



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERÍA

**ANÁLISIS DE MODELOS PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE PSEUDOCOMPONENTES Y
SU IMPACTO EN LA SIMULACIÓN PVT DE CRUDOS
PESADOS**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero Petrolero

P R E S E N T A

Mario Fernando Córdova González

DIRECTOR DE TESIS

Ing. Jesús Toribio Espinoza Sandoval



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017

AGRADECIMIENTOS

Contenido

Introducción	16
Capítulo 1: Revisión de la literatura	18
1.1 Aceites pesados.....	18
1.2 Química del petróleo.....	18
1.2.1 Parafinas o alcanos.....	19
1.2.2 Olefinas o alquenos.....	20
1.2.3 Ciclo-alcanos.....	20
1.2.4 Aromáticos.....	20
1.3 Propiedades PVT.....	22
1.3.1 Factor de volumen del aceite, B_o	22
1.3.2 Factor de volumen del gas, B_g	23
1.3.3 Relación gas-aceite, RGA.....	23
1.3.4 Relación de solubilidad, R_s	23
1.3.4 Volumen relativo.....	23
1.4 Muestreo.....	24
1.5 Experimentos PVT.....	24
1.5.1 Prueba de separación de etapas múltiples.....	25
1.5.2 Expansión a composición constante.....	26
1.5.3 Separación diferencial.....	27
1.5.4 Agotamiento a volumen constante.....	27
1.6 Ecuaciones de estado.....	28
1.6.1 Ecuación de estado de van der Waals.....	28
1.6.2 Ecuación de Soave Redlich Kwong.....	29
1.6.3 Ecuación de estado de Peng Robinson.....	31
1.6.4 Coeficientes de interacción binaria.....	32
1.6.5 Traslación volumétrica.....	34
1.7 Propiedades críticas.....	35
1.8 Correlaciones basadas en teoría de perturbaciones.....	36
1.8.1 Teorema fundamental de la teoría de perturbaciones.....	36
1.9 Análisis de regresión.....	37
1.9.1 Regresión no lineal.....	38
1.10 Ajuste de una ecuación de estado.....	39
Capítulo 2: Caracterización de la fracción pesada	41
2.1 Análisis experimentales.....	42
2.1.1 Destilación TBP.....	43
2.1.2 Cromatografía.....	47

2.2 Metodologías de caracterización de la fracción pesada.....	50
2.3 Distribución molar.....	50
2.3.1 Modelos de Distribución Molar.....	51
2.3.2 Distribuciones exponenciales.....	51
2.3.3 Modelo de distribución gamma.....	52
2.3.3.1 Determinación de alfa por minimización.....	53
2.3.3.2 Estimador de alfa.....	54
2.3.3.3 Agrupamiento de pseudocomponentes.....	55
2.3.3.4 Factor de caracterización de Watson.....	56
2.3.3.5 Método de Whitson.....	57
2.4 Modelo de Soroide para estimar la temperatura normal de ebullición.....	59
2.5 Modelos para estimar propiedades críticas y factor acéntrico.....	59
2.5.1 Modelos de Cavett.....	60
2.5.2 Modelo de Lee Kesler.....	60
2.5.3 Modelo de Riazi Daubert.....	60
2.5.4 Modelo de Edmister.....	63
2.5.5 Modelo basado en teoría de perturbaciones.....	61
2.5.5.1 Ecuaciones para el cálculo de la temperatura crítica.....	62
2.5.5.2 Ecuaciones para el cálculo del volumen crítico.....	62
2.5.5.3 Ecuaciones para el cálculo de la presión crítica.....	62
Capítulo 3: Simulación PVT.....	68
3.1 Clasificación de los fluidos.....	68
3.2 Metodología implementada.....	69
3.3 Información del fluido A.....	71
3.3.1 Propiedades globales del fluido A.....	71
3.3.2 Experimento de expansión a composición constante.....	72
3.3.3 Experimento de separación diferencial.....	73
3.3.4 Experimento de separación por etapas.....	73
3.4 Información del fluido E.....	74
3.4.1 Propiedades globales del fluido E.....	74
3.4.2 Presión de saturación.....	75
3.4.3 Experimento de expansión a composición constante.....	75
3.4.4 Experimento de separación diferencial.....	76
3.4.5 Experimento de separación por etapas.....	77
3.5 Propiedades promedio de los componentes puros.....	78
3.6 Caracterización de la fracción pesada.....	79
3.7 Coeficientes de interacción binaria.....	80

3.8 Esquemas de caracterización C_7^+	82
3.8.1 Fluido A.....	82
3.8.1.1 Esquema de caracterización 1.....	82
3.8.1.2 Esquema de caracterización 2.....	82
3.8.1.3 Esquema de caracterización 3.....	82
3.8.2 Fluido B.....	83
3.8.2.1 Esquema de caracterización 1.....	83
3.8.2.2 Esquema de caracterización 2.....	83
3.8.2.3 Esquema de caracterización 3.....	83
Capítulo 4: Análisis de resultados	84
4.1 Resultados de las predicciones en la simulación PVT: Fluido A.....	84
4.1.1 Presión de saturación	84
4.1.2 Propiedades PVT	84
4.1.3 Composición de gases liberados.....	85
4.1.3.1 Experimento de separación diferencial.....	85
4.1.3.2 Experimento de separación por etapas.....	86
4.1.4 Observaciones	88
4.2 Resultados de las predicciones en la simulación PVT del fluido E.....	89
4.2.1 Presión de saturación.....	90
4.2.2 Propiedades PVT	90
4.2.3 Composición de gases liberados.....	93
4.2.3.1 Experimento de separación diferencial	94
4.2.3.2 Experimento de separación por etapas	96
4.2.4 Observaciones	98
Conclusiones y recomendaciones	99
Apéndice A: Distribución molar	103
A.1 Distribución molar del fluido A.....	103
A.2 Distribución molar del fluido B.....	105
Apéndice B: Simulación PVT del fluido B	107
B.1 Datos de entrada.....	107
B.1.1 Propiedades globales del fluido B	107
B.1.2 Distribución molar.....	108
B.1.3 Caracterización de la fracción pesada	109
B.1.3.1 Esquema de caracterización 1	109

B.1.3.2 Esquema de caracterización 2	109
B.1.3.3 Esquema de caracterización 3	109
B.2 Predicciones	110
B.2.1 Presión de saturación.....	110
B.2.2 Propiedades PVT	110
Apéndice C: Simulación PVT del fluido C	113
B.1 Datos de entrada.....	113
B.1.1 Propiedades globales del fluido C.....	113
B.1.2 Distribución molar.....	114
B.1.3 Caracterización de la fracción pesada	115
B.1.3.1 Esquema de caracterización 1	115
B.1.3.2 Esquema de caracterización 2	115
B.1.3.3 Esquema de caracterización 3	115
B.2 Predicciones	116
B.2.1 Presión de saturación.....	116
B.2.2 Propiedades PVT	116
Apéndice D: Simulación PVT del fluido D	119
B.1 Datos de entrada.....	119
B.1.1 Propiedades globales del fluido B	119
B.1.2 Distribución molar.....	120
B.1.3 Caracterización de la fracción pesada	121
B.1.3.1 Esquema de caracterización 1	121
B.1.3.2 Esquema de caracterización 2	121
B.1.3.3 Esquema de caracterización 3	121
B.2 Predicciones	122
B.2.1 Presión de saturación.....	122
B.2.2 Propiedades PVT	122
Apéndice E: Simulación PVT del fluido F.....	125
B.1 Datos de entrada.....	125
B.1.1 Propiedades globales del fluido F	125
B.1.2 Distribución molar.....	126
B.1.3 Caracterización de la fracción pesada	127
B.1.3.1 Esquema de caracterización 1	127
B.1.3.2 Esquema de caracterización 2	127
B.1.3.3 Esquema de caracterización 3	127

B.2 Predicciones	128
B.2.1 Presión de saturación.....	128
B.2.2 Propiedades PVT	128
Apéndice F: Simulación PVT del fluido G	131
B.1 Datos de entrada.....	131
B.1.1 Propiedades globales del fluido G.....	131
B.1.2 Distribución molar.....	132
B.1.3 Caracterización de la fracción pesada	133
B.1.3.1 Esquema de caracterización 1	133
B.1.3.2 Esquema de caracterización 2	133
B.1.3.3 Esquema de caracterización 3	133
B.2 Predicciones	134
B.2.1 Presión de saturación.....	134
B.2.2 Propiedades PVT	134
Apéndice G: Simulación PVT del fluido H	137
B.1 Datos de entrada.....	137
B.1.1 Propiedades globales del fluido H.....	137
B.1.2 Distribución molar.....	138
B.1.3 Caracterización de la fracción pesada	139
B.1.3.1 Esquema de caracterización 1	139
B.1.3.2 Esquema de caracterización 2	139
B.1.3.3 Esquema de caracterización 3	139
B.2 Predicciones	140
B.2.1 Presión de saturación.....	140
B.2.2 Propiedades PVT	140

Listado de figuras

- Figura 1.1** Fórmulas estructurales de algunos tipos de parafinas.
- Figura 1.2** Modelo de la molécula de etileno.
- Figura 1.3** Ejemplos de fórmulas estructurales de alcanos cíclicos.
- Figura 1.4** Ejemplos de fórmulas estructurales de hidrocarburos aromáticos
- Figura 1.5** Esquema de una prueba de separador de etapas múltiples.
- Figura 1.6** Esquema de una prueba de expansión a composición constante.
- Figura 1.7** Esquema de una prueba de liberación diferencial.
- Figura 1.8** Esquema de una prueba de agotamiento a volumen constante.
- Figura 1.9** Volumen molar calculado para el componente n-hexano a 15 °C (Pedersen et al., 2015).
- Figura 2.1** Equipo usado para medir el peso molecular de sustancias en la técnica de crioscopia (Riazi M.R., 1980).
- Figura 2.2** Medidor digital usado en la medición de la densidad para fracciones de petróleo y destilados (Riazi M.R.,).
- Figura 2.3** Esquema de una columna de destilación TBP (Pedersen et al. 2015).
- Figura 2.4** Diagrama TBP de una mezcla de hidrocarburos (Kister, H.Z., 1990).
- Figura 2.5** Equipo usado para la cromatografía de gases.
- Figura 2.6** Distribución gamma para diferentes valores de α .
- Figura 2.7.** Representación gráfica de áreas bajo la función de densidad gamma (Whitson y Brulé, 2000).
- Figura 4.1** Comportamiento del volumen relativo con la presión del fluido A.
- Figura 4.2** Comportamiento del factor de volumen del aceite con la presión del fluido A.
- Figura 4.3** Comportamiento de la relación de solubilidad con la presión del fluido A.
- Figura 4.4** Comportamiento del factor de volumen del gas con la presión del fluido A.
- Figura 4.5** Variación de la composición del metano con la presión en el fluido A.
- Figura 4.6** Variación de la composición del etano con la presión en el fluido A.
- Figura 4.7** Variación de la composición del C_6^+ con la presión en el fluido A.
- Figura 4.8** Variación de la composición del metano con la presión en la separación por etapas del fluido A.
- Figura 4.9** Variación de la composición del etano con la presión en la separación por etapas del fluido A.
- Figura 4.10** Variación de la composición del C_6^+ con la presión en la separación por etapas del fluido A.
- Figura 4.11** Presión de saturación a diferentes temperaturas para el fluido E.
- Figura 4.12** Comportamiento del volumen relativo con la presión para el fluido E.
- Figura 4.13** Comportamiento del factor de volumen del aceite con la presión del fluido E.
- Figura 4.14** Comportamiento de la relación de solubilidad con la presión del fluido E.

Figura 4.15 Comportamiento del factor de volumen del gas con la presión del fluido E.

Figura 4.16 Comportamiento del factor de volumen del aceite con la presión del fluido E.

Figura 4.17 Comportamiento de la relación de solubilidad con la presión del fluido E.

Figura 4.18 Comportamiento del factor de volumen del gas con la presión del fluido E.

Figura 4.19 Variación de la composición del metano con la presión en el fluido E.

Figura 4.20 Variación de la composición del etano con la presión en el fluido E.

Figura 4.21 Variación de la composición del C_6^+ con la presión en el fluido E.

Figura a.1 Distribución molar del fluido A.

Figura a.2 Distribución molar del fluido E.

Figura b.1 Distribución molar del fluido B.

Figura b.2 Comportamiento del volumen relativo con la presión del fluido B.

Figura b.3 Comportamiento del factor de volumen del aceite con la presión del fluido B.

Figura b.4 Comportamiento de la relación de solubilidad con la presión del fluido B.

Figura b.5 Comportamiento del factor de volumen del gas con la presión del fluido B.

Figura c.1 Distribución molar del fluido C.

Figura c.2 Comportamiento del volumen relativo con la presión del fluido C.

Figura c.3 Comportamiento del factor de volumen del aceite con la presión del fluido C.

Figura c.4 Comportamiento de la relación de solubilidad con la presión del fluido C.

Figura c.5 Comportamiento del factor de volumen del gas con la presión del fluido C.

Figura d.1 Distribución molar del fluido D.

Figura d.2 Comportamiento del volumen relativo con la presión del fluido D.

Figura d.3 Comportamiento del factor de volumen del aceite con la presión del fluido D.

Figura d.4 Comportamiento de la relación de solubilidad con la presión del fluido D.

Figura d.5 Comportamiento del factor de volumen del gas con la presión del fluido D.

Figura e.1 Distribución molar del fluido F.

Figura e.2 Presión de saturación a diferentes temperaturas para el fluido F.

Figura e.3 Comportamiento del volumen relativo con la presión del fluido F.

Figura e.4 Comportamiento del factor de volumen del aceite con la presión del fluido F.

Figura e.5 Comportamiento de la relación de solubilidad con la presión del fluido F.

Figura e.6 Comportamiento del factor de volumen del gas con la del fluido F.

Figura f.1 Distribución molar del Fluido G.

Figura f.2 Presión de saturación a diferentes temperaturas para el fluido G.

Figura f.3 Comportamiento del volumen relativo con la presión del fluido G.

Figura f.4 Comportamiento del factor de volumen del aceite con la presión del fluido G.

Figura f.5 Comportamiento de la relación de solubilidad con la presión del fluido G.

Figura f.6 Comportamiento del factor de volumen del gas con la del fluido G.

Figura g.1 Distribución molar del Fluido H.

Figura g.2 Presión de saturación a diferentes temperaturas para el fluido H.

Figura g.3 Comportamiento del volumen relativo con la presión del fluido H.

Figura g.4 Comportamiento del factor de volumen del aceite con la presión del fluido H.

Figura g.5 Comportamiento de la relación de solubilidad con la presión del fluido H.

Figura g.6 Comportamiento del factor de volumen del gas con la del fluido H.

Listado de tablas

Tabla 1.1 Análisis de laboratorio llevados a cabo en sistemas de aceite y gas y condensado (Whitson y Brulé, 2000).

Tabla 1.2 Valores de los coeficientes de interacción binaria recomendados para las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y de SRK (Whitson y Brulé, 2000).

Tabla 1.3 Correlaciones para el cálculo de propiedades críticas y factor acéntrico.

Tabla 2.1 Metodologías existentes para la caracterización de la fracción pesada.

Tabla 2.2 Constantes usadas en la correlación de Lee-Kesler para el cálculo del factor acéntrico.

Tabla 3.1 Información de los análisis PVT a simular.

Tabla 3.2 Gravedad API de los fluidos a trabajar.

Tabla 3.3 Información de la fracción plus de los fluidos a trabajar.

Tabla 3.4 Composición del fluido A.

Tabla 3.5 Datos de la fracción pesada del fluido A.

Tabla 3.6 Propiedades globales del fluido A.

Tabla 3.7 Resultados del experimento CCE para el fluido A.

Tabla 3.8 Resultados del experimento DL para el fluido A.

Tabla 3.9 Cálculo de la RGA en el experimento de separación por etapas del fluido A.

Tabla 3.10 Composición del fluido E.

Tabla 3.11 Datos de la fracción pesada del fluido E.

Tabla 3.12 Propiedades globales del fluido E.

Tabla 3.13 Presión de saturación a distintas temperaturas para el fluido E.

Tabla 3.14 Resultados del experimento CCE para el fluido E.

Tabla 3.15 Resultados del experimento DL para el fluido E.

Tabla 3.16 Cálculo de la RGA en el experimento de separación por etapas del fluido E.

Tabla 3.17 Propiedades promedio de componentes usados en la simulación PVT.

Tabla 3.18 Coeficientes de interacción binaria asignados a la ecuación de estado de PR para la simulación del fluido A con el esquema 2.

Tabla 3.19 Coeficientes de interacción binaria asignados a la ecuación de estado de SRK para la simulación del fluido E con el esquema 2.

Tabla 3.20 Esquema de caracterización #1 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido A.

Tabla 3.21 Esquema de caracterización #2 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido A.

Tabla 3.22 Esquema de caracterización #3 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido A.

Tabla 3.23 Esquema de caracterización #1 de la fracción pesada usado en la simulación PVT para el fluido E.

Tabla 3.24 Esquema de caracterización #2 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido E.

Tabla 3.25 Esquema de caracterización # 3 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido E.

Tabla 4.1 Presión de saturación calculada con los distintos esquemas de caracterización para el fluido A.

Tabla 4.2 Resultados del cálculo de la RGA del fluido A.

Tabla 4.3 Resultados del cálculo de la RGA para del fluido E.

Tabla a.1 Parámetros usados para el cálculo de la distribución molar del fluido A.

Tabla a.2 Distribución molar del fluido A.

Tabla a.3 Parámetros usados para el cálculo de la distribución molar del fluido E.

Tabla a.4 Distribución molar del fluido E.

Tabla b.1 Composición del fluido B.

Tabla b.2 Datos de la fracción pesada del fluido B.

Tabla b.3 Propiedades globales del fluido B

Tabla b.4 Parámetros de la distribución gamma del fluido B.

Tabla b.5 Esquema # 1 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido B.

Tabla b.6 Esquema #2 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido B.

Tabla b.7 Esquema # 3 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido B.

Tabla b.8 Cálculo de la presión de saturación por medio de los diferentes esquemas para el fluido B.

Tabla b.9 Experimento de separación por etapas para el fluido B.

Tabla b.10 Resultados del cálculo de la RGA en el experimento de separación por etapas del fluido B.

Tabla c.1 Composición del fluido C.

Tabla c.2 Datos de la fracción pesada del fluido C.

Tabla c.3 Propiedades globales del fluido C.

Tabla c.4 Parámetros de la distribución gamma del fluido C.

Tabla c.5 Esquema # 1 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido C.

Tabla c.6 Esquema #2 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido C.

Tabla c.7 Esquema # 3 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido C.

Tabla c.8 Cálculo de la presión de saturación por medio de los diferentes esquemas para el fluido C.

Tabla c.9 Experimento de separación por etapas para el fluido C.

Tabla c.10 Resultados del cálculo de la RGA en el experimento de separación por etapas del fluido C.

Tabla d.1 Composición del fluido D.

Tabla d.2 Datos de la fracción pesada del fluido D.

Tabla d.3 Propiedades globales del fluido D.

Tabla d.4 Parámetros de la distribución gamma del fluido D.

Tabla d.5 Esquema # 1 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido D.

Tabla d.6 Esquema #2 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido D.

Tabla d.7 Esquema # 3 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido D.

Tabla d.8 Cálculo de la presión de saturación por medio de los diferentes esquemas para el fluido D.

Tabla d.9 Experimento de separación por etapas para el fluido D.

Tabla d.10 Resultados del cálculo de la RGA en el experimento de separación por etapas del Fluido D.

Tabla e.1 Composición del fluido F.

Tabla e.2 Datos de la fracción pesada del fluido F.

Tabla e.3 Propiedades globales del fluido F.

Tabla e.4 Parámetros de la distribución gamma del fluido F.

Tabla e.5 Esquema # 1 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido F.

Tabla e.6 Esquema #2 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido F.

Tabla e.7 Esquema # 3 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido F.

Tabla e.8 Experimento de separación por etapas para el fluido F.

Tabla e.9 Resultados del cálculo de la RGA en el experimento de separación por etapas del fluido F.

Tabla f.1 Composición del fluido G.

Tabla f.2 Datos de la fracción pesada del fluido G.

Tabla f.3 Propiedades globales del fluido G

Tabla f.4 Parámetros de la distribución gamma del fluido G.

Tabla f.5 Esquema # 1 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido G.

Tabla f.6 Esquema #2 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido G.

Tabla f.7 Esquema # 3 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido G.

Tabla f.8 Experimento de separación por etapas para el fluido G.

Tabla f.9 Resultados del cálculo de la RGA en el experimento de separación por etapas del fluido G.

Tabla g.1 Composición del fluido H.

Tabla g.2 Datos de la fracción pesada del fluido H.

Tabla g.3 Propiedades globales del fluido H.

Tabla g.4 Parámetros de la distribución gamma del fluido H.

Tabla g.5 Esquema # 1 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido H.

Tabla g.6 Esquema #2 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido H.

Tabla g.7 Esquema # 3 de caracterización de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido H.

Tabla g.8 Experimento de separación por etapas para el fluido H.

Tabla g.9 Resultados del cálculo de la RGA en el experimento de separación por etapas del fluido H.

Listado de acrónimos

API	Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute)
CCE	Expansión a Composición Constante (Constant composition expansion)
CIB	Coefficientes de Interacción Binaria
DL	Liberación Diferencial (Differential liberation)
EOS	Ecuación de Estado (Equation of State)
NMC	Número Múltiple de Carbonos
NSC	Número Simple de Carbonos
PNA	Parafinas Naftenos Aromáticos
PR	Peng Robinson
PVT	Presión Volumen Temperatura
RGA	Relación Gas Aceite
SRK	Soave Redlich Kwong
TBP	Punto de Ebullición Real (True boiling point)

Introducción

Los modelos existentes que tratan de representar y predecir el comportamiento de los fluidos petroleros pocas ocasiones logran reproducir la mayoría de los datos experimentales lo más cercano posible a su comportamiento volumétrico y termodinámico debido a los miles de compuestos presentes en ellos, a las imperfecciones de las ecuaciones de estado y a la incertidumbre de los datos experimentales, por lo tanto es muy complicado que describan de forma precisa su comportamiento a las diferentes condiciones a las que es sometido desde el yacimiento hasta las instalaciones de superficie, resultando necesario aplicar un ajuste, el cual representa una regresión de parámetros, en donde los parámetros que se consideran adecuados son aquellos para el cual el modelo reproduce los datos PVT medidos de manera más exacta y no necesariamente son válidos para otras propiedades no ajustadas y para rangos de presión y temperatura no abarcados en su estimación.

Es posible evitar la incertidumbre que representa un ajuste en los modelos, si se determina un procedimiento de caracterización de fluidos adecuado que asociado a una ecuación de estado entregue predicciones correctas del comportamiento volumétrico de fluidos petroleros en el rango válido de sus características.

La aplicación de las ecuaciones de estado cúbicas puede verse limitada ante una definición insuficiente o incorrecta de los hidrocarburos más pesados porque las predicciones realizadas son sensibles a las propiedades de los componentes más pesados, especialmente en el caso de un aceite de baja gravedad **API**, en donde la fracción pesada puede representar un alto porcentaje masa.

Para caracterizar la fracción pesada es necesario estimar las propiedades críticas requeridas por una ecuación de estado, sin embargo, las ecuaciones usadas para calcular las propiedades críticas de los componentes son correlaciones empíricas las cuales describen solo un cierto grupo de datos PVT, sin ser totalmente exactas para todos los tipos de fluidos, es por ello que encontrar la combinación de modelos adecuados para

caracterizar y reproducir el comportamiento volumétrico de un cierto tipo de fluido puede ser una tarea muy complicada; sin embargo, es posible hacerlo si se tienen las herramientas computacionales que permitan realizar los análisis necesarios, así como la información experimental válida y representativa.

El objetivo de este trabajo es mostrar que si se cuentan con los modelos acertados para caracterizar adecuadamente los fluidos petroleros, particularmente los aceites pesados, es posible predecir correctamente sus propiedades volumétricas por medio de una ecuación de estado sin necesidad de ajustar parámetros, para ello se determinará cuál combinación de los modelos analizados caracterizar a los pseudocomponentes proporciona una mejor descripción para las mezclas analizadas.

En el desarrollo de esta tesis se utilizó el software comercial PVTP Fluid Thermodynamics Package® versión 9.5 de la empresa Petroleum Experts® bajo el ambiente de Windows® para llevar a cabo la simulación PVT por medio de ecuaciones de estado cúbicas, en específico, las ecuaciones de estado de Peng Robinson y Soave Redlich Kwong, las cuales están incluidas en el software. El programa es capaz de simular sustancias puras y mezclas de hidrocarburos, así como de calcular las propiedades críticas de los pseudocomponentes a través de algunas correlaciones incluidas, además incluye el modelo de Whitson para caracterizar a la fracción pesada.

Adicionalmente se utilizó la paquetería Microsoft Excel® para el desarrollo de las gráficas en un plano cartesiano como sistema de referencia, así como para realizar de algunos cálculos con correlaciones.

Capítulo 1: Revisión de la literatura

1.1 Aceites pesados

A principios del 2015 las reservas probadas (1P) de crudo en México se situaron en 9.711 miles de millones de barriles, de los que 62% equivalen a crudo pesado. Mientras que la reserva 3P de crudo alcanzó 25.8 miles de millones de barriles, correspondiendo 56% a crudo pesado¹.

Por lo anterior, es de esperar que la mayor parte de la producción inmediata y futura de petróleo en México provenga de crudo pesado. Se ha dejado de lado como recurso energético debido a las dificultades para extraerlo y los altos costos asociados a su producción, pero actualmente representa un reto para la tecnología y la ciencia extraer estas reservas de manera rentable. Es por esto que caracterizarlos adecuadamente contribuye a obtener mejores resultados en la interpretación de la información.

1.2 Química del petróleo

La composición química del petróleo crudo es uniforme aunque sus características físicas varían ampliamente. Los cientos de miles de compuestos orgánicos individuales que componen al petróleo crudo se agrupan en familias llamadas series homólogas en las cuales las estructuras moleculares de los compuestos y sus propiedades físicas y químicas son similares pero difieren una de otra de acuerdo al número de átomos de carbono en la estructura².

Con base en su estructura los hidrocarburos presentes en el petróleo crudo se dividen en dos clases principales: los alifáticos y los aromáticos. Por su parte los hidrocarburos alifáticos son divididos en familias: alcanos (parafinas), alquenos, alquinos y sus análogos cíclicos².

1.2.1 Parafinas o alcanos

Los compuestos de esta familia son también llamados saturados porque los átomos de carbono están unidos a tantos átomos de hidrógeno como sea posible, es decir, están saturados con hidrógeno, estos alcanos son normalmente llamados parafinas.

Los átomos de carbono forman cadenas continuas y a medida que incrementa el número de carbonos en el compuesto los átomos de carbono pueden estar conectados en cadenas continuas o pueden estar conectados por ramificaciones con más de dos átomos de carbono juntos. A esta tipo de configuraciones diferentes se les conoce como isómeros.

Las cadenas continuas son conocidas como hidrocarburos normales y se le adjunta el prefijo *-n*, en cambio las cadenas con ramificaciones tienen el prefijo *-iso* unido a su nombre.

La fórmula general para las parafinas es C_nH_{2n+2} . La parafina más simple es el metano, CH_4 . Las parafinas son muy estables pero su estabilidad decrece cuando el peso molecular y el número de ramificaciones aumentan, las parafinas que contienen de 1 a 4 átomos de carbono en su molécula son gases. Entre algunos tipos de parafinas se destacan el metano, propano, etano, isobutano, isopentano, etc.

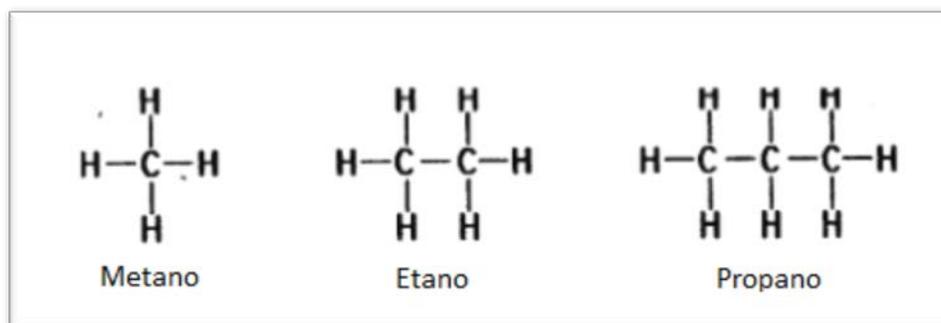
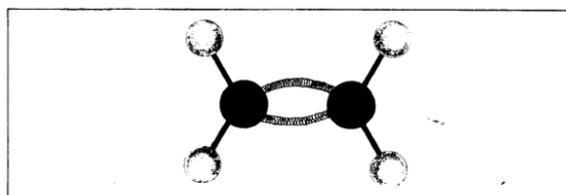


Figura 1.1 Formulas estructurales de algunos tipos de parafinas.

1.2.2 Olefinas o alquenos

La serie homóloga de los alquenos también es conocida como hidrocarburos no saturados u olefinas. La característica distintiva es un doble enlace carbono-carbono. El sufijo *-eno* indica que el compuesto pertenece a la familia de los alquenos. Las olefinas no son encontradas como compuestos en el crudo pero se producen en el proceso de refinación de crudo. El miembro más simple de esta familia es el etileno, C_2H_4 .



1.2.3 Alcanos cíclicos o cicl

Figura 1.2 Modelo de la molécula de etileno.

Los ciclo alcanos también son conocidos como naftenos, ciclo-parafinas o hidrocarburos alicíclicos. Los naftenos tienen anillos saturados, es decir, todos los enlaces disponibles de los átomos de carbono están saturados con hidrógeno, además comparten la misma fórmula general que la serie de los alcanos; sin embargo, la configuración de su estructura difiere completamente de la configuración estructural de los alcanos y por lo tanto las propiedades físicas y químicas son diferentes.

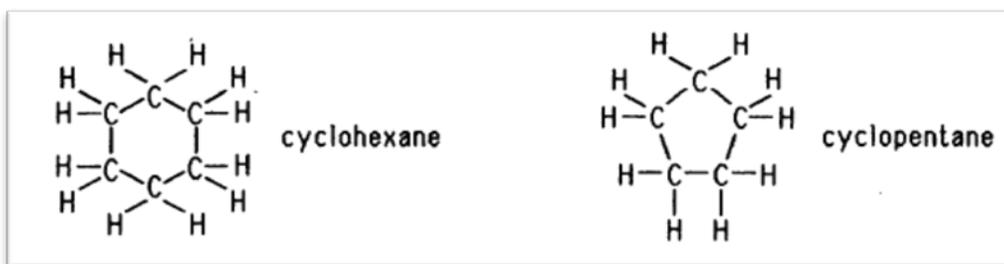


Figura 1.3 Ejemplo de modelos estructurales de alcanos cíclicos.

1.2.4 Aromáticos

Los compuestos aromáticos incluyen el benceno y compuestos que reproducen al benceno en su comportamiento químico. Aquellas propiedades del benceno que lo distinguen de los hidrocarburos alifáticos son llamadas propiedades aromáticas.

La serie aromática de hidrocarburos es química y físicamente muy diferente de las parafinas y naftenos. Los hidrocarburos aromáticos contienen un anillo bencénico el cual no está saturado pero es muy estable comportándose frecuentemente como un compuesto saturado. Tiene como fórmula general (C_nH_{2n-6}) . En el petróleo crudo la fracción más pesada es la más rica en aromáticos. Algunos de los compuestos que destacan de este grupo son el benceno, tolueno, xileno, etc.

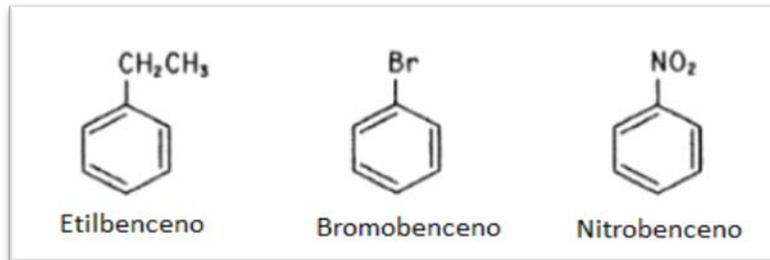


Figura 1.4 Ejemplo de fórmulas estructurales de hidrocarburos aromáticos

Hay muchas otras familias de compuestos orgánicos que están formadas de estructuras básicas pero sus moléculas contienen otros átomos que aparte del carbono e hidrógeno, tales como los éteres, las amidas, los alcoholes, las cetonas, los aldehídos, entre otras².

1.3 Propiedades PVT

Los análisis de laboratorio son los métodos más precisos para estimar las propiedades físicas y químicas de una muestra de un fluido en particular. En la ausencia de datos de laboratorio, algunas correlaciones empíricas desarrolladas presentan buenas alternativas para estimar las propiedades de los fluidos.

Analizar las propiedades PVT del aceite pesado es de gran importancia para la ingeniería de yacimientos y la de producción, debido a que estos parámetros definen las operaciones que se llevan a cabo para su extracción, caracterizan los fluidos del yacimiento y determinan si el volumen existente amerita desarrollarse.

A continuación presentan algunas definiciones para calcular las propiedades de los gases naturales y de los hidrocarburos líquidos. El factor de volumen de formación, la relación gas aceite y la relación de solubilidad son relaciones volumétricas usadas para simplificar cálculos, por lo que deben de definirse precisamente.

1.3.1 Factor de volumen de formación del aceite (B_o)

El factor de volumen de formación del aceite, B_o , se define como el volumen de aceite del yacimiento que se necesita para producir un barril de aceite a condiciones atmosféricas. El volumen de aceite del yacimiento incluye el gas disuelto en el aceite.

$$B_o = \frac{(volumen\ de\ aceite\ +\ gas\ disuelto)\ @\ c.\ y.}{volumen\ de\ aceite\ @\ c.\ e.} \dots\dots\dots (1.1)$$

Por arriba de la presión de burbuja, el factor de volumen de formación aumenta al tiempo que disminuye la presión (debido a la compresibilidad del aceite). Por debajo de la presión de burbuja, el factor de volumen de la formación decrece al disminuir la presión³.

1.3.2 Factor de volumen del gas (B_g)

El factor de volumen del gas de formación se define como la relación del volumen de una cantidad de gas a las condiciones del yacimiento al volumen de la misma cantidad del gas a las condiciones estándar.

$$B_g = \frac{Volumen\ del\ gas\ @\ c.\ y.}{Volumen\ del\ gas\ @\ c.\ e.} \dots\dots\dots (1.2)$$

1.3.3 Relación Gas Aceite (RGA)

Es el volumen total de gas producido por unidad de volumen de aceite en el tanque, después del proceso de separación, ambos volúmenes medidos a condiciones estándar.

$$RGA = \frac{Volumen\ de\ gas\ producido\ @\ c.\ e.}{Volumen\ de\ aceite\ @\ c.\ e.} \dots\dots\dots (1.3)$$

1.3.4 Relación de Solubilidad (R_s)

Es el volumen de gas disuelto en el aceite bajo ciertas condiciones de presión y temperatura por unidad de volumen de aceite en el tanque, ambos referidos a condiciones estándar.

$$R_s = \frac{Volumen\ de\ gas\ disuelto\ @\ P,\ T\ @\ c.\ e.}{Volumen\ de\ aceite\ @\ c.\ e.} \dots\dots\dots (1.4)$$

A presiones mayores que la presión de saturación el valor de la relación de solubilidad es igual al valor de la RGA³.

1.3.5 Volumen Relativo

$$V_r = \frac{\text{Volumen total @ } P, T}{\text{Volumen de aceite @ } P_b} \dots \dots \dots (1.5)$$

1.4 Muestreo

El método de muestreo comúnmente empleado en la mayoría de yacimientos de aceite es el muestreo de fondo, mientras que para yacimientos de gas y condensado se usan tradicionalmente muestras recombinadas tomadas de los separadores, ya que la recombinación de fluidos de superficie (gas y líquido) permite colocar de nueva cuenta el gas junto con el líquido y de esta forma reproducir el hidrocarburo del yacimiento. La ventaja de estas muestras es que pueden ser recombinadas en proporciones variadas para alcanzar una presión de burbuja deseada.

1.5 Experimentos PVT

Una vez validadas las muestras en el laboratorio se procede a realizar los diferentes experimentos dependiendo del tipo de fluido muestreado.

Análisis de laboratorio	Aceites	Gas y condensados
Muestra de fondo	S	*
Recombinado Composicional	*	S
Destilación TBP C ₇ ⁺	*	*
Destilación C ₇ ⁺ simulada	*	*
Expansión a composición constante	S	S
Prueba del separador de etapas múltiples	S	*
Liberación diferencial	S	N
Agotamiento a volumen constante	*	S
Inyección de gas a múltiples contactos	*	*
*= puede llevarse a cabo	S = estándar	N = no se realiza

Tabla 1.1 Análisis de laboratorio llevados a cabo en sistemas de aceite y gas y condensado (Whitson y Brulé, 2000)

1.5.1 Prueba del separador de etapas múltiples

Esta prueba es llevada a cabo en una muestra de aceite básicamente con el fin de convertir datos del experimento de liberación diferencial a condiciones estándar o de tanque. Muchas pruebas de este tipo se ejecutan para ayudar a escoger las mejores condiciones de separación que maximizan el volumen de aceite obtenido del tanque de almacenamiento. Usualmente se usan dos o tres etapas de separación, con la última etapa a presión atmosférica y cerca de la temperatura ambiente.

Inicialmente la muestra del yacimiento está a condiciones de saturación y se mide su volumen, luego se trae la muestra a la presión y temperatura del separador de la primera etapa en donde todo el gas es removido y se registra el volumen de aceite en el separador junto con el volumen de gas removido, así como el número de moles y la gravedad específica del gas removido. Además si se requiere, las muestras de gas pueden ser analizadas por cromatografía de gases para obtener la composición molar.

Después de extraer el gas, el aceite remanente es llevado a condiciones de la siguiente etapa de separación. De nueva cuenta el gas es removido y cuantificado por moles y gravedad específica. Finalmente se registra el volumen de aceite y se repite el proceso hasta que se alcanzan las condiciones del tanque de almacenamiento. Se miden el volumen final de aceite y su gravedad específica a 60 °F.

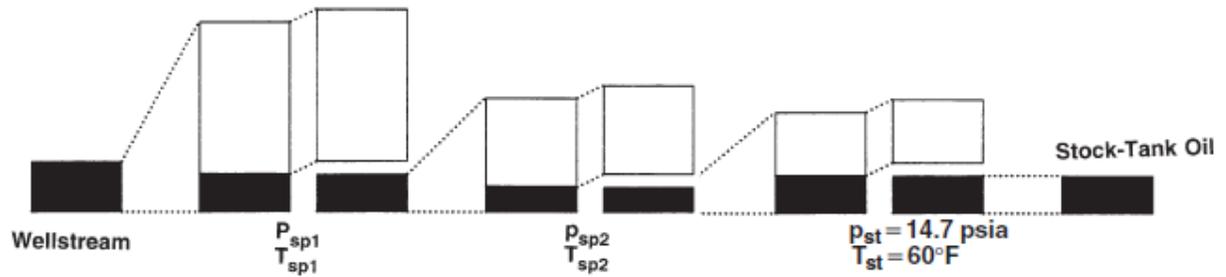


Figura 1.5 Prueba del separador de etapas múltiples.

1.5.2 Experimento de expansión a composición constante o liberación flash (CCE).

En muestras de aceite negro este experimento es usado para determinar la presión de burbuja, la densidad del aceite bajo saturado, la compresibilidad isotérmica del aceite y el comportamiento volumétrico de fases a presiones debajo del punto de burbuja.

Se llena una celda cerrada con una masa conocida de fluido. La temperatura del yacimiento es constante durante el experimento. La celda usualmente es llevada a una condición por encima de la presión inicial del yacimiento asegurando así que el fluido se encuentre en una sola fase, a medida que la presión disminuye el volumen de aceite se expande y dicho volumen registrado.

El fluido se agita en cada etapa de presión rotando la celda, con la finalidad de eliminar el fenómeno de súper-saturación, donde una muestra permanece como una fase, aún cuando debería existir en dos fases.

Sólo debajo del punto de burbuja el volumen medido incrementará más rápidamente porque el gas escapa del aceite resultando en una mayor compresibilidad del sistema. El volumen total es registrado después de que la mezcla de las dos fases es traída a al equilibrio.

Para muestras de gas y condensado, los datos del experimento usualmente incluyen el volumen relativo total del experimento, definido como el volumen del gas, o bien, del gas más el aceite dividido por el volumen en el punto de rocío.

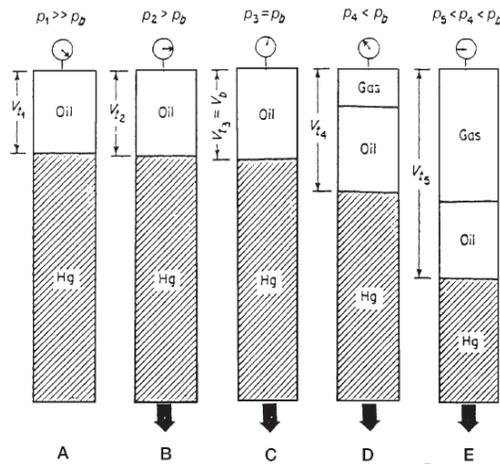


Figura 1.6 Esquema de una prueba de expansión a composición constante

1.5.3 Experimento

Este experimento está diseñado para aproximar el proceso de agotamiento de presión de un yacimiento de aceite y por lo tanto proveer datos PVT accesibles para calcular el comportamiento un yacimiento.

Se llena una celda cerrada con una muestra de aceite la cual es llevada a condiciones de una sola fase a temperatura del yacimiento. La presión se reduce hasta que el fluido alcanza su punto de burbuja, donde se registra el volumen de aceite. La densidad en el punto de burbuja puede ser calculada ya que se conoce la masa inicial de la muestra.

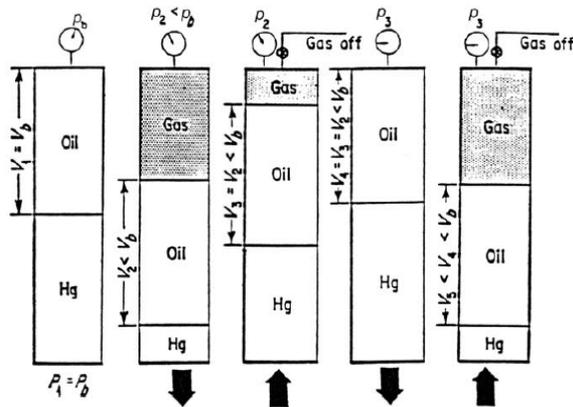


Figura 1.7 Esquema de una prueba de liberación diferencial.

1.5.4 Experimento de agotamiento a volumen constante

Este experimento está diseñado para proveer datos volumétricos y composicionales de yacimientos de aceite volátil y yacimientos de gas y condensado produciendo bajo un mecanismo de empuje de gas en solución debido a la pérdida de presión del propio yacimiento.

Inicialmente se establece visualmente el punto de burbuja o punto de rocío y se registra el volumen de la celda a condiciones de saturación, luego la presión es reducida y la celda es agitada hasta que se alcanza el equilibrio y se miden los volúmenes de aceite y gas. Se extrae la cantidad necesaria de gas para tener de nueva cuenta el volumen de la celda al volumen original en condiciones de saturación. Finalmente, el gas removido es llevado a condiciones atmosféricas donde se mide la cantidad de gas en superficie y condensado.

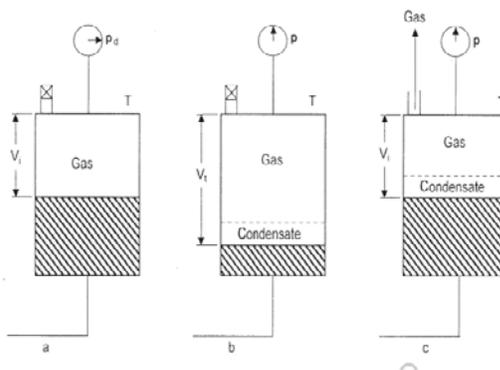


Figura 1.8 Esquema de una prueba de agotamiento a volumen constante

1.6 Ecuaciones de estado (EOS)

Las ecuaciones de estado cúbicas son ecuaciones que relacionan la presión, el volumen y la temperatura de tal forma que describen exactamente el comportamiento volumétrico y de fases de compuestos puros y mezclas, requiriendo del uso solamente de propiedades críticas y un factor acéntrico para cada componente. El término cúbicas se acuña porque las ecuaciones de estado expandidas contienen términos de volumen molar V_m elevados a la primera, segunda y tercera potencia.

Se han propuesto muchas ecuaciones de estado cúbicas, muchas de las cuales aún conservan el término de repulsión original propuesto por van der Waals modificando sólo el término de atracción molecular.

En un principio, las ecuaciones de estado fueron desarrolladas para sustancias puras, pero posteriormente se extendieron para mezclas de fluidos usando reglas de mezclado.

1.6.1 Ecuación de van der Waals

La primera ecuación cúbica fue propuesta por van der Waals en 1873, esta ecuación de estado da una simple, cualitativa y exacta relación entre la presión, la temperatura y el volumen molar.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \dots \dots \dots (1.6)$$

Donde **a** representa el parámetro de atracción molecular, mientras que **b** representa el parámetro de repulsión molecular.

Las constantes **a** y **b** dependen del tipo de gas, mientras que **R** representa la constante universal de los gases, **P** es la presión del sistema, **T** es la temperatura del sistema y finalmente **v** alude al volumen molar del sistema.

Los criterios que son usados para definir las dos constantes **a** y **b**, también fueron asentados por van der Waals, al tratar de determinar experimentalmente sus valores para cualquier sustancia pura, puesto que en un diagrama de fase de presión contra volumen molar observó que la isoterma crítica, representa una pendiente horizontal y un punto de inflexión en el punto crítico, esta observación se expresa como la primera y segunda derivada de la presión con respecto al volumen en el punto crítico para un componente puro, de tal forma que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{P_c, T_c, v_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{P_c, T_c, v_c} = 0 \dots \dots \dots (1.7)$$

La ecuación de estado de van der Waals en forma cúbica y en términos del volumen molar **V_m** se expresa como:

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{P}\right)V_m - \left(\frac{ab}{P}\right) = 0 \dots \dots \dots (1.8)$$

1.6.2 Ecuación de estado de Soave Redlich Kwong (SRK)

Redlich y Kwong modificaron el término que hace referencia a las fuerzas de atracción molecular de la ecuación de van der Waals, lo cual mejora en forma considerable la predicción de las propiedades físicas y volumétricas de la fase gas, sustituyendo el término de las fuerzas de atracción con un término general dependiente de la temperatura, de tal forma que:

$$\left[P + \frac{a}{T^{1/2} V_m(V_m + b)} \right] (V_m - b) = RT \dots \dots \dots (1.9)$$

Soave en 1972 realizó una modificación del parámetro a en las fuerzas de atracción de la ecuación de Redlich Wong reemplazando el término de $a/T^{1/2}$ con un término dependiente de la temperatura a_T .

$$\left[P + \frac{a_T}{V_m(V_m + b)} \right] (V_m - b) = RT \dots \dots \dots (1.10)$$

La ecuación para a_T es:

$$a_T = a_c \alpha \dots \dots \dots (1.11)$$

Donde a_c es el valor de a_T a la temperatura crítica y α es un término adimensional que depende de la temperatura el cual tiene un valor unitario a la temperatura crítica.

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \dots \dots \dots (1.12)$$

$$a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \dots \dots \dots (1.13)$$

$$\alpha^{\frac{1}{2}} = 1 + m \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \dots \dots \dots (1.14)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \dots \dots \dots (1.15)$$

ω representa el factor acéntrico de Pitzer, definido como:

$$\omega = -(\log P_{vr} + 1) \dots \dots \dots (1.16)$$

Donde P_{vr} es la temperatura de vapor reducida evaluada a T_r es igual a 0.7, por lo tanto el factor acéntrico es constante para cada sustancia pura.

1.6.3 Ecuación de estado de Peng Robinson (PR)

Peng y Robinson mejoraron la ecuación de estado de **SRK** para predecir las densidades de líquidos y otras propiedades físicas principalmente cerca de la región crítica, proponiendo un ligero cambio en el término de atracción molecular.

$$\left[P + \frac{a_T}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \right] (V_m - b) = RT \dots \dots \dots (1.17)$$

El término a_T depende de la temperatura como en la ecuación de **SRW**, sin embargo, no tiene exactamente los mismos valores.

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \dots \dots \dots (1.18)$$

$$a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \dots \dots \dots (1.19)$$

$$a_T = a_c \alpha \dots \dots \dots (1.20)$$

$$\alpha^{\frac{1}{2}} = 1 + m \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \dots \dots \dots (1.21)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \dots \dots \dots (1.22)$$

1.6.4 Coeficientes de interacción binaria (CIB)

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

Generalmente, a estos parámetros se les considera constantes e independientes de la temperatura y de la presión, pero se ha encontrado que estos son sensibles a la temperatura y a la composición, teniendo valores entre 0 y 0.25 e incluso valores negativos, además de que su valor incrementa a medida que el tamaño y complejidad de la molécula se incrementa, por lo que sus valores deben obtenerse para las condiciones de presión y temperatura a las cuales tengan su mayor uso⁴.

Estos números tienen lugar en las ecuaciones de estado a través de las reglas de mezclado y solamente afectan la constante **a** para la mezcla. Estos números no tienen un significado físico + definido pero son útiles para corregir las deficiencias en el cálculo del equilibrio

líquido vapor en las ecuaciones de estado cúbicas. Los binarios parecen tener una fuerte dependencia de la temperatura, lo cual resulta importante en el diseño de un proceso de recuperación térmica y flujo multifásico en tuberías, además su dependencia composicional puede ser importante procesos tales como re- evaporización y miscibilidad a contactos múltiples⁵.

Una forma de obtener el valor de estos coeficientes es con la siguiente ecuación propuesta Chueh- Prausnitz⁵.

$$k_{ij} = A \left[1 - \left(\frac{2v_{ci}^{1/6}v_{cj}^{1/6}}{v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}} \right)^B \right] \dots \dots \dots (1.23)$$

Donde

$$v_{ci} = 0.4804 + 0.06011M_i + 0.00001076M_i^2 \dots \dots \dots (1.24)$$

Con V_c en [ft³/lbm-mol].

Whitson y Brulé⁶ recomiendan el uso de los **CIB** mostrados en tabla 1.2 para los pares hidrocarburos y no hidrocarburos, además sugieren calcular los valores de los pares binarios C_1 con fracciones C_7^+ por medio de la ecuación propuesta por Chueh- Prausnitz donde la constante **A** toma el valor de 0.18 y **B** toma un valor de 6.

Se asume que los binarios son cero o cercanos a cero para dos diferentes componentes de aproximadamente la misma polaridad⁷. Los hidrocarburos son esencialmente compuestos no polares, por lo que el valor de cero es una aproximación razonable para todos los pares hidrocarburo-hidrocarburo. Sin embargo, los binarios diferentes de cero entre pares de hidrocarburos se usan a menudo para fines de regresión.

Los componentes no hidrocarburos contenidos en los fluidos petroleros son usualmente el nitrógeno **N₂**, el dióxido de carbono **CO₂** y el ácido sulfhídrico **H₂S**. En general, es necesario trabajar con CIB distintos de cero con los binarios que contienen al menos uno de estos componentes⁶.

k_{ij}	PR EOS			SRK EOS		
	N ₂	CO ₂	H ₂ S	N ₂	CO ₂	H ₂ S
N ₂						
CO ₂	0			0		
H ₂ S	0.13	0.135		0.12	0.12	
C ₁	0.025	0.105	0.07	0.02	0.12	0.08
C ₂	0.01	0.13	0.085	0.06	0.15	0.07
C ₃	0.09	0.125	0.08	0.08	0.15	0.07
i-C ₄	0.095	0.12	0.075	0.08	0.15	0.06
n-C ₄	0.095	0.115	0.075	0.08	0.15	0.06
i-C ₅	0.1	0.115	0.07	0.08	0.15	0.06
n-C ₅	0.11	0.115	0.07	0.08	0.15	0.06
C ₆	0.11	0.115	0.055	0.08	0.15	0.05
C ₇ ⁺	0.11	0.115	0.05	0.08	0.15	0.03

Tabla 1.2 Coeficientes de interacción binaria recomendados para las ecuaciones de estado de PR Y SRK.

1.6.5 Traslación volumétrica

En 1979 Martin⁸ propuso un nuevo concepto en ecuaciones de estado cúbicas, llamado traslación de volúmenes. Peneloux⁹ usó este concepto para mejorar las capacidades volumétricas de la ecuación de estado de **SRK**, además mostró que la variación de volumen no afecta los cálculos de equilibrio para componentes puros y mezclas.

Las ecuaciones de estado cúbicas son capaces de reproducir adecuadamente el equilibrio de fases, desafortunadamente al manejar solamente dos parámetros (Presión y Temperatura) las propiedades ligadas al volumen no tienen una estimación correcta.

La traslación volumétrica resuelve el problema de las malas determinaciones de volúmenes de fluidos realizadas con ecuaciones de estado de dos constantes, aplicando un término de corrección simple, el cual se define como “pseudo-volumen”, y es una corrección al volumen molar calculado con las ecuaciones de estado,

$$v = v^{EOS} - c \dots \dots \dots (1.25)$$

Dónde: v = volumen molar corregido, v^{EOS} = volumen molar calculado, c = constante específica de cada componente. El cambio en volumen es equivalente a añadir una tercera constante a la ecuación de estado pero es un caso muy especial porque no modifica el cálculo de equilibrio líquido-vapor obtenido por las ecuaciones originales.

Al final, la introducción de este parámetro implica el desplazamiento del eje del volumen en el diagrama P-V. La figura 1.6 muestra dos curvas de presión contra volumen para el componente *n-hexano* a una temperatura de 15 [°C] las cuales son calculadas usando la ecuación de estado de **SRK** y la ecuación de estado de **SRK-Peneloux**⁸ que implícitamente incluye la corrección volumétrica. El volumen molar calculado con la ecuación de **SRK** a la presión de 1 [bar] es 148 [cm³] mientras que el volumen molar del *n-hexano* a estas condiciones es 130 [cm³].

Para ajustar el volumen de líquido del *n-hexano* a las condiciones anteriores es necesario asignar un valor de 18 [cm³/mol] al parámetro c de la ecuación 1.25 y de esta forma los volúmenes molares ya con la corrección volumétrica aplicada resultan una constante c más pequeños que los volúmenes de la ecuación de estado de **SRK**, lo cual se refleja en la curva calculada con la ecuación de estado de **SRK-Peneloux**. Esta es básicamente la idea de la corrección volumétrica.

Debido a que los volúmenes molares de la fase gaseosa son grandes la corrección volumétrica tiene menos influencia en los volúmenes de gas, en cambio sí representa una influencia significativa en los volúmenes de líquido⁶.

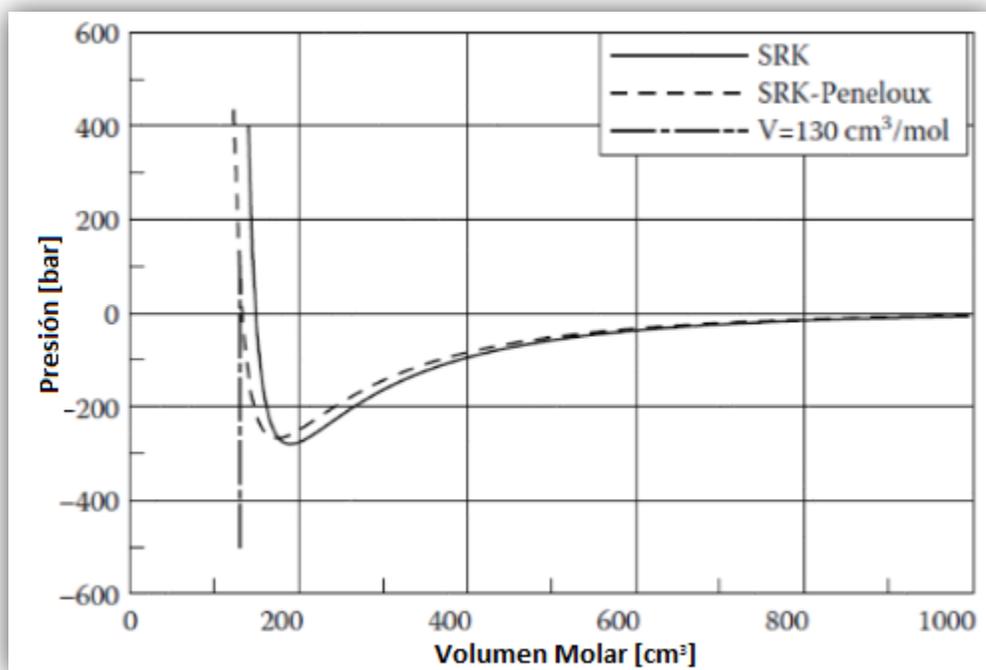


Figura 1.9 Volumen molar calculado para el componente n-hexano a 15 °C (Pedersen et al., 2015).

1.7 Propiedades críticas

El punto crítico de un compuesto puro se define como la condición de presión y temperatura donde las propiedades intensivas de la fase líquida y la fase vapor son idénticas, esto es, a condiciones críticas no se puede diferenciar físicamente entre la fase gaseosa y la fase líquida.

Las propiedades críticas son únicas para cada sustancia. En una mezcla dichas propiedades se utilizan para la determinación de los parámetros de las ecuaciones de estado ya que la mayoría de éstas requieren de la presión y temperatura críticas de los componentes individuales en la mezcla, además requieren el uso de un factor acéntrico como parámetro de correlación.

El factor acéntrico es una forma de representar la no esfericidad y la polaridad de muchos compuestos, ya que la ecuación de estado original ($PV = nRT$) se basó en un modelo de esferas rígidas que tienen un comportamiento clásico y predecible, sin embargo, la mayoría de los compuestos, están lejos de ser ideales y esféricos. El factor acéntrico se puede utilizar en la ecuación de estado para que la predicción PVT coincida con el comportamiento real.

Las predicciones obtenidas mediante las ecuaciones de estado son realizadas usando las propiedades críticas y usando como base la gravedad específica y el punto de ebullición medido experimentalmente y/o estimado con correlaciones para cada fluido. En la literatura existen muchas correlaciones empíricas para estimar estas propiedades críticas. Algunas propiedades críticas se presentan en el siguiente listado¹⁰.

Correlación	Temperatura crítica	Presión crítica	Volumen crítico	Factor acéntrico
Lee y Kesler	X	X	X	X
Riazi y Duabert	X	X	X	
Cavett	X	X	X	
Nokay	X			
Hall Yarborough	X		X	
Edmister				X

1.8 Correlaciones basadas en la teoría de expansión-perturbación

La teoría de perturbaciones es un conjunto de métodos para encontrar soluciones aproximadas a problemas complejos en los que aparece un parámetro pequeño¹¹. Las aproximaciones asintóticas son una herramienta muy usada en las matemáticas aplicadas, incluyendo problemas físicos. Con frecuencia aparecen problemas para los que es difícil encontrar la solución exacta. Las soluciones a estos problemas pueden, a veces, tomar la forma de una aproximación, una solución numérica, y, en algunos casos, de una combinación de ambas.

La teoría de perturbaciones representa una colección de métodos para obtener soluciones analíticas aproximadas de ecuaciones en las que se involucra un parámetro pequeño ϵ . Las ecuaciones pueden ser, por ejemplo, algebraicas, diferenciales, integrales, etc. La teoría de perturbaciones se aplica en diferentes áreas del conocimiento.

Es muy frecuente que en las aplicaciones, cuando se estudia un modelo de un sistema físico, químico, biológico, etc., se tenga la siguiente ecuación que involucra un parámetro pequeño ϵ definido en un intervalo $I = (0, \epsilon_0)$:

$$F(x; \epsilon) = 0 \dots \dots \dots (1.26)$$

Donde x es la variable real.

Resolvemos la ecuación (1.26) y la solución es llamada una solución perturbada. Si conocemos la solución no perturbada, es decir, la solución de la ecuación

$$F(x; 0) = 0 \dots \dots \dots (1.27)$$

Entonces el análisis asintótico lleva a construir la solución analítica aproximada para $\epsilon > 0$ pequeño.

1.8.1 Teorema fundamental de la teoría de perturbaciones

Si

$$A_0 g_0(\epsilon) + A_1 g_1(\epsilon) + A_2 g_2(\epsilon) + \dots + A_n g_n(\epsilon) + O(g_{n+1}(\epsilon)) = 0 \dots \dots \dots (1.28)$$

Donde $g_n(\epsilon)$ es una sucesión asintótica y los coeficientes A_i ($i=0,1,\dots,n$) son independientes de ϵ , entonces

$$A_0 = A_1 = A_2 = \dots = A_n = 0 \dots \dots \dots (1.29)$$

Se han desarrollado correlaciones para calcular la temperatura crítica, la presión crítica y el volumen crítico para las distintas fracciones o componentes en una mezcla de hidrocarburos con un modelo de perturbación- expansión usando parafinas normales como sistema de referencia⁵. Por ejemplo, para calcular la presión crítica de una fracción, primero es necesario calcular la temperatura crítica, el volumen crítico, y la gravedad específica de un componente de referencia con el mismo punto de ebullición que dicha fracción⁵.

En general, los métodos de perturbación son algebraicamente laboriosos y usualmente no es posible calcular más de dos términos de una serie de perturbación de un problema real, simplemente porque el álgebra se vuelve inmanejable¹⁰.

1.9 Análisis de regresión

Cualquier método estadístico que empleado para establecer una ecuación o modelo que permita estimar el valor desconocido de una variable a partir de un valor conocido de una o más variables, se denomina análisis de regresión¹¹.

El análisis de regresión es una técnica estadística para investigar la relación funcional entre dos o más variables, ajustando algún modelo matemático. La regresión lineal simple utiliza una sola variable de regresión y el caso más sencillo es el modelo de línea recta, aunque las regresiones lineales pueden ser extendidas al caso de dos o más variables. En el análisis de regresión simple, una variable cuyo valor se suponga conocido y que se utilice para explicar o predecir el valor de otra variable de interés se llama variable independiente y la variable cuyo valor sea desconocido se denomina variable dependiente¹².

1.9.1 Regresión no lineal

En algunos casos donde no hay relación lineal evidente entre las variables de respuesta y las de regresión, podemos linealizar la relación con una transformación de las variables.

Pero cuando las consideraciones teóricas lo sugieren o los datos no muestran un comportamiento lineal, hacemos uso de los modelos no lineales. Aun cuando una aproximación lineal funciona bien, un modelo no lineal puede dar una mejor interpretación del problema. El estudio de los modelos de regresión no lineal es muy extenso y complejo, existiendo amplia literatura sobre el tema.

Dados n pares de observaciones (y_i, x_i) , el modelo de regresión no lineal con regresor fijo es de la forma:

$$y_i = f(x_i, \theta^*) + \varepsilon_i \dots \dots \dots (1.30); \quad i = 1, \dots, n$$

Donde los errores ε_i son independientes tales que $E(\varepsilon_i) = 0$ para $1 \leq i \leq n$. El vector de parámetros θ^* es desconocido. Para la i -ésima observación tenemos la variable respuesta y_i , el vector de efectos fijos x_i , de dimensión k . El estimador clásico del vector de parámetros θ^* se halla como el valor que minimiza la suma de cuadrados $S(\theta)$.

$$S(\theta) = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x, \theta))^2 \dots \dots \dots (1.31)$$

A diferencia del modelo de regresión lineal, la minimización resulta en un problema que no tiene solución explícita, debido a la no linealidad de la función $f(x, \theta)$. Por esta razón, necesitamos métodos numéricos de minimización no lineal. Estos son métodos iterativos que, en forma ideal nos acercan a la solución óptima en un número determinado de pasos. El algoritmo más utilizado es el método de Gauss-Newton¹³.

Las mayores complicaciones que encontramos al utilizar estos métodos son cómo iniciar el procedimiento y la forma de elegir el parámetro inicial y cómo garantizar que el procedimiento alcanzó el mínimo global y no un mínimo local.

El estimador es óptimo siempre y cuando los errores tengan distribución normal. Si la distribución no es exactamente normal, resulta sensible a la presencia de observaciones atípicas, lo que puede provocar que el ajuste no resulte adecuado. Por esta razón se

utilizan estimadores robustos que son más estables ante perturbaciones del modelo y que, a su vez, son altamente eficientes bajo normalidad.

Si los valores de los parámetros iniciales están lo suficientemente cerca de los valores de los parámetros óptimos, entonces el procedimiento converge en unos pocos pasos. Por otro lado, una mala elección del valor inicial puede derivar en la falta de convergencia. Si dicha falta persiste independientemente de la elección de los valores de partida, podría indicar que el modelo en su forma actual no es adecuado para los datos en estudio.

Existen varios métodos para estimar el valor de θ , con distintas propiedades de acuerdo a la información que tengamos sobre las observaciones: mínimos cuadrados no lineal, máxima verosimilitud, cuasi-verosimilitud y métodos robustos¹⁴.

1.10 Ajuste de una ecuación de estado (tuning)

Las ecuaciones de estado resultan de gran utilidad por su habilidad de describir un amplio rango de comportamientos en distintos fluidos, sin embargo esta descripción no es obtenida usualmente a través de predicciones de manera inmediata ya que por lo regular los parámetros de la ecuación de estado necesitan ser ajustados antes de entregar predicciones útiles que concuerden o ajusten con una variedad de datos experimentales. Es de suma importancia recalcar que el ajuste no es necesario si la composición de la muestra es descrita apropiadamente con base en un análisis composicional experimental y un proceso de caracterización.

El ajuste de estos parámetros, muy comúnmente encontrado en la literatura como “tuning” de una ecuación de estado se realiza con el fin de resolver las limitaciones de las ecuaciones de estado. Se han propuesto muchos métodos para llevar a cabo este proceso, aunque la mayoría de ellos involucra cambiar la descripción de la fracción pesada del fluido, mientras que algunos otros modifican ciertos parámetros distintos, sin embargo,

más recientemente ha habido discusiones en las cuales se hace énfasis en qué grupo de datos deben ser usados en el proceso de ajuste.

El ajuste hacia los datos PVT medidos se usa comúnmente para encontrar los parámetros de la ecuación de estado que describen las propiedades termodinámicas de la mezcla en cuestión, pero los parámetros ajustados a una composición dada se encuentran en una región limitada de presión y temperatura y esto no necesariamente conducirá a mejores predicciones de propiedades termodinámicas tales como entalpías y constantes de equilibrio en condiciones distintas¹⁵, por lo que es necesario que los parámetros para un componente o pseudocomponente dado sean válidos para un amplio rango de temperaturas presiones y composiciones.

Adicionalmente, el usar los parámetros de una ecuación de estado ajustados a una propiedad específica entrega predicciones poco confiables de otras propiedades termodinámicas.

Capítulo 2: Caracterización de la fracción pesada

A pesar de las técnicas químicas de separación existentes, es muy complicado identificar los cientos de miles de componentes que conforman los fluidos hidrocarburos de un yacimiento, incluso si fuera posible una separación exacta, no se podrían conocer exactamente las propiedades críticas y otros parámetros de compuestos más pesados.

La fracción C_7^+ es una mezcla de muchos cientos de compuestos parafínicos, nafténicos, aromáticos y otros compuestos orgánicos que no puede ser descrita con precisión en términos de sus componentes individuales, por lo tanto es necesario aproximar las descripciones de dicha fracción.

La caracterización de la fracción pesada comúnmente conocida como “fracción de heptanos plus” consiste en dividir la fracción en un cierto número de pseudocomponentes de tal forma que se conozcan las composiciones molares de cada fracción, es decir, es necesario establecer un grupo de componentes predefinidos por el usuario, así como sus respectivas fracciones mol, ya que además de la complejidad que representa la descripción de todos los componentes, el trabajar con muchos componentes en un simulador numérico composicional involucra altos tiempos de cómputo de la unidad central de proceso. Es por ello que resulta necesario encontrar una función de probabilidad versátil y fácil de usar para describir la distribución molar que además debe permitir un ajuste consistente y una extensión considerable de los análisis experimentales, y no debe de contener muchos parámetros desconocidos o difíciles de determinar¹⁶.

Finalmente es necesario definir el peso molecular, gravedad específica y punto de ebullición de cada agrupamiento diseñado, con la finalidad de estimar las propiedades críticas y factor acéntrico de cada fracción. En ausencia de datos **TBP** experimentales, las propiedades fisicoquímicas de la fracción pesada se calculan, tales como la densidad relativa y la temperatura normal de ebullición.

En este capítulo se describen los análisis experimentales usados en la caracterización C_7^+ , se presenta el concepto de distribución molar, el modelo de distribución gamma propuesto por Whitson para caracterizar a la fracción pesada, y se presentan las correlaciones utilizadas para obtener las propiedades críticas de la fracción pesada o en su caso del agrupamiento en pseudocomponentes de la mezcla a caracterizar.

2.1 Análisis experimentales

La base más confiable para la caracterización de la fracción C_7^+ son los datos experimentales, los cuales son obtenidos de una destilación a alta temperatura o por un experimento de cromatografía de gases.

La cromatografía de gases debe ser hecha con mucha precaución debido a que la retención de los componentes pesados en la columna es alta e incrementa con el peso molecular, por lo tanto un análisis basado en cromatografía de gases sobre-estima los contenidos de la fracción pesada.

Una técnica más apropiada para analizar la fracción C_7^+ es el proceso denominado Temperatura de ebullición real o true boiling point (**TBP**) por sus siglas en inglés, ya que provee datos claves para la caracterización de la fracción pesada incluyendo cantidades másicas y molares, gravedad específica, peso molecular y punto de ebullición de cada fracción destilada.

La cromatografía de gases requiere muestras más pequeñas y menos tiempo que la destilación **TBP**. Sin embargo estos análisis sólo miden la masa de las diferentes fracciones con distintos números de carbono.

2.1.1 Destilación TBP

En la destilación de mezclas complejas, tal como en el caso del petróleo crudo, la composición de la mezcla se caracteriza mediante curvas de destilación, que están representadas por sus curvas o diagramas de temperatura real de ebullición.

En esta destilación, un tanque de líquido a condiciones estándar se separa por fracciones de acuerdo al rango de puntos de ebullición. La destilación **TBP** difiere de otro tipo de destilaciones porque requiere de un alto grado de separación, lo cual usualmente es controlado por el número teórico de bandejas en el aparato y la relación de reflujo.

Durante un análisis **TBP** se mide directamente la masa de cada fracción destilada. La fracción es cuantificada en moles con el uso del peso molecular y la masa medida.

Por otra parte el peso molecular es medido por un método denominado crioscopia el cual se basa en una depresión en el punto de congelamiento (freezing point). El punto de congelamiento de una solución es una medición de la concentración de la solución. La palabra depresión se adjunta ya que a medida que la concentración de la solución incrementa el punto de congelamiento de la solución será menor. La relación entre la depresión en el punto de congelamiento y la concentración de la solución es lineal¹⁷.

Es posible preparar curvas de calibración midiendo los puntos de congelamiento de diferentes concentraciones de soluto, usando un solvente y un soluto conocidos. Para compuestos orgánicos usualmente se usa benceno como solvente. Esta técnica puede medir la depresión en el punto de congelamiento con una exactitud de 0.001 [°C]. La relación para obtener el peso molecular de la muestra es¹⁸,

$$M = \frac{1000 * K_f * m_1}{\Delta T * m_2} \dots \dots \dots (2.1)$$

Donde **K_f** es la constante de depresión en el punto de congelamiento del solvente que vale alrededor de 5.12 [°C/mol]. **ΔT** es la lectura del aparato de crioscopia y representa la depresión en el punto de congelamiento, **m₁** es la masa del soluto y **m₂** es la masa del solvente, ambos valores en gramos.

Generalmente para llevar a cabo este método se usa un equipo que consiste básicamente de un refrigerador, un termómetro y un aparato que sostiene la muestra. Este dispositivo se muestra en la figura 2.1.

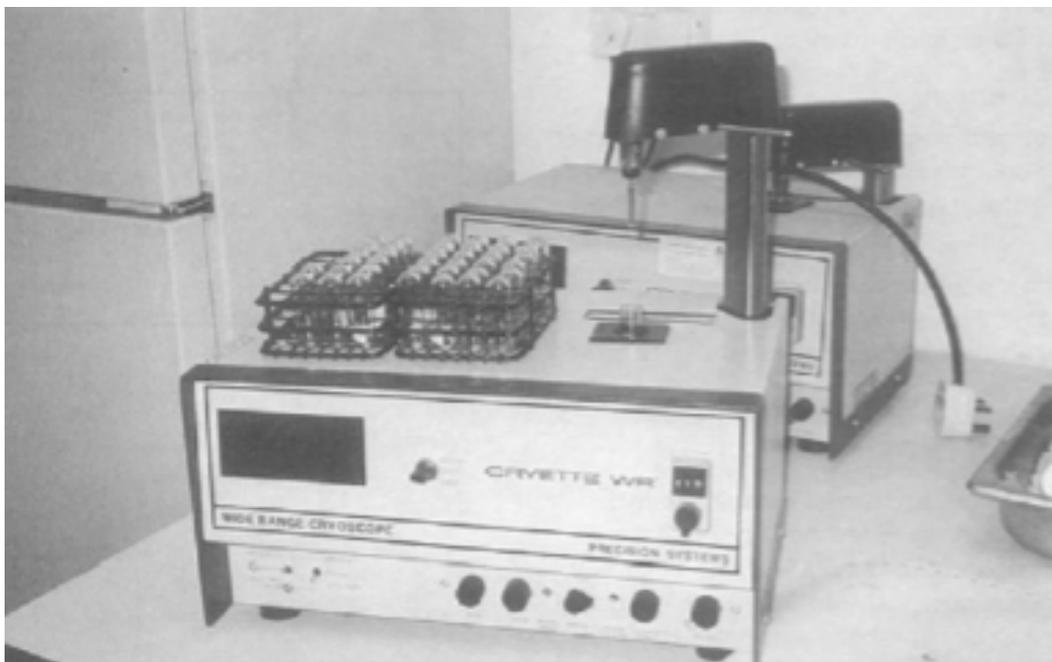


Figura 2.1 Equipo usado para medir el peso molecular de sustancias en la técnica de crioscopia (Riazi M.R., 2005).

Por otro lado, la gravedad específica es medida por un picnómetro o densitómetro electrónico. Un método estándar para medir la densidad y gravedad específica de fracciones de petróleo y destilados a través del uso de un medidor digital es descrito en la norma ASTM D 4052¹⁹.



Figura 2.2 Medidor digital usado en la medición de la densidad para fracciones de petróleo y destilados (Riazi M.R., 1980).

Finalmente el volumen de la fracción es calculado de la masa y gravedad específica.

Las propiedades promedio de la fracción C_7^+ son dadas por:

$$M_{C_7^+} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \dots \dots \dots (2.2)$$

$$\rho_{C_7^+} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N V_i} \dots \dots \dots (2.3)$$

Estos valores promedio calculados son comparados con los valores medidos de la muestra de la fracción C_7^+ y las discrepancias son reportadas como material perdido.

Usualmente los puntos de ebullición no se reportan puesto que se usan los intervalos en el punto normal de ebullición como estándar de acuerdo a los puntos promedio de ebullición propuestos por Katz y y Firoozabadi²⁰.

El diagrama **TBP** se obtiene mediante una destilación de la mezcla a caracterizar en una columna de fraccionamiento que permite separar en grupos a los compuestos semejantes de la mezcla.

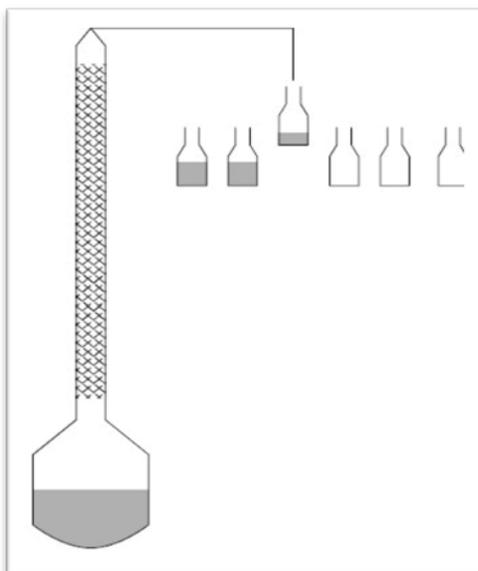


Figura 2.3 Esquema de una columna de destilación TBP (Pedersen et al. 2015).

En la figura 2.4 se representa la temperatura del vapor en la cabeza de la columna de destilación contra el porcentaje volumétrico destilado de una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos de cadena corta, específicamente de una corriente que se obtiene en el proceso de reformado catalítico que se utiliza en la industria petrolera para romper las fracciones de gasolina de elevada temperatura de ebullición y pobre calidad en fracciones con menor punto de ebullición y de mayor calidad comercial²¹.

Los tramos casi horizontales indican la presencia de un componente único en el vapor, o bien de un grupo de pseudocomponentes, cuyas temperaturas de ebullición están comprendidas en un pequeño intervalo de temperatura y se comportan como si se tratara de un componente puro.

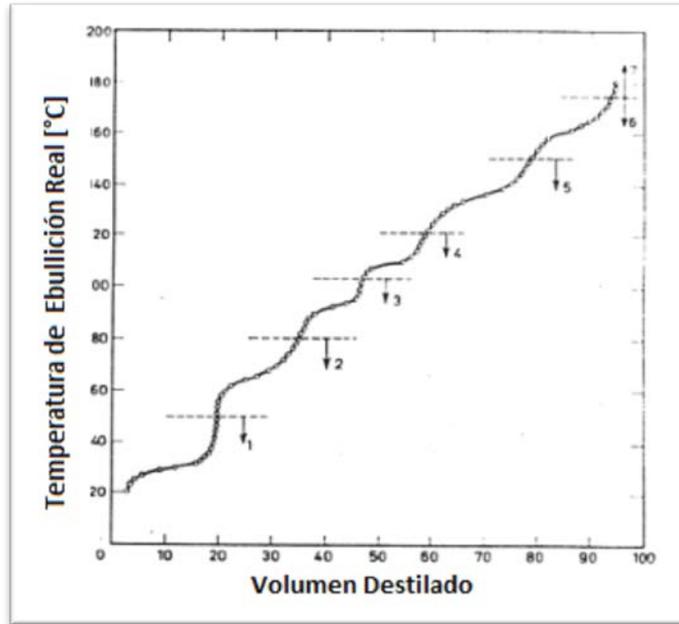


Figura 2.4 Diagrama TBP de una mezcla de hidrocarburos (Kister, H.Z., 1990).

A menudo se trata a las fracciones como componentes que tienen puntos de ebullición únicos, temperaturas críticas, presiones críticas y otras propiedades identificadas para componentes puros. Este tratamiento es más válido para una fracción con un rango estrecho de punto de ebullición.

Finalmente, conocido el porcentaje volumétrico y la densidad del líquido, se puede calcular el número de moles y el porcentaje molar de cada grupo. Cada uno de estos grupos de componentes definidos, caracterizados y asimilados a un componente puro se denomina pseudocomponente.

Normalmente, los simuladores comerciales de procesos químicos permiten introducir los datos de un fluido en forma de curva de destilación (fracción volumétrica destilada en función de la temperatura) de forma que, si se proporcionan los datos de densidad de las diferentes fracciones, se selecciona el tipo de curva de destilación diagrama TBP y se especifica el tipo de correlaciones que se desea emplear, el programa directamente extrae y caracteriza los pseudocomponentes que definen a ese fluido.

Como ya se mencionó, el experimento de destilación TBP provee los datos necesarios para una caracterización completa de la fracción C_7^+ incluyendo cantidades másicas y molares, además de los datos clave para la inspección de cada fracción como lo son la gravedad específica, el peso molecular y el punto de ebullición.

2.1.2 Cromatografía

La cromatografía es un método físico de separación usado para la caracterización de mezclas complejas y es utilizado para separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes.

La característica que distingue a la cromatografía de la mayoría de otros métodos físicos y químicos de separación, es que dos fases mutuamente inmiscibles entran en contacto: una fase estacionaria y una fase móvil. Las dos fases se encuentran dispuestas de tal manera que mientras una permanece estacionaria dentro del sistema, la otra se desplaza a lo largo de ésta. La clave de la separación es que la velocidad con la que se mueve cada sustancia depende de su afinidad relativa por ambas fases (equilibrio de distribución).

Una muestra que se introduce en la fase móvil es transportada a lo largo de la columna que contiene una fase estacionaria distribuida. Las especies de la muestra experimentan interacciones repetidas entre la fase móvil y la fase estacionaria conocidas como repartos. Cuando ambas fases se han escogido en forma apropiada, los componentes de la muestra se separan gradualmente en bandas en la fase móvil. Al final del proceso los componentes separados emergen en orden creciente de interacción con la fase estacionaria.

El reparto entre las fases aprovecha las diferencias entre las propiedades físicas y/o químicas de los componentes de la muestra. Una amplia gama de selección de materiales para las fases móvil y estacionaria, permite separar moléculas que difieren muy poco en sus propiedades físicas y químicas.

El medio cromatográfico funciona como un controlador de la velocidad de cada sustancia que constituye la mezcla debido a su afinidad con cada una de las fases, logrando así su separación y mediante el uso de un detector, su caracterización química²².

La técnica estándar para la separación de compuestos orgánicos e inorgánicos térmicamente estables y volátiles es la cromatografía de gases. La disponibilidad de detectores versátiles y específicos, y la posibilidad de acoplar el cromatógrafo de gases a un espectrómetro de masas o a un espectrofotómetro de infrarrojo, amplían aún más la utilidad de la cromatografía de gases.

Un cromatógrafo de gases consiste en varios módulos básicos ensamblados para proporcionar un gasto constante del gas transportador, permitir la introducción de vapores de la muestra en la corriente de gas que fluye, contener la longitud apropiada de la fase estacionaria, mantener la columna a la temperatura apropiada, detectar los componentes de la muestra conforme salen de la columna, y proveer una señal legible proporcional en magnitud a la cantidad de cada componente.

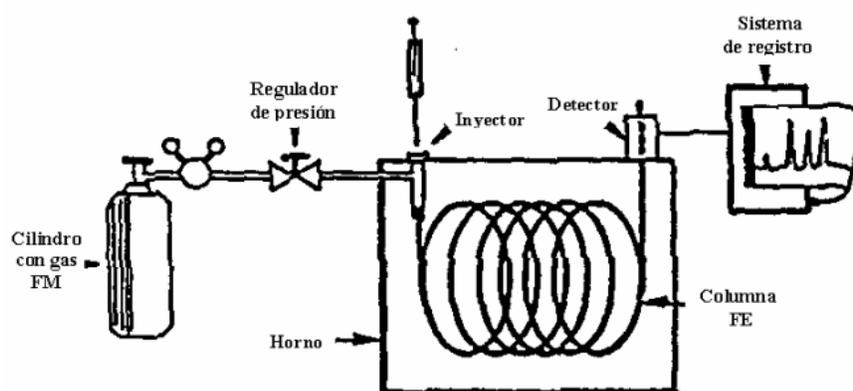


Figura 2.5 Equipo usado para la cromatografía de gases.

Aunque los principios fundamentales son los mismos, se acostumbra clasificar los métodos cromatográficos según el estado físico de la fase móvil.

- ✓ **Cromatografía líquida:** La fase móvil es un disolvente o mezcla de disolventes y la fase estacionaria un sólido que interactúa con las sustancias que se desea separar, o bien un líquido inmiscible con la fase móvil, depositado en la superficie de un sólido. Esta forma de cromatografía puede realizarse con diferentes arreglos experimentales: en columna, en capa delgada o en papel las distintas técnicas cromatográficas se pueden dividir según cómo esté dispuesta la fase estacionaria

- ✓ **Cromatografía de gases:** En este caso la fase móvil es un gas inerte y la fase estacionaria es un sólido. Este tipo de cromatografía siempre es en columna, ya que es la única manera de que la fase móvil gaseosa se mantenga fluyendo, confinada dentro del sistema. La columna puede estar rellena con la fase estacionaria o bien la fase estacionaria puede depositarse sobre las paredes de un tubo muy delgado y largo. Este tipo de columnas se conocen como columnas capilares y proporcionan la mayor capacidad de separación.

Sólo aproximadamente 20% de los compuestos conocidos permiten ser analizados por cromatografía de gases, ya sea porque son insuficientemente volátiles y no pasan a través de la columna, o porque son térmicamente inestables y se descomponen en las condiciones de separación.

Debido a que las muestras en el tanque a condiciones estándar no pueden ser separadas completamente por un análisis de cromatografía estándar es necesario usar un análisis para relacionar el área de la cromatografía a la fracción másica. La masa de un número de carbono C_i es calculada como el área bajo la curva de la línea base a la respuesta de la cromatografía en el intervalo nC_{i-1} a nC_i .

Muchos laboratorios han calibrado los análisis de cromatografía de gases para proveer resultados simulados de la destilación hasta el C_{40} . Sin embargo, al revisar la exactitud, la destilación simulada para fracciones de grupos de **NSC** más grandes que C_{25} resulta poco confiable. Se entiende como componentes de **NSC**, aquellos en los cuales el número de

carbonos puede contener diferentes arreglos de hidrocarburos por ejemplo C_6 tiene al hidrocarburo parafínico hexano C_6H_{14} y puede contener a los hidrocarburos nafténicos o cicloalcanos y a los aromáticos como son el ciclohexano C_6H_{12} o el benceno C_6H_6 . En cambio el significado de componentes de **NMC**, es que por ejemplo un determinado grupo contiene al carbono C_6 y además a otros componentes de diferente número de carbonos.

2.2 Metodologías de caracterización C_7^+

Muchos métodos han tratado de mejorar la caracterización C_7^+ aproximando el ajuste químico de las fracciones. El enfoque más común asume que las fracciones petroleras se componen de tres grupos hidrocarburos, los cuales son parafinas, naftenos o ciclo parafinas e hidrocarburos aromáticos, por lo que existen muchos métodos para estimar este contenido comúnmente abreviado como contenido **PNA**. En la tabla siguiente se presentan algunos de ellos²³.

Características	Peng Robinson	Katz y Firoozabadi	Pedersen	Whitson
Propiedades de los pseudos.	Se generan	Conocidos	Conocidos	Conocidos
Parámetro de ajuste.	Temperatura de ebullición y peso molecular	-	Fracción mol	Fracción masa
Distribución.	Lineal	-	Exponencial	Gamma
Número de pseudos que divide la fracción pesada	3 para cada fluido: parafínico, nafténico y aromático	40 pseudos	Depende del grupo de pseudos que se tenga	Depende del grupo de pseudos que se tenga

Tabla 2.1 Metodologías existentes para la caracterización de la fracción pesada.

2.3 Distribución molar

El mol es una unidad de cantidad fija pero de masa variable. Los átomos de diferentes sustancias no tienen la misma masa, por lo tanto 1 mol de diferentes sustancias tendrá diferentes masas. Un mol de cualquier elemento o sustancia tiene una masa igual a su masa molecular expresada en gramos, a esta cantidad se le llama masa molar.

La fracción mol es una unidad que se usa para expresar la concentración que representa un componente en la mezcla de hidrocarburos. Se define como el cociente entre los moles de un componente y el total de moles de la mezcla, que se calcula sumando los moles de todos los componentes que la conforman. La suma de las fracciones molares de todos los componentes de una mezcla es la unidad.

Por otro lado, el peso molecular es un número que se calcula sumando todas las masas atómicas de los elementos de una sustancia. Su valor numérico coincide con el de la masa molar, pero expresado en unidades de masa atómica.

La distribución molar es usualmente vista como relación entre la fracción mol y el peso molecular⁵. En realidad este concepto es mal interpretado ya que no existe una única relación entre el peso molecular y la fracción mol. Estrictamente hablando la distribución molar es la relación entre la cantidad molar acumulada y alguna expresión para el peso molecular acumulado.

2.3.1 Modelos de distribución molar

En la literatura existen algunos métodos que son comúnmente usados para describir la distribución molar. Algunos de ellos usan una separación consistente de fracciones de tal modo que la distribución molar puede ser expresada directamente como una relación entre la fracción mol y el peso molecular de las fracciones individuales.

La mayoría de los métodos dentro de ésta categoría asume que las fracciones molares de los pseudocomponentes disminuyen exponencialmente, sin embargo existe un enfoque más general que usa la función de continua probabilidad gamma de tres parámetros para describir la distribución molar.

2.3.2 Distribuciones exponenciales

Para dividir la fracción C_7^+ se usa más comúnmente una distribución exponencial de línea. Al escribir la distribución exponencial en una forma general para cualquier fracción C_n^+ queda de la siguiente forma:

$$z_i = z_{c_n} \exp A[(i - n)] \dots \dots \dots (2.4)$$

Donde i = número de carbonos, z_{c_n} la fracción mol del componente C_n y A representa una constante que puede ser determinada explícitamente. Los valores de z_{c_n} y A dependen del peso molecular del componente i .

El planteamiento anterior implica que una vez que se escoge la relación del peso molecular, la distribución es únicamente definida por el peso molecular de la fracción C_7^+ , pero en la realidad todos los fluidos teniendo un peso molecular del C_7^+ dado no tendrán la misma distribución molar, lo cual es una razón por la cual se han propuesto modelos más complicados.

2.3.3 Modelo de distribución gamma

La distribución gamma de tres parámetros es un modelo más general para describir la distribución molar. La función gamma de probabilidad-densidad es:

$$P(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp\{-(M - \eta)/\beta\}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \dots \dots \dots (2.5)$$

Donde $P(M)$ es la función de densidad de probabilidad gamma, Γ representa la función gamma, M es el peso molecular, η alude al peso molecular mínimo que se puede

encontrar en la fracción C_7^+ . Por otro lado α es el parámetro que define la forma de la función y β es el parámetro dado por:

$$\beta = \frac{M_{C_7^+} - \eta}{\alpha} \dots \dots \dots (2.6)$$

Los tres parámetros que definen la distribución gamma son alfa (α), beta (β) y el peso molecular mínimo (η). Prácticamente η debe ser considerada como una constante matemática más que una propiedad física. Eta es el peso molecular inicial y se estima normalmente como sigue,

$$\eta = 14n - 6 \dots \dots \dots (2.7)$$

Donde n es el número de la fracción plus.

El parámetro α es clave ya que define la forma de la distribución y se ha encontrado que su valor varía usualmente entre los rangos de 0.5 a 2.5 en fluidos ligeros, mientras que para crudos pesados y bitumen alcanza valores de 25 a 30 unidades²².

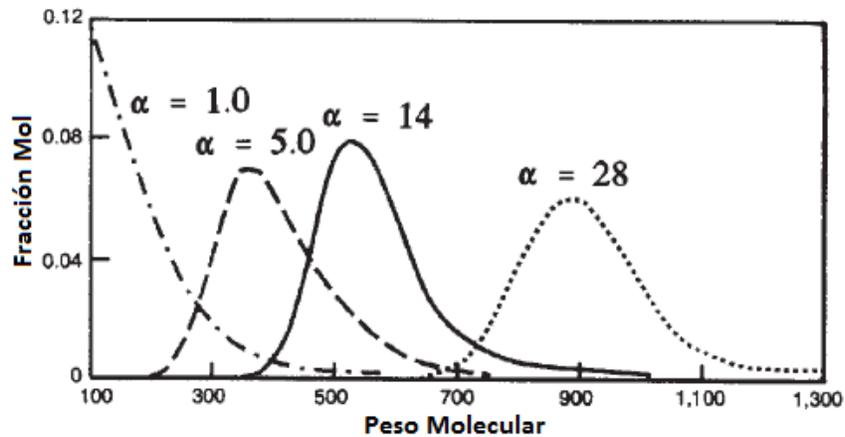


Figura 2.6 Distribución gamma para diferentes valores de α .

La distribución gamma puede ajustar a los datos experimentales de distribución molar con el uso de un algoritmo no lineal de mínimos cuadrados para determinar α , β y η pero se

requiere datos experimentales del análisis **TBP** incluyendo fracción peso y peso molecular de los pseudocomponentes.

2.3.3.1 Determinación de alfa por minimización

La función error usada para optimizar alfa es definida como la suma de los cuadrados de las diferencias entre composiciones medidas y calculadas, la cual es dada por:

$$E(\alpha) = \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2 \dots \dots \dots (2.8)$$

La ecuación 2.17 se aplica solo si la distribución molar es ajustada, por otro lado,

$$E(\alpha) = \sum_{i=1}^N (f_{wi} - \bar{f}_{wi})^2 \dots \dots \dots (2.9)$$

Se aplica la ecuación 2.18 si el ajuste es sobre la distribución peso.

Hasta la actualidad se han probado dos procedimientos para ejecutar la minimización. El primer método es el más simple llamado “intervalo de peso molecular constante”, en este caso se escoge un valor de η y la longitud entre las fronteras del peso molecular es fijada como constante. Las fronteras del peso molecular son separadas por una constante, excepto por la última fracción, la cual posee límite superior infinito.

El segundo método se llama “intervalo de peso molecular variable”, el cual permite que el intervalo entre fronteras varíe entre dos límites. El primer límite inferior es puesto por η , luego el límite superior es variado hasta la fracción mol medida del agrupamiento en cuestión, hasta que la fracción peso es ajustada. Luego el límite superior resultante es usado como el límite inferior para el siguiente agrupamiento de **NSC**⁵.

2.3.3.2 Estimador de alfa

Por otro lado, Whitson propuso un estimador de alfa del modelo de distribución gamma que puede ser calculado usando la siguiente relación empírica:

$$\alpha = Y^{-1}(0.5000876 + 0.1648852Y - 0.0544174Y^2) \dots \dots \dots (2.10)$$

Donde:

$$Y = Ln \left[\frac{M_n^+ - \eta}{m_G} \right] \dots \dots \dots (2.11)$$

$$m_G = \left[\prod_{i=1}^N (M_i - \eta)^{z_i} \right]^{1/z_{n+}} \dots \dots \dots (2.12)$$

La ecuación 2.14 es válida para $0 \leq Y \leq 0.5772$, donde m_G representa un promedio aritmético variable del peso molecular. Además para que la ecuación 2.14 sea útil para el problema de distribución molar es necesario tener valores medidos con exactitud de las fracciones mol así como de los pesos moleculares de cada uno de los componentes de la mezcla¹⁵.

2.3.3.3 Agrupamiento de pseudocomponentes

La distribución continua $P(M)$ es aplicada a la fracción pesada dividiendo el área bajo la curva $P(M)$ en cierto número secciones denominadas pseudocomponentes. Por definición el área total bajo la curva desde η hasta ∞ es igual a la unidad. De tal forma que:

$$\int_{\eta}^{\infty} p(M)dM = 1 \dots \dots \dots (2.13)$$

Los métodos utilizados para realizar la división del área bajo la curva de la función de distribución son dos: el método de intervalos y el método de cuadratura gaussiana. El método de cuadratura se usa para proveer una representación discreta de funciones continuas usando números distintos de puntos donde el número de pseudocomponentes es el mismo que el número de puntos de cuadratura. En cambio, el método de intervalos también llamado método de trapecio divide el área bajo la curva en intervalos de peso molecular constantes⁵.

En resumen, dichas técnicas matemáticas se usan para la división de pseudocomponentes de la fracción pesada cuando se conoce el modelo de distribución.

Whitson propuso tal vez la aplicación más útil del modelo de distribución gamma ya que usando la técnica de cuadratura Gaussiana su método permite que múltiples muestras de fluidos de un yacimiento común sean tratadas simultáneamente con una caracterización simple para un fluido⁵.

En general, la exactitud de las predicciones hechas por las ecuaciones de estado incrementa con el número de componentes usados para describir al fluido. Whitson²⁴ menciona que no es meramente el número de fracciones usadas lo que lo que afecta la exactitud de las predicciones sino más bien el espectro de componentes que ellas representan.

Whitson propone un método para estimar el número de grupos necesarios para una descripción adecuada de la fracción pesada. Este método está basado en la regla de Sturge y en la observación de que el modelo de distribución propuesto es similar a una distribución log-normal²⁵.

El número de grupos es dado por:

$$N_g = \text{Int}[1 + 3.3 * \log_{10}(N - n)] \dots \dots \dots (2.14)$$

Para sistemas de aceite negro este número probablemente puede ser reducido a uno. Los pesos moleculares que separan cada grupo son tomados como:

$$M_l = M_n \left\{ \exp\left[\left(\frac{1}{N_g}\right) * (M_N/M_n)\right] \right\} \dots \dots \dots (2.15)$$

Donde M_N es el peso molecular del último grupo e $l=1,2,\dots,N_g$.

Para el cálculo del peso molecular de los pseudocomponentes el método de Whitson usa la siguiente regla de mezclado,

$$M_I = \sum_{i=1}^I \left(\frac{Z_i}{Z_I}\right) M_i \dots \dots \dots (2.16)$$

Donde:

I es el número de pseudocomponentes.

Z_I es la suma de Z_i encontrado para cada pseudocomponente I .

El proceso de pseudoización no parece tener influencia sobre las predicciones de las ecuaciones de estado en gran manera, al menos en cálculos preliminares²⁴.

2.3.3.4 Factor de caracterización de Watson

El factor de caracterización de Watson se define como la raíz cúbica del punto de ebullición dividida por la gravedad específica.

$$k_w = \frac{T_b^{1/3}}{\gamma} \dots \dots \dots (2.17)$$

Este factor define la parafinidad de una fracción, y su valor se encuentra dentro del rango típico de 10 a 13 unidades.

2.3.3.5 Método de Whitson

El modelo de Whitson se basa en la función de densidad de probabilidad representada por la función gamma de tres parámetros. Whitson aproxima la distribución molar con un número discreto de nuevos componentes para así encontrar las fracciones mol y los pesos moleculares, para ello emplea el método de integración gaussiana para la representación discreta de la distribución gamma⁵.

Una vez obtenida la fracción mol y el peso molecular de cada nuevo pseudocomponente con la cuadratura Gaussiana se procede a estimar la densidad relativa y la temperatura de ebullición de dichos pseudocomponentes.

Whitson propone un procedimiento donde el factor de caracterización de Watson es constante para cada fracción¹⁵. Un valor ideal de k_w se obtiene mediante la siguiente expresión

$$k_w = [0.16637\gamma_7^+ S / (z_7^+ M_7^+)]^{-0.84573} \dots \dots \dots (2.18)$$

Donde:

$$S = \sum_{i=1}^n z_i M_i^{0.82053} \dots \dots \dots (2.19)$$

La suma se lleva a cabo para todas las fracciones de la parte pesada en la mezcla.

Donde γ_7^+ representa el valor de la gravedad específica de la fracción pesada reportado en los análisis PVT, z_7^+ es el valor de la fracción mol de la fracción pesada reportado en los análisis PVT, por su parte M_7^+ el valor del peso molecular de la fracción pesada reportado en los análisis PVT, z_i es la fracción mol calculada del pseudocomponente i y M_i es el peso molecular calculado del pseudocomponente i .

Teniendo un valor calculado de k_w , se encuentra la gravedad específica de cada fracción o pseudocomponente con la siguiente expresión desarrollada por Whitson que relaciona el peso molecular, la densidad relativa y el factor de caracterización de Watson.

$$\gamma_i = 6.0108M_i^{0.17947k_w-1.18241} \dots \dots \dots (2.20)$$

Finalmente los valores de T_b de los pseudocomponentes se encuentran directamente de la definición de K_w o con alguna otra correlación.

En resumen, en la metodología que propone Whitson las gravedades específicas de los pseudocomponentes se calculan con base en el factor de caracterización de Watson. Para esto es necesario contar con los pesos moleculares de los pseudocomponentes del modelo de distribución molar.

Se asume k_w como constante para cada fracción, se calculan gravedades específicas y se ejecuta un proceso iterativo hasta que un valor de K_w da las gravedades específicas de los pseudocomponentes con un promedio que ajusta al valor medido experimentalmente.

Whitson⁵ sugiere el uso de la correlación de Riazi-Daubert para el cálculo de propiedades críticas y de la correlación de Edmister para la obtención del factor acéntrico, pero entre los objetivos de este trabajo se encuentra evaluar las distintas alternativas existentes para asignar propiedades críticas y factores acéntricos a los pseudocomponentes por lo que se probará el uso de tres diferentes correlaciones incluyendo la correlación de Riazi-Daubert por su puesto, junto con la correlación de Edmister para el cálculo de para el cálculo de las propiedades críticas y el factor acéntrico de los pseudocomponentes con la finalidad de evaluar el porcentaje de desviación entre el modelo utilizado y los datos experimentales de los fluidos analizados.

En el presente trabajo se empleó la metodología sugerida por Whitson para caracterizar a la fracción pesada ya que ha probado ser de mucha utilidad en otras investigaciones⁵, además el método permite que las gravedades específicas pueden ser determinadas directamente sin necesidad de probar valores. Se deja latente la posibilidad de evaluar el uso de otras metodologías de caracterización C_7^+ .

2.4 Correlación de Soroide para el cálculo de la temperatura normal de ebullición

Soreide desarrolló una correlación basada en el análisis de 843 curvas de destilación de 68 muestras de la fracción pesada²⁶. La expresión obtenida relaciona las propiedades de la fracción pesada, peso molecular y la densidad relativa.

$$T_b = 1928.3 - (1.695 \times 10^5)M^{-0.03522}\gamma^{3.266} \\ * \exp[-(4.922 \times 10^{-3})M - 4.7685\gamma + (3.462 \times 10^{-3})M\gamma] \dots \dots \dots (2.21)$$

con T_b en [°R].

Whitson recomienda utilizar la expresión propuesta por Soroide para el cálculo de la Temperatura normal de ebullición T_b . Como este trabajo se basará en la metodología propuesta por Whitson para la caracterización de los pseudocomponentes, se opta por usar la correlación de Soroide.

2.5 Modelos para estimar propiedades críticas

La forma de la ecuación de todas las correlaciones es la misma.

$$\theta = aT_b^b \gamma^c \dots \dots \dots (2.22)$$

Donde θ es una propiedad física como por ejemplo la presión crítica, P_c , la temperatura crítica, T_c , o el peso molecular, etc. Si θ es la propiedad de un grupo **NSC**, luego T_b es la temperatura normal de ebullición de ese grupo. En cambio, si θ es la propiedad de un grupo **MNC** luego T_b es la temperatura de ebullición promedio dependiendo de la propiedad estimada.

Las constantes **a**, **b** y **c** son valores tabulados para muchas propiedades que son de gran importancia en los cálculos realizados por medio de las ecuaciones de estado.

El uso de diferentes correlaciones para el cálculo de propiedades críticas usualmente tiene más influencia en las predicciones de comportamiento de fases hechas por una ecuación

de estado que el método usado para estimar las gravedades específicas y los puntos de ebullición (cuando estas propiedades no están disponibles).

A continuación se describen las correlaciones de Lee-Kesler, Riazi-Daubert, Cavett, Edmister y también la correlación basada en la teoría de Expansión-Perturbación.

2.5.1 Correlación de Cavett

En 1962 Cavett propuso correlaciones para estimar la presión crítica y la temperatura crítica de fracciones de petróleo²⁷. Las correlaciones se construyeron en un programa diseñado para simular una destilación hasta presiones de 1000 [psia].

$$\begin{aligned} \log p_c = & 2.8290406 + (0.94120109 \times 10^{-3})T_{bF} - (0.30474749 \times 10^{-5})T_{bF}^2 \\ & - (0.2087611 \times 10^{-4})\gamma_{API}T_{bF} + (0.15184103 \times 10^{-8})T_{bF}^3 \\ & + (0.11047899 \times 10^{-7})\gamma_{API}T_{bF}^2 - (0.48271599 \times 10^{-7})\gamma_{API}^2T_{bF} \\ & + (0.13949619 \times 10^{-9})\gamma_{API}^2T_{bF}^2 \dots \dots \dots (2.23) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_c = & 768.07121 + 1.7133693T_{bF} - (0.10834003 \times 10^{-2})T_{bF}^2 \\ & - (0.89212579 \times 10^{-2})\gamma_{API}T_{bF} + (0.38890584 \times 10^{-6})T_{bF}^3 \\ & + (0.5309492 \times 10^{-5})\gamma_{API}T_{bF}^2 \\ & + (0.327116 \times 10^{-7})\gamma_{API}^2T_{bF}^2 \dots \dots \dots (2.24) \end{aligned}$$

2.5.2 Correlación de Lee- Kesler

En 1976 Lee y Kesler presentaron sus correlaciones para el cálculo del peso molecular, la presión crítica, la temperatura crítica y el factor acéntrico. Lee y Kesler resaltan que las correlaciones para la presión crítica y la temperatura crítica dan resultados idénticos a los obtenidos con las correlaciones graficas encontradas en Libro de Datos técnicos de Instituto Americano del Petróleo (API)²⁹.

$$\ln P_c = 8.3634 - \frac{0.0566}{\gamma} - \left[\left(0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2} \right) x 10^{-3} \right] T_b$$

$$+ \left[\left(1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2} \right) x 10^{-7} \right] T_b^2$$

$$- \left[\left(0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma^2} \right) x 10^{-10} \right] T_b^3 \dots \dots \dots (2.25)$$

$$T_c = 341.7 + 811\gamma + (0.4244 + 0.1174\gamma)T_b$$

$$+ (0.4669 - 3.2623\gamma) x 10^5 T_b^{-1} \dots \dots \dots (2.26)$$

Adicionalmente Lee y Kesler proponen dos correlaciones para el cálculo del factor acéntrico. Una se sugiere para componentes puros y la otra para fracciones más pesadas. Estas correlaciones usualmente predicen factores acéntricos más grandes que la ecuación de Edmister.

Para componentes puros:

$$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{P_c}{14.7}\right) + A_1 + A_2 T_{br}^{-1} + A_3 \ln T_{br} + A_4 T_{br}^6}{A_5 + A_6 T_{br}^{-1} + A_7 \ln T_{br} + A_8 T_{br}^6} \dots \dots \dots (2.27)$$

Para fracciones C_7^+ :

$$\omega = -7.904 + 0.1352k_w - 0.007465k_w^2 + 8.359T_{br}$$

$$+ (1.408 - 0.01063k_w)T_{br}^{-1} \dots \dots \dots (2.28)$$

A₁	A₂	A₃	A₄	A₅	A₆	A₇	A₈
----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------

-5.92714	6.09648	1.28862	-0.169347	15.2518	-15.6875	-13.4721	0.43577
----------	---------	---------	-----------	---------	----------	----------	---------

Tabla 2.2 Constantes usadas en la correlación de Lee-Kesler para el cálculo del factor acéntrico.

2.5.3 Correlación de Riazi-Daubert

En 1980 Riazi y Daubert presentaron sus ecuaciones para estimar propiedades físicas de compuestos puros y fracciones de petróleo²⁸. La misma forma de la ecuación se usa para todas las propiedades. Las correlaciones actúan mejor que otros métodos en el rango de punto de ebullición de 0 a 602 [°F].

De igual forma, las correlaciones son más exactas en sistemas que no tienen componentes más pesados que el C₂₅.

$$P_c = (3.12281 \times 10^9) T_b^{-2.3125} \gamma^{2.3201} \dots \dots \dots (2.29)$$

$$T_c = 24.27871 T_b^{0.58848} \gamma^{0.3596} \dots \dots \dots (2.30)$$

$$v_m = (7.034 \times 10^{-7}) T_b^{2.3829} \gamma^{-1.683} \dots \dots \dots (2.31)$$

2.5.4 Correlación de Edmister

En 1948 Edmister propuso una ecuación simple pero exacta para estimar el factor acéntrico de componentes puros²⁹. Dicha ecuación requiere del punto normal de ebullición, la presión crítica y la temperatura crítica. Los factores acéntricos calculados con la ecuación de Edmister tienden a ser más pequeños que los valores calculados con la ecuación de Lee y Kesler para fracciones más pesadas que C₂₀.

$$\omega = \frac{3}{7} * \frac{\log\left(\frac{P_c}{14.7}\right)}{\left[\left(\frac{T_c}{T_b}\right) - 1\right]} - 1 \dots \dots \dots (2.32)$$

La ecuación de Edmister originalmente fue propuesta para componentes puros pero ha sido aplicada exitosamente para pseudocomponentes¹⁰.

2.5.5 Modelo basado en teoría de expansión-perturbación

La teoría fundamental de estas ecuaciones ya se describió previamente en el capítulo 1.

Ecuaciones de Referencia:

$$T_{cP} = T_b \left[0.533272 + (0.191017 \times 10^{-3})T_b + (0.779681 \times 10^{-7})T_b^2 - (0.284376 \times 10^{-10})T_b^3 + \frac{(0.959468 \times 10^2)}{(0.01T_b)^{13}} \right]^{-1} \dots \dots \dots (2.33)$$

$$P_{cP} = (3.83354 + 1.19629\alpha^{0.5} + 34.888\alpha + 36.195\alpha^2 + 104.193\alpha^4)^2 \dots \dots \dots (2.34)$$

$$v_{cP} = [1 - (0.419869 - 0.505839\alpha - 1.5643\alpha^3 - 9481.7\alpha^{14})]^{-8} \dots \dots \dots (2.35)$$

$$\gamma_P = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12} \dots \dots \dots (2.36)$$

$$T_b = \exp(5.71419 + 2.71579\theta - 0.28659\theta^2 - 39.8544\theta^{-1} - 0.122488\theta^{-2} - 24.7522\theta + 35.3155\theta^2) \dots \dots \dots (2.37)$$

$$\alpha = 1 - \frac{T_b}{T_{cP}} \dots \dots \dots (2.38)$$

$$\theta = \text{Ln}(M_p) \dots \dots \dots (2.39)$$

El peso molecular parafínico (M_p) no es función explícita de T_b y las ecuaciones anteriores se deben resolver iterativamente con un estimado inicial, más sin embargo en este trabajo se usa el valor de T_b estimado con la correlación de Soroide para la fracción pesada, es decir, se asume que ya se cuenta con el valor de T_b , de lo contrario el álgebra de las ecuaciones o series de expansión-perturbación se vuelve inmanejable.

2.5.5.1 Ecuaciones para el cálculo de la temperatura crítica

$$T_c = T_{cP} \left[\frac{1 + 2f_T}{1 - 2f_T} \right]^2 \dots \dots \dots (2.40)$$

$$f_T = \Delta\gamma_T \left[\frac{-0.362456}{T_b^{0.5}} + \left(0.0398285 - \frac{0.948125}{T_b^{0.5}} \right) \Delta\gamma_T \right] \dots \dots \dots (2.41)$$

$$\Delta\gamma_T = \exp[5(\gamma_P^2 - \gamma^2)] - 1 \dots \dots \dots (2.42)$$

2.5.5.2 Ecuaciones para el cálculo del volumen crítico

$$v_m = v_{cP} \left[\frac{1 + 2f_v}{1 - 2f_v} \right]^2 \dots \dots \dots (2.43)$$

$$f_v = \Delta\gamma_v \left[\frac{0.466590}{T_b^{0.5}} + \left(-0.182421 + \frac{3.01721}{T_b^{0.5}} \right) \Delta\gamma_v \right] \dots \dots \dots (2.44)$$

$$\Delta\gamma_v = \exp[4(\gamma_P^2 - \gamma^2)] - 1 \dots \dots \dots (2.45)$$

2.5.5.3 Ecuaciones para el cálculo de la presión crítica

$$p_c = p_{cP} \left(\frac{T_c}{T_{cP}} \right) \left(\frac{V_{cP}}{V_m} \right) \left[\frac{1 + 2f_p}{1 - 2f_p} \right]^2 \dots \dots \dots (2.46)$$

$$f_p = \Delta\gamma_p \left[\left(2.53262 - \frac{46.1955}{T_b^{0.5}} - 0.00127885T_b \right) + \left(-11.4277 + \frac{252.14}{T_b^{0.5}} + .00230535T_b \right) \Delta\gamma_p \right] \dots \dots \dots (2.47)$$

$$\Delta\gamma_p = \exp[0.5(\gamma_p - \gamma)] - 1 \dots \dots \dots (2.48)$$

Las unidades de todas las ecuaciones anteriores para calcular propiedades críticas y factores acéntricos son: T_b en [R], T_{bF} en [°F], T_c en [R], P_c en [psia] y V_m en [ft³/lbm-mol]. La gravedad específica del aceite se denota como γ_{API} .

En el presente trabajo se seleccionaron las correlaciones de Lee- Kesler y Riazi-Daubert, así como la correlación basada en teoría de expansión perturbación y la correlación de Edmister para el cálculo las propiedades críticas y del factor acéntrico de los pseudocomponentes, respectivamente.

Para el caso de los componentes puros se utilizaron las propiedades promedio, propuestas por Katz y Firoozabadi¹⁶ e incluyen pesos moleculares, gravedades específicas y temperaturas normales de ebullición.

Capítulo 3: Simulación PVT

3.1 Clasificación de fluidos

Se escogieron 8 aceites negros de bajo encogimiento para su estudio, nombrados como **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G** y **H** respectivamente, los cuales se tomaron como referencia para llevar a cabo la simulación PVT.

Fluidos	A,B,C,D	E,F,G,H
Tipo de Fluido	Aceite Negro	Aceite Negro
Tipo de Muestreo	Separador	De Fondo
Experimento CCE	Sí	Sí
Experimento DL	Sí	Sí
Experimento del Separador	Sí	Sí
# Componentes Definidos	24	16
Peso Molecular Fracción Pesada	Se calcula	Se mide
Densidad Fracción Pesada	Se calcula	Se mide
PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS		
Viscosidad del Aceite	Se mide	Se calcula
Densidad del Aceite	Se mide	Se calcula
Viscosidad del Gas	Se calcula	Se calcula
Densidad del Gas	Se calcula	Se calcula

Tabla 1.1 Información de los análisis PVT a simular.

Fluido	A	B	C	D	E	F	G	H
Gravedad API	11.1	12.9	23.1	13.6	15.37	25.8	11.57	12.77

Tabla 2.2 Gravedad API de los fluidos a trabajar.

Fluido	A	B	C	D	E	F	G	H
% Mol Fracción Plus	49.8	66.7	18.1	51.4	44.6	23.99	55.1	26.1
Peso Molecular	674.3	521.2	430.4	579.3	474	376.5	595	573

Tabla 3.3 Información de la fracción plus de los fluidos a trabajar.

Todos los reportes PVT son análisis composicionales realizados en laboratorios convencionales en donde se registran presiones y volúmenes de una o varias celdas PVT y con esa información se determinan las propiedades PVT de los fluidos.

3.2 Metodología implementada

- ✓ Se analizó el tipo de información que proporciona cada uno de los reportes PVT con los cuales se va a trabajar, es decir, se clasifican de acuerdo a las mediciones y cálculos reportados, tal como se muestra en la tabla 3.1
- ✓ Se asume que los datos que se presentan ya han sido validados con alguno de los procedimientos que existen en la literatura.
- ✓ Se ingresó la composición y los datos disponibles de la fracción pesada del fluido en cuestión a un software comercial, el cual usa tanto la ecuación de Peng Robinson como la ecuación de Soave Redlich Kwong para realizar las predicciones.
- ✓ La caracterización de la fracción pesada se llevó a cabo de la siguiente forma:
 - 1) Primeramente se calculó la temperatura normal de ebullición T_b de la fracción pesada.

- 2) Luego se efectuó la división en pseudocomponentes (split) de la fracción pesada dependiendo el esquema a realizar. En los casos donde se llevó a cabo el split, la distribución molar se calcula por medio del modelo de Whitson, hasta el C_{50} .
 - 3) Finalmente se calcularon las propiedades críticas y el factor acéntrico de los pseudocomponentes con las correlaciones seleccionadas.
- ✓ Los coeficientes de interacción binaria fueron cargados manualmente para las ecuaciones de estado que se usan.
 - ✓ Se simularon tres experimentos PVT: La expansión a composición constante (**CCE**), la separación diferencial (**DL**) y la prueba del separador de etapas múltiples.
 - ✓ Posteriormente se compararon las propiedades PVT obtenidas de los cálculos realizados contra los datos experimentales.
 - ✓ Finalmente se determinó cuál esquema de caracterización asociado a una ecuación de estado entrega las mejores predicciones. Las predicciones para los fluidos A y E se realizaron con la ecuación de estado de Peng Robinson y con la Ecuación de Estado de Soave Redlich Kwong. Los resultados para los otros 6 fluidos se muestran en los apéndices de este trabajo en donde solamente se empleó la ecuación de estado de Peng Robinson.
 - ✓ Como un ejercicio adicional, se obtuvo la composición de los gases liberados en los experimentos **DL** y de separación por etapas múltiples en todos los esquemas de caracterización estructurados para los fluidos **A** y **E** puesto que el software comercial en uso muestra estos resultados explícitamente al realizar la simulación de los experimentos **DL** y del separador. Estos resultados se compararon con la composición medida por medio de cromatografía de gases, la cual se encuentra disponible en los reportes PVT.

A continuación se presenta solamente la información de los fluidos **A** y **E** debido a que la cantidad de información es muy amplia y seleccionando a estos dos fluidos representativos se muestra la información de los experimentos PVT, que básicamente es similar para los demás fluidos. Los análisis restantes se describen en los apéndices de este trabajo.

3.3 Información del fluido A

El gas y el líquido residual obtenidos a partir del flash hasta condición atmosférica de la muestra monofásica fueron utilizados para el análisis composicional utilizando cromatografía de gases. Las composiciones fueron recombinadas matemáticamente de acuerdo a la RGA obtenida del flash y la composición calculada del fluido monofásico. El fluido A consta de 24 componentes puros definidos y una fracción pesada C_{12}^+ al cual se le calculó su peso molecular y densidad respectivamente.

Componentes	% Mol
N ₂	2.14009
CO ₂	6.37826
H ₂ S	8.28333
C ₁	9.42038
C ₂	3.53014
C ₃	4.63519
i-C ₄	0.557022
n-C ₄	2.28009
i-C ₅	0.821033
n-C ₅	1.17405
C₆	1.86207
Mciclo-C₅	0.185
Benceno	0.066
Ciclo-C₆	0.236
C ₇	0.888
Mciclo-C ₆	0.140
Tolueno	0.202
C ₈	1.105
C ₂ -Benceno	0.103

C ₉	1.48506
C ₁₀	2.21009
C ₁₁	2.08308
C ₁₂ ⁺	49.82

m&p-Xileno	0.199
o-Xileno	0.195

Tabla 3.4 Composición del fluido A.

Fracción Plus	% Mol	Masa Molar [uma]	Densidad [g/cm ³]
C ₁₂ ⁺	49.82	634.37	1.01311

Tabla 3.5 Datos de la fracción pesada del fluido A.

Los componentes en letras de color se agruparon en un solo componente de **NSC** ya que tienen el mismo número de carbonos, se sumaron sus fracciones mol y se usaron sus propiedades críticas promedio, al igual que los demás componentes puros definidos.

3.3.1 Propiedades globales fluido A

Presión	259.30 [kg/cm ²]
Temperatura	122.8 [°C]
Presión de Saturación	55.05 [kg/cm ²] a 122.8 [°C]

Tabla 3.6 Propiedades globales del fluido A.

3.3.2 Experimento de expansión a composición constante (CCE)

El estudio de expansión a composición constante se llevó a cabo a la temperatura de yacimiento. Se determinó el volumen relativo así como la presión de saturación. La presión de saturación a temperatura de yacimiento es de 55.05 [Kg/cm²].

Presión [kg/cm ²]	Volumen relativo
667.93	0.9507

597.41	0.9547
455.95	0.9641
315.4	0.9751
259.3	0.9799
175.98	0.9876
118.82	0.9932
99.13	0.9952
55.05	1
35.08	1.1717
22.15	1.547
15.75	2.20286

Tabla 3.7 Resultados del experimento CCE para el fluido A.

3.3.3 Experimento de separación diferencial (DL)

Se llevó a cabo el estudio de separación diferencial con 5 etapas de presión por debajo de la presión de saturación a la temperatura del yacimiento. Se reportan los resultados de factor de volumen del aceite, relación de solubilidad y factor de volumen del gas.

Presión [kg/cm ²]	B _o [m ³ /m ³]	R _s [m ³ /m ³]	B _g [m ³ /m ³]
55.05	1.177	27.1	
40.62	1.159	21.4	0.0323
27.61	1.135	16.2	0.0483
13.69	1.111	10.2	0.0996
9.33	1.1	7.7	0.1473
1.03	1.071	0	1.3572

Tabla 3.8 Resultados del experimento DL para el fluido A.

3.3.4 Experimento de separación por etapas

Se llevó a cabo una prueba de separación de 1 etapa y se determinó la relación gas-aceite.

Etapas	Presión [kg/cm ²]	Temperatura [°C]	RGA [m ³ /m ³]
1	11.6	45	13
Tanque	1.03	15.6	8.8

Tabla 3.9 Experimento de separación por etapas para el fluido A.

3.4 Información del fluido E

La composición del fluido original del yacimiento, se determinó aplicando técnicas de destilación criogénica, destilación a alta temperatura, crioscopía y cromatografía en columna empacada. Una parte representativa de la muestra se traspasó a un equipo de destilación a alta temperatura, la cual se fraccionó en cortes desde heptanos hasta undecanos y más pesados, a los que posteriormente se les determinó densidad y peso molecular mediante crioscopía. Los resultados experimentales se procesaron para obtener la composición en porcentaje mol hasta undecanos y más pesados.

Componente	% mol
N ₂	0.233
CO ₂	0.589
H ₂ S	0.151
C ₁	18.32
C ₂	3.997
C ₃	5.75
i-C ₄	0.594
n-C ₄	2.916
i-C ₅	1.351
n-C ₅	2.344
C ₆	4.047
C ₇	3.473
C ₈	2.695
C ₉	5.597
C ₁₀	3.303

C_{11}^+	44.64
------------	-------

Tabla 3.10 Composición del fluido E.

Fracción plus	% Mol	Masa molar [uma]	Densidad [g/cm ³]
C_{11}^+	44.64	474	0.9962

Tabla 3.11 Datos de la fracción pesada del fluido E.

3.4.1 Propiedades globales fluido E

Presión	322.2 [kg/cm ²]
Temperatura	117 [°C]
Presión de Saturación	90 [kg/cm ²] a 117 [°C]

Tabla 3.12 Propiedades globales del fluido E.

3.4.2 Presión de saturación

Temperatura [°C]	Presión de saturación [kg/cm ²]
117	90
75	84
50	77
20	68

Tabla 3.13 Presión de saturación a distintas temperaturas para el fluido E.

3.4.3 Experimento de expansión a composición constante (CCE).

La separación a composición constante se efectuó desde 350 [kg/cm²] hasta 50 [kg/cm²]. Se determinó el volumen relativo así como la presión de saturación. La presión de saturación a temperatura de yacimiento es de 90 [kg/cm²].

Presión [kg/cm ²]	Volumen relativo
350	0.9726

300	0.977
250	0.9818
200	0.9868
150	0.9921
100	0.998
90	1
80	1.0185
70	1.0624
60	1.131
50	1.2349

Tabla 3.14 Resultados del experimento CCE para el fluido E.

3.4.4 Experimento de separación diferencial (DL)

La separación diferencial se llevó a cabo desde la presión de saturación hasta la presión atmosférica. Se reportaron los resultados de factor de volumen del aceite, relación de solubilidad y factor de volumen del gas.

Presión [kg/cm ²]	R _s [m ³ /m ³]	B _o [m ³ /m ³]	B _g [m ³ /m ³]
90	44.222	1.203	
75	40.193	1.197	0.012891
50	31	1.176	0.023781
25	19.237	1.15	0.045362
0	0	1.063	

Tabla 3.15 Resultados del experimento DL para el fluido E.

Los fluidos analizados pertenecen a un yacimiento de aceite y gas disuelto de bajo encogimiento en etapa de bajo-saturación, como lo confirman la relación de solubilidad inicial menor de 100 [m³/m³], la densidad del aceite residual mayor a 0.85 [g/cm³] y la presión de saturación de 90 [kg/cm²], menor que la presión del yacimiento. La composición del gas en cada una de las etapas de la separación diferencial se obtuvo por medio de cromatografía de gases.

3.4.5 Experimento de separación en etapas

Se simuló el proceso de separación de los fluidos del yacimiento en una batería de separación en tres etapas a las condiciones indicadas, empleando para ello un equipo de separación flash. La información experimental se procesó para obtener en cada etapa de separación la relación gas-aceite.

Etapa	Presión [kg/cm ²]	Temperatura [°C]
1	3.2	64
2	1.1	53
3	0	50

Tabla 3.16 Experimento de separación por etapas para el fluido E.

3.5 Propiedades promedio utilizadas para los cálculos con las ecuaciones de estado.

Se utilizaron las propiedades siguientes de los componentes para todas las simulaciones.

	T _c [°F]	P _c [psig]	ω	V _m [ft ³ /lb-mol]	M [uma]	T _b [°F]	γ [60°F/60°F]
N ₂	-233.1	477.32	0.039	1.43	28.01	-320.35	1.026
CO ₂	87.69	1058.25	0.239	1.50	44.0	-109.21	1.100
H ₂ S	212.39	1291.33	0.081	1.57	34.09	-75.37	1.189
C ₁	-116.51	658.38	0.011	1.58	16.04	-258.79	0.414
C ₂	89.79	693.65	0.099	2.37	30.10	-127.39	0.546
C ₃	206.00	602.68	0.153	3.25	44.09	-43.69	0.584
iC ₄	274.69	514.36	0.183	4.21	58.09	10.85	0.600
nC ₄	305.29	535.96	0.199	4.08	58.09	31.19	0.600
iC ₅	369.80	468.36	0.227	4.90	72.19	82.12	0.620
nC ₅	385.59	474.82	0.251	4.86	72.19	96.88	0.629
C ₆	454.1	425.00	0.299	5.92	86.19	155.75	0.663
C ₇	512.29	382.24	0.349	6.91	99.5	209.21	0.688
C ₈	564.99	347.41	0.398	7.88	112	258.17	0.703
C ₉	611.0	316.25	0.445	8.77	125	303.53	0.717
C ₁₀	654.0	291.27	0.489	9.65	137	345.47	0.730
C ₁₁	692.0	267.32	0.535	10.57	149	384.70	0.790

Tabla 3.17 Propiedades promedio de componentes puros usadas en la simulación PVT.

3.6 Caracterización de la fracción pesada

- ✓ Se optó por escoger la distribución gamma de tres parámetros propuesta por Whitson para describir a la fracción pesada ya que es un método confiable y conocido que ha probado ser de mucha utilidad en diferentes escenarios.
- ✓ Se determinó dejar el componente C_{50} como límite superior en el cálculo de la distribución molar. Los porcentajes molares usando 5 pseudocomponentes se encuentran en una proporción adecuada y no se presentan anomalías. Por lo que se seleccionaron 5 pseudocomponentes como un número estándar para todos los casos a caracterizar.
- ✓ Se asignó el valor de la unidad al parámetro alfa (α). Los valores de los otros dos parámetros se calcularon con base en las ecuaciones previamente descritas en la metodología de Whitson.
- ✓ Debido a que en ninguno de los reportes experimentales se cuenta con el valor de la temperatura normal de ebullición T_b para la fracción pesada, es necesario calcularla. Whitson recomienda usar la correlación desarrollada por Soroide, así

que para ser congruente con la caracterización ya que se usó su método de distribución molar, T_b se calculó con la correlación de Soroide.

- ✓ Las propiedades críticas y factor acéntrico de los pseudocomponentes en cada uno de los esquemas a analizar se calcularon con las correlaciones de Lee-Kesler, Riazi-Daubert, correlación de Expansión-Perturbación y la correlación de Edmister.

3.7 Asignación de coeficientes de interacción binaria

En el caso en donde no se realizó el agrupamiento de pseudocomponentes se asignó un valor de cero a todos los pares binarios.

En los demás esquemas diseñados tanto para la ecuación de estado de Peng Robinson como para la ecuación de estado de Soave Redlich Kwong se usaron los valores de los coeficientes de interacción binaria recomendados en la literatura entre los pares hidrocarburos y no hidrocarburos mostrados en tabla 1.3.

En cambio para todos los pares hidrocarburo-hidrocarburo se usaron pares binarios de cero con excepción de los pares C_1 - C_n los cuales se calculan con la correlación propuesta por Chueh-Prausnitz. Con esto, prácticamente todos los esquemas de caracterización propuestos a los cuales se le aplica el “split” tienen un conjunto de coeficientes de interacción binaria similar excepto por la interacción de los pseudocomponentes con el metano.

Para ejemplificar lo anterior, se muestra la tabla 3.18 en donde se aprecia la forma en cómo quedaron asignados estos valores para un caso particular de la simulación con el fluido A.

k_{ij}	N₂	CO₂	H₂S	C₁
N ₂	0	0	0.13	0.00245578
CO ₂	0	0	0.135	0.0087997
H ₂ S	0.13	0.135	0	0.00469354
C ₁	0.025	0.105	0.07	0
C ₂	0.01	0.13	0.085	0.0031832
C ₃	0.09	0.125	0.08	0.00883819
iC ₄	0.095	0.12	0.075	0.01484817
nC ₄	0.095	0.115	0.075	0.01484817
iC ₅	0.1	0.115	0.07	0.02069328
nC ₅	0.11	0.115	0.07	0.02069328
C ₆	0.11	0.115	0.055	0.02613498
C ₇	0.11	0.115	0.05	0.03094545
C ₈	0.11	0.115	0.05	0.03515962
C ₉	0.11	0.115	0.05	0.03924996
C ₁₀	0.11	0.115	0.05	0.04278347
C ₁₁	0.11	0.115	0.05	0.04610528
Pseudo 1	0.11	0.115	0.05	0.08640671
Pseudo 2	0.11	0.115	0.05	0.10395198
Pseudo 3	0.11	0.115	0.05	0.11681912
Pseudo4	0.11	0.115	0.05	0.12505313
Pseudo5	0.11	0.115	0.05	0.13469928

Tabla 3.18 Coeficientes de interacción binaria asignados a la ecuación de estado de PR en el esquema # 2 para la simulación del fluido A.

3.8 Esquemas de caracterización de la fracción pesada

Las distribuciones molares obtenidas para los fluidos **A** y **E**, respectivamente, se detallan en el apéndice A.

Aunque todos los fluidos en estudio son aceites negros de bajo encogimiento con bajas gravedades API, se tiene dos grupos de reportes PVT con información experimental diferente, es por ello que se seleccionaron los fluidos **A** y **E**, respectivamente, para mostrar que la caracterización de la fracción pesada no es similar, sin embargo, la caracterización que se diseñó para el fluido A es igual a la caracterización de los fluidos **B**, **C** y **D**, mientras que la caracterización diseñada para el fluido E es igual a la caracterización de los fluidos **F**, **G** y **H**.

3.8.1 Fluido A

3.8.1.1 Esquema de caracterización 1

Propiedades críticas: Correlación de Lee- Kesler

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	Ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₂ ⁺	49.82	674.3	1.013	1036.1	1326.6	126.1	1.282	25.92

Tabla 3.20 Esquema de caracterización #1 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido A.

3.8.1.2 Esquema de caracterización 2

Propiedades críticas: Correlación de Riazi Daubert

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	Ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₁ :C ₁₅	9.98	383.073	1.080	928.08	1304.44	190.34	0.889	18.473
C ₁₆ :C ₂₀	8.38	580.008	1.148	953.66	1362.96	211.67	0.833	17.4141
C ₂₀ :C ₂₆	8.29	801.849	1.196	1039.88	1455.47	202.29	0.888	18.9714
C ₂₇ :C ₄₃	3.93	1000.97	1.230	1086.50	1510.38	201.28	0.907	19.7979
C ₄₄ :C ₅₀	19.21	1325.97	1.415	1002.48	1544.91	325.20	0.633	16.544

Tabla 3.21 Esquema de caracterización #2 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido A.

3.8.1.3 Esquema de caracterización 3

Propiedades críticas: Correlación de Expansión-Perturbación

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	Ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₁ :C ₁₅	9.98	383.07	1.080	928.08	1244.30	129.57	0.778	26.53
C ₁₆ :C ₂₀	8.38	580.0	1.148	953.66	1337.69	164.11	0.653	23.18
C ₂₀ :C ₂₆	8.29	801.84	1.196	1039.87	1442.47	161.24	0.660	24.24
C ₂₇ :C ₄₃	3.93	1000.97	1.230	1086.50	1511.34	169.93	0.658	23.88
C ₄₄ :C ₅₀	19.21	1325.97	1.415	1002.47	1512.67	286.67	0.584	16.39

Tabla 3.22 Esquema de caracterización #3 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido A.

3.8.2 Fluido E

3.8.2.1 Esquema de caracterización 1

Propiedades críticas: Correlación de Lee Kesler

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	Ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₁ ⁺	44.64	474	0.9962	888.6	1172.02	153.32	1.273	29.10

Tabla 3.23 Esquema de caracterización #1 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido E.

3.8.2.2 Esquema de caracterización 2

Propiedades críticas: Correlación de Riazi Daubert

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	Ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₀ ::C ₁₅	10.41	224.37	0.902	928.08	1193.62	120.22	1.272	30.50
C ₁₆ ::C ₂₁	7.832	321.75	0.957	723.9	1078.08	208.82	0.762	16.83
C ₂₂ ::C ₂₈	6.687	419.36	0.990	837.2	1183.4	181.37	0.887	19.28
C ₂₉ ::C ₃₉	6.983	538.53	1.022	939	1277.41	162.23	1.005	21.42
C ₄₀ ::C ₅₀	12.72	808.42	1.146	1059	1440.86	176.43	0.989	20.55

Tabla 3.24 Esquema de caracterización #2 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido E.

3.8.2.3 Esquema de caracterización 3

Propiedades críticas: Correlación de Expansión Perturbación

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	Ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₀ ::C ₁₅	10.41	224.37	0.902	928.08	1244.3	129.577	0.778	26.53
C ₁₆ ::C ₂₁	7.832	321.75	0.957	723.9	1160.63	270.256	0.469	14.65
C ₂₂ ::C ₂₈	6.687	419.36	0.990	837.2	1283.32	244.549	0.521	16.78
C ₂₉ ::C ₃₉	6.983	538.5	1.022	939	1392.99	226.385	0.568	18.63
C ₄₀ ::C ₅₀	12.72	808.42	1.146	1059	1562.44	265.343	0.624	17.88

Tabla 3.25 Esquema de caracterización #3 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido E.

Capítulo 4: Análisis de los resultados

A continuación se presentan los resultados de las simulaciones realizadas con las dos ecuaciones de estado previamente mencionadas para los fluidos A y E, respectivamente.

4.1 Resultados de las predicciones en la simulación PVT del fluido A

4.1.1 Presión de saturación

Experimental	Esquema 1		Esquema 2		Esquema 3	
	PR	SRK	PR	SRK	PR	SRK
[kg/cm ²]						
55.05	78.4579	77.1585	143.013	144.34	161.086	165.155
% Error	42.52	40.16	159.79	162.20	192.62	200.01

Tabla 4.1 Presión de saturación calculada con los distintos esquemas de caracterización para el fluido A.

4.1.2 Propiedades PVT

El comportamiento del volumen relativo con la presión se determina en el experimento de expansión a composición constante (CCE).

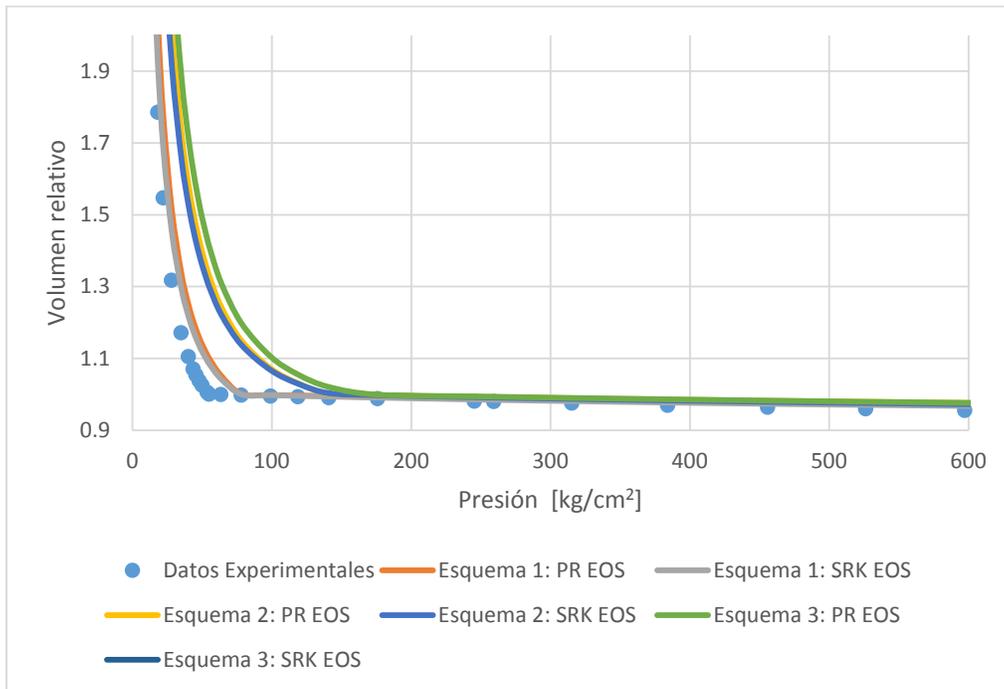


Figura 4.1 Comportamiento del volumen relativo para el fluido A.

El factor de volumen del aceite, la relación de solubilidad y el factor de volumen del gas, se determinan del experimento de separación diferencial (DL).

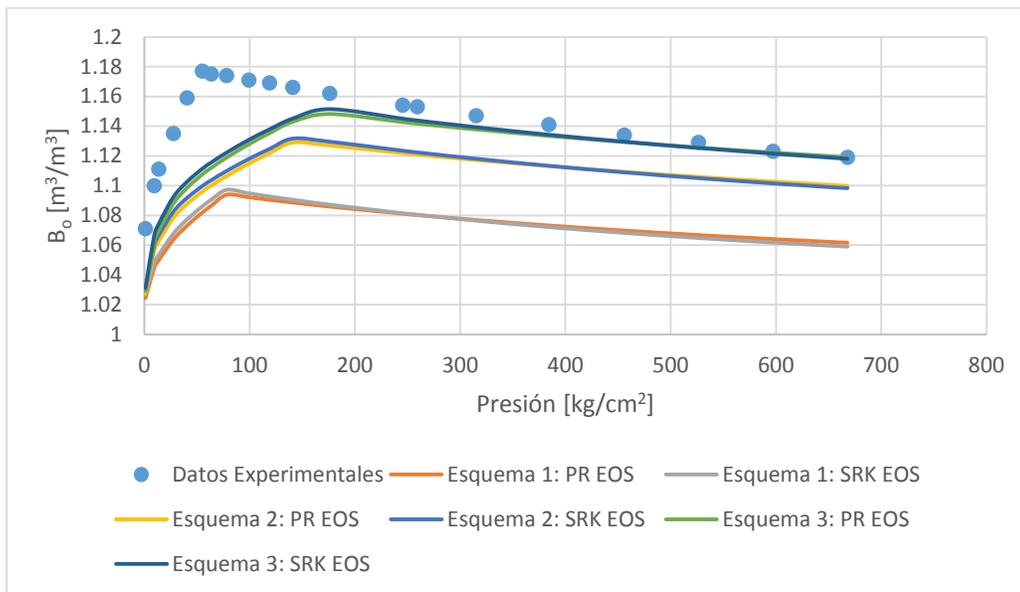


Figura 4.2 Comportamiento del factor de volumen del aceite con la presión para el fluido A.

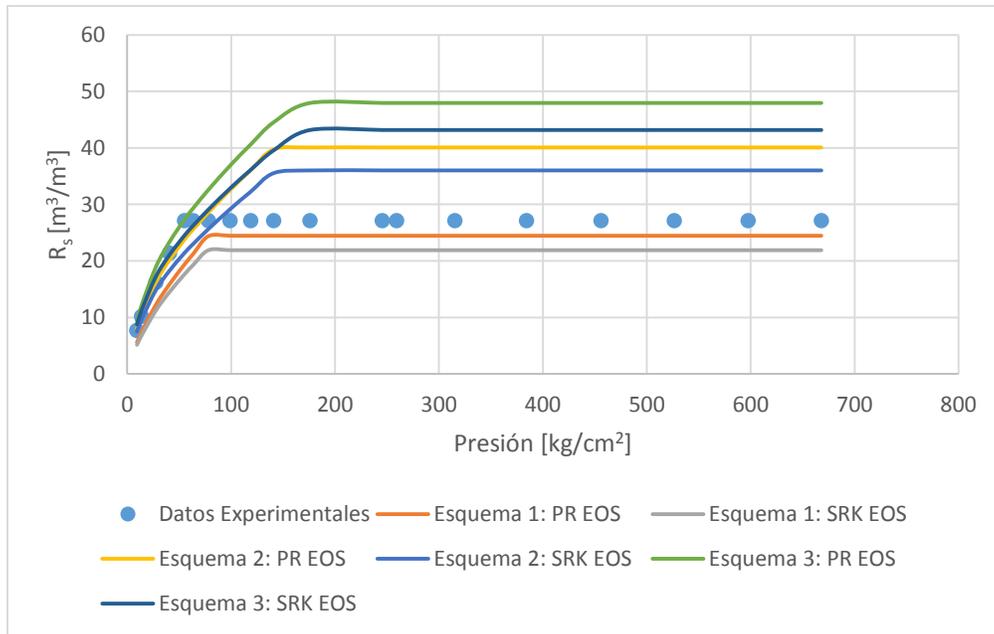


Figura 4.3 Comportamiento de la relación de solubilidad con la presión para el fluido A.

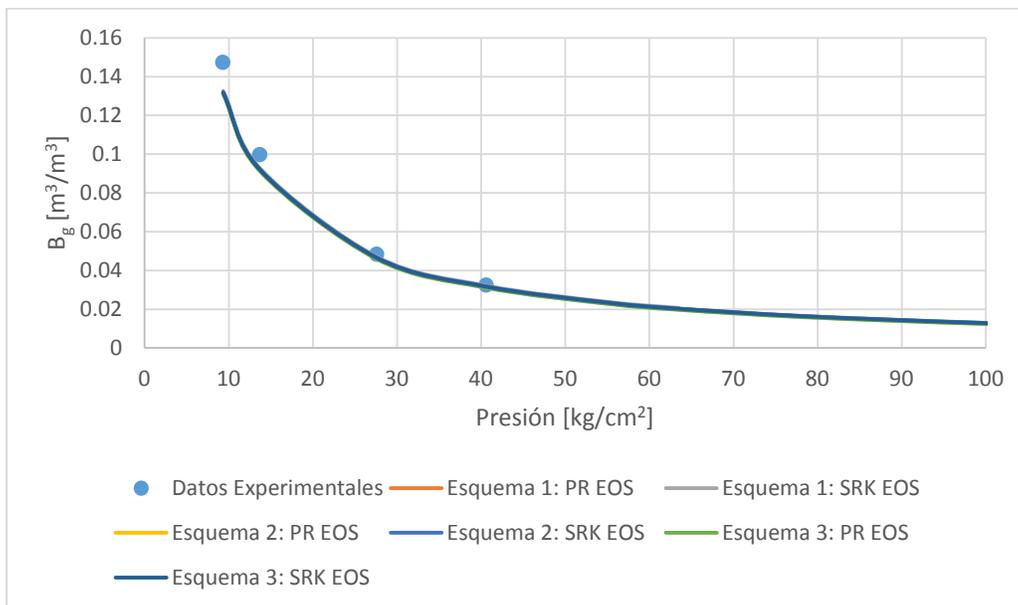


Figura 4.4 Comportamiento del factor de volumen del gas con la presión para el fluido A.

Finalmente, en la simulación del experimento de separación por etapas se obtuvieron los siguientes resultados.

Etapa	RGA experimental	Esquema 1	Esquema 2	Esquema 3
--------------	-------------------------	------------------	------------------	------------------

	[m ³ /m ³]	PR	SRK	PR	SRK	PR	SRK
1	13	7.12	12.53	24.57	21.91	29.54	26.45
2	8.8	6.14	5.87	6.13	5.22	6.88	5.80
	% Error						
	Etapa 1	45.21	3.60	89.03	68.60	127.29	103.47
	Etapa 2	30.16	33.26	30.28	40.59	21.70	34.00

Tabla 4.2 Resultados del cálculo de la RGA del fluido A.

4.1.3 Composición de los gases liberados

Se obtuvo la composición de los gases liberados en los experimentos **DL** y de separación por etapas para los datos de los esquemas propuestos a través de las constantes de equilibrio que calcula el software comercial durante la simulación PVT con la ecuación de estado de Peng Robinson. Los resultados se compararon con los porcentajes molares de los gases liberados reportados experimentalmente.

Este ejercicio se realizó con la finalidad de contrastar el impacto que tiene la caracterización sobre el comportamiento de ciertos componentes cuyo comportamiento para este tipo de mezclas es conocido. A continuación se muestran estos resultados para los componentes metano, etano y C₆⁺, respectivamente.

4.1.3.1 Experimento de separación diferencial (DL)

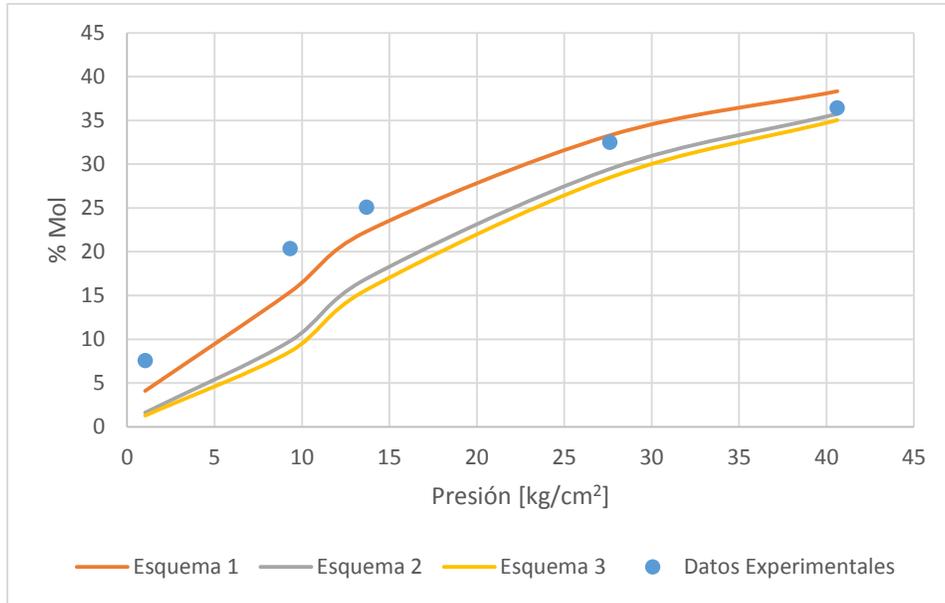


Figura 4.5 Variación de la composición del metano con la presión en el fluido A.

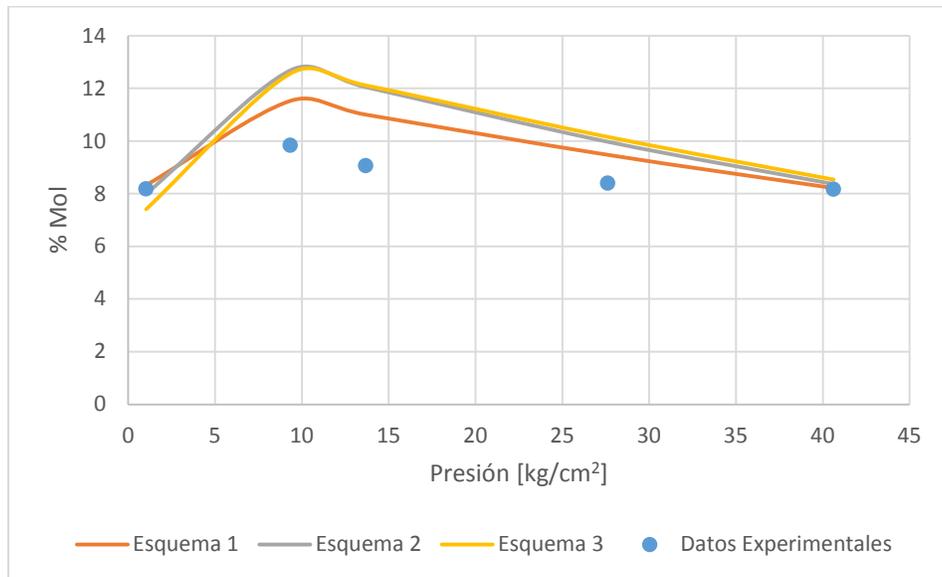


Figura 4.6 Variación de la composición del etano con la presión en el fluido A.

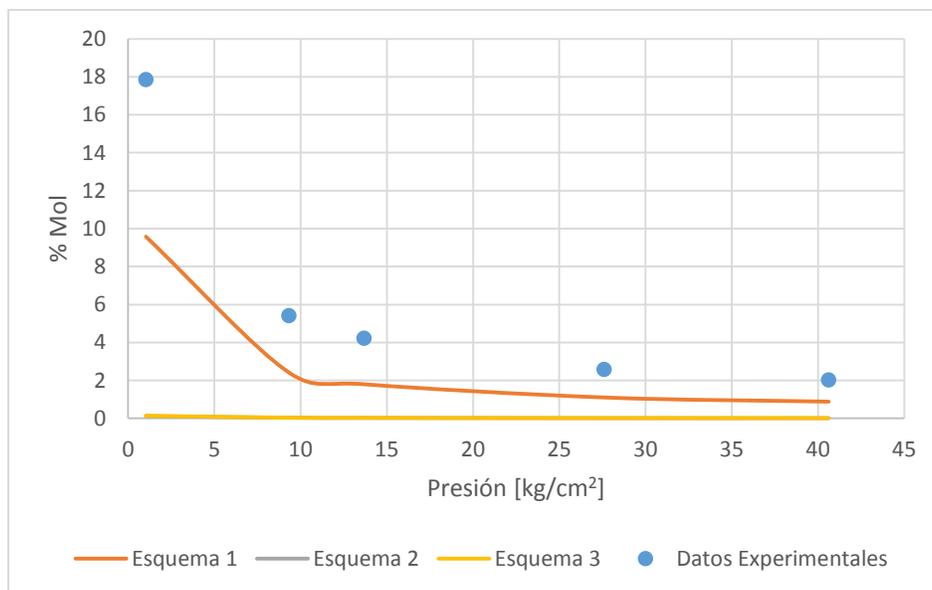


Figura 4.7 Variación de la composición del C_6^+ con la presión en el fluido A.

4.1.3.2 Experimento de separación por etapas

En la tabla 3.9 se muestran las condiciones de cada etapa de separación.

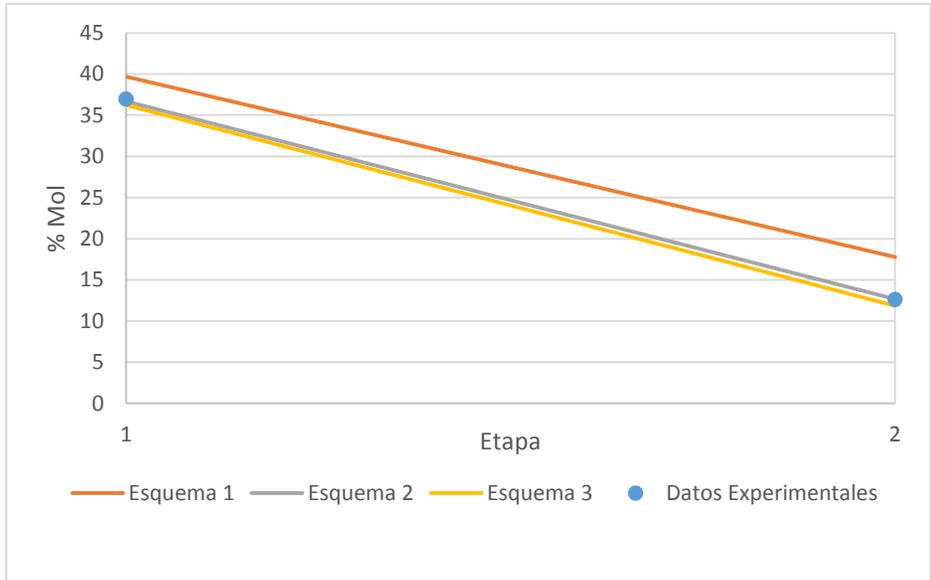


Figura 4.8 Variación de la composición del metano en la separación por etapas del fluido A.

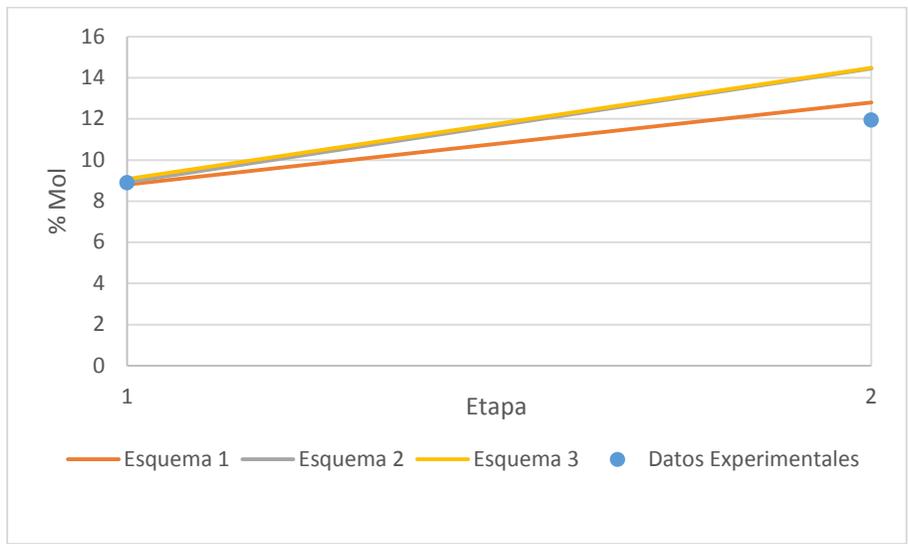


Figura 4.9 Variación de la composición del etano en la separación por etapas del fluido A.

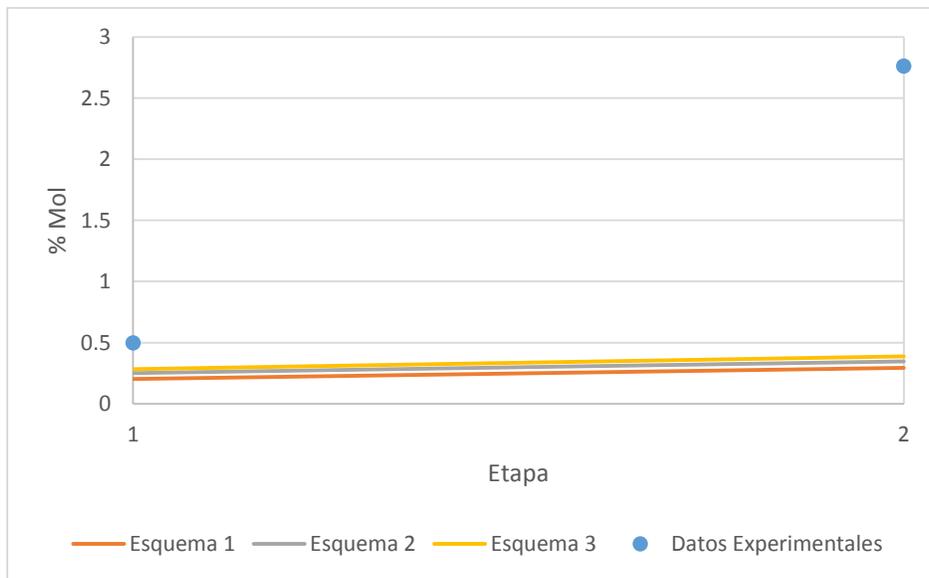


Figura 4.10 Variación de la composición del C_6^+ en la separación por etapas del fluido A.

4.1.4 Observaciones

El esquema 1 al cual no se le aplicó el agrupamiento de pseudocomponentes junto con la ecuación de estado de **SRK** es el que mejor predice la presión de saturación. En dicho esquema simplemente se usaron sus datos de peso molecular y gravedad específica para encontrar todas sus características. Además a los pares binarios para las ecuaciones de estado se les dan el valor de cero.

Tanto la ecuación de estado de **PR** como la de **SRK** prácticamente predicen la misma presión de saturación en todos los casos.

El factor de volumen del aceite, **B_o** es mejor predicho con el esquema 3, a diferencia de la relación de solubilidad, **R_s** la cual dicho esquema sobre predice por 20 [**m³/m³**]. Al ser un aceite negro de bajo encogimiento el factor de volumen del gas, **B_g** casi no impacta en los resultados y todos los esquemas son capaces de predecir de forma casi exacta esta variación.

Finalmente el valor de la relación gas- aceite, **RGA** calculado en el experimento de separación por etapas con el esquema 1 es el valor más cercano al medido experimentalmente en las dos etapas con un porcentaje de error menor a 35 % en las dos etapas.

En general el porcentaje molar de los gases liberados en los experimentos **DL** y separación por etapas calculado es muy similar al medido con cromatografía de gases comparado con las predicciones en cada condición de Presión y Temperatura, sin embargo por debajo de 40 [**kg/cm²**], donde la concentración de los componentes pesados en los gases liberados se incrementa significativamente a su presión parcial, los resultados difieren significativamente, lo cual se aprecia de mejor manera en la separación por etapas.

4.2 Resultados de la simulación PVT del fluido E

4.2.1 Presión de saturación

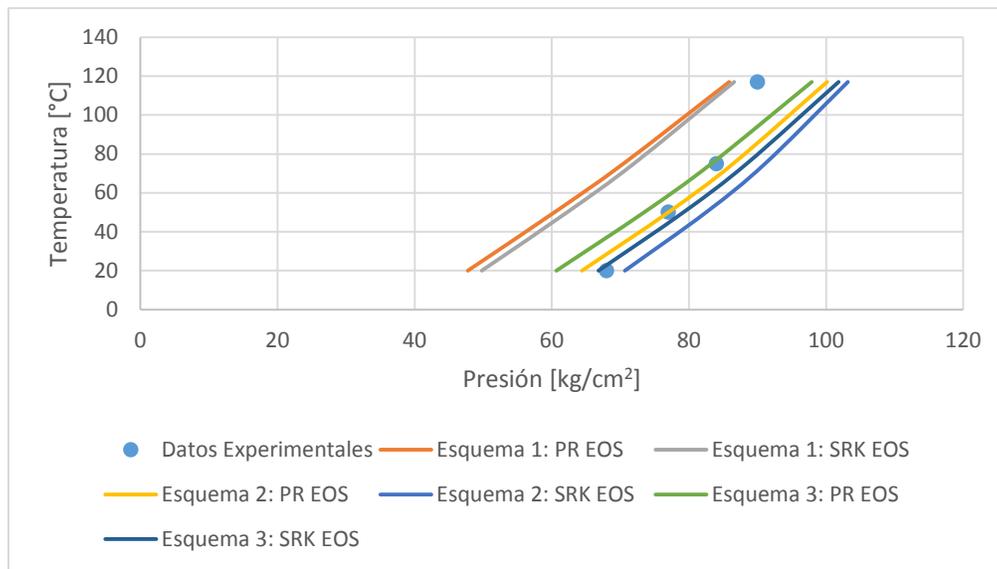


Figura 4.11 Presión de saturación a diferentes temperaturas para el fluido E.

4.2.2 Propiedades PVT

El comportamiento del volumen relativo con la presión se determina en el experimento de expansión a composición constante CCE.

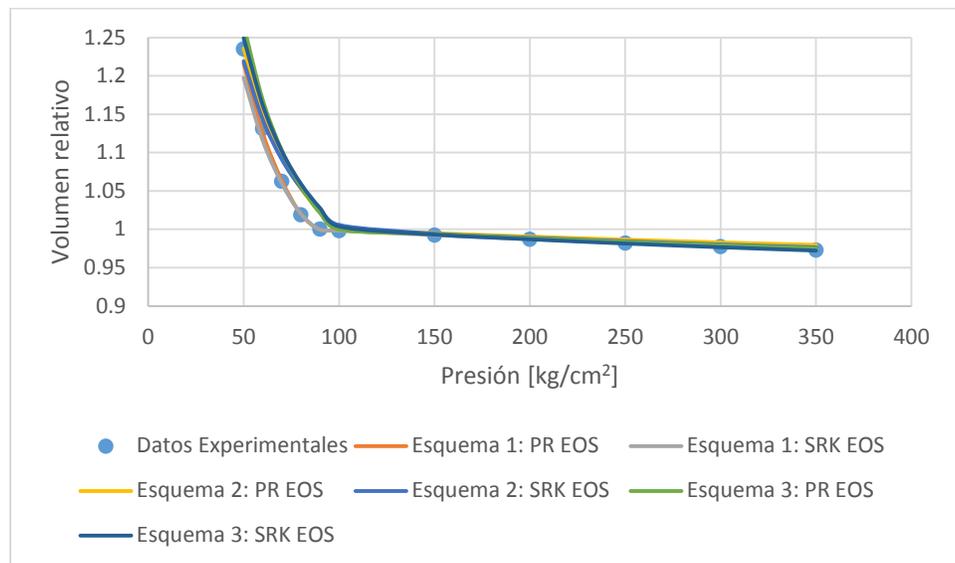


Figura 4.12 Comportamiento del volumen relativo con la presión en el experimento CCE para el fluido E.

El factor de volumen del aceite, la relación de solubilidad y el factor de volumen del gas, se determinan del experimento de separación diferencial **DL**.

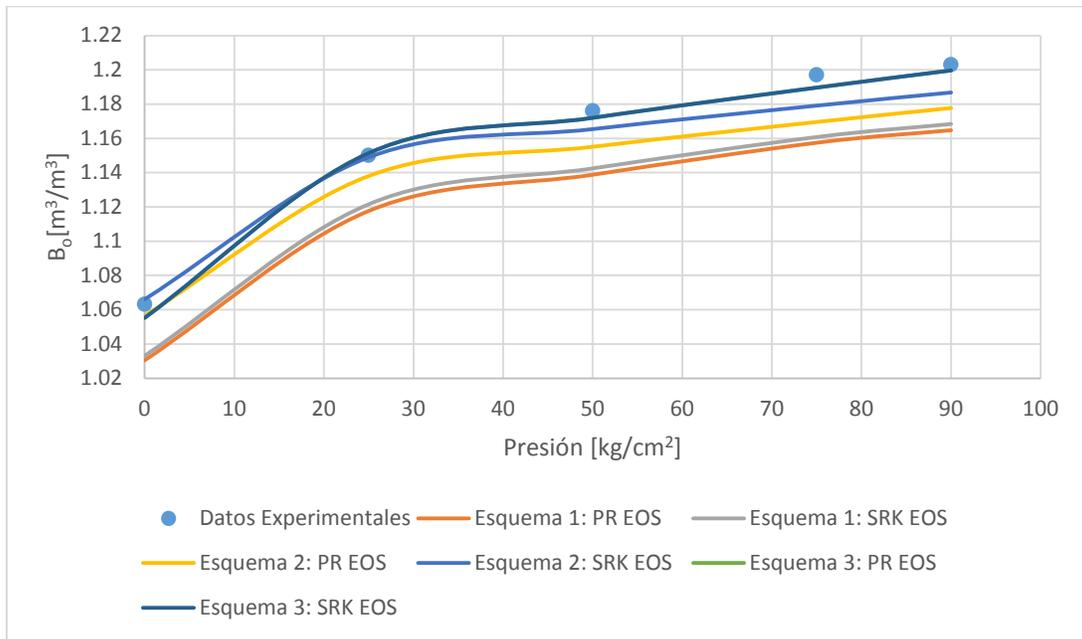


Figura 4.13 Comportamiento del factor de volumen del aceite por debajo de la presión de saturación en el experimento DL para el fluido E.

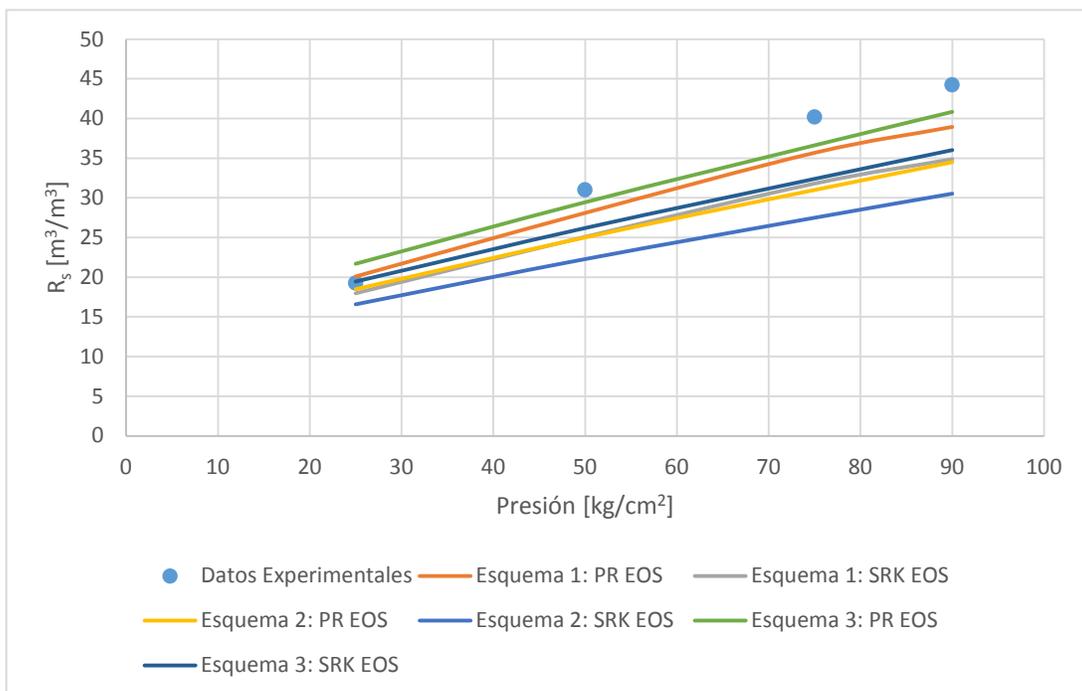


Figura 4.14 Comportamiento de la relación de solubilidad por debajo de la presión de saturación en el experimento DL para el fluido E.

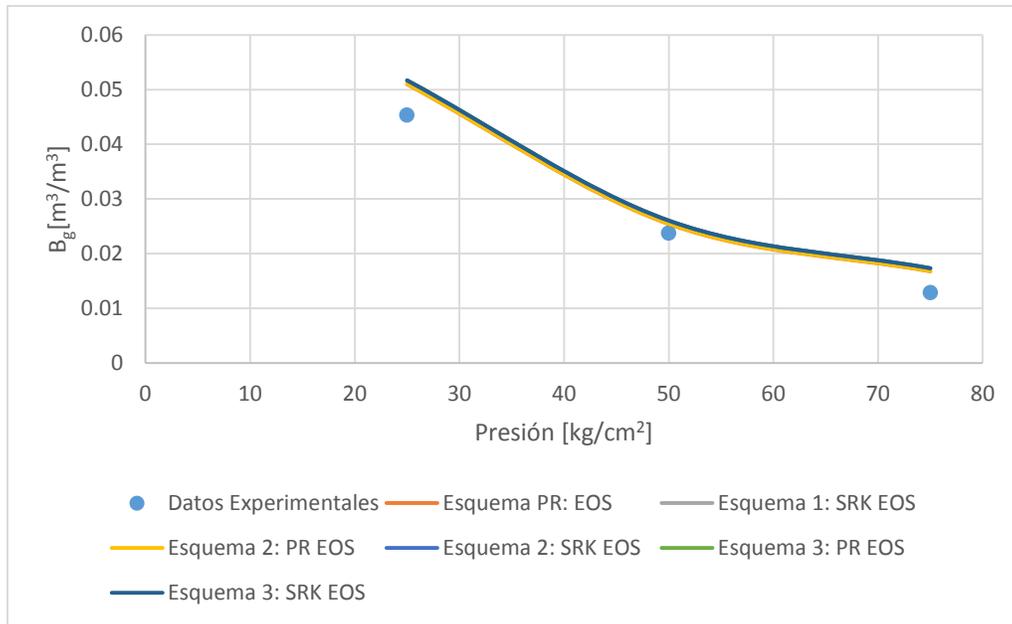


Figura 4.15 Comportamiento del factor de volumen del gas con la presión en el experimento DL para el fluido E.

Finalmente, en la simulación del experimento de separación por etapas se obtuvieron los siguientes resultados.

Etapa	RGA experimental [m ³ /m ³]	Esquema 1		Esquema 2		Esquema 3	
		PR	SRK	PR	SRK	PR	SRK
1	38.38	26.7098	23.9515	24.9829	22.3939	29.050	26.054
2	1.84	0.8129	0.7089	0.6433	0.54648	0.7654	0.6458
3	3.78	0.9488	0.8323	0.7974	0.6874	0.9427	0.8091
	% Error						
	Etapa 1	30.41	37.59	34.91	41.65	24.31	32.12
	Etapa 2	55.82	61.47	65.03	70.30	58.40	64.90
	Etapa 3	74.90	77.98	78.90	81.81	75.06	78.60

Tabla 4.3 Resultados del cálculo de la RGA en el experimento de separación por etapas del fluido E.

4.2.3 Composición de los gases liberados

4.2.3.1 Experimento de separación diferencial (DL)

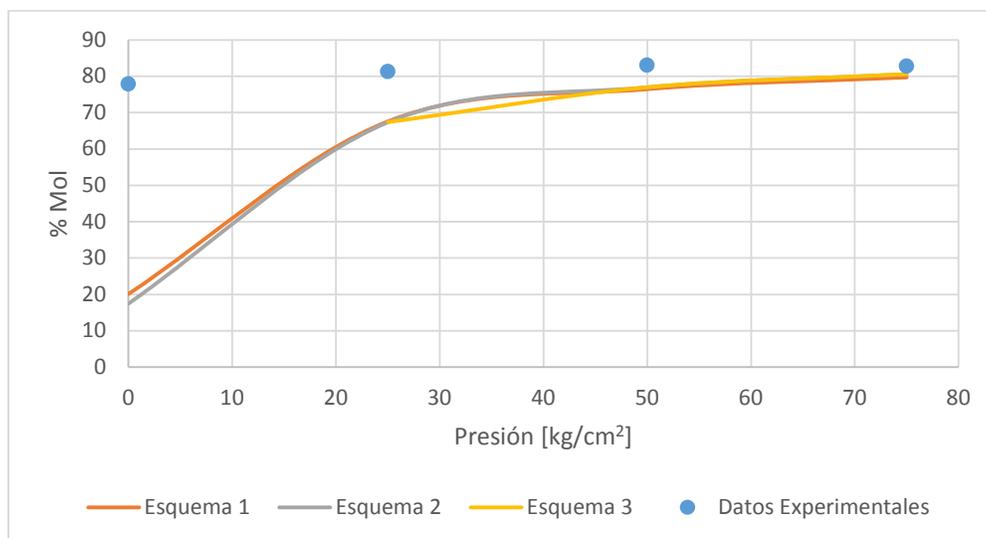


Figura 4.16 Variación de la composición del metano con la presión en el fluido E.

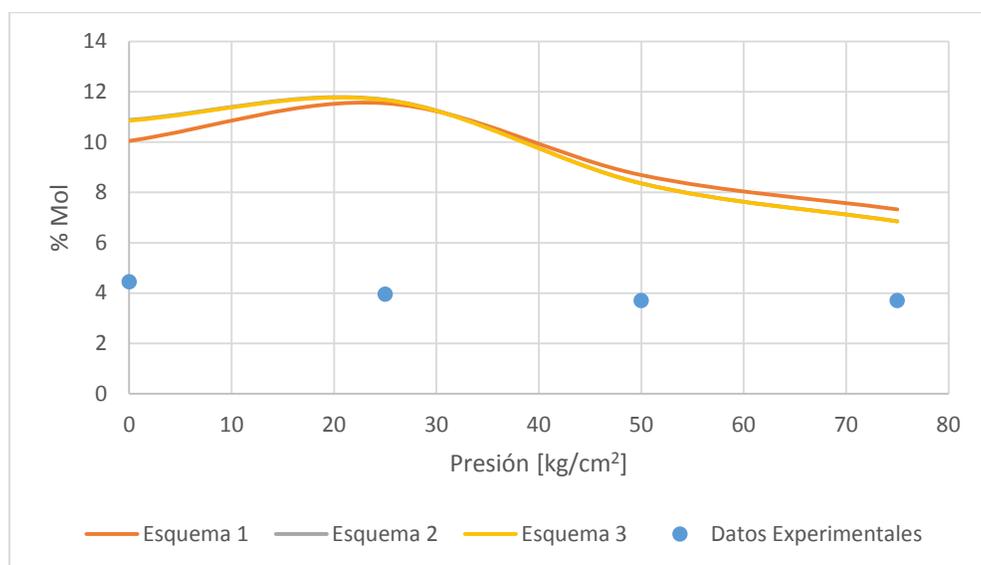


Figura 4.17 Variación de la composición del etano con la presión en el fluido E.

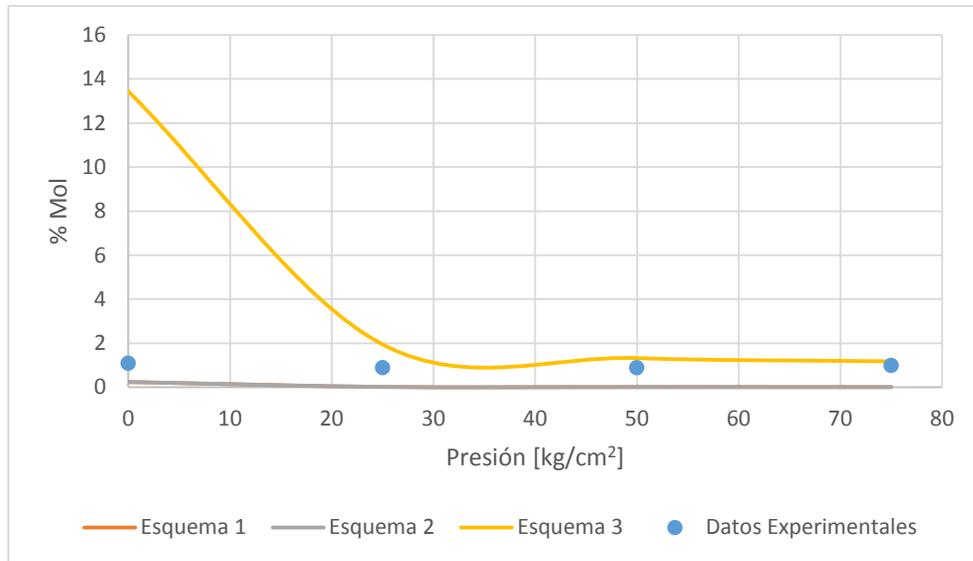


Figura 4.18 Variación de la composición del C₆⁺ con la presión en el fluido E.

4.2.3.2 Experimento de separación por etapas

En la tabla 3.16 se muestran las condiciones de cada etapa de separación.

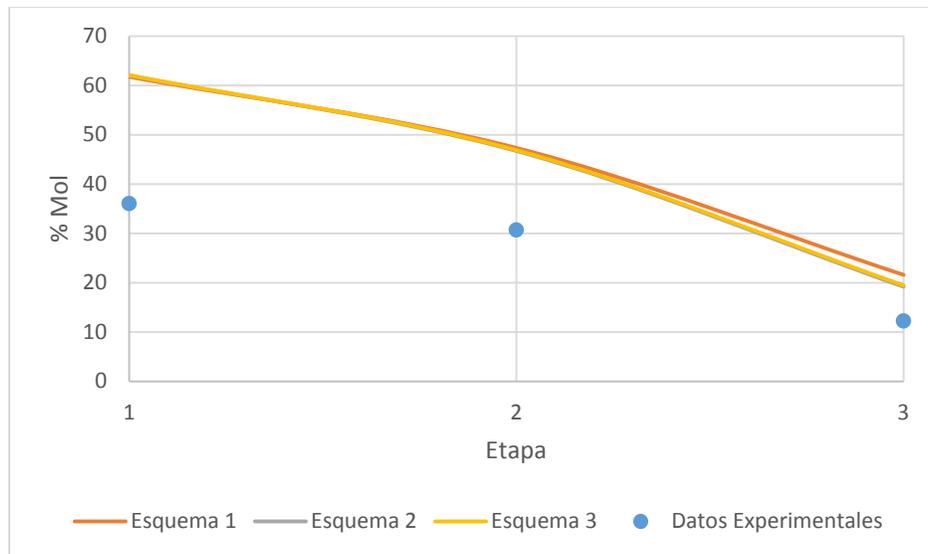


Figura 4.19 Variación de la composición del metano en la separación por etapas del fluido E.

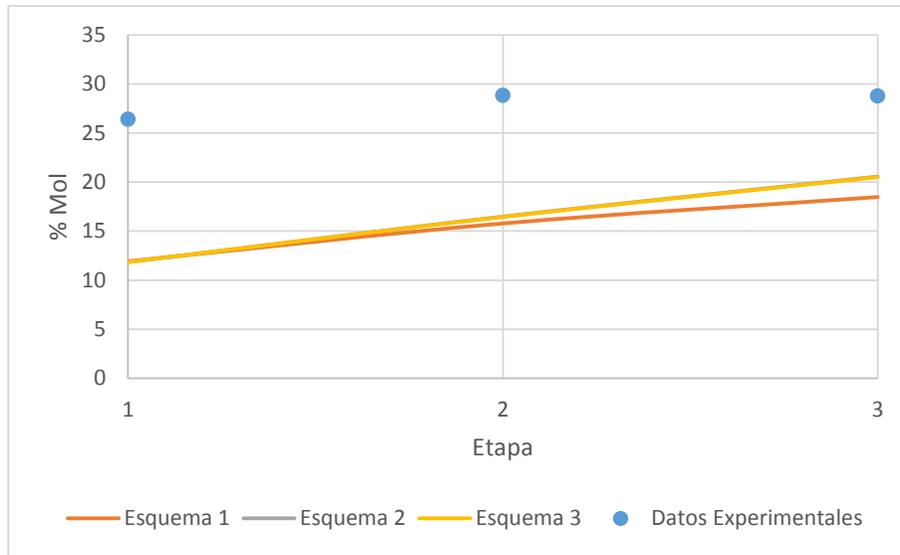


Figura 4.20 Variación de la composición del etano en la separación por etapas del fluido E.

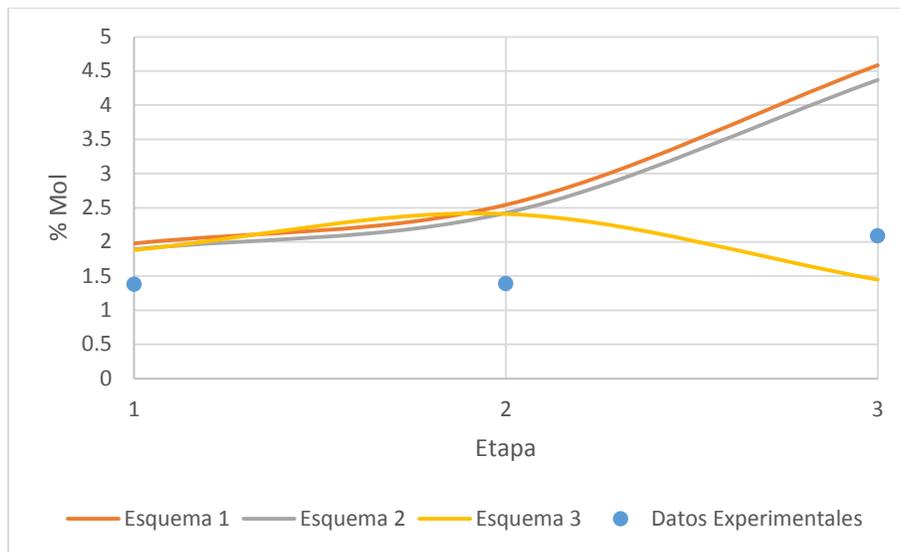


Figura 4.21 Variación de la composición del C_{6+} en la separación por etapas del fluido E.

4.2.4 Observaciones

El esquema 3 asociado a la ecuación de Peng Robinson es el que mejor predice la presión de saturación con un 10% de error, así como todas las propiedades PVT calculadas, ya que la desviación respecto a los datos experimentales de referencia es pequeña, por ejemplo, el valor de la relación de solubilidad, R_s difiere en menos de 5 [m³/m³]. En cuanto al factor de volumen del gas, B_g todos los esquemas propuestos son capaces de predecirlo acertadamente. Adicionalmente el valor de la **RG**A calculado no es tan exacto con un porcentaje de error por arriba del 20%.

El porcentaje mol de los gases liberados calculado difiere del valor obtenido por medio de cromatografía de gases tanto en la separación por etapas como en el experimento de separación diferencial, la tendencia es similar al cambiar las condiciones de presión y temperatura, por ejemplo, el metano es el componente que se libera del aceite en mayor cantidad al tener condiciones de saturación pero al continuar disminuyendo la presión esta cantidad va en decremento, lo cual es un comportamiento esperado y que de igual forma los resultados en todos los esquemas predicen similarmente pero no ajustan sobre el valor numérico.

Al igual que el esquema 3, el esquema número uno el cual no tiene agrupamiento de pseudocomponentes presenta un error menor al 10 % en todas las propiedades PVT calculadas y en la presión de saturación un error de 25 % aproximadamente. Es importante no perder de vista la naturaleza de los datos de la fracción pesada, los cuales se midieron en el laboratorio.

Conclusiones y recomendaciones

- ✓ En los aceites pesados cuyas propiedades de la fracción C_7^+ reportadas en los análisis PVT no se miden y en su lugar se calculan con técnicas matemáticas el esquema de caracterización que resultó exitoso en las predicciones hechas por una ecuación de estado fue el esquema número 1, ya que para los fluidos **A**, **B** y **D** los cálculos de la presión de saturación a condiciones de yacimiento presentaron un error máximo del 40% y en cuanto a las propiedades PVT simuladas, el volumen relativo difirió en menos del 10%, el factor de volumen del aceite tuvo errores de hasta 0.05 y 0.08 [m^3/m^3] y el cálculo del factor de volumen del gas resultó casi exacto, de igual forma la relación de solubilidad varió desde 5 hasta 40 [m^3/m^3] en relación a los datos experimentales y la relación gas-aceite se desvió desde 5 hasta 30 [m^3/m^3]. Sin embargo el fluido C que es más liviano con una densidad de 23.1 grados API, difirió de estos resultados.

En conclusión, se recomienda usar el esquema de caracterización 1, para aceites negros de bajo encogimiento que tengan una densidad menor a 20 grados [API], ya que las mejores predicciones hechas por una ecuación de estado se lograron sin necesidad de usar pseudocomponentes en su caracterización y además el tratar de obtener valores cercanos a los experimentales caracterizando la fracción pesada por medio de un agrupamiento de pseudocomponentes hacia este tipo de datos resultó complicado, a pesar de que se probó el uso de distintos modelos el para cálculo de sus propiedades.

- ✓ En el caso de los fluidos **E**, **F**, **G** y **H** donde se tiene gran certidumbre de las propiedades de la fracción pesada debido a la naturaleza de los datos, se observaron casos distintos. Primeramente, para el fluido **F** con densidad 25.8 grados [API] ninguno de los esquemas diseñados fue capaz de predecir todo el conjunto de propiedades en estudio adecuadamente, esto es, para una propiedad en específico, el esquema que mejor se ajustó ya no resultó ser el mejor para otra

propiedad. En cambio, para el fluido **E** cuya densidad es 15.37 grados [API], los valores calculados que se ajustaron de mejor manera hacia datos experimentales son los obtenidos con el esquema 3 en donde la fracción pesada fue agrupada en 5 pseudocomponentes, ya que la presión de saturación a distintas temperaturas presentó un error máximo de 10 [kg/cm²] sin llegar a sobre predecirla y las propiedades PVT tales como el factor de volumen del aceite, B_o , la relación de solubilidad, R_s y la relación gas-aceite, RG difieren en 0.2 [m³/m³], 12 [m³/m³] y 10 [m³/m³] respectivamente.

En contraste, para aceites más pesados con gravedad menor a 15 grados [API], como es el caso de los fluidos **G** y **H** las predicciones que resultaron más exactas se encontraron sin necesidad de usar pseudocomponentes ya que las desviaciones que presentaron fueron de orden de magnitud muy pequeñas tanto en la presión de saturación y en las propiedades PVT respecto a los datos experimentales. Por todo lo anterior, no es posible generalizar en usar un único esquema para caracterizar fluidos con características similares y realizar las predicciones de las propiedades PVT con una ecuación de estado cúbica.

- ✓ Las correlaciones de Expansión-Perturbación resultaron una alternativa para el cálculo de las propiedades críticas de los pseudocomponentes puesto que para dos fluidos simulados se encontró que el esquema diseñado con el uso de estas ecuaciones entregó los resultados más cercanos a los datos experimentales, específicamente el fluido **C** y el fluido **E**. Adicionalmente, de una correlación muy utilizada en la literatura como la de Riazi Daubert, la desviación fue de +/- 50 [psia] en el cálculo de la presión crítica, +/- 100 [°F] en la temperatura crítica y +/- 5 [ft³/lb-mol] para el volumen molar crítico, en ambos casos. Es necesario realizar una mayor investigación hacia este tipo de ecuaciones para poder extender su uso hacia otro tipo de fluidos y condiciones, ya que en este trabajo su uso se implementó de una forma muy particular.

- ✓ Tanto la ecuación de estado de Peng Robinson como la de Soave Redlich Kwong calcularon resultados muy similares, sin realizar ningún ajuste en sus parámetros. En los fluidos **A** y **E** se probó para todos los esquemas el uso de las dos ecuaciones de estado teniendo una desviación entre sus cálculos desde 1% hasta 10% la cual es muy pequeña. Con el fin de simplificar escenarios se empleó solamente la ecuación de estado de Peng Robinson para la simulación de los fluidos restantes. Los resultados obtenidos dependen en gran medida del esquema de caracterización de pseudocomponentes diseñado... cuando los valores obtenidos por medio de un esquema de caracterización se acercaron a los datos reales, los rangos de error fueron muy pequeños, esto se apreció de forma más explícita en el cálculo de la presión de saturación.

- ✓ En general, no se probó realizar los cálculos con valores distintos a los establecidos inicialmente. Como este trabajo estuvo centrado en la caracterización de pseudocomponentes enfocado hacia el estudio de propiedades volumétricas de aceites pesados se mantuvo en su mayoría constantes a los coeficientes de interacción binaria, pero tomando en cuenta la interacción metano-pseudocomponente para afectar a la fracción pesada. Al variar estos pares binarios entre cero y los valores calculados con la correlación de Chueh- Prausnitz, los cálculos de la presión de saturación se modificaron sustancialmente, variando algunos casos hasta 30 [kg/cm²]. Se recomienda realizar una investigación más a fondo para estimar estos coeficientes de forma más precisa y así extender su utilidad en otros escenarios.

- ✓ Fue posible comparar la composición de los gases liberados en los experimentos de separación diferencial (**DL**) y separación por etapas que resultaron de la simulación contra los datos incluidos en los reportes PVT. El análisis se realizó para los fluidos **A** y **E** con enfoque específicamente hacia tres componentes: C₁, C₂ y C₆⁺. Este ejercicio adicional se llevó a cabo con la finalidad de visualizar el impacto que

tienen los distintos esquemas de caracterización sobre el comportamiento de los dichos componentes a las distintas condiciones a las que son sometidos, especialmente porque ya se conoce el comportamiento de la mayoría de los componentes en aceites negros de bajo encogimiento. Cuantitativamente el porcentaje molar no fue bien predicho para ninguno de los esquemas de simulación PVT diseñados ya que hubo variaciones volumétricas de hasta 60% por componente, especialmente en etapas de presión bajas, aunque cualitativamente el comportamiento de cada componente a distintas condiciones fue similar al que se tiene en el reporte PVT.. Como los resultados fueron similares en ambos casos no se puede concluir explícitamente que un esquema que reproduce bien las propiedades volumétricas también funcione para predecir de buena manera la composición de los gases liberados en cada etapa de análisis.

- ✓ Se recomienda seguir la metodología de caracterización usada en los esquemas que resultaron exitosos en este trabajo para fluidos con características y condiciones similares ya que a los fluidos en estudio se les caracterizó sin necesidad de ajustar parámetros en la ecuación de estado, el fundamento de esta conclusión está en observar que en todos los fluidos con características muy parecidas con los cuales se trabajó, en la mayoría de los casos los resultados obtenidos son cercanos a los experimentales.

Apéndice A: Distribución molar obtenida con el modelo de Whitson

A.1 Distribución molar del fluido A

Parámetros	Valor
β	414
η	400
α	1

Tabla a.1 Parámetros usados para el cálculo de la distribución molar del fluido A.

	# Carbonos	Fracción Mol	Peso Molecular	Gravedad Específica
11	1.30472	299.719	1.03664	
12	1.38082	325.147	1.05102	
13	1.33076	350.292	1.0654	
14	1.28272	375.155	1.07978	
15	1.23662	399.734	1.09285	
16	1.19235	424.03	1.10201	
17	1.14985	448.044	1.11246	
18	1.10902	471.774	1.119	
19	1.0698	495.221	1.12554	
20	1.03212	518.386	1.13207	
21	0.995897	541.267	1.13861	
22	0.961078	563.865	1.14514	
23	0.927598	586.181	1.15168	
24	0.895398	608.213	1.15691	
25	0.864422	629.963	1.16083	
26	0.834617	651.429	1.16606	
27	0.805932	672.612	1.17129	
28	0.778318	693.513	1.17521	
29	0.751728	714.13	1.17913	
30	0.72612	734.464	1.18305	
31	0.70145	754.516	1.18828	
32	0.677678	774.284	1.19221	
33	0.654766	793.769	1.19613	
34	0.632678	812.971	1.19874	
35	0.611378	831.891	1.20266	
36	0.590833	850.527	1.20528	
37	0.571011	868.88	1.2092	
38	0.551882	886.951	1.21181	

39	0.533418	904.738	1.21443
40	0.515587	922.242	1.21704
41	0.498366	939.464	1.21966
42	0.48173	956.402	1.22096
43	0.465652	973.057	1.22358
44	0.450112	989.43	1.22619
45	0.435085	1005.52	1.22881
46	0.42055	1021.33	1.23644
47	0.406488	1036.85	1.23973
48	0.392879	1052.09	1.24306
49	0.379704	1067.05	1.24643
50	10.7997	1325.97	1.41546

Tabla a.2 Distribución molar calculada por medio del modelo de Whitson para el fluido A.

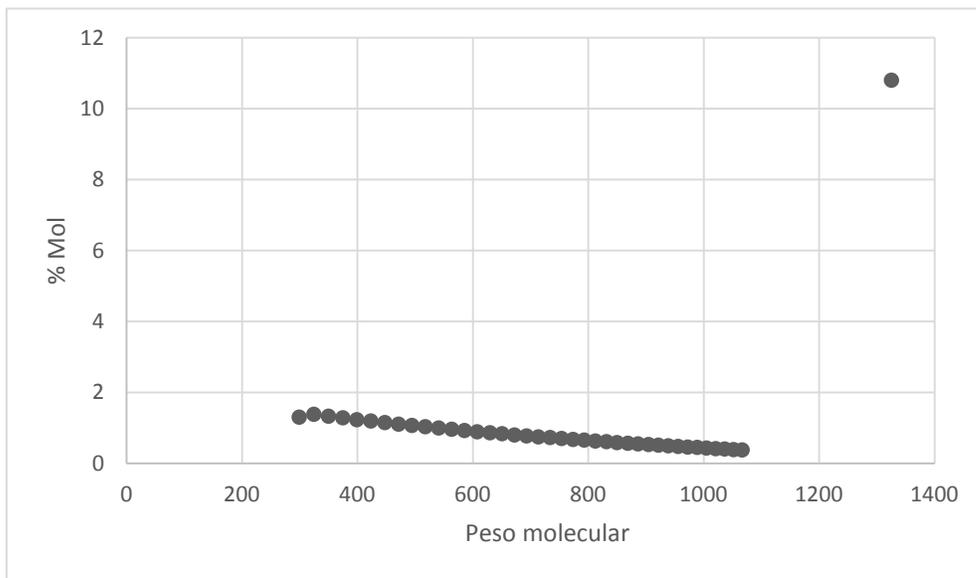


Figura a.1 Distribución molar calculada del fluido A.

A.2 Distribución molar del fluido B

Parámetros	Valor
β	340
η	134
α	1

Tabla a.3 Parámetros usados para el cálculo de la distribución molar del fluido E.

# Carbonos	% Mol	Peso molecular	Gravedad específica
10	1.83	183.764	0.873082
11	1.89646	201.008	0.885363
12	1.80153	218.061	0.897645
13	1.71189	234.925	0.909926
14	1.62724	251.599	0.922207
15	1.54726	268.083	0.933372
16	1.47168	284.378	0.941187
17	1.40022	300.483	0.950119
18	1.33264	316.397	0.955701
19	1.2687	332.122	0.961284
20	1.2082	347.658	0.966866
21	1.15092	363.003	0.972448
22	1.09668	378.159	0.978031
23	1.0453	393.125	0.983613
24	0.996611	407.901	0.988079
25	0.950455	422.487	0.991428
26	0.906689	436.884	0.995894
27	0.865172	451.09	1.00036
28	0.825777	465.107	1.00371
29	0.788383	478.934	1.00706
30	0.752876	492.572	1.01041
31	0.719149	506.019	1.01487
32	0.687103	519.277	1.01822
33	0.656643	532.345	1.02157
34	0.627683	545.223	1.02381
35	0.600134	557.911	1.02716
36	0.573923	570.41	1.02939
37	0.548975	582.719	1.03274
38	0.525221	594.837	1.03497
39	0.502595	606.767	1.0372

40	0.481037	618.506	1.03944
41	0.460488	630.055	1.04167
42	0.440895	641.415	1.04279
43	0.422205	652.585	1.04502
44	0.404374	663.565	1.04725
45	0.387349	674.356	1.04949
46	0.371093	684.956	1.056
47	0.355563	695.367	1.05882
48	0.340723	705.588	1.06166
49	0.326534	715.619	1.06453
50	8.05534	879.783	1.19521

Tabla a.4 Distribución molar calculada por medio del modelo de Whitson para el fluido E.

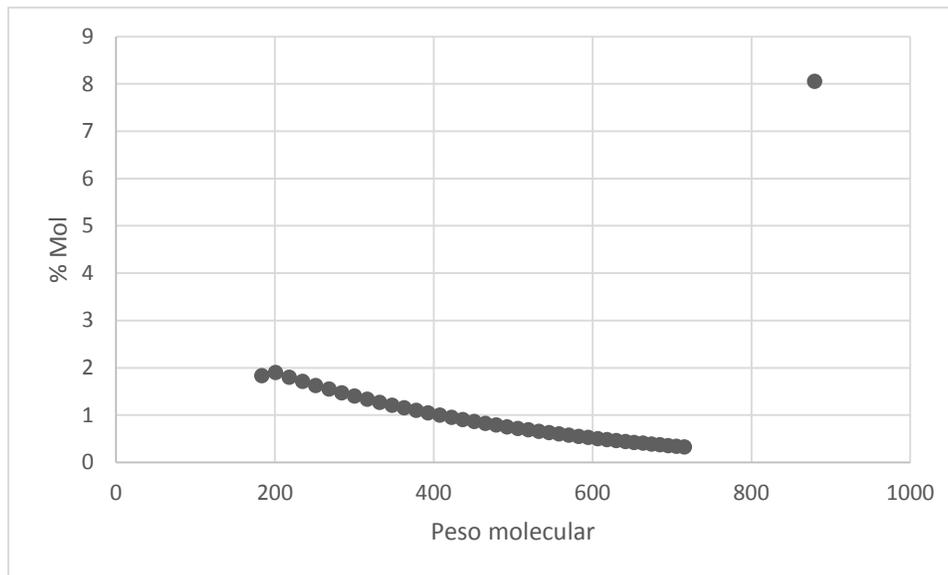


Figura a.2 Distribución molar calculada del fluido E.

Apéndice B: Simulación PVT del fluido B

B.1 Datos de entrada

El fluido B consta de 24 componentes puros definidos y una fracción pesada C_{12}^+ al cual se le calculó su peso molecular y densidad respectivamente.

Componentes	% Mol
N ₂	0.253
CO ₂	0.425
H ₂ S	0.131
C ₁	5.865
C ₂	3.863
C ₃	3.883
i-C ₄	0.701
n-C ₄	2.203
i-C ₅	1.049
n-C ₅	1.425
C ₆	1.533
Mciclo-C ₅	1.288
Benceno	0.02
Ciclo-C ₆	0.774
C ₇	0.991
Mciclo-C ₆	0.075
Tolueno	0.372
C ₈	1.198
C ₂ -Benceno	0.042
m&p-Xileno	0.014
o-Xileno	0.467
C ₉	1.773
C ₁₀	2.639
C ₁₁	2.311
C ₁₂ ⁺	66.7

Tabla b.1 Composición del fluido B.

Fracción plus	% Mol	Masa molar [uma]	Densidad [g/cm ³]
C ₁₂ ⁺	66.7	521.25	1.002

Tabla b.2 Datos de la fracción pesada del fluido B.

B.1.1 Propiedades globales del fluido B

Presión	317.5 [kg/cm ²]
Temperatura	100 [°C]
Presión de saturación	27.63 [kg/cm ²] a 100 [°C]

Tabla b.3 Propiedades globales del fluido B.

B.1.2 Distribución molar

Parámetro	Valor
β	373.25
η	148
α	1

Tabla b.4 Parámetros de la distribución gamma.

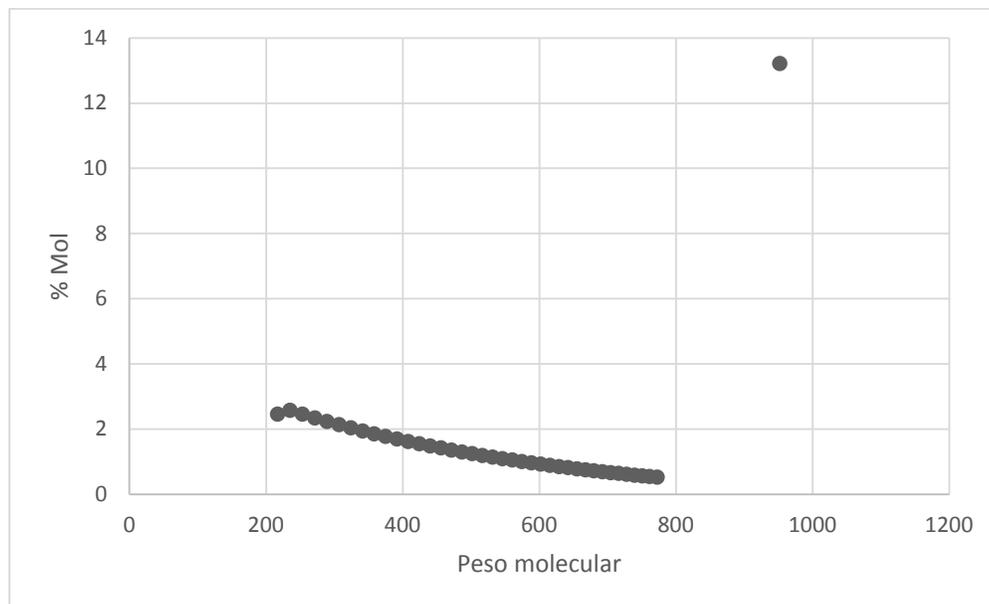


Figura b.1 Distribución molar del fluido B.

B.1.3 Esquemas de caracterización de la fracción pesada

B.1.3.1 Esquema de caracterización 1

Propiedades críticas: Correlación de Lee- Kesler

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₂ ⁺	66.7	521.25	1.002	928.42	1245.19	159.12	1.116	22.18

Tabla b.5 Esquema de caracterización #1 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido B.

B.1.3.2 Esquema de caracterización 2

Propiedades críticas: Correlación de Riazi Daubert

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₁ :C ₁₅	14.16	260.6	0.939	928.0	1218.04	133.60	1.165	26.89
C ₁₆ :C ₂₀	10.90	364.47	0.990	779.92	1140.24	202.90	0.798	17.22
C ₂₀ :C ₂₆	10.65	475.32	1.024	887.96	1241.58	179.	0.913	19.40
C ₂₇ :C ₄₃	10.47	614.69	1.058	985.49	1333.47	163.14	1.02	21.28
C ₄₄ :C ₅₀	20.51	901.47	1.197	1073.07	1480.97	192.04	0.934	19.90

Tabla b.6 Esquema de caracterización #2 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido B.

B.1.3.3 Esquema de caracterización 3

Propiedades críticas: Correlación de Expansión-Perturbación

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₁ :C ₁₅	14.16	260.63	0.939	928.08	1421.52	277.58	0.538	16.07
C ₁₆ :C ₂₀	10.90	364.472	0.990	779.923	1308.19	383.24	0.424	11.28
C ₂₀ :C ₂₆	10.65	475.323	1.024	887.961	1418.96	349.8	0.497	13.0
C ₂₇ :C ₄₃	10.47	614.693	1.058	985.499	1513.45	322.44	0.573	14.82
C ₄₄ :C ₅₀	20.51	901.474	1.197	1073.07	1602.01	308.56	0.642	15.94

Tabla b.7 Esquema de caracterización #3 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido B.

B.2 Predicciones

B.2.1 Presión de saturación

La presión de saturación experimental a la temperatura del yacimiento es de 27.63 [kg/cm²].

Experimental [kg/cm ²]	Esquema 1	Esquema 2	Esquema 3
27.63	27.2725	34.1471	50.4683
% Error	1.32	23.56	82.61

Tabla b.8 Presión de saturación calculada con los distintos esquemas de caracterización para el fluido B.

B.2.2 Propiedades PVT

El estudio de expansión a composición constante se llevó a cabo a la temperatura de yacimiento.

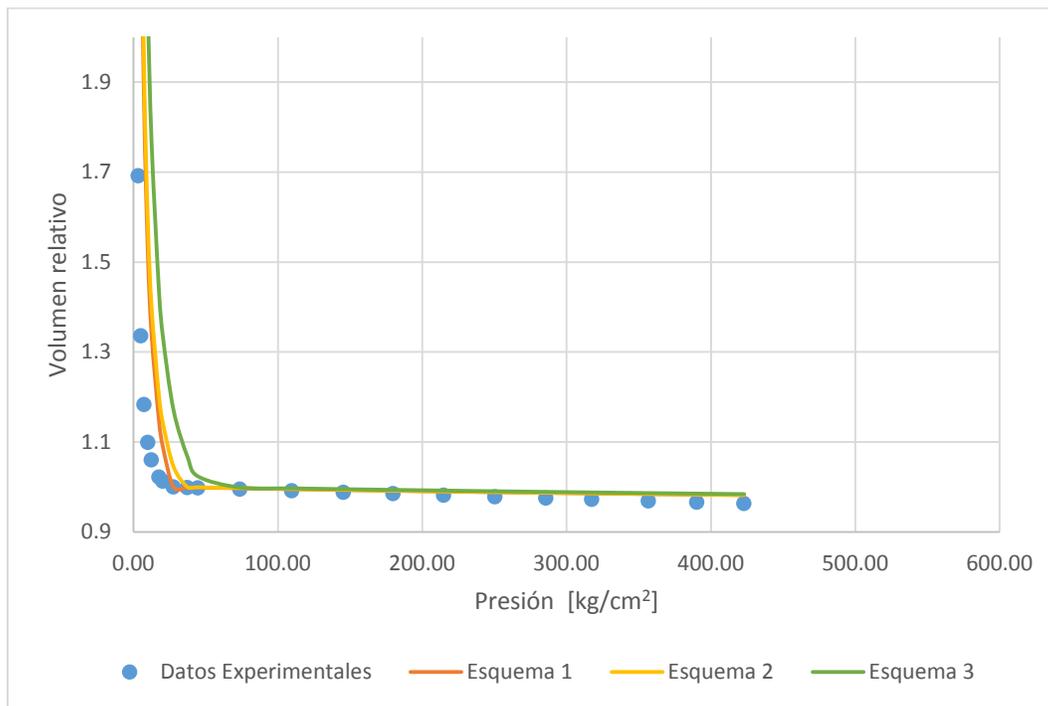


Figura b.2 Comportamiento del volumen relativo con la presión en el experimento CCE para el fluido B.

El factor de volumen del aceite, la relación de solubilidad y el factor de volumen del gas, se determinan del experimento de separación diferencial (**DL**), el cual se llevó a cabo de 423 [kg/cm²] hasta la presión atmosférica.

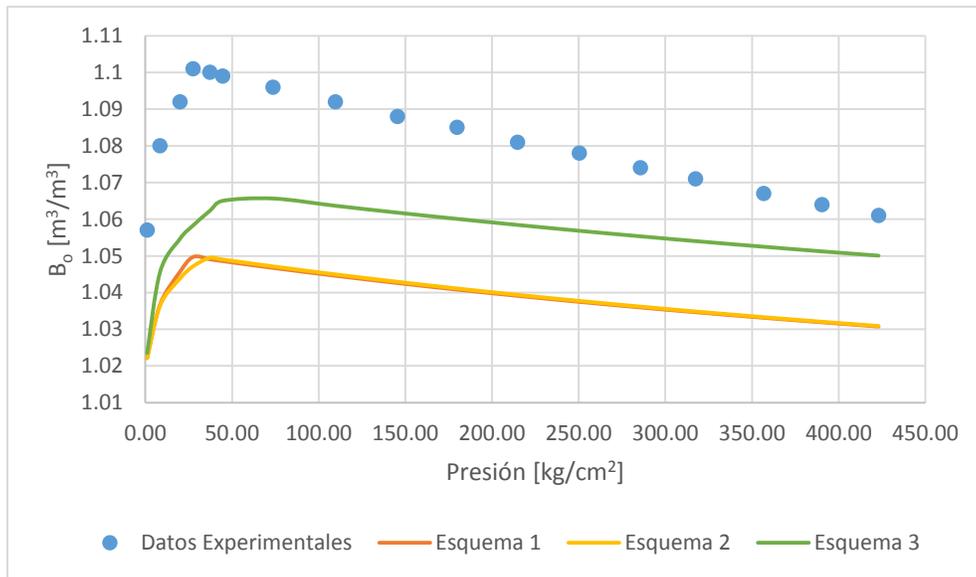


Figura b.3 Comportamiento del factor de volumen del aceite con la presión en el experimento DL para el fluido B.

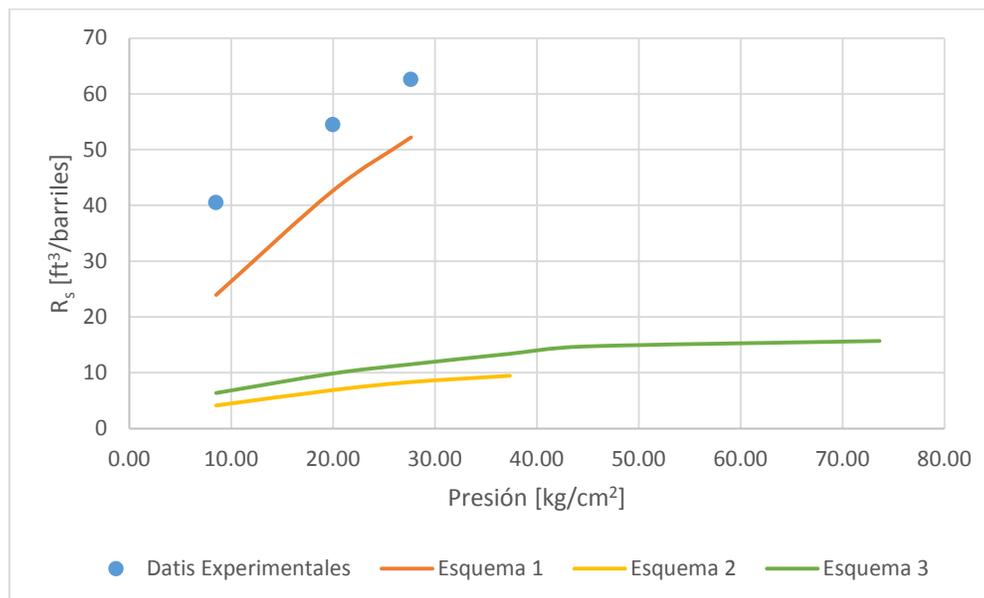


Figura b.4 Comportamiento de la relación de solubilidad con la presión en el experimento DL para el fluido B.

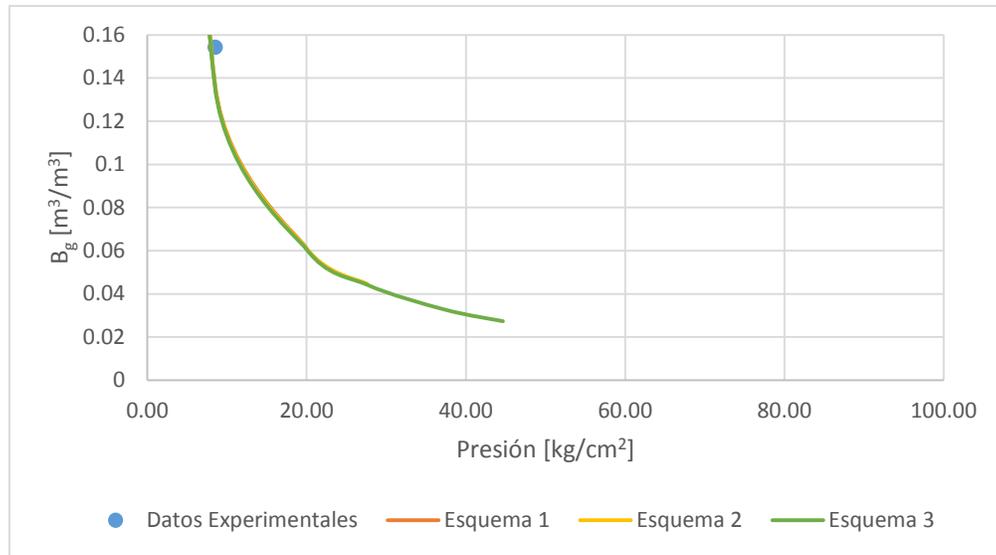


Figura b.5 Comportamiento del factor de volumen del gas con la presión en el experimento DL para el fluido B.

Finalmente, del experimento de separación de 1 etapa se obtuvieron los siguientes resultados.

Etapa	Presión [kg/cm^2]	Temperatura [$^{\circ}C$]
1	16.17	41
Tanque	1.05	15.6

Tabla b.9 Experimento de separación por etapas para el fluido B.

Etapa	RGA Experimental [$ft^3/barriles$]	RGA Esquema 1 [$ft^3/barriles$]	RGA Esquema 2 [$ft^3/barriles$]	RGA Esquema 3 [$ft^3/barriles$]
1	10.4	3.05225	9.81594	25.0246
Tanque	35.3	30.2201	24.2409	29.6903
	% Error			
	Etapa 1	70.65	5.62	140.62
	Tanque	14.39	31.33	15.89

Tabla b.10 Resultados del cálculo de la RGA en el experimento de separación por etapas del fluido B.

Apéndice C: Simulación PVT del fluido C

C.1 Datos de entrada

El fluido C consta de 24 componentes puros definidos y una fracción pesada C_{12}^+ al cual se le calculó su peso molecular y densidad respectivamente.

Componentes	% Mol
N ₂	5.186
CO ₂	21.42
H ₂ S	3.28
C ₁	25.144
C ₂	5.556
C ₃	3.533
i-C ₄	0.655
n-C ₄	1.853
i-C ₅	0.813
n-C ₅	1.351
C ₆	1.713
Mciclo-C ₅	0.2
Benceno	0.02
Ciclo-C ₆	0.17
C ₇	1.23
Mciclo-C ₆	0.298
Tolueno	0.118
C ₈	1.692
C ₂ -Benceno	0.271
m&p-Xileno	0.525
o-Xileno	0.413
C ₉	1.755
C ₁₀	2.577
C ₁₁	2.047
C ₁₂ ⁺	18.18

Tabla c.1 Composición del fluido C.

Fracción Plus	% Mol	Masa Molar [uma]	Densidad [g/cm ³]
C ₁₂ ⁺	18.18	430.44	0.95831

Tabla c.2 Datos de la fracción pesada del fluido C.

C.1.1 Propiedades globales del fluido C

Presión	380.85 [kg/cm ²]
Temperatura	116.62 [°C]
Presión de saturación	288.33 [kg/cm ²] a 116.62 [°C]

Tabla c.3 Propiedades globales del fluido C.

C.1.2 Distribución molar

Parámetros	Valor
β	282.4
η	148
α	1

Tabla c.4 Parámetros de la distribución gamma.

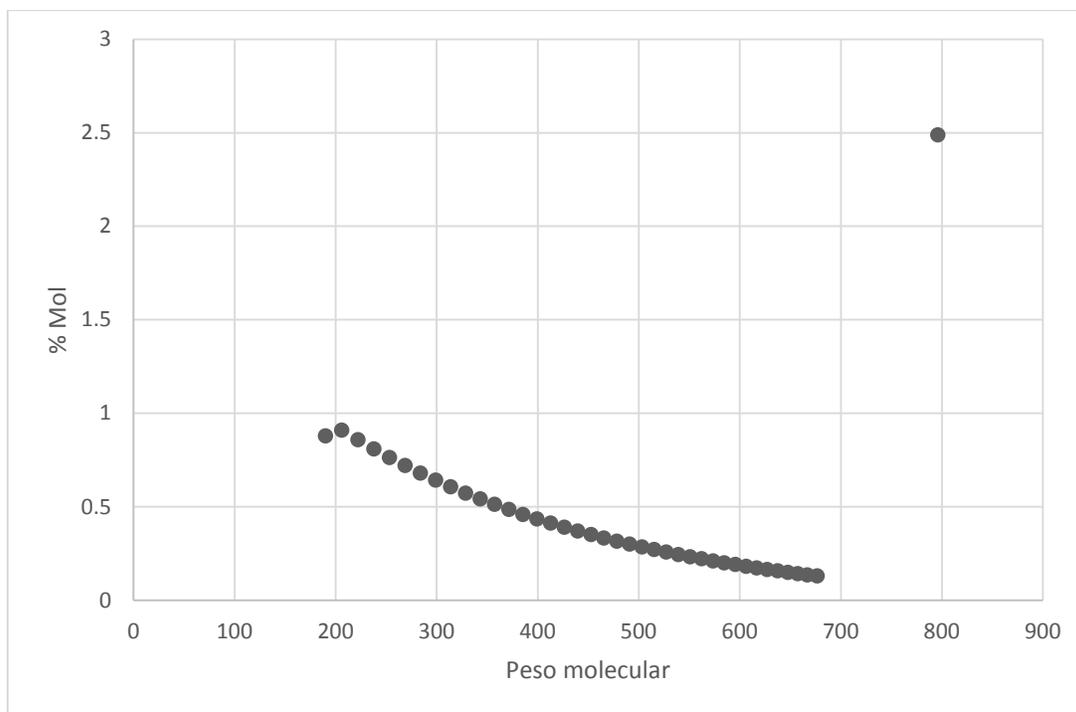


Figura c.1 Distribución molar del fluido C.

C.1.3 Esquemas de caracterización de la fracción pesada

C.1.3.1 Esquema de caracterización 1

Propiedades críticas: Correlación de Lee- Kesler

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C12+	18.18	430.44	0.9583	849.57	1159.04	164.05	1.064	21.75

Tabla c.5 Esquema de caracterización #1 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido C.

C.1.3.2 Esquema de caracterización 2

Propiedades críticas: Correlación de Riazi Daubert

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₁ :C ₁₅	4.21	220.65	0.876	928.08	1176.43	111.41	1.359	33.08
C ₁₆ :C ₂₀	3.22	297.21	0.920	684.31	1026.54	206.13	0.754	17.20
C ₂₀ :C ₂₆	2.84	376.14	0.949	789.79	1123.15	178.73	0.877	19.82
C ₂₇ :C ₄₃	2.87	473.37	0.976	890.05	1213.96	158.3	1.003	22.22
C ₄₄ :C ₅₀	5.02	698.13	1.045	1039.58	1364.93	144.25	1.146	23.93

Tabla c.6 Esquema de caracterización #2 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido C.

C.1.3.3 Esquema de caracterización 3

Propiedades críticas: Correlación de Expansión-Perturbación

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₁ :C ₁₅	4.216	220.65	0.876	928.08	1205.67	112.35	0.892	28.78
C ₁₆ :C ₂₀	3.220	297.21	0.920	684.318	1093.22	253.73	0.483	14.97
C ₂₀ :C ₂₆	2.846	376.14	0.949	789.791	1205.2	227.09	0.532	17.24
C ₂₇ :C ₄₃	2.874	473.37	0.976	890.056	1312.13	207.19	0.575	19.33
C ₄₄ :C ₅₀	5.022	698.13	1.045	1039.58	1494.09	205.39	0.619	20.82

Tabla c.7 Esquema de caracterización #3 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido C.

C.2 Predicciones

C.2.1 Presión de saturación

La presión de saturación experimental a la temperatura del yacimiento es de 288.33 [kg/cm²].

Experimental [kg/cm ²]	Esquema 1	Esquema 2	Esquema 3
288.33	243.64	326.79	283.39
% Error	15.50	13.34	1.71

Tabla c.8 Presión de saturación calculada con los distintos esquemas de caracterización para el fluido C.

C.2.2 Propiedades PVT

El estudio de expansión a composición constante que se llevó a cabo a la temperatura de yacimiento proporciona los resultados del volumen relativo contra la presión.

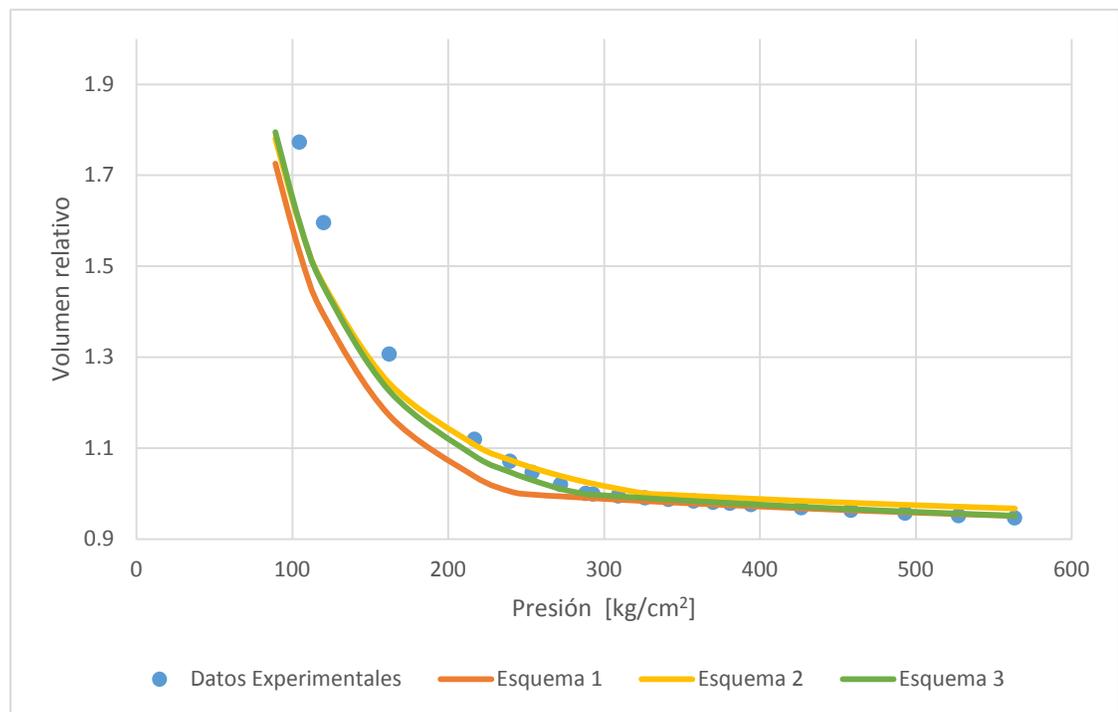


Figura c.2 Comportamiento del volumen relativo con la presión en el experimento CCE para el fluido C.

El factor de volumen del aceite, la relación de solubilidad y el factor de volumen del gas, se determinan del experimento de separación diferencial **DL**, el cual se llevó a cabo de 563 [kg/cm²] hasta 29 [kg/cm²].

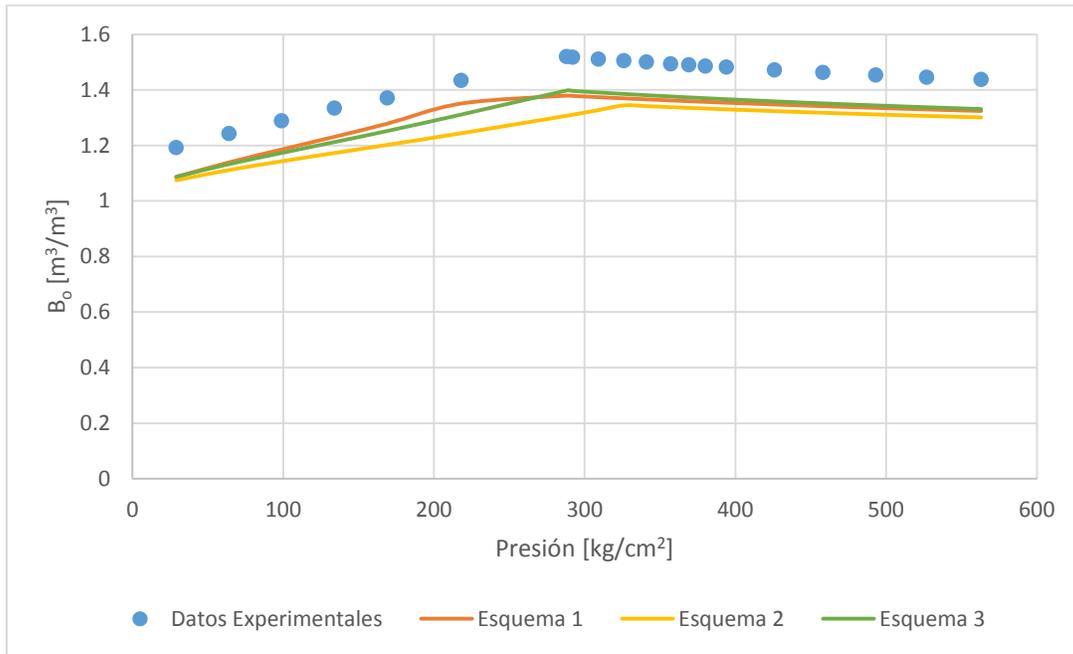


Figura c.3 Comportamiento del factor de volumen del aceite con la presión en el experimento DL para el fluido C.

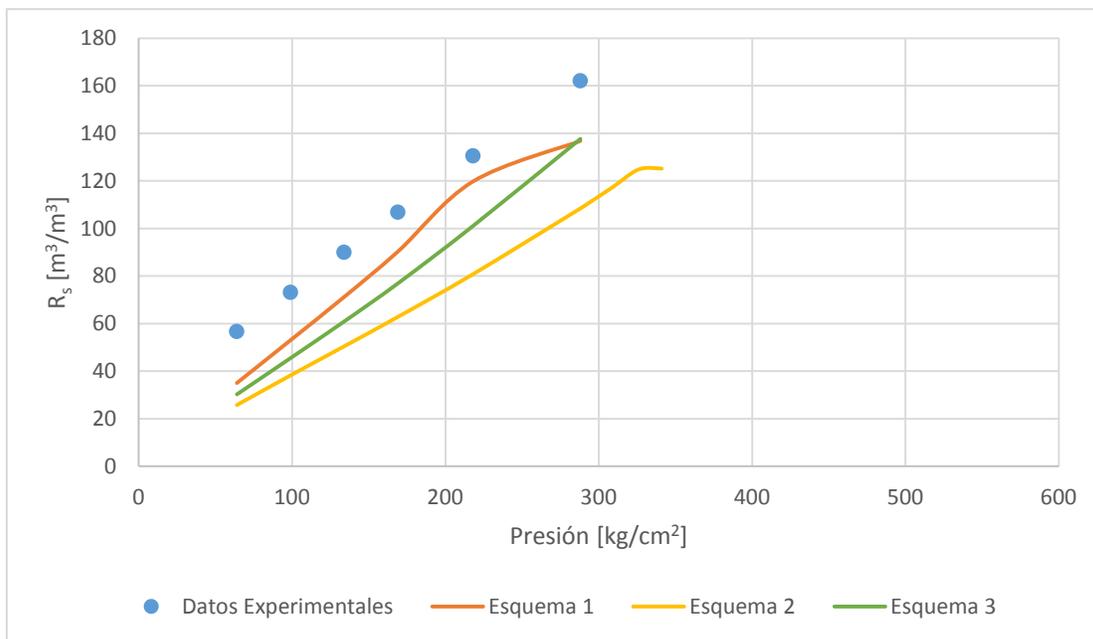


Figura c.4 Comportamiento de la relación de solubilidad con la presión en el experimento DL para el fluido C.

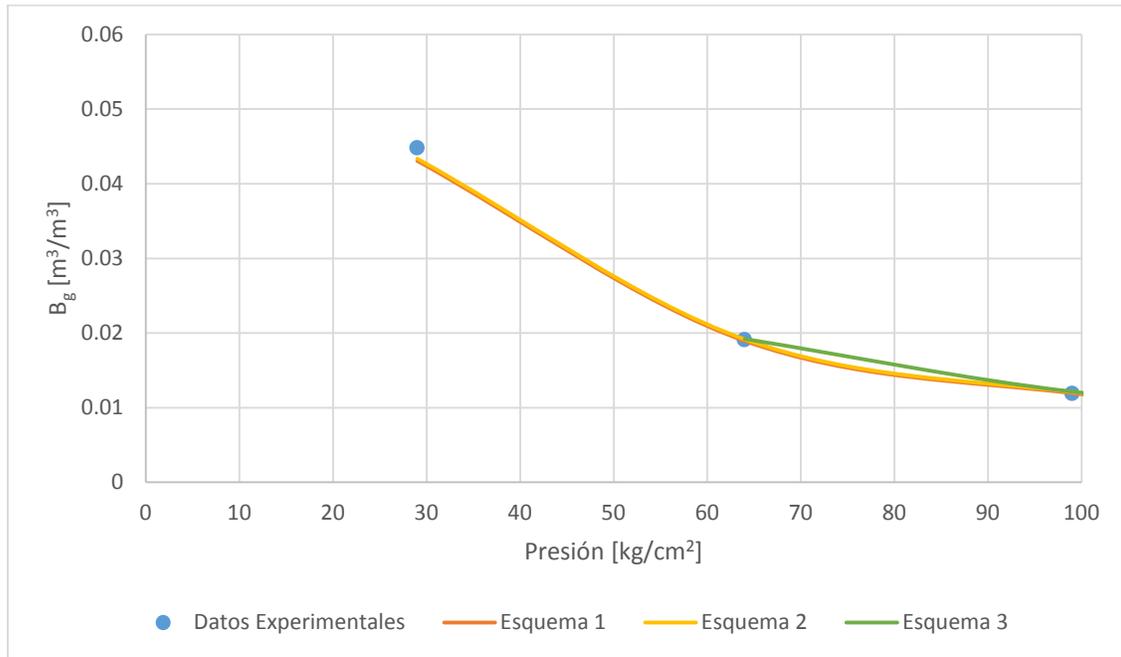


Figura c.5 Comportamiento del factor de volumen del gas con la presión en el experimento DL para el fluido C.

Finalmente, del experimento de separación de dos etapas se obtuvieron los siguientes resultados.

Etapa	Presión [kg/cm²]	Temperatura [°C]
1	26	50
2	8	40
Tanque	1.03	15.6

Tabla c.9 Experimento de separación por etapas para el fluido C.

Etapa	RGA Experimental [ft³/barriles]	Esquema 1 [ft³/barriles]	Esquema 2 [ft³/barriles]	Esquema 3 [ft³/barriles]
1	128.1	106.487	103.147	112.7
2	13.9	12.8801	8.47322	10.084
Tanque	9.5	7.58138	4.94787	5.7023
	% Error			
	Etapa 1	16.87	19.47	12.02
	Etapa 2	7.33	39.04	27.45
	Tanque	20.19	47.91	39.97

Tabla c.10 Resultados del cálculo de la RGA en el experimento de separación por etapas del fluido C.

Apéndice D: Simulación PVT del fluido D

D.1 Datos de entrada

El fluido D consta de 24 componentes puros definidos y una fracción pesada C_{12}^+ al cual se le calculó su peso molecular y densidad respectivamente.

Componentes	% Mol
N ₂	0.407
CO ₂	5.204
H ₂ S	7.504
C ₁	5.754
C ₂	2.373
C ₃	3.612
i-C ₄	0.514
n-C ₄	2.163
i-C ₅	1.05
n-C ₅	1.597
C ₆	2.8
Mciclo-C ₅	0.339
Benceno	0.074
Ciclo-C ₆	0.149
C ₇	2.274
Mciclo-C ₆	0.272
Tolueno	0.317
C ₈	2.549
C ₂ -Benceno	0.129
m&p-Xileno	0.191
o-Xileno	0.136
C ₉	2.716
C ₁₀	3.248
C ₁₁	3.165
C ₁₂ ⁺	51.46

Tabla d.1 Composición del fluido D.

Fracción Plus	% Mol	Masa Molar [uma]	Densidad [g/cm ³]
C ₁₂ ⁺	51.46	579.32	1.0062

Tabla d.2 Datos de la fracción pesada del fluido D.

D.1.1 Propiedades globales fluido D

Presión	186 [kg/cm ²]
Temperatura	110 [°C]
Presión de saturación	42.09 [kg/cm ²] a 110 [°C]

Tabla d.3 Propiedades globales del fluido D.

D.1.2 Distribución molar

Parámetros	Valor
β	431.32
η	148
α	1

Tabla d.4 Parámetros de la distribución gamma.

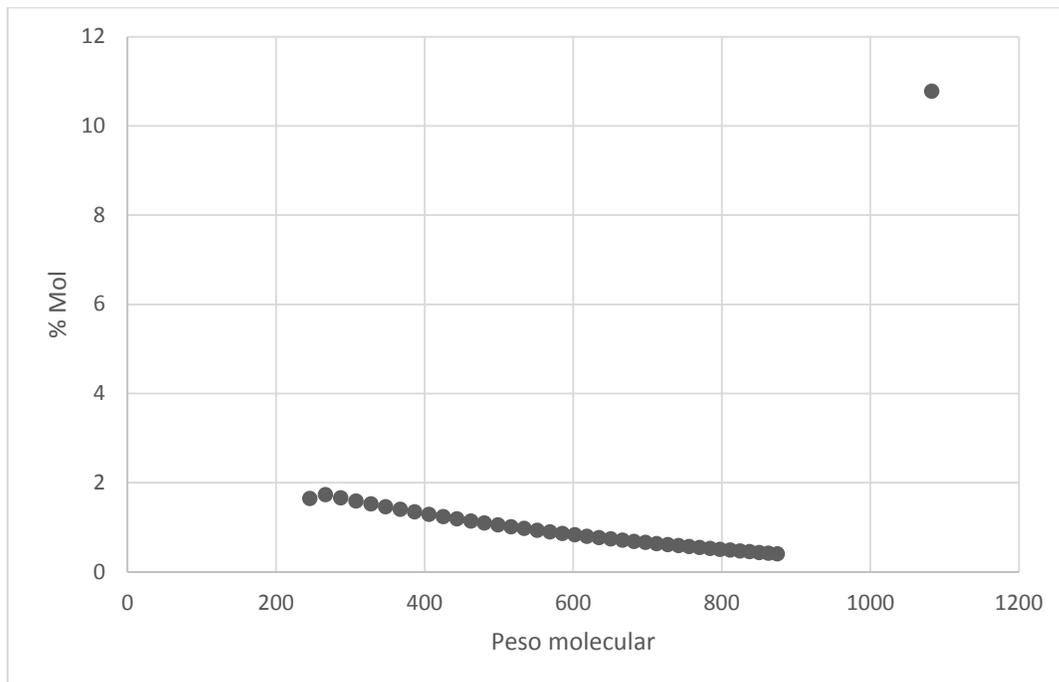


Figura d.1 Distribución molar del fluido D.

D.1.3 Esquemas de caracterización de la fracción pesada

D.1.3.1 Esquema de caracterización 1

Propiedades críticas: Correlación de Lee- Kesler

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₂ ⁺	51.46	579.32	1.006	972.93	1278.75	144.44	1.184	23.72

Tabla d.5 Esquema de caracterización #1 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido D.

D.1.3.2 Esquema de caracterización 2

Propiedades críticas: Correlación de Riazi Daubert

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₁ :C ₁₅	10.98	304.59	0.990	928.08	1250.31	153.00	1.046	22.88
C ₁₆ :C ₂₀	8.33	440.33	1.047	859.04	1233.4	200.12	0.834	17.46
C ₂₀ :C ₂₆	8.50	587.6	1.086	963.48	1334.5	181.35	0.934	19.38
C ₂₇ :C ₄₃	7.94	772.38	1.124	1051.35	1421.96	170.12	1.013	20.94
C ₄₄ :C ₅₀	15.69	1082.6	1.298	1067.61	1533.91	236.67	0.804	18.64

Tabla d.6 Esquema de caracterización #2 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido D.

D.1.3.3 Esquema de caracterización 3

Propiedades críticas: Correlación de Expansión-Perturbación

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₁ :C ₁₅	10.98	304.59	0.990	928.08	1356.16	203.74	0.586	19.90
C ₁₆ :C ₂₀	8.33	440.33	1.047	859.04	1343.59	284.72	0.501	15.19
C ₂₀ :C ₂₆	8.50	587.6	1.086	963.48	1455.37	266.63	0.560	16.86
C ₂₇ :C ₄₃	7.94	772.38	1.124	1051.35	1548.08	255.78	0.617	18.22
C ₄₄ :C ₅₀	15.69	1082.6	1.298	1067.61	1593.47	309.17	0.6469	16.21

Tabla d.7 Esquema de caracterización #3 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido D.

D.2 Predicciones

D.2.1 Presión de saturación

La presión de saturación experimental a la temperatura del yacimiento es de 42.09 [kg/cm²].

Experimental [kg/cm ²]	Esquema 1	Esquema 2	Esquema 3
42.09	40.3	57.83	63.6
% Error	4.25	37.40	51.10

Tabla d.8 Presión de saturación calculada con los distintos esquemas de caracterización para el fluido D.

D.2.2 Propiedades PVT

El estudio de expansión a composición constante que se llevó a cabo a la temperatura de yacimiento entrega los resultados del volumen relativo contra la presión.

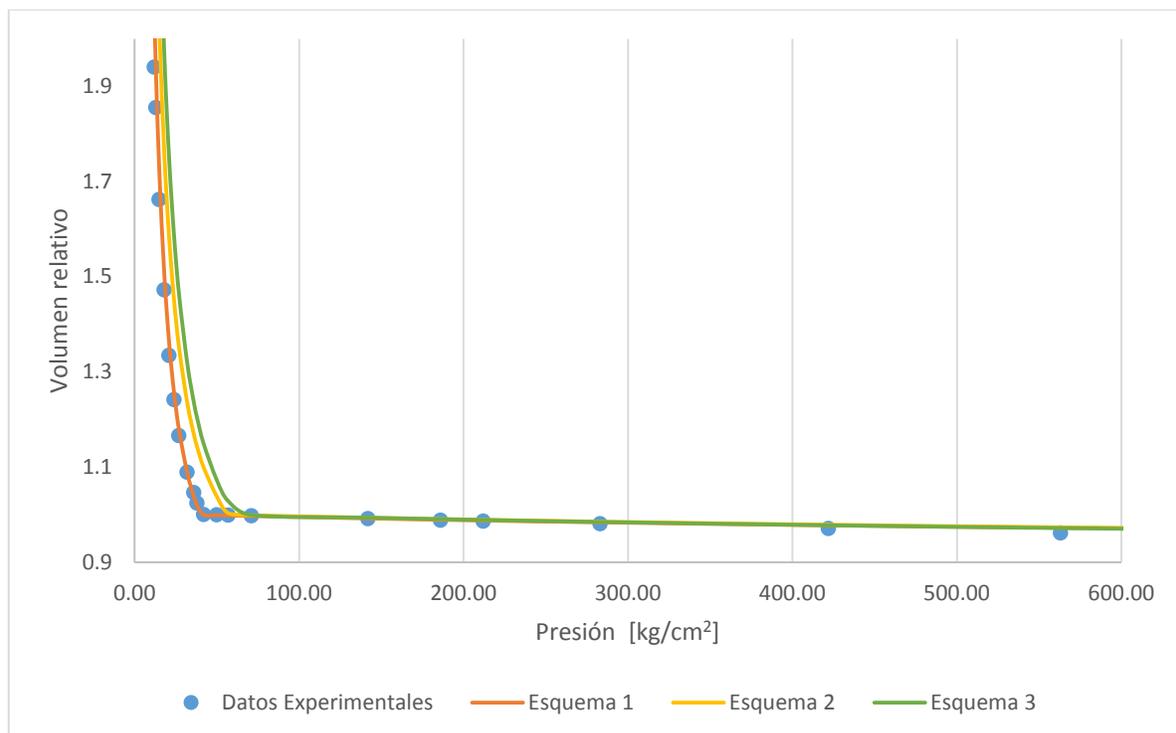


Figura d.2 Comportamiento del volumen relativo con la presión en el experimento CCE para el fluido D.

El factor de volumen del aceite, la relación de solubilidad y el factor de volumen del gas, se determinan del experimento de separación diferencial **DL**, el cual se llevó a cabo de 584 [kg/cm²] hasta la presión atmosférica.

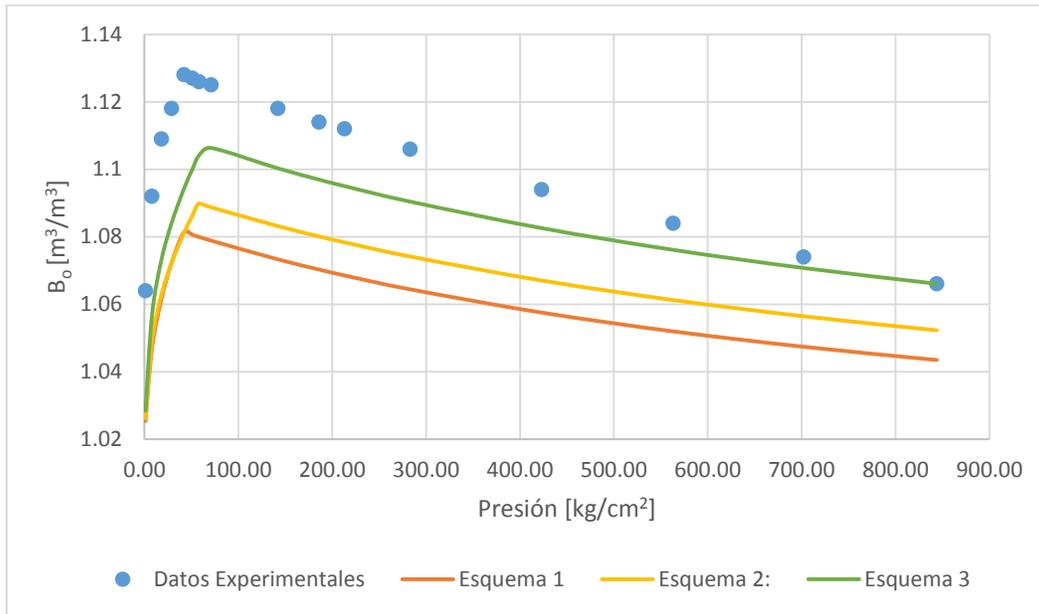


Figura d.3 Comportamiento del factor de volumen del aceite con la presión en el experimento DL para el fluido D.

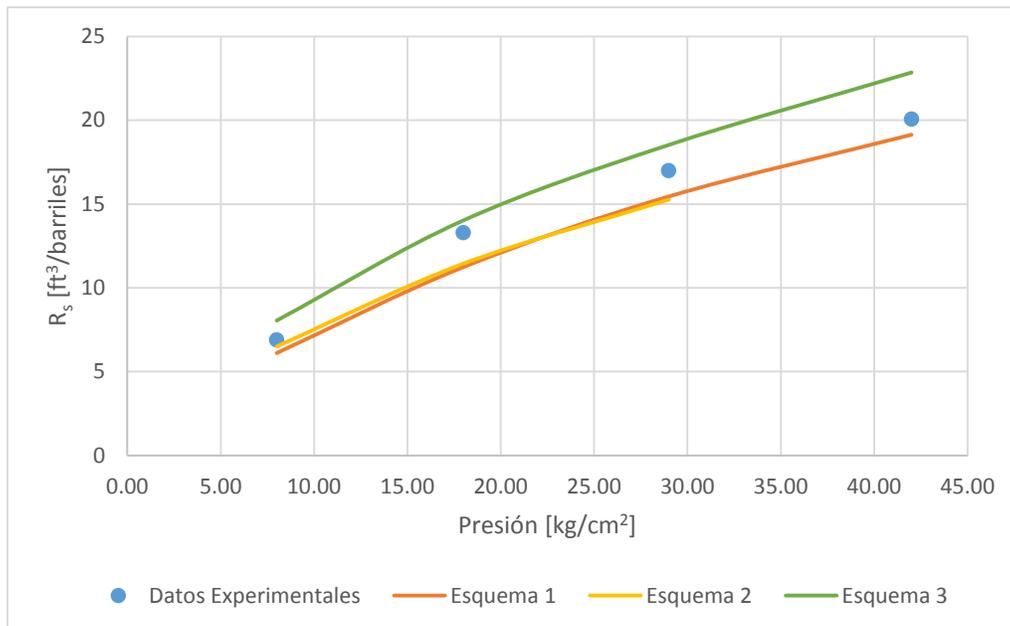


Figura d.4 Comportamiento de la relación de solubilidad con la presión en el experimento DL para el fluido D.

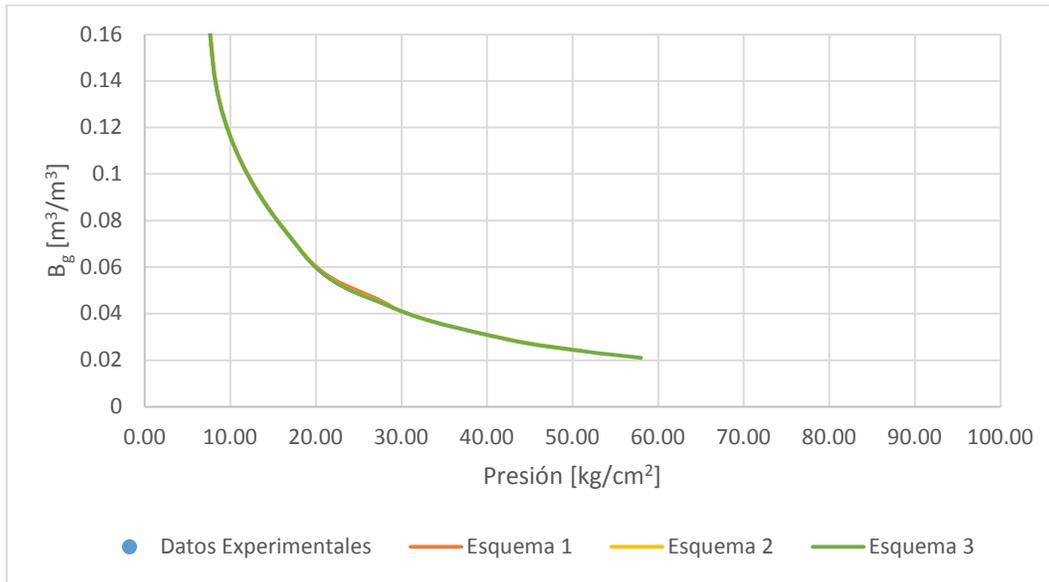


Figura d.5 Comportamiento del factor de volumen del gas con la presión en el experimento DL para el fluido D.

Finalmente, del experimento de separación de una etapa se obtuvieron los siguientes resultados.

Etapa	Presión [kg/cm²]	Temperatura [°C]
1	11.58	45
Tanque	1.03	15.6

Tabla d.9 Experimento de separación por etapas para el fluido D.

Etapa	RGA Experimental [ft³/barriles]	RGA Esquema 1 [ft³/barriles]	RGA Esquema 2 [ft³/barriles]	RGA Esquema 3 [ft³/barriles]
1	6.8	5.41	9.4	12.09
Tanque	9.78	7.12	6.3	7.5
	% Error			
	Etapa 1	20.44	38.24	77.79
	Tanque	27.20	35.58	23.31

Tabla d.10 Resultados del cálculo de la RGA en el experimento de separación por etapas del fluido D.

Apéndice E: Simulación PVT del fluido F

E.1 Datos de entrada

Componente	% mol
N ₂	0.254
CO ₂	8.364
H ₂ S	2.764
C ₁	25.69
C ₂	6.665
C ₃	5.738
i-C ₄	0.95
n-C ₄	4.364
i-C ₅	1.941
n-C ₅	2.709
C ₆	4.1
C ₇	3.48
C ₈	3.258
C ₉	2.912
C ₁₀	2.814
C ₁₁ ⁺	23.991

Tabla e.1 Composición del fluido F.

Fracción plus	% Mol	Masa molar [uma]	Densidad [g/cm ³]
C ₁₁ ⁺	23.991	376.5	0.9376

Tabla e.2 Datos de la fracción pesada del fluido F.

E.1.1 Propiedades globales fluido F

Presión	452.8 [kg/cm ²]
Temperatura	130 [°C]
Presión de saturación	205 [kg/cm ²] a 130 [°C]

Tabla e.3 Propiedades globales del fluido F.

E.1.2 Distribución molar

Parámetros	Valor
β	242.5
η	134
α	1

Tabla e.4 Parámetros de la distribución gamma.

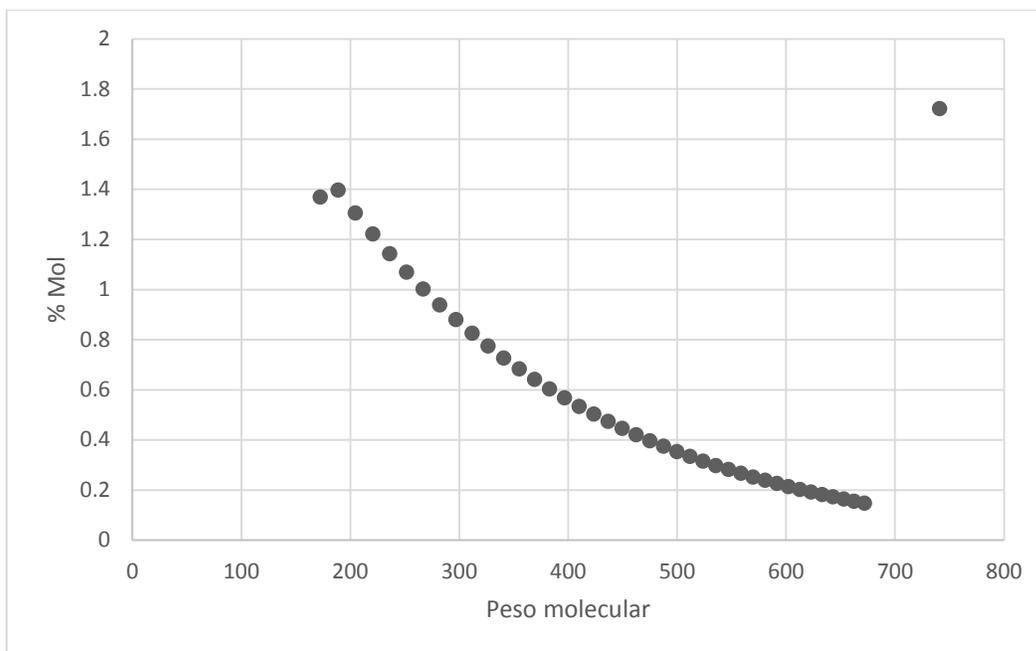


Figura e.1 Comportamiento del volumen relativo con la presión en el experimento CCE para el fluido F.

E.1.3 Esquemas de caracterización de la fracción pesada

E.1.3.1 Esquema de caracterización 1

Propiedades críticas: Correlación de Lee- Kesler

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T_b [°F]	T_c [°F]	P_c [psig]	ω	V_m [ft ³ /lb-mol]
C_{11}^+	23.99	376.5	0.937	790.19	1103.07	176.69	0.999	20.56

Tabla e.5 Esquema de caracterización #1 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido F.

E.1.3.2 Esquema de caracterización 2

Propiedades críticas: Correlación de Riazi Daubert

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T_b [°F]	T_c [°F]	P_c [psig]	ω	V_m [ft ³ /lb-mol]
$C_{10}:C_{16}$	5.29	195.82	0.859	928.08	1164.79	105.74	1.425	34.68
$C_{17}:C_{23}$	4.15	257.99	0.902	620.52	967.20	226.3	0.684	15.63
$C_{24}:C_{33}$	3.88	324.37	0.931	723.73	1063.21	195.42	0.798	18.15
$C_{33}:C_{44}$	3.76	406.55	0.959	824.08	1154.79	171.57	0.918	20.60
$C_{45}:C_{50}$	6.89	599.28	1.010	986.49	1304.45	144.70	1.119	24.02

Tabla e.6 Esquema de caracterización #2 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido F.

E.1.3.3 Esquema de Caracterización 3

Propiedades críticas: Correlación de Expansión-Perturbación

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T_b [°F]	T_c [°F]	P_c [psig]	ω	V_m [ft ³ /lb-mol]
$C_{10}:C_{16}$	5.29	195.82	0.859	928.08	1180.25	102.63	0.990	30.18
$C_{17}:C_{23}$	4.15	257.99	0.902	620.52	1025.32	273.08	0.451	13.60
$C_{24}:C_{33}$	3.88	324.37	0.931	723.73	1135.74	243.71	0.501	15.79
$C_{33}:C_{44}$	3.76	406.55	0.959	824.08	1242.57	220.54	0.546	17.92
$C_{45}:C_{50}$	6.89	599.28	1.010	986.49	1420.92	196.83	0.607	20.90

Tabla e.7 Esquema de caracterización #3 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido F.

E.2 Predicciones

E.2.1 Presión de saturación

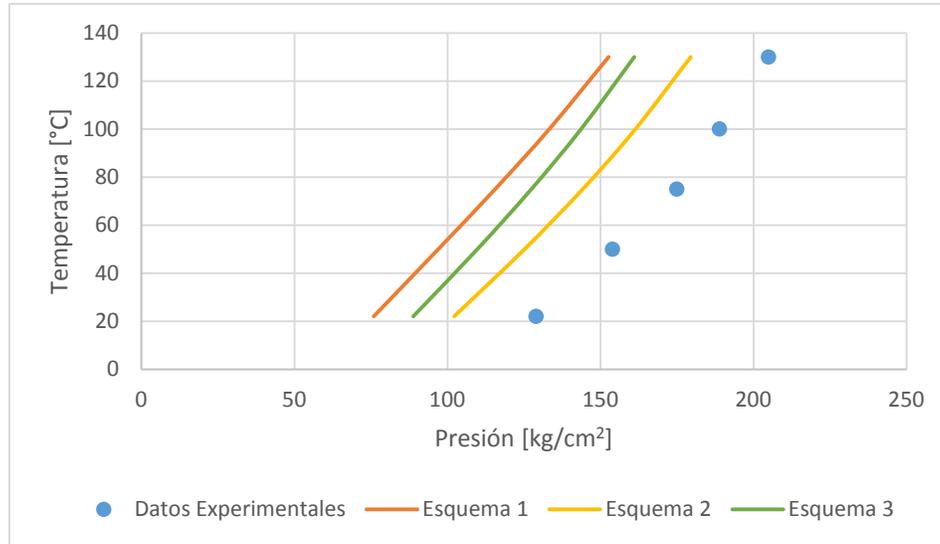


Figura e.2 Presión de saturación a diferentes temperaturas para el fluido F.

E.2.2 Propiedades PVT

El estudio de expansión a composición constante que se llevó a cabo a la temperatura de yacimiento, 110 [°C], desde 350 [kg/cm²] hasta 125 [kg/cm²] entrega los resultados del volumen relativo contra la presión.

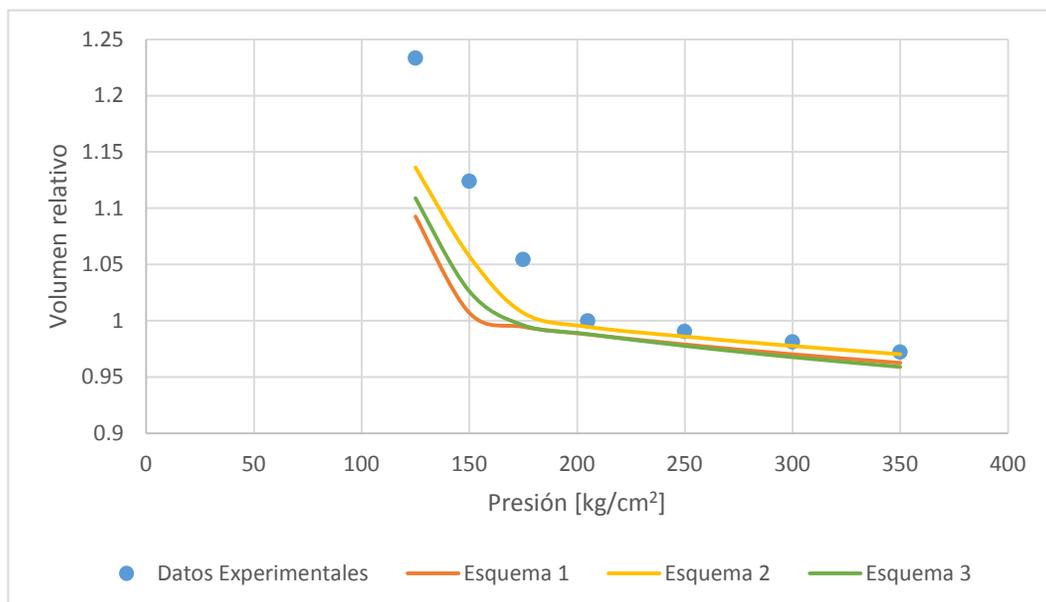


Figura e.3 Comportamiento del volumen relativo con la presión en el experimento CCE para el fluido F.

El factor de volumen del aceite, la relación de solubilidad y el factor de volumen del gas, se determinan del experimento de separación diferencial **DL**, el cual se llevó a cabo de 563 [kg/cm²] hasta 29 [kg/cm²].

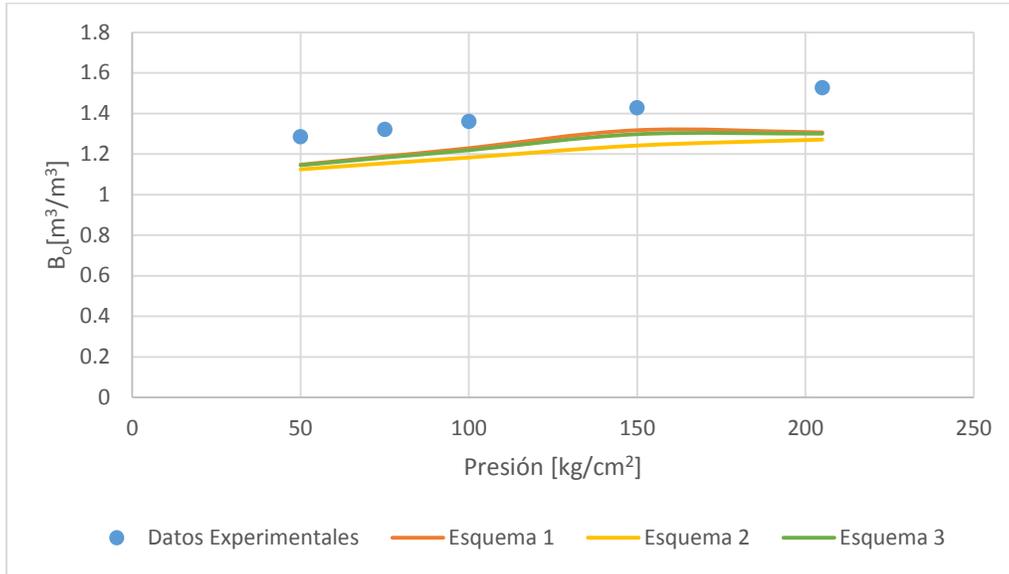


Figura e.5 Comportamiento del factor de volumen del aceite por debajo de la presión de saturación en el experimento DL para el fluido F.

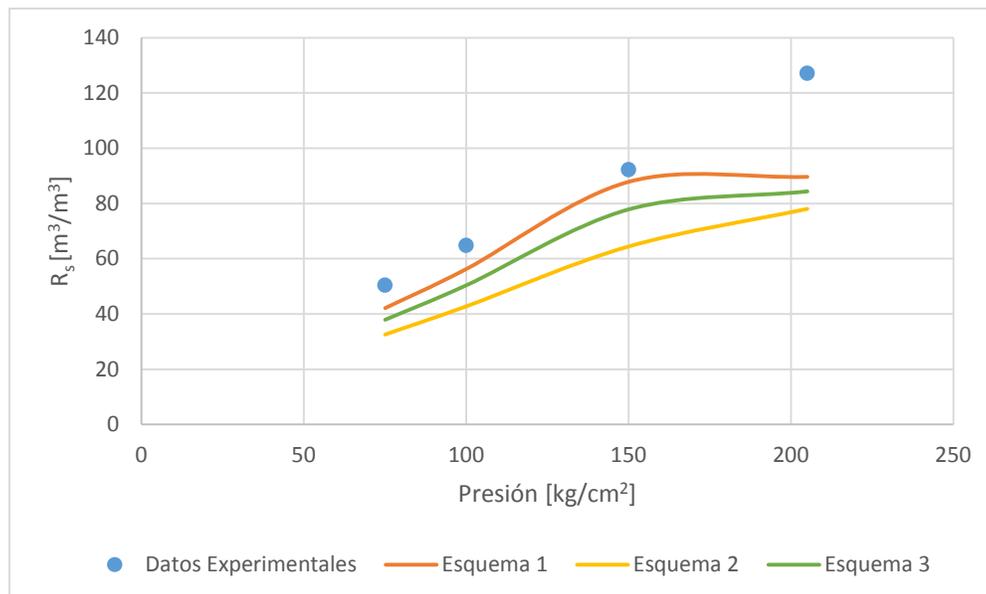


Figura e.6 Comportamiento de la relación de solubilidad por debajo de la presión de saturación en el experimento DL para el fluido F.

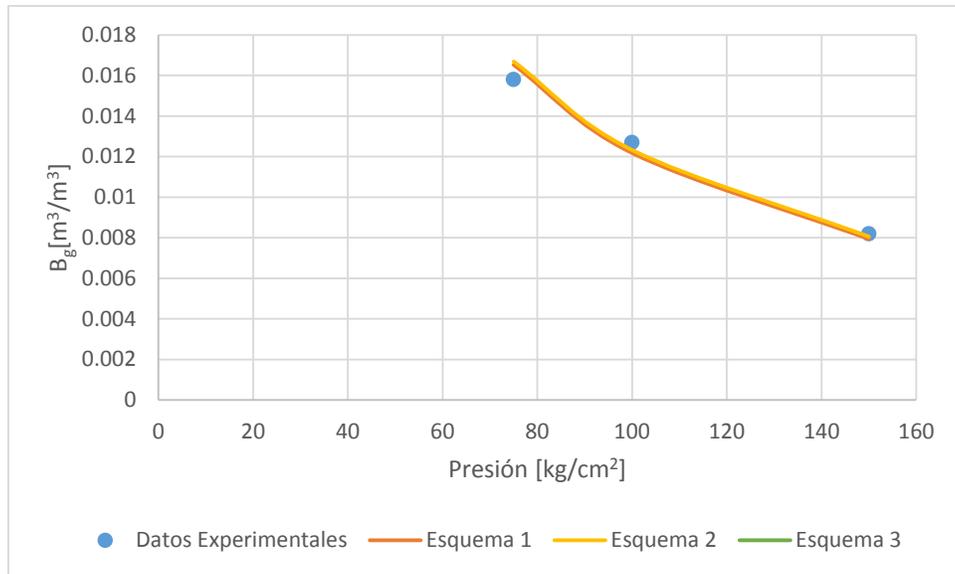


Figura e.7 Comportamiento del factor de volumen del gas con la presión de saturación en el experimento DL para el fluido F.

Finalmente, del experimento de separación de tres etapas se obtuvieron los siguientes resultados.

Etapa	Presión [kg/cm ²]	Temperatura [°C]
1	20	100
2	10.5	95
3	6	95

Tabla e.8 Experimento de separación por etapas para el fluido F.

Etapa	RGA Experimental [m ³ /m ³]	Esquema 1 [m ³ /m ³]	Esquema 2 [m ³ /m ³]	Esquema 3 [m ³ /m ³]
1	86.99	78.3634	69.6309	74.5252
2	7.33	5.30218	3.9696	4.63544
3	5.27	3.51767	2.63456	3.02169
	% Error			
	Etapa 1	9.92	19.96	14.33
	Etapa 2	27.66	45.84	36.76
	Etapa 3	33.25	50.01	42.66

Tabla e.9 Resultados del cálculo de la RGA en el experimento de separación por etapas del fluido F.

Apéndice F: Simulación PVT del fluido G

F.1 Datos de entrada

Componente	% mol
N ₂	0.343
CO ₂	1.127
H ₂ S	1.329
C ₁	14.308
C ₂	3.549
C ₃	8.277
i-C ₄	3.385
n-C ₄	3.641
i-C ₅	1.31
n-C ₅	1.505
C ₆	1.657
C ₇	0.614
C ₈	1.011
C ₉	1.253
C ₁₀	1.59
C ₁₁ ⁺	55.101

Tabla f.1 Composición del fluido G.

Fracción Plus	% Mol	Masa Molar [uma]	Densidad [g/cm ³]
C ₁₁ ⁺	55.101	595	1.0105

Tabla f.2 Datos de la fracción pesada del fluido G.

F.1.1 Propiedades globales fluido G

Presión	299.9 [kg/cm ²]
Temperatura	132 [°C]
Presión de saturación	70 [kg/cm ²] a 132 [°C]

Tabla f.3 Propiedades globales del fluido G.

F.1.2 Distribución molar

Parámetros	Valor
β	461
η	134
α	1

Tabla f.4 Parámetros de la distribución gamma.

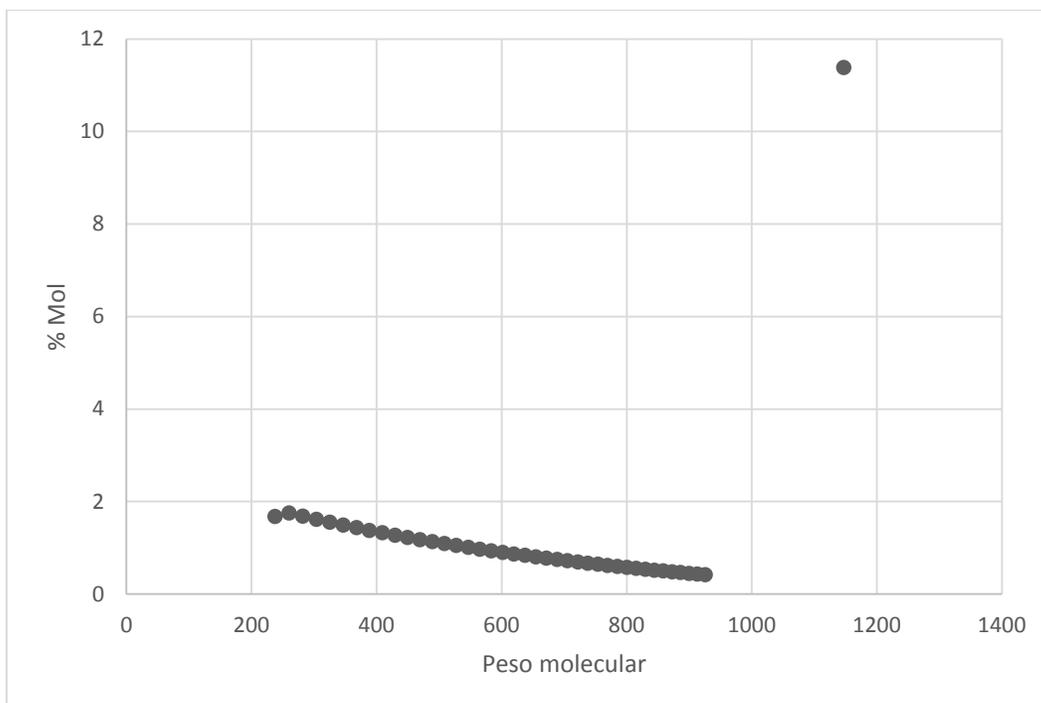


Figura f.1 Comportamiento del volumen relativo con la presión en el experimento CCE para el fluido G.

F.1.3 Esquemas de caracterización de la fracción pesada

F.1.3.1 Esquema de caracterización 1

Propiedades críticas: Correlación de Lee- Kesler

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₁ ⁺	55.1	595	1.01	983.34	1289.05	143.10	1.194	23.87

Tabla f.5 Esquema de caracterización #1 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido G.

F.1.3.2 Esquema de caracterización 2

Propiedades críticas: Correlación de Riazi Daubert

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₀ :C ₁₆	11.2	300.79	1.004	928.08	1258.55	158.28	1.019	22.02
C ₁₇ :C ₂₃	9.63	455.04	1.071	872.8	1257.53	206.20	0.821	17.06
C ₂₄ :C ₃₃	9.24	629.49	1.116	983.2	1366.71	187.47	0.919	19.05
C ₃₃ :C ₄₄	7.44	826.59	1.155	1063.2	1448.98	178.54	0.981	20.47
C ₄₅ :C ₅₀	17.57	1147.34	1.333	1055.2	1543.84	258.08	0.754	18.11

Tabla f.6 Esquema de caracterización #2 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido G.

F.1.3.3 Esquema de caracterización 3

Propiedades críticas: Correlación de Expansión-Perturbación

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₀ :C ₁₆	11.2	300.79	1.004	928.08	1180.25	102.63	0.990	30.18
C ₁₇ :C ₂₃	9.63	455.04	1.071	872.8	1207.76	148.98	0.715	23.76
C ₂₄ :C ₃₃	9.24	629.49	1.116	983.2	1324.87	133.64	0.735	26.64
C ₃₃ :C ₄₄	7.44	826.59	1.155	1063.2	1420.33	129.48	0.726	27.92
C ₄₅ :C ₅₀	17.57	1147.34	1.333	1055.2	1475.08	171.40	0.649	23.47

Tabla f.7 Esquema de caracterización C₇, # 3 de la fracción pesada usada en la simulación PVT del fluido G.

F.2 Predicciones

F.2.1 Presión de saturación

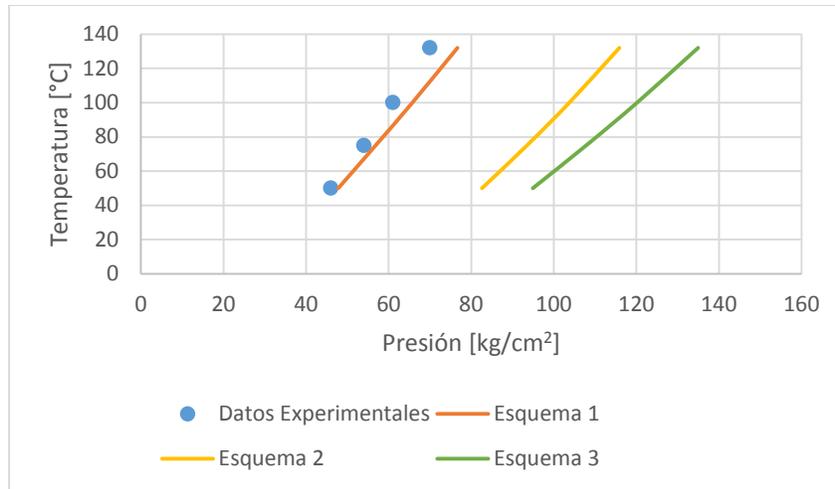


Figura f.2 Presión de saturación a diferentes temperaturas para el fluido G.

F.2.2 Propiedades PVT

El estudio de expansión a composición constante que se llevó a cabo a la temperatura de yacimiento, 110 [°C], desde 350 [kg/cm²] hasta 125 [kg/cm²] entrega los resultados del volumen relativo contra la presión.

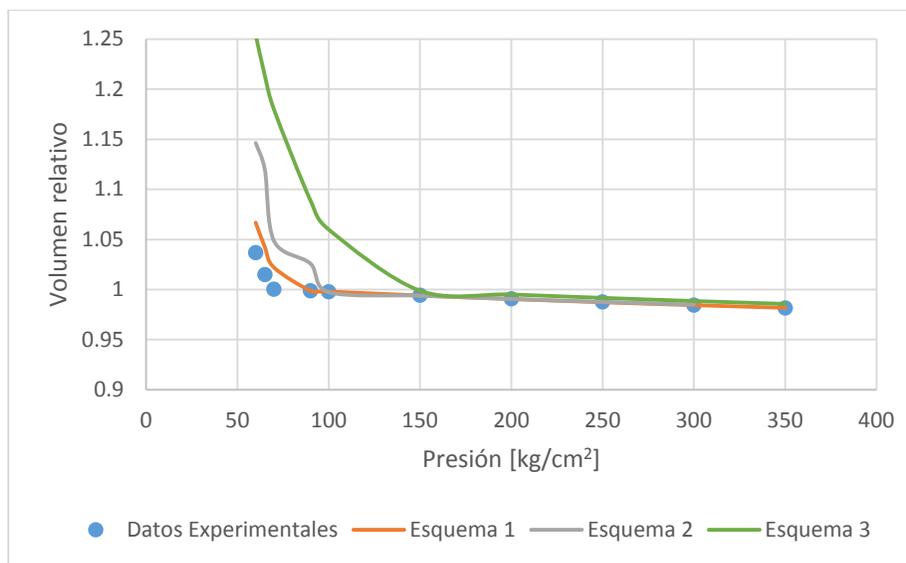


Figura f.3 Comportamiento del volumen relativo con la presión en el experimento CCE para el fluido G.

El factor de volumen del aceite, la relación de solubilidad y el factor de volumen del gas, se determinan del experimento de separación diferencial DL, el cual se llevó a cabo de 563 [kg/cm²] hasta la presión atmosférica.

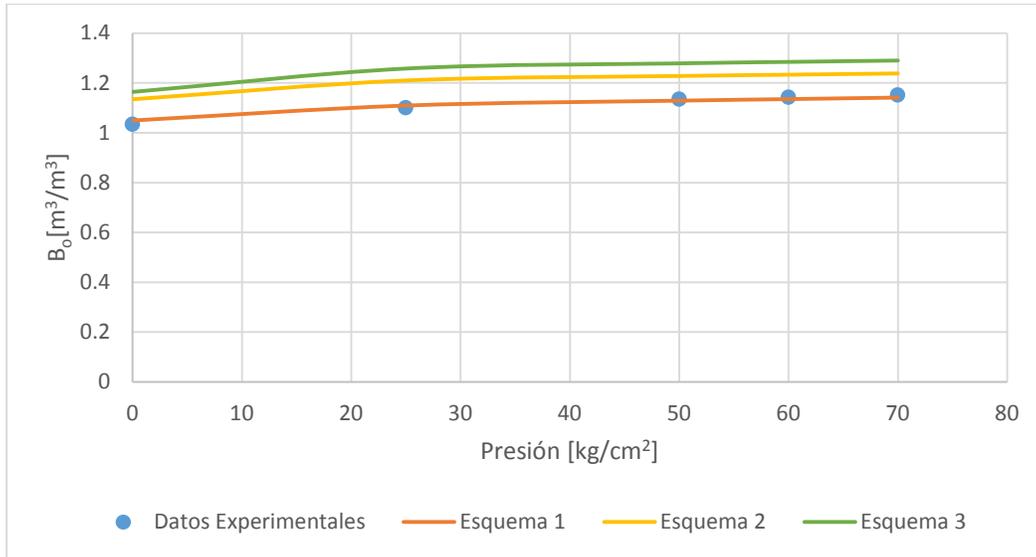


Figura f.5 Comportamiento del factor de volumen del aceite por debajo de la presión de saturación en el experimento DL para el fluido G.

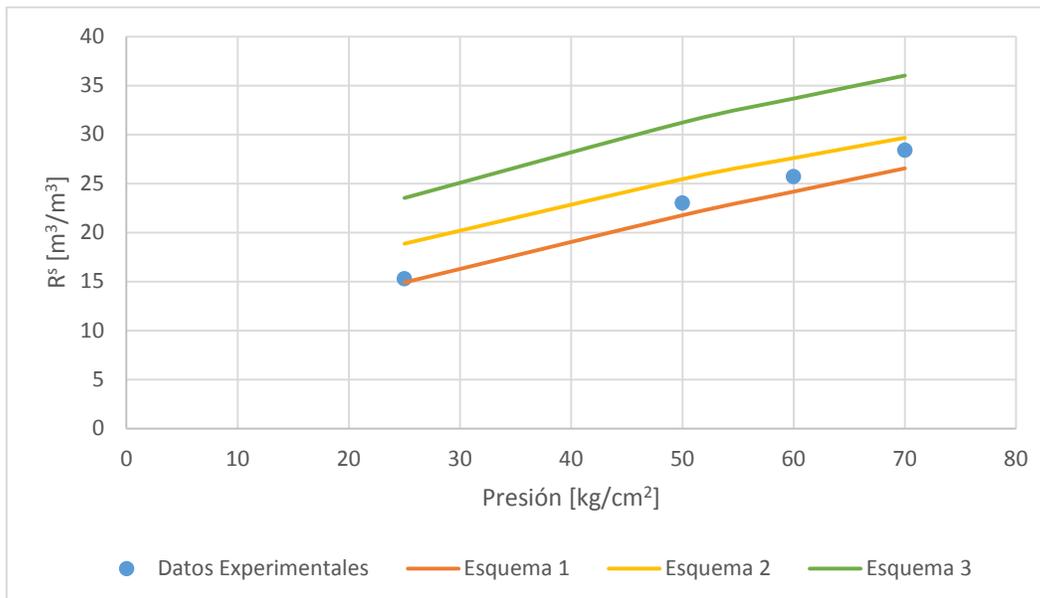


Figura f.6 Comportamiento de la relación de solubilidad por debajo de la presión de saturación en el experimento DL para el fluido G.

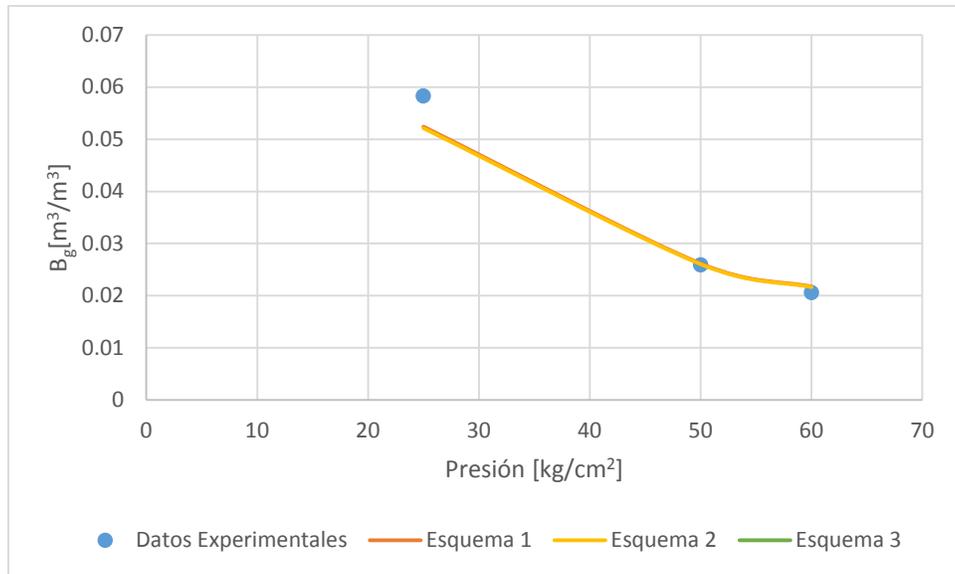


Figura f.7 Comportamiento del factor de volumen del gas con la presión de saturación en el experimento DL para el fluido G.

Finalmente, del experimento de separación de tres etapas se obtuvieron los siguientes resultados.

Etapa	Presión [kg/cm²]	Temperatura [°C]
1	20	80
2	0	20

Tabla f.8 Experimento de separación por etapas para el fluido G.

Etapa	RGA Experimental [m³/m³]	Esquema 1 [m³/m³]	Esquema 2 [m³/m³]	Esquema 3 [m³/m³]
1	12.16	10.86	16.26	21.32
2	11.33	8.8	8.64	10.12
	% Error			
	Etapa 1	10.69	33.72	75.33
	Etapa 2	22.33	23.74	10.68

Tabla f.9 Resultados del cálculo de la RGA en el experimento de separación por etapas del fluido G.

Apéndice G: Simulación PVT del fluido H.

G.1 Datos de entrada

Componente	% mol
N ₂	0.594
CO ₂	2.993
H ₂ S	2.819
C ₁	27.189
C ₂	6.358
C ₃	11.908
i-C ₄	2.189
n-C ₄	7.694
i-C ₅	1.605
n-C ₅	1.752
C ₆	0.849
C ₇	2.286
C ₈	2.145
C ₉	1.919
C ₁₀	1.577
C ₁₁₊	26.123

Tabla g.1 Composición del fluido H.

Fracción	% Mol	Masa molar [uma]	Densidad [g/cm ³]
C ₁₁ ⁺	26.123	573	0.999

Tabla g.2 Datos de la fracción pesada del fluido H.

G.1.1 Propiedades globales fluido H

Presión	164.4 [kg/cm ²]
Temperatura	120 [°C]
Presión de saturación	153 [kg/cm ²] a 120 [°C]

Tabla g.3 Propiedades globales del fluido H

G.1.2 Distribución molar

Parámetros	Valor
β	439
η	134
α	1

Tabla g.4 Parámetros de la distribución gamma

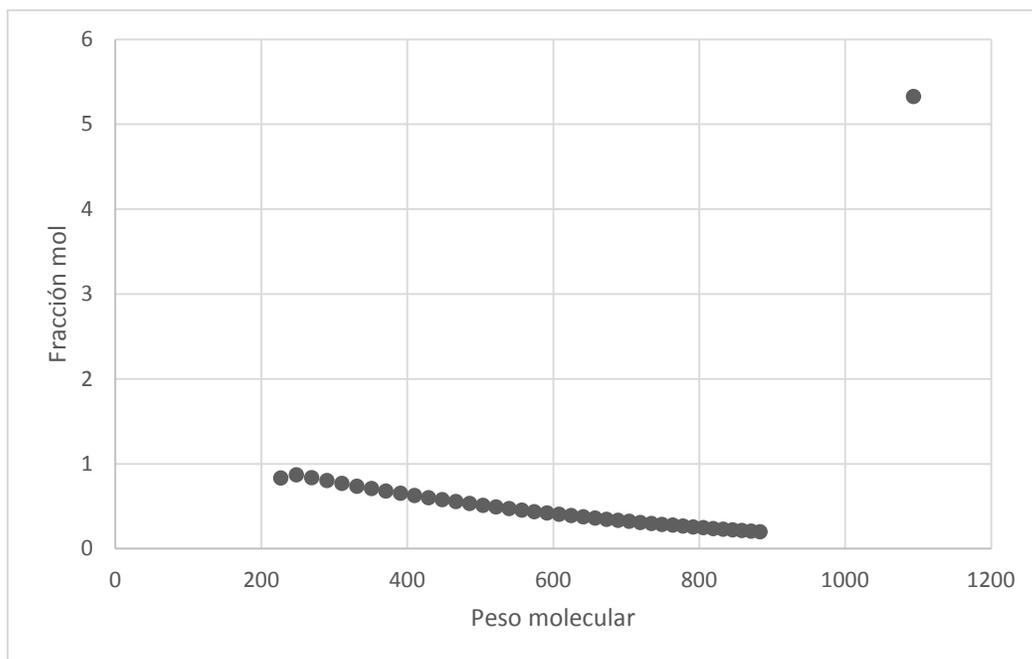


Figura g.1 Distribución molar del fluido

G.1.3 Esquemas de caracterización de la fracción pesada

G.1.3.1 Esquema de caracterización 1

Propiedades críticas: Correlación de Lee- Kesler

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	Ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₁ ⁺	26.12	573	0.9999	969.7	1271.82	141.95	1.192	24.02

Tabla g.5 Esquema de caracterización # 3 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido H.

G.1.3.2 Esquema de caracterización 2

Propiedades críticas: Correlación de Riazi Daubert

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de Ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	Ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₀ :C ₁₆	5.54	287.01	0.977	928.08	1241.72	147.64	1.076	23.84
C ₁₇ :C ₂₃	4.21	425.82	1.040	845.96	1219.01	201.38	0.826	17.33
C ₂₄ :C ₃₃	4.31	576.55	1.081	957.35	1326.48	180.85	0.934	19.39
C ₃₃ :C ₄₄	4.04	766.09	1.119	1050.2	1418.13	168.59	1.019	21.06
C ₄₅ :C ₅₀	8.00	1086.51	1.290	1072.6	1533.81	231.59	0.817	18.82

Tabla g.6 Esquema de caracterización # 2 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido H.

G.1.3.3 Esquema de Caracterización 3

Propiedades críticas: Correlación de Expansión-Perturbación

Factor acéntrico: Correlación de Edmister

Temperatura normal de ebullición: Correlación de Soroide

Pseudo	% Mol	M[uma]	γ [60°F/60°F]	T _b [°F]	T _c [°F]	P _c [psig]	ω	V _m [ft ³ /lb-mol]
C ₁₀ :C ₁₆	5.54	287.01	0.977	928.08	1341.85	191.48	0.602	20.74
C ₁₇ :C ₂₃	4.21	425.82	1.040	845.96	1327.54	284.73	0.495	15.08
C ₂₄ :C ₃₃	4.3	576.55	1.081	957.35	1447.13	265.13	0.557	16.87
C ₃₃ :C ₄₄	4.04	766.09	1.119	1050.2	1545.12	253.29	0.616	18.32
C ₄₅ :C ₅₀	8.00	1086.51	1.290	1072.6	1597.56	307.03	0.651	16.37

Tabla g.7 Esquema de caracterización # 3 de la fracción pesada usado en la simulación PVT del fluido H.

G.2 Predicciones

G.2.1 Presión de saturación

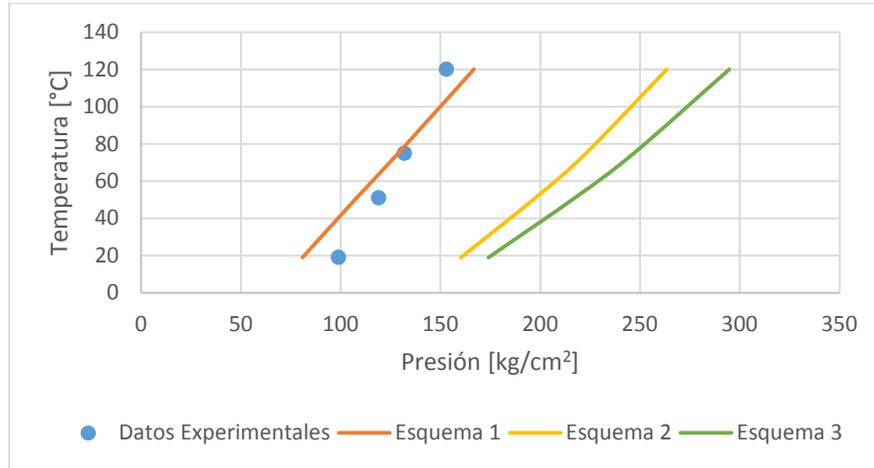


Figura g.2 Presión de saturación a diferentes temperaturas para el fluido H.

G.2.2 Propiedades PVT

El estudio de expansión a composición constante que se llevó a cabo a la temperatura de yacimiento, 120 [°C], desde 300 [kg/cm²] hasta 140 [kg/cm²] entrega los resultados del volumen relativo contra la presión.

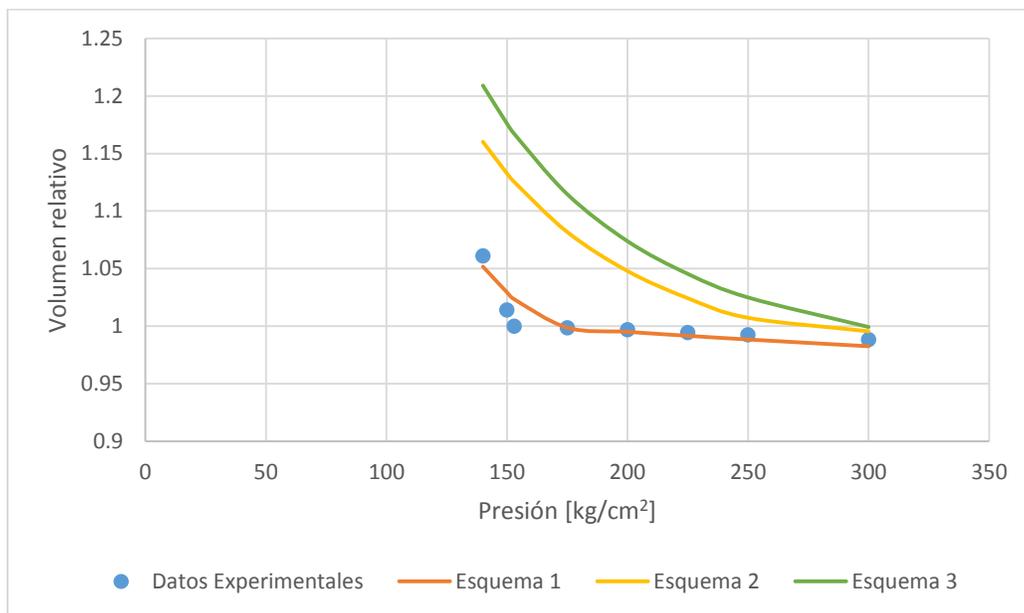


Figura g.3 Comportamiento del volumen relativo con la presión en el experimento CCE para el fluido H.

El factor de volumen del aceite, la relación de solubilidad y el factor de volumen del gas, se determinan del experimento de separación diferencial **DL**, el cual se llevó a cabo de 563 [kg/cm²] hasta la presión atmosférica.

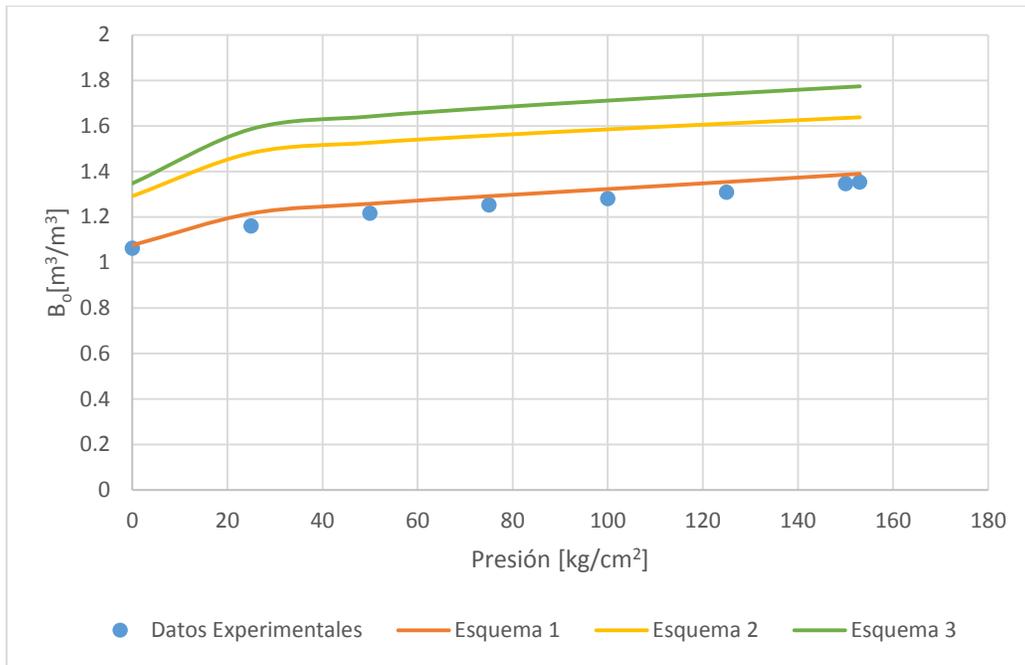


Figura g.5 Comportamiento del factor de volumen del aceite por debajo de la presión de saturación en el experimento DL para el fluido H.

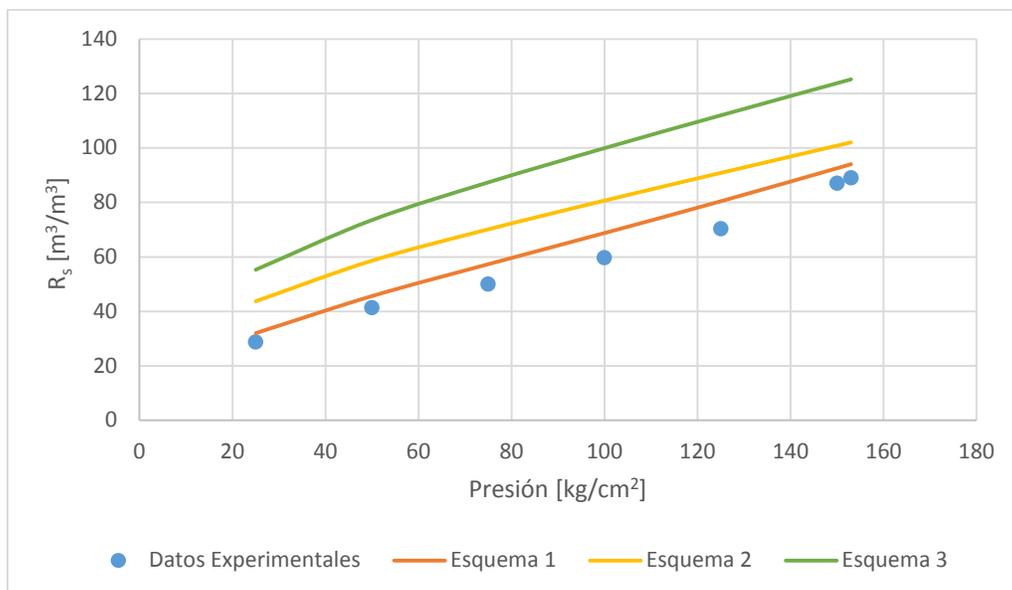


Figura g.6 Comportamiento de la relación de solubilidad por debajo de la presión de saturación en el experimento DL para el fluido H.

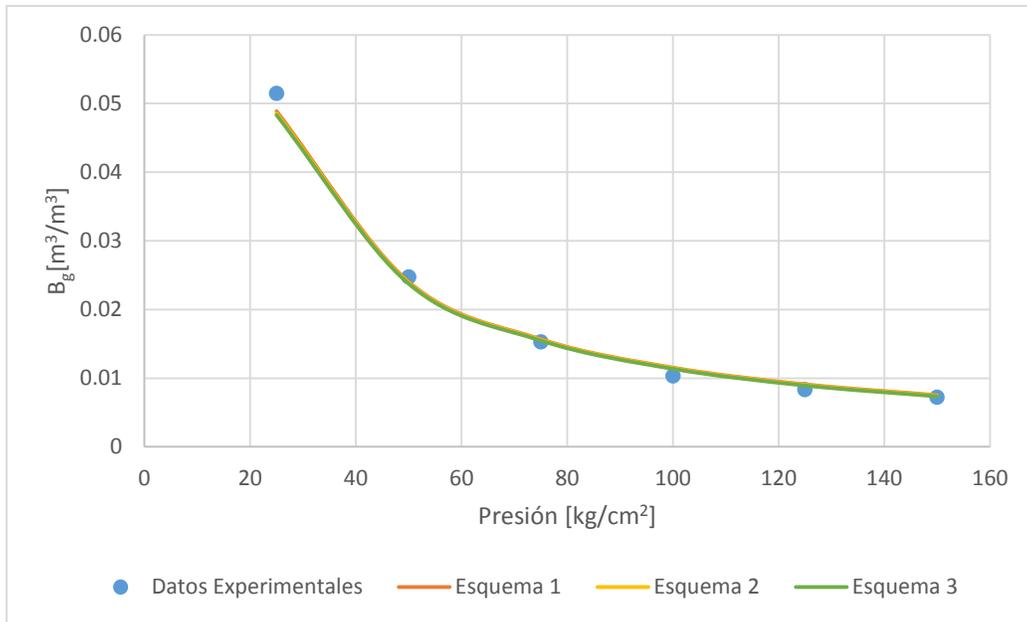


Figura g.7 Comportamiento del factor de volumen del gas con la presión de saturación en el experimento DL para el fluido H.

Finalmente, del experimento de separación de tres etapas se obtuvieron los siguientes resultados.

	Etapa	Presión [kg/cm ²]	Temperatura [°C]
1	3.8	59	
2	1.2	58	
3	0	20	

Tabla g.8 Experimento de separación por etapas para el fluido H.

Etapa	RGA experimental [m³/m³]	Esquema 1 [m³/m³]	Esquema 2 [m³/m³]	Esquema 3 [m³/m³]
1	75.11	76.98	92.77	115.03
2	2.98	2.11	1.89	2.207
3	0.54	0.0943	0.0799	0
	% Error			
	Etapa 1	2.50	23.53	53.15
	Etapa 2	29.17	36.45	25.94
	Etapa 3	82.54	85.20	99.81

Tabla g.9 Resultados del cálculo de la RGA en el experimento de separación por etapas del fluido H.

REFERENCIAS

¹ Petróleos Mexicanos; *“Reservas de hidrocarburos de México al 1 de enero de 2015”*, Ciudad de México, 2015.

² McCain, W.D. Jr.; *“The Properties of Petroleum Fluids”*, PennWell Books, 2nd edition, Tulsa, Oklahoma, 1990.

³ Arévalo Villagrán, J.A.; Cuautli Hernández, M.E.; *“Apuntes de la asignatura de propiedades de los fluidos petroleros”*, Facultad de Ingeniería, UNAM, Ciudad de México, 2015.

⁴ Guevara Corona, E.A.; *“Influencia de los parámetros de interacción binaria y las propiedades críticas en las ecuaciones de estado”*, Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM, Ciudad de México, 2004.

⁵ Chueh, P.L.; Prausnitz, J.M.; *“Calculation of High-Pressure Vapor Liquid Equilibria”*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 13, 1968.

⁶ Whitson, C.H.; Brulé, M.R.; *“Phase Behavior”*, Monograph Series, Society of Petroleum Engineers, Vol. 15, Richardson, Texas, 2000.

⁷ Pedersen, K.S.; Christensen, P.L.; *“Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids”*, Press/Taylor y Francis Group, Boca Ratón, Florida, 2007.

⁸ Martin, J.J.; *“Cubic Equations of State—Which?”*, Ind. Eng. Chem. Res., Michigan, 1979.

⁹ Peneloux, A.; Rauzy, E.; Freze, R.; *“A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes”*, Fluid Phase Equilibria, 1982.

¹⁰ Whitson, C.H.; *“Effect of C_7^+ Properties on Equation-of State Predictions”*, Artículo SPE Núm. 11200, presentado en la Conferencia y Exhibición Técnica Anual de la Society of Petroleum Engineers, Nueva Orleans, Septiembre 1982.

¹¹ Gil, M.I.; *“Introducción a la teoría de perturbaciones usando álgebra computacional”*, Tesis de licenciatura, Universidad de Sonora, México, 2005.

¹² Ramón Zúñiga, F.; *“Análisis de regresión lineal”*, Apuntes de estadística descriptiva e inferencial, Centro de geociencias, UNAM, Juriquilla, Querétaro, 2012.

¹³ Bates, D. M.; Watts, D. G.; *“Nonlinear Regression Analysis and Its Applications”* John Wiley and Sons, Nueva York, 1988.

¹⁴ Figueroa, S. C.; *“Modelo de Regresión no Lineal”*, Tesis de licenciatura, Universidad de Buenos Aires, Facultad de ciencias exactas y naturales, Departamento de matemáticas, Buenos Aires, Argentina, 2013.

¹⁵ Pedersen, K.S.; Thomassen, P.; Fredenslund, A.; *“On the Dangers of Tuning Equation of State Parameters”* Society of Petroleum Engineers, Mayo 1985.

¹⁶ Whitson, C.H.; *“Characterizing Hydrocarbon Plus Fraction”*, Artículo SPE Núm. 12233, Society of Petroleum Engineers, August 1983.

¹⁷ Riazi, M.R.; *“Characterization and properties of petroleum fractions”*, Kuwait, ASTM manual series: MNL50, 1st edition, 2005.

¹⁸ Cryette, W. R.; *“Model 5009 Wide Range Cryoscope: Instruction Manual Precision Systems Inc”*, PSI Precision Systems Inc., Natick, Massachusetts, 1994.

¹⁹ American Society of Testing Materials; *“Annual Book of Standards”*, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, 2002.

²⁰ Katz, D.L.; Firoozabadi, A.; *“Predicting Phase Behavior of Condensate and Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients”*, Journal Petroleum Technology Magazine, American Institute of Mining Engineers, Noviembre 1978.

²¹ Kister, H.Z.; *“Distillation Operation”*, McGraw-Hill Education, 1990.

²² Olguín Pérez., L.; Rodríguez Magadán, H.; *“Métodos en biotecnología: cromatografía de gases”*, Instituto de Biotecnología, Cuernavaca, Morelos, UNAM, 2004.

²³ Silva Romero., M.G.; *“Caracterización de mezclas de fluidos de yacimiento”* Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería, UNAM, Ciudad de México, 2012.

²⁴ Whitson, C.H.; *“Characterizing Hydrocarbon Plus Fraction”*, Artículo SPE Num. 12233, Society of Petroleum Engineers, Agosto 1983.

²⁵ Fong, J.L.; Samaniego V., F.; *“Método para caracterizar los fluidos de yacimiento que presentan composición variable”*, División de estudios de posgrado de la Facultad de Ingeniería, UNAM, Ciudad de México, Febrero 1992.

²⁶ Soreide, I.; *“Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State”*, Instituto Noruego de Tecnología, Trondheim, Noruega, 1989.

²⁷ Cavett, R.H.; *"Physical Data for Distillation Calculations Vapor Liquid Equilibrium Process"*, presentado en la 27th reunión anual del Instituto Americano del Petróleo, Dallas, Texas, 1962.

²⁸ Riazi, M.R.; Daubert, T.E.; *"Simplified Property Predictions"*, Hydro. Proc., Marzo 1980.

²⁹ Edmister, W.C.; *"Applied Hydrocarbon Thermodynamics Part 4: Compressibility Factors and Equations of State,"* Petroleum Refiner, Abril 1958.