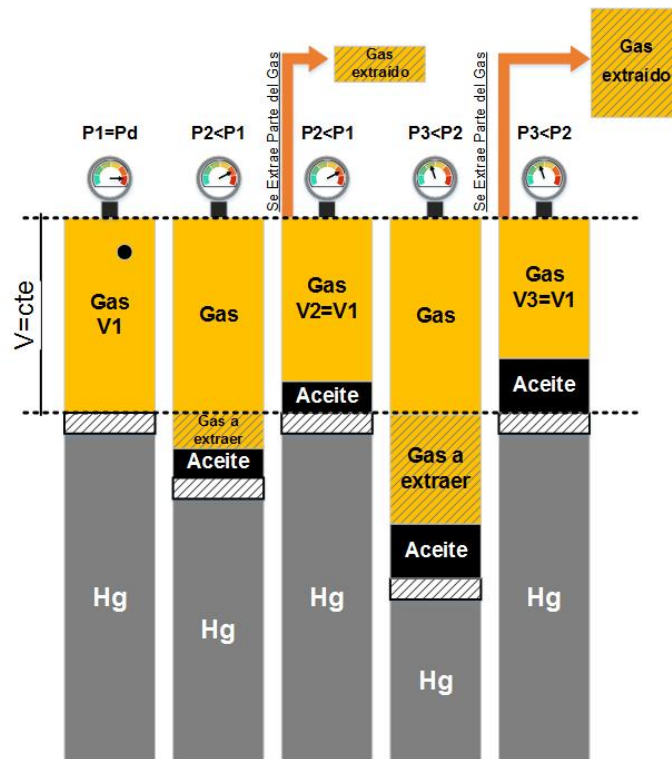


Figura B. 4: Esquematización del experimento de agotamiento a volumen constante.

#### B.4. Prueba de Separadores

Los experimentos de separador se llevan a cabo tanto para aceite como para mezclas de gas y condensados. El diagrama de una prueba de separadores de tres etapas se muestra en la **Figura B. 5**. La prueba de separadores se lleva a cabo en laboratorio para medir los cambios composicionales y volumétricos que sufrirá el fluido durante la producción. Las condiciones de estas pruebas usualmente se seleccionan a modo de que correspondan con aquellas que presentan los separadores de campo. Esta prueba se lleva a cabo con el fin de determinar las condiciones óptimas de separación. De ella se pueden obtener:

- Volumen de gas liberado por etapa
- Composición y densidad del gas liberado por etapa
- Composición y densidad del aceite a condiciones de tanque

Para preparar el experimento, una muestra de fluido se coloca en una celda PVT a condiciones de saturación y se mide su volumen. Una vez que se establece la

mezcla, se envía a un separador multietapa de laboratorio, por lo general de una a tres etapas. Se hace pasar a la primera etapa y se espera a que las fases se encuentran en equilibrio para extraer el gas de la celda. Éste se lleva a condiciones estándar, donde se mide su volumen, densidad y composición. El aceite remanente se envía a la segunda etapa y el proceso se repite hasta llegar a la última etapa, donde se obtendrá finalmente el aceite a condiciones de tanque.

El experimento se repite para diferentes combinaciones de separadores. Por lo general se recomienda cuatro pruebas para poder determinar las condiciones óptimas de separación. Es común que éstas se consideran como aquellas condiciones a las que se minimice el factor de volumen del aceite  $B_o$ , la densidad del aceite en tanque (máxima densidad API) y la relación de solubilidad del gas en el aceite  $R_s$ .

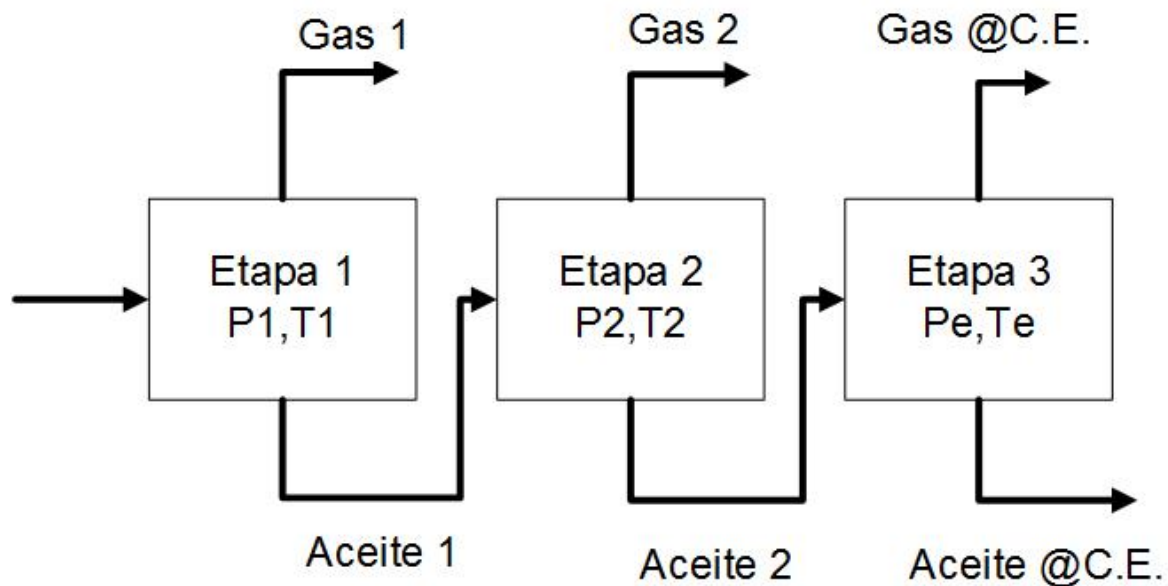


Figura B. 5: Esquema representativo de un experimento de separación de tres etapas.

## Anexo C: Propiedades Físicas de los Hidrocarburos

Tabla C. 1: Propiedades físicas de los hidrocarburos y otros componentes de interés para la industria petrolera<sup>30, 15</sup>.

| <i>n</i> | Componente         | Fórmula                         | Masa molecular<br>g/mol | Constantes críticas |                    |                                 |
|----------|--------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------|--------------------|---------------------------------|
|          |                    |                                 |                         | Presión,<br>psia    | Temperatura,<br>°F | Volumen,<br>ft <sup>3</sup> /lb |
| 1        | Metano             | CH <sub>4</sub>                 | 16.0420                 | 667.00              | -116.66            | 0.0985                          |
| 2        | Etano              | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>   | 30.0690                 | 706.60              | 89.92              | 0.0775                          |
| 3        | Propano            | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>   | 44.0960                 | 615.50              | 205.92             | 0.0728                          |
| 4        | Isobutano          | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>  | 58.1220                 | 527.90              | 274.41             | 0.0715                          |
| 5        | n-Butano           | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>  | 58.1220                 | 550.90              | 305.55             | 0.0703                          |
| 6        | n-Pentano          | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>  | 72.1490                 | 490.40              | 369.00             | 0.0685                          |
| 7        | Isopentano         | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>  | 72.1490                 | 488.80              | 385.80             | 0.0676                          |
| 8        | Neopentano         | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>  | 72.1490                 | 463.50              | 321.00             | 0.0690                          |
| 9        | n-Hexano           | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>  | 86.1750                 | 436.90              | 453.80             | 0.0688                          |
| 10       | 2-Metilpentano     | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>  | 86.1750                 | 436.60              | 435.80             | 0.0682                          |
| 11       | 3-Metilpentano     | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>  | 86.1750                 | 452.50              | 448.30             | 0.0682                          |
| 12       | Neohexano          | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>  | 86.1750                 | 446.70              | 420.00             | 0.0667                          |
| 13       | 2,3-Dimetilbutano  | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>  | 86.1750                 | 454.00              | 440.20             | 0.0665                          |
| 14       | n-Heptano          | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | 100.2020                | 396.80              | 512.90             | 0.0682                          |
| 15       | 2-Metilhexano      | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | 100.2020                | 396.00              | 494.50             | 0.0673                          |
| 16       | 3-Metilhexano      | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | 100.2020                | 407.60              | 503.70             | 0.0646                          |
| 17       | 3-Etilpentano      | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | 100.2020                | 419.20              | 513.20             | 0.0665                          |
| 18       | 2,2-Dimetilpentano | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | 100.2020                | 401.80              | 477.10             | 0.0665                          |
| 19       | 2,4-Dimetilpentano | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | 100.2020                | 397.40              | 475.80             | 0.0667                          |
| 20       | 3,3-Dimetilpentano | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | 100.2020                | 427.90              | 505.70             | 0.0662                          |
| 21       | Trimetilbutano     | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | 100.2050                | 427.90              | 496.30             | 0.0636                          |
| 22       | n-Octano           | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>  | 114.2290                | 360.70              | 564.20             | 0.0673                          |
| 23       | 2,5-Dimetilhexano  | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>  | 114.2290                | 361.10              | 530.30             | 0.0676                          |
| 24       | Isooctano          | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>  | 114.2290                | 372.70              | 519.40             | 0.0656                          |
| 25       | n-Nonano           | C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>  | 128.2590                | 330.70              | 610.80             | 0.0693                          |
| 26       | n-Decano           | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> | 142.2860                | 304.60              | 652.20             | 0.0703                          |
| 27       | Ciclopentano       | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>  | 70.1350                 | 653.80              | 461.20             | 0.0594                          |
| 28       | Metilciclopentano  | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>  | 84.1620                 | 548.80              | 499.40             | 0.0607                          |
| 29       | Cyclohexano        | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>  | 84.1620                 | 590.70              | 536.60             | 0.0586                          |
| 30       | Metilciclohexano   | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>  | 98.1890                 | 503.40              | 570.30             | 0.0600                          |

| <i>n</i> | Componente           | Fórmula                         | Masa<br>molecular<br>g/mol | Constantes críticas |                    |                                 |
|----------|----------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------|--------------------|---------------------------------|
|          |                      |                                 |                            | Presión,<br>psia    | Temperatura,<br>°F | Volumen,<br>ft <sup>3</sup> /lb |
| 31       | Etileno              | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | 28.0530                    | 731.00              | 48.50              | 0.0746                          |
| 32       | Propileno            | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>   | 42.0800                    | 676.60              | 198.40             | 0.0717                          |
| 33       | 1-Buteno             | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>   | 56.1060                    | 586.40              | 296.20             | 0.0683                          |
| 34       | cis-2-Buteno         | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>   | 56.1060                    | 615.40              | 324.40             | 0.0667                          |
| 35       | Trans-2-Buteno       | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>   | 56.1060                    | 574.90              | 311.90             | 0.0679                          |
| 36       | Isobutileno          | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>   | 56.1060                    | 580.20              | 292.60             | 0.0681                          |
| 37       | 1-Penteno            | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>  | 70.1330                    | 509.50              | 376.90             | 0.0674                          |
| 38       | 1,2-Butadiene        | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>   | 54.0900                    | 655.60              | 354.30             | 0.0696                          |
| 39       | 1,3-Butadieno        | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>   | 54.0900                    | 620.30              | 305.60             | 0.0654                          |
| 40       | Isopreno             | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>   | 68.1170                    | 581.60              | 402.90             | 0.0665                          |
| 41       | Acetileno            | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>   | 26.0370                    | 890.40              | 95.30              | 0.0693                          |
| 42       | Benceno              | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>   | 78.1120                    | 710.40              | 552.20             | 0.0531                          |
| 43       | Tolueno              | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>   | 92.1380                    | 595.50              | 605.60             | 0.0549                          |
| 44       | Etilbenceno          | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>  | 106.1650                   | 523.00              | 651.30             | 0.0564                          |
| 45       | O-Xileno             | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>  | 106.1650                   | 541.60              | 674.90             | 0.0557                          |
| 46       | M-Xileno             | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>  | 106.1650                   | 512.90              | 651.00             | 0.0567                          |
| 47       | P-Xileno             | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>  | 106.1650                   | 509.20              | 649.50             | 0.0572                          |
| 48       | Estireno             | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>   | 104.1490                   | 587.80              | 703.00             | 0.0534                          |
| 49       | Isopropilbenceno     | C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>  | 120.1920                   | 465.40              | 676.30             | 0.0568                          |
| 50       | Metanol              | CH <sub>4</sub> O               | 32.0420                    | 1174.00             | 463.10             | 0.0590                          |
| 51       | Etanol               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O | 46.0680                    | 891.70              | 465.40             | 0.0581                          |
| 52       | Monóxido de Carbono  | CO                              | 28.0100                    | 506.70              | -220.63            | 0.0527                          |
| 53       | Dióxido de Carbono   | CO <sub>2</sub>                 | 44.0100                    | 1070.00             | 87.76              | 0.0343                          |
| 54       | Ácido Sulhídrico     | H <sub>2</sub> S                | 34.0820                    | 1306.50             | 212.81             | 0.0462                          |
| 55       | Dióxido de Azufre    | SO <sub>2</sub>                 | 64.0650                    | 1143.00             | 315.48             | 0.0305                          |
| 56       | Amoníaco             | NH <sub>3</sub>                 | 17.0306                    | 1644.00             | 270.10             | 0.0712                          |
| 57       | Aire                 | -                               | 28.9586                    | 551.90              | -220.97            | 0.0458                          |
| 58       | Hidrógeno            | H <sub>2</sub>                  | 2.0159                     | 190.70              | -399.90            | 0.5319                          |
| 59       | Oxígeno              | O <sub>2</sub>                  | 31.9988                    | 731.40              | -181.43            | 0.0367                          |
| 60       | Nitrógeno            | N <sub>2</sub>                  | 28.0135                    | 492.50              | -232.53            | 0.0511                          |
| 61       | Cloro                | Cl <sub>2</sub>                 | 70.9054                    | 1117.00             | 290.93             | 0.0280                          |
| 62       | Agua                 | H <sub>2</sub> O                | 18.0153                    | 3200.10             | 705.10             | 0.0498                          |
| 63       | Helio                | He                              | 4.0026                     | 33.00               | -450.32            | 0.2300                          |
| 64       | Cloruro de Hidrógeno | HCl                             | 36.4606                    | 1205.00             | 124.77             | 0.0356                          |



**Tabla C. 2: Continuación de las propiedades físicas de hidrocarburos y otros componentes de interés para la industria petrolera<sup>15, 30</sup>.**

| <i>n</i> | <i>Componente</i>  | <i>Factor acéntrico de Pitzer</i> | <i>Constantes para la ecuación de Antoine* [hPa y °C]</i> |          |          |
|----------|--------------------|-----------------------------------|---|----------|----------|
|          |                    |                                   | <i>A</i>  | <i>B</i> | <i>C</i> |
| 1        | Metano             | 0.0115                            | 6.82051   | 405.420  | 267.777  |
| 2        | Etano              | 0.0994                            | 6.95942   | 663.700  | 256.470  |
| 3        | Propano            | 0.1529                            | 6.92888   | 803.810  | 246.990  |
| 4        | Isobutano          | 0.1865                            | 7.32810   | 1132.108 | 274.058  |
| 5        | n-Butano           | 0.2003                            | 6.93386   | 935.860  | 238.750  |
| 6        | n-Pentano          | 0.2284                            | 7.00122   | 1075.780 | 233.205  |
| 7        | Isopentano         | 0.2515                            | 6.95805   | 1040.730 | 235.445  |
| 8        | Neopentano         | 0.1966                            | 6.72917   | 883.420  | 227.780  |
| 9        | n-Hexano           | 0.2993                            | 6.99514   | 1168.720 | 224.210  |
| 10       | 2-Metilpentano     | 0.2777                            | 6.96400   | 1135.410 | 226.562  |
| 11       | 3-Metilpentano     | 0.2726                            | 6.97377   | 1152.368 | 227.119  |
| 12       | Neohexano          | 0.2331                            | 6.73820   | 1022.204 | 223.611  |
| 13       | 2,3-Dimetilbutano  | 0.2481                            | 6.93473   | 1127.178 | 228.940  |
| 14       | n-Heptano          | 0.3483                            | 7.01875   | 1264.370 | 216.636  |
| 15       | 2-Metilhexano      | 0.3312                            | 7.00653   | 1240.869 | 220.093  |
| 16       | 3-Metilhexano      | 0.3231                            | 6.99885   | 1243.759 | 219.616  |
| 17       | 3-Etilpentano      | 0.3111                            | 7.00453   | 1254.119 | 220.136  |
| 18       | 2,2-Dimetilpentano | 0.287                             | 6.93999   | 1190.298 | 223.333  |
| 19       | 2,4-Dimetilpentano | 0.3035                            | 11.88360  | 1197.608 | 222.273  |
| 20       | 3,3-Dimetilpentano | 0.2684                            | 11.86704  | 1230.986 | 225.582  |
| 21       | Trimetilbutano     | 0.2501                            | 6.92220   | 1203.362 | 226.364  |
| 22       | n-Octano           | 0.3977                            | 7.03430   | 1349.820 | 209.385  |
| 23       | 2,5-Dimetilhexano  | 0.3571                            | 11.94063  | 1284.664 | 214.118  |
| 24       | Isooctano          | 0.3043                            | 6.94736   | 1282.332 | 224.696  |
| 25       | n-Nonano           | 0.4421                            | 6.82489   | 1492.928 | 217.245  |
| 26       | n-Decano           | 0.4875                            | 7.07857   | 1501.268 | 158.470  |
| 27       | Ciclopentano       | 0.195                             | 7.01166   | 1124.162 | 231.361  |
| 28       | Metilciclopentano  | 0.2267                            | 6.98773   | 1186.059 | 226.042  |
| 29       | Ciclohexano        | 0.2105                            | 6.96620   | 1201.531 | 222.647  |
| 30       | Metilciclohexano   | 0.2352                            | 6.94790   | 1270.763 | 221.416  |
| 31       | Etileno            | 0.0865                            | 6.87246   | 585.000  | 255.000  |
| 32       | Propileno          | 0.1407                            | 6.94450   | 785.000  | 247.000  |
| 33       | 1-Buteno           | 0.1923                            | 6.96780   | 926.100  | 240.000  |
| 34       | cis-2-Buteno       | 0.2056                            | 6.99416   | 960.100  | 237.000  |
| 35       | Trans-2-buteno     | 0.2035                            | 6.99442   | 960.800  | 240.000  |

| n  | Componente           | Factor<br>acéntrico de<br>Pitzer | Constantes para la ecuación de<br>Antoine* [hPa y °C] |           |            |
|----|----------------------|----------------------------------|---|-----------|------------|
|    |                      |                                  | A   | B         | C          |
| 36 | Isobutileno          | 0.1995                           | 6.96624   | 923.200   | 240.000    |
| 37 | 1-Penteno            | 0.2314                           | 6.97140   | 1044.895  | 233.516    |
| 38 | 1,2-Butadieno        | 0.1715                           | 6.78159   | 941.601   | 230.575    |
| 39 | 1,3-Butadieno        | 0.1887                           | 6.97489   | 930.546   | 238.854    |
| 40 | Isopreno             | 0.2149                           | 7.08820   | 1108.151  | 237.409    |
| 41 | Acetileno            | 0.1976                           | 7.66141   | 909.079   | 281.087    |
| 42 | Benceno              | 0.2092                           | 7.03055   | 1211.033  | 220.790    |
| 43 | Tolueno              | 0.2637                           | 7.07954   | 1344.800  | 219.482    |
| 44 | Etilbenceno          | 0.3026                           | 7.08209   | 1424.255  | 213.206    |
| 45 | o-Xileno             | 0.3118                           | 7.12928   | 1478.244  | 214.064    |
| 46 | m-Xileno             | 0.3255                           | 7.13398   | 1462.266  | 215.105    |
| 47 | p-Xileno             | 0.3211                           | 7.11542   | 1453.430  | 215.307    |
| 48 | Estireno             | 0.2453                           | 12.65844  | 1525.059  | 216.771    |
| 49 | Isopropilbenceno     | 0.3256                           | 7.06156   | 1460.793  | 207.777    |
| 50 | Metanol              | 0.5649                           | 15.47559  | 1569.613  | 238.304    |
| 51 | Etanol               | 0.6446                           | 14.77593  | 1432.526  | 211.331    |
| 52 | Monóxido de carbono  | 0.051                            | 11.45736  | 291.743   | 267.999    |
| 53 | Dióxido de carbono   | 0.2239                           | 20.43684  | 1301.679  | 269.656    |
| 54 | Ácido Sulfhídrico    | 0.101                            | 7.52887   | 958.587   | 272.601    |
| 55 | Dióxido de Azufre    | 0.257                            | 7.37798   | 966.575   | 231.069    |
| 56 | Amoniaco             | 0.256                            | 7.86886   | 1113.928  | 262.731    |
| 57 | Aire                 | 0.0335                           | 6.7362**  | 264.651** | 266.352**  |
| 58 | Hidrógeno            | -0.214                           | 6.54314   | 99.395    | 280.866    |
| 59 | Oxígeno              | 0.0222                           | 6.95230   | 340.024   | 268.996    |
| 60 | Nitrógeno            | 0.0372                           | 6.73620   | 264.651   | 266.352    |
| 61 | Cloro                | 0.0722                           | 12.86442  | 969.992   | 260.359    |
| 62 | Agua                 | 0.3443                           | 6.55959   | 643.748   | 75.097     |
| 63 | Helio                | -0.382                           | 9.88665***  | 215.24*** | 250.917*** |
| 64 | Cloruro de hidrógeno | 0.1269                           | 13.72167  | 868.358   | 274.900    |

\*Estos valores tienen diferentes rangos de aplicación y no son los únicos propuestos (En promedio, el rango de los valores presentados se encuentra entre 100 [K] y 300 [K]). Para fines de este trabajo se eligieron aquellos que tuvieron mayor cobertura de temperatura. Por lo general, sólo se recomienda el uso de la ecuación de Antoine para bajas temperaturas. Cabe destacar que no es necesario usar valores precisos de estas constantes debido a que esta ecuación será usada únicamente para la primera estimación (a una temperatura baja) de la presión de burbuja, el proceso iterativo eventualmente llevará una presión que satisfaga las condiciones de equilibrio.

\*\*Dado que no se encontraron valores de las constantes de Antoine para el aire, se usaron las del nitrógeno, debido a que la composición del aire seco es por lo general 78.09% nitrógeno.

\*\*\*Dado que no se encontraron valores de las constantes de Antoine para el Helio, se usaron las del Argón. Al analizar el comportamiento de estas constantes para el caso de las moléculas monoatómicas de gases nobles, se observó que son muy similares entre sí. Donde para las moléculas más pesadas como el Radón por lo general se tienen menores valores de las constantes, mientras que para moléculas más ligeras los valores de las constantes son mayores. Se eligió el argón debido a que era el gas noble más cercano al Helio del que existía información de las constantes para la ecuación de Antoine.

## Anexo D: Correlaciones para Caracterizar la Fracción Pesada

Para hacer uso de un pseudocomponente de fracción pesada dentro de una ecuación de estado, es necesario conocer propiedades como la temperatura crítica ( $T_c$ ), presión crítica ( $p_c$ ) y el factor acéntrico de Pitzer ( $\omega$ ). Diferentes correlaciones han sido propuestas con el fin de estimar estas propiedades, de las cuales, la mayoría depende de otras propiedades que son mucho más sencillas de medir en laboratorio, tales como la densidad específica ( $\gamma$ ), la temperatura normal de ebullición ( $T_b$ ) o la masa molecular ( $M$ ).

### D.1. Correlación de Riazi y Daubert

#### D.1.1 Correlación de Riazi y Daubert (1980) <sup>38</sup>

$$\theta = a T_b^b \gamma^c , \quad \dots\dots\dots \quad \text{(D. 1)}$$

donde:

$\theta$  = Una propiedad física, ya sea  $T_c, p_c, V_c$  o  $M$  ,

$T_b$  = Temperatura normal de ebullición [R] ,

$\gamma$ =Densidad específica [Agua=1] ,

$M$ =Masa molecular [lb/mol] ,

$T_c$  = Temperatura crítica [R] ,

$p_c$  = Presión crítica [psia] ,

$V_c$  = Volumen crítico [ $ft^3/lbm$ ] ,

$a, b, c$  = Constantes dadas en la **Tabla D. 1**.

**Tabla D. 1: Valores de las constantes para la Ec. (D. 1).**

| $\theta$ | $a$                       | $b$      | $c$     |
|----------|---------------------------|----------|---------|
| $M$      | $4.56730 \times 10^{-5}$  | 2.19620  | -1.0164 |
| $T_c$    | 24.27870                  | 0.58848  | 0.3596  |
| $p_c$    | $-3.12281 \times 10^9$    | -2.31250 | 2.3201  |
| $V_c$    | $-7.52140 \times 10^{-3}$ | 0.28960  | -0.7666 |

### D.1.2 Correlación de Riazi y Daubert (1987) <sup>39</sup>

$$\theta = a\theta_1^b\theta_2^c \exp(d\theta_1 + e\theta_2 + f\theta_1\theta_2) , \quad \dots\dots\dots \text{(D. 2)}$$

donde:

$\theta$  = Una propiedad física, ya sea  $T_c, p_c, V_c, T_b$  o  $M$  ,

$T_b$  = Temperatura normal de ebullición [R] ,

$\gamma$ =Densidad específica [Agua=1] ,

$M$ =Masa molecular [lb/mol] ,

$T_c$  = Temperatura crítica [R] ,

$p_c$  = Presión crítica [psia] ,

$V_c$  = Volumen crítico [ $ft^3/lbm$ ] ,

$a, b, c, d, e, f$  = Constantes dadas en la **Tabla D. 2** .

**Tabla D. 2: Valores para las constantes de la Ec. (D. 2).**

| $\theta$ | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $a$                    | $b$      | $c$      | $d$                       | $e$      | $f$                       |
|----------|------------|------------|------------------------|----------|----------|---------------------------|----------|---------------------------|
| $M$      | $T_b$      | $\gamma$   | 581.96                 | -0.97476 | 6.51274  | $5.43076 \times 10^{-4}$  | 9.53384  | $1.11056 \times 10^{-3}$  |
| $T_b$    | $M$        | $\gamma$   | 6.77857                | 0.401673 | -1.58262 | $3.77409 \times 10^{-3}$  | 2.984036 | $-4.25288 \times 10^{-3}$ |
| $T_C$    | $T_b$      | $\gamma$   | 10.6443                | 0.81067  | 0.53691  | $-5.1747 \times 10^{-4}$  | -0.54444 | $3.59950 \times 10^{-4}$  |
| $T_C$    | $M$        | $\gamma$   | 544.4                  | 0.2998   | 1.0555   | $-1.34780 \times 10^{-4}$ | -0.61641 | 0                         |
| $p_C$    | $T_b$      | $\gamma$   | $6.162 \times 10^6$    | -0.4844  | 4.0846   | $-4.725 \times 10^{-3}$   | -4.8014  | $3.1939 \times 10^{-3}$   |
| $p_C$    | $M$        | $\gamma$   | $4.5203 \times 10^4$   | -0.8063  | 1.6015   | $-1.8078 \times 10^{-3}$  | -0.3084  | 0                         |
| $V_C$    | $T_b$      | $\gamma$   | $6.233 \times 10^{-4}$ | 0.75060  | -1.2028  | $-1.4679 \times 10^{-3}$  | -0.26404 | $1.095 \times 10^{-3}$    |
| $V_C$    | $M$        | $\gamma$   | $1.206 \times 10^{-2}$ | 0.20378  | -1.3036  | $-2.657 \times 10^{-3}$   | 0.5287   | $2.6012 \times 10^{-3}$   |

## D.2. Correlación de Cavett <sup>4</sup>

Tabla D. 3: Constantes para las Ec. (D. 5) y (D. 6).

| $T_C$                        | $p_C$                              |
|------------------------------|------------------------------------|
| $a_0 = 768.07121$            | $a_0 = 2.8290406$                  |
| $a_1 = 1.7133693$            | $a_1 = 0.94120109 \times 10^{-3}$  |
| $a_2 = -0.0010834003$        | $a_2 = -0.30474749 \times 10^{-5}$ |
| $a_3 = -0.0089212579$        | $a_3 = -0.2087611 \times 10^{-4}$  |
| $a_4 = 0.38890584 * 10^{-6}$ | $a_4 = 0.15184103 \times 10^{-8}$  |
| $a_5 = 0.5309492 * 10^{-5}$  | $a_5 = 0.11047899 \times 10^{-7}$  |
| $a_6 = 0.327116 * 10^{-7}$   | $a_6 = -0.48271599 \times 10^{-7}$ |
|                              | $a_7 = 0.13949619 \times 10^{-9}$  |

$$API = \frac{141.5}{\gamma} - 131.5 , \dots\dots\dots (D. 3)$$

$$Tb_{\circ_F} = Tb - 460 , \dots\dots\dots (D. 4)$$

$$T_C = a_0 + a_1 Tb_{\circ_F} + a_2 Tb_{\circ_F}^2 + a_3 API Tb_{\circ_F} + a_4 Tb_{\circ_F}^3 + a_5 API Tb_{\circ_F}^2 + a_6 API^2 Tb_{\circ_F}^2 , \dots\dots (D. 5)$$

$$\log(p_C) = a_0 + a_1 Tb_{\circ_F} + a_2 Tb_{\circ_F}^2 + a_3 API Tb_{\circ_F} + a_4 Tb_{\circ_F}^3 + a_5 API Tb_{\circ_F}^2 + a_6 API^2 Tb_{\circ_F} + a_7 API^2 Tb_{\circ_F}^2 , \dots\dots (D. 6)$$

donde:

$b$  = Temperatura normal de ebullición [R] ,

$Tb_{\circ_F}$  = Temperatura normal de ebullición [°F] ,

$T_C$  = Temperatura crítica [R] ,

$API$  = Densidad API [°API] ,

$p_C$  = Presión crítica [psia] .

### D.3. Correlación de Kesler y Lee <sup>22</sup>

$$T_c = 341.7 + 811.1 \gamma + (0.4244 + 0.1174 \gamma) T_b + \frac{(0.4669 - 3.26238 \gamma) \times 10^5}{T_b}, \quad \text{..... (D. 7)}$$

$$\ln(p_c) = 8.3634 - \frac{0.0566}{\gamma} - \left(0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2}\right) \times 10^{-3} T_b + \left(1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2}\right) \times 10^{-7} T_b^2 - \left(0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma^2}\right) \times 10^{-10} T_b^3, \quad \text{..... (D. 8)}$$

$$K_w = \frac{T_b^{\frac{1}{3}}}{\gamma}, \quad \text{..... (D. 9)}$$

$$\theta = \frac{T_b}{T_c}. \quad \text{..... (D. 10)}$$

Tabla D. 4: Constantes para las Ec. (D. 11) y (D. 12).

| $\theta \geq 0.8$ | $\theta < 0.8$    |
|-------------------|-------------------|
| $a_1 = -7.904$    | $a_1 = -5.92714$  |
| $a_2 = 0.1352$    | $a_2 = 6.09648$   |
| $a_3 = -0.007456$ | $a_3 = 1.28862$   |
| $a_4 = 8.359$     | $a_4 = -0.169347$ |
| $a_5 = 1.408$     | $a_5 = 15.2518$   |
| $a_6 = -0.01063$  | $a_6 = -15.6875$  |
|                   | $a_7 = -13.4721$  |
|                   | $a_8 = 0.43577$   |

$$\theta \geq 0.8 \quad \omega = a_1 + a_2 K_w + a_3 K_w^2 + a_4 \theta + \frac{(a_5 + a_6 K_w)}{\theta}, \quad \text{..... (D. 11)}$$

$$\theta < 0.8 \quad \omega = \frac{-\text{Log}\left(\frac{p_c}{14.7}\right) + a_1 + \frac{a_2}{\theta} + a_3 \text{Log}(\theta) + a_4 \theta^6}{a_5 + \frac{a_6}{\theta} + a_7 \text{Log}(\theta) + a_8 \theta^6}, \quad \text{..... (D. 12)}$$

donde:

$p_c$  = Presión crítica [psia] ,

$T_c$  = Temperatura crítica [R] ,

$T_b$  = Temperatura normal de ebullición [R] ,

$\gamma$  = Densidad relativa [Agua=1] ,

$\omega$  = Factor acéntrico de Pitzer .

#### D.4. Correlación de Winn, Sim y Daubert <sup>44</sup>

$$p_c = 3.48242 \times 10^9 T_b^{-2.3177} \gamma^{2.4853} , \quad \dots \quad \text{(D. 13)}$$

$$T_c = \exp(3.9934718 T_b^{0.08615} \gamma^{0.04614}) , \quad \dots \quad \text{(D. 14)}$$

$$M = 1.4350476 \times 10^{-5} T_b^{2.3776} \gamma^{-0.9371} , \quad \dots \quad \text{(D. 15)}$$

donde:

$p_c$  = Presión crítica [psia] ,

$T_c$  = Temperatura crítica [R] ,

$T_b$  = Temperatura normal de ebullición [R] ,

$\gamma$  = Densidad relativa [Agua=1] .



**D.5. Correlación de Watansiri, Owens y Starling <sup>54</sup>**

**Tabla D. 5: Constantes para las Ec.(D. 16), (D. 17), (D. 18) y (D. 19).**

| $T_C$              | $V_C$             | $p_C$               | $\omega$                                |
|--------------------|-------------------|---------------------|---|
| $a_1 = -0.0650504$ | $a_1 = 76.313887$ | $a_1 = 6.6418853$   | $a_0 = 5.12316667 \times 10^{-4}$       |
| $a_2 = -0.0005217$ | $a_2 = -129.8038$ | $a_2 = 0.01617283$  | $a_1 = 0.281826667$                     |
| $a_3 = 0.03095$    | $a_3 = 63.175$    | $a_3 = -8.712$      | $a_2 = 382.904$                         |
| $a_4 = 1.11067$    | $a_4 = -13.175$   | $a_4 = -0.08843889$ | $a_3 = 0.074691 \times 10^{-5}$         |
| $a_5 = 0.078154$   | $a_5 = 1.10108$   |                     | $a_4 = -0.12027778$<br>$\times 10^{-4}$ |
| $a_6 = -0.061061$  | $a_6 = 42.1958$   |                     | $a_5 = 0.001261$                        |
| $a_7 = -0.016943$  |                   |                     | $a_6 = 0.1265 \times 10^{-4}$           |
|                    |                   |                     | $a_7 = 0.2016 \times 10^{-4}$           |
|                    |                   |                     | $a_8 = -66.29959$                       |
|                    |                   |                     | $a_9 = -0.00255452$                     |

$$T_C = a_1 + a_2 T b + a_3 \text{Log}(M) + a_4 \text{Log}(T b) + M \left( a_5 \gamma^{0.5} + a_6 \gamma^{\frac{1}{3}} + a_7 \gamma \right), \dots \quad \text{(D. 16)}$$

$$\ln(v_C) = a_1 + a_2 \gamma + a_3 \gamma^2 + a_4 \gamma^3 + a_5 \text{Log}(M) + a_6 \text{Log}(\gamma), \dots \quad \text{(D. 17)}$$

$$\ln(p_C) = a_1 + a_2 \left( \frac{T_C}{v_C} \right)^{0.8} + a_3 \left( \frac{M}{T_C} \right) + a_4 \left( \frac{T b}{M} \right), \dots \quad \text{(D. 18)}$$

$$w = \left( a_0 T b + a_1 \left( \frac{T b}{M} \right) + \frac{a_2}{M} + a_3 \left( \frac{T b}{\gamma} \right)^2 + a_4 T b M + a_5 \gamma M + a_6 M^2 + a_7 \gamma M^2 + a_8 \frac{T b^{\frac{1}{3}}}{M} + a_9 \frac{T b^{\frac{2}{3}}}{\gamma^2} \right) \left( 5 \frac{T b}{9 M} \right), \dots \quad \text{(D. 19)}$$

donde:

$p_C$  = Presión crítica [psia],

$T_c$  = Temperatura crítica [R] ,  
 $T_b$  = Temperatura normal de ebullición [R] ,  
 $v_c$  = Volumen crítico [ft<sup>3</sup>/lbmol] ,  
 $\omega$  = Factor acéntrico de Pitzer ,  
 $\gamma$  = Densidad relativa [Agua=1] .

### D.6. Correlación de Edmister<sup>9</sup>

$$\omega = \frac{3 \text{Log} \left( \frac{P_c}{14.7} \right)}{7 \left( \frac{T_c}{T_b} - 1 \right)} - 1 , \quad \dots \quad \text{(D. 20)}$$

donde:

$p_c$  = Presión crítica [psia] ,  
 $T_c$  = Temperatura crítica [R] ,  
 $T_b$  = Temperatura normal de ebullición [R] ,  
 $\omega$  = Factor acéntrico de Pitzer .

### D.7. Correlaciones del Factor de Compresibilidad Crítico

$$Z_c = \frac{p_c v_c}{RT_c} , \quad \dots \quad \text{(D. 21)}$$

$$Z_c = \frac{p_c V_c M}{RT_c} , \quad \dots \quad \text{(D. 22)}$$

$$Z_c = \frac{1}{1.28\omega + 3.41} , \quad \dots \quad \text{(D. 23)}^{19}$$

$$Z_c = 0.291 - 0.080\omega - 0.016\omega^2 , \quad \dots \quad \text{(D. 24)}^{37}$$

$$Z_c = 0.291 - 0.080\omega - 0.016\omega^2 , \quad \dots \quad \text{(D. 25)}^{40}$$

$$Z_c = 0.2918 - 0.0928\omega , \quad \dots \quad \text{(D. 26)}^{29}$$

donde:

$Z_c$  = Factor de compresibilidad crítico ,

$p_c$  = Presión crítica [psia] ,

$T_c$  = Temperatura crítica [R] ,

$M$  = Masa molecular [lb/mol] ,

$\omega$  = Factor acéntrico de Pitzer ,

$v_c$  = Volumen crítico [ft<sup>3</sup>/lbmol] ,

$V_c$  = Volumen crítico [ft<sup>3</sup>/lb] ,

$R$  = constante universal de los gases,  $10.73 \left[ \frac{\text{psia ft}^3}{\text{lbmol R}} \right]$  .

### D.8. Correlación de Hall-Yarborough<sup>18</sup>

$$v_c = \frac{0.025 M^{1.15}}{\gamma^{0.7935}} , \quad \dots\dots\dots \quad \text{(D. 27)}$$

$$V_c = \frac{v_c}{M} , \quad \dots\dots\dots \quad \text{(D. 28)}$$

donde:

$M$  = Masa molecular [lb/mol] ,

$V_c$  = Volumen crítico [ft<sup>3</sup>/lb] ,

$v_c$  = Volumen crítico [ft<sup>3</sup>/lbmol] ,

$\gamma$  = Densidad relativa [Agua=1] .

### D.9. Correlación de Magoulas y Tassios

$$T_c = -1247.4 + 0.792 M + 1971 \gamma - \frac{27000}{M} + \frac{707.4}{\gamma} , \quad \dots\dots \quad \text{(D. 29)}$$

$$p_c = 0.01901 - 0.0048442 M + 0.13239 \gamma + \frac{227}{M} - \frac{1.1663}{\gamma} \quad \dots\dots \quad \text{(D. 30)}$$
$$+ 1.2702 \text{Log}(M) ,$$

$$\omega = a_1 + a_2 M + a_3 \gamma + \frac{a_4}{M} + a_5 \text{Log}(M) , \quad \dots\dots\dots \quad \text{(D. 31)}$$

donde:

$$a_1 = -0.64235 ,$$

$a_2 = 0.00014667$  ,  
 $a_3 = 0.021876$  ,  
 $a_4 = -4.559$  ,  
 $a_5 = 0.21699$  ,  
 $M$  = Masa molecular [lb/mol] ,  
 $\gamma$  = Densidad relativa [Agua=1] ,  
 $p_C$  = Presión crítica [psia] ,  
 $T_C$  = Temperatura crítica [R] ,  
 $\omega$  = Factor acéntrico de Pitzer .

## D.10. Correlación de Twu

### D.10.1 Propiedades de las Parafinas Normales

$$T_{CP} = Tb \left( a_1 + a_2 Tb + a_3 Tb^2 + a_4 Tb^3 + \frac{a_5}{Tb^{13}} \right)^{-1} , \quad \dots \quad \text{(D. 32)}$$

$$P_{CP} = (a_1 + a_2 \Psi^{0.5} + a_3 \Psi + a_4 \Psi^2 + a_5 \Psi^4)^2 , \quad \dots \quad \text{(D. 33)}$$

$$v_{CP} = (1 - (a_1 + a_2 \Psi + a_3 \Psi^3 - a_4 \Psi^{14}))^{-8} , \quad \dots \quad \text{(D. 34)}$$

$$\Psi = 1 - \frac{Tb}{T_{CP}} , \quad \dots \quad \text{(D. 35)}$$

$$\gamma_P = a_1 + a_2 \Psi + a_3 \Psi^3 + a_4 \Psi^{12} , \quad \dots \quad \text{(D. 36)}$$

$$M_P = a_1 Tb_{\circ F}^6 + a_2 Tb_{\circ F}^5 + a_3 Tb_{\circ F}^4 + a_4 Tb_{\circ F}^3 + a_5 Tb_{\circ F}^2 + a_6 Tb_{\circ F} + a_7 , \quad \dots \quad \text{(D. 37)}$$

donde:

$Tb$  = Temperatura normal de ebullición [R] ,  
 $Tb_{\circ F}$  = Temperatura normal de ebullición [°F] ,  
 $T_{CP}$  = Temperatura crítica para las parafinas normales [R] ,  
 $p_{CP}$  = Presión crítica para las parafinas normales [psia] ,  
 $v_{CP}$  = Volumen crítico para las parafinas normales [ft<sup>3</sup>/lbmol] ,  
 $\gamma_P$  = Densidad específica para las parafinas normales [agua=1] ,  
 $M_P$  = Masa molecular para las parafinas normales [lb/mol] .

**Tabla D. 6: Constantes para las ecuaciones de las propiedades de las parafinas normales.**

| $T_{CP}$                          | $P_{CP}$        | $v_{CP}$          | $\gamma_P$        | $M_P$                           |
|-----------------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|
| $a_1 = 0.533272$                  | $a_1 = 3.83354$ | $a_1 = 0.419869$  | $a_1 = 0.843593$  | $a_1 = 3.3955 \times 10^{-15}$  |
| $a_2 = 0.191017 \times 10^{-3}$   | $a_2 = 1.19629$ | $a_2 = -0.505839$ | $a_2 = -0.128624$ | $a_2 = -1.2416 \times 10^{-11}$ |
| $a_3 = 0.779681 \times 10^{-7}$   | $a_3 = 34.8888$ | $a_3 = -1.56436$  | $a_3 = -3.36159$  | $a_3 = 1.8256 \times 10^{-8}$   |
| $a_4 = -0.284376 \times 10^{-10}$ | $a_4 = 36.1952$ | $a_4 = -9481.7$   | $a_4 = 13749.5$   | $a_4 = -1.3234 \times 10^{-5}$  |
| $a_5 = 0.959468 \times 10^{28}$   | $a_5 = 104.193$ |                   |                   | $a_5 = 0.0052285$               |
|                                   |                 |                   |                   | $a_6 = -0.741692$               |
|                                   |                 |                   |                   | $a_7 = 116.19$                  |

### D.10.2 Temperatura Crítica

$$\Delta\gamma_T = \text{Exp}(5 * (\gamma_P - \gamma)) - 1 , \dots\dots\dots (D. 38)$$

$$f_T = \Delta\gamma_T * \left( \frac{a_1}{Tb^{0.5}} + \left( a_2 + \frac{a_3}{Tb^{0.5}} \right) \Delta\gamma_T \right) , \dots\dots\dots (D. 39)$$

$$T_C = T_{CP} \left( \frac{1 + 2 f_T}{1 - 2 f_T} \right)^2 . \dots\dots\dots (D. 40)$$

### D.10.3 Volumen Crítico

$$\Delta\gamma_v = \text{Exp}(4 (\gamma_P^2 - \gamma^2)) - 1 , \dots\dots\dots (D. 41)$$

$$f_v = \Delta\gamma_v * \left( \frac{a_1}{Tb^{0.5}} + \left( a_2 + \frac{a_3}{Tb^{0.5}} \right) \Delta\gamma_v \right) , \dots\dots\dots (D. 42)$$

$$v_C = v_{CP} \left( \frac{1 + 2 f_v}{1 - 2 f_v} \right)^2 . \dots\dots\dots (D. 43)$$

### D.10.4 Presión Crítica

$$\Delta\gamma_P = \text{Exp}(0.5 * (\gamma_P - \gamma)) - 1 , \dots\dots\dots (D. 44)$$

$$f_P = \Delta\gamma_P \left( \left( a_1 + \frac{a_2}{Tb^{0.5}} + a_3 Tb \right) + \left( a_4 + \frac{a_5}{Tb^{0.5}} + a_6 Tb \right) \Delta\gamma_P \right) , \dots\dots (D. 45)$$

$$P_C = P_{CP} \left( \frac{T_C}{T_{CP}} \right) \left( \frac{v_{CP}}{v_C} \right) \left( \frac{1 + 2 * f_P}{1 - 2 f_P} \right)^2 . \dots\dots\dots (D. 46)$$

### D.10.5 Masa Molecular

$$\Delta\gamma_M = \text{Exp}(5 (\gamma_P - \gamma)) - 1 , \dots\dots\dots (D. 47)$$

$$\psi = a_1 + \frac{a_2}{Tb^{0.5}} , \dots\dots\dots (D. 48)$$

$$f_M = \Delta\gamma_M \left( |\psi| + \left( a_3 + \frac{a_4}{Tb^{0.5}} \right) \Delta\gamma_M \right) , \dots\dots\dots (D. 49)$$

$$\ln(M) = \ln(M_P) \left( \frac{1 + 2 f_M}{1 - 2 f_M} \right)^2 . \dots\dots\dots (D. 50)$$

**Tabla D. 7: Constantes para las ecuaciones de las propiedades de la fracción pesada.**

| $T_c$             | $v_c$             | $p_c$               | $M$                |
|-------------------|-------------------|---------------------|--------------------|
| $a_1 = -0.362456$ | $a_1 = 0.46659$   | $a_1 = 2.53262$     | $a_1 = 0.012342$   |
| $a_2 = 0.0398285$ | $a_2 = -0.182421$ | $a_2 = -46.1955$    | $a_2 = -0.328086$  |
| $a_3 = -0.948125$ | $a_3 = 3.01721$   | $a_3 = -0.00127885$ | $a_3 = -0.0175691$ |
|                   |                   | $a_4 = -11.4277$    | $a_4 = 0.193168$   |
|                   |                   | $a_5 = 252.14$      |                    |
|                   |                   | $a_6 = 0.00230535$  |                    |

Donde:

$T_b$  = Temperatura normal de ebullición [R] ,

$M$  = Masa molecular [lb/mol] ,

$\gamma$  = Densidad relativa [Agua=1] ,

$p_c$  = Presión crítica [psia] ,

$T_c$  = Temperatura crítica [R] ,

$v_c$  = Volumen crítico [ft<sup>3</sup>/lbmol] .

### D.11. Correlación de Silva y Rodríguez

$$Tb = 460 + \left( 447.08723 \ln \left| \frac{M}{64.2576} \right| \right) , \dots\dots\dots (D. 51)$$

$$\gamma = 0.132467 \ln(Tb - 460) + 0.0116483 . \dots\dots\dots (D. 52)$$

donde:

$Tb$  = Temperatura normal de ebullición [R] ,

$M$  = Masa molecular [lb/mol] ,

$\gamma$  = Densidad relativa [Agua=1] .