



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Cuaderno de Ejercicios de
Propiedades de los Fluidos
Petroleros**

MATERIAL DIDÁCTICO

Que para obtener el título de

Ingeniero Petrolero

P R E S E N T A

Briseida Tenorio González

ASESOR DE MATERIAL DIDÁCTICO

M. en I. Eduardo Maldonado Cruz



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016

Investigación realizada gracias al programa
UNAM-DGAPA-PAPIME (PE102516)

AGRADECIMIENTOS

A Dios, porque es por su amor y ayuda que hoy se ha podido concluir este gran logro. Gracias Señor, concédeme ser una profesionalista que ejerza con excelencia y ética y que este y mis demás logros lleguen a agradar tu corazón.

A mi querido esposo Víctor Hugo Vásquez, gracias por haber sido un gran amigo y apoyo para terminar este trabajo, Te Amo.

A mi pequeño hijo Hugo Abraham Vásquez, te amo mi niño, tu sola presencia ha motivado cada esfuerzo.

A mis padres Justino López y Reina González, gracias por su apoyo durante y después de haber concluido la carrera, son los mejores padres del mundo, los amo.

A mis hermanos Virginia López, Kevin López, Iván López, por su gran apoyo durante la carrera y en esta recta final, los quiero mucho.

A mi suegra Alejandra Hernández, por haberme y habernos apoyado como familia, sobre todo en estos últimos días, es una gran persona, mujer y ejemplo a seguir.

A mi director el Ingeniero Eduardo Maldonado Cruz, por todo su apoyo, ayuda, paciencia y conocimientos que compartió conmigo, ha sido un honor para mí realizar este trabajo bajo su dirección, muchas gracias por todo.

A mis sinodales Ing. Hector Erick Gallardo, Ing. Patricia Vega, Ing. Agustín Velazco e Ing. Israel Castro, gracias por su apoyo, ayuda y tiempo para la conclusión de este trabajo.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	4
CAPÍTULO 1.....	17
INTRODUCCIÓN	17
CAPÍTULO 2.....	20
FISICO-QUÍMICA Y TERMODINÁMICA DE HIDROCARBUROS.....	20
2.1 Sistemas de unidades.....	21
2.1.1 Sistema consistente de unidades.....	21
2.1.2 Sistemas de ingeniería inglés.....	22
2.1.3 Sistema métrico de unidades.....	22
2.1.4 Unidades comunes de masa.....	23
2.1.5 Expresiones con inconsistencias en sus unidades.....	23
2.2 Conceptos generales.....	24
2.3 EJERCICIOS RESUELTOS.....	26
CAPÍTULO 3.....	37
COMPORTAMIENTO DE FASES.....	37
3.1 Definiciones y tipos de diagramas de fase.....	37
3.2 Sistemas de un solo componente.....	38
3.2.1 Punto de burbuja.....	40
3.2.2 Punto de rocío.....	40
3.2.3 Envolvente de saturación.....	40
3.2.4 Diagrama de fase de densidad-temperatura para un componente puro.....	41
3.2.5 Ley de los diámetros rectilíneos.....	42
3.2.6 Ecuación de Rackett (1911).....	42
3.2.7 Ecuación de Rackett modificada.....	43

3.2.8 Métodos para determinar la presión de vapor para una sustancia pura.	43
3.2.8.1 Método de Clausius-Clapeyron.	43
3.3 Sistemas binarios.....	46
3.4 Sistemas ternarios.	47
3.5 Sistemas multicomponentes de hidrocarburos.	48
3.6 EJERCICIOS RESUELTOS.....	50
CAPÍTULO 4.....	71
COMPORTAMIENTO DE LOS GASES	71
4.1 Definición de una ecuación de estado y su utilidad.	72
4.1.1 Constante universal de los gases.	72
4.2 Gas ideal.....	72
4.2.1 Ecuación de Boyle.	73
4.2.2 Ecuación de Charles.....	73
4.2.3 Ley de Avogadro.	73
4.2.4 Densidad de un gas ideal.	73
4.3 Mezclas de gases ideales.....	74
4.3.1 Propiedades de las mezclas de gases ideales.	74
4.3.1 Ley de Dalton de presiones parciales.....	74
4.3.2 Ley de Amagat de volúmenes parciales (ley de volúmenes aditivos).....	75
4.3.3 Fracción volumen.	75
4.3.4 Fracción peso.	76
4.3.5 Conversión de fracción mol a fracción peso.	76
4.3.6 Conversión de fracción peso a fracción mol.	76
4.4 Comportamiento de los gases reales.....	77
4.4.1 Densidad de un gas real.....	77
4.4.2 Factor de compresibilidad (z)	77
4.4.3 Ley de los estados correspondientes.	78
4.4.4 Ecuación de estado de la compresibilidad para mezcla de gases.....	79
4.4.5 Propiedades físicas de la mezcla de gases reales.	80

4.4.6 Propiedades pseudocríticas de mezcla de gases formados por heptanos y más pesados.	80
4.5 Efectos de los componentes no hidrocarburos en las mezclas de gas.....	81
4.5.1 Métodos para la corrección de propiedades pseudocríticas para gases amargos.....	82
4.6 EJERCICIOS RESUELTOS.....	84
CAPÍTULO 5.....	95
COMPORTAMIENTO DE LOS LÍQUIDOS.....	95
5.1 Características generales de los líquidos	95
5.1.1 Comportamiento de fase de los líquidos.....	95
5.1.2 Presión de vapor para líquidos.....	96
5.1.3 Ecuación Clausius-Clapeyron.....	97
5.1.4 Calor latente de vaporización ΔH_m	99
5.2 Comportamiento de líquidos ideales.....	100
5.3 Comportamiento de líquidos reales.	101
5.3.1 Coeficiente de viscosidad.....	102
5.3.2 Dinámica de fluidos reales.....	102
5.4 EJERCICIOS RESUELTOS.....	105
CAPÍTULO 6.....	111
ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS.....	111
6.1 Ecuación de estado de van der Waals. (Ecuación de estado de dos constantes ó ecuación cúbica).	111
6.1.1 Punto crítico.....	112
6.1.2 Ecuación de estado de Van der Waals de dos parámetros.	113
6.2 Ecuación de estado de Redlich-Kwong.	114
6.2.1 Reglas de mezclado de la ecuación de Redlich-Kwong.	114
6.3 Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong.	115
6.4 Ecuación de estado de Peng-Robinson.....	117

6.5.1 Reglas de mezclado para ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robison.....	118
6.5 Otras ecuaciones de estado cúbicas.....	119
6.5.1 Ecuación de Berthelot.....	119
4.5.2 Ecuación de estado de Dieterici.....	119
6.5.3 Ecuación de Beattie-Bridgeman.....	120
6.5.4 Ecuación modificada de Beattie-Bridgeman.....	120
6.5.5 Ecuación de estado en forma reducida.....	121
6.6 EJERCICIOS RESUELTOS.....	122
CAPÍTULO 7.....	145
PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS FLUIDOS DE LOS YACIMIENTOS PETROLEROS	145
.....	145
7.1 Tipos de fluidos del yacimiento.....	145
7.1.1 Agua.....	145
7.1.2 Aceite.....	146
7.1.3 Gas.....	146
7.2 Propiedades del gas seco.....	146
7.2.1 Factor de volumen del gas.....	146
7.2.2 Coeficiente de compresibilidad isotérmico del gas C_g	147
7.2.3 Coeficiente de viscosidad del gas (μ_g).....	149
7.3 Propiedades del aceite negro.....	154
7.3.1 Densidad relativa del aceite γ_o	154
7.3.2 Densidad en °API.....	154
7.3.3 Factor de volumen de formación de aceite B_0	155
7.3.4 Relación gas en solución aceite (R_s).....	155
7.3.5 Factor de volumen total de la formación B_t	156
7.3.6 Coeficiente de compresibilidad isotérmica del aceite c_0	157
7.3.7 Coeficiente de viscosidad del aceite μ_o	159
7.4 Propiedades del agua de formación.....	160
7.4.1 Composición.....	160

7.4.2 Factor de volumen del agua de formación.....	160
7.4.3 Densidad del agua de formación.	161
7.4.4 Relación de solubilidad de gas en el agua.	161
7.4.5 Coeficiente de compresibilidad isotérmica del agua.....	162
7.4.6 Coeficiente de viscosidad del agua de formación.....	163
7.5 EJERCICIOS RESUELTOS.....	164
CAPÍTULO 8.....	175
EXPERIMENTOS PVT.....	175
8.1 Métodos de toma de muestras de los fluidos del yacimiento.....	175
8.1.1 Programa de muestreo.	176
8.1.2 Métodos de muestreo.	177
8.1.3 Preparación el pozo para el muestreo.	177
8.1.4 Tipos de muestreo.	178
8.2 Experimentos para la determinación de la composición.	180
8.2.1 Cromatografía.....	180
8.2.2 Análisis por destilación fraccionada de gases.	180
8.2.3 Experimento de expansión a composición constante.	181
8.3 Separación diferencial convencional.....	182
8.4 Expansión a volumen constante.	184
8.5 Experimentos de separación en etapas.....	185
8.6 Experimentos para determinar la viscosidad.	187
8.7 EJERCICIOS RESUELTOS.....	187
CAPÍTULO 9.....	191
CORRELACIONES PARA ESTIMAR LAS PROPIEDADES PVT DE LOS HIDROCARBUROS.....	191
9.1 Importancia de los modelos empíricos.....	191
9.2 Correlaciones para estimar las propiedades del gas.	192
9.2.1 Presión y temperatura pseudocríticas.	192
9.2.2 Factor de desviación Z.....	193

9.2.3 Factor de volumen de gas.	194
9.2.4 Compresibilidad del gas.	194
9.2.5 Viscosidad del gas.	195
9.3 Correlaciones para estimar las propiedades del aceite.	195
9.3.1 Corrección de la densidad relativa del gas por las condiciones del separador.	195
9.3.2 Presión de burbuja:.....	196
9.3.3 Relación gas-aceite.	196
9.3.4 Factor volumen del aceite.....	197
9.3.5 Compresibilidad isotérmica del aceite.	197
9.3.6 Viscosidad del aceite.	198
9.4 Correlaciones para estimar las propiedades del agua.	199
9.4.1 Factor de volumen del agua.	199
9.4.2 Compresibilidad del agua.	200
9.4.3 Viscosidad del agua.....	200
9.5 Proceso de ajuste de las correlaciones con datos de campo.	201
9.5.1 Inclusión del gas seco.	201
9.6 EJERCICIOS RESUELTOS.....	202
CAPÍTULO 10.....	207
CLASIFICACIÓN DE YACIMIENTOS PETROLEROS DE ACUERDO AL TIPO DE FLUIDOS.....	207
10.1 Clasificaciones de los fluidos petroleros de acuerdo a la literatura.....	208
10.1.1 Aceites negros.....	208
10.1.2 Aceites volátiles.	208
10.1.3 Gas y condensado.	208
10.1.4 Gas húmedo.	208
10.1.5 Gas seco.	209
10.2 Clasificación de yacimientos petroleros	209
10.2.1 Yacimientos de aceite ($T_y < T_c$).	209
10.2.2 Yacimientos de gas.....	210

10.3 Composiciones características de los fluidos petroleros.....	210
10.3.1 Aceites negros.....	211
10.3.2 Aceites volátiles.....	212
10.3.3 Condensados de gas.....	213
10.3.4 Gases húmedos.	214
10.3.5 Gas seco	214
10.3.6 Criterios de clasificación.....	215
10.4 Diagramas de fase característicos de los fluidos petroleros.	216
10.4.1 Diagramas de fase de presión–temperatura para aceites negros.	216
10.4.2 Diagramas de fase de presión-temperatura para aceites volátiles.	217
10.4.3 Diagrama de fase de presión-temperatura para gas y condensados (retrógrado).....	218
10.4.4 Diagrama de fase de presión-temperatura para gases húmedos.....	219
10.4.5 Diagrama de fase presión-temperatura para gas seco.....	220
CAPÍTULO 11.....	221
EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR.	221
11.1 Definiciones.	222
11.1.1 Constantes de equilibrio	222
11.1.2 Solución ideal.	222
11.2 Formulaciones para un fluido ideal.	223
11.2.1 Determinación de la presión de rocío y presión de burbuja para gases ideales.	223
11.2.2 Ley de Raoult.	223
11.2.3 Ley de Dalton.	224
11.3 Formulaciones para un fluido no-ideal.	224
11.3.1 Correlación de Wilson.....	225
11.4 Metodologías para determinar las condiciones de equilibrio de una mezcla.....	225
11.4.1 Cálculos flash.	225
11.6 EJERCICIOS RESUELTOS.....	226

CAPÍTULO 12.....	228
HIDRATOS DE GAS.....	228
12.1 Tipos de hidratos.	230
12.2 Modelamiento de la formación de hidratos.	231
12.3 Cálculos flash para hidratos.	233
BIBLIOGRAFÍA	235
APENDICE A.	237
Solución de una ecuación cúbica de estado.....	237
Apéndice B	239
Propuesta de código para resolver ecuaciones de estado cúbicas	239

Listado de Figuras

FIGURA 3.1: DIAGRAMA DE FASES P-T PARA UNA SUSTANCIA PURA.....	38
FIGURA 3.2: DIAGRAMA DE FASE $P - V_e$ PARA UNA SUSTANCIA PURA.....	40
FIGURA 3.3: DIAGRAMA DE FASES $p - T$	41

FIGURA 3.4: PRESIÓN DE VAPOR PARA UN COMPONENTE PURO CON LA ECUACIÓN CLAUSIUS-CLAPEYRON.	44
FIGURA 3.5 CARTA DE COX PARA CALCULAR PRESIONES DE VAPOR DE PARAFINAS NORMALES (GPSA, 1987).....	45
FIGURA 3.6: DIAGRAMA PRESIÓN- TEMPERATURA-COMPOSICIÓN PARA UN SISTEMA DE DOS COMPONENTES.	47
FIGURA 3.7: DIAGRAMA TERNARIO DE COMPOSICIÓN PARA UNA MEZCLA DE TRES COMPONENTES.....	48
FIGURA 3.8: ENVOLVENTE DE FASES P-T DE UNA MEZCLA MULTICOMPONENTE (AHMED, 2007).	49
FIGURA 3.9: COMPORTAMIENTO PRESIÓN TEMPERATURA DE UNA MEZCLA DE METANO Y N-HEPTANO.	50
FIGURA 3.10: INTERSECCIONES DEL ETANO, PENTANO Y NONANO SOBRE LAS CARTAS DE COX.....	52
FIGURA 3.11: DIAGRAMA DE PRESIÓN COMPOSICIÓN PARA UNA MEZCLA DE DOS COMPONENTES CON A-METANO Y B-ETANO. (MCCAIN, 1990).....	53
FIGURA 3.12 SOLUCIÓN GRÁFICA DEL EJERCICIO 2.2	54
FIGURA 3.13: SOLUCIÓN GRÁFICA DEL EJERCICIO 2.3.	56
FIGURA 3.14 DIAGRAMA TEMPERATURA-COMPOSICIÓN PARA UNA MEZCLA BINARIA DE METANO Y ETANO (MC CAIN, 1990).....	57
FIGURA 3.15: SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 3.4	58
FIGURA 3.16: DIAGRAMA TERNARIO DE METANO, PROPANO Y N-PENTANO (A 500 psia y 160°F).	60
FIGURA 3.17 UBICACIÓN DE LOS PUNTOS 1, 2 Y 3 DEL EJERCICIO 3.5.	61
FIGURA 3.18: COMPOSICIONES DEL GAS EN EQUILIBRIO.....	62
FIGURA 3.19: COMPOSICIONES DEL GAS EN EQUILIBRIO.....	62
FIGURA 3.20: DIAGRAMA TERNARIO DE UNA MEZCLA DE METANO, PROPANO Y N-PENTANO A CONDICIONES DE 160°F y 1500 psia . .	65
FIGURA 3.21: UBICACIÓN DE LOS PUNTOS 1, 2 Y 3 DEL EJERCICIO 3.7.	66
FIGURA 3.22: COMPOSICIONES DE GAS DEL EJERCICIO 3.7.	66
FIGURA 3.23: COMPOSICIONES DEL LÍQUIDO DEL EJERCICIO 3.7.	67
FIGURA 4.1: CORRELACIÓN DE STANDING Y KATZ PARA LA OBTENCIÓN DEL FACTOR “z” (H. WHITSON, 1994)	78
FIGURA 4.2: PROPIEDADES PSEUDOCRÍTICAS DEL HEPTANOS Y MÁS PESADOS.	81
FIGURA 4.3: FACTOR DE AJUSTE DE LA TEMPERATURA PSEUDOCRÍTICA PARA GASES AMARGOS (MC CAIN, 1990).	83
FIGURA 4.4: SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 4.10.	90
FIGURA 4.5: SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 3.11.	91
FIGURA 5.1: COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN DE VAPOR DE UN LÍQUIDO CON RESPECTO A LA TEMPERATURA.	96
FIGURA 5.2 LOGARITMO DE LA PRESIÓN DE VAPOR CONTRA EL RECÍPROCO DE LA TEMPERATURA ABSOLUTA PARA N-HEXANO (BURCIK, 1979).....	97
FIGURA 5.3: PERFIL DE VELOCIDADES DE UN FLUIDO IDEAL Y UN FLUIDO REAL	100
FIGURA 5.4: CAÍDA DE PRESIÓN QUE EXPERIMENTA UN LÍQUIDO EN MOVIMIENTO.....	101
FIGURA 5.5: REPRESENTACIÓN GRÁFICA DEL COEFICIENTE DE VISCOSIDAD.	102
FIGURA 5.6: FLUIDO EN MOVIMIENTO A TRAVÉS DE UNA SECCIÓN DE TUBERÍA CON DIFERENTE DIÁMETRO.	104
FIGURA 5.7 SOLUCIÓN GRÁFICA DEL EJERCICIO 5.2.	107

FIGURA 5.8: DEL EJEMPLO 1, REPRESENTA LA DISTANCIA ENTRE DOS TUBOS MANOMÉTRICOS Y LA DIFERENCIA DE ALTURAS DEBIDO A LA CAÍDA DE PRESIÓN DE UN FLUIDO LAMINAR VISCOSO.	109
FIGURA 7.1. COMPORTAMIENTO DEL B_g , CON RESPECTO A LA PRESIÓN DEL YACIMIENTO Y A TEMPERATURA CONSTANTE.	147
FIGURA 7.2: COMPORTAMIENTO ISOTÉRMICO DEL c_g EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN DEL YACIMIENTO.	148
FIGURA 7.3: COMPRESIBILIDAD PSEUDOREDUCIDA PARA GASES NATURALES (McCain, 1990).	149
FIGURA 7.4: COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD CON RESPECTO A LA PRESIÓN DEL YACIMIENTO Y A DIFERENTES TEMPERATURAS	150
FIGURA 7.5: VISCOSIDAD DE GASES HIDROCARBUROS A PRESIÓN ATMOSFÉRICA (Mc Cain, 1990).	151
FIGURA 7.6: VISCOSIDAD DE GASES HIDROCARBUROS A PRESIÓN ATMOSFÉRICA CONSIDERANDO LA PRESENCIA DE H₂S, N₂ Y CO₂ (Mc CAIN, 1990)	152
FIGURA 7.7 RELACIÓN DE VISCOSIDADES PARA GASES NATURALES CON DENSIDADES RELATIVAS DE 0.56 A 0.9	152
FIGURA 7.8 RELACIÓN DE VISCOSIDADES PARA GASES NATURALES CON DENSIDADES RELATIVAS DE 0.9 A 1.2	153
FIGURA 7.9 RELACIÓN DE VISCOSIDADES PARA GASES NATURALES CON DENSIDADES RELATIVAS DE 1.2 A 1.5.	153
FIGURA 7.10 RELACIÓN DE VISCOSIDADES PARA GASES NATURALES CON DENSIDADES RELATIVAS DE 1.5 A 1.7	154
FIGURA 7.11 COMPORTAMIENTO DEL BO : EN UN ACEITE NEGRO Y EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN DEL YACIMIENTO.	155
FIGURA 7.12: COMPORTAMIENTO DEL RS A TEMPERATURA CONSTANTE Y EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN DEL YACIMIENTO PARA UN ACEITE NEGRO.	156
FIGURA 7.13: COMPORTAMIENTO DEL FACTOR DE VOLUMEN TOTAL DE FORMACIÓN CON RESPECTO A LA PRESIÓN (DANESH, 1998).....	157
FIGURA 7.14: COMPORTAMIENTO DEL co EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y A TEMPERATURA CONSTANTE, CUANDO LA PRESIÓN DEL YACIMIENTO ESTÁ POR ENCIMA DE LA PRESIÓN DE BURBUJA.	158
FIGURA 7.15: COMPORTAMIENTO DEL CO , EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y A TEMPERATURA CONSTANTE, PARA PRESIONES DE YACIMIENTO MENORES A LA PRESIÓN DE BURBUJA.....	159
FIGURA 7.16: COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD DEL ACEITE CON RESPECTO A LA PRESIÓN Y A TEMPERATURA CONSTANTE.....	159
FIGURA 7.17: COMPORTAMIENTO DEL B_w CON RESPECTO A LA PRESIÓN.	161
FIGURA 7.18: COMPORTAMIENTO DEL R_{sw} CON RESPECTO A LA PRESIÓN DEL YACIMIENTO.	162
FIGURA 7.19: COMPORTAMIENTO TÍPICO DE LA VISCOSIDAD CONTRA LA PRESIÓN A TEMPERATURA CONSTANTE.	163
FIGURA 7.20: COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD CONTRA LA TEMPERATURA.	164
FIGURA 7.21: ESTIMACIÓN DEL FACTOR Z DE LA FIGURA DE STANDING Y KATZ.....	166
FIGURA 7.22: PROPIEDADES PSEUDOCRÍTICAS PARA EL GAS DEL PROBLEMA 7.4.	168
FIGURA 7.23: CORRELACIÓN PARA ESTIMAR c_{pr}T_{pr} DEL EJERCICIO 7.4.....	169
FIGURA 7.24: RELACIÓN DE VISCOSIDADES PARA EL EJERCICIO 7.6.	171
FIGURA 7.25: RELACIÓN DE GAS EN SOLUCIÓN PARA EL EJERCICIO 7.8.	173
FIGURA 8.1: OBTENCIÓN DE UNA MUESTRA DE FONDO, A) CÁMARA DE MUESTREO B) DISTRIBUCIÓN TÍPICA DE PRESIONES (DAKE, 1978).	179
FIGURA 8.2: OBTENCIÓN DE UNA MUESTRA EN SUPERFICIE (DAKE, 1978).	180

FIGURA 8.3: EXPANSIÓN A VOLUMEN CONSTANTE.	181
FIGURA 8.4: SEPARACIÓN A VOLUMEN CONSTANTE.....	182
FIGURA 8.5: SEPARACIÓN DIFERENCIAL A VOLUMEN CONSTANTE.	185
FIGURA 8.6: PROCESO DE LA SEPARACIÓN POR ETAPAS.	186
FIGURA 10.1: DIAGRAMA DE FASE PARA UN ACEITE NEGRO (DAWE. 1988).....	217
FIGURA 9.10: DIAGRAMA DE FASE DE PRESIÓN CONTRA TEMPERATURA PARA UN YACIMIENTO DE ACEITE VOLÁTIL.	218
FIGURA 10.3: DIAGRAMA DE FASE DE UN GAS DE CONDENSACIÓN RETROGRADA (CLARK, 1969).	219
FIGURA 10.4: DIAGRAMA DE FASE DE PRESIÓN CONTRA TEMPERATURA PARA UN YACIMIENTO DE GAS. HÚMEDO (CLARK, 1969).	220
FIGURA 10.5: DIAGRAMA DE FASES PARA UN YACIMIENTO DE GAS SECO (CLARK, 1969).	220
FIGURA 12.1 DIAGRAMA DE FASES PARA UN HIDRATO DE GAS PURO, G (GAS), H, (HIDRATO), L1 (AGUA LÍQUIDA), L2 (HIDRATO EN ESTADO LÍQUIDO).	229
FIGURA 12.2 DIAGRAMA DE FASES PARA UN HIDRATO CON UNA MEZCLA DE GASES.	230
FIGURA 12.3 ESTRUCTURA DE LAS CAVIDADES DE LOS HIDRATOS.	231

Listado de tablas

TABLA 2.1 UNIDADES DEL S. I.....	21
TABLA 2.2 UNIDADES DEL SISTEMA DE INGENIERÍA INGLÉS.....	22
TABLA 2.3 UNIDADES DEL SISTEMA MÉTRICO.....	22
TABLA 2.4 CONCEPTOS GENERALES.....	24
TABLA 2.5 CONCEPTOS GENERALES (CONTINUACIÓN).....	25
TABLA 2.6 DEL EJERCICIO 2.1 DE EQUIVALENCIAS.....	26
TABLA 2.7 EJERCICIO PARA COMPLETAR.....	30
TABLA 3.1: CONSTANTES FÍSICAS DE ALGUNOS COMPUESTOS (GPSA,1987).	39
TABLA 3.2 DATOS DEL EJERCICIO 3.1.	51
TABLA 3.3 COMPOSICIÓN DEL LÍQUIDO Y GAS DEL EJERCICIO 3.2.....	54
TABLA 3.4 COMPOSICIÓN DEL LÍQUIDO Y GAS DEL EJERCICIO 3.3.	56
TABLA 3.5 COMPOSICIÓN DEL LÍQUIDO Y GAS DEL EJERCICIO 3.3.	58
TABLA 3.6 COMPOSICIÓN DEL LÍQUIDO Y GAS DEL EJERCICIO 3.3.....	63
TABLA 3.7 COMPOSICIÓN DEL LÍQUIDO Y GAS DEL EJERCICIO 3.6.	64
TABLA 3.8 COMPOSICIÓN DEL LÍQUIDO Y GAS DEL EJERCICIO 3.7.	67
TABLA 3.9 A COMPLETAR.	70
TABLA 3.10 RESULTADOS.	70
TABLA 4.1 PROPIEDADES FÍSICAS PARA MEZCLAS DE GASES IDEALES.....	74
TABLA 4.2 SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 4.7.....	87
TABLA 4.3 SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 4.8.....	87
TABLA 4.4 SOLUCIÓN DE LA PRESIÓN PSEUDOCRÍTICA DEL EJERCICIO 4.9.	88
TABLA 4.5 SOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA PSEUDOCRÍTICA DEL EJERCICIO 4.9.....	89
TABLA 4.6 SOLUCIÓN DE LA PRESIÓN PSEUDOCRÍTICA DEL EJERCICIO 4.10.	89
TABLA 4.7 SOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA PSEUDOCRÍTICA DEL EJERCICIO 4.10.....	89
TABLA 4.8 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DEL EJERCICIO 4.1.	91
TABLA 4.9 SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 4.11.....	91
TABLA 4.10 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE GASES DEL EJERCICIO 4.12.	92
TABLA 4.11 SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 4.12.....	93
TABLA 4.12 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DEL EJERCICIO 4.13.....	93
TABLA 4.13 SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 4.13.....	94
TABLA 5.1 CALOR LATENTE Y PUNTOS DE EBULLICIÓN DE HIDROCARBUROS PRINCIPALES (GPSA,1987).	99
TABLA 6.1 CONSTANTES PARA LA ECUACIÓN DE BEATTIE-BRIDGEMAN (BANZER, 1996).	120

TABLA 6.2. COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DEL EJERCICIO 6.4.....	126
TABLA 6.3 SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 6.4.....	126
TABLA 6.4 SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 6.4 (CONTINUACIÓN 1).....	127
TABLA 6.5 CALCULO DE MASA APARENTE DEL EJERCICIO.....	128
TABLA 6.6 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DEL EJERCICIO 6.6.....	131
TABLA 6.7 CALCULO DE CONSTANTES DEL EJERCICIO 6.6	132
TABLA 6.8 CALCULO DE CONSTANTES DEL EJERCICIO 6.6 (CONTINUACIÓN).	134
TABLA 6.9 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DEL EJERCICIO 6.7.....	137
TABLA 6.10 CALCULO DE CONTANTES DEL EJERCICIO 6.7.	138
TABLA 6.11 CALCULO DE CONSTANTES DEL EJERCICIO 6.7 (CONTINUACIÓN).	138
TABLA 6.12 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DEL EJERCICIO 6.8.....	141
TABLA 6.13 CALCULO DE CONSTANTES PARA EL EJERCICIO 6.8.	141
TABLA 6.14 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DEL EJERCICIO 6.9.....	143
TABLA 6.15 SOLUCIÓN DE EJERCICIO 6.9	143
TABLA 6.16 SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 6.9 (CONTINUACIÓN).....	144
TABLA 7.1 CATIONES Y ANIONES PRESENTES EN EL AGUA DE FORMACIÓN	160
TABLA 7.2 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DEL EJERCICIO 7.5.....	169
TABLA 7.3 CÁLCULOS DEL EJERCICIO 7.5.....	170
TABLA 7.4 COMPOSICIÓN DEL GAS DEL EJERCICIO 7.7.....	171
TABLA 7.5 CALCULO DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA PSEUDOCRÍTICAS DEL EJERCICIO 7.7	172
TABLA 8.1 RESULTADO DE LA PRUEBA DIFERENCIAL PARA EL EJERCICIO 8.1.	187
TABLA 8.2 RESULTADOS DE LA PRUEBA POR SEPARACIÓN DIFERENCIAL DEL EJERCICIO 8.2.....	188
TABLA 8.3 CÁLCULOS DEL EJERCICIO 8.2.....	189
TABLA 8.4 VALORES DE BO PARA EL EJERCICIO 8.3.	190
TABLA 8.5 VALORES DE RS PARA EL EJERCICIO 8.4.	190
TABLA 9.1 CONTANTES PARA LAS ESTIMACIONES DE Tc Y Pc.....	192
TABLA 9.2 CONSTANTES PAR LA ESTIMACIÓN DE LA pb	196
TABLA 9.3 CONSTANTES PARA LA ESTIMACIÓN DE Bo.....	197
TABLA 10.1 COMPOSICIONES DE LOS FLUIDOS PETROLEROS	210
TABLA 10.2 CRITERIOS PARA LA CLASIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS SEGÚN MCCAIN.....	215
TABLA 10.3 CRITERIOS DE CLASIFICACIÓN DE LOS FLUIDOS PETROLEROS SEGÚN MÉNDEZ.....	215
TABLA 10.4 COMPOSICIONES DE LOS FLUIDOS PETROLEROS	215
TABLA 11.1 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DEL EJERCICIO 11.1.....	226
TABLA 11.2 SOLUCIÓN DEL EJERCICIO 11.1.....	226

TABLA 11.3 RESULTADOS DEL EJERCICIO 11.2227

Capítulo 1.

Introducción

Los fluidos petroleros se encuentran constituidos por componentes hidrocarburos y no hidrocarburos, sus propiedades no son constantes y dependen de las condiciones de presión, temperatura y composición del sistema, estas propiedades son muy importantes puesto que dominarán los esquemas de explotación que se seguirán a fin de optimizar la explotación de los mismos.

Las propiedades de los fluidos petroleros y su comportamiento son la base para las demás disciplinas de la ingeniería petrolera, pues dominarán el comportamiento del yacimiento y serán fundamentales para la interpretación y diseño de pruebas que pueden proveer mucha información del yacimiento.

Estos apuntes son un esfuerzo por generar material que puede ser usado por los alumnos de Ingeniería Petrolera que cursan el nuevo plan de estudios, además de describir y repasar los temas fundamentales se presentan una serie de ejercicios que pueden ayudar a repasar los conocimientos aprendidos en el aula de clase, estos apuntes tienen además el objetivo de unificar los temas que deben de estudiarse a fin de homogeneizar el conocimiento entre los alumnos.

En el capítulo 2, se describen generalidades básicas para el resto de los capítulos como por ejemplo los sistemas de unidades: internacional, inglés, etc., expresiones con inconsistencia de unidades y algunos conceptos básicos en la ingeniería de yacimientos.

En el capítulo 3, se habla de sistema en una y varias fases, con uno, dos y tres componentes, y se presentan los diagramas de fase de los mismos. Se obtienen presiones de vapor de los componentes hidrocarburos con las Cartas de Cox, los factores de compresibilidad “z” y se realizan cálculos de las composiciones de los componentes hidrocarburos en una mezcla, dados diferentes diagramas de composición - temperatura y composición – presión.

Para el capítulo 4, se estudiaron los gases ideales y reales, sus propiedades, comportamiento, analizando ecuaciones básicas como la de estado entre otras, se realizan conversiones fundamentales como es la de fracción mol a fracción peso, etc. También se analizó el comportamiento de los mismos en mezclas y cuando contenían heptanos y más pesados.

Posteriormente para el capítulo 5, se estudian las propiedades y comportamiento de los líquidos ideales y reales, de igual manera se estudian cuando estos permanecen estáticos y cuando están en movimiento.

En el capítulo 6 se analizan las ecuaciones de estado más comunes como las de Van der Waals, Peng Robinson, entre otras, además de reglas de mezclado para encontrar las propiedades de los líquidos y gases cuando están formando parte de una mezcla, el objetivo general es encontrar el factor “z”, que nos ayudará principalmente a calcular la presión de vapor de la sustancia.

Por otra parte en el capítulo 7, se habla acerca de las propiedades de los fluidos que conforman los yacimientos, como son el gas, el aceite y el agua connata, entre estas se mencionan el factor de volumen, la densidad, el coeficiente de viscosidad, la relación de solubilidad entre otras.

En el capítulo 8 se habla acerca de las diferentes pruebas PVT que se aplican a las muestras de hidrocarburos para saber con más exactitud ciertas propiedades de los mismos, son de suma importancia debido a que de sus valores depende el diseño correcto de la logística de la extracción de dichos hidrocarburos que a su vez también está basada bajo la norma API RP-44 aquí mencionada.

Así mismo en el capítulo 9 se estudian las diferentes correlaciones que proporcionan los valores de las propiedades de los hidrocarburos, aunque existen diversidad de ellas en la literatura, las más usuales y también tratadas en este capítulo son la de Vázquez y Beggs.

En el Capítulo 10 se habla acerca de las clasificaciones de diferentes autores que hacen a los yacimientos de acuerdo a los fluidos que contienen.

En el capítulo 11 se habla del equilibrio líquido – vapor, es de interés para la ingeniería, se observan las variables principales que determinan este estado como la temperatura, la presión y la composición del sistema.

Finalmente en el capítulo 12, se habla de los hidratos de gas, de sus propiedades y comportamiento cuando están en una o varias fases, de los tipos de hidratos que hay y se hace un modelamiento de la formación de hidratos.

Capítulo 2.

Fisico-química y termodinámica de hidrocarburos.

El aceite y el gas son mezclas complejas de hidrocarburos cuyas propiedades cambian al modificar sus condiciones de presión, composición y temperatura, es necesario comprender y reproducir estos comportamientos a fin de optimizar el manejo y la producción de los mismos.

2.1 Sistemas de unidades.

Es el conjunto de unidades de medida que son consistentes, estándares y uniformes. En general cada sistema tiene unidades base a las que llaman fundamentales y las unidades que resultan de la combinación de estas se les denomina unidades derivadas.

Existen varios sistemas de unidades, sin embargo el Sistema Internacional de Unidades (SI) es el más comúnmente usado, la **Tabla 2.1** muestra algunas de sus unidades de acuerdo a *Bueche, (2007)*.

Tabla 2.1 Unidades del S. I.

Magnitud	Unidad
Masa	<i>kg</i>
Longitud	<i>m</i>
Tiempo	<i>s</i>
Área	<i>m²</i>
Volumen	<i>m³</i>
Temperatura	<i>K</i>
Velocidad	<i>m/s</i>
Aceleración	<i>m/s²</i>
Presión	Pascal (Pa)
Energía	Joule (J)
Fuerza	Newton (N)

2.1.1 Sistema consistente de unidades.

Un sistema es consistente cuando al elaborar los cálculos se puede obtener un resultado sin la necesidad de usar algún factor de conversión para poder operar.

Cuando los sistemas no son consistentes se requiere del empleo de factores de conversión, uno muy común en el cálculo de las propiedades de los fluidos petroleros es el valor de la constante de gravitacional $g_c = 32.174 \frac{lbm-ft}{lbf-s^2}$, este valor no representa la gravedad local solo se usa cuando se tiene una inconsistencia de unidades entre *lbm* y *lbf*, puesto que no son la misma magnitud.

2.1.2 Sistemas de ingeniería inglés.

Sus unidades comunes están indicadas en la **Tabla 2.2**.

Tabla 2.1 Unidades del Sistema de Ingeniería Inglés

MAGNITUD	UNIDAD
Longitud	Pie (ft)
Masa	Libra –masa (lbm)
Tiempo	Segundo (s)
Materia	Lb - mol
Temperatura	°Fahrenheit
Fuerza	Libra-fuerza (lbf)
Trabajo-energía	Ft-lbf ó BTU

En este sistema es común utilizar dos tipos de libras, las libras-masa (lb_m) para medir masa y las libras-fuerza (lb_f) para medir fuerza, por lo que se trata de un sistema de unidades inconsistente debido a la necesidad de realizar conversiones al operar las magnitudes.

2.1.3 Sistema métrico de unidades.

Este incluye a los sistemas MKS, CGS y algunas unidades del sistema inglés, por sus unidades de longitud, masa y tiempo, algunas de ellas están indicadas en la **Tabla 2.3**.

Tabla 2.3 Unidades del sistema métrico

MAGNITUD	Sistema MKS	Sistema CGS	Sistema Inglés LPS
Longitud	metro (m)	Centímetro (cm)	Pie (ft)
Masa	Kilogramo (kg)	Gramo (gr)	Libra (lb)
Tiempo	Segundo (s)	Segundo (s)	Segundo (s)
Materia	kg- kmol	gr-mol	lb-mol
Temperatura	°Celcius (°C)	°Celcius (°C)	°Fahrenheit (°F)

Para este sistema la materia únicamente se mide en unidades de masa, no se usan las (lb_f), únicamente las (lb_m).

2.1.4 Unidades comunes de masa.

Las unidades más usadas en la industria petrolera son los kilogramos (kg) y las libras-masa (lb_m), cuyas equivalencias son:

$$1 \text{ kg} = 1000 \text{ gr} \qquad 1 \text{ lbm} = 454 \text{ gr}$$

2.1.5 Expresiones con inconsistencias en sus unidades.

Algunas expresiones que requieren el uso del factor $g_c = 32.174 \frac{lbm-ft}{lbf-s^2}$ son:

- Presión hidrostática

$$P_h = \frac{\rho g h}{g_c} \dots\dots\dots (2.1)$$

Donde

P : presión (Pa), $\left(\frac{lb}{pg^2 abs}\right)$ g : gravedad $\left(\frac{lb \text{ ft}}{s^2}\right)$, $\left(\frac{kg \text{ m}}{s^2}\right)$ h : altura (ft), (m)

ρ : densidad $\left(\frac{lbm}{ft^3}\right)$, $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$

- Peso específico

$$\gamma = \frac{\rho g}{g_c} \dots\dots\dots (2.2)$$

- Esfuerzo cortante

$$\tau = \frac{\mu}{g_c} \left(\frac{dv}{dy}\right) \dots\dots\dots (2.3)$$

Donde

μ : viscosidad (cp) v : velocidad $\left(\frac{ft}{s}\right)$, $\left(\frac{m}{s}\right)$ y : compresión (ft), (m)

τ : esfuerzo cortante (lbf), (N)

- Energía cinética

$$E_c = \frac{mv^2}{2g_c} \dots\dots\dots (2.4)$$

Donde

E_c : Energía cinética (J), (ft – lbf) m : masa (lbm), (kg)

- Energía potencial

$$E_p = \frac{mgz}{g_c} (ft - lbf) \dots\dots\dots (2.5)$$

Donde

E_p : Energía potencial (J), (ft – lbf) z : altura (ft), (m)

2.2 Conceptos generales.

En la **Tabla 2.4**, se presentan una serie de conceptos generales usados en la ingeniería de yacimientos:

Tabla 2.4 Conceptos generales

Concepto	Definición	Fórmula	Unidades
Densidad	La densidad es la relación entre la cantidad de masa de una sustancia contenida en una unidad de volumen.	$\rho = \frac{m}{v}$	$\frac{kg}{m^3}, \frac{lb}{ft^3}$
Volumen específico	Volumen de la unidad de masa de una sustancia	$V_e = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$	$\frac{m^3}{kg}, \frac{ft^3}{lb}$
Densidad relativa	Número adimensional relación de la densidad de una sustancia con respecto a la densidad de otra como referencia, para los líquidos dicha densidad es la del agua y para los gases, la del aire.	$\gamma = \frac{\rho}{\rho_{H_2O}}$	_____
Ecuación de estado	Ecuación que relaciona temperatura, presión y volumen específico	$pV = nRT$	_____
Fase	Parte homogénea de un sistema, que se distingue y se puede separar de este mecánicamente	_____	_____
Alcano	Hidrocarburo saturado y lineal	-----	-----

Molécula	Partícula de materia capaz de una existencia independiente	-----	-----
Número de Avogadro	Número exacto de moléculas (átomos) en una molécula (átomo) gramo de cualquier sustancia.	$N_A = 6.023 \times 10^{23}$	_____
Peso molecular	Es la suma de las masas de los protones y neutrones de una molécula	$M = M_1 + \dots + M_n$	$\frac{lbm}{mol}$, $\frac{gr}{mol}$
Mol	Es el peso molecular de una sustancia	-----	mol
Presión	Medida de desorden (por el choque entre las moléculas, paredes del recipiente, etc.) en una sustancia	$P = \frac{F}{A}$	$\frac{lb_f}{pg^2}$, $\frac{N}{m^2}$
Presión absoluta	Es la suma de la presión manométrica de una sustancia y la atmosférica	$P_{abs} = P_{man} + P_{abs}$	$\frac{lb_f}{pg^2}$, $\frac{N}{m^2}$
Presión barométrica	Valor de la presión atmosférica medido en un lugar de referencia	_____	$\frac{lb_f}{pg^2}$, $\frac{N}{m^2}$
Presión de vapor	Presión parcial que generan las moléculas de vapor al iniciar el proceso de vaporización dentro de un recipiente	_____	$\frac{lb_f}{pg^2}$, $\frac{N}{m^2}$
Presión manométrica	Es la presión interna de un sistema	_____	$\frac{lb_f}{pg^2}$, $\frac{N}{m^2}$

Tabla 2.5 Conceptos generales (continuación)

Sistema	Lugar aislado en un recipiente inerte (real o imaginario) cuya finalidad es estudiar las variables que influyen sobre este.	_____	_____
Sistema heterogéneo	Mezcla con más de una fase	_____	_____
Sistema homogéneo	Mezcla con una sola fases	_____	_____
Temperatura	Medida de la energía interna entre las moléculas de un sistema	_____	$^{\circ}R, ^{\circ}C, ^{\circ}K, ^{\circ}F$
Viscosidad	Resistencia al movimiento de una sustancia	$\mu = \frac{\pi P^4 t}{8 l V}$	$cp, \frac{lb\ s}{ft^2}$
Compresibilidad	El cambio de volumen de una sustancia cuando la presión varía a temperatura constante.	$C_g = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ $C_g = \frac{1}{P} - \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T$ $C_o = -\frac{1}{V_o} \left(\frac{\delta V_o}{\delta P} \right)_T$	$\frac{1}{lpc}$

Factor de compresibilidad (z)	Es un factor de corrección en la ecuación general de los gases	$Z = PV/nRT$	___
°API	Referencia de la densidad de los hidrocarburos para su clasificación	$^{\circ}API = \frac{141.5}{\gamma_o} - 131.5$	° API
Gravedad específica	Es la relación entre la densidad de una sustancia y la densidad de alguna sustancia de referencia, ambas son tomadas a la misma condición de presión y temperatura.	$\gamma_g = \rho g / \rho_{aire}$ $\gamma_o = \rho_o / \rho_o$	___
Propiedades extensivas	Son aquellas que dependen de la cantidad de materia en una sustancia (volumen, masa, fuerza, velocidad, etc.)	_____	___
Propiedades Intensivas	Propiedades que no dependen de la cantidad de materia en una sustancia o cuerpo (temperatura, densidad, viscosidad, etc).	_____	___

2.3 EJERCICIOS RESUELTOS

Ejercicio 2.1

Completar la Tabla 2.6 de equivalencias.

Tabla 2.6 del Ejercicio 2.1 de equivalencias

	Kg	Slug	lb_m
1.-	4		
2.-		10	
3.-			8

Solución:

Es necesario realizar conversiones para el llenado de la tabla de equivalencias, por lo que se aplican factores de conversión, para esto se consideran las siguientes equivalencias básicas.

1.-

$$4kg \left(\frac{1 \text{ slug}}{14.594 \text{ gr}} \right) \left(\frac{1000 \text{ gr}}{1 \text{ kg}} \right) = 274.08 \text{ slugs} \quad \text{y} \quad 4kg \left(\frac{1 \text{ lbm}}{454 \text{ gr}} \right) \left(\frac{1000 \text{ gr}}{1 \text{ kg}} \right) = \mathbf{8.81 \text{ lbm}}$$

2.-

$$10 \text{ slug} \left(\frac{14.594 \text{ gr}}{1 \text{ slug}} \right) \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ gr}} \right) = 0.14 \text{ kg} \quad \text{y}$$

$$10 \text{ slug} = 0.14 \text{ kg} \left(\frac{1 \text{ lbm}}{454 \text{ gr}} \right) \left(\frac{1000 \text{ gr}}{1 \text{ kg}} \right) = \mathbf{0.308 \text{ lbm}}$$

3.-

$$8 \text{ lbm} \left(\frac{454 \text{ gr}}{1 \text{ lbm}} \right) \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ gr}} \right) = 3.63 \text{ kg} \quad \text{y} \quad 8 \text{ lbm} = 3.63 \left(\frac{1000 \text{ gr}}{1 \text{ kg}} \right) \left(\frac{1 \text{ slug}}{14.594 \text{ gr}} \right) = \mathbf{248.732 \text{ slugs}}$$

Ejercicio 2.2

Obtener la masa del gas propano que se encuentra confinado en el cilindro de un émbolo a 60°C y 120 atm y 80 lbs de volumen. Expresar el resultado en lb , kg y oz . Considere el peso molecular del propano, C_3H_8 , igual a $44.097 \text{ lbm/lbm} - \text{mol}$, además de que se comporta como un gas ideal y la constante universal de los

$$\text{gases } R = 10.732 \frac{\frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{ abs}} \text{ ft}^3}{\text{lbm mol } ^\circ\text{R}}$$

Solución

De la ecuación de los gases ideales $pV = nRT$ se despeja n , obteniendo

$$n = \frac{pV}{RT} \quad \text{y se sabe también que } n = \frac{m}{PM}$$

Igualando ecuaciones y despejando la masa, se tiene $\frac{pV}{RT} = \frac{m}{PM}$

$$m = \frac{pV * PM}{RT}$$

El propano puede ser considerado como un gas ideal por lo que $z = 1$, luego se realizan las conversiones de unidades necesarias y se sustituyen en la ecuación anterior.

Para la temperatura

$$^\circ\text{F} = 1.8(^\circ\text{C}) + 32 = 1.8(60) + 32 = 140$$

$$^\circ\text{R} = ^\circ\text{F} + 459.69 = 140 + 459.69 = \mathbf{599.69 \text{ } ^\circ\text{R}}$$

Para la presión

$$P = 120 \text{ atm} \left(\frac{14.695 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{ abs}}}{1 \text{ atm}} \right) = \mathbf{1763.4 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{ abs}}}$$

Para el volumen

$$V = 80 \text{ lts} \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ lts}} \right) \left(\frac{3.28 \text{ ft}}{1 \text{ m}} \right)^3 = 2.823 \text{ ft}^3.$$

Sustituyendo los valores para determinar la masa.

$$m = \frac{1763.4 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{ abs}} * 2.823 \text{ ft}^3 * 44.097 \frac{\text{lbm}}{\text{lbm mol}}}{10.732 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{ abs}} \text{ ft}^3 * 599.69 \text{ }^\circ\text{R}} = 34.1085 \text{ lbm}$$

Para las conversiones de la masa en lb_m a oz y kg

$$34.1085 \text{ lbm} \left(\frac{16 \text{ oz}}{1 \text{ lb}} \right) = 545.736 \text{ oz}$$

$$34.1085 \text{ lbm} \left(\frac{0.4535 \text{ kg}}{1 \text{ lb}} \right) = 15.4682 \text{ kg}.$$

Ejercicio 2.3

En una plataforma petrolera se tienen 2 tuberías concéntricas de 12 ft de altura y totalmente llenas de salmuera de 12 $\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$. La base de la tubería mayor mide 5 pg^2 y la de la menor 3 pg^2 .

- Calcular la presión hidrostática en el fondo de la tubería de base menor, expresar el resultado en $\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ y $\frac{\text{lb}_f}{\text{pg}^2}$.
- Calcular la presión hidrostática para la tubería de diámetro mayor, expresar el resultado en mmHg .
- Calcular la presión absoluta para ambas tuberías, expresar el valor en atm .

Solución:

- Sustituyendo en la **ecuación 2.1** que incluye el factor de gravedad se cambiarán las unidades de lb_m a lb_f .

$$p_h = \frac{\rho g h}{g_c} \quad p_h = \frac{\left(72 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}\right) \left(32.174 \frac{\text{ft}}{\text{s}^2}\right) (12 \text{ ft})}{\left(32.174 \frac{\text{lbm-ft}}{\text{lbf-s}^2}\right)} = 864 \frac{\text{lbf}}{\text{ft}^2}$$

Realizando conversiones para las unidades requeridas

$$P_h = 864 \frac{\text{lbf}}{\text{ft}^2} \left(\frac{1 \text{ ft}}{12 \text{ in}}\right)^2 = 6 \frac{\text{lbf}}{\text{pg}^2}$$

$$P_h = 6 \frac{\text{lbf}}{\text{pg}^2} \left(\frac{1 \text{ atm}}{14.699 \frac{\text{lbf}}{\text{pg}^2}}\right) \left(\frac{101\,325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}}\right) = 41\,359 \text{ Pa} = 41\,359 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

b) Como ambas tuberías están llenas a la misma altura su P_h es igual solo debe realizarse la conversión de $\frac{\text{lbf}}{\text{pg}^2}$ a mmHg .

$$6 \frac{\text{lbf}}{\text{pg}^2} \left(\frac{1 \text{ atm}}{14.699 \text{ psi}}\right) \left(\frac{76 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}}\right) = 31.02 \text{ mmHg}$$

c) Para obtener la presión absoluta, a la presión obtenida se le debe sumar la presión atmosférica.

$$Tub_{menor} = 31.02 \text{ mmHg} + 760 \text{ mmHg} = 791.02 \text{ mmHg}$$

$$791.02 \text{ mmHg} \left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}\right) = 1.04 \text{ atm}$$

$$Tub_{menor} = 1.04 \text{ atm} \text{ y}$$

$$Tub_{mayor} = 1.04 \text{ atm}$$

Ejercicio 2.4

Calcular el volumen específico del etanol ($\rho = 789 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$) y del butanol ($\rho = 810 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$).

Indicar los resultados en $\frac{\text{ft}^3}{\text{lbm}}$, $\frac{\text{cm}^3}{\text{gr}}$ y $\frac{\text{gal}}{\text{lbm}}$.

Solución:

El volumen específico es $V_{es} = \frac{1}{\rho}$, para el etanol:

$$V_{es} = \frac{1}{789 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 1.26 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Su conversión está dada por:

$$1.26 \times 10^{-3} \frac{m^3}{kg} \left(\frac{1 \text{ ft}}{0.3046 \text{ m}} \right)^3 \left(\frac{0.4535 \text{ kg}}{1 \text{ lbm}} \right) = 0.0202 \frac{ft^3}{lbm}$$

$$1.26 \times 10^{-3} \frac{m^3}{kg} \left(\frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right)^3 \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ gr}} \right) = 1.26 \frac{cm^3}{gr}$$

$$1.26 \times 10^{-3} \frac{m^3}{kg} \left(\frac{0.4535 \text{ kg}}{1 \text{ lbm}} \right) \left(\frac{1 \text{ gal}}{0.003785 \text{ m}^3} \right) = 0.1509 \frac{gal}{lbm}$$

Para el Butanol:

$$V_{es} = \frac{1}{810 \frac{kg}{m^3}} = 1.23 \times 10^{-3} \frac{m^3}{kg}$$

Transformando unidades

$$1.23 \times 10^{-3} \frac{m^3}{kg} \left(\frac{1 \text{ ft}}{0.3046 \text{ m}} \right)^3 \left(\frac{0.4535 \text{ kg}}{1 \text{ lbm}} \right) = 0.0197 \frac{ft^3}{lbm}$$

$$1.23 \times 10^{-3} \frac{m^3}{kg} \left(\frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right)^3 \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ gr}} \right) = 1.23 \frac{cm^3}{gr}$$

$$1.23 \times 10^{-3} \frac{m^3}{kg} \left(\frac{0.4535 \text{ kg}}{1 \text{ lbm}} \right) \left(\frac{1 \text{ gal}}{0.003785 \text{ m}^3} \right) = 0.1473 \frac{gal}{lbm}$$

Ejercicio 2.5

Completar la Tabla 2.7.

Tabla 2.7 Ejercicio para completar

P	m	g
	4 lb	28.4 $\frac{ft}{s^2}$
386.4 lb_f		9.81 $\frac{m}{s^2}$

Solución:

Primera fila:

$$P = mg = 4 \text{ lb} \times 28.4 \frac{ft}{s^2} = 113.6 \text{ lb}_f$$

Segunda fila, es necesario despejar el valor de la masa de la ecuación de peso y además la conversión del valor de la gravedad a unidades de $\frac{ft}{s^2}$.

$$9.81 \frac{m}{s^2} \left(\frac{3.28 ft}{1 m} \right) = 32.1768 \frac{ft}{s^2},$$

sustituyendo

$$m = \frac{P}{g} = \frac{386.4 lb}{32.1768 \frac{ft}{s^2}} = \mathbf{12 lb}.$$

Ejercicio 2.6

Un ferrocarril cuya masa es de 5500 kg viaja a 1800 $\frac{ft}{s}$. Calcular su energía cinética, expresar el resultado en *ft* y *lbf*.

Solución:

Convirtiendo los *kg* a *lb*:

$$5500kg \left(\frac{2.2046 lb}{1 kg} \right) = 12\ 125.3 lb.$$

Sustituyendo en la **ecuación 2.4** con el factor g_c :

$$E_c = \frac{mv^2}{2g_c}$$

$$E_c = \frac{(12\ 125 lbm) \left(1800 \frac{ft}{s} \right)^2}{2 \left(32.174 \frac{lbm - ft}{lbf - s^2} \right)}$$

$$E_c = \mathbf{610\ 523\ 590.5 ft lbf}.$$

Ejercicio 2.7

Para un análisis cromatográfico de una muestra de gasolina se observó que 67 gr ocupaban un volumen de 88 cm^3 . Determinar la densidad de la gasolina

Expresar el resultado en $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, $\frac{\text{lb}}{\text{gal}}$, $\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$ y $\frac{\text{slug}}{\text{Bl}}$.

Solución:

Sustituyendo en la expresión de la densidad:

$$d = \frac{m}{v} = \frac{67 \text{ gr}}{88 \text{ cm}^3} = 0.7613 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}.$$

Realizando las conversiones para expresar los resultados en las unidades requeridas

$$0.7613 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ gr}} \right) \left(\frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right)^3 = 761.3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3},$$

$$0.7613 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \left(\frac{1 \text{ lb}}{453.593 \text{ gr}} \right) \left(\frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right)^3 \left(\frac{0.003785 \text{ m}^3}{1 \text{ gal}} \right) = 635 \frac{\text{lb}}{\text{gal}},$$

$$0.7613 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \left(\frac{1 \text{ lb}}{453.593 \text{ gr}} \right) \left(\frac{30.46 \text{ cm}}{1 \text{ ft}} \right)^3 = 47.43 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3},$$

$$0.7613 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} = 47.43 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3} \left(\frac{5.6146 \text{ ft}^3}{1 \text{ bl}} \right) \left(\frac{1 \text{ slug}}{32.17 \text{ lbm}} \right) = 8.2774 \frac{\text{slug}}{\text{bl}}.$$

Ejercicio 2.8

Un tanque de 3 litros contiene oxígeno a 20°C y $25 \times 10^5 \text{ Pa}$ de presión. Calcular la masa del oxígeno en el tanque, considere que la masa molecular del oxígeno es de $32 \frac{\text{kg}}{\text{Kmol}}$ y la presión atmosférica es de $1 \times 10^5 \text{ Pa}$. Expresar el resultado en kg.

Solución:

Para sustituir en la expresión de los gases ideales, es necesario calcular la presión absoluta.

$$P_{abs} = P_{man} + P_{atm} = 25 \times 10^5 \text{ Pa} + 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 26 \times 10^5 \text{ Pa}.$$

Las conversiones para temperatura y volumen:

$$\text{temperatura} \quad 20^\circ\text{C} + 273 = 393 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$\text{volumen} \quad 3 \text{ lit} \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ lit}} \right) = 3 \times 10^{-3} \text{ m}^3.$$

De la ecuación de los gases ideales $pV = nRT$ se despeja el número de moles de donde se obtiene: $n = \frac{pV}{RT}$, ahora bien se sabe que $n = \frac{m}{PM}$, igualando ecuaciones y despejando el valor de la masa, se tiene $\frac{pV}{RT} = \frac{m}{PM}$,

$$m = \frac{pV * PM}{RT}.$$

Sustituyendo:

$$m = \frac{(26 \times 10^5 Pa)(3 \times 10^{-3} m^3) \left(32 \frac{kg}{Kmol}\right)}{\left(8314 \frac{J}{Kmol K}\right) (293 K)} = 0.10 kg.$$

Ejercicio 2.9

Determine el volumen de 8 g de helio (M = 4 kg/mol) a 15 °C y 480 mmHg.

Solución:

Realizando conversiones de temperatura y presión:

$$T = 15^\circ C + 273 = 288^\circ K$$

$$P = 480 mmHg \left(\frac{133.32 Pa}{1 mmHg}\right) = 63\,993.6 Pa.$$

Sustituyendo en la ecuación de gases ideales:

$$V = \frac{mRT}{MM P}$$

$$V = \frac{(8 \times 10^{-3} kg) \left(8\,314 \frac{kg \frac{m^2}{s^2}}{Kmol K}\right) (288 K)}{\left(4 \frac{kg}{Kmol}\right) \left(63\,993.6 \frac{kg}{ms^2}\right)} = 0.0748 m^3.$$

Ejercicio 2.10

Un bloque de 0.5 kg se desliza sobre una superficie a $20 \frac{cm}{s}$ y se mueve un tramo de 70 cm y queda en reposo. Calcula la fuerza de fricción promedio que retarda el movimiento, expresar el resultado en N y en lb_f .

Solución:

El cambio en la energía cinética del bloque es igual al trabajo en el bloque por la fuerza de fricción:

$$\frac{1}{2}mv_f^2 - \frac{1}{2}mv_i^2 = F_f d \cos \theta$$

$\cos \theta = -1$ porque se encuentra en sentido contrario al desplazamiento,

$$0 - \frac{1}{2}(0.5 \text{ kg}) \left(0.2 \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2 = F_f (0.7)(-1)$$

$$F_f = \frac{(0.5 \text{ kg})(0.2 \frac{\text{m}}{\text{s}})^2}{2(0.7)(-1)} = 0.014 \text{ N}.$$

Para la lb_f :

$$0.014 \text{ N} \left(\frac{1 \text{ lb}_f}{4.4482 \text{ N}} \right) = 3.1473 \times 10^{-3} \text{ lb}_f.$$

Ejercicio 2.11

Un objeto situado a 10 m de altura y cuya masa es de 320 libras fue elevado hasta una altura de 80 m.

- Calcular la energía potencial de la posición inicial del objeto.
- Calcular la diferencia de energía potencial entre la primera y la segunda posición de objeto.

Solución:

- Realizando las conversiones necesarias para sustituir en la **ecuación 2.5**:

$$10 \text{ m} \left(\frac{1 \text{ ft}}{.3046 \text{ m}} \right) = 32.82 \text{ ft} \quad \text{y} \quad 80 \text{ m} \left(\frac{1 \text{ ft}}{.3046 \text{ m}} \right) = 262.63 \text{ ft},$$

$$E_p = \frac{mgh}{g_c}$$

$$E_p = \frac{(320 \text{ lbm})(32.174 \frac{\text{ft}}{\text{s}^2})(32.82 \text{ ft})}{32.174 \frac{\text{lbm} \cdot \text{ft}}{\text{lb}_f \cdot \text{s}^2}}$$

$$E_p = 10 \, 502.4 \text{ lb}_f \text{ ft}.$$

b) Es necesario calcular la E_p de la segunda posición.

$$E_{p2} = \frac{mgh}{g_c} = \frac{(320 \text{ lbm})(32.174 \frac{ft}{s^2})(262.63 \text{ ft})}{32.174 \frac{lbm \cdot ft}{lbf \cdot s^2}} = 84\,041.6 \text{ lbf ft.}$$

Finalmente calculando la diferencia:

$$\Delta E_p = E_{p2} - E_{p1} = 84\,041.6 \text{ lbf ft} - 10\,502.4 \text{ lbf ft}$$

$$\Delta E_p = 73\,539.2 \text{ lbf ft.}$$

Ejercicio 2.12.

A 32°C y $2.10 \frac{kg}{cm^2}$, el volumen específico de cierto gas es de $0.71 \frac{m^3}{kg}$. Determinar la constante universal de los gases R y su densidad.

Solución:

Despejando y sustituyendo para R de la expresión $w = \frac{P}{RT}$, con la temperatura en $^\circ\text{K}$.

$$T = 32^\circ\text{C} + 273 = 305^\circ\text{K}$$

$$R = \frac{P}{wT} = \frac{P V_s}{T} = \frac{(2.10 \times 10^4 \frac{kg}{m^2}) (0.71 \frac{m^3}{kg})}{305^\circ\text{K}} = 68.8 \frac{m}{^\circ\text{K}}$$

Para la densidad:

$$\rho = \frac{w}{g} = \frac{1}{v_s g} = \frac{1}{v_s g} = \frac{1}{0.71 \frac{m^3}{kg} * 9.81 \frac{m}{s^2}} = 0.1436 \frac{m^4}{kg s^2} = 0.1436 \frac{UTM}{m^3}.$$

Ejercicio 2.13

En un cilindro se tienen 18 gal de butano a 320K y $1200 \frac{lb}{pg^2 \text{ abs}}$ de presión, considerando que el butano tiene un factor de compresibilidad $z = 0.5$ y una $M = 58.12 \text{ gr/mol}$, calcular la masa y el volumen específico del butano en kg y en lb .

Solución:

Despejando m de la ecuación de los gases ideales:

$$PV = znRT, PV = z \frac{m}{M} RT \text{ y } m = \frac{PVM}{zRT}.$$

Realizando conversiones.

De temperatura:

$$270^{\circ}K \text{ a } ^{\circ}R$$

$$^{\circ}C = ^{\circ}K - 273.16 = 290 - 273.16 = 16.84^{\circ}C$$

$$^{\circ}F = 1.8(^{\circ}C) + 32 = 1.8(16.84^{\circ}C) + 32 = 62.312^{\circ}F$$

$$^{\circ}R = ^{\circ}F + 459.69 = 62.312^{\circ}F + 459.69 = 522.00^{\circ}R.$$

De volumen:

$$18 \text{ gal a lbm,}$$

$$18 \text{ gal} \left(\frac{3.7854 \text{ lt}}{1 \text{ gal}} \right) \left(\frac{35.31 \text{ ft}^3}{1000 \text{ lt}} \right) = 2.4 \text{ ft}^3.$$

Para la masa molecular:

$$58.12 \frac{g}{mol} \text{ a } \frac{lbm}{mol},$$

$$58.12 \frac{g}{mol} \left(\frac{1 \text{ lb}}{453.593 \text{ g}} \right) = 0.1281 \frac{lbm}{lbm - mol}.$$

Sustituyendo:

$$m = \frac{\left(1200 \frac{lb}{pg^2 abs} \right) (2.4 \text{ ft}^3) \left(0.1281 \frac{lbm}{lbm mol} \right)}{(0.5) \left(10.732 \frac{lb}{pg^2 abs} \frac{ft^3}{lbm mol ^{\circ}R} \right) (522.002 ^{\circ}R)} = 0.1317 \text{ lbm.}$$

Para los kg:

$$m = 0.1317 \text{ lbm} \left(\frac{0.4535 \text{ kg}}{1 \text{ lbm}} \right) = \mathbf{0.0597 \text{ kg.}}$$

Capítulo 3.

Comportamiento de fases.

3.1 Definiciones y tipos de diagramas de fase.

Sistema: Parte del espacio aislada por fronteras reales o hipotéticas, cuyo objeto principal es el estudio del mismo así como las interacciones entre los elementos que lo conforman.

Fase: Es una parte en un sistema con consistencia homogénea y distinta a las demás fracciones que lo conforman, por lo que está separada por superficies fronterizas. Las diferentes fases se identifican por su volumen o densidad.

Comportamiento de fase: Es el cambio que existe entre las fases al modificar sus condiciones de temperatura y presión para las cuales pueden existir.

Diagrama de fase: Gráficas obtenidas de manera experimental y matemática del comportamiento de las fases y los límites físicos para la existencia de cada una de ellas.

Regla de la fase (Gibbs): Indica el máximo número posible de fases en equilibrio que puedan coexistir y el número de componentes presentes, aplica solamente a un sistema en equilibrio estable.

$$F = C - P + 2 \dots\dots\dots (2.1)$$

Donde:

F : Grados de libertad

P : Número de fases

C : Número de componentes independientes

3.2 Sistemas de un solo componente.

El sistema de un solo componente está formado únicamente por un tipo de átomos o de moléculas.

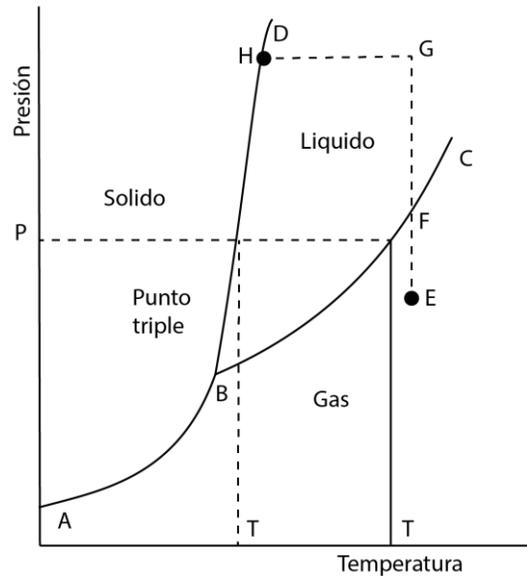


Figura 3.1: Diagrama de fases p-T para una sustancia pura.

La **Fig. 3.1** representa el diagrama de fases de $p - T$ para una sustancia pura, la *línea de presión de vapor* separa las condiciones de presión y temperatura para cuando la sustancia es un líquido de las condiciones para cuando es un gas. Los pares $p - T$ de puntos por encima de dicha línea indican que es una sustancia líquida y los que están por debajo de ella son gases y los valores que caen sobre dicha línea indican la coexistencia de líquido y gas. El punto crítico, C, representa el estado límite con máximos valores de presión y temperatura, para la coexistencia de dos fases o bien es el estado con condiciones de presión y temperatura para el cual las propiedades intensivas de las fases líquida y gaseosa son idénticas. A la temperatura y a la presión en este punto se les llama presión crítica, p_c , y temperatura crítica, T_c . Solamente para una sustancia pura, la presión crítica se define como la presión por arriba de la cual el líquido y el gas no pueden coexistir independientemente de la temperatura que se aplique, y la temperatura crítica se define como la temperatura por arriba de la cual el gas no puede ser licuado,

independientemente de la presión que se le aplique. El *punto triple* representa la presión y temperatura en el cual las fases sólida, líquida y gaseosa coexisten bajo condiciones de equilibrio. La línea por debajo de la temperatura del triple punto representa *la línea de presión de sublimación* y separa las condiciones en donde una sustancia es sólida o es gaseosa, esta línea se extiende a presión y temperatura de cero absoluto. *La línea de punto de fusión* es la línea por arriba del triple punto, T , separa las condiciones cuando una sustancia es sólida o líquida. Los puntos de presión y temperatura que caen sobre esta línea indican un sistema de dos fases en equilibrio, coexisten sólido y líquido.

La **Tabla 3.1** proporciona las propiedades físicas que se requieren para cálculos de comportamiento de fase de fluidos hidrocarburos.

Tabla 3.1: Constantes físicas de algunos compuestos (GPSA,1987).

Nombre del compuesto	Masa molecular ($\frac{lbm}{mol}$)	Volumen crítico ($\frac{lbm}{ft^3}$)	Presión crítica ($\frac{lb}{pg^2abs}$)	Temperatura Crítica °F	Valor de Z_{RA}	Factor acéntrico ω
Metano C_1H_4	16.043	0.0988	666.40	-116.67	0.2892	0.0104
Etano C_2H_6	30.07	0.0783	706.50	89.92	0.2808	0.979
Propano C_3H_8	44.097	0.0727	616.00	206.06	0.2766	0.1522
i-Butano, i- C_4H_{10}	58.123	0.0714	527.90	274.46	0.2754	0.1852
n-Butano, n- C_4H_{10}	58.123	0.0703	550.60	305.62	0.2730	0.1995
i-Pentano, i- C_5H_{12}	72.154	0.0679	490.40	369.10	0.2717	0.2280
n-Pentano, n- C_5H_{12}	72.154	0.0675	488.60	385.60	0.2684	0.2514
n-Hexano, n- C_6H_{14}	86.177	0.0688	436.90	453.60	0.2635	0.2994
n-Heptano, n- C_7H_{16}	100.20	0.0691	396.80	512.70	0.2604	0.3494
i-Octano, i- C_8H_{18}	114.23	0.0656	373.40	519.46	0.2684	0.03035
n-Octano, n- C_8H_{18}	114.23	0.06900	360.70	564.22	0.2571	0.3977
n-Nonano, n- C_9H_{20}	128.25	0.0684	373.40	610.68	0.2543	0.4445
n-Decano, n- $C_{10}H_{22}$	142.28	0.0679	305.20	652.00	0.2507	0.1950
Bióxido de Carbono, CO_2	44.01	0.0344	1 071.00	87.91	0.2722	0.2667
Nitrógeno, N_2	28.013	0.0510	493.10	-232.51	0.2900	0.0372
Ácido sulfhídrico, H_2S			1300	212.45		

3.2.1 Punto de burbuja.

En una expansión a temperatura constante, el punto en el cual se forma una cantidad infinitesimal de vapor se denomina *presión de burbujeo*.

3.2.2 Punto de rocío.

En una expansión a temperatura constante, el punto en el cual se tiene solamente una cantidad infinitesimal de líquido es conocido como *presión de rocío*.

3.2.3 Envolverte de saturación.

La **Fig. 3.2** muestra la *envolverte de saturación*, que es la región encerrada por la curva de puntos burbujeo y la curva de puntos de rocío y es una *región de dos fases*, aquí el gas y el líquido coexisten en equilibrio geométricamente. El *punto crítico* se localiza en el lugar en que el *punto de burbujeo* y el *punto de rocío* coinciden. La isoterma a la temperatura crítica muestra una línea horizontal seguida de un punto de inflexión a medida que pasa a través de la presión crítica (punto C).

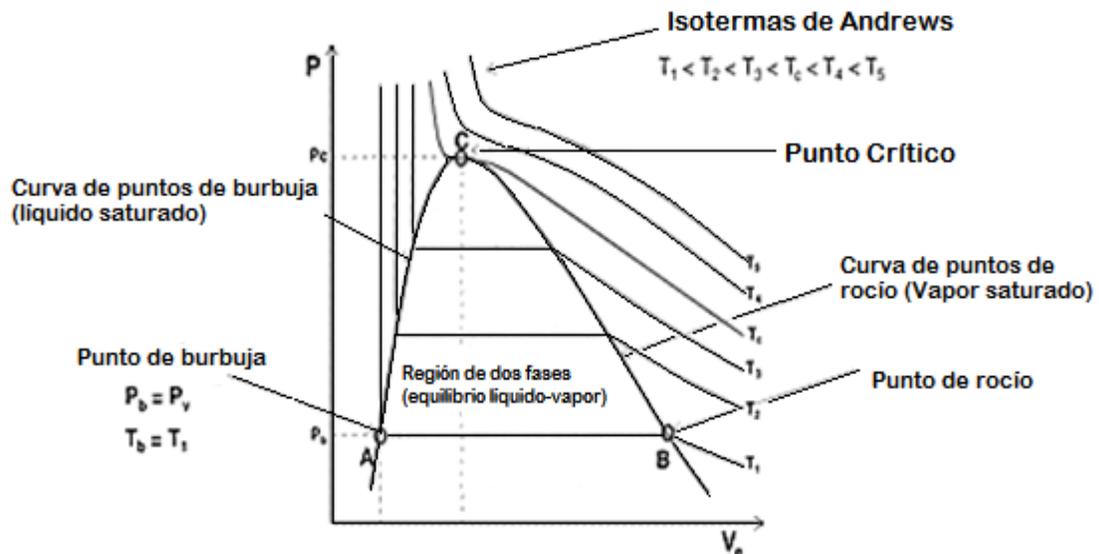


Figura 3.2: Diagrama de fase $P - V_e$ para una sustancia pura.

La **Fig. 3.2** muestra que mientras la temperatura incrementa, la presión disminuye hasta desaparecer en el punto crítico, este se encuentra sobre una isoterma, especialmente para un componente puro. El *punto crítico* se obtiene con las **ecuaciones 3.2 y 3.3**,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0, \quad \dots\dots\dots (3.2)$$

$$\left(\frac{\partial p^2}{\partial^2 V}\right)_{T_c} = 0. \quad \dots\dots\dots (3.3)$$

3.2.4 Diagrama de fase de densidad-temperatura para un componente puro

La **Fig. 3.3** es un diagrama densidad-temperatura donde la envolvente muestra las densidades de la fases líquida y gaseosa que coexisten en equilibrio en la región de dos fases. Se observa que al incrementar la temperatura la densidad del líquido saturado se reduce, mientras que la densidad del vapor saturado se incrementa. En el *punto crítico* C, las densidades del vapor y del líquido son equivalentes y todas las propiedades de las fases son idénticas.

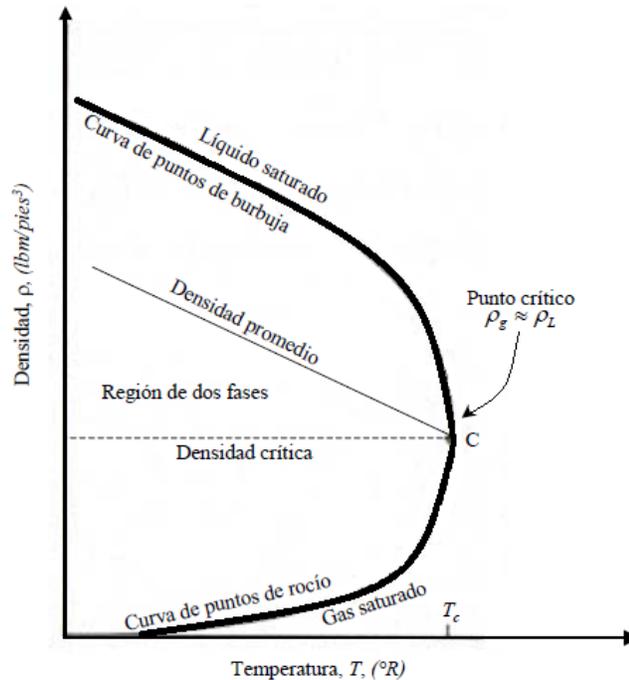


Figura 3.3: Diagrama de fases $p - T$.

3.2.5 Ley de los diámetros rectilíneos.

Establece que el promedio de las densidades de la fase vapor y líquido es una función lineal de la temperatura, se puede ver en el diagrama anterior y su ecuación es $\frac{\rho_v + \rho_l}{2} = a + bT$ donde ρ_v y ρ_l es la densidad del vapor saturado y del líquido saturado en $\frac{lbm}{ft^3}$, T es la temperatura en $^{\circ}R$, a y b son la intersección y la pendiente de la línea recta.

En el *punto crítico*, la ecuación anterior se expresa en función de la densidad crítica como:

$$\rho_c = a + bT_c. \quad \dots \dots \dots (3.4)$$

3.2.6 Ecuación de Rackett (1911)

Su función es predecir la densidad de un líquido saturado de componentes puros.

$$\rho_l = \frac{M p_c}{R T_c Z_c [1 + (1 - t_r)^{2/7}]} \quad \dots \dots \dots (3.5)$$

$$Z_c = \frac{M p_c V_c}{R T_c} \quad \dots \dots \dots (3.6)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \dots \dots \dots (3.7)$$

Donde:

ρ_l : densidad del líquido saturado $\left(\frac{lbm}{ft^3}\right)$.

M : Peso molecular $\left(\frac{lbm}{lbm\ mol}\right)$.

P_c : presión crítica $\left(\frac{lb}{pg^2\ abs}\right)$.

T_c : Temperatura crítica ($^{\circ}R$).

V_c : Volumen crítico $\left(\frac{ft^3}{lbm}\right)$.

Z_r : Factor de compresibilidad del gas.

T_r : Temperatura reducida adimensional.

T : Temperatura $^{\circ}R$.

R : Constante universal de los gases: $10.732 \frac{lb}{pg^2\ abs} \frac{ft^3}{lbm\ mol\ ^{\circ}R}$.

3.2.7 Ecuación de Rackett modificada.

Se reemplaza el factor de compresibilidad crítico Z_r con el parámetro Z_{RA} , este es una constante única para cada componente.

$$\rho_l = \frac{M p_c}{RT_c Z_{RA}^{[1+(1-t_r)^{2/7}]}} \dots\dots\dots (3.8)$$

Algunos valores para Z_{RA} se muestran en la **Tabla 3.1**. En caso de no encontrar un valor de Z_{RA} , la **ecuación 3.9** permite determinar un valor:

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08755\omega. \dots\dots\dots (3.9)$$

3.2.8 Métodos para determinar la presión de vapor para una sustancia pura.

3.2.8.1 Método de Clausius-Clapeyron.

La ecuación de Clapeyron, proporciona el comportamiento de la línea de vapor, relacionando la presión de vapor y la temperatura.

$$\ln\left(\frac{P_{V_2}}{P_{V_1}}\right) = -\frac{L_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \dots\dots\dots (3.10)$$

Donde:

$T_{1,2}$: Condiciones diferentes de temperatura.

L_v : Calor de vaporización de una mol de líquido.

$P_{1,2}$: Condiciones diferentes de presión.

Su representación gráfica se muestra en la **Fig. 3.4**.

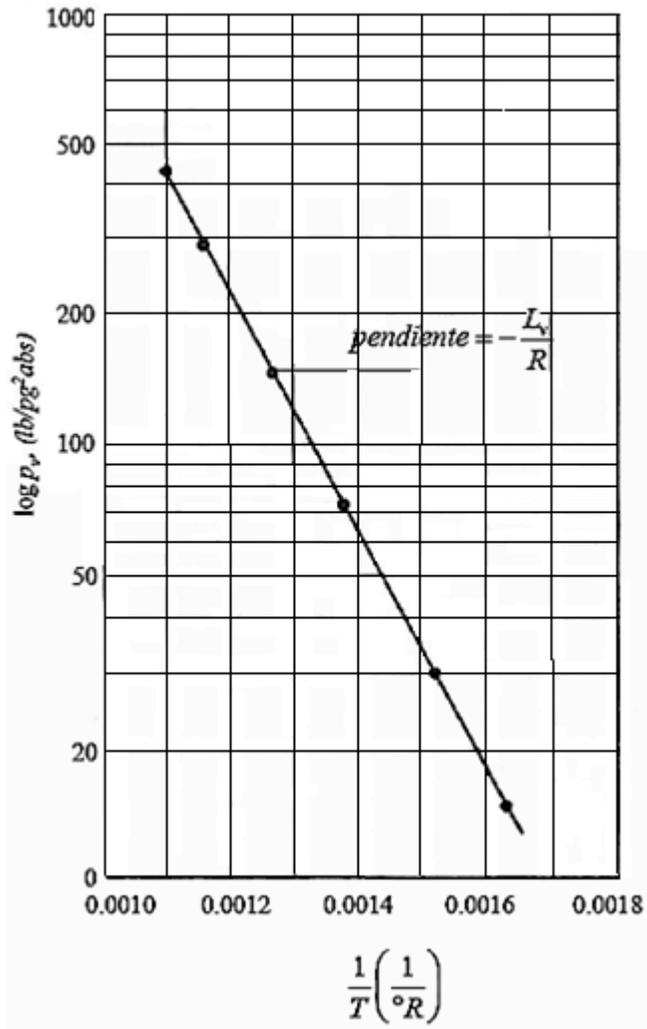


Figura 3.4: Presión de vapor para un componente puro con la ecuación Clausius-Clapeyron.

3.2.8.2 Cartas de Cox para el cálculo de la presión de vapor.

Son modificaciones a las gráficas de los datos de presiones de vapor de Clausius-Clapeyron, es un buen método para trazar la presión de vapor como una función de la temperatura en componentes puros. Proporcionan una rápida estimación de la presión de vapor para una sustancia pura a una temperatura definida.

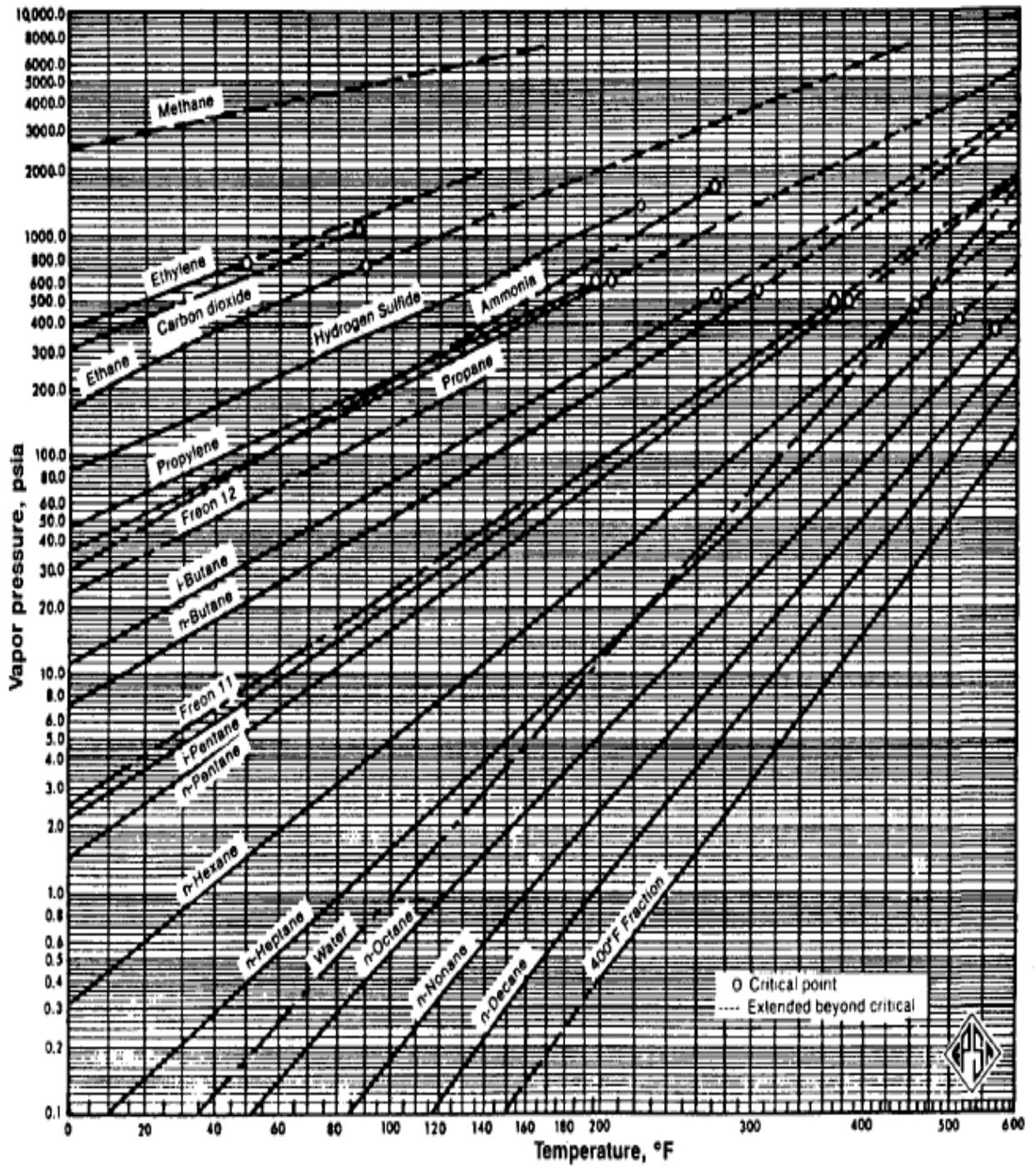


Figura 3.5 Carta de Cox para calcular presiones de vapor de parafinas normales (GPSA, 1987)

3.2.8.3 Ecuación de Lee y Kesler (1975)

Dada por la expresión 3.11:

$$p_v = p_c \text{EXP} (A + \omega B). \quad \dots \dots \dots (3.11)$$

Donde:

$$A = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.2886 \ln(T_r) + 0.16934 T_r^6, \quad \dots \dots \dots (3.12)$$

$$B = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.472 \ln(T_r) + 0.4357 T_r^6 \text{ y } \dots \dots \dots (3.13)$$

$$\omega : -\text{Log} \left(\frac{P_v}{P_c} \right) - 1. \quad \dots \dots \dots (2.14)$$

P_c : presión crítica $\left(\frac{lb}{pg^2abs} \right)$

T_c : Temperatura crítica ($^{\circ}R$)

T_r : Temperatura reducida ($^{\circ}R$)

T : Temperatura absoluta ($^{\circ}R$)

ω : Factor acéntrico de la sustancia

P_v : presión de vapor $\left(\frac{lb}{pg^2abs} \right)$ a una $T_r = 0.7$

Los valores del factor acéntrico para algunas sustancias se encuentran en la **Tabla 3.3**.

3.3 Sistemas binarios.

Los cambios de fase para un sistema de dos componentes pueden ser mostrados de mejor manera mediante diagramas presión, temperatura y composición, la **Fig. 3.6** es una representación tridimensional de los anteriores para un sistema de dos componentes.

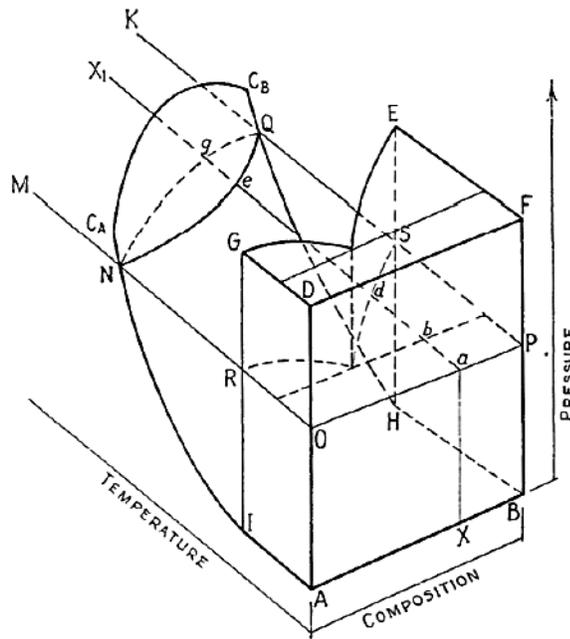


Figura 3.6: Diagrama Presión- Temperatura-Composición para un sistema de dos componentes.

Donde el punto A representa un 100% del componente A y el punto B representa un 100% del componente B. El punto X representa una mezcla de ambos fluidos en la cual la fracción XB/AB corresponde al componente A y la fracción XA/AB corresponde al componente B.

3.4 Sistemas ternarios.

Los diagramas ternarios tienen la forma de un triángulo equilátero como el de la **Fig. 3.7**, en este cada vértice del triángulo representa *100% mol* de un componente puro y por conveniencia se traza el componente más ligero en la cima del triángulo y el componente de mayor peso molecular en el vértice inferior izquierdo. Cada lado del triángulo representa una mezcla de dos componentes. El lado izquierdo del triángulo representa todas las posibles combinaciones de mezclas de los componentes ligeros y pesados. Una mezcla localizada en el interior del triángulo representa mezclas de tres componentes.

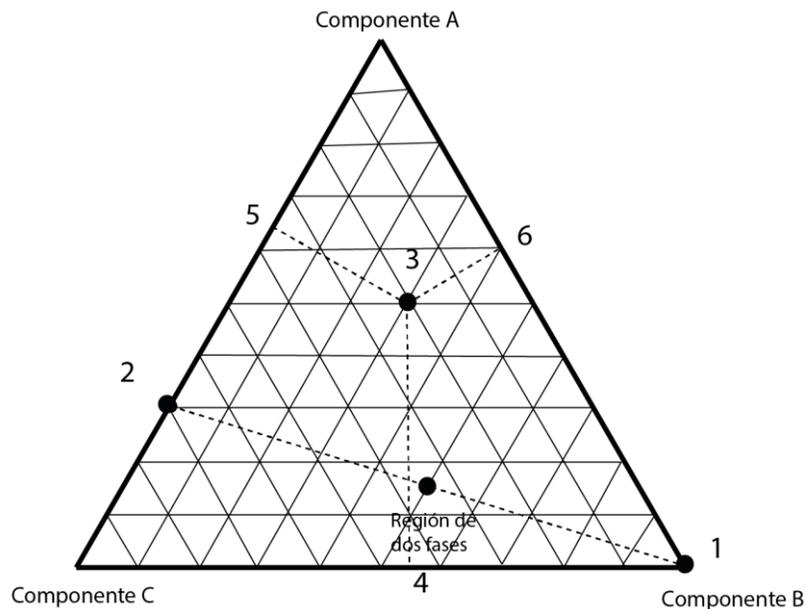


Figura 3.7: Diagrama ternario de composición para una mezcla de tres componentes.

Donde:

- 1.- Es el *100% mol* del componente puro *B*.
2. Es una mezcla de dos componentes de *30% mol* del componente *A* y *70% mol* del componente *C*.
3. Representa una mezcla de tres componentes (*50% mol* del componente *A*, *30% mol* del componente *B* y *20% mol* del componente *C*).
7. La composición en el punto *7* es *50% mol* del componente *B*, *15% mol* del componente *A* y *35% mol* del componente *C*.

El componente puro *B* no se encuentra presente.

La composición se presenta en fracción mol o por ciento mol, manteniéndose la presión y temperatura del sistema constantes.

3.5 Sistemas multicomponentes de hidrocarburos.

El diagrama de fases $p - T$ mostrado en la **Fig. 3.8** corresponde a una mezcla multicomponente de hidrocarburos.

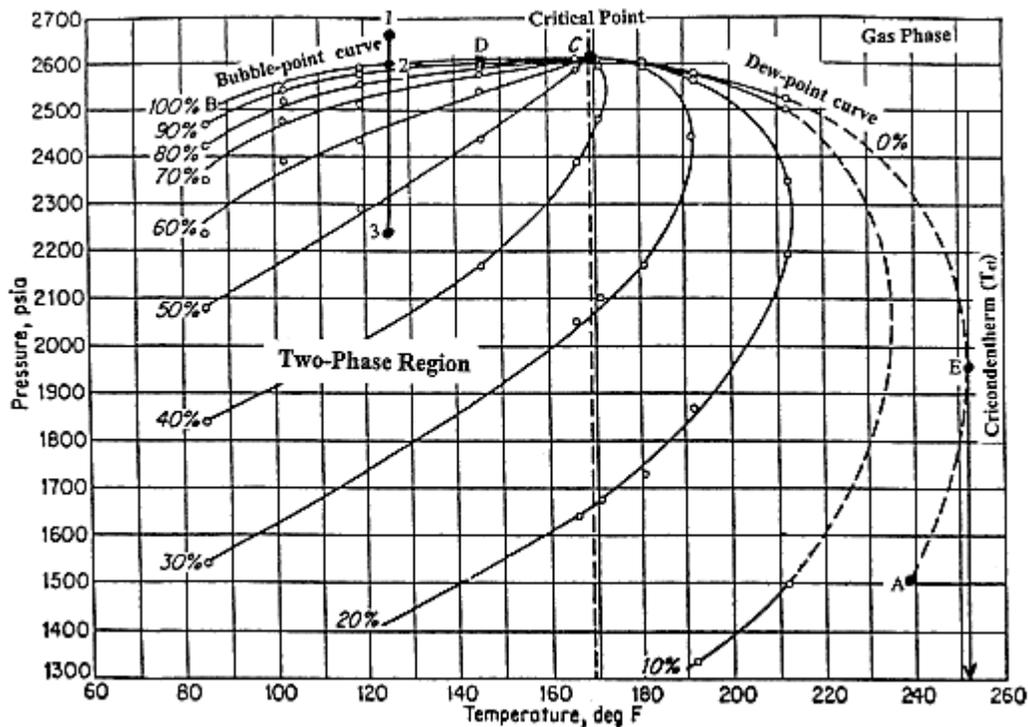


Figura 3.8: Envolvente de fases p-T de una mezcla multicomponente (Ahmed, 2007).

Se observa que a una temperatura dada, las presiones de burbuja y de rocío son distintas y forman una envolvente de fases en el diagrama p-T, contrario a un componente puro. Las líneas de calidad se definen como las curvas que contienen a todos los puntos a los que existen las dos fases unidas de la mezcla en equilibrio y a ciertas proporciones referidas al líquido, por lo que de acuerdo a lo anterior, las curvas de burbuja y de rocío son las líneas de calidad del 100 y 0 %, respectivamente. La forma de la envolvente de fases depende de la concentración y tipos de componentes en la mezcla. En la **Fig. 3.9** se observa a la cricondenbara en la línea *aa* y se define como la máxima presión a la cual dos fases pueden coexistir en equilibrio, por encima de esta, no es posible formar una nueva fase la línea *bb* se denomina cricondenterna es decir la máxima temperatura a la cual dos fases pueden coexistir en equilibrio, por arriba de la cricondenterna no es posible formar una nueva fase. Estas líneas coinciden con la máxima presión y temperatura a las coexisten las fases a condiciones de equilibrio.

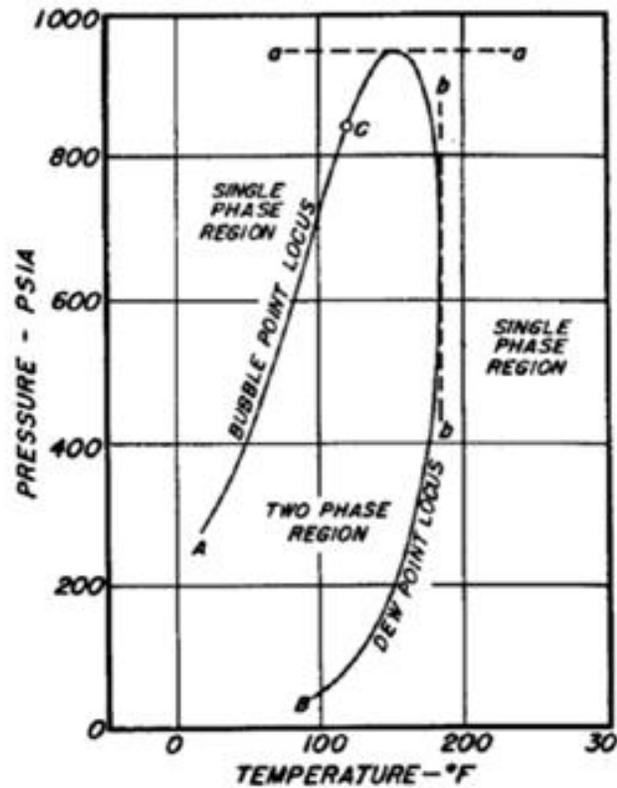


Figura 3.9: Comportamiento presión temperatura de una mezcla de metano y n-heptano.

Cuando el número de componentes en una mezcla de hidrocarburos es muy grande suelen agruparse las fracciones con menor presencia en un pseudo-componente, ya sea por número de moles o por peso molecular.

3.6 EJERCICIOS RESUELTOS.

Ejercicio 3.1

Complete la siguiente tabla de estados de agregación con ayuda de las Cartas de Cox.

Tabla 3.2 Datos del ejercicio 3.1.

Compuesto	Temperatura($^{\circ}F$)	Presión($\frac{lb}{pg^2abs}$)	Presión de vapor($\frac{lb}{pg^2abs}$)	Estado de agregación
Etano	78	400		
i-Pentano	140	120		
Nonano	200	10		

Solución:

Se requiere conocer la presión de vapor de cada componente, misma que puede ser obtenida de la Carta de Cox de la **Fig. 3.5**, sobre la misma se selecciona el compuesto y se interseca con una línea isotérmica, el valor de esta en presión determinará el estado de agregación.

La **Fig. 3.11** muestra los resultados de las intersecciones de cada componente

a) Etano

La presión de vapor obtenida de las cartas de Cox es de **680** ($\frac{lb}{pg^2abs}$), mientras que la presión en cuestión es de 400 ($\frac{lb}{pg^2abs}$), como la $P < P_v$, entonces el etano se encuentra en estado **vapor**.

b) Pentano

La presión de vapor obtenida es de **40** ($\frac{lb}{pg^2abs}$) y la presión proporcionada es de 120 ($\frac{lb}{pg^2abs}$), como la $P > P_v$, entonces el pentano se encuentra en estado **líquido**.

c) Nonano

La presión de vapor obtenida en las cartas de Cox es de $2.4 \left(\frac{lb}{pg^2 abs} \right)$, mientras que la presión es de $10 \left(\frac{lb}{pg^2 abs} \right)$, como la $P > P_v$, por lo tanto el nonano se encuentra en estado líquido.

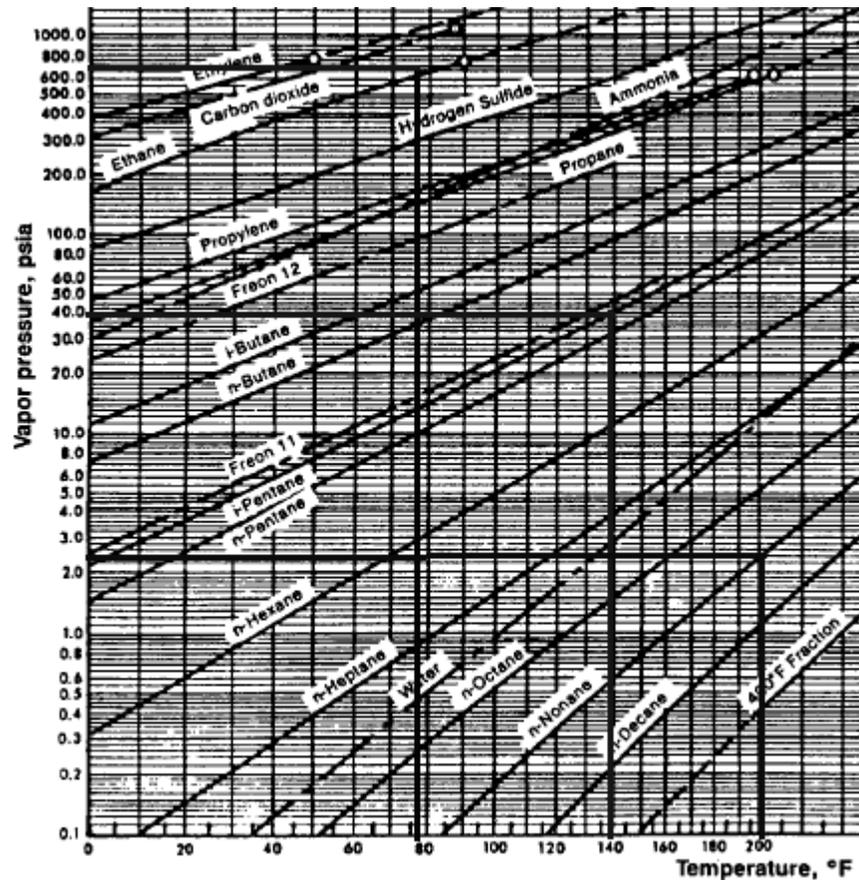


Figura 3.10: Intersecciones del etano, pentano y nonano sobre las cartas de Cox

Ejercicio 3.2

Calcular las composiciones y cantidades de gas y líquido formado cuando 10 lbm-mol de una mezcla formada de 35 % mol del componente A (metano) y 65 % del componente B (etano) se lleva a un estado de equilibrio a $-32^\circ F$ y $750 \frac{lb}{pg^2 abs}$. Emplear el diagrama de fases presión-composición de la Fig. 3.11.

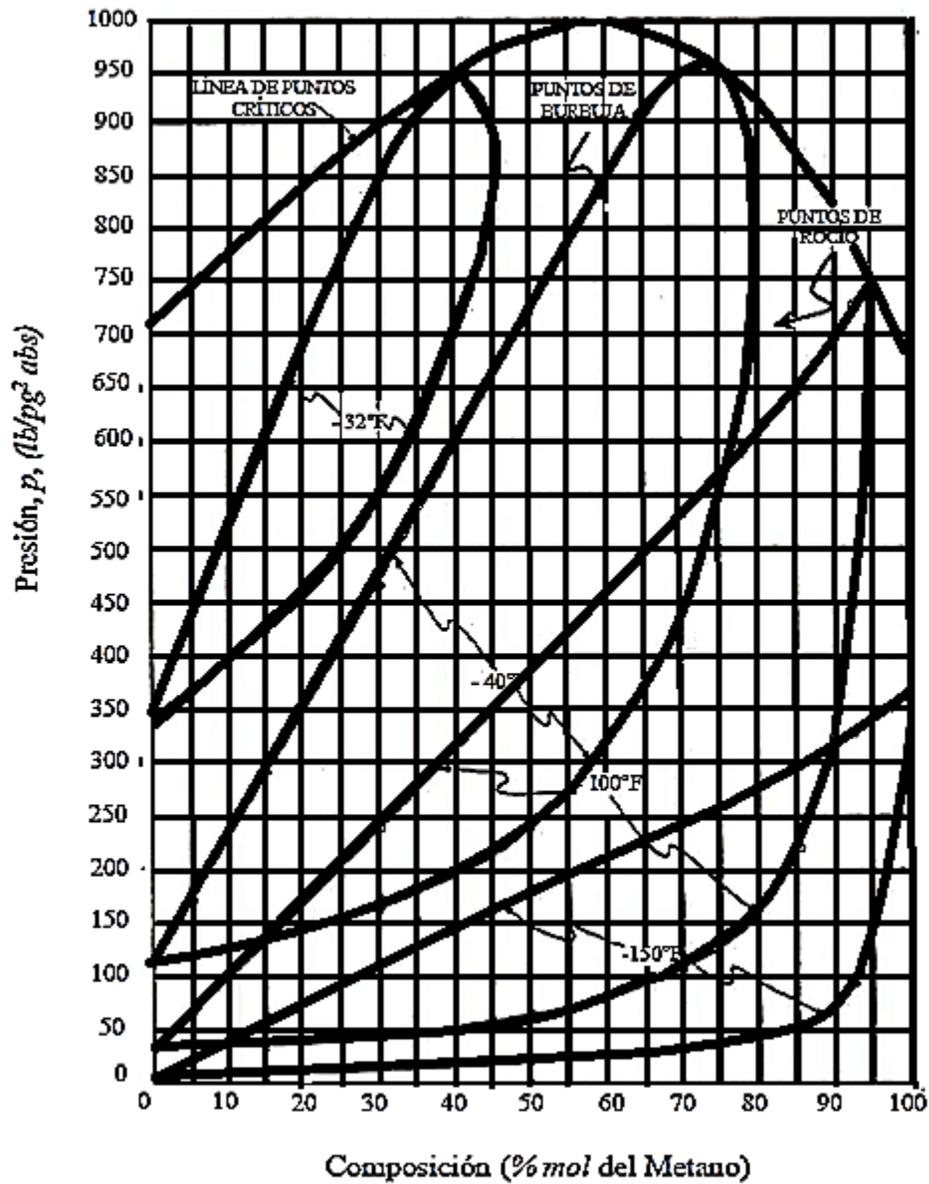


Figura 3.11: Diagrama de presión composición para una mezcla de dos componentes con A-Metano y B-Etano. (McCain, 1990).

Solución:

Se localiza sobre el diagrama el punto 1, que será sobre la curva de -32°F , en $750 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{ abs}}$ y 35% mol de composición. Se traza una línea horizontal que interseque a la curva de los puntos de burbuja este será el punto 2 y finalmente otra línea que toque a la

curva de los puntos de rocío y este será el punto 3. Se leen las composiciones trazando líneas perpendiculares a la línea formada anteriormente en los puntos 2 y 3 y que intersequen el eje de composición, el punto 2 corresponde a la composición del metano y el punto 3 a la del etano.

El procedimiento descrito anteriormente se encuentra graficamente en la **Fig. 3.13**.

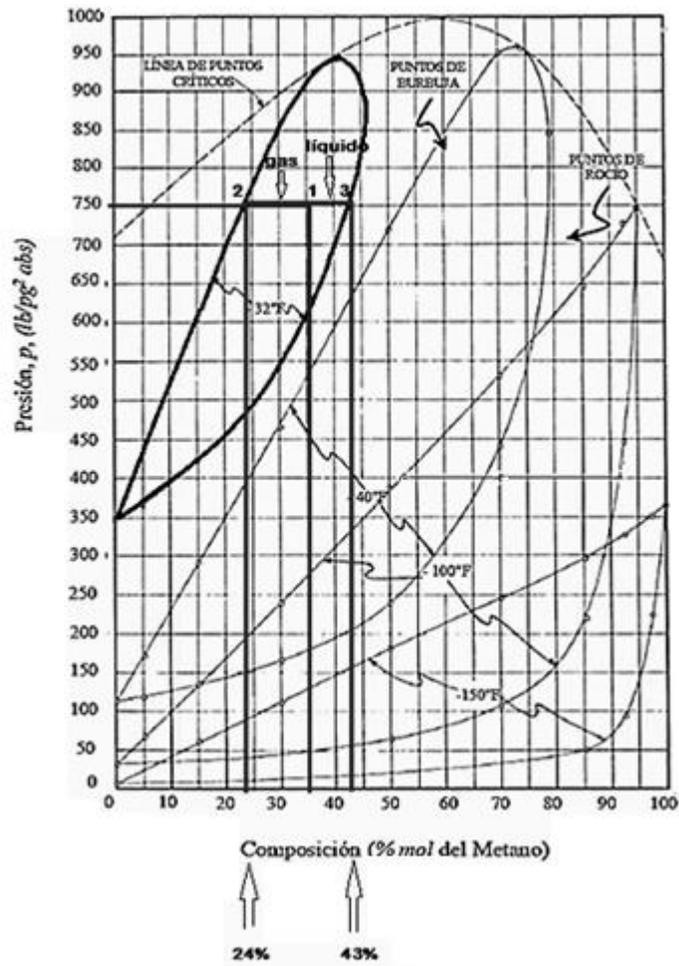


Figura 3.12 Solución gráfica del ejercicio 2.2

Se registran las composiciones obtenidas en una tabla de resultados y se obtienen las composiciones del etano, considerando un total del 100% de la mezcla al que se le restan las longitudes de línea obtenidas del metano.

Tabla 3.3 Composición del líquido y gas del ejercicio 3.2

Componente	Composición de líquido (%mol)	Composición de gas (%mol)
Metano	24	43
Etano	100-24= 76	100-43= 57
TOTAL	100	100

Con la longitud de las líneas de unión se calculan las cantidades de líquido y gas:

$$\text{Fracción de gas} = \frac{\overline{12}}{\overline{23}} = \frac{35 - 24}{43 - 24} = \frac{11}{19} = 0.57 \left(\frac{\text{lbm} - \text{mol gas}}{\text{lbm} - \text{mol mezcla total}} \right)$$

$$\text{Fracción de líquido} = \frac{\overline{13}}{\overline{23}} = \frac{43 - 35}{43 - 24} = \frac{8}{19} = 0.42 \left(\frac{\text{lbm} - \text{mol líquido}}{\text{lbm} - \text{mol mezcla total}} \right)$$

$$\text{Cantidad de gas} = (0.57)(10 \text{ lbm mol}) = 5.7 \text{ lbm mol.}$$

$$\text{Cantidad de líquido} = (0.42)(10 \text{ lbm mol}) = 4.2 \text{ lbm mol.}$$

Ejercicio 3.3

Calcular las composiciones y cantidades de gas y líquido formado cuando 7 lbm – mol de una mezcla formada de 85 % mol del componente A (metano) y 15 % del componente B (etano) se lleva a un estado de equilibrio a $-150^{\circ}F$ y $200 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2\text{abs}}$. Emplear el diagrama de fases presión-composición de la Fig. 3.11.

Solución:

Se localiza sobre el diagrama la curva de $-150^{\circ}F$, donde se marca el punto 1, esto es en la intersección de $200 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2\text{abs}}$ y 85% mol de composición. Enseguida se traza una línea horizontal que toque a la curva de los puntos de burbuja y otra línea que toque a la curva de los puntos de rocío y estos son los puntos 2 y 3 respectivamente. Del gráfico se obtienen las composiciones trazando líneas perpendiculares a la línea formada anteriormente en los puntos 2 y 3 que intersecan el eje de composición, el punto 2 corresponde a la composición del metano y el punto 3 a la del etano.

El procedimiento descrito anteriormente se encuentra graficamente en la **Fig. 3.13**.

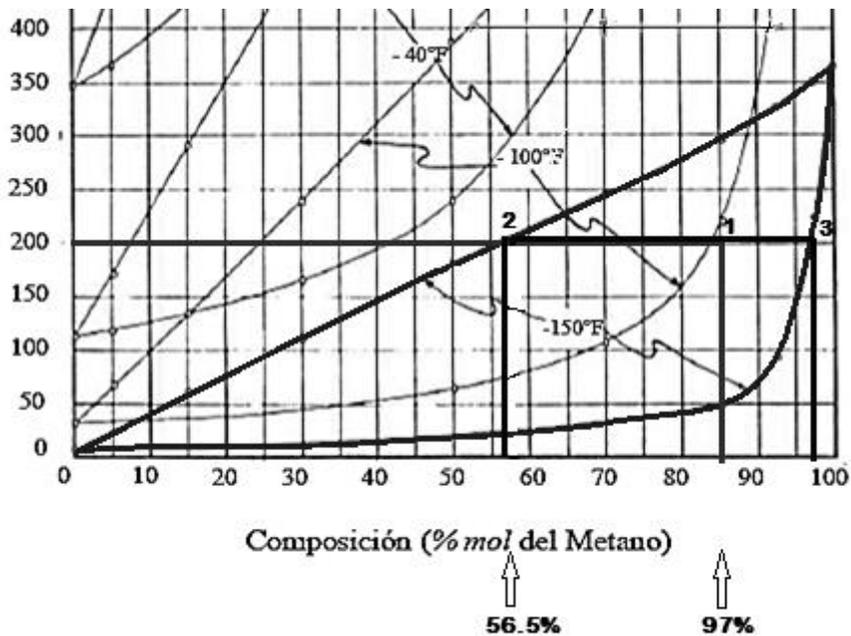


Figura 3.13: Solución gráfica del ejercicio 2.3.

Se registran las composiciones obtenidas en la **Tabla 3.3** y se calculan las composiciones del etano en su fase líquida y gaseosa.

Tabla 3.4 Composición del líquido y gas del ejercicio 3.3.

Componente	Composición de líquido (%mol)	Composición de gas (%mol)
Metano	56.5	97
Etano	43.5	3
TOTAL	100	100

Con la longitud de las líneas de unión se calculan las cantidades de líquido y gas:

$$\text{Fracción de gas} = \frac{\overline{12}}{\overline{23}} = \frac{85-56.5}{97-56.5} = \frac{28.5}{40.5} = 0.703 \left(\frac{\text{lbm-mol gas}}{\text{lbm-mol mezcla total}} \right).$$

$$\text{Fracción de líquido} = \frac{\overline{13}}{\overline{23}} = \frac{97-85}{97-56.5} = \frac{12}{40.5} = 0.29 \left(\frac{\text{lbm-mol líquido}}{\text{lbm-mol mezcla total}} \right).$$

Finalmente se calculan las composiciones:

$$\text{Cantidad de gas} = (0.703)(7 \text{ lbm mol}) = 4.921 \text{ lbm mol}.$$

$$\text{Cantidad de líquido} = (0.29)(7 \text{ lbm mol}) = 2.03 \text{ lbm mol}.$$

Ejercicio 3.4

Calcular las composiciones y las cantidades de líquido y gas formadas en $9 \text{ lb}_m - \text{mol}$ de una mezcla binaria de gases con 43% del componente A (metano) y 53% del componente B (etano) a condiciones de equilibrio de 500 psia y -30°F a partir del diagrama temperatura-composición de la Fig. 3.14.

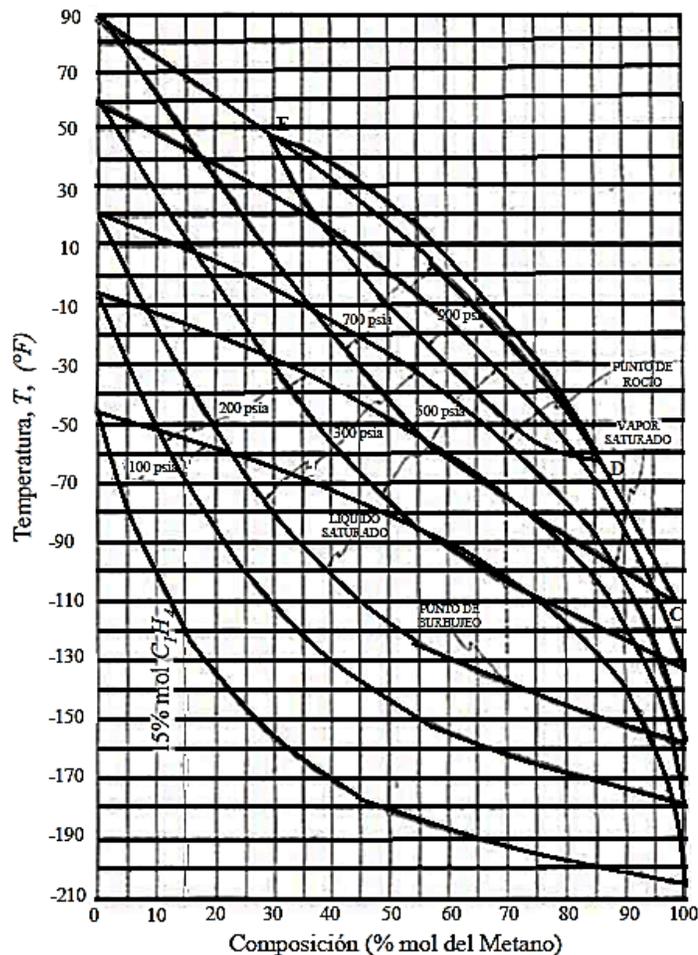


Figura 3.14 Diagrama temperatura-composición para una mezcla binaria de metano y etano (Mc Cain, 1990)

Solución:

Se seleccionan las envolventes de saturación correspondientes a la presión requerida de 500 psia y se ubica dentro de la misma el punto 1 correspondiente a la composición

de la mezcla de gases, se marca una línea que toque desde el punto 1 a las curvas de puntos de burbuja y rocío para conocer las composiciones de las fases líquida y vapor. La representación gráfica de la solución se muestra en la **Fig. 3.15**.

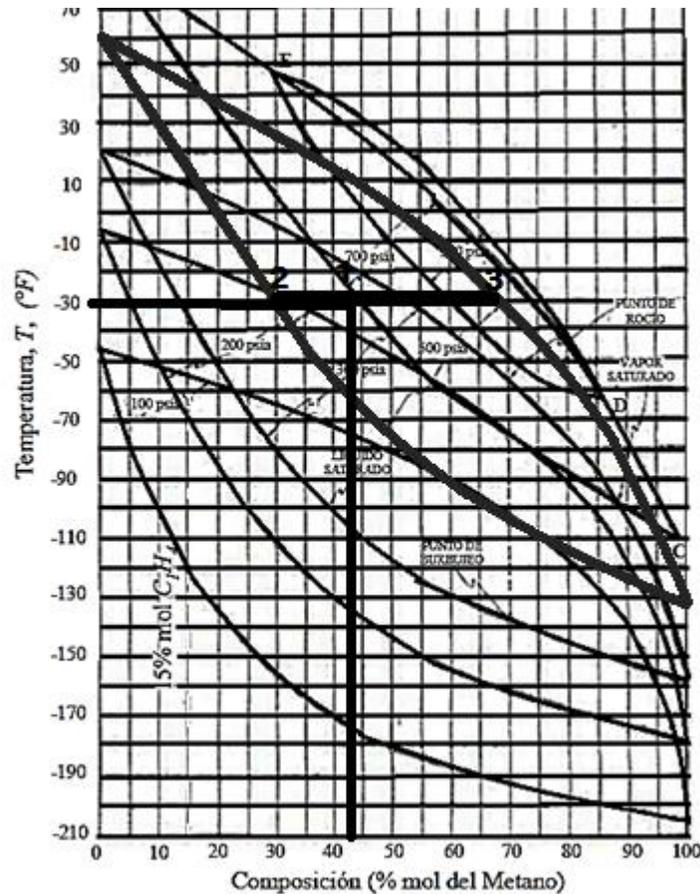


Figura 3.15: Solución del ejercicio 3.4

Se registran los resultados en la **Tabla 3.5** de composiciones de gas y líquido y se procede a calcular las composiciones del etano.

Tabla 3.5 Composición del líquido y gas del ejercicio 3.3.

Componente	Composición de líquido (%mol)	Composición de gas (%mol)
Metano	29	67

Etano	71	23
TOTAL	100	100

Con la longitud de las líneas de unión se calculan las cantidades de líquido y gas.

$$\text{Fracción de gas} = \frac{\overline{12}}{\overline{23}} = \frac{43 - 29}{67 - 29} = \frac{14}{38} = 0.36 \left(\frac{\text{lbm} - \text{mol gas}}{\text{lbm} - \text{mol mezcla total}} \right).$$

$$\text{Fracción de gas} = \frac{\overline{13}}{\overline{23}} = \frac{67 - 43}{67 - 29} = \frac{24}{38} = 0.63 \left(\frac{\text{lbm} - \text{mol líquido}}{\text{lbm} - \text{mol mezcla total}} \right).$$

$$\text{Cantidad de gas} = (0.36)(7 \text{ lbm mol}) = \mathbf{2.52 \text{ lbm mol}}.$$

$$\text{Cantidad de líquido} = (0.63)(7 \text{ lbm mol}) = \mathbf{4.41 \text{ lbm mol}}.$$

Ejercicio 3.5

Calcular las composiciones y las cantidades de líquido y gas formadas en 8 lb_m - mol de una mezcla de gases con 60% de metano, 23% de propano y 17% de n-pentano a condiciones de equilibrio de 500 psia y 160°F a partir del diagrama ternario de la Fig. 3.16.

Solución:

El diagrama es para una mezcla de tres componentes, el metano está localizado en la cima del diagrama, sus composiciones se obtienen de abajo hacia arriba de 0 a 1 y este valor corresponde al 100%, para obtener las composiciones de los demás compuestos se consideran las esquinas en donde se encuentran como el 100%.

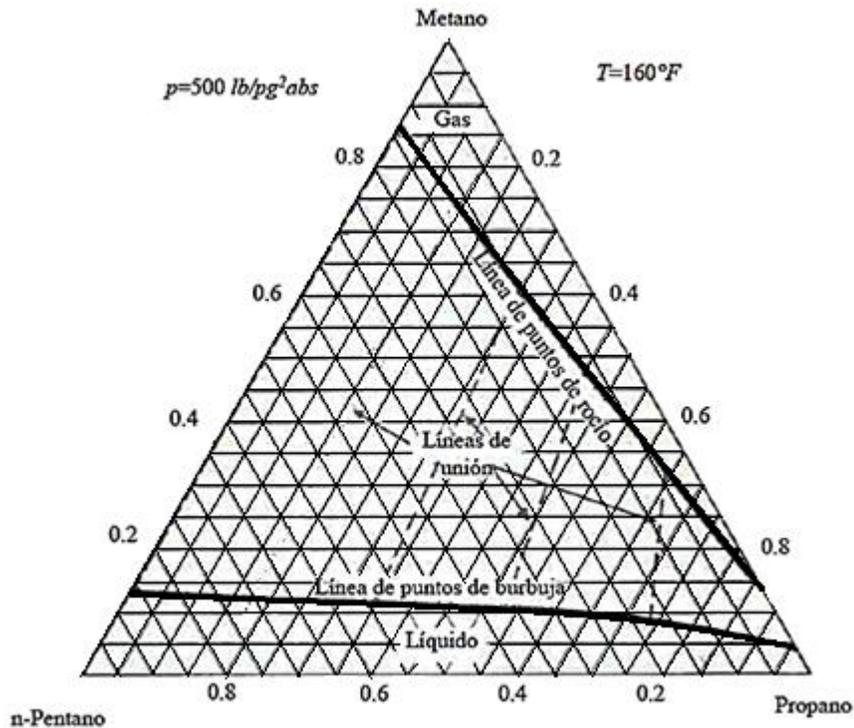


Figura 3.16: Diagrama ternario de metano, propano y n-pentano (a 500 psia y 160°F).

1.- Se ubican sobre el diagrama ternario las composiciones del problema, primero el 63% del metano, después el 23% del propano y finalmente 17% del n-pentano, el punto de intersección de los tres será el punto 1.

2.- Una vez ubicado el punto 1, se traza una línea que toque a las curvas de puntos de rocío y puntos de burbuja respectivamente, estos son los puntos 2 y 3. La representación gráfica de los pasos 1 y 2 de la solución se muestran en la **Fig. 3.17**.

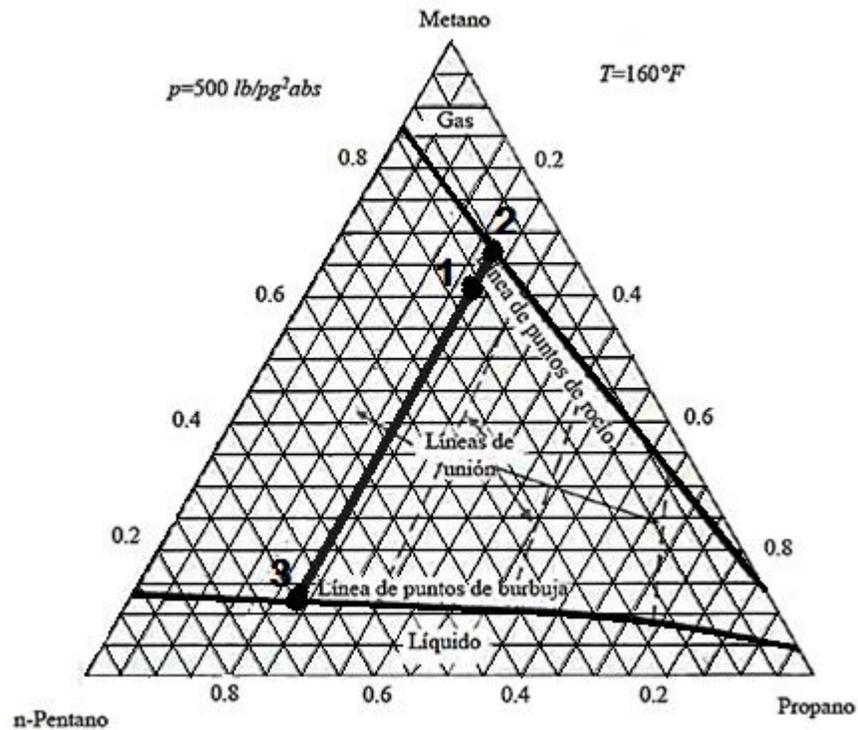


Figura 3.17 Ubicación de los puntos 1, 2 y 3 del ejercicio 3.5.

3.- Luego sobre el punto 2, se trazan líneas en dirección de cada uno de los compuestos de la mezcla y se obtiene de cada lado del diagrama las composiciones del gas en equilibrio de cada componente.

4.- Del diagrama ternario se obtienen las composiciones para el punto 3, las composiciones leídas corresponden al líquido en equilibrio del sistema. La representación gráfica de los pasos 3 y 4 se presentan en las **Figs. 3.18 y 3.19.**

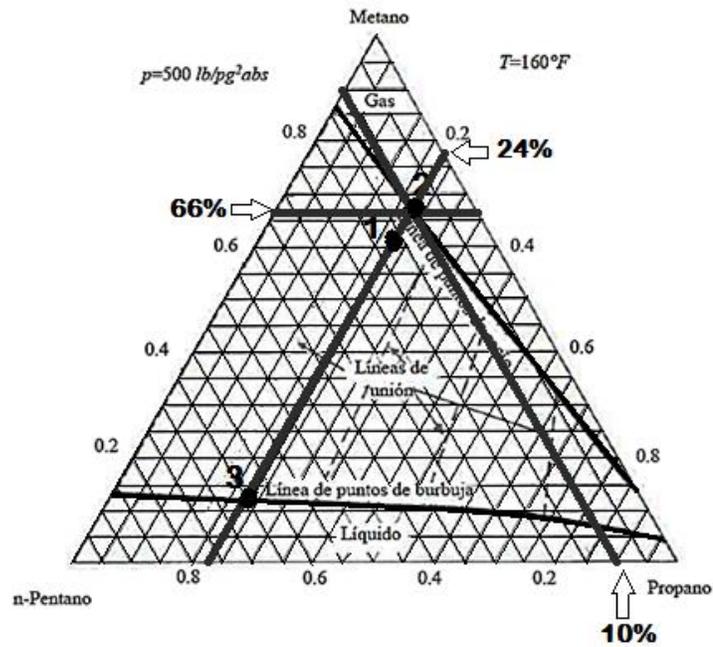


Figura 3.18: Composiciones del gas en equilibrio.

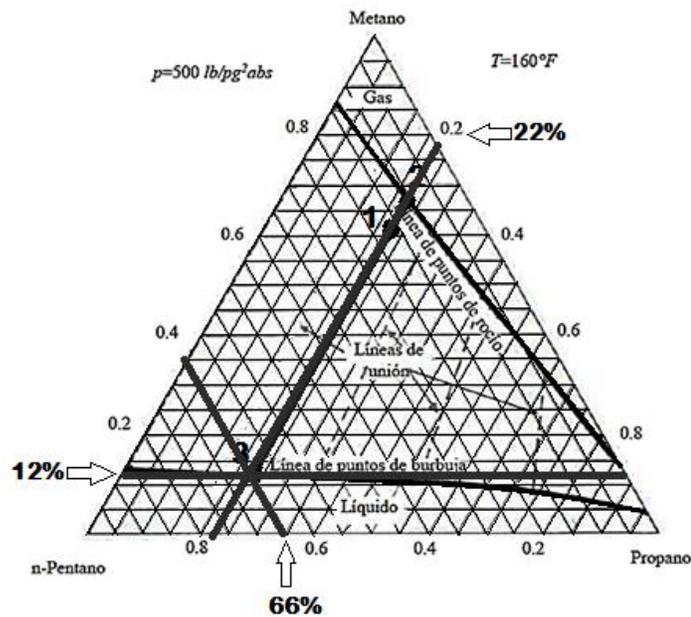


Figura 3.19: Composiciones del gas en equilibrio.

5. Para resumir los resultados, estos se registran en la **Tabla 3.6**.

Tabla 3.6 Composición del líquido y gas del ejercicio 3.3

Componente	Composición de gas (%mol)	Composición de líquido (%mol)
Metano	66	12
Propano	24	22
n-Pentano	10	66
TOTAL	100	100

Con la longitud de las líneas de unión se calculan las cantidades de líquido y gas.

$$\text{Fracción de gas} = \frac{\overline{13}}{\overline{23}} = \frac{0.66 - 0.63}{0.66 - 0.12} = \frac{0.03}{0.54} = 0.05 \left(\frac{\text{lbm - mol gas}}{\text{lbm - mol mezcla total}} \right).$$

$$\text{Fracción de líquido} = \frac{\overline{12}}{\overline{23}} = \frac{0.63 - 0.12}{0.66 - 0.12} = \frac{0.51}{0.54} = 0.94 \left(\frac{\text{lbm - mol líquido}}{\text{lbm - mol mezcla total}} \right).$$

$$\text{Cantidad de gas} = (0.05)(8 \text{ lbm mol}) = \mathbf{0.4 \text{ lbm mol}}.$$

$$\text{Cantidad de líquido} = (0.94)(8 \text{ lbm mol}) = \mathbf{7.52 \text{ lbm mol}}.$$

Ejercicio 3.6

Se tienen 3.5 mol de una mezcla de gases de 15% de metano, 65% de propano y 20% de n-pentano a condiciones de equilibrio de 500 psia y 160° F. Calcular las composiciones y cantidades de líquido y gas formados, usar el diagrama de la Fig. 3.16.

Solución:

Se ubica sobre el diagrama el punto 1, que es la intersección de las composiciones dadas en el problema, después se traza una línea que toque las curvas de puntos de rocío y burbuja, estos son los puntos 2 y 3 respectivamente.

Posteriormente sobre el punto 2 se trazan líneas que intersequen cada lado del diagrama, para leer las composiciones del gas en equilibrio y lo mismo con el punto 3, estas son las lecturas de las composiciones del líquido en equilibrio.

Con los valores de la **Tabla 3.7** se determinan las cantidades de líquido y gas de esta muestra:

Tabla 3.7 Composición del líquido y gas del ejercicio 3.6.

Componente	Composición de gas (%mol)	Composición de líquido (%mol)
Metano	30	10
Propano	66	65
n-Pentano	14	25
TOTAL	100	100

La longitud de las líneas de unión proporcionan los datos para calcular las cantidades de líquido y gas:

$$\text{Fracción de gas} = \frac{\bar{13}}{23} = \frac{0.30 - 0.15}{0.30 - 0.1} = \frac{0.15}{0.2} = 0.75 \left(\frac{\text{lbm - mol gas}}{\text{lbm - mol mezcla total}} \right).$$

$$\text{Fracción de líquido} = \frac{\bar{12}}{23} = \frac{0.15 - 0.1}{0.30 - 0.1} = \frac{0.05}{0.2} = 0.25 \left(\frac{\text{lbm - mol líquido}}{\text{lbm - mol mezcla total}} \right).$$

$$\text{Cantidad de gas} = (0.75)(3.5 \text{ lbm mol}) = \mathbf{2.625 \text{ lbm mol}} .$$

$$\text{Cantidad de líquido} = (0.25)(3.5 \text{ lbm mol}) = \mathbf{0.875 \text{ lbm mol}} .$$

Ejercicio 3.7

Se tienen 9 mol de una mezcla de gases de 50% de metano, 10% de propano y 40% de n-pentano a condiciones de equilibrio de 1500 psia y 160° F. Calcular las composiciones y cantidades de líquido y gas formados, usar el diagrama de la Fig. 3.20.

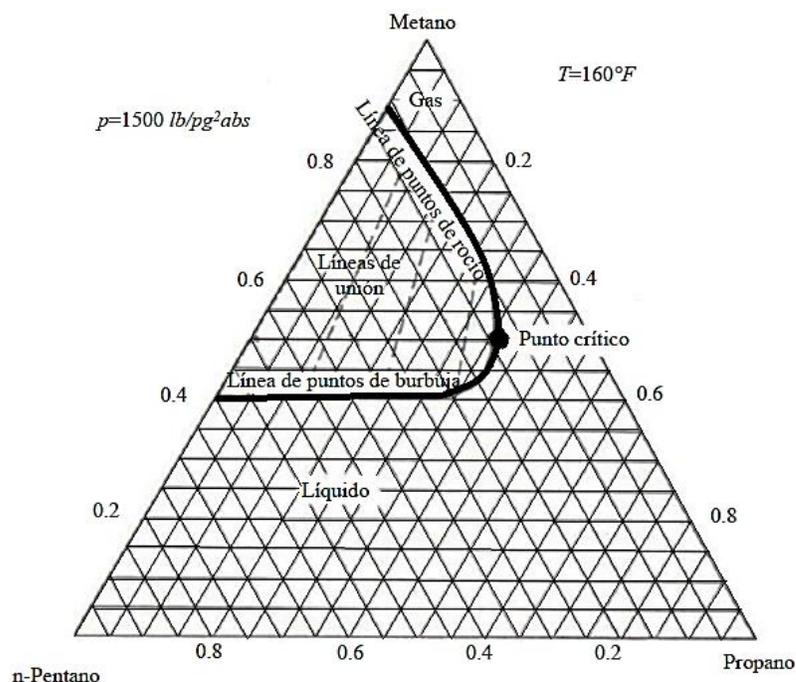


Figura 3.20: Diagrama ternario de una mezcla de metano, propano y n-pentano a condiciones de 160°F y 1500 psia.

Solución:

Se ubica sobre el diagrama el punto 1 que corresponde a la composición del gas, posteriormente se localizan los puntos 2 y 3 con una línea que toque a la curva de puntos de rocío y luego a la de puntos de burbuja respectivamente.

Una vez ubicado cada punto, se toma como referencia el punto 2 y se trazan, a partir de este, líneas que toquen cada lado del diagrama para leer las composiciones de cada compuesto en fase gaseosa y se realiza el mismo proceso con el punto 3 para las composiciones de la fase líquida. Los procesos anteriormente descritos se encuentran en la **Figs. 3.21, 3.22 y 3.23.**

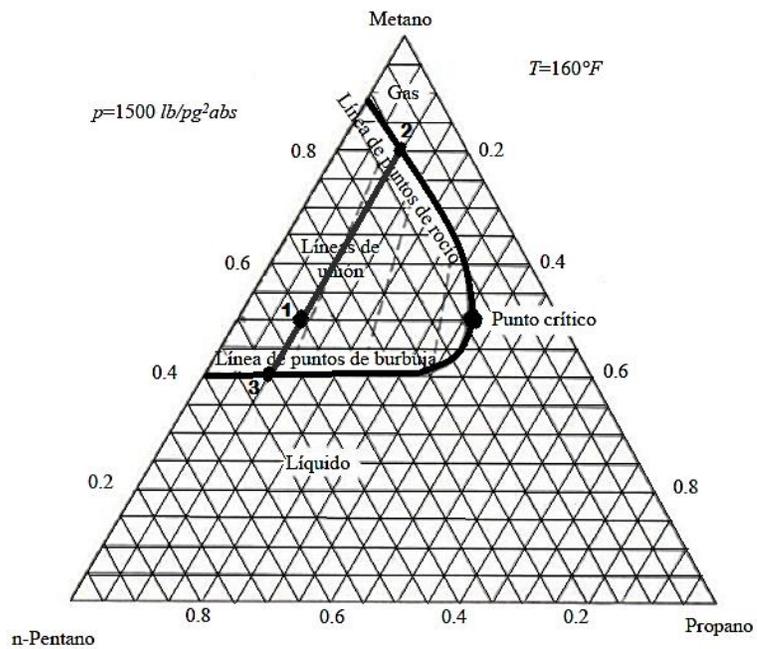


Figura 3.21: Ubicación de los puntos 1, 2 y 3 del ejercicio 3.7.

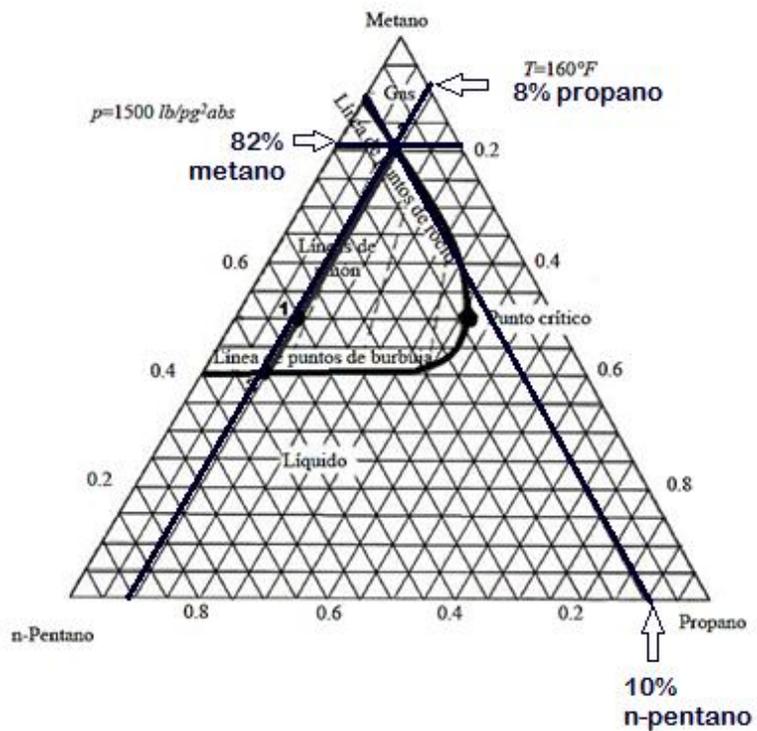


Figura 3.22: Composiciones de gas del ejercicio 3.7.

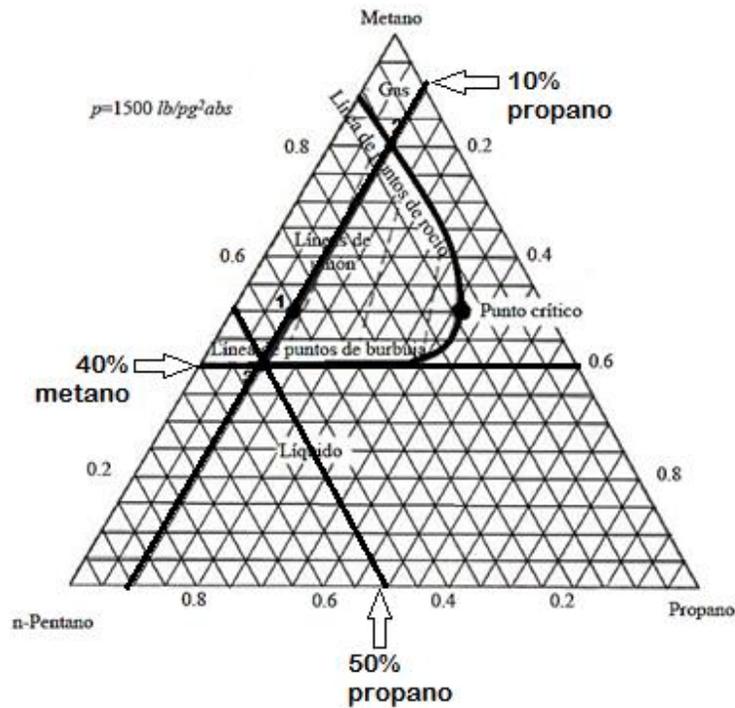


Figura 3.23: Composiciones del líquido del ejercicio 3.7.

Se registran las lecturas en la **Tabla 3.8** y se calculan las cantidades de líquido y gas en equilibrio formados.

Tabla 3.8 Composición del líquido y gas del ejercicio 3.7.

Componente	Composición de gas (%mol)	Composición de líquido (%mol)
Metano	82	40
Propano	8	10
n-Pentano	10	50
TOTAL	100	100

Con la longitud de las líneas de unión se calculan las cantidades de líquido y gas:

$$\text{Fracción de gas} = \frac{\overline{21}}{\overline{23}} = \frac{0.5 - 0.4}{0.82 - 0.4} = \frac{0.1}{0.42} = 0.23 \left(\frac{\text{lbm - mol gas}}{\text{lbm - mol mezcla total}} \right).$$

$$\text{Fracción de líquido} = \frac{\overline{13}}{\overline{23}} = \frac{0.82 - 0.5}{0.82 - 0.4} = \frac{0.32}{0.42} = 0.76 \left(\frac{\text{lbm - mol líquido}}{\text{lbm - mol mezcla total}} \right).$$

$$\text{Cantidad de gas} = (0.23)(9 \text{ lbm mol}) = \mathbf{2.07 \text{ lbm mol}}.$$

$$\text{Cantidad de líquido} = (0.76)(9 \text{ lbm mol}) = \mathbf{6.84 \text{ lbm mol}}.$$

Ejercicio 3.8

En un recipiente se tiene n-butano a $250^\circ K$, calcular la densidad de dicho gas utilizando:

- La correlación de Rackett.
- La Ecuación de Rackett modificada.

Solución:

A partir de la **ecuación 3.1** se debe obtener el valor de Z_c y T_r , los cuales se obtienen de la **Tabla 3.3**.

$$P_C = 550.60 \frac{lb}{pg^2 abs} \quad M = 58.12030 \frac{lbm}{mol} \quad T_C = 305.62^\circ F \quad V_C = 0.0703 \frac{ft^3}{lbm}$$

Para Z_c se emplea la **ecuación 3.6**.

Sustituyendo:

$$Z_c = \frac{(550.6 \frac{lb}{pg^2 abs})(58.1203 \frac{lbm}{mol})(0.0703 \frac{ft^3}{lbm})}{\left(10.732 \frac{lb}{lbm mol^\circ R} \frac{ft^3}{pg^2 abs}\right)(765.32^\circ R)} = 0.2739.$$

Para T_r , se convierte la temperatura a $^\circ R$ y se sustituye en la **ecuación 3.7**:

$$^\circ R = 1.8T_K = 1.8(250K) = 450^\circ R$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{450^\circ R}{765.31^\circ R} = 0.5879.$$

Sustituyendo en la ecuación de Rackett:

$$\rho_L = \frac{(58.12030 \frac{lbm}{mol})(550.60 \frac{lb}{pg^2 abs})}{\left(10.732 \frac{lb}{lbm mol^\circ R} \frac{ft^3}{pg^2 abs}\right)(761.31^\circ R)(0.2739) \left[1+(1-0.5879)^{\frac{2}{7}}\right]} = 38.87 \frac{lbm}{ft^3}.$$

- Para la ecuación de Rackett modificada:

Se obtiene el valor de Z_{RA} para el n-butano de la **Tabla 3.1** que luego se sustituye en la **ecuación 3.2**.

$$Z_{RA} = 0.2730$$

Y el valor de T_r es el que se obtuvo del inciso anterior,

$$\rho_l = \frac{M p_c}{RT_c Z_{RA} \left[1 + (1 - t_r)^{2/7} \right]} \rho_L = \frac{(58.12030 \frac{lbm}{lbm \cdot mol})(550.60 \frac{lb}{pg^2 \cdot abs})}{\left(10.732 \frac{lb \cdot ft^3}{lbm \cdot mol \cdot ^\circ R} \right) (761.31^\circ R) (0.2730) \left[1 + (1 - 0.5879)^{2/7} \right]} = 39.09 \frac{lbm}{ft^3}.$$

Ejercicio 3.9

Con la correlación de Lee y Kesler calcular la presión de vapor del metano a 315 °K.

Solución:

Se calcula el valor de T_r con la **ecuación 3.7** y se obtiene el valor de la T_c de la **Tabla 3.1**, las temperaturas se convierten a °R.

$$T_{\circ R} = 1.8^\circ K = 1.8(315) = 567$$

$$T_c = 116.67^\circ F + 469.69 = 576.36^\circ R$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{567^\circ R}{576.36^\circ R} = 0.9837.$$

Se obtienen P_c y ω de la **Tabla 3.1**.

$$P_c = 666.4 \frac{lb}{pg^2 \cdot abs} \quad \omega = 0.0104$$

Se calculan los valores de A y B con las **ecuaciones 3.11** y **3.12** respectivamente:

$$A = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.2886 \ln(T_r) + 0.16934 T_r^6.$$

$$A = 5.92714 - \frac{6.09648}{0.9837} - 1.2886 \ln(0.9837) + 0.16934 (0.9837)^6 = -0.0957.$$

$$B = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.472 \ln(T_r) + 0.4357 T_r^6.$$

$$B = 15.2518 - \frac{15.6875}{0.9837} - 13.472 \ln(0.9837) + 0.4357 (0.9837)^6 = -0.0794.$$

Sustituyendo en la **ecuación 3.10**:

$$p_v = p_c \text{EXP} (A + \omega B).$$

$$P_v = 666.40 e^{(-0.0957 + (0.0104 \cdot -0.0794))} = 666.4 e^{-0.0965} = 605.08 \frac{lb}{pg^2 \cdot abs}.$$

Ejercicio 3.10

Calcular en número de grados de libertad para una mezcla gaseosa de metano, etano y amoniaco que no reaccionan entre sí.

Solución:

Al ser tres componentes $C = 3$ y una mezcla homogénea $P = 1$, substituyendo en la ecuación 3.1 se tiene:

$$F = C - P + 2$$

$$F = 3 - 1 + 2 = 4$$

F = 4 grados de libertad.

Ejercicio 3.11

Completar la Tabla 3.9 para determinar el número de grados de libertad.

Tabla 3.9 A completar.

Componentes	Fases	Grados de libertad	Posibles variables independientes por especificar
3	1		
2	1		
3	3		
7	1		

Solución:

Tabla 3.10 Resultados.

Componentes	Fases	Grados de libertad	Posibles variables independientes por especificar
-------------	-------	--------------------	---

3	1	$F=3+1-2= 4$	Presión, temperatura y fracción mol para dos componentes
2	1	$F=2-1+2= 3$	Presión, temperatura y fracción mol para un componente
3	3	$F=3-3+2= 2$	Presión-temperatura, temperatura-fracción mol ó temperatura-presión
7	1	$F=7-1+2= 8$	Presión, temperatura y fracción mol de 6 de los 7 componentes

Capítulo 4.

Comportamiento de los gases

4.1 Definición de una ecuación de estado y su utilidad.

Las ecuaciones de estado (EDE) son expresiones matemáticas que permiten relacionar las condiciones de volumen (V), temperatura (T) y presión (p), de la materia con sus propiedades intensivas; por lo que permiten describir el comportamiento volumétrico y de fases.

4.1.1 Constante universal de los gases.

Se le conoce como R y representa el valor de la constante universal de los gases, esto porque experimentalmente se encontró que su valor es el mismo para todos los gases.

4.2 Gas ideal.

Un gas ideal es aquel cuyas características son:

- ✓ Todas las colisiones entre átomo o moléculas son perfectamente elásticas.
- ✓ No hay fuerzas atractivas intermoleculares.
- ✓ Toda la energía interna está en forma de energía cinética y cualquier cambio en la energía interna va acompañado de un cambio en la temperatura.
- ✓ Definido por la ecuación de estado.

$$pV = nRT. \quad \dots\dots\dots (4.1)$$

Donde:

$$P = \text{presión} \left(\frac{lb}{pg^2 abs} \right) \quad R = \text{Constante de gases ideales} = 10.73 \left(10.732 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs} ft^3}{lbm mol ^\circ R} \right)$$
$$V = \text{volumen} (ft^3) \quad n = \text{número de moles} \quad T = \text{temperatura} (^\circ F)$$

Su uso está limitado a un intervalo pequeño de presiones y temperaturas porque las condiciones anteriormente descritas no siempre se pueden lograr.

Esta ecuación también describe el comportamiento de gases reales, con ciertas limitaciones. El comportamiento ideal de los gases puede corregirse de las siguientes dos formas:

1. Mediante un factor multiplicativo denominado factor de desviación Z .

2. En forma aditiva para considerar los efectos moleculares.

4.2.1 Ecuación de Boyle.

Cuando el volumen y la presión de una cierta cantidad de gas son mantenidos a temperatura constante, el volumen será inversamente proporcional a la presión.

$$PV = k, \quad \dots\dots\dots (4.2)$$

$$P_1V_1 = P_2V_2. \quad \dots\dots\dots (4.3)$$

4.2.2 Ecuación de Charles.

El volumen de una cantidad fija de gas mantenida a presión constante es directamente proporcional a su temperatura absoluta.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}. \quad \dots\dots\dots (4.4)$$

4.2.3 Ley de Avogadro.

Establece que bajo condiciones constantes de T y p , volúmenes iguales de todos los gases ideales contienen el mismo número de moléculas, por lo que estos son directamente proporcionales. Se tienen 6.02×10^{23} moléculas por *libra – mol* de gas ideal en una unidad de masa molecular en las mismas unidades, de cualquier gas ideal a condiciones estándar de $60^\circ F$ y $4.69 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$ se ocupa un volumen de 379.4 ft^3 .

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}. \quad \dots\dots\dots (4.5)$$

4.2.4 Densidad de un gas ideal.

Es la relación de la masa de un gas por unidad de volumen:

$$\rho_g = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}. \quad \dots\dots\dots (4.6)$$

4.3 Mezclas de gases ideales.

4.3.1 Propiedades de las mezclas de gases ideales.

La **Tabla 4.1** resume algunas propiedades físicas de los gases ideales y se expresan en función del peso molecular aparente, volumen estándar, densidad, volumen específico y densidad relativa.

Tabla 4.1 Propiedades físicas para mezclas de gases ideales.

Propiedad	Definición	Fórmula	Unidades
Volumen estándar (V @ c. s.)	Es el volumen de 1 <i>lbm – mol</i> @ c.s. (P= 14.7 psia y T= 60°F)	$V = \frac{nR}{P} \dots \dots (3.7)$ $V_{@cs} = 379.79$	ft^3
Peso molecular aparente	Peso molecular de una mezcla.	$M_a = \sum_{j=1}^n y_j M_j \dots (3.8)$	$\frac{lbm}{lbm - mol}$
Densidad	Relación entre la masa y el volumen de la mezcla.	$\rho_g = \frac{m}{v} = \frac{p M_a}{RT} \dots (3.9)$	$\frac{lbm}{ft^3}$
Volumen específico	Volumen ocupado por una unidad de masa de gas.	$v = \frac{V}{m} = \frac{RT}{p M_a} = \frac{1}{\rho_g} \dots (3.10)$	$\frac{ft^3}{lbm}$
Densidad relativa	Relación entre la densidad de un gas y la densidad del aire seco a misma presión y temperatura.	$\gamma_g = \frac{\rho_{gas}}{\rho_{aire}} \dots (3.11)$ $\gamma_g = \frac{M_a}{28.96} \dots (3.12)$	adimensional

Para entender el comportamiento de una mezcla de gases es necesario estudiar las leyes que estudian sus propiedades físicas de cada gas y se les conoce como reglas de mezclado, estas relacionan las propiedades de cada gas.

4.3.1 Ley de Dalton de presiones parciales.

La suma de las presiones parciales de los gases será igual a la presión total.

$$P_{mezcla\ de\ gases} = P_{C1} + P_{C2} + P_{C3} + \dots + P_{Cn}, \quad \dots \dots \dots (4.13)$$

$$P_{atm} = P_{N_2} + P_{CO_2} + P_{O_2} + \dots + P_X. \quad \dots \dots \dots (4.14)$$

En la industria, la presión atmosférica se mide normalmente de manera local.

Para la presión parcial de cada componente,

$$P_j = y_j P_{mezcla}. \quad \dots \dots \dots (4.15)$$

Donde y_j es la fracción mol del componente en la mezcla.

4.3.2 Ley de Amagat de volúmenes parciales (ley de volúmenes aditivos).

Dice que el volumen total de una mezcla de gases es igual a la suma de los volúmenes de los componentes puros de la mezcla siempre y cuando se encuentren a la misma temperatura y presión.

$$V_{mezcla\ de\ gases} = V_{j1} + V_{j2} + \dots + V_{jn}. \quad \dots \dots \dots (4.16)$$

4.3.3 Fracción volumen.

Es a partir de la ley de Amagat que se puede estimar el volumen parcial o la fracción volumen de cada componente con la ecuación:

$$v_j = \frac{V_j}{\sum_{j=1}^n V_j} = \frac{V_j}{V}, \quad \dots \dots \dots (4.17)$$

esta ecuación es equivalente a la **ecuación 4.11**, por lo que para un gas ideal, la fracción volumen y la fracción mol de un componente C son iguales.

$$y_j = \frac{n_j}{n}. \quad \dots \dots \dots (4.18)$$

Donde:

v_C = Fracción volumen de un componente en la fase gas.

V_C = Volumen ocupado por un componente.

V = Volumen total de la mezcla de gases.

y_C = Fracción mol de un componente en la mezcla de gases.

n_C = número de moles del componente C.

n = Moles totales de la mezcla de gases.

4.3.4 Fracción peso.

Es la masa de un componente en específico dividida entre la masa total del sistema:

$$w_j = \frac{m_j}{\sum_{j=1}^n m_j} = \frac{m_j}{m} \quad \dots\dots\dots (4.19)$$

Donde

w_j = Fracción peso del componente j en la fase gas.

m_j = Masa del componente j .

m = Masa total de la mezcla.

4.3.5 Conversión de fracción mol a fracción peso.

A partir de **4.20** se tiene:

$$m_j = n_j M_j = y_j M_j \quad \dots\dots\dots (4.20)$$

Donde:

M_j = Masa molecular del componente j .

Por lo que la masa total del sistema queda expresada de la siguiente manera:

$$m = \sum_{j=1}^n m_j = \sum_{j=1}^n (y_j M_j), \quad \dots\dots\dots (4.21)$$

finalmente sustituyendo las **ecuaciones 4.20 y 4.21** en la **ecuación 4.22** de fracción peso se obtiene:

$$w_j = \frac{m_j}{m} = \frac{y_j M_j}{\sum_{j=1}^n (y_j M_j)} \quad \dots\dots\dots (4.22)$$

4.3.6 Conversión de fracción peso a fracción mol.

Partiendo de la **ecuación 4.23** y considerando que se tiene una *libra – mol*

$$n_j = \frac{w_j}{m_j}, \quad \dots\dots\dots (4.23)$$

y para el total de moles la **ecuación 4.24**:

$$n = \sum_{j=1}^n n_j = \sum_{j=1}^n \left(\frac{w_j}{M_j} \right) \quad \dots\dots\dots (4.24)$$

Ahora bien el total la fracción mol de un componente también es igual a:

$$y_j = \frac{n_j}{\sum_{j=1}^n n_j}, \dots \dots \dots (4.25)$$

finalmente sustituyendo las ecuaciones en la **ecuación 4.26**.

$$y_j = \frac{\frac{w_j}{m_j}}{\sum_{j=1}^n \left(\frac{w_j}{M_j}\right)}. \dots \dots \dots (4.26)$$

4.4 Comportamiento de los gases reales.

Un gas real es un gas descrito por una ecuación de estado de la forma:

$$pV = znRT. \dots \dots \dots (4.27)$$

Donde z es adimensional y es el factor de desviación del gas que depende de la presión, la temperatura y la composición del gas. Para los gases ideales $z = 1$ y queda definido como

$$z = \frac{V_{real}}{V_{ideal}}. \dots \dots \dots (4.28)$$

Donde :

$$V_{real} = \text{Volumen del gas real (ft}^3\text{)} \quad V_{ideal} = \text{Volumen del gas ideal (ft}^3\text{)}$$

Los gases reales difieren su comportamiento de los gases ideales con el incremento de los valores de presión y temperatura y los cambios en la composición a la que son sometidos, por lo que z es un factor de corrección del gas.

4.4.1 Densidad de un gas real

Es similar al del gas ideal con la adición del factor z ,

$$v = \frac{V}{m} = \frac{zRT}{pM_a}. \dots \dots \dots (4.29)$$

4.4.2 Factor de compresibilidad (z)

El factor de compresibilidad z se comporta gráficamente como en la **Fig. 4.1**, se puede notar que las curvas son isotérmicas, el factor z se aproxima a la unidad a bajas presiones y a altas presiones puede ser mayor que la unidad.

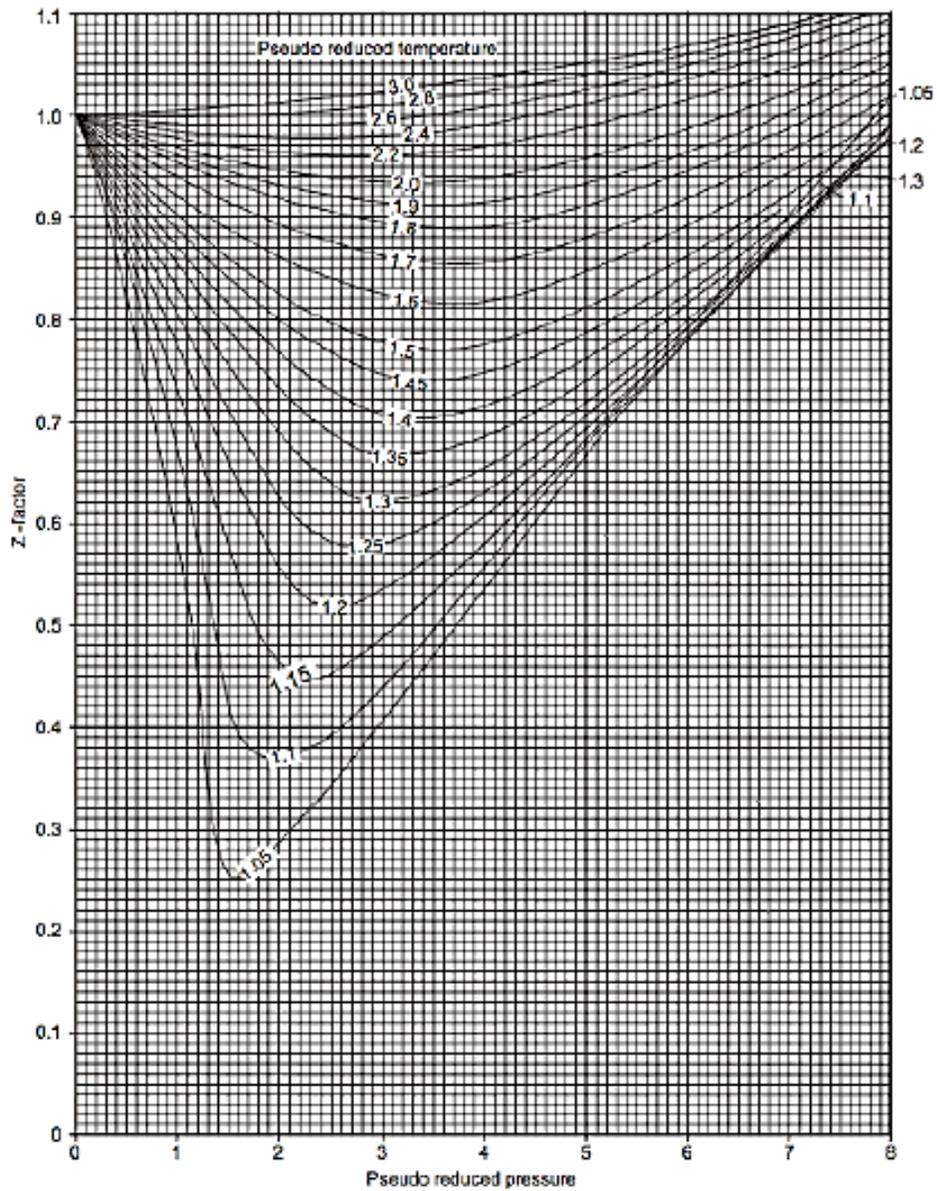


Figura 4.124: Correlación de Standing y Katz para la obtención del factor “z” (H. Whitson, 1994)

4.4.3 Ley de los estados correspondientes.

Establece que los gases reales se comportan de manera similar al ser analizados desde la presión, temperatura y volumen reducidos, es decir expresan cada variable en función de los valores críticos.

Presión reducida:

$$P_r = \frac{P}{P_c}, \dots \dots \dots (4.30)$$

temperatura reducida:

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \dots \dots \dots (4.31)$$

volumen reducido:

$$V_r = \frac{V}{V_c}, \dots \dots \dots (4.32)$$

Donde

P_r, T_r y V_r son la presión, temperatura y volumen reducidos, respectivamente.

P_c, T_c y V_c son la presión, temperatura y volumen críticos, respectivamente.

4.4.4 Ecuación de estado de la compresibilidad para mezcla de gases.

La presión y temperaturas pseudocríticas surgen por la dificultad de la medición de los puntos críticos. Kay diseñó una forma de ponderar las propiedades de una mezcla de gases mediante una regla de mezclado, esto es con las **ecuaciones 4.33 y 4.34**,

presión pseudocrítica:

$$P_{pc} = \sum_{j=1}^n y_j P_{cj}, \dots \dots \dots (4.33)$$

temperatura pseudocrítica:

$$T_{pc} = \sum_{j=1}^n y_j T_{cj}, \dots \dots \dots (4.34)$$

Donde:

P_{pc} : Presión pseudocrítica (*psia*).

T_{pc} : Temperatura pseudocrítica ($^{\circ}R$).

4.4.5 Propiedades físicas de la mezcla de gases reales.

Presión pseudoreducida:

$$P_{pr} = \frac{P}{P_c}, \quad \dots \dots \dots \quad (4.35)$$

temperatura pseudoreducida:

$$T_{pr} = \frac{T}{T_c}, \quad \dots \dots \dots \quad (4.36)$$

donde

P_{pr} : Presión pseudoreducida

T_{pr} : Temperatura pseudoreducida.

4.4.6 Propiedades pseudocríticas de mezcla de gases formados por heptanos y más pesados.

Para calcular las propiedades pseudocríticas de estos componentes se utiliza una correlación gráfica que se muestra en la **Fig. 4.2**, para poder usarla se requiere conocer el peso molecular y la densidad relativa de los heptanos y más pesados.

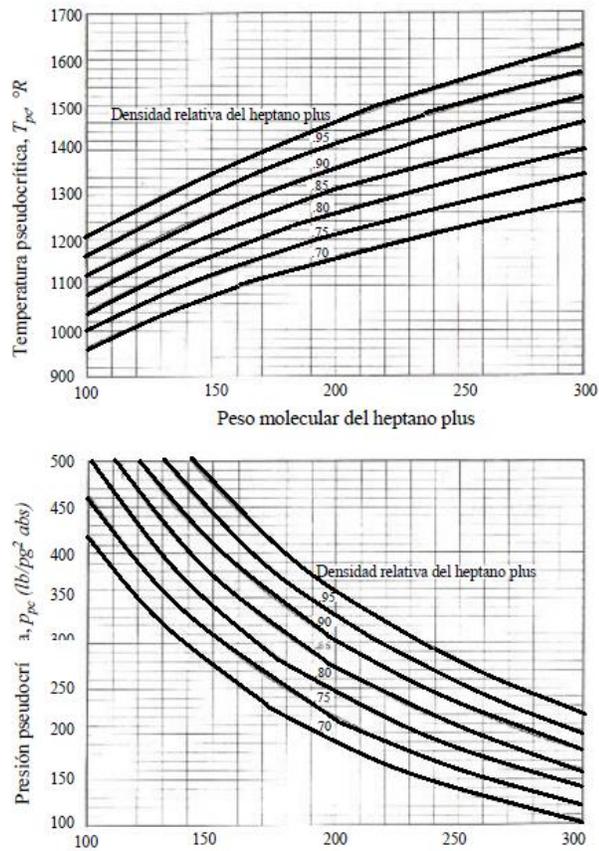


Figura 4.2: Propiedades pseudocríticas del heptanos y más pesados.

4.5 Efectos de los componentes no hidrocarburos en las mezclas de gas.

En los gases naturales se encuentra la presencia de gases diferentes a los hidrocarburos como N_2 , CO_2 y H_2S , también conocidos como componentes amargos y de acuerdo a la cantidad de gas sulfhídrico contenido se clasifican en:

Gases amargos: Contienen un gramo de H_2S por cada 100 ft^3 , los métodos estudiados pueden presentar errores mayores a 10% en el cálculo del factor z .

Gases dulces: Con un contenido entre 1 y 6% de H_2S , debido a la eliminación parcial de los componentes amargos y las correlaciones presentan errores mínimos en el cálculo del factor z (Perry y O'Maloney, 2003).

4.5.1 Métodos para la corrección de propiedades pseudocríticas para gases amargos.

Método de Wichert-Aziz

Consiste en corregir los valores de la temperatura pseudocrítica para la presión pseudocrítica con las siguientes expresiones:

$$T'_{pc} = T_{pc} - \epsilon, \quad \dots \dots \dots (4.37)$$

$$P'_{pc} = \frac{P_{pc} T_{pc}}{T_{pc} y_{H_2S} [1 - y_{H_2S}] \epsilon}, \quad \dots \dots \dots (4.38)$$

$$\epsilon = 120(A^{0.9} - A^{1.6}) + 15(B^{0.5} - B^{4.0}), \quad \dots \dots \dots (4.39)$$

$$A = y_{H_2S} + y_{CO_2}, \quad \dots \dots \dots (4.40)$$

$$B = y_{H_2S}. \quad \dots \dots \dots (4.41)$$

Donde:

T'_{pc} : Temperatura pseudocrítica corregida ($^{\circ}R$) y_{H_2S} : Fracción mol del H_2S

P'_{pc} : Presión pseudocrítica corregida ($psia$) y_{CO_2} : Fracción mol del CO_2

T_{pc} y P_{pc} : Temperatura y presión pseudocríticas respectivamente.

ϵ : Factor de ajuste de la temperatura pseudocrítica.

El factor de ajuste también se puede obtener con la **Fig. 4.3** Conociendo las fracciones mol de H_2S y del CO_2 .

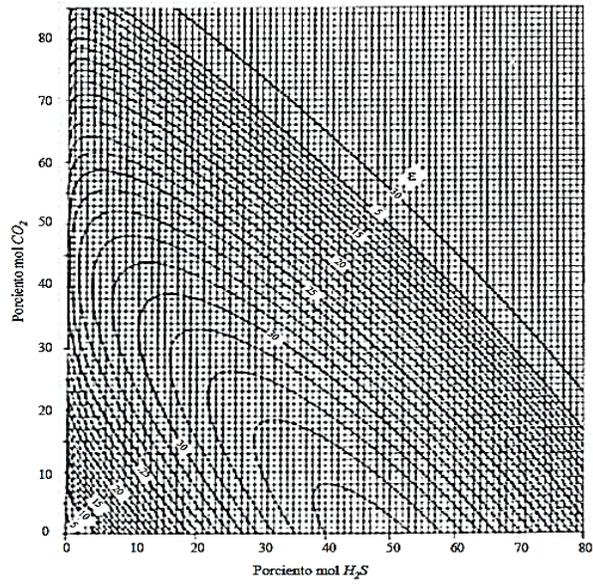


Figura 4.3: Factor de ajuste de la temperatura pseudocrítica para gases amargos (Mc Cain, 1990).

4.6 EJERCICIOS RESUELTOS

Ejercicio 4.1

En un recipiente se tienen 15 *litros* de una gas a un presión de 1.5 *atm*. ¿Cuál será el volumen que ocupará este misma masa de gas si manteniéndose la temperatura constante se lleva a una presión de 1.8 *atm*?

Solución:

Se observa que la temperatura es constante, por lo que la expresión a utilizar será la **ecuación 4.2** de Boyle, despejando V_2 y sustituyendo:

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{(1.5 \text{ atm})(15 \text{ l})}{1.8 \text{ atm}} = 12.5 \text{ l.}$$

Ejercicio 4.2

Un gas ocupa un volumen de 50 *litros* medidos a una temperatura de 20°C. ¿Qué volumen ocupará a 5°C, si la presión se mantiene constante?.

Solución:

Como la presión se mantiene constante se emplea la **ecuación 4.4**

Despejando V_2 y sustituyendo:

$$V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1} = \frac{(50 \text{ l})(5^\circ \text{C})}{20^\circ \text{C}} = 12.5 \text{ l.}$$

Ejercicio 4.3

Un globo de helio se infla hasta tener un volumen de 2 *litros*, unos días después el volumen del globo es de 0.5 *litros* y según un análisis habían 0.025 *moles* de helio, ¿Cuántas moles de helio había en el globo recién inflado?, suponga que la presión y la temperatura al momento de hacer las mediciones eran las mismas.

Solución:

Se emplea la **ecuación 4.5** que corresponde a la ley de Avogadro, de donde se despeja n_2 y se sustituyen los datos proporcionados:

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2},$$

$$n_1 = \frac{V_1 n_2}{V_2} = \frac{(2 \text{ l})(0.025 \text{ mol})}{0.5 \text{ l}} = \mathbf{0.1 \text{ mol.}}$$

Ejercicio 4.4

Una esfera elástica está llena de nitrógeno y tiene un radio de 20 cm. Si tiene una temperatura de 24 °C y una presión interna de 1.02 atm. Determinar el número de moles de nitrógeno en la esfera y la masa de nitrógeno necesarias para inflar la esfera a estos valores.

Solución:

Primero se calcula el volumen de la esfera.

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4\pi (.20 \text{ m})^3}{3} = 0.0335 \text{ m}^3.$$

De la **ecuación 4.1** correspondiente a los gases ideales, se despeja el número de moles y se sustituye en esta nueva ecuación con las unidades previamente convertidas al S. I.

$$PV = nRT$$

$$P = 1.02 \text{ atm} \left(\frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \right) = 103351.5 \text{ Pa} \quad T_K = ^\circ\text{C} + 273 = 24 + 273 = 297 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(103351.5 \text{ Pa})(0.0335 \text{ m}^3)}{\left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) (297 \text{ }^\circ\text{K})} = \mathbf{1.375 \text{ mol.}}$$

Para calcular la masa del nitrógeno se despeja la masa de la expresión del número de moles y se sustituye sobre esta, la masa molecular se obtiene de la **tabla 3.1** del capítulo 2:

$$M = 28.0134 \frac{\text{lb}}{\text{mol}} \left(\frac{453.93 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \right) = 12716.12 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right),$$

$$n = \frac{m}{M} \quad m = n M = (1.375 \text{ mol}) \left(12716.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 17484.66 \text{ g} = \mathbf{17.48 \text{ kg.}}$$

Ejercicio 4.5

Obtener la densidad del isopentano a $150^{\circ}F$ y presión constante de $65\left(\frac{lb}{pg^2abs}\right)$.

Considerar que tiene un comportamiento de gas ideal.

Solución:

Se realiza la conversión de temperatura de $^{\circ}F$ a $^{\circ}R$:

$$T = 150^{\circ} + 460 = 610^{\circ}R.$$

La masa molecular se obtiene de **Tabla 3.1** del capítulo 3, de donde $M = 72.015 \frac{lbm}{mol}$.

Sustituyendo en la **ecuación 4.9**:

$$\rho_g = \frac{p M}{R T} = \frac{\left(65 \frac{lb}{pg^2abs}\right) \left(72.015 \frac{lbm}{mol}\right)}{\left(10.732 \frac{\frac{lb}{pg^2abs} ft^3}{lbm mol^{\circ}R}\right) (610 R)} = 0.7150 \frac{lbm}{ft^3}.$$

Ejercicio 3.6

Se tiene una mezcla de gases a $1300 \left(\frac{lb}{pg^2abs}\right)$ y que se comportan como gases ideales con 55% de metano, 25% de etano y 20% de propano, calcular la presión parcial ejercida por cada componente dentro de la mezcla.

Solución:

Se observa que al ser una mezcla de gases, cada gas ejercerá una presión parcial y es la suma de estos la que proporciona la presión total de la mezcla, por lo que se emplea la ley de las presiones parciales de Dalton de la **ecuación 4.15**:

$$P_C = X_C P_{mezcla}$$

$$P_{metano} = (.55) \left(1300 \frac{lb}{pg^2abs}\right) = 715 \frac{lb}{pg^2abs}.$$

$$P_{etano} = (.25) \left(1300 \frac{lb}{pg^2abs}\right) = 325 \frac{lb}{pg^2abs}.$$

$$P_{propano} = (.20) \left(1300 \frac{lb}{pg^2abs}\right) = 260 \frac{lb}{pg^2abs}.$$

$$P_{total} = 1300 \frac{lb}{pg^2abs}.$$

Ejercicio 4.7

Se tiene una mezcla de gases con 25% de metano, 15% de etano, 17% de propano, 13% de n-butano y 30% de n-pentano, calcular su composición en fracción mol.

Solución:

Para calcular la fracción mol se emplea la **ecuación 4.26**, los pesos moleculares se obtienen de la **Tabla 3.1** del capítulo 3, la **Tabla 4.2** resume las operaciones y resultados.

Tabla 4.2 Solución del ejercicio 4.7.

Componente	Fracción peso w_i	M	$n_j = w_i/M$	$y_j = \frac{n_j}{n}$
Metano	0.25	16.04	0.0156	0.5056
Etano	0.15	30.07	0.0050	0.1618
Propano	0.17	44.1	0.0039	0.1251
n-Butano	0.13	58.12	0.0022	0.0726
n-pentano	0.3	72.15	0.0042	0.1349
			n=0.0308	1

Ejercicio 4.8

Una mezcla de gases está conformada por 35% de metano, 25% de etano, 17% de propano y 23% de n-butano. Calcular su densidad relativa.

Solución:

La densidad relativa se calcula con $\gamma_g = \frac{M_a}{28.96}$ que es la **ecuación 4.12**, para M_a se emplea la **ecuación 4.8**, $M_a = \sum_{c=1}^n y_j M_j$, la **Tabla 4.3** resume las operaciones realizadas.

Tabla 4.3 Solución del ejercicio 4.8.

Componente	Fracción mol (y_j)	Peso molecular (lbm/lbm mol)	$y_j M_j$ (lbm/lbm mol)
Metano	0.35	16.04	5.614
Etano	0.25	30.07	7.5175
Propano	0.17	44.1	7.497
n-Butano	0.23	58.12	13.3676
$M_a =$			33.9961

Sustituyendo:

$$\gamma_g = \frac{M_a}{28.96} = \frac{33.9961}{28.96} = 1.174.$$

Ejercicio 4.9

Para la mezcla de gases del ejercicio anterior, calcular su temperatura y presión pseudocríticas.

Solución:

Para calcular la presión pseudocrítica, se emplea la **ecuación 4.33** $P_{pc} = \sum_{j=1}^n y_j P_{cj}$, las fracciones mol, se tienen del problema anterior y las propiedades críticas se obtienen de la **Tabla 3.1** del capítulo 3. La **Tabla 4.4** muestra el desarrollo de los cálculos para la solución.

Tabla 4.4 Solución de la presión pseudocrítica del ejercicio 4.9.

Componente	Fracción mol (y_j)	Presiones críticas (psia)	$y_j P_{cj}$
Metano	0.35	660.4	231.14
Etano	0.25	706.5	176.625
Propano	0.17	616	104.72
n-Butano	0.23	550.6	126.638
$P_{pc} =$			639.123

Para la temperatura pseudocrítica se usa la **ecuación 4.34** $T_{pc} = \sum_{j=1}^n y_j T_{cj}$, las temperaturas críticas se obtienen de la **Tabla 3.1** y se realiza la conversión de °F a °R, la **Tabla 4.5** resume los cálculos realizados.

Tabla 4.5 Solución de la temperatura pseudocrítica del ejercicio 4.9.

Componente	Fracción mol	Temperatura crítica (°F)	Temperatura crítica (°R)	$y_j T_{cj}$
Metano	0.35	116.67	586.26	205.191
Etano	0.25	89.92	559.51	139.8775
Propano	0.17	206.06	675.65	114.8605
n-Butano	0.23	305.62	775.21	178.2983
$T_{pc} =$				638.2273

Ejercicio 4.10

Para una mezcla de gases con 52% de metano, 18% de etano, 11% de propano y 19% de n-butano, calcular su factor de compresibilidad z , si está contenida en 25,500 ft^3 , con una presión de 4 500 $psia$ y a 310°F. Utilizar la Fig. 4.1.

Solución:

A partir de las propiedades pseudoreducidas se puede utilizar la Fig. 4.1, por lo que se calculan las propiedades pseudocríticas para entonces sustituir en las ecuaciones 4.35 y 4.36. La Tablas 4.6 y 4.7 muestran los cálculos necesarios para obtener las propiedades pseudocríticas.

Tabla 4.6 Solución de la presión pseudocrítica del ejercicio 4.10.

Componente	Fracción mol (y_j)	Presiones críticas (psia)	$y_j P_{cj}$
Metano	0.52	660.4	343.408
Etano	0.18	706.5	127.17
Propano	0.11	616	67.76
n-Butano	0.19	550.6	104.614
$P_{pc} =$			642.952

Tabla 4.7 Solución de la temperatura pseudocrítica del ejercicio 4.10.

Componente	Fracción mol	Temperatura crítica (°F)	Temperatura crítica (°R)	$y_j T_{cj}$
Metano	0.52	116.67	586.26	304.8552
Etano	0.18	89.92	559.51	100.7118

Propano	0.11	206.06	675.65	74.3215
n-Butano	0.19	305.62	775.21	147.2899
			$T_{pc} =$	627.1784

Sustituyendo:

$$P_{pr} = \frac{P}{P_c} = \frac{4500}{642.952} = 6.99.$$

$$T = 310^{\circ}F + 459.69 = 769.59^{\circ}R$$

$$T_{pr} = \frac{T}{T_c} = \frac{759.69^{\circ}R}{627.1784} = 1.2112.$$

Ahora con estos valores y el gráfico de Standing y Katz se obtiene el valor del factor de compresibilidad z de la **Fig. 4.1**, la solución gráfica se observa en la **Fig. 4.4** y el valor para z es de **0.89**.

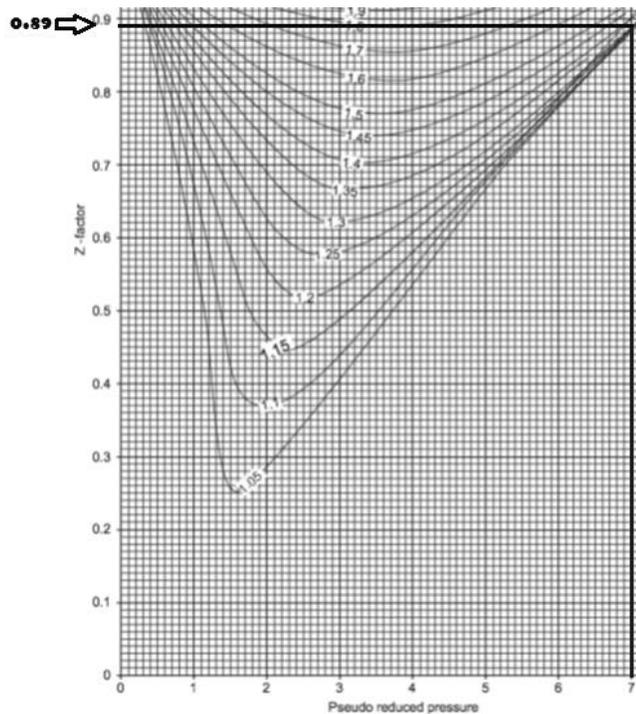


Figura 4.4: Solución del ejercicio 4.10.

Ejercicio 4.11

Se tiene una mezcla de gases en la que se incluyen heptanos y más pesados (densidad relativa = 0.95, $M = 170 \text{ lbm/lbm} - \text{mol}$), la composición de esta se muestra en la Tabla 3.8 a 1200 psia y $200^{\circ}F$. Obtener la presión y temperatura pseudoreducidas y su factor de compresibilidad Z , usar la Fig. 4.1.

Tabla 4.8 Composición de la mezcla del ejercicio 4.1.

Componente	Fracción mol (y_j)
Metano	86.54
Etano	6.12
Propano	3.04
i-Butano	2.05
n-Butano	1.08
i-Pentano	Traza
n-Pentano	Traza
Hexano	0.9
Heptanos y más pesados	0.27
TOTAL	100

Solución:

Se calculan las propiedades pseudocríticas de cada componente, solo para el caso de los heptanos y más pesados, éstas se obtienen de la Fig. 4.2, la solución se muestra en la Fig. 4.5.

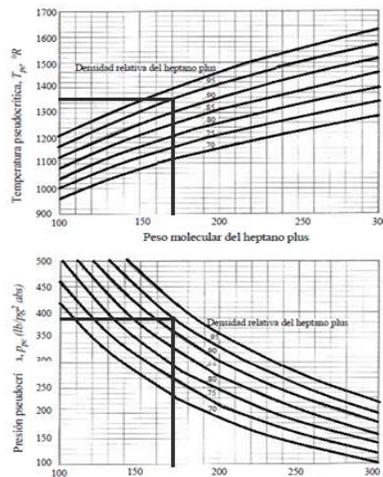


Figura 4.5: Solución del ejercicio 3.11.

Para el resto de los componentes, la Tabla 4.9 muestra el proceso realizado.

Tabla 4.9 Solución del ejercicio 4.11.

Componente	Fracción mol	Presiones críticas	$y_j P_{cj}$	Temperatura crítica (°F)	Temperatura crítica (°R)	$y_j T_{cj}$
Metano	0.8654	666.4	576.70	116.67	586.26	507.35

Etano	0.0612	706.5	43.24	89.92	559.51	34.24	
Propano	0.0304	616	18.73	206.06	675.65	20.54	
i-Butano	0.0205	527.9		274.46	744.05	15.25	
n-Butano	0.0108	550.6	5.95	305.62	775.21	8.37	
i-Pentano	traza	490.4		389.1	858.69		
n-Pentano	traza	488.6		385.8	855.39		
Hexano	0.009	436.9	3.93	453.6	923.19	8.31	
Heptano	0.0027	385	1.04	1350	1819.59	4.91	
Total	1		$P_{pc} =$	649.58		$T_{pc} =$	598.98

Ahora calculan las propiedades pseudoreducidas con las **ecuaciones 4.33 y 4.34**:

$$P_{pr} = \frac{P}{P_c} = \frac{1200}{649.58} = 1.84,$$

$$T = 200^\circ F + 459.69 = 659.69^\circ R,$$

$$T_{pr} = \frac{T}{T_c} = \frac{659.69^\circ R}{598.98} = 1.10.$$

Con estos valores se obtiene el factor de compresibilidad z de la **Fig. 4.1**, donde $z = 0.37$.

Ejercicio 4.12

Se tiene una mezcla de gases cuya composición se muestra en la **Tabla 4.10**, calcular su densidad relativa.

Tabla 4.10 Composición de la mezcla de gases del ejercicio 4.12.

Componente	Presión parcial(psia)
Metano	19.24
Etano	3.5
Propano	1.2
i-Butano	0.9
n-Butano	0.7

i-Pentano	0.3
n-Pentano	0.2

Solución:

Primero se calcula la presión total de la mezcla con la **ecuación 4.13**, posteriormente las fracciones mol de cada componente con la **ecuación 4.15**, con estas se procede a calcular la masa molecular aparente y con dicho valor finalmente la densidad relativa; la **Tabla 4.11**, resume los cálculos realizados.

$$P_j = y_j P_{mezcla} \quad y_j = \frac{P_j}{P_{mezcla}}$$

Tabla 4.11 Solución del ejercicio 4.12.

Componente	Presión parcial(<i>psia</i>)	y_j	M (<i>lbm/lbm – mol</i>)	$y_j M$
Metano	19.24	0.73	16.04	11.85
Etano	3.5	0.13	30.07	4.04
Propano	1.2	0.04	44.1	2.03
i-Butano	0.9	0.03	58.123	2.00
n-Butano	0.7	0.02	58.123	1.56
i-Pentano	0.3	0.01	72.15	0.83
n-Pentano	0.2	0.007	72.15	0.55
$P_{mezcla} =$	26.04		$M_a =$	22.88

Finalmente se calcula la densidad relativa con la **ecuación 4.12**:

$$\gamma_g = \frac{M_a}{28.96} = \frac{22.88}{28.96} = 0.79.$$

Ejercicio 4.13

Para una mezcla de gases cuya composición se muestra en la **Tabla 4.12**, calcular sus valores de presión y temperatura pseudoreducidas con el método de Wichert-Aziz. Considerar para los heptanos y más pesados $\gamma_g = 0.807$ y $M = 142 \frac{lbm}{lbm-mol}$.

Tabla 4.12 Composición de la mezcla del ejercicio 4.13.

Componente	Fracción mol y_j
Metano	0.36
Etano	0.21
Propano	0.16
i-Butano	0.09
n-Butano	0.0581
i-Pentano	0.0029
n-Pentano	0.008
Hexano	0.0045
Heptanos y más pesados	0.0835
Nitrógeno	0.0075
Bióxido de Carbono	0.0045
Ácido sulfhídrico	0.011

Solución:

Primero se deben obtener las propiedades pseudocríticas, las propiedades críticas se encuentran en la **Tabla 4.1** y para el caso de los heptanos y más pesados con los datos proporcionados se obtienen sus propiedades de la **Fig. 4.2**, para el resto de los componentes la **Tabla 4.13** muestra los procedimientos realizados.

Posteriormente se obtiene el factor de corrección por la presencia de ácido sulfhídrico, comenzando con el cálculo de A y B con las **ecuaciones 4.40 y 4.41**:

$$B = y_{H_2S} = 0.011,$$

$$A = y_{H_2S} + y_{CO_2} = 0.011 + 0.0045 = 0.0155.$$

Sustituyendo estos valores en la **ecuación 4.39**:

$$\epsilon = 120(A^{0.9} - A^{1.6}) + 15(B^{0.5} - B^{4.0}),$$

$$\epsilon = 120(0.0155^{0.9} - 0.0155^{1.6}) + 15(0.011^{0.5} - 0.011^{4.0}) = 4.21.$$

Tabla 4.13 Solución del ejercicio 4.13

Componente	Fracción mol	Presiones críticas	$y_j P_{cj}$	Temperaturas críticas	$y_j T_{cj}$
Metano	0.36	666.4	239.90	116.67	42.00
Etano	0.21	706.5	148.37	89.92	18.88
Propano	0.16	616	98.56	206.06	32.97
i-Butano	0.09	527.9	47.51	274.46	24.70
n-Butano	0.0581	550.6	31.99	305.62	17.76
i-Pentano	0.0029	490.4	1.42	389.1	1.13
n.Pentano	0.008	488.6	3.91	385.8	3.09

Hexano	0.0045	436.9	1.97	453.6	2.04
Heptanos y más pesados	0.0835	385	32.15	1350	112.73
Nitrógeno	0.0075	493.1	3.70	227.5	1.71
Bióxido de Carbono	0.0045	1071	4.82	547.1	2.46
Ácido sulfhídrico	0.011	1300	14.30	627.4	6.90
	1	$P_{pc} =$	628.59	$T_{pc} =$	266.36

Finalmente se calcula la temperatura y presión pseudocríticas con las **ecuaciones 4.37 y 4.38**.

$$T'_{pc} = T_{pc} - \epsilon = 266.36 - 4.21 = \mathbf{266.12^{\circ}R}$$

$$P'_{pc} = \frac{P_{pc} T_{pc}}{T_{pc} y_{H_2S} [1 - y_{H_2S}] \epsilon} = \frac{\left(628.59 \frac{lb}{pg^2 abs}\right) (266.36^{\circ}R)}{(266.36^{\circ}R)(0.011)[1 - 0.011](4.21)} = \mathbf{13\ 724.49 \frac{lb}{pg^2 abs}}$$

Capítulo 5.

Comportamiento de los líquidos.

5.1 Características generales de los líquidos

Se conoce como líquidos a las sustancias cuyas partículas presentan mayor movilidad que los sólidos y menor que los gases; no tienen una forma propia definida, pero sí un volumen fijo que se distribuye en el recipiente que lo contiene adaptándose a su forma.

5.1.1 Comportamiento de fase de los líquidos.

El volumen de un líquido a temperatura constante se puede calcular con la expresión 5.1:

$$V = V_0[1 - C(p - p_0)], \dots\dots\dots (5.1)$$

donde

V_0 y P_0 , son condiciones iniciales de volumen y presión.

C es el promedio de los coeficientes de compresión desde p hasta p_0 .

5.1.2 Presión de vapor para líquidos.

Es la presión ejercida por el vapor sobre un líquido cuando está en equilibrio, la **Fig. 5.1** representa el comportamiento de la presión de vapor con respecto a la temperatura.

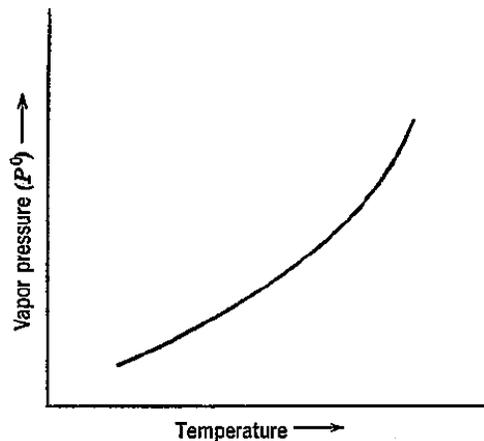


Figura 25: Comportamiento de la presión de vapor de un líquido con respecto a la temperatura.

Se observa que la presión de vapor no es una función lineal con respecto a la temperatura, debido al tipo de gráfica, el comportamiento de la presión de vapor se observa de manera lineal en una escala logarítmica, como se observó en las Cartas de Cox del **capítulo 4**. Otra forma de obtener una función lineal es cuando se grafica la presión de vapor como una función del inverso de la temperatura absoluta, como se muestra en la **Fig. 5.2**.

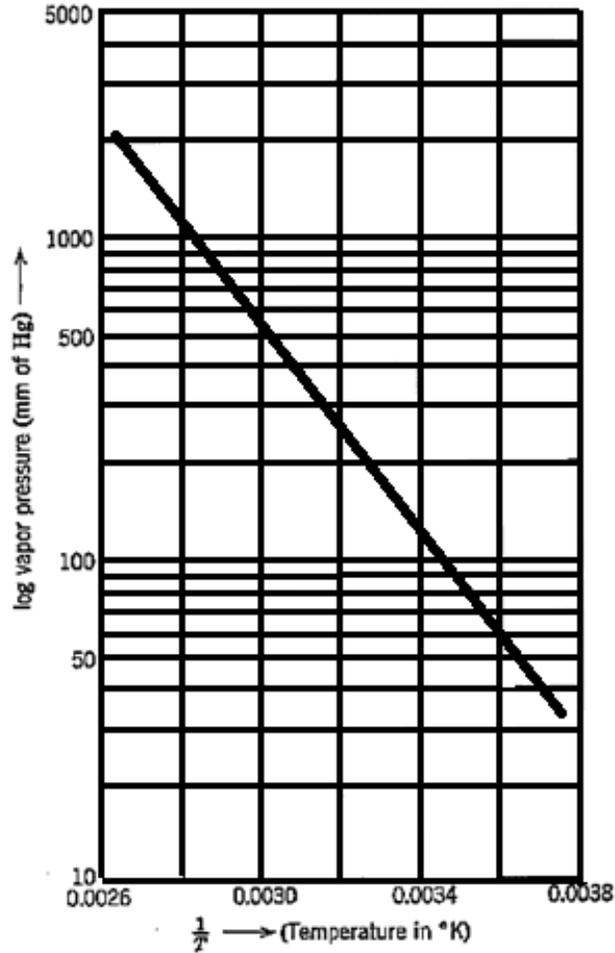


Figura 5.2 Logaritmo de la presión de vapor contra el recíproco de la temperatura absoluta para n-Hexano (Burcik, 1979).

5.1.3 Ecuación Clausius-Clapeyron

Expresa la relación entre la presión de vapor y la temperatura, está representada por la **ecuación 5.2**.

$$\frac{dP^\circ}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad \dots \dots \dots \quad (5.2)$$

donde

$\frac{dP^\circ}{dT}$: razón de cambio de la presión de vapor con respecto a la temperatura,

ΔH : calor de vaporización para una cantidad de líquido,

T : temperatura absoluta y

ΔV : cambio de volumen del líquido desde la fase líquida hasta la fase gaseosa ($V_g - V_l$).

Si se considera que el vapor es un gas perfecto, la ecuación Clausius-Clapeyron se simplifica como:

$$\frac{dP^\circ}{dT} = \frac{\Delta H_m}{TV_g}, \quad \dots \quad (5.3)$$

todas las variables deben estar calculadas para una mol de líquido, donde:

ΔH_m : Calor latente $\left(\frac{BTU}{lb\ mol}\right)$

Como el volumen molar del líquido es mucho muy pequeño con respecto al volumen del gas, se considera despreciable.

Para el cálculo de V_g se tiene:

$$V_g = \frac{RT}{P^\circ}, \quad \dots \quad (5.4)$$

sustituyendo V_g en la **ecuación 5.3** se tiene:

$$\frac{dP^\circ}{dT} = \frac{\Delta H_m P^\circ}{RT^2}, \quad \dots \quad (5.5)$$

O bien

$$\frac{d \ln P^\circ}{d \ln T} = \frac{\Delta H_m P^\circ}{RT^2}. \quad \dots \quad (5.6)$$

Si se asume que ΔH_m es una constante independiente de la temperatura, entonces la ecuación al integrarse queda como:

$$\ln P^\circ = -\frac{\Delta H_m}{RT} + C, \quad \dots \quad (5.7)$$

donde

C : Constante de integración.

Esta ecuación expresa claramente que el logaritmo de la presión de vapor es una función lineal del inverso de la temperatura $\frac{1}{T}$, por lo que la pendiente será $-\frac{\Delta H_m}{R}$. Si integramos la ecuación con límites de presión y temperatura se obtiene:

$$\ln \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} = -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad \dots \dots \dots (5.8)$$

La **ecuación 5.8** es la más común representación de la ecuación Clausius-Clapeyron. Si el calor latente y la presión de vapor son conocidas para alguna temperatura de un líquido, entonces se puede calcular la presión de vapor para alguna otra temperatura simplemente derivando la ecuación anterior. Ya que el punto de ebullición de un líquido es definido como la temperatura a la que la presión de vapor es igual a una atmosfera, es evidente que solo se necesita el calor latente y el punto de ebullición del líquido para calcular la presión de vapor de un líquido a cualquier temperatura.

5.1.4 Calor latente de vaporización (ΔH_m).

También conocido como calor de vaporización, representa la energía que debe ser aplicada para evaporar una mol de un líquido y no depende de la temperatura a la cual se lleva a cabo la vaporización. Sin embargo este valor no varía mucho en un rango pequeño de temperaturas, por lo que se puede considerar como constante.

La **Tabla 5.1** muestra el calor latente de vaporización de algunos hidrocarburos, el punto de ebullición y la relación $\Delta H_m/T$, donde T representa en punto de ebullición.

Tabla 5.1 Calor latente y puntos de ebullición de hidrocarburos principales (GPSA,1987).

Componente	$\frac{\Delta H_m}{\left(\frac{Btu}{lbm - mol}\right)}$	Punto de ebullición ($^{\circ}F$)	$\frac{\Delta H_m}{T}$
Metano, C_1H_4	3930	-285.5	19.5
Etano, $C_2 H_6$	6344	-128.2	19.1
Propano, $C_3 H_8$	8069	-43.8	19.4
i-Butano, $i-C_4 H_{10}$	9183	10.9	19.5
n-Butano, $n-C_4 H_{10}$	9648	31.1	19.6

H_{12}	i-Pentano, $i-C_5$	10533	82.2	19.4
H_{12}	n-Pentano, $n-C_5$	11038	97	19.8
H_{14}	n-Hexano, $n-C_6$	12581	155.7	20.4
	Heptano, $C_7 H_{16+}$	13827	209.1	20.7
			Promedio	20

Se observa que los cocientes de los calores latentes entre la temperaturas del punto de ebullición son muy similares, si se realiza un promedio de estos valores se obtiene 19.7 que redondeado es 20, a esto se le conoce como *Regla de Trouton*, funciona para varios tipos de líquidos, en la literatura el valor de esta regla es de 21, su aplicación principal es para calcular el calor latente de un líquido cuando se conoce su punto de ebullición según *Burcik (1979)*.

5.2 Comportamiento de líquidos ideales.

Los líquidos no soportan esfuerzos cortantes cuando están en equilibrio, sin embargo los soportan entre capas adyacentes en un movimiento relativo, debido a que tienen viscosidad. Un fluido ideal es aquel que no presenta esfuerzos cortantes, incluso cuando están en movimiento, por lo que las fuerzas superficiales que sobre este ejerzan son debidas a la presión, además de que no tiene viscosidad y por lo tanto no pierden energía mecánica. Si un líquido ideal fluye estacionariamente (a una velocidad constante) a través de una tubería horizontal estrecha y de sección transversal constante, la presión será constante a lo largo de la tubería.

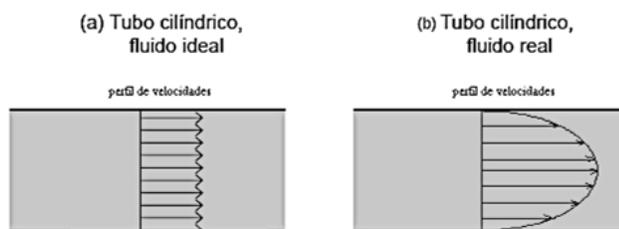


Figura 5.3: Perfil de velocidades de un fluido ideal y un fluido real.

5.3 Comportamiento de líquidos reales.

Se caracterizan por tener viscosidad, esto se ve reflejado al momento en el que están en movimiento, debido a que ejercen una resistencia o fuerza de frenado sobre las paredes del recipiente sobre el que fluyen, además de presentar una fuerza de arrastre, llamadas fuerzas viscosas entre capas adyacentes del mismo fluido que se desplazan a una velocidad distinta, para vencer dichas fuerzas se requiere de una diferencia de presión, por lo que está nunca será constante en el movimiento del líquido, la caída de presión que experimenta el líquido dentro de la tubería se calcula con la **ecuación 5.9**:

$$\Delta p = p_1 - p_2 = QR, \quad \dots\dots\dots (5.9)$$

donde:

Q : Caudal $\left(\frac{ft^3}{s}\right)$.

R : Es la resistencia al flujo (depende de la longitud de la tubería, del radio y la viscosidad del líquido).

En la **Fig. 5.4** representa el desplazamiento de un fluido con cierta viscosidad a través de una tubería, se concluye que:

- la velocidad del fluido es mayor en el centro que en las proximidades de las paredes.
- Se experimenta una caída de presión conforme se avanza en la dirección del fluido.

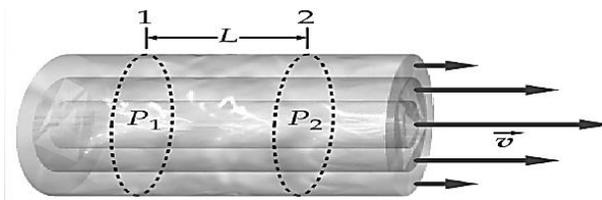


Figura 5.4: Caída de presión que experimenta un líquido en movimiento.

5.3.1 Coeficiente de viscosidad.

El rozamiento en el movimiento de los fluidos se cuantifica a través del concepto de la viscosidad. El coeficiente de viscosidad, η , entre capa y capa de líquido se define como

$$\frac{F}{A} = \frac{\eta v}{z}, \quad \dots \dots \dots (5.10)$$

donde:

- F : Fuerza de desplazamiento de la capa superior Z : distancia entre capas
 v : velocidad de la capa superior A : Área de la capa

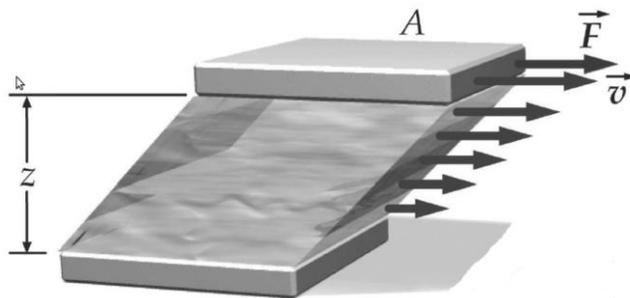


Figura 5.5: Representación gráfica del coeficiente de viscosidad.

5.3.2 Dinámica de fluidos reales.

La componen las leyes de la física que estudian el movimiento de los fluidos.

5.3.2.1 Ley de Poiseuille

Establece una relación entre la constante R y el coeficiente de viscosidad.

La resistencia Res a la circulación de un fluido en un tubo circular de radio r es:

$$Res = \frac{8\eta L}{\pi r^4}, \quad \dots \dots \dots (5.11)$$

por lo que la ley de Poiseuille queda definida como:

$$\Delta P = p_1 - p_2 = \frac{8\eta L}{\pi r^4} Q. \quad \dots \dots \dots (5.12)$$

La ecuación de Poiseuille tiene una aplicación muy reducida y solo se emplea en casos especiales donde el flujo es laminar, lo que generalmente implica gastos pequeños para tuberías que no tienen diámetros grandes.

5.3.2.2 Turbulencia

Cuando la velocidad de flujo de un fluido resulta suficientemente grande, se rompe el flujo laminar y se establece la turbulencia. La velocidad crítica por encima de la cual el flujo a través de un tubo resulta turbulenta depende de la densidad y de la viscosidad del fluido y del radio del tubo.

5.3.3.3 Número de Reynolds

Establece un criterio de semejanza dinámica entre dos corrientes fluidas, es una magnitud adimensional definida como:

$$R_e = \frac{\rho v D}{\eta} \dots\dots\dots (5.13)$$

Un líquido en movimiento dentro de una tubería, puede clasificarse de acuerdo a su número de Reynolds como:

- a) Cuando $Re < 2000$ es un flujo laminar.
- b) Para un $2000 \leq Re \leq 10,000$ es un flujo en transición.
- c) Y cuando su $Re > 10,000$ es un fluido turbulento.

Por ser adimensional presenta el mismo valor en cualquier sistema coherente de unidades el número de Reynolds puede ser interpretado como la razón existente entre las fuerzas de inercia y las de viscosidad.

5.3.3.4 Teorema de Bernoulli

Trata de la conservación de la energía mecánica de un fluido en movimiento. La **Fig. 5.6** ilustra el movimiento de un fluido a través de una tubería.

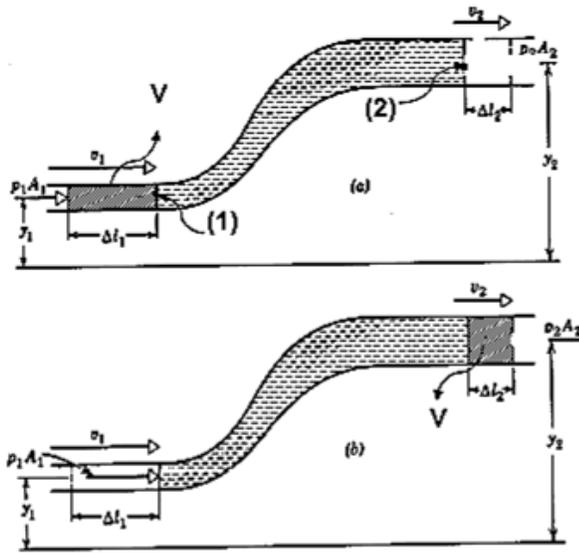


Figura 5.6: Fluido en movimiento a través de una sección de tubería con diferente diámetro.

El trabajo para introducir un volumen V dentro de una tubería con fluidos en movimiento está dado por:

$$W_1 = p_1 A_1 \Delta l_1 = p_1 V. \quad \dots \dots \dots (5.14)$$

Dado que el volumen V considerado, ingresa con una velocidad v , el sistema recibe una energía cinética y en virtud de su posición también recibe una energía potencial. Por lo que la energía mecánica total del sistema es:

$$E_M = p_1 V + \frac{1}{2} m v_1^2 + m g y_1. \quad \dots \dots \dots (5.15)$$

Dado que en los extremos izquierdo (1) y derecho (2) no hay acumulación ni salida de fluido y que el fluido es incompresible, la energía mecánica que ingresa por la parte izquierda es igual a la que egresa por la parte derecha.

5.4 EJERCICIOS RESUELTOS

Ejercicio 5.1.

El calor latente de un hidrocarburo es de 5360 cal , su presión de vapor a 7°C es de 1000 mm Hg , ¿cuál será su presión de vapor en psia a 20°C ?

Solución:

Se consideran los siguientes datos en el sistema internacional:

$$P^\circ = 1000 \text{ mmHg} \quad T_1 = 7^\circ \text{C} = 280^\circ \text{K} \quad T_2 = 20^\circ \text{C} = 293^\circ \text{K}$$

$$\Delta H_m = 5,360 \text{ cal} \quad R = 1.987 \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ \text{K}} \right)$$

Sustituyendo en la **ecuación 5.8** de Clausius-Clapeyron:

$$\ln \frac{P_2^\circ}{P_1^\circ} = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

$$\ln \frac{P_1^\circ}{1000} = \frac{5,360 \text{ cal}}{1.987 \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \right)} \left(\frac{1}{293^\circ\text{K}} - \frac{1}{280^\circ\text{K}} \right) = 0.427,$$

$$\frac{P_1^\circ}{1000} = 1.53 \rightarrow P_1^\circ = 1530 \text{ mm Hg}.$$

En *psia*:

$$P_1^\circ = 29.6 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}}.$$

Ejercicio 5.2

Calcular la presión de vapor en *psia* para el n-Hexano a 30°C.

Solución:

De la **Fig. 5.2**, se observa que la temperatura debe estar en °K, por lo que 30°C equivale a 300°K, ahora se obtiene el inverso de este para poder ubicarlo sobre la gráfica y esto es igual a 0.003. La **Fig. 5.7** muestra la solución grafica del ejercicio.

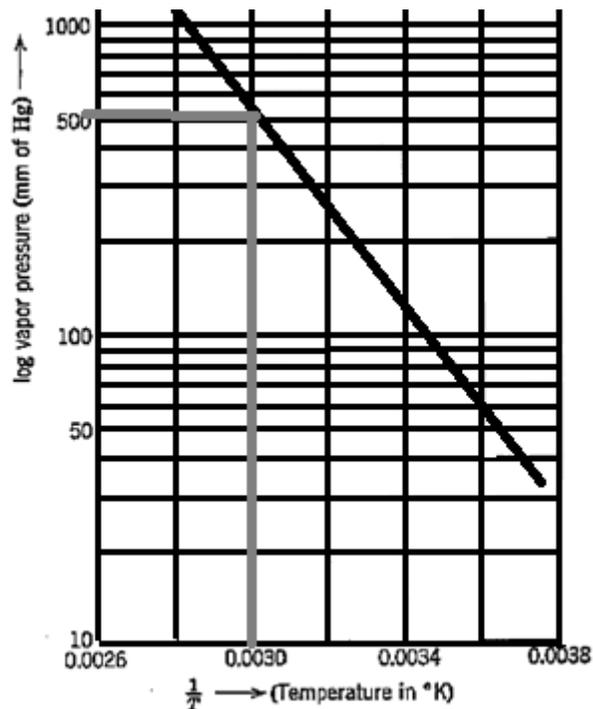


Figura 5.7 Solución gráfica del ejercicio 5.2.

De la figura se obtiene una presión de vapor de 540 mm de Hg, lo que equivale a **10.44 psia**.

Ejercicio 5.3

La presión de vapor de un hidrocarburo líquido es de 6.36 psia a -75°F. Si su calor latente es de 8450 $\left(\frac{BTU}{lb\ mol}\right)$. Calcular la presión de vapor a 90°C.

Solución:

Se consideran los siguientes datos:

$$P^\circ = 6.36 \frac{lb}{pg^2abs} \quad T_1 = 75^\circ F = 534.67^\circ R \quad T_2 = 90^\circ C = 549.67^\circ R$$

$$\Delta H_m = 8450 \left(\frac{BTU}{lb\ mol}\right) \quad R = 10.783 \left(\frac{\frac{lb}{pg^2abs}ft^3}{lbm\ mol\ ^\circ R}\right)$$

sustituyendo en la **ecuación 5.8** de Clausius-Clapeyron:

$$\ln \frac{P_2^\circ}{P_1^\circ} = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln \frac{P_1^\circ}{6.36 \frac{lb}{pg^2abs}} = \frac{8450 \left(\frac{BTU}{lb\ mol}\right)}{10.732 \left(\frac{\frac{lb}{pg^2abs}ft^3}{lbm\ mol\ ^\circ R}\right)} \left(\frac{1}{534.67^\circ R} - \frac{1}{549.67^\circ R}\right) = 0.0401$$

$$\frac{P_1^\circ}{6.36 \frac{lb}{pg^2abs}} = 1.0409$$

$$P_1^\circ = 1.0409 \left(6.36 \frac{lb}{pg^2abs}\right) = 6.6201 \frac{lb}{pg^2abs}$$

Ejercicio 5.4

La presión de vapor del etanol es de 135.3 mmHg a 40°C y 542.5 mmHg a 70°C. Calcular el calor molar de vaporización y la presión del etanol a 50°C.

Solución:

Se aplica la **ecuación 5.8** de Clausius-Clapeyron para determinar el calor de vaporización involucrado en el proceso, esta ecuación se obtiene por integración definida de la ecuación diferencial de Clausius-Clapeyron. Conociendo P_2, P_1, T_2, T_1 y R del problema dado se puede calcular ΔH_m despejándola de la ecuación anterior:

$$\ln \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta H_m = \frac{R \ln \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Considerando $P_1^\circ = 135,3 \text{ mmHg} = 2.581 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}}$ $P_2^\circ = 542.5 \text{ mmHg} = 10.49 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}}$
 $T_1 = 40^\circ\text{C} = 563.67^\circ\text{R}$ $T_2 = 70^\circ\text{C} = 617.67^\circ\text{R}$ $T_3 = 50^\circ\text{C} = 581.67^\circ\text{R}$
sustituyendo

$$\Delta H_m = - \frac{10.732 \left(\frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}} \text{ft}^3 \right) \ln \frac{2.581 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}}}{10.49 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}}}}{\left(\frac{1}{617.67^\circ\text{R}} - \frac{1}{563.67^\circ\text{R}} \right)} = 97,026.95 \frac{\text{lb}}{\text{lbm mol}} \frac{\text{ft}^3}{\text{pg}^2 \text{abs}} = \mathbf{97,026.95 \frac{BTU}{mol}}$$

Conociendo ΔH_m , la presión de vapor P_3° a 50°C (T_3) se obtiene utilizando como datos P_1° y T_1 así como despejando y sustituyendo en la **ecuación 5.8**.

$$P_3^\circ = 2.581 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}} e^{-\frac{97,026.95}{10.73} \left(\frac{1}{581.67} - \frac{1}{563.67} \right)} = \mathbf{4.24 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}}}$$

Ejercicio 5.5

Por una tubería de $1/8$ de pulgada (0.3175 cm) de diámetro pasa aceite de motor. El aceite tiene una viscosidad $\eta = 30 \times 10^{-3} \frac{\text{Ns}}{\text{m}^2}$, una temperatura de 20°C y densidad de $0.8 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$, descargando a la atmósfera con un gasto de $0.1 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$. Para medir la caída de presión en la tubería se colocan dos tubos manométricos separados una distancia de 30 cm como se indica en la Fig. 5.8. Calcule el número de Reynolds.

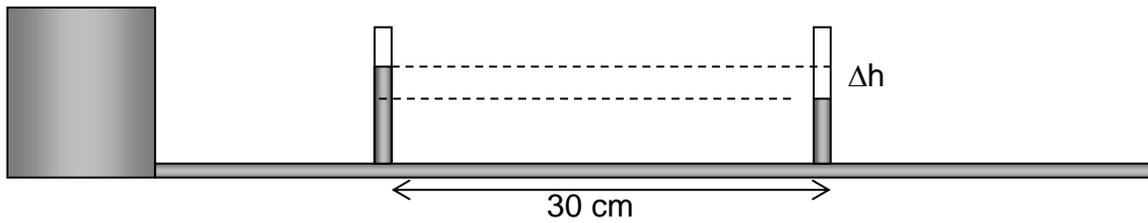


Figura 5.8: Del ejemplo 1, representa la distancia entre dos tubos manométricos y la diferencia de alturas debido a la caída de presión de un fluido laminar viscoso.

Solución:

La velocidad del flujo se obtiene con gasto y el área de sección transversal de la tubería:

$$v = \frac{Q}{A} = \frac{0.1 \times 10^{-6} \frac{m^3}{s}}{7.92 \times 10^{-6} m^2} = 1.26 \times 10^{-2} \frac{m}{s} = 1.26 \frac{cm}{s}$$

Donde $A = \pi r^2 = 3.14(0.0015875m)^2 = 7.92 \times 10^{-6} m^2$

El No. de Reynolds se calcula con la **ecuación 5.13**

$$Re = \frac{\rho v D}{\eta} = \frac{800 \text{ kg/m}^3 (1.26 \times 10^{-2} \text{ m/s}) (0.003175 \text{ m})}{30 \times 10^{-3} \text{ N.s/m}^2} = 1.07$$

Lo que muestra un flujo bajo régimen laminar.

Ejercicio 5.6

Para el ejercicio 5.5, calcule la caída de presión en *ft* de altura equivalentes entre los dos tubos manométricos.

Solución:

La caída de presión entre los dos puntos de la tubería está dada por:

$$\Delta P = \frac{8\eta L}{\pi r^4} Q = \frac{8(30 \times 10^{-3} \text{ N.s/m}^2) \times 0.30 \text{ m}}{\pi (0.0015875 \text{ m})^4} (0.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}) = 360 \text{ Pa.}$$

La diferencia de altura debida entre los dos tubos manométricos se obtiene con:

$$h = \frac{\Delta P}{\rho g} = \frac{360 Pa}{\left(\frac{800 kg}{m^3}\right)\left(9.8 \frac{m}{s^2}\right)} = 0.045 m = \mathbf{0.0147 ft.}$$

Ejercicio 5.9 Dos fluidos se mezclan en forma homogénea quedando burbujas en suspensión. La mezcla con las burbujas ocupan un volumen total de 1.2 litros, si las densidades y masas de cada fluido son $\rho_1 = 1 \frac{gr}{cm^3}$, $m_1 = 600 gr$ y $\rho_2 = 0.8 \frac{gr}{cm^3}$, $m_2 = 400 gr$, considerando despreciable la masa de aire en las burbujas, calcule:

- El volumen total de las burbujas.
- La densidad de la mezcla.

Solución:

- El volumen total de la mezcla está dado por la suma de los fluidos 1 y 2 y además el de las burbujas, es decir $V_1 + V_2 + V_b = V_M$.

Se calculan V_1 y V_2 despejando y sustituyendo de la fórmula de densidad:

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho_1} = \frac{600 gr}{1 \frac{gr}{cm^3}} = 600 cm^3, \quad V_2 = \frac{m_2}{\rho_2} = \frac{400 gr}{0.8 \frac{gr}{cm^3}} = 500 cm^3,$$

despejando $V_b = V_M - V_1 - V_2$

entonces:

$$V_b = 1200 cm^3 - 600 cm^3 - 500 cm^3 = \mathbf{100 cm^3}.$$

- Para la densidad de la mezcla:

$$\rho_M = \frac{m_m}{V_m} = \frac{m_1 + m_2 + m_b}{V_m} = \frac{600 gr + 400 gr + 0 gr}{1200 cm^3} = \mathbf{0.83 \frac{gr}{cm^3}}.$$

Capítulo 6.

Ecuaciones de estado cúbicas.

Las ecuaciones de estado cúbicas tienen como principal objetivo corregir la ley de los gases ideales para que pueda ser aplicable para los gases reales, entre las principales se encuentran la que se describen a continuación.

6.1 Ecuación de estado de van der Waals. (Ecuación de estado de dos constantes ó ecuación cúbica).

Para los gases ideales se considera:

- El volumen de la moléculas de gas es insignificante comparado con el volumen del gas en el contenedor y la distancia entre las moléculas.
- No hay fuerzas de atracción o repulsión entre las moléculas de gas o entre el gas y las paredes del recipiente que lo contiene.

La ecuación de estado de van der Waals corrige estas suposiciones para explicar el comportamiento de los gases reales, explica teóricamente que las moléculas de gas ocupan un volumen significativo al formar parte de un volumen contenido en un recipiente y que existen fuerzas de atracción entre las moléculas. Limita su aplicación a presiones bajas.

La **ecuación 6.1** corresponde a la ecuación de estado de van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{V_M^2}\right)(V_M - b) = RT, \quad \dots \dots \dots (6.1)$$

donde:

a, b : Constantes, dependen del tipo de gas.

V_M : Volumen molar real (ft^3). R : Constante de los gases $10.732 \left(\frac{lb}{pg^2 abs} ft^3 / lbm-mol-^{\circ}R\right)$.

Una ecuación de estado se puede representar como lo indica la **ecuación 6.2**:

$$P = P_{repulsión} - P_{atracción}, \quad \dots \dots \dots (6.2)$$

$$P_{repulsión} = \frac{RT}{V_M - b}, \quad \dots \dots \dots (6.3)$$

$$P_{atracción} = \frac{a}{V_M^2}. \quad \dots \dots \dots (6.4)$$

6.1.1 Punto crítico.

La **ecuación 6.5** representa la ecuación de van der Waals considerando los puntos críticos de la sustancia:

$$\left(p_c + \frac{a}{V_{Mc}^2}\right)(V_{Mc} - b) = RT_c, \quad \dots \dots \dots (6.5)$$

donde:

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c}, \quad \dots \dots \dots (6.6)$$

$$b = \frac{RT_c}{8 p_c}. \quad \dots \dots \dots (6.7)$$

Otra forma de expresar la ecuación de estado de Van der Waals es de la forma de la **ecuación 6.8:**

$$p_c V_{Mc} = 0.375 RT_c, \quad \dots \quad (5.8)$$

de igual manera las **ecuaciones 6.9** y **6.10**, permiten obtener los valores de las constantes a y b:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad \dots \quad (6.9)$$

$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c}, \quad \dots \quad (6.10)$$

donde:

$$\Omega_a = 0.421875 \quad \Omega_b = 0.125 .$$

6.1.2 Ecuación de estado de Van der Waals de dos parámetros.

Esta ecuación permite representar los fenómenos de vaporización y condensación para un componente puro al variar las condiciones de presión y temperatura:

$$V_M^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V_M^2 + \frac{a}{P}V_M - \left(\frac{ab}{P}\right) = 0. \quad \dots \quad (6.11)$$

La **ecuación 6.11** se puede expresar en términos del factor de compresibilidad como lo muestra la **ecuación 6.12:**

$$z^3 - (1 + B)z^2 + Az - AB = 0, \quad \dots \quad (6.12)$$

donde:

$$A = \frac{ap}{R^2 T^2}, \quad \dots \quad (6.13)$$

$$B = \frac{bp}{RT}. \quad \dots \quad (6.14)$$

Las soluciones de la **ecuación 6.12**, pueden ser:

- a) Una raíz real en la región de una fase ó

b) Tres raíces reales en la región de dos fases (donde P del sistema es igual a la P de vapor), en este caso la raíz más grande corresponde a la fase vapor y la raíz más pequeña corresponde a la fase líquida.

La principal aplicación de esta ecuación es para el cálculo de las densidades de la fase vapor y líquida.

6.2 Ecuación de estado de Redlich-Kwong.

La ecuación de estado de Redlich-Kwong es una modificación a la ecuación de estado de van der Waals, que da una mejor predicción de las propiedades físicas y volumétricas de la fase gas. Su expresión matemática está representada por la **ecuación 6.15**:

$$\left[p + \frac{a}{T^{1/2}V_M(V_M+b)} \right] (V_M - b) = RT, \quad \dots \quad (6.15)$$

donde:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad y \quad \dots \quad (6.16)$$

$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c}. \quad \dots \quad (6.17)$$

Los valores de las constantes son $\Omega_a = 0.427481$ y $\Omega_b = 0.08664$.

La forma cúbica de la ecuación de Redlich Kwong se representa como:

$$z^3 - z^2 - (A - B - B^2)z - AB = 0, \quad \dots \quad (6.18)$$

de donde

$$A = \frac{ap}{R^2 T^{2.5}} \quad y \quad \dots \quad (6.19)$$

$$B = \frac{bp}{RT}. \quad \dots \quad (6.20)$$

6.2.1 Reglas de mezclado de la ecuación de Redlich-Kwong.

Son aplicables para mezclas de hidrocarburos en fase líquida, están representadas por las **ecuaciones 6.21** y **6.22**:

$$a_m = \left[\sum_{j=1}^n x_j a_j^{0.5} \right]^2, \quad \dots \dots \dots (6.21)$$

$$b_m = \left[\sum_{j=1}^n x_j b_j \right]. \quad \dots \dots \dots (6.22)$$

Para mezclas de hidrocarburos en fase gas, están representadas por las **ecuaciones**

6.23 y 6.24:

$$a_m = \left[\sum_{j=1}^n y_j a_j^{0.5} \right]^2, \quad \dots \dots \dots (6.23)$$

$$b_m = \left[\sum_{j=1}^n y_j b_j \right]. \quad \dots \dots \dots (6.24)$$

donde:

a_m : Parámetro a de la mezcla, b_m : Parámetro b de la mezcla.

x_j : Fracción mol del componente j de la fase líquida.

y_j : Fracción mol del componente j la fase gaseosa.

a_j : Parámetro a de la **ecuación 6.16**. b_j : Parámetro b de la **ecuación 6.17**.

Los factores de compresibilidad se obtendrán con la ecuación 5.18 y los valores A y B se obtienen de las **ecuaciones 6.25 y 6.26:**

$$A = \frac{a_m p}{R^2 T^{2.5}} \quad \dots \dots \dots (6.25)$$

$$B = \frac{a_m p}{RT} \quad \dots \dots \dots (6.26)$$

6.3 Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong.

Es una ligera modificación a la ecuación de Riedlich-Kwong, está representada por la **ecuación 5.27**.

$$\left[p + \frac{a_T}{V_M(V_M+b)} \right] (V_M - b) = RT, \quad \dots \dots \dots (6.27)$$

$$a_T = a_c \alpha. \quad \dots\dots\dots (6.28)$$

En donde α es un factor dependiente de la temperatura (cuando $T = T_c$; $\alpha = 1$ y $a_T = a_c$), se calcula con la **ecuación 6.29**.

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{1/2})]^2, \quad \dots\dots\dots (6.29)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 1.76\omega^2, \quad \dots\dots\dots (6.30)$$

$$\omega = -(\log p_{vr} + 1). \quad \dots\dots\dots (6.31)$$

donde :

p_{vr} : Presión de vapor reducida a una $T_r = 0.7$

Para las constantes a_c y b .

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad \dots\dots\dots (6.32)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}. \quad \dots\dots\dots (6.33)$$

Los valores de las constantes son $\Omega_a = 0.42748$, $\Omega_b = 0.08664$.

La **ecuación 6.27** expresada en forma cúbica e introduciendo el factor Z es la misma de Redlich Kwong representada por la **ecuación 6.18**:

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0. \quad \dots\dots\dots (6.18)$$

Donde:

$$A = \frac{a_T p}{(RT)^2}, \quad \dots\dots\dots (6.34)$$

$$B = \frac{bp}{RT}. \quad \dots\dots\dots (6.35)$$

6.4 Ecuación de estado de Peng-Robinson.

Es una modificación a la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, de igual manera su principal utilidad está en el cálculo de la densidad de los líquidos y otras propiedades físicas, principalmente en la zona crítica. Su ecuación está representada por la **ecuación 6.36:**

$$\left[p + \frac{a_T}{V_M(V_M + b) + b(V_M - b)} \right] (V_M - b) = RT, \quad \dots \quad (6.36)$$

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad \dots \quad (6.32)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}. \quad \dots \quad (6.33)$$

Las constantes son $\Omega_a = 0.457234$ y $\Omega_b = 0.077796$.

Para calcular a_T se usa la **ecuación 6.28:**

$$a_T = a_c \alpha. \quad \dots \quad (6.28)$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - T_r^{0.5}). \quad \dots \quad (6.29)$$

Para m:

$$\text{Sí } \omega \leq 0.49 \quad m = 0.7464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad \dots \quad (6.37)$$

$$\text{Sí } \omega > 0.49 \quad m = 0.7464 + 1.48503\omega - 0.1644\omega^2 + 0.016667\omega^3 \quad \dots \quad (6.38)$$

La **ecuación 6.24** expresada en forma cúbica e introduciendo el factor Z es como lo indica la **ecuación 6.39:**

$$z^3 - (B - 1)z^2 + (A - 2B - 3B^2)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad \dots \quad (6.39)$$

Donde A y B para componentes puros son:

$$A = \frac{a_T p}{(RT)^2}, \quad \dots \quad (6.40)$$

$$B = \frac{bp}{RT} \dots\dots\dots (6.41)$$

6.5.1 Reglas de mezclado para ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robison.

Están dadas por las **ecuaciones 6.42 y 6.43** para la fase líquida:

$$a_T = \sum \sum [x_i x_j (a_{Ti} a_{Tj})^{1/2} (1 - \delta_{ij})], \dots\dots\dots (6.42)$$

$$b = \sum (x_j b_j). \dots\dots\dots (6.43)$$

Y por las **ecuaciones 6.44 y 6.45** para la fase vapor:

$$a_T = \sum \sum [y_i y_j (a_{Ti} a_{Tj})^{1/2} (1 - \delta_{ij})], \dots\dots\dots (6.44)$$

$$b = \sum (y_j b_j), \dots\dots\dots (6.45)$$

donde:

$$a_{Tij} = (1 - \delta_{ij})(a_{Ti} a_{Tj})^{1/2}. \dots\dots\dots (6.46)$$

A y B son las **ecuaciones 6.34 y 6.35**.

δ_{ij} : Coeficiente de interacción binario (para una mezcla con componentes i y j)

Este último coeficiente tomará cierto valor dependiendo de las siguientes condiciones

- a) La interacción aumenta dependiendo de la diferencia entre los pesos moleculares de los componentes $\delta_{ij+1} > \delta_{ij}$.
- b) $\delta_{ij} = 0$ si los dos componentes de la mezcla tienen el mismo peso molecular.
- c) Se forma una matriz simétrica con los coeficientes de interacción binaria $\delta_{ij} = \delta_{ji}$.

6.5 Otras ecuaciones de estado cúbicas.

6.5.1 Ecuación de Berthelot.

Esta ecuación es una modificación a la ecuación de Van der Waals y toma en cuenta la dependencia entre las fuerzas de atracción y la temperatura, es más exacta a presiones y temperaturas bajas:

$$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT. \quad \dots\dots\dots (6.47)$$

4.5.2 Ecuación de estado de Dieterici

Dieterici razonó que para acercar una molécula a las paredes del recipiente es necesario vencer la presión de las moléculas que están cerca de esta, explica que la presión cerca de esta área debe ser menor debido a que debe haber menos moléculas que en la parte central del recipiente y establece la relación entre las presiones con la **ecuación 6.48.**

$$p = p_i e^{\left(\frac{-A}{RT}\right)}, \quad \dots\dots\dots (6.48)$$

donde

$$A = \frac{a}{v_m}. \quad \dots\dots\dots (6.49)$$

Finalmente su ecuación de estado queda definida por la **ecuación 6.50:**

$$p(V - nb) = nRT e^{\left(\frac{-an}{RTV}\right)}, \quad \dots\dots\dots (6.50)$$

en su forma factorizada queda de la siguiente manera:

$$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT. \quad \dots\dots\dots (6.51)$$

Su certidumbre para obtener las propiedades de los gases es similar a la de la ecuación de estado de Van der Waals.

6.5.3 Ecuación de Beattie-Bridgeman.

Es útil para cálculos con presiones altas, usa cinco constantes además de la constante R y está representada por la **ecuación 6.52**.

$$P = \frac{RT \left[1 - \left(\frac{c}{VT^3} \right) \right]}{V^2} (V + B) - \frac{A}{V^2} \quad \dots \dots \dots (6.52)$$

donde:

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{V} \right), \quad \dots \dots \dots (6.53)$$

$$B = B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right). \quad \dots \dots \dots (6.54)$$

Los valores de las constantes A_0, B_0, a, b y c , tienen un valor en particular dependiendo del gas en cuestión.

Algunas constantes para la ecuación de Beattie- Bridgeman se muestran en la **Tabla 6.1**.

Tabla 6.1 Constantes para la ecuación de Beattie-Bridgeman (Banzer, 1996).

Componente	$A_0 \times 10^{-3}$	A	B_0	b	$c \times 10^{-6}$
Metano	8.5863	0.2972	0.8950	-0.2542	11.986
Etano	22.174	0.9389	1.506	0.3068	84.08
Propano	44.951	1.173	2.899	0.6877	112.10
i-Butano	62.614	1.7895	3.771	1.233	280.27
n-Butano	67.102	1.9481	3.994	1.509	326.98
i-Pentano	-----	-----	-----		
n-Pentano	106.570	2.4187	6.311	2.236	373.7
n-Hexano	-----	-----			
n-Heptano	205.6	3.2144	11.344	3.072	373.7

6.5.4 Ecuación modificada de Beattie-Bridgeman.

$$V_M = \left(\frac{RT}{p} + B \right) (1 - E) - \frac{A}{RT} \quad \dots \dots \dots (6.55)$$

Donde

$$A = A_0 \left(1 - \frac{ap}{RT}\right), \quad \dots \dots \dots (6.56)$$

$$B = B_0 \left(1 - \frac{bp}{RT}\right), \quad \dots \dots \dots (6.57)$$

$$E = \frac{cp}{RT^4}. \quad \dots \dots \dots (6.58)$$

Los valores de las constantes son los mismos de la ecuación original, estas fueron obtenidas de manera experimental para gases puros, para mezclas de gases se usarán las siguientes expresiones:

$$a = \sum_{j=1}^{j=n} y_j a_j, \quad \dots \dots \dots (6.59)$$

$$b = \sum_{j=1}^{j=n} y_j b_j, \quad \dots \dots \dots (6.60)$$

$$c = \sum_{j=1}^{j=n} y_j c_j. \quad \dots \dots \dots (6.61)$$

Para A_0 y B_0

$$A_0 = \left(\sum_{j=1}^{j=n} y_j A_{0j}^{1/2} \right)^2, \quad \dots \dots \dots (6.62)$$

$$B_0 = \sum_{j=1}^{j=n} y_j B_{0j}. \quad \dots \dots \dots (6.63)$$

6.5.5 Ecuación de estado en forma reducida.

Es una ecuación en la que las constantes características de cada gas no son expuestas, quedando únicamente las variables de estado reducidas. Un modelo de dicha ecuación está representado por la **ecuación 6.64**:

$$f(V_r, T_r, p_r) = 0. \quad \dots \dots \dots (6.64)$$

Para que una ecuación de estado se pueda expresar en forma reducida debe contener tantas constantes como variables de estado. En particular la ecuación de Van der Waals lo cumple y su ecuación es la siguiente:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r. \quad \dots\dots\dots (6.65)$$

6.6 EJERCICIOS RESUELTOS

Ejercicio 6.1

Para el n-Pentano calcular el valor de las constantes a y b de van der Waals.

Solución:

Para obtener a y b , se usan las **ecuaciones 6.6 y 6.7**, los valores de las propiedades críticas para el n-pentano se obtienen de la **Tabla 3.1**.

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c} = \frac{27 \left(10.732 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}} \frac{\text{ft}^3}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}}\right)^2 (845.49^\circ \text{R})^2}{64 \left(488.6 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}}\right)} = 71\,090.01 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}} \left(\frac{\text{ft}^3}{\text{lbm mol}}\right)^2.$$

$$b = \frac{RT_c}{8 p_c} = \frac{\left(10.732 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}} \frac{\text{ft}^3}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}}\right) (845.49^\circ \text{R})}{8 \left(488.6 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}}\right)} = 2.32 \frac{\text{ft}^3}{\text{lbm-mol}}.$$

Ejercicio 6.2

Calcular la densidad a la que se encuentra una muestra de metano puro, cuya temperatura es de 120°F y la presión es de 5500 psia .

Solución:

Se calculan los valores a y b , con las **ecuaciones 6.9 y 6.10**, las propiedades críticas se obtienen de la **Tabla 3.1**.

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} = (0.421875) \frac{\left(10.732 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs} ft^3}{lbm mol \cdot R}\right)^2 (576.36 \text{ } ^\circ R)^2}{666.40 \frac{lb}{pg^2 abs}} = 8594.7576$$

$$b = \Omega_b \frac{R T_c^2}{P_c} = (0.125) \frac{\left(10.732 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs} ft^3}{lbm mol \cdot R}\right) (576.36 \text{ } ^\circ R)^2}{666.40 \frac{lb}{pg^2 abs}} = 0.6911422$$

A partir de los valores obtenidos, se calculan los valores de A y B con las **ecuaciones 6.13 y 6.14**.

$$A = \frac{ap}{R^2 T^2} = \frac{(8594.7576) \left(5500 \frac{lb}{pg^2 abs}\right)}{\left(10.732 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs} ft^3}{lbm mol \cdot R}\right)^2 (579.69 \text{ } ^\circ R)^2} = 1.2205 \text{ y}$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{(0.691142) \left(5500 \frac{lb}{pg^2 abs}\right)}{\left(10.732 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs} ft^3}{lbm mol \cdot R}\right) (579.69 \text{ } ^\circ R)} = 0.61069 .$$

Sustituyendo los valores A y B obtenidos en la **ecuación 6.12**:

$$z^3 - (1 + B)z^2 + Az - AB = 0,$$

$$z^3 - 1.6106z^2 + 1.22z - 0.7450 = 0.$$

Luego corresponde resolver la ecuación de tercer grado resultante, esto con el método para resolver ecuaciones cúbicas del **apéndice A**. Se observa que la ecuación obtenida tiene la forma $Z^3 + a_1 Z^2 + a_2 Z + a_3 = 0$, entonces se calculan Q y J para obtener el discriminante D con las **ecuaciones A.2, A.3 y A.4** respectivamente:

$$Q = \frac{3a_2 - a_1^2}{9} = 0.118426,$$

$$J = \frac{9a_1 a_2 - 27a_3 - 2a_1^3}{54} = 0.19978.$$

$$D = Q^3 + J^2 = (-3533.95)^3 + (210175.11)^2 = \mathbf{0.041573 > 0} .$$

Como $D > 0$, entonces la ecuación tiene una única raíz real que se calcula con la **ecuación A.5** :

$$Z_1 = (J + \sqrt{D})^{\frac{1}{3}} + (J - \sqrt{D})^{\frac{1}{3}} - \frac{a_1}{3},$$

$$Z_1 = 1.1157.$$

Y calculando la densidad:

$$\rho = \frac{pM}{zRT},$$

$$\rho = \frac{\left(5500 \frac{lb}{pg^2 abs}\right) \left(16.043 \frac{lbm}{mol}\right)}{1.1157 \left(10.732 \frac{lb}{lbm mol \text{ } ^\circ R} ft^3\right) (579.69 \text{ } ^\circ R)} = 12.7121 \frac{lbm}{ft^3}.$$

Ejercicio 6.3

Con la ecuación de Redlich-Kwong, calcular la densidad de una muestra de etano puro que se encuentra a $230^\circ F$ y $200 \frac{lb}{pg^2 abs}$.

Solución:

Se calculan las constantes a y b con las **ecuaciones 6.16 y 6.17** respectivamente:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} = (0.42747) \frac{\left(10.732 \frac{lb}{lbm mol \text{ } ^\circ R} ft^3\right)^2 (549.61 \text{ } ^\circ R)^{2.5}}{\left(706.5 \frac{lb}{pg^2 abs}\right)} = 494016.786,$$

$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c} = (0.08664) \frac{\left(10.732 \frac{lb}{lbm mol \text{ } ^\circ R} ft^3\right) (549.61 \text{ } ^\circ R)}{\left(706.5 \frac{lb}{pg^2 abs}\right)} = 0.7233.$$

Ahora se obtienen los valores de A y B , con las **ecuaciones 6.19 y 6.20**:

$$A = \frac{ap}{R^2 T^{2.5}} = \frac{(493504.78) \left(200 \frac{lb}{pg^2 abs}\right)}{\left(10.732 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs} ft^3}{lbm mol^{\circ}R}\right)^2 (689.69^{\circ}R)^{2.5}} = 0.0686,$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{(0.7233) \left(200 \frac{lb}{pg^2 abs}\right)}{\left(10.732 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs} ft^3}{lbm mol^{\circ}R}\right) (689.69^{\circ}R)} = 0.0195.$$

Luego se sustituye en la **ecuación 6.18** y se resuelve el polinomio de tercer grado con el método presentado en el **apéndice A**.

$$z^3 - z^2 - (A - B - B^2)z - AB = 0,$$

$$z^3 - z^2 - (0.0686 - 0.0195 - (0.0195)^2)z - (0.0686)(0.0195) = 0,$$

$$z^3 - z^2 - 0.0487 - 0.001337 = 0.$$

Donde se obtiene:

$$Q = -0.09488097 \text{ y } J = 0.029592633, \text{ entonces } D = 2.15676 \times 10^{-5} < 0.$$

Por lo que la ecuación tiene tres raíces reales, entonces se calcula el valor de θ con la **ecuación A.9**:

$$\theta = \cos^{-1} \left(J / \sqrt{-Q^3} \right) = \cos^{-1} \left(0.0458 / \sqrt{-(0.1273)^3} \right) = 1.8878,$$

sustituyendo este valor en la **ecuaciones A.6, A.7 y A.8**:

$$Z_1 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{a_1}{3} = 2\sqrt{-(-0.1273)} \cos\left(\frac{1.8878}{3}\right) + \frac{1}{3} = 0.831382,$$

$$Z_2 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3} + 120^{\circ}\right) + \frac{1}{3} = 2\sqrt{-(-0.1273)} \cos\left(\frac{1.8878}{3} + 120^{\circ}\right) + \frac{1}{3} = 0.5005298,$$

$$Z_3 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3} + 240^{\circ}\right) + \frac{1}{3} = 2\sqrt{-(-0.1273)} \cos\left(\frac{1.8878}{3} + 240^{\circ}\right) + \frac{1}{3} = 0.0980792.$$

Ahora se considera z_1 para la fase gaseosa y z_3 para la fase líquida.

Con z_1 para la fase gaseosa:

$$\rho_g = \frac{pM}{zRT} = \frac{\left(3200 \frac{lb}{pg^2 abs}\right) \left(40.784 \frac{lbm}{mol}\right)}{(0.9120) \left(10.732 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs} ft^3}{lbm mol^{\circ}R}\right) (680^{\circ}R)} = \mathbf{0.977043} \frac{lbm}{ft^3}.$$

Con z_3 para la fase líquida:

$$\rho_l = \frac{pM}{zRT} = \frac{\left(3200 \frac{lb}{pg^2 abs}\right) \left(40.784 \frac{lbm}{mol}\right)}{(0.0653) \left(10.732 \frac{lb}{pg^2 abs} \frac{ft^3}{lbm mol ^\circ R}\right) (680^\circ R)} = 8.2820488 \frac{lbm}{ft^3}.$$

Ejercicio 6.4

Se tiene una mezcla de hidrocarburos líquidos, cuya composición se muestra en la Tabla 6.2, a condiciones de $220^\circ F$ y $3200 \frac{lb}{pg^2 abs}$. Con las reglas de mezclado de Redlich-Kwong, calcular la densidad de dicha muestra.

Considerar para los heptanos y más pesados $M = 142 \frac{lbm}{lbm-mol}$, $p_c = 190 \frac{lb}{pg^2 abs}$ y $T_c = 465^\circ R$.

Tabla 6.2. Composición de la mezcla del ejercicio 6.4.

Componente	Fracción mol y_j
Metano	0.36
Etano	0.21
Propano	0.16
i-Butano	0.09
n-Butano	0.0581
i-Pentano	0.0029
n-Pentano	0.008
Hexano	0.0045
Heptano plus	0.0835

Solución:

Se requiere el uso de las reglas de mezclado para fase líquida de Redlich-Kwong, por lo que primero se calculan los valores a_j y b_j con las ecuaciones 6.16 y 6.17 respectivamente, las Tabla 6.3 y 6.5, resumen las operaciones realizadas.

$$a_j = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad b_j = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c}$$

Tabla 6.3 Solución del ejercicio 6.4

Componente	Fracción mol	Presión crítica	Temperatura crítica ($^\circ F$)	Temperatura crítica ($^\circ R$)
------------	--------------	-----------------	------------------------------------	------------------------------------

Metano	0.36	666.4	116.67	586.26
Etano	0.21	706.5	89.92	559.51
Propano	0.16	616	206.06	675.65
i-Butano	0.09	527.9	274.46	744.05
n-Butano	0.0581	550.6	305.62	775.21
i-Pentano	0.0029	490.4	389.1	858.69
n-Pentano	0.008	488.6	385.8	855.39
Hexano	0.0045	436.9	453.6	923.19
Heptano	0.0835	385	1350	1819.59
Total	1			

Tabla 6.4 Solución del ejercicio 6.4 (Continuación 1)

Componente	a_j	b_j	$x_i x_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j}$	$x_j b_j$
Metano	8678.646233	0.477716045		
Etano	21008.84525	0.72167348		
Propano	35427.24699	1.005132937		
i-Butano	50220.60308	1.291128774		
n-Butano	52373.8676	1.292337947		
i-Pentano	68783.82995	1.567496621		
n-Pentano	71968.65445	1.607944573		
Hexano	94097.14613	1.945346429		
Heptano	221555.5728	4.525067662		
Total			53053.22415	1.257859122

Luego se calculan los coeficientes A y B con las ecuaciones 6.19 y 6.20:

$$A = \frac{ap}{R^2 T^{2.5}} = \frac{(1311956.42) \left(3200 \frac{lb}{pg^2 abs} \right)}{\left(10.732 \frac{lb}{lbm mol \cdot R} \right)^2 (669.79^\circ R)^{2.5}} = 3.1879,$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{(1.1998) \left(3200 \frac{lb}{pg^2 abs} \right)}{\left(10.732 \frac{lb}{lbm mol^{\circ}R} \right) (669.79^{\circ}R)} = 0.55515.$$

Las constantes se sustituyen en la **ecuación 6.18** y se resuelve la ecuación de tercer grado con el método propuesto del **apéndice A**.

$$z^3 - z^2 - (A - B - B^2)z - AB = 0$$

$$z^3 - z^2 - (3.18 - 0.55515 - 0.55515^2)z - (3.1879)(0.55515) = 0$$

$$z^3 - z^2 - 2.31z - 1.67 = 0,$$

se obtiene:

$Q = -0.8811$ $J = 1.257$ entonces $D = 0.896 < 0$ por lo que la ecuación tiene tres raíces reales, entonces se calcula primero el valor de θ con la **ecuación A.9**:

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{J}{\sqrt{-Q^3}} \right) = \cos^{-1} \left(\frac{1.257}{\sqrt{-(-0.8811)^3}} \right) = 19.63.$$

Sustituyendo este valor en las **ecuaciones A.6, A.7 y A.8**:

$$Z_1 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{a_1}{3} = 2\sqrt{-(-0.8811)} \cos\left(\frac{19.63}{3}\right) + \frac{1}{3} = 2.146$$

$$Z_2 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3} + 120^\circ\right) + \frac{1}{3} = 2\sqrt{-(-0.8811)} \cos\left(\frac{19.63}{3} + 120^\circ\right) + \frac{1}{3} = 1.456$$

$$Z_3 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3} + 240^\circ\right) + \frac{1}{3} = 2\sqrt{-(-0.8811)} \cos\left(\frac{19.63}{3} + 240^\circ\right) + \frac{1}{3} = 0.2852.$$

De estas raíces se considera Z_1 para calcular la densidad de la fase gaseosa por ser el factor de compresibilidad más grande y se considera Z_3 para la densidad de la fase líquida, la masa aparente se determina mediante la **ecuación 4.8**:

$$M_a = \sum_{j=1}^n y_j M_j.$$

Tabla 6.5 Calculo de masa aparente del ejercicio.

Componente	y_j	M lbm <hr/> $lbm mol$	$y_j M$
Metano	0.36	16.04	5.774
Etano	0.21	30.07	6.315
Propano	0.16	44.1	7.056
i-Butano	0.09	58.123	5.231

n-Butano	0.0581	58.123	3.377
i-Pentano	0.0029	72.15	0.209
n-Pentano	0.008	72.15	0.577
Hexano	0.0045	86.177	0.388
Heptano	0.0835	142	11.857
		$M_a =$	40.784

Para la fase gaseosa:

$$\rho_g = \frac{pM}{zRT} = \frac{\left(3200 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}}\right) \left(40.784 \frac{\text{lbm}}{\text{mol}}\right)}{(2.146) \left(10.732 \frac{\text{lb}}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}} \frac{\text{ft}^3}{\text{pg}^2 \text{abs}}\right) (680^\circ \text{R})} = 8.3345 \frac{\text{lbm}}{\text{ft}^3} .$$

Para la fase líquida:

$$\rho_l = \frac{pM}{zRT} = \frac{\left(3200 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}}\right) \left(40.784 \frac{\text{lbm}}{\text{mol}}\right)}{(0.2852) \left(10.732 \frac{\text{lb}}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}} \frac{\text{ft}^3}{\text{pg}^2 \text{abs}}\right) (680^\circ \text{R})} = 62.7 \frac{\text{lbm}}{\text{ft}^3} .$$

Ejercicio 6.5

Un recipiente totalmente cerrado contiene butano en fase líquida y gaseosa a 150°F . Calcular la densidad de cada fase utilizando la ecuación cúbica de estado de Soave-Redlich-Kwong.

Solución:

Es necesario conocer los valores críticos de presión y temperatura, así como el factor acéntrico para el propano, estos de la **Tabla 3.1** del capítulo 3, de donde se obtienen los siguientes valores:

$$P_c = 616, T_c = 206.06^\circ \text{F} \text{ y } \omega = 0.1522 .$$

Calculando la temperatura reducida con la **ecuación 3.7**:

$$T = \frac{T}{T_c} = \frac{610^\circ \text{R}}{666.06^\circ \text{R}} = 0.9158 .$$

Se determina m , con la **ecuación 6.30**:

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 1.76 = 0.480 + 1.574(0.1522) - 1.76(0.1522)^2 = 0.6787 ,$$

se calcula el valor de α con la **ecuación 6.29**:

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{1/2})]^2 = [1 + 0.6787(1 - (0.9158)^{1/2})]^2 = 1.0592,$$

posteriormente se calculan los valores de las constantes a_c y b con las **ecuaciones 6.32 y 6.33**:

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} = (0.42748) \frac{\left(10.732 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs} ft^3}{lbm mol \text{ } ^\circ R} \right)^2 (666.06^\circ R)^2}{\left(616 \frac{lb}{pg^2 abs} \right)}$$

$$= 35\,458.72 \frac{lb}{pg^2 abs ft^6 (lbm mol)^2}.$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} = (0.08664) \frac{\left(10.732 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs} ft^3}{lbm mol \text{ } ^\circ R} \right) (666.06^\circ R)}{\left(616 \frac{lb}{pg^2 abs} \right)} = 1.0053 \frac{ft^3}{lbm mol}.$$

Con el valor obtenido de a_c , se procede a calcular a_T , esto con la **ecuación 6.28**:

$$a_T = a_c \alpha = \left(35\,458.72 \frac{lb}{pg^2 abs ft^6 (lbm mol)^2} \right) (1.0592)$$

$$= 37\,557.87 \frac{lb}{pg^2 abs ft^6 (lbm mol)^2}.$$

Y con este valor, ahora se calculan las constantes A y B y esto con las **ecuaciones 6.34 y 6.35**. La presión se obtiene de las cartas de Cox de la **Fig. 3.5** de donde se lee una $P_v = 430 \frac{lb}{pg^2 abs}$.

$$A = \frac{a_T p}{(RT)^2} = \frac{\left(37\,557.87 \frac{lb}{pg^2 abs ft^6 (lbm mol)^2} \right) \left(480 \frac{lb}{pg^2 abs} \right)}{\left(\left(10.732 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs} ft^3}{lbm mol \text{ } ^\circ R} \right) (610^\circ R) \right)^2} = 0.4206,$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{(1.0053) \left(480 \frac{lb}{pg^2 abs} \right)}{\left(10.732 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs} ft^3}{lbm mol ^\circ R} \right) (610^\circ R)} = 0.0737,$$

sustituyendo el valor de las constantes obtenidas en la **ecuación** cúbica **5.38**:

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0$$

$$z^3 - z^2 - (0.4206 - 0.0737 - (0.0737)^2)z - (0.4206)(0.0737) = 0$$

$$z^3 - z^2 + 0.037z - 0.0309 = 0.$$

Resolviendo con el método del **apéndice A** se obtiene $D = 0.0011 < 0$ por lo que tiene tres raíces reales, entonces $Z_1 = 0.0458$ para la fase líquida por ser el valor más pequeño y $Z_3 = 0.8089$ para la fase gaseosa.

Para la fase gaseosa:

$$\rho_g = \frac{pM}{zRT} = \frac{\left(480 \frac{lb}{pg^2 abs} \right) \left(44.09 \frac{lbm}{mol} \right)}{(0.8089) \left(10.732 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs} ft^3}{lbm mol ^\circ R} \right) (610^\circ R)} = 3.99 \frac{lbm}{ft^3}.$$

Para la fase líquida:

$$\rho_l = \frac{pM}{zRT} = \frac{\left(480 \frac{lb}{pg^2 abs} \right) \left(44.09 \frac{lbm}{mol} \right)}{(0.0458) \left(10.732 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs} ft^3}{lbm mol ^\circ R} \right) (610^\circ R)} = 70.58 \frac{lbm}{ft^3}.$$

Ejercicio 6.6

Se tiene una mezcla de hidrocarburos cuya composición se muestra en la tabla 5.6, existe en equilibrio en dos fases a $2800 lb/pg^2 abs$ y $180^\circ F$. Calcular las densidades de las fases vapor y líquido empleando la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, **SRK**. Considerar que no existe interacción binaria entre los componentes de la mezcla.

Tabla 6.6 Composición de la mezcla del ejercicio 6.6.

Componente	x_j (fracción mol líquido)	y_j (fracción mol vapor)
------------	---------------------------------	-------------------------------

Metano, C_1H_4	0.35	0.49
Etano, $C_2 H_6$	0.1	0.2
Propano, $C_3 H_8$	0.08	0.19
n-Butano, $n-C_4 H_{10}$	0.07	0.03
n-Pentano, $n-C_5 H_{12}$	0.15	0.05
n-Hexano, $n-C_6 H_{14}$	0.15	0.03
Heptano, $C_7 H_{16+}$	0.1	0.01

Solución:

Primero se deben conocer los valores de la temperatura y presión crítica de cada componente así como los factores acéntricos de cada componente para entonces calcular T_r , m , α , a_c y b , con las **ecuaciones 3.7, 6.29, 6.30, 6.32 y 6.33**.

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \alpha = [1 + m(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad m = 0.480 + 1.574\omega - 1.76\omega^2$$

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \Omega_a = 0.42748 \quad \Omega_b = 0.08664$$

Tabla 6.7 Calculo de constantes del ejercicio 6.6 .

Componente	p_{cf} (lb/pg ² abs)	T_{cf} (°R)	Factor acéntrico	T_r	m	α	a	b
Metano, C_1H_4	666.40	343.33	0.01	1.86	0.496	0.67	8,708.74	0.4790
Etano, $C_2 H_6$	706.50	549.93	0.09	1.16	0.632	0.90	21,074.79	0.7238
Propano, C_3H_8	616.00	666.06	0.15	0.96	0.715	1.03	35,457.90	1.0054
n-Butano, nC_4H_{10}	550.60	765.62	0.19	0.84	0.786	1.14	52,415.21	1.2929

n-Pentano, n-C ₅ H ₁₂	490.40	845.80	0.25	0.76	0.864	1.24	71,821.07	1.6037
n-Hexano, n-C ₆ H ₁₄	436.90	913.60	0.29	0.70	0.934	1.33	94,058.30	1.9443
Heptano, C ₇ H ₁₆₊	285.00	1160.00	0.52	0.39	1.249	2.14	232,454.57	3.7845

Se calcula a_{Ti} que es el valor correspondiente de a_T para cada fracción con la **ecuación 6.28**. También se calcula a_{Tij} y b para la fase líquida con las **ecuaciones 6.42, 6.43** y para la fase vapor con las ecuaciones **6.44** y **6.45** respectivamente.

$$a_{Tij} = \sum \sum [x_i x_j (a_{Ti} a_{Tj})^{1/2} (1 - \delta_{ij})] \quad b = \sum (x_j b_j)$$

$$a_{Tij} = \sum \sum [y_i y_j (a_{Ti} a_{Tj})^{1/2} (1 - \delta_{ij})] \quad b = \sum (y_j b_j)$$

El término a_{Tij} del metano líquido recordando que no hay interacción binaria entre los componentes de la mezcla ($\delta_{ij} = 0$) se calcula como:

$$\begin{aligned}
 a_{Tij} = & (0.35 * 0.35)(5,837.05 * 5,837.05)^{0.5}(1 - 0) \\
 & + (0.35 * 0.1)(5,837.05 * 19,028.09)^{0.5}(1 - 0) \\
 & + (0.35 * 0.08)(5837.05 * 36,466.62)^{0.5}(1 - 0) \\
 & + (0.35 * 0.7)(5837.05 * 59,717.44)^{0.5}(1 - 0) \\
 & + (0.35 * 0.15)(5837.05 * 88,869.64)^{0.5}(1 - 0) \\
 & + (0.35 * 0.15)(5837.05 * 124,892.80)^{0.5}(1 - 0) \\
 & + (0.35 * 0.1)(5837.05 * 405,776.11)^{0.5} = 7170.0187 .
 \end{aligned}$$

El término a_{Tij} del etano líquido

$$\begin{aligned}
a_{Tij} = & (0.1 * 0.35)(19,028.09 * 5,837.05)^{0.5}(1 - 0) \\
& + (0.1 * 0.1)(19,028.09 * 19,028.09)^{0.5}(1 - 0) \\
& + (0.1 * 0.08)(19,028.09 * 36,466.62)^{0.5}(1 - 0) \\
& + (0.1 * 0.7)(19,028.09 * 59,717.44)^{0.5}(1 - 0) \\
& + (0.1 * 0.15)(19,028.09 * 88,869.64)^{0.5}(1 - 0) \\
& + (0.1 * 0.15)(19,028.09 * 124,892.80)^{0.5}(1 - 0) \\
& + (0.1 * 0.1)(19,028.09 * 405,776.11)^{0.5} = 10,876.4456 .
\end{aligned}$$

Los a_{Tij} de las fracciones restantes tanto de la fase líquida como la fase vapor se obtienen con el mismo procedimiento. La **Tabla 6.8**, resume los resultados de estos, así como los resultados del parámetro b .

Tabla 6.8 Calculo de constantes del ejercicio 6.6 (continuación).

Componente	a_{Ti}	a_{Tij} FASE LIQUIDA	a_{Tij} FASE VAPOR	$b_i x_i$	$b_i y_i$
Metano, C ₁ H ₄	5,837.05	6,266.43	5,260.41	0.1677	0.23473
Etano, C ₂ H ₆	19,028.09	3,232.61	3,876.63	0.0724	0.14475
Propano, C ₃ H ₈	36,466.62	3,580.08	5,098.33	0.0804	0.19102
n-Butano, n-C ₄ H ₁₀	59,717.44	4,008.70	1,030.15	0.0905	0.03879
n-Pentano, n-C ₅ H ₁₂	88,869.64	10,479.08	2,094.47	0.2406	0.08018
n-Hexano, n-C ₆ H ₁₄	124,892.80	12,422.68	1,489.76	0.2917	0.05833
Heptano, C ₇ H ₁₆₊	405,776.11	14,927.89	895.10	0.3785	0.03785

54,917.47	19,744.85	1.3216	0.78565
-----------	-----------	--------	---------

Luego se calculan los términos A y B son las **ecuaciones 6.40 y 6.41**, esto para cada fase.

Para la fase líquida:

$$A = \frac{a_T p}{(RT)^2} = \frac{(54,917.47) \left(2800 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2}\right)}{\left(\left(10.732 \frac{\text{pg}^2 \text{abs} \text{ft}^3}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}}\right) (640^\circ \text{R})\right)^2} = 4.3005$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{(\sum_i^n b_i x_i) p}{RT} = \frac{(1.3216) \left(2800 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2}\right)}{\left(10.732 \frac{\text{pg}^2 \text{abs} \text{ft}^3}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}}\right) (640^\circ \text{R})} = 0.5999$$

Para la fase vapor:

$$A = \frac{a_T p}{(RT)^2} = \frac{(19,774.85) \left(2800 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2}\right)}{\left(\left(10.732 \frac{\text{pg}^2 \text{abs} \text{ft}^3}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}}\right)(640^\circ \text{R})\right)^2} = 1.2276$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{(\sum_i^n b_i y_i) p}{RT} = \frac{(1.3216) \left(2800 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2}\right)}{\left(10.732 \frac{\text{pg}^2 \text{abs} \text{ft}^3}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}}\right)(640^\circ \text{R})} = 0.3260 .$$

Sustituyendo los valores de A y B en **6.18**.

Para la fase líquida:

$$\begin{aligned} z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB &= 0 \\ z^3 - z^2 + (4.3005 - 0.5999 - (0.5999)^2)z - (4.3005)(0.5999) &= 0 \\ z^3 - z^2 + 3.3407z + 2.5798 &= 0 , \end{aligned}$$

de donde se obtiene $z = 0.8096$.

Para la fase vapor:

$$\begin{aligned} z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB &= 0 \\ z^3 - z^2 + (1.2276 - 0.3260 - (0.3260)^2)z - (1.2276)(0.3260) &= 0 \\ z^3 - z^2 + 0.7953z - 0.4001 &= 0 , \end{aligned}$$

de donde se obtiene $z = 0.6889$.

Ahora se calcula la masa aparente de cada fase con la **ecuación 4.8**:

$$M_a = \sum_{j=1}^n y_j M_j ,$$

donde se obtiene para la fase líquida $M_a = 61.47 \frac{\text{lbm}}{\text{lbm mol}}$ y para la fase vapor $M_a = 32.34 \frac{\text{lbm}}{\text{lbm mol}}$.

Fase líquida:

$$\rho_g = \frac{pM}{zRT} = \frac{\left(2800 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}}\right) \left(61.47 \frac{\text{lbm}}{\text{lbm mol}}\right)}{(0.6733) \left(10.732 \frac{\text{lb}}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}}\right) (640^\circ \text{R})} = 37.216 \frac{\text{lbm}}{\text{ft}^3}.$$

Fase vapor:

$$\rho_g = \frac{pM}{zRT} = \frac{\left(2800 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}}\right) \left(32.34 \frac{\text{lbm}}{\text{mol}}\right)}{(0.3999) \left(10.732 \frac{\text{lb}}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}}\right) (640^\circ \text{R})} = 32.9675 \frac{\text{lbm}}{\text{ft}^3}.$$

Ejercicio 6.7

Para una mezcla de hidrocarburos que existe en equilibrio en dos fases a $2500 \text{ lb/pg}^2 \text{abs}$ y 150°F , cuya composición se muestra en la Tabla 6.9, calcular las densidades de las fases vapor y líquido usando la ecuación de Peng-Robinson. Considerar que no existe interacción binaria entre los componentes de la mezcla.

Tabla 6.9 Composición de la mezcla del ejercicio 6.7.

Componente	x_j (fracción mol líquido)	y_j (fracción mol vapor)
Metano, C_1H_4	0.4	0.5
Etano, C_2H_6	0.24	0.2
Propano, C_3H_8	0.15	0.2
n-Butano, $n-C_4H_{10}$	0.06	0.03
n-Pentano, $n-C_5H_{12}$	0.05	0.03
n-Hexano, $n-C_6H_{14}$	0.05	0.03
Heptano, C_7H_{16+}	0.05	0.01

Solución:

Se deben conocer los valores de la temperatura y presión crítica, así como los factores acéntricos de cada componente, estos se leen de la tabla del ejercicio anterior, después se comienza a calcular T_r , m , α , a_c y b , con las ecuaciones 3.7, 6.37, 6.29, 6.32 y 6.33.

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad m = 0.7464 + 1.522\omega - 0.26992\omega^2 \quad \alpha = [1 + m(1 - T_r^{1/2})]^2$$

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \Omega_a = 0.457264 \quad \Omega_b = 0.077796$$

Tabla 6.10 Calculo de contantes del ejercicio 6.7.

Componente	T_r	M	α	a_c	b
Metano, C_1H_4	1.78	0.49	0.7	9,315.73	0.4301
Etano, C_2H_6	1.11	0.62	0.94	22,543.67	0.6499
Propano, C_3H_8	0.92	0.699	1.06	37,929.26	0.9028
n-Butano, $n-C_4H_{10}$	0.8	0.767	1.17	56,068.47	1.161
n-Pentano, $n-C_5H_{12}$	0.72	0.84	1.27	76,826.89	1.44
n-Hexano, $n-C_6H_{14}$	0.67	0.906	1.36	100,614.01	1.7459
Heptano, C_7H_{16+}	0.53	1.194	1.76	248,656.29	3.3982

Se calcula a_{Ti} con la **ecuación 6.28**. Luego a_T y b para la fase líquida con las ecuaciones **6.42**, **6.43** y para la fase vapor con las ecuaciones, **6.44** y **6.45** respectivamente.

$$a_{Tij} = \sum \sum [x_i x_j (a_{Ti} a_{Tj})^{1/2} (1 - \delta_{ij})] \quad b = \sum (x_j b_j)$$

$$a_{Tij} = \sum \sum [y_i y_j (a_{Ti} a_{Tj})^{1/2} (1 - \delta_{ij})] \quad b = \sum (y_j b_j)$$

Tabla 6.11 Calculo de constantes del ejercicio 6.7 (continuación).

	a_{Ti}	a_{Tij} LIQUIDO	a_{Tij} VAPOR	$b_i x_i$	$b_i y_i$
Metano, C_1H_4	6,525.30	5,811.00	5,829.11	0.17	0.21507
Etano, C_2H_6	21,080.18	6,266.71	4,190.82	0.16	0.12998
Propano, C_3H_8	40,245.13	5,411.77	5,790.54	0.14	0.18055
n-Butano, $n-C_4H_{10}$	65,684.63	2,765.50	1,109.65	0.07	0.03483
n-Pentano, $n-C_5H_{12}$	97,509.32	2,807.92	1,352.00	0.07	0.0432
n-Hexano, $n-C_6H_{14}$	136,707.71	3,324.74	1,600.85	0.0873	0.05238
Heptano, C_7H_{16+}	438,645.94	5,955.50	955.85	0.1699	0.03398
		38,810.93	22,101.56	0.9288	0.70256

Ahora para cada fase se calculan los términos A y B son las **ecuaciones 6.34 y 6.35:**

Para la fase líquida:

$$A = \frac{a_T p}{(RT)^2} = \frac{(38,810.93) (2500 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2})}{\left(\left(10.732 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}} \frac{\text{ft}^3}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}} \right) (610^\circ \text{R}) \right)^2} = 2.2641,$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{(\sum_i^n b_i x_i) p}{RT} = \frac{(0.9288) (2500 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2})}{\left(10.732 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}} \frac{\text{ft}^3}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}} \right) (610^\circ \text{R})} = 0.3547.$$

Para la fase vapor:

$$A = \frac{a_T p}{(RT)^2} = \frac{(22,101.56) (2500 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2})}{\left(\left(10.732 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}} \frac{\text{ft}^3}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}} \right) (610^\circ \text{R}) \right)^2} = 1.2893,$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{(\sum_i^n b_i y_i)p}{RT} = \frac{(0.70276)(2500 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2})}{\left(10.732 \frac{\text{lb}}{\text{lbm mol}^\circ\text{R}}\right)(610^\circ\text{R})} = 0.2683 .$$

Sustituyendo los valores de A y B de cada fase en la **ecuación 5.39**.

para la fase líquida:

$$\begin{aligned} z^3 - (B - 1)z^2 + (A - 2B - 3B^2)z - (AB - B^2 - B^3) &= 0 \\ z^3 - (0.3547 - 1)z^2 + (2.2641 - 2(0.3547) - 3(0.3547)^2)z - ((2.2641)(0.3547) \\ &- (0.3547)^2 - (0.3547)^3) = 0 \\ z^3 + 0.6453z^2 + 1.1772z - 0.6326 &= 0. \end{aligned}$$

de donde se obtiene $z = 0.6211$.

Para la fase vapor:

$$\begin{aligned} z^3 - (B - 1)z^2 + (A - 2B - 3B^2)z - (AB - B^2 - B^3) &= 0 \\ z^3 - (0.2683 - 1)z^2 + (1.2893 - 2(0.2683) - 3(0.2683)^2)z - ((1.2893)(0.2683) \\ &- (0.2683)^2 - (0.2673)^3) = 0 \\ z^3 + 0.7317z^2 + 0.5367z - 0.2546 &= 0. \end{aligned}$$

De donde se obtiene $z = 0.6243$.

Se calcula la masa molecular de cada fase mediante la **ecuación 4.8**:

Para la fase líquida $M_a = 42.4 \frac{\text{lbm}}{\text{lbm mol}}$ y para la fase vapor $M_a = 31.5 \frac{\text{lbm}}{\text{lbm mol}}$.

Las densidades se calculan como:

$$\rho_L = \frac{pM}{zRT} = \frac{\left(2800 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}}\right)\left(42.4 \frac{\text{lbm}}{\text{lbm mol}}\right)}{(0.6211)\left(10.732 \frac{\text{lb}}{\text{lbm mol}^\circ\text{R}}\right)(610^\circ\text{R})} = 177.36 \frac{\text{lbm}}{\text{ft}^3}.$$

$$\rho_g = \frac{pM}{zRT} = \frac{\left(2800 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}}\right)\left(31.5 \frac{\text{lbm}}{\text{mol}}\right)}{(0.6243)\left(10.732 \frac{\text{lb}}{\text{lbm mol}^\circ\text{R}}\right)(610^\circ\text{R})} = 87.22 \frac{\text{lbm}}{\text{ft}^3}.$$

Ejercicio 6.8

Calcular la presión a la que se encuentra una muestra de $0.00568 \frac{\text{lbm}}{\text{lbm mol}}$ de una mezcla de gases a 150°F , cuya composición se muestra en la Tabla 6.13 y que está contenida en un recipiente de 0.09 ft^3 . Considerar que hay interacción binaria

entre los componentes de la mezcla y son: 0.02 entre metano y n-butano, 0.01 entre etano y n-butano, 0.0 metano y etano. Usar las ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong.

Tabla 6.12 Composición de la mezcla del ejercicio 6.8

Componente	y_j Fracción mol de vapor
Metano, C_1H_4	0.5
Etano, C_2H_6	0.35
n-Butano, $n-C_4H_{10}$	0.15

Solución:

La expresión sobre la que se sustituye y despeja es la **ecuación 6.27**:

$$\left[p + \frac{a_T}{V_M(V_M + b)} \right] (V_M - b) = RT,$$

por lo que es necesario calcular el volumen molar:

$$V_M = \frac{0.09 \text{ ft}^3}{0.00568 \frac{\text{lbm}}{\text{lbm mol}}} = 150.845 \frac{\text{ft}^3}{\text{lbm mol}}.$$

Ahora se calcula a_T con la **ecuación 6.28** $a_T = a_c \alpha$, para cada fracción por lo que se deben conocer la propiedades críticas de cada componente y posteriormente obtener T_r , m , α , a_c y b , con las **ecuaciones 3.7, 6.29, 6.30, 6.32 y 6.33** respectivamente.

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \alpha = [1 + m(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad m = 0.480 + 1.574\omega - 1.76\omega^2$$

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \Omega_a = 0.42748 \quad \Omega_b = 0.08664$$

La **Tabla 6.13** resume las operaciones realizadas:

Tabla 6.13 Calculo de constantes para el ejercicio 6.8.

	p_{cj} $\left(\frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{ abs}}\right)$	t_{cj} (°R)	Factor acéntrico	T_r	m	α	a_c	b	a_T
c_1H_4	666.4	343.33	0.01	1.78	0.496	0.27	8,708.74	0.479	6,068.48

c_2H_6	706.5	549.93	0.09	1.11	0.632	0.93	21,074.79	0.7238	19,681.29
$n - c_4H_{10}$	550.6	765.62	0.19	0.8	0.786	1.18	52,415.21	1.2929	61,640.44

Luego se calculan a_T con la **ecuación 6.28**. Posteriormente a_{Tij} con la **ecuación 6.42**. Ahora se debe considerar la interacción binaria, el ejercicio indica los siguientes valores:
 0.02 metano-n-butano 0.01 etano-n-butano 0.0 metano-etano
 Por lo que se calcula a_{Ti} como sigue:

$$a_T = \sum \sum [x_i x_j (a_{Ti} a_{Tj})^{1/2} (1 - \delta_{ij})],$$

$$a_{Tij 1}$$

$$\begin{aligned} &= (0.5 * 0.5)(6,068.48 * 6,068.48)^{0.5}(1 - 0.0) \\ &+ (0.5 * 0.35)(6,068.48 * 19,681.29)^{0.5}(1 - 0.0) \\ &+ (0.5 * 0.15)(6,068.48 * 61,640.44)^{0.5}(1 - 0.02) = 4,851.52, \end{aligned}$$

$$a_{Tij 2}$$

$$\begin{aligned} &= (0.35 * 0.5)(19,681.29 * 6,068.48)^{0.5}(1 - 0.0) \\ &+ (0.35 * 0.35)(19,681.29 * 19,681.29)^{0.5}(1 - 0.0) \\ &+ (0.35 * 0.15)(19,681.29 * 61,640.44)^{0.5}(1 - 0.01) = 6,133.79, \end{aligned}$$

$$a_{Tij 3}$$

$$\begin{aligned} &= (0.15 * 0.5)(61,640.44 * 6,068.48)^{0.5}(1 - 0.02) \\ &+ (0.15 * 0.35)(61,640.44 * 19,681.29)^{0.5}(1 - 0.01) \\ &+ (0.15 * 0.15)(61,640.44 * 61,640.44)^{0.5}(1 - 0.0) = 4,618.77. \end{aligned}$$

Los valores se suman para obtener el parámetro a_T :

$$a_T = 4,851.52 + 6,133.79 + 4,618.77 = 15,603.74 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs ft^6}}{(lbm mol)^2}.$$

Se calcula b con la **ecuación 6.43**:

$$bi = \sum (y_j b_j),$$

$$bi = \sum (y_j b_j) = (0.5 * 0.479) + (0.35 * 0.7238) + (0.15 * 1.2929) = 0.68678 \frac{ft^3}{lbm mol}.$$

Despejando p de la **ecuación 6.27** y sustituyendo:

$$p = \frac{RT}{(V_M - b)} - \frac{a_T}{V_M(V_M + b)},$$

$$p = \frac{\left(10.732 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs} ft^3}{lbm mol \cdot R}\right) (610^\circ R)}{\left(150.845 \frac{ft^3}{lbm} - 0.68678 \frac{ft^3}{lbm mol}\right)} - \frac{15,603.74 \frac{\frac{lb}{pg^2 abs} ft^6}{(lbm mol)^2}}{150.845 \frac{ft^3}{lbm} \left(150.845 \frac{ft^3}{lbm} + 0.68678 \frac{ft^3}{lbm mol}\right)},$$

$$p = 42.91 \frac{lb}{pg^2 abs}.$$

Ejercicio 6.9

Calcular el volumen molar de una mezcla de gases cuya composición se muestra en la **Tabla 6.14**, a $280 \frac{lb}{pg^2 abs}$ y $120^\circ F$. Usar la ecuación de Beattie-Bridgeman.

Tabla 6.14 Composición de la mezcla del ejercicio 6.9

Componente	Fracción mol
Metano	0.75
Etano	0.15
Propano	0.10

Solución:

Primero se deben obtener los valores de las constantes a, b y c con las **ecuaciones 6.59, 6.60 y 6.61** respectivamente. Los resultados de los cálculos realizados se resumen en la **Tabla 6.15**.

$$a = \sum_{j=1}^{j=n} y_j a_j \quad b = \sum_{j=1}^{j=n} y_j b_j \quad c = \sum_{j=1}^{j=n} y_j c_j$$

Tabla 6.15 Solución de ejercicio 6.9

Componente	Fracción Mol	a_j	$y_j a_j$	b_j	$y_j b_j$	$c \times 10^{-6}$	$y_j c_j$
Metano	0.75	0.297	0.223	-0.2542	-0.191	11.986	8.990
Etano	0.15	0.939	0.141	0.3068	0.046	84.08	12.612
Propano	0.1	1.173	0.117	0.6877	0.069	112.1	11.210
		$a =$	0.481	$b =$	-0.076	$c =$	32.812

Posteriormente se calculan A_0 y B_0 con las **ecuaciones 6.62 y 6.63** respectivamente, los cálculos realizados se presentan en la **Tabla 6.16**.

$$A_0 = \left(\sum_{j=1}^{j=n} y_j A_{0j}^{1/2} \right)^2 \quad B_0 = \sum_{j=1}^{j=n} y_j B_{0j}$$

Tabla 6.16 Solución del ejercicio 6.9 (continuación).

Componente	$A_0 \times 10^{-3}$	$(A_0 \times 10^{-3})^{1/2}$	$y_j A_{0j}^{1/2}$	B_0	$y_j B_{0j}$
Metano	8.586	4.293	3.220	0.895	0.671
Etano	22.174	11.087	1.663	1.506	0.226
Propano	44.951	22.476	2.248	2.899	0.290
		$\sum_{j=1}^{j=n} y_j A_{0j}^{1/2} =$	7.130	$B_0 =$	1.187
		$A_0 =$	3.565		

Se obtienen los coeficientes A , B y C , de la ecuación Beattie-Bridgeman con las ecuaciones 6.56, 6.57 y 6.58:

$$A = A_0 \left(1 - \frac{ap}{RT} \right) = 3.565 \left(1 - \frac{(0.481) \left(280 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}} \right)}{\left(\frac{\text{lb}}{10.732 \frac{\text{pg}^2 \text{abs} \text{ft}^3}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}}} \right) (580^\circ \text{R})} \right) = 12.521 \times 10^{-3},$$

$$B = B_0 \left(1 - \frac{bp}{RT} \right) = 1.187 \left(1 - \frac{(-0.076) \left(280 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}} \right)}{\left(\frac{\text{lb}}{10.732 \frac{\text{pg}^2 \text{abs} \text{ft}^3}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}}} \right) (580^\circ \text{R})} \right) = 1.191,$$

$$E = \frac{cp}{RT^4} = \frac{(32.818 \times 10^6) \left(280 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}} \right)}{\left(\frac{\text{lb}}{10.732 \frac{\text{pg}^2 \text{abs} \text{ft}^3}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}}} \right) (580^\circ \text{R})^4} = 0.0077.$$

Sustituyendo en la **ecuación 6.55** que corresponde a la ecuación Beattie-Bridgeman:

$$V_M = \left(\frac{RT}{p} + B \right) (1 - E) - \frac{A}{RT},$$

$$V_M = \left(\frac{\left(\frac{\text{lb}}{10.732 \frac{\text{pg}^2 \text{abs} \text{ft}^3}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}}} \right) (580^\circ \text{R})}{\left(280 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}} \right)} + 1.187 \right) (1 - 0.0077) - \frac{12.521 \times 10^{-3}}{\left(\frac{\text{lb}}{10.732 \frac{\text{pg}^2 \text{abs} \text{ft}^3}{\text{lbm mol}^\circ \text{R}}} \right) (580^\circ \text{R})},$$

$$V_M = 23 \frac{\text{ft}^3}{\text{lbm mol}}.$$

Capítulo 7.

Propiedades físicas de los fluidos de los yacimientos petroleros

7.1 Tipos de fluidos del yacimiento.

En un yacimiento de hidrocarburos, se pueden encontrar hasta tres fases coexistiendo en equilibrio, entre las que se encuentran agua, aceite y gas, este último puede encontrarse disuelto dentro del aceite o libre en una capa de gas que se localizará en las partes estructuralmente más altas de la trampa debido a la diferencia de densidades.

7.1.1 Agua

El agua se encuentra distribuida a lo largo de todo el yacimiento, sin embargo su saturación cambiará dependiendo de la profundidad y otros efectos capilares.

7.1.2 Aceite

Está constituido principalmente por hidrocarburos de la serie parafínica H_nC_{2n+2} , con menores cantidades de la serie cíclica nafténica H_nC_{2n} y aromática H_nC_{2n-6} , mediante análisis químicos se ha comprobado que posee miles de distintas series. Para determinar los constituyentes del aceite se hacen una serie de pruebas basadas en el punto de ebullición de los mismos y el tiempo de retención para que terminen de evaporarse.

7.1.3 Gas

El gas puede encontrarse disuelto dentro del aceite o libre dependiendo de las condiciones de presión del yacimiento, su composición dependerá de las condiciones de presión y temperatura a las cuales se formó, su composición puede ser determinada mediante un análisis cromatográfico.

7.2 Propiedades del gas seco.

7.2.1 Factor de volumen del gas

Es la relación del volumen de una cantidad de gas a las condiciones de yacimiento al volumen de la misma cantidad del gas a las condiciones estándar,

$$B_g = \frac{V_{gas@c.y.}}{V_{gas@c.e.}}, \dots \dots \dots (7.1)$$

donde:

B_g : Factor de volumen del gas $\left(\frac{ft^3@c.y.}{ft^3@c.e.}\right)$

La gráfica de la **figura 7.1** representa la forma típica de dicho factor a condiciones isotérmicas y con respecto a la presión del yacimiento.

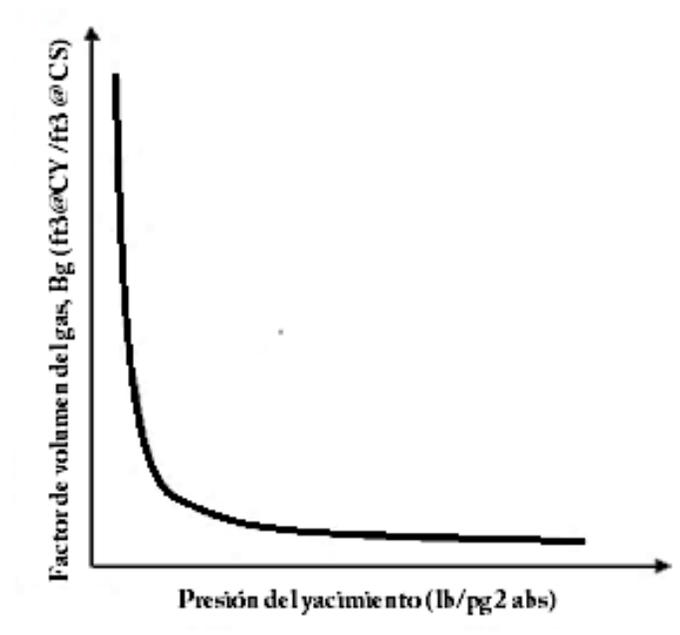


Figura 7.1. Comportamiento del B_g , con respecto a la presión del yacimiento y a temperatura constante.

7.2.2 Coeficiente de compresibilidad isotérmico del gas C_g .

Es el cambio fraccional del volumen del gas por unidad de presión, su expresión matemática se puede expresar en función del volumen (V), del volumen molar (V_M) y del volumen específico (v):

$$c_g = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \dots\dots\dots (7.2)$$

$$c_g = -\frac{1}{V_M} \left(\frac{\partial V_M}{\partial p} \right)_T, \dots\dots\dots (7.3)$$

$$c_g = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \dots\dots\dots (7.4)$$

Otra variante de la expresión para C_g con los términos de la ecuación de los gases reales es:

$$C_g = \frac{p}{znRT} \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{znRT}{p} \right) \dots \dots \dots (7.5)$$

Las unidades son $\frac{1}{pg^2 abs}$ y su comportamiento está representado por la **figura 7.1**.

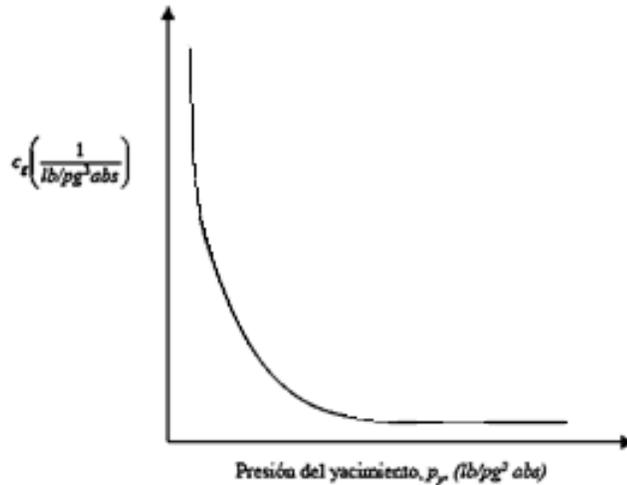


Figura 7.2: Comportamiento isotérmico del c_g en función de la presión del yacimiento.

Para gases ideales y para gases con presiones muy bajas:

$$C_g = \frac{1}{p} \dots \dots \dots (7.6)$$

para gases reales:

$$c_g = \frac{1}{p} - \frac{1}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial p} \right)_T \dots \dots \dots (7.7)$$

y la compresibilidad pseudoreducida (c_{pr}) se expresa como:

$$c_{pr} = c_g p_{pc} = \frac{1}{p_{pr}} - \frac{1}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial p_{pr}} \right)_{T_{tr}} \dots \dots \dots (7.9)$$

Una forma alternativa de obtener la compresibilidad del fluido es utilizando la **Fig. 7.3**, para su uso se requiere conocer los valores de temperatura y presión pseudoreducidas.

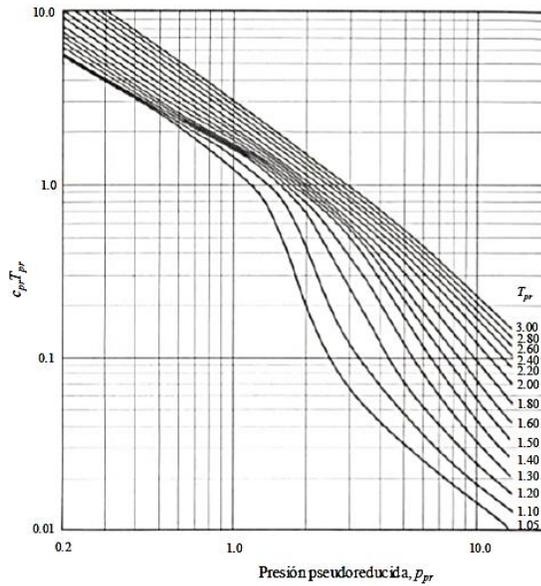


Figura 7.3: Compresibilidad pseudoreducida para gases naturales (McCain, 1990).

7.2.3 Coeficiente de viscosidad del gas (μ_g).

Es la medida de la resistencia al movimiento que presenta un fluido. Está expresado como una constante de proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y el gasto por ser estos directamente proporcionales.

$$\sigma_{xy} = \mu_g \frac{\partial u}{\partial y} \dots\dots\dots (7.10)$$

A la viscosidad también se le adiciona el término de viscosidad dinámica y se determina con la **ecuación 7.11**:

$$\mu = \rho_g v, \dots\dots\dots (7.11)$$

donde

μ : viscosidad (*centipoises, cp*) ρ_g : densidad del gas ($\frac{gr}{cm^3}$)

v : viscosidad cinemática (*centistokes, cs*)

El comportamiento de la viscosidad en función de la presión se representa en la **Fig. 7.4**, de la cual se concluye que cuando la temperatura incrementa, se tienen dos casos;

a presiones bajas la viscosidad del gas se incrementa y a presiones altas la viscosidad del gas disminuye.

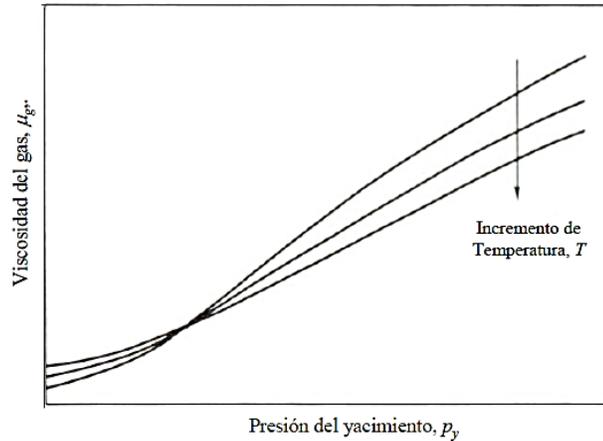


Figura 7.4: Comportamiento de la viscosidad con respecto a la presión del yacimiento y a diferentes temperaturas

Determinar la viscosidad de los hidrocarburos en campo suele ser un tanto complicado, esta es la razón por la que se usan correlaciones que obtienen dicho valor de manera indirecta, para gases puros se puede usar la ley de los estados correspondientes (**ecuaciones 4.30, 4.31 y 4.32**) expuesta en el **capítulo 4**.

Para una mezcla de gases se usará la **ecuación 7.12**:

$$\mu_g = \frac{\sum_{j=1}^n \mu_{gj} y_j M_j^{1/2}}{\sum_{j=1}^n y_j M_j^{1/2}} \dots \dots \dots (7.12)$$

Es necesario conocer la composición de la mezcla, así como las viscosidades de cada gas que la conforma a una presión y temperatura establecidas, de igual manera se pueden emplear correlaciones gráficas, la **Fig. 7.5** representa la presión de ciertos gases hidrocarburos a presión atmosférica.

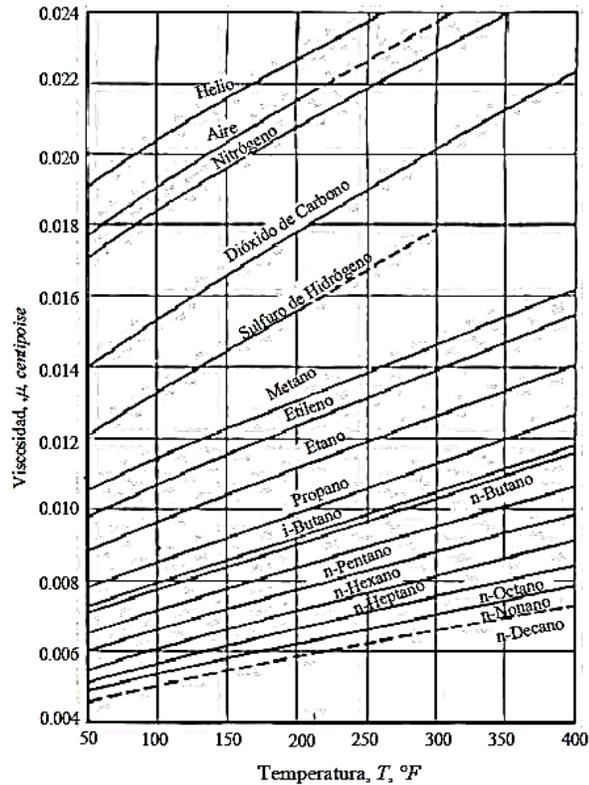


Figura 7.5: Viscosidad de gases hidcarburos a presión atmosférica (Mc Cain, 1990).

La **Fig. 7.6** muestra la viscosidad de ciertos gases hidcarburos a presión atmosférica cuando no se conoce la composición del gas.

Para el cálculo de la viscosidad a presiones altas, se emplean correlaciones gráficas a diferentes rangos de densidad relativa, estas se basan en la ley de los estados correspondientes. Cada correlación presenta una relación de viscosidades $\frac{\mu_g}{\mu_{g1}}$, esta debe multiplicarse por la viscosidad del gas (a una atmosfera) y el resultado será la viscosidad del gas en cuestión a una presión alta.

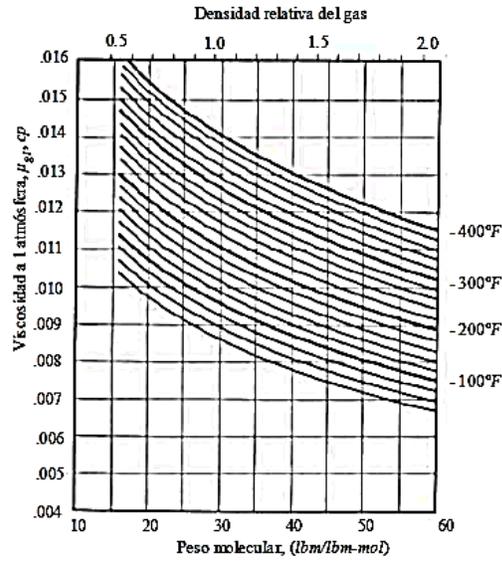
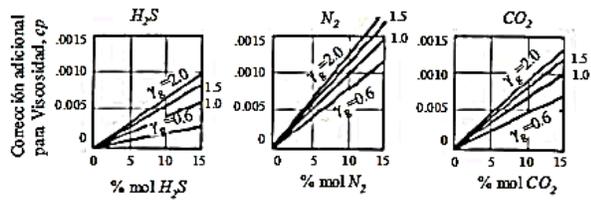


Figura 7.6: Viscosidad de gases hidrocarburos a presión atmosférica considerando la presencia de H_2S , N_2 y CO_2 (Mc Cain, 1990)

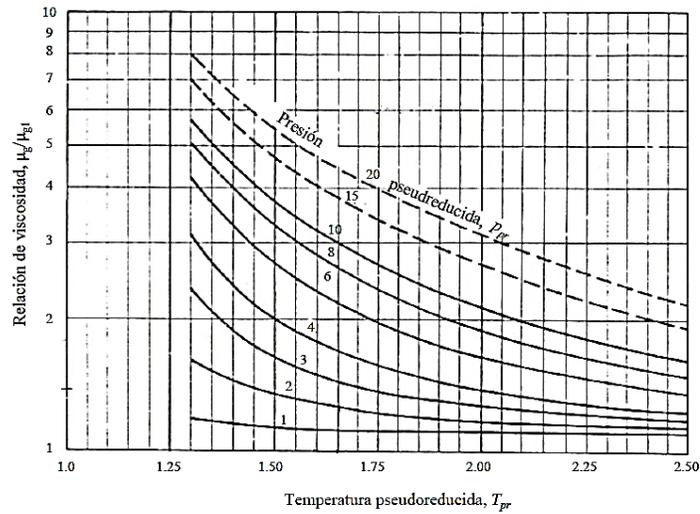


Figura 7.7 Relación de viscosidades para gases naturales con densidades relativas de 0.56 a 0.9

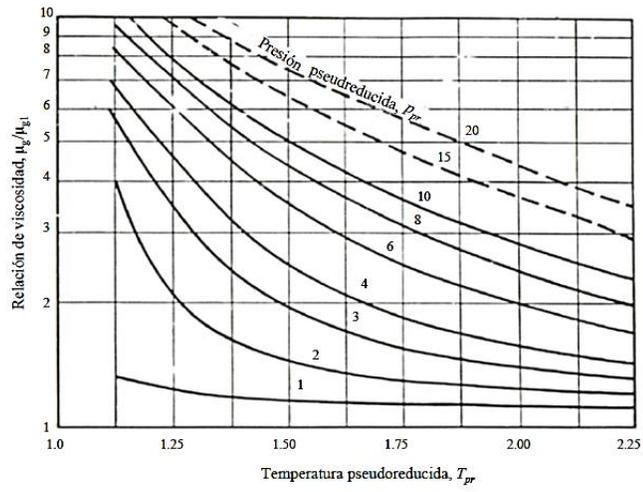


Figura 7.8 Relación de viscosidades para gases naturales con densidades relativas de 0.9 a

1.2

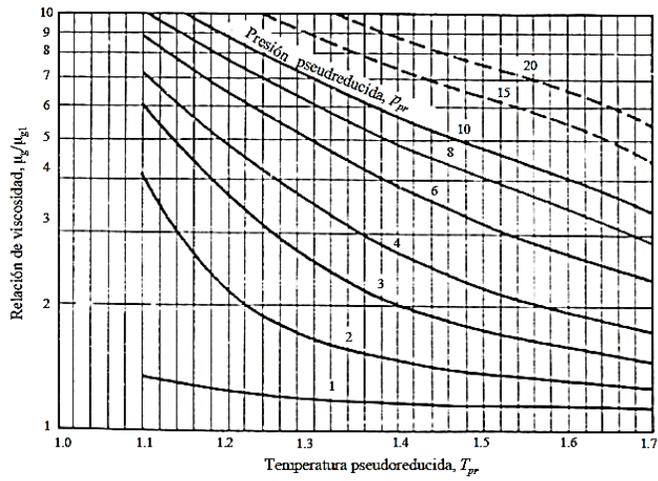


Figura 7.9 Relación de viscosidades para gases naturales con densidades relativas de 1.2 a

1.5.

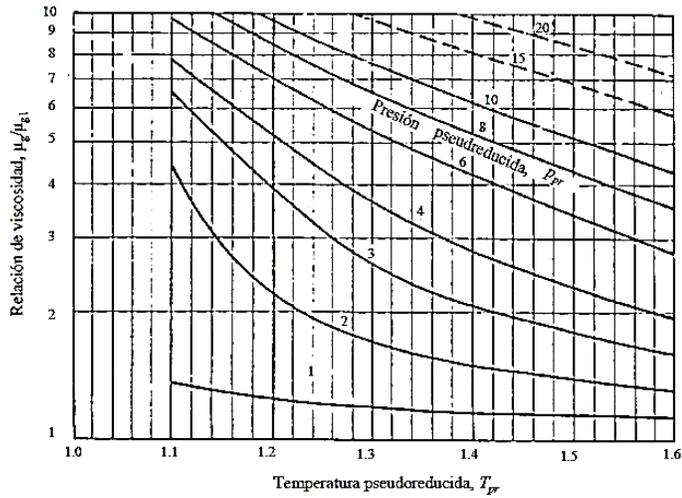


Figura 7.10 Relación de viscosidades para gases naturales con densidades relativas de 1.5 a 1.7

7.3 Propiedades del aceite negro.

7.3.1 Densidad relativa del aceite (γ_o).

Es la relación entre la densidad del aceite y la densidad del agua, ambas a mismas condiciones de temperatura y presión:

$$\gamma_o = \frac{\rho_o}{\rho_w}, \quad \dots \dots \dots (7.13)$$

donde

ρ_o : Densidad relativa del aceite $\left(\frac{lbm \text{ aceite}}{ft^3 \text{ aceite}}\right)$,

γ_o : Densidad relativa 60°/60 ° ,

ρ_w : Densidad relativa del agua $\left(\frac{lbm \text{ agua}}{ft^3 \text{ agua}}\right)$.

7.3.2 Densidad en °API.

Es la unidad de densidad común de la industria petrolera:

$$^\circ API = \frac{141.5}{\gamma_o} - 131.5 . \quad \dots \dots \dots (7.14)$$

7.3.3 Factor de volumen de formación de aceite (B_o).

Es el volumen de aceite a condiciones de yacimiento necesario para obtener un barril de aceite a condiciones atmosféricas:

$$B_o = \frac{V_o @ c.y.}{V_o @ c.e.}, \quad \dots \dots \dots (7.15)$$

donde

B_o : Factor de volumen de formación $\left(\frac{\text{Bls de aceite @ } y}{\text{Bls de aceite @ } e} \right)$

$V_o @ e.$: Volumen de aceite @ estándar (Bls)

$V_o @ y$: Volumen de aceite + gas disuelto @ estándar (Bls)

La **Fig. 6.11** representa el comportamiento del B_o para un aceite negro.

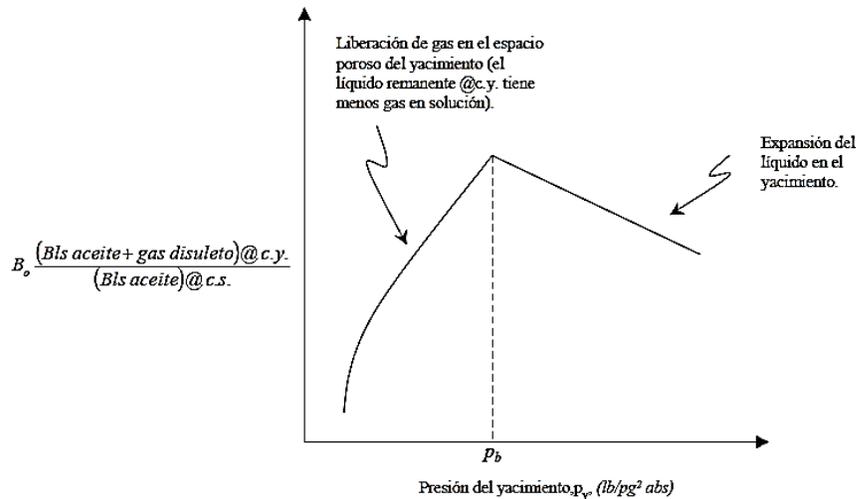


Figura 7.11 Comportamiento del B_o : en un aceite negro y en función de la presión del yacimiento.

7.3.4 Relación gas en solución aceite (R_s).

Es el volumen de gas que puede ser disuelto en un barril de aceite a condiciones indicadas de presión y temperatura pero medidas a condiciones estándar (R_s).

$$R_s = \frac{V_g @ p y T @ c.e.}{V_o @ e.}, \quad \dots \dots \dots (7.16)$$

Donde:

R_S : Relación de solubilidad $\left(\frac{ft^3 @ c. e.}{Bls @ c. e.}\right)$

$V_g @ c. e.$: Volumen del gas producido en la superficie @ estándar

$V_o @ c. e.$: Volumen de aceite que entra al tanque de almacenamiento @ estándar

La **Fig. 7.12** muestra el comportamiento de la R_S a temperatura constante y con respecto a la presión del yacimiento.

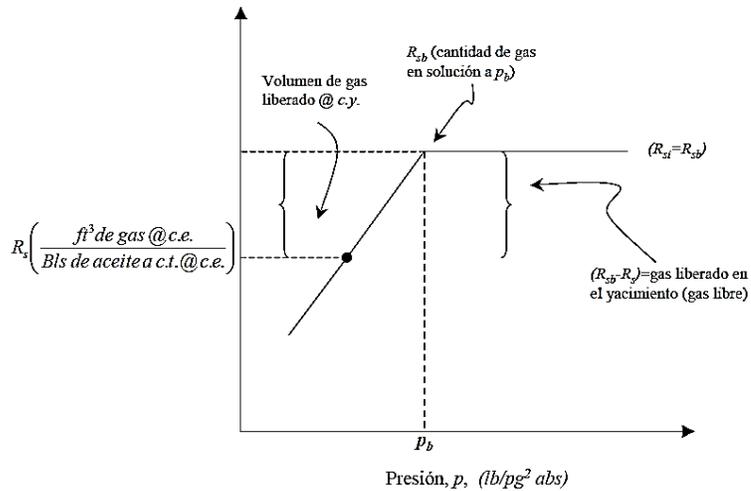


Figura 7.12: Comportamiento del R_S a temperatura constante y en función de la presión del yacimiento para un aceite negro.

7.3.5 Factor de volumen total de la formación (B_t).

El factor de volumen total de la formación indica el cambio volumétrico total de ambas fases y queda representado por la **ecuación 7.17**:

$$B_t = B_o + B_g(R_{sb} - R_s) , \quad \dots \dots \dots (7.17)$$

con unidades $\left(\frac{Bls_{o+g} \text{ en solución @ y.} + Bls \text{ de gas @ c.y.}}{Bls \text{ de aceite @ e.}}\right)$ donde:

$$B_o = \frac{V_{o+g}@y.}{V_o@e.} \left(\frac{Bls_{o+g} \text{ en solución @ y.}}{Bls @ e.}\right), \quad \dots \dots \dots (7.18)$$

$$B_g = \frac{V_g@y.}{V_g@e.} \left(\frac{Bls \text{ de gas @ y.}}{Bls \text{ de gas @ e.}}\right), \quad \dots \dots \dots (7.19)$$

$$R_{sb} = \frac{V_g @ e.}{V_o @ e.} \left(\frac{Bls\ gas\ @\ e.}{Bls\ aceite\ @\ e.} \right) \dots \dots \dots (7.20)$$

El término $R_{sb} - R_s$ es el volumen de gas libre que existe en el yacimiento. La **Fig. 7.13** muestra el comportamiento del B_t con respecto a la presión.

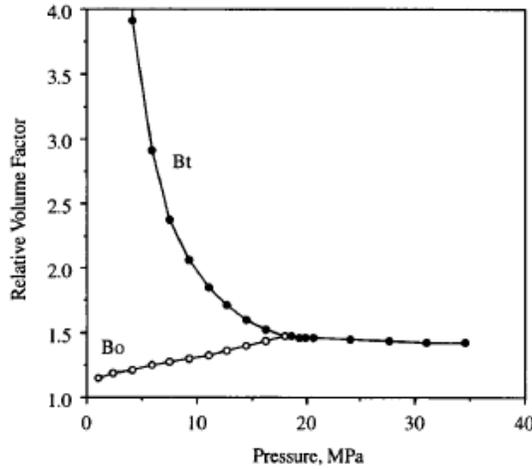


Figura 7.13: Comportamiento del factor de volumen total de formación con respecto a la presión (Danesh, 1998).

7.3.6 Coeficiente de compresibilidad isotérmica del aceite (c_o).

El coeficiente de compresibilidad isotérmica del aceite indica el cambio de volumen fraccional por unidad de presión y queda determinado por la expresión 7.21:

$$c_o = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \dots \dots \dots (7.21)$$

con este valor se puede calcular la variación de volumen específico como:

$$v_2 = v_1 e^{c_o(p_1 - p_2)} \dots \dots \dots (7.24)$$

así como el cálculo de la densidad del aceite cuando la presión es mayor a la de burbuja, esto con la **ecuación 7.25**:

$$\rho_o = \rho_{ob} e^{c_o(p - p_b)} \dots \dots \dots (7.25)$$

El comportamiento de coeficiente de compresibilidad isotérmico del gas se muestra en la **Fig. 7.14**.

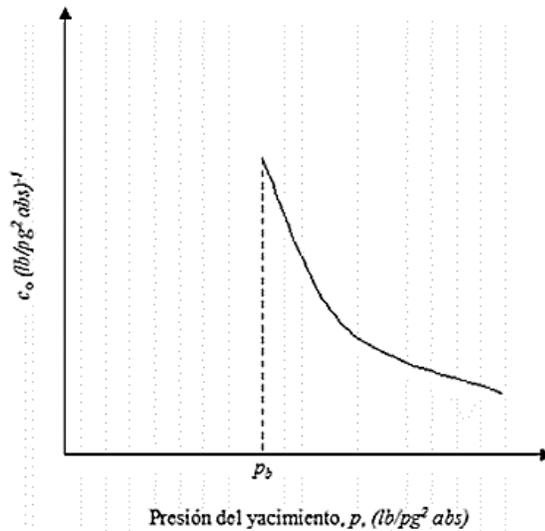


Figura 7.14: Comportamiento del c_o en función de la presión y a temperatura constante, cuando la presión del yacimiento está por encima de la presión de burbuja.

Cuando se tienen dos fases, esta propiedad puede ser determinada mediante **7.26**:

$$c_o = -\frac{1}{B_o} \left[\left(\frac{\partial B_o}{\partial p} \right)_T - B_g \left(\frac{\partial R_s}{\partial p} \right)_T \right]. \quad \dots \dots \dots (7.26)$$

La **Fig. 7.15** representa el comportamiento típico del coeficiente de compresibilidad isotérmico del aceite cuando la presión del yacimiento es menor a la presión de burbujeo.

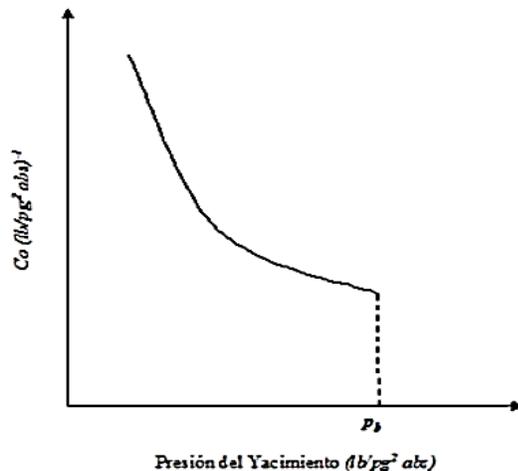


Figura 7.15: Comportamiento del C_o , en función de la presión y a temperatura constante, para presiones de yacimiento menores a la presión de burbuja.

7.3.7 Coeficiente de viscosidad del aceite μ_o .

La viscosidad del aceite es la resistencia que opone al movimiento, es afectada por la presión, la temperatura y la composición del aceite, la **Fig. 7.16** muestra la relación entre la viscosidad de un aceite negro respecto a la presión, a una temperatura constante.

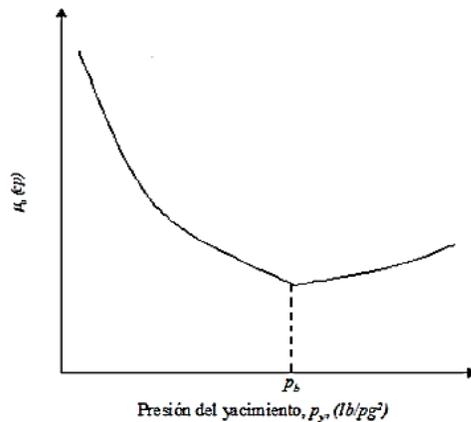


Figura 7.16: Comportamiento de la viscosidad del aceite con respecto a la presión y a temperatura constante.

Se observa que:

- Para presiones mayores a la de burbuja, la viscosidad aumenta conforme la presión aumenta.
- Para presiones por debajo de la presión de burbujeo, la viscosidad disminuye lentamente conforme la presión aumenta, debido a que el gas libre se disuelve.

7.4 Propiedades del agua de formación.

7.4.1 Composición.

Se conoce como salmuera, por los sólidos disueltos en ella (Na Cl en su mayoría), la cantidad de sólidos presentes en la salmuera va de 10,000 hasta 300,000 ppm (gr sólidos por cada 10^6 gr de agua de formación).

Tabla 7.1 Cationes Y aniones presentes en el agua de formación

	Cationes	Aniones
En gran proporción	Na +, Mg ++, Ca ++	Cl-, SO_4^- , HCO_3^-
Escasamente	K+, Ba++, Li+, Fe++ y Sr++	CO_3^- , NO_3^- , Br-, I-, BO_3^- y S-

7.4.2 Factor de volumen del agua de formación.

El factor de formación del agua representa el cambio de volumen del agua de formación al cambiar sus condiciones de presión y temperatura, la expresión 7.27 indica este cambio.

$$B_w = \frac{V_w @ c.y.}{V_w @ c.e.} \left(\frac{Bls.de\ agua+gas\ disuelto\ @\ y.}{Bls\ de\ agua\ @\ e.} \right) \dots\dots\dots (7.27)$$

La **Fig. 7.17** representa el comportamiento del factor de volumen de formación del agua con respecto a la presión.

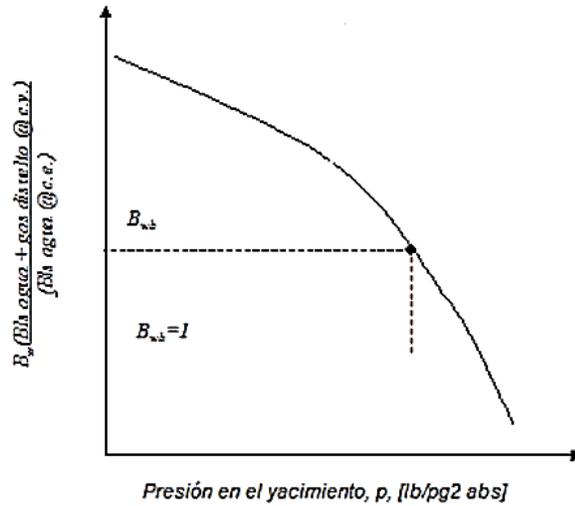


Figura 7.17: Comportamiento del B_w con respecto a la presión.

7.4.3 Densidad del agua de formación.

Es la densidad del agua de formación a condiciones de yacimiento y se calcula mediante:

$$\rho_w = \frac{m}{V} \cdot \dots \dots \dots (7.28)$$

7.4.4 Relación de solubilidad de gas en el agua.

Representa el volumen de gas que puede ser disuelto por cada volumen de agua a condiciones indicadas de presión y temperatura pero medidos a condiciones estándar.

$$R_{sw} = \frac{V_{gas@p \ y \ T}}{V_{agua@c.e.}} \cdot \dots \dots \dots (7.29)$$

La **Fig. 7.18** muestra el comportamiento de la relación de solubilidad de gas en el agua con respecto a la presión del yacimiento.

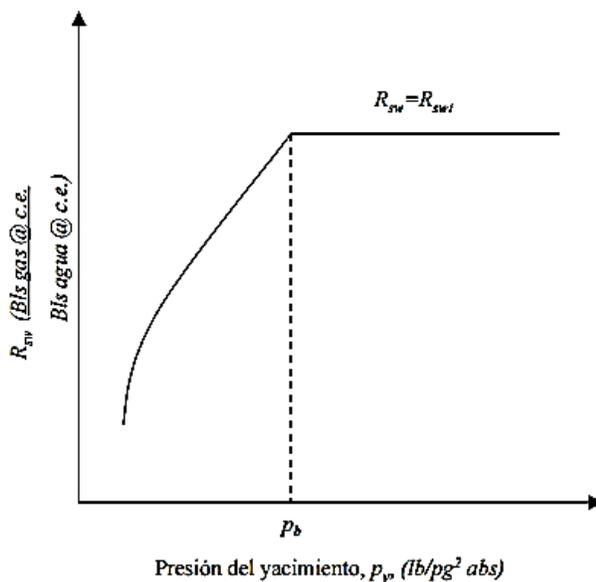


Figura 7.18: Comportamiento del R_{sw} con respecto a la presión del yacimiento.

7.4.5 Coeficiente de compresibilidad isotérmica del agua.

La compresibilidad isotérmica del agua se puede determinar mediante:

$$C_w = -\frac{1}{V_w} \left(\frac{\partial B_w}{\partial p} \right)_T, \quad \dots \dots \dots (7.30)$$

si:

- $p_y \geq p_b$, entonces R_{sw} es constante.
- $p_y \leq p_b$, entonces R_{sw} decrece.

Los valores de R_{sw} oscilan entre 5 y 10 $\left(\frac{ft^3 @ c.e.}{bls \text{ agua} @ c.e.} \right)$.

Para una presión de yacimiento menor a la presión de burbuja c_w puede ser determinado mediante la **ecuación 7.33**:

$$C_w = -\frac{1}{B_w} \left[\left(\frac{\partial B_w}{\partial p} \right)_T - B_g \left(\frac{\partial R_{sw}}{\partial p} \right)_T \right]. \quad \dots \dots \dots (7.33)$$

7.4.6 Coeficiente de viscosidad del agua de formación.

La viscosidad del agua de formación μ_w depende de la presión, temperatura y sólidos disueltos. La viscosidad del agua aumenta con un incremento en la presión, disminuye con un incremento en la temperatura y aumenta con un incremento en la concentración de sólidos disueltos. Un diagrama de viscosidad contra presión, se muestra en la **Fig. 7.19**.

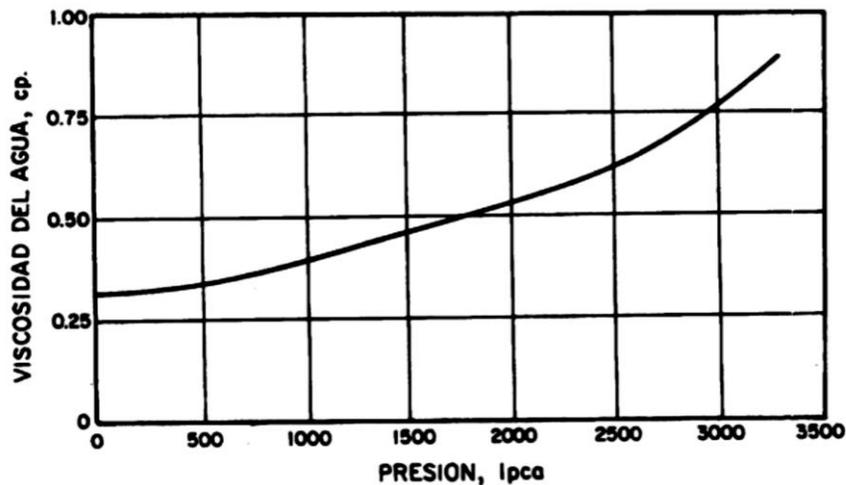


Figura 7.19: Comportamiento típico de la viscosidad contra la presión a temperatura constante.

Mientras que en la **Fig. 7.19** se muestra el comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura a varias presiones. En la **Fig. 7.20** se puede apreciar que los efectos de la presión y la salinidad son despreciables.

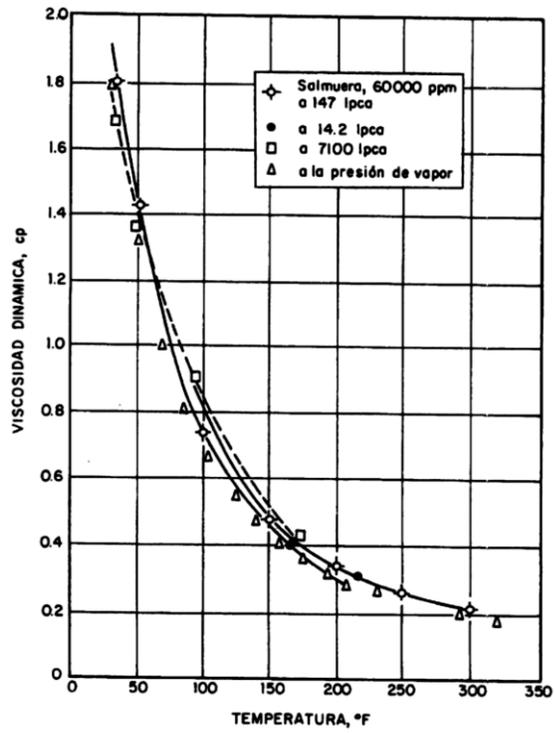


Figura 7.20: Comportamiento de la viscosidad contra la temperatura.

7.5 EJERCICIOS RESUELTOS

Ejercicio 7.1

Una mezcla de hidrocarburos tienen una densidad relativa de 0.72. Calcular el coeficiente de compresibilidad isotérmico del gas a 2,000 *psia* y 140°F asumiendo

a) Comportamiento de gas ideal.

b) Comportamiento de gas real.

Solución:

Para el inciso a).

Asumiendo que tienen un mayor comportamiento como gas ideal, el término $\frac{1}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial P} \right)_T$ es igual a cero, por lo tanto la **ecuación 7.4** puede ser expresada como:

$$c_g = \frac{1}{2000 \text{ psi}} = 500 \times 10^{-6} \text{ psi}^{-1}.$$

Para el inciso b).

Asumiendo que tiene el comportamiento de un gas real, primero deben calcularse la presión y temperatura pseudocríticas, mediante las ecuaciones **7.34** y **7.35**:

$$T_{pc} = 168 + 325\gamma - 12.5\gamma^2, \quad \dots \dots \dots (7.34)$$

$$P_{pc} = 667 + 15\gamma - 37.5\gamma^2, \quad \dots \dots \dots (7.35)$$

sustituyendo

$$T_{pc} = 168 + 325(.72) - 12.5(.72)^2 = 395.5^\circ R .$$

$$P_{pc} = 667 + 15(.72) - 37.5(.72)^2 = 668.4 \text{ psia} .$$

Se obtiene la presión y temperatura pseudoreducidas:

$$T_{pr} = \frac{600}{395.5} = 1.52, \quad p_{pr} = \frac{2000}{668.4} = 2.99.$$

Posteriormente se estima el factor de compresibilidad *Z* mediante la correlación gráfica de Standing y Katz.

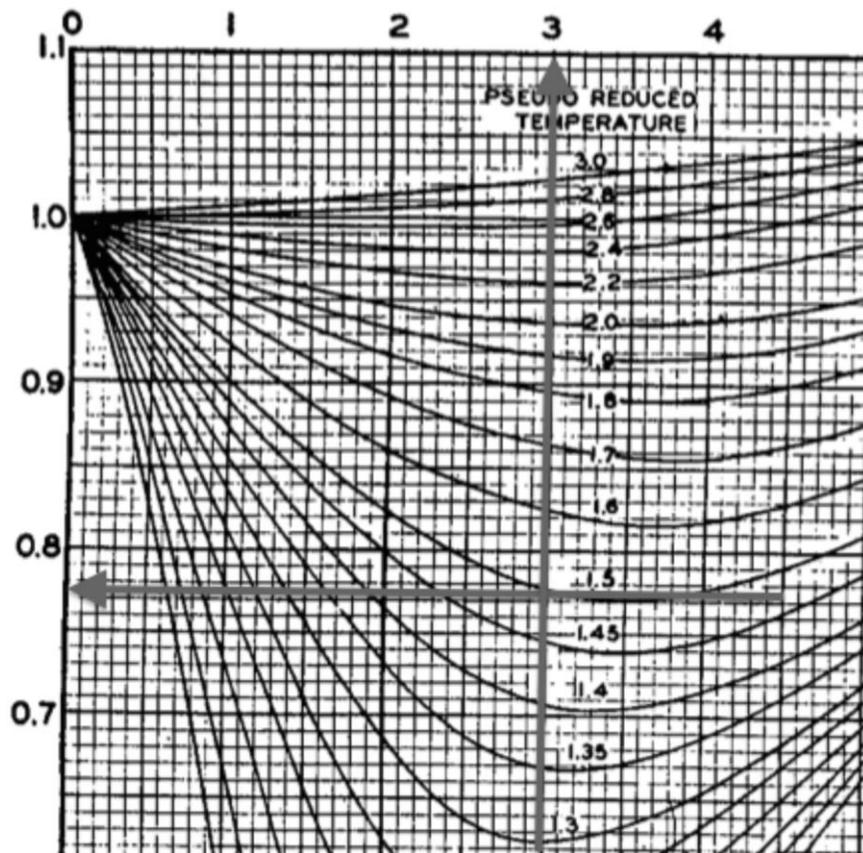


Figura 7.21: Estimación del factor z de la figura de Standing y Katz

De la figura se observa que $Z = 0.78$, ahora se calcula la pendiente $\left(\frac{\partial z}{\partial p_{pr}}\right)_{T_{tr}=1.52}$ de la

Fig. 4.1:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial p_{pr}}\right)_{T_{tr}=1.52} = -0.022 .$$

Aplicando la **ecuación 7.7** para calcular la c_{pr} .

$$c_{pr} = \frac{1}{2.99} - \frac{1}{0.78}(-0.022) = 0.3627.$$

Finalmente se calcula c_g mediante la **ecuación 7.9**:

$$c_g = \frac{0.327}{668.4} = 5.43 \times 10^{-6} \text{psi}^{-1}.$$

Ejercicio 7.2

Un pozo de gas produciendo a un gasto de $15,000 \frac{ft^3}{día}$ de un yacimiento de gas, el cuál tiene una presión promedio de $2,000 \text{ psia}$ y una temperatura de $120^\circ F$, la densidad relativa de este gas es de 0.72 . Calcular el gasto de gas en pies cúbicos estándar por día (scf/día).

Solución:

Para iniciar se calculan las propiedades críticas con las **ecuaciones 4.33 y 4.34**, de donde se obtiene: $T_{pc} = 395.5^\circ R$, $P_{pc} = 668.4 \text{ psia}$, luego se calculan las propiedades pseudoreducidas con las **ecuaciones 4.35 y 4.36**, $T_{pr} = \frac{2000}{668.4} = 2.29$, $P_{pr} = \frac{600}{359.5} = 1.52$

El factor Z se estima con la **Fig. 4.1** de Standing y Katz, de donde se obtiene $Z = 0.78$ y posteriormente se calcula B_g con la **ecuación 7.1**. $B_g = 0.02827 \frac{(0.78)(580)}{2000} = 6.4 \times 10^{-3} \left(\frac{V.@ c.y.}{V.@ c.s.} \right)$, Dado que el interés está en el gasto de gas que existe a condiciones estándar, es decir $V.@ c.s.$ se multiplica por el recíproco del factor de volumen como:

$$15,000 \frac{ft^3}{día} @ c.y. \left(\frac{1}{B_g \left(\frac{V.@ c.y.}{V.@ c.s.} \right)} \right) = 15,000 \frac{ft^3}{día} @ c.s. \left(\frac{1}{B_g} \right) \left(\frac{V.@ c.s.}{V.@ c.y.} \right)$$

$$Q_g = \frac{15,0000 \text{ ft}^3}{6.4 \times 10^{-3} \text{ día}} @ c.s.$$

$$Q_g = 2.34375 \text{ MM} \frac{\text{scf}}{\text{día}}$$

Ejercicio 7.3

Calcular la densidad específica y la densidad en grados API de un sistema de aceite crudo el cual tiene una densidad media de $53 \frac{lb}{ft^3}$ a condiciones estándar.

Solución:

Se comienza obteniendo la densidad relativa con la siguiente ecuación:

$$\gamma_o = \frac{\rho_o}{\rho_w} = \frac{53}{62.4} = 0.849$$

y los grados API son determinados mediante la **ecuación 7.14**:

$$API = \frac{141.5}{0.849} - 131.5 = 35.2^\circ API.$$

Ejercicio 7.4.

Calcular el coeficiente de compresibilidad isotérmico de un gas seco con una densidad relativa de 0.9 a una temperatura y presión de yacimiento de $250^{\circ} F$ y $2,000 \frac{lb}{pg^2man}$.

Solución:

Al conocer la densidad relativa se pueden calcular la temperatura y presión pseudocríticas, de la siguiente figura:

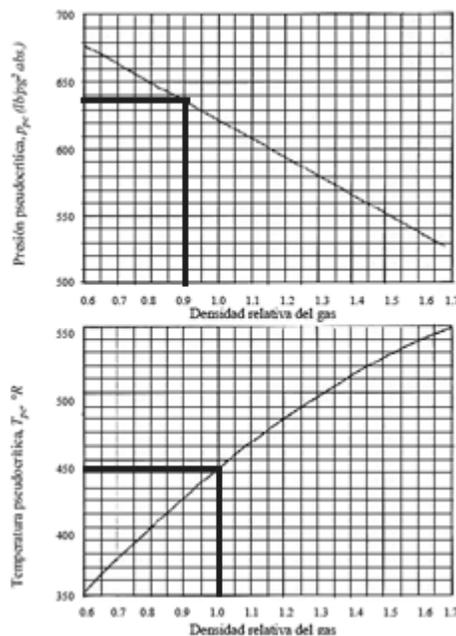


Figura 7.22: Propiedades pseudocríticas para el gas del problema 7.4.

De donde se obtiene: $T_{pc} = 442^{\circ}R$, $p_{pc} = 639 \text{ psi}$, posteriormente se calculan las propiedades pseudoreducidas con las **ecuaciones 4.35** y **4.36**. $T_{pr} = \frac{T}{T_c} = \frac{710}{442} = 1.6$
 $P_{pr} = \frac{P}{P_c} = \frac{2000}{639} = 3.12$ y se emplea la correlación de la **Fig. 7.3**, donde se obtiene $c_{pr} T_{pr} = .54$.

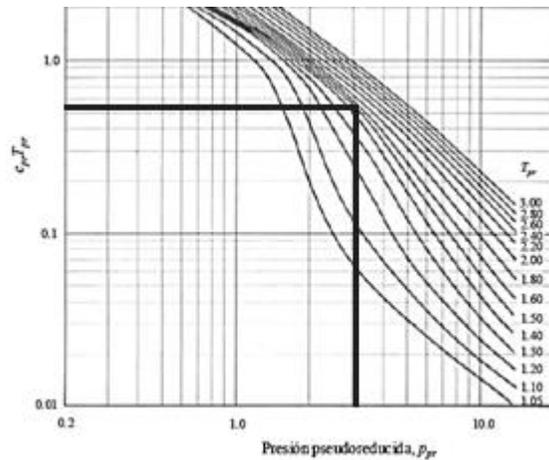


Figura 7.23: Correlación para estimar $c_{pr} T_{pr}$ del ejercicio 7.4.

Despejando c_{pr} se tiene:

$$c_{pr} = \frac{0.54}{T_{pr}} = \frac{0.54}{1.6} = 0.3375.$$

y sustituyendo en la **ecuación 7.9**

$$c_g = \frac{c_{pr}}{p_{pc}} = \frac{0.3375}{639} = 5.28 \times 10^{-4} \left(\frac{lb}{pg^2 abs} \right)^{-1}.$$

Ejercicio 7.5

En cierto pozo se produjo un gas cuya composición se muestra en la Tabla 7.2, a $250^\circ F$ y a presión atmosférica. Calcular para dicha mezcla de gases su viscosidad.

Tabla 7.2 Composición de la mezcla del ejercicio 7.5

Componente	Fracción mol y_j
Metano	0.7
Etano	0.16
Propano	0.08
Butano	0.06

Solución:

Se inicia calculando la viscosidad de cada elemento de la mezcla con la **Fig. 7.5**.

$$\mu_{metano} = 0.0138cp \quad \mu_{etano} = 0.012cp \quad \mu_{propano} = 0.011cp \quad \mu_{butano} = 0.0098cp$$

Luego se calcula la viscosidad de la mezcla con la **ecuación 7.12**, la **Tabla 7.3** resume los cálculos realizados.

Tabla 7.3 Cálculos del ejercicio 7.5

Componen te	y_j	M_j	$M_j^{1/2}$	$y_j M_j^{1/2}$	μ (cp)	$y_j M_j^{1/2} \mu$
Metano	0.07	16	8.0215	5.6150	0.013	0.073
Etano	0.16	30	15.035	2.4056	0.011	0.026
Propano	0.08	44	22.045	1.7636	0.009	0.016
Butano	0.06	58	29.06	1.7436	0.009	0.016
			$\sum_{j=1}^n y_j M_j^{1/2}$	11.527	$\sum_{j=1}^n \mu_{gj} y_j M_j^{1/2}$	0.131
			=	85	=	

Sustituyendo se tiene:

$$\mu_g = \frac{0.131}{11.52} = \mathbf{0.0113 \text{ cp.}}$$

Ejercicio 7.6.

Del pozo Kuna en México se extrajo una muestra de gas seco a una presión de $1900 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{abs}}$, una temperatura de 220°F y una densidad relativa de 1.1. Calcular la viscosidad de la muestra.

Solución:

A masa molecular aparente se obtiene como:

$$M_a = (M_{\text{aire}})(\gamma_g) = (28.96)(0.9) = 26.064 \left(\frac{\text{lbm}}{\text{lbm mol}} \right).$$

mediante la **Fig. 7.6**, se determina la viscosidad para dicho gas de donde se tiene $\mu_g = 0.114$, las propiedades pseudocríticas para dicho gas se calculan con la **Fig. 7.22** de donde se obtiene $T_{pc} = 465^\circ \text{R}$, $P_{pc} = 610 \text{ psia}$, luego se calculan las propiedades pseudoreducidas con las **ecuaciones 4.35** y **4.36**. $T_{pr} = \frac{T}{T_c} = \frac{680}{465} = 1.46$, $P_{pr} = \frac{P}{P_c} = \frac{1900}{610} =$

3.11. Debido a que la densidad relativa del gas es de 1.1 se emplea la **Fig. 7.8** para encontrar una relación de viscosidades.

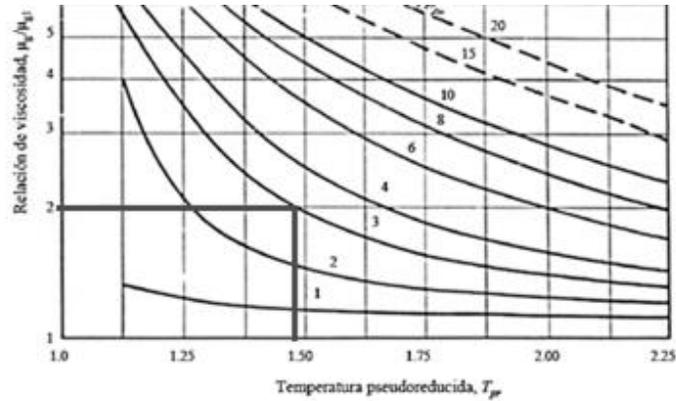


Figura 7.24: Relación de viscosidades para el ejercicio 7.6.

de donde se obtiene $\frac{\mu_g}{\mu_{g1}} = 2$, por lo tanto $\mu_g = 2\mu_{g1} = 2(0.114) = 0.228 \text{ cp}$.

Ejercicio 7.7

En el pozo A-7 se obtuvo una muestra de un gas a $900 \frac{\text{lb}}{\text{pg}^2 \text{ abs}}$, a 220°F y cuya composición se muestra en la Tabla 7.4. Calcular el coeficiente de compresibilidad del gas suponiendo que tiene:

- Un comportamiento real.
- Un comportamiento ideal.

Tabla 7.4 Composición del gas del ejercicio 7.7

Componente	y_j
Metano	0.35
Etano	0.25
Propano	0.15
n-Butano	0.1
n-Pentano	0.1

Hexano	0.03
Heptano	0.02

Solución:

- a) Si se considera que tiene un comportamiento como gas real se calculan las propiedades pseudocríticas y al ser una mezcla de gases se resuelve como se muestra en la **Tabla 7.5**.

Calculando la presión y temperatura pseudoreducidas con las **ecuaciones 4.35 y 4.36** se obtiene $p_{pr} = 1.43 \frac{lb}{pg^2 abs}$ y $T_{pr} = 1.05 \text{ } ^\circ R$ con los datos anteriores y usando la **Fig. 7.3** se obtiene $C_{pr}T_{pr} = 2.3$ y despejando C_{pr} del resultado obtenido $C_{pr} = \frac{2.3}{T_{pr}} = \frac{2.3}{1.05} = 2.19$, finalmente sustituyendo en la **ecuación 7.9**.

$$c_g = \frac{c_{pr}}{p_{pc}} = \frac{2.19}{627.22 \left(\frac{lb}{pg^2 abs} \right)} = 3.49 \times 10^{-3} \left(\frac{lb}{pg^2 abs} \right)^{-1}.$$

Tabla 7.5 Calculo de la presión y temperatura pseudocríticas del ejercicio 7.7

Componente	y_j	Presión Crítica $\left(\frac{lb}{pg^2 abs} \right)$	$y_j p_{cj}$	Temperatura crítica ($^\circ F$)	Temperatura crítica ($^\circ R$)	$y_j T_{cj}$
Metano	0.35	666.4	233.24	116.67	576.67	201.83
Etano	0.25	706.5	176.62	89.92	549.92	137.48
Propano	0.15	616	92.4	206.6	666.6	99.99
n-Butano	0.1	550.6	55.06	305.62	765.62	76.56

n-Pentano	0.1	488.6	48.86	385.8	845.8	84.58
Hexano	0.03	436.9	13.10	453.6	913.6	27.40
Heptano	0.02	396.8	7.93	512.7	972.7	19.454
Total	1	$p_{pc} =$	627.22		$T_{pc} =$	647.30

b) Si se considera que tiene comportamiento de gas ideal.

Por la condición anterior se usa la **ecuación 7.7** y al tratarse de un gas ideal, el segundo término de dicha ecuación es cero. $c_g = \frac{1}{p} = \frac{1}{900 \frac{lb}{pg^2 abs}} = 1.11 \times 10^{-3} \left(\frac{lb}{pg^2 abs} \right)^{-1}$.

Ejercicio 7.8

Estimar el gas en solución de un aceite cuya densidad relativa es de 0.8 y se encuentra a 2500 *psia* de presión.

Solución:

Se determina la densidad en °API con la **ecuación 7.14** como $API = \frac{141.5}{0.8} - 131.5 = 45.37$ °API, de la **Fig. 7.13** y con las condiciones de 2500 *psia* y 45.37 °API se determina la cantidad de gas en solución.

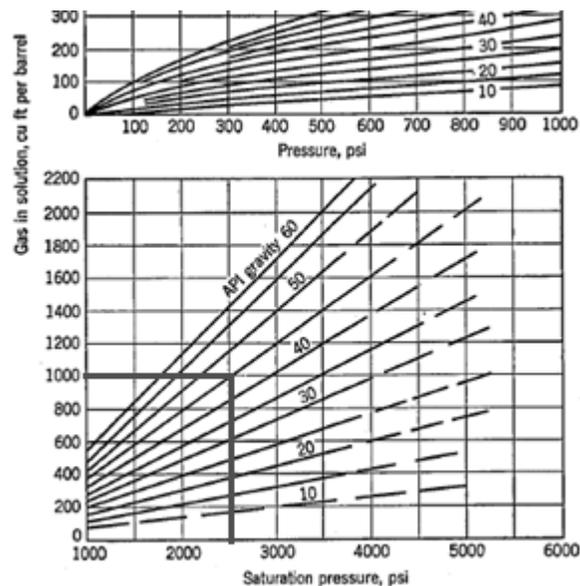


Figura 7.25: Relación de gas en solución para el ejercicio 7.8.

$$\text{Esto es } R_s = 1000 \frac{ft^3}{bl}$$

Ejercicio 7.9

Se tiene una muestra de un aceite al que se le realizó un análisis PVT, entre los datos obtenidos están $\gamma_g = 0.75$, $R_s = 502.9$, $R_{sb} = 723$ y $B_o = 1.19$. Calcular el factor de volumen total (B_t), considerando que la muestra se encuentra a $100^\circ F$ y a $1700 \frac{lb}{pg^2 abs}$.

Solución:

Primero se deben determinar las propiedades pseudocríticas, esto se realiza mediante las **ecuaciones 7.34 y 7.35**:

$$T_{pc} = 168 + 325(0.75) - 12.5(0.75)^2 = 404.71^\circ R.$$

$$P_{pc} = 667 + 15(0.75) - 37.5(0.75)^2 = 657.15 \text{ psia.}$$

Posteriormente se obtienen las propiedades pseudoreducidas mediante las **ecuaciones 4.35 y 4.36**. $T_{pr} = \frac{560}{404.71} = 1.38$, $p_{pr} = \frac{1700}{657.15} = 2.58$, con estos valores, se obtiene el valor del factor de compresibilidad Z de la **figura 4.1**, $Z = 0.725$.

Se calcula el valor de B_g mediante la **ecuación 7.1**:

$$B_g = 0.0282 \frac{Z_y T_y}{p_y} = 0.0282 \frac{(0.725)(560)}{1700} = 6.73 \times 10^{-3} \left(\frac{Bls. @ c.y.}{ft^3 @ c.s.} \right).$$

Finalmente se obtiene B_t con la **ecuación 7.17**:

$$B_t = B_o + B_g(R_{sb} - R_s) = 1.19 + 6.73 \times 10^{-3}(723 - 502.9)$$

$$B_t = 2.67 \left(\frac{Bls \text{ de aceite y gas en solución @ c.y.} + Bls \text{ de gas @ c.y.}}{Bls \text{ de aceite @ c.s.}} \right).$$

Ejercicio 7.10

En un laboratorio se trabajó con una muestra de $56.5 ft^3$ de cierto aceite en una celda a $2800 \frac{lb}{pg^2 abs}$ a $170^\circ F$. En un segundo momento la presión se redujo a $1800 \frac{lb}{pg^2 abs}$ y se observó que el volumen incrementó a $57.9 ft^3$. Calcular el coeficiente de compresibilidad isotérmico del aceite a condiciones de la celda.

Solución:

Con los datos proporcionados se emplea la **ecuación 7.25 como:**

$$V_2 = V_1 e^{c_o(p_1 - p_2)},$$

$$\frac{V_2}{V_1} = e^{c_o(p_1 - p_2)},$$

Aplicamos logaritmo a ambas partes y despejando c_o :

$$-\ln \frac{V_2}{V_1} = c_o(p_1 - p_2)$$

$$c_o = \frac{-\ln \frac{V_2}{V_1}}{(p_1 - p_2)},$$

sustituyendo

$$c_o = -\frac{\ln \frac{57.9 \text{ ft}^3}{56.5 \text{ ft}^3}}{(2800 \text{ psi} - 1800 \text{ psi})} = 2.44 \times 10^{-5} \text{ psi}^{-1}.$$

Capítulo 8

Experimentos PVT

Los experimentos PVT son de gran importancia para la caracterización de los fluidos y para entender el comportamiento termodinámico de los mismos al cambiar sus condiciones de presión, temperatura y composición. Para poder medir las propiedades de los fluidos en el laboratorio, se necesitan conocer dos datos: la presión estática inicial y la temperatura del yacimiento, estos valores se obtienen con mediciones en el pozo que se obtienen antes de comenzar la explotación.

8.1 Métodos de toma de muestras de los fluidos del yacimiento.

Es necesario obtener una muestra al inicio de explotación del pozo, esto bajo un programa y tratando de asegurar que la proporción de gas y petróleo sea la misma que la proporción que existía en el yacimiento antes de comenzar la explotación.

8.1.1 Programa de muestreo.

El programa de muestreo tiene por objetivo tomar una muestra del fluido original del yacimiento, es recomendable adquirirla antes de que la presión de fondo fluyente sea menor que la presión de saturación, con el fin de asegurar que el fluido se encontrará en una sola fase y la composición será parecida a la original del yacimiento.

Si se sabe que el yacimiento en su estado original se encuentra bajo la presión de saturación, es necesario esperar para perforar otros pozos.

Para la selección de métodos de acondicionamiento de pozo y estrategias de obtención de las muestras, debe considerarse el fluido a producir y su comportamiento al cambiar sus condiciones de presión, temperatura y volumen, debido a que una vez que se alcanza la presión de saturación es muy poco probable que la composición original del fluido sea reproducida en el laboratorio, en especial si se trata de un yacimiento de gas y condensado, debido a que la composición puede ser muy diferente del fluido original, esto por los fenómenos de condensación retrograda.

Un aspecto como es la localización del pozo seleccionado para el muestreo debe de ser hecha cuidadosamente, la composición y las propiedades físicas de los fluidos del yacimiento pueden variar a lo largo del área del yacimiento, estos pozos deben tener valores de RGA y densidades relativas parecidas.

En yacimientos con grandes espesores es posible encontrar variaciones grandes en la composición al cambiar la profundidad, también es importante tomar en consideración las condiciones del fluido en las vecindades del pozo, esto se debe tomar en consideración para poder acondicionar el pozo, una buena muestra del yacimiento puede ser tomada siempre y cuando no se haya alcanzado la presión de saturación, otra forma de obtener una buena muestra de fluido es cuando se tiene una condición de flujo pseudo-estacionario, en esta condición el fluido que entra al pozo es muy parecida al fluido original del yacimiento. Otras complicaciones que pueden aparecer es la producción de dos zonas diferentes, o en pozos desviados, donde solo se permite el muestreo de los fluidos pesados del yacimiento.

Otras consideraciones que deben de tomarse cuando se va a realizar el muestreo son:

1. No producción de agua

2. Mismos rangos de RGA y densidad del aceite
3. Alto índice de productividad.
4. Flujo estacionario sin cabeceo

Es una buena idea no tomar muestras de pozos cercanos al contacto agua aceite.

8.1.2 Métodos de muestreo.

8.1.2.1 Muestreo de fondo.

Consiste en bajar una herramienta de muestreo llamada muestreador de fondo, hasta una profundidad pre-establecida, es usado en pozos donde la presión del yacimiento es mayor a la presión de saturación, las ventajas más relevantes de este muestreo son:

1. Colecta la muestra directamente.
2. Se mantiene la presión.
3. Elimina errores potenciales al momento de la recombinación.

8.1.2.2 Muestreo en superficie.

Consiste en tomar muestras de gas y aceite del separador, con medidas adecuadas del gasto de estas dos fases y con el pozo estabilizado. Algunas de sus ventajas son:

1. Colecta la muestra directamente de la formación.
2. La muestra no está afectada por la segregación en el pozo.
3. La muestra mantiene las condiciones originales.

8.1.2.3 Muestreo en la cabeza del pozo.

Si se conoce que el fluido esta siempre en una sola fase, este puede ser un método efectivo y con buenos resultados, algunas ventajas son:

1. Menos costoso y complejo.
2. No se pierde producción.
3. Es el método preferido para yacimientos de gas y condensado.

8.1.3 Preparación el pozo para el muestreo.

Antes de un muestreo se debe de asegurar que la presión se mantiene por arriba de la presión de saturación, esto para acondicionar el pozo, cuyo objetivo es el de reemplazar los fluidos no representativos cercanos al pozo, esto se hace desplazando el

fluido cercano al pozo con fluido de partes más lejanas del yacimiento, puede requerirse mucho tiempo para lograr acondicionar el pozo.

Consideraciones respecto al tipo de fluido del yacimiento y condiciones de operación.

Antes de tomar una muestra es necesario conocer

- tipo de fluido está siendo producido,
- condiciones de operación del mismo e
- historia de producción del pozo.

Además se requiere que la inyección de químicos se detenga a fin de que la muestra no sea afectada.

El acondicionamiento es requerido debido a que las propiedades de los fluidos cambian con la producción, el método para realizar un acondicionamiento apropiado dependerá de si se trata de un pozo con sistema artificial de producción, con flujo natural, de fluidos cercanos al punto crítico, gas y condensado, gas húmedo o gas seco.

Entre las mediciones que pueden ser tomadas durante el acondicionamiento del pozo se encuentran la presión de fondo, presión de yacimiento, presión en la cabeza de pozo, presiones de separación, RGA y producción de agua.

8.1.4 Tipos de muestreo.

8.1.4.1 Muestreo de fondo.

Comienza al terminar el acondicionamiento del pozo, generalmente se cierra el pozo en la superficie, debido a la compresibilidad de los fluido en el pozo, el procedimiento de muestreo debe considerar la herramienta correcta para muestrear y la profundidad correcta de muestreo.

Las herramientas incluyen muestreadores convencionales, válvulas que se abren y permiten obtener una muestra del fluido, mercurio, agua o glicol que son usados como fluidos de desplazamiento, muestreador de fondo tipo pistón.

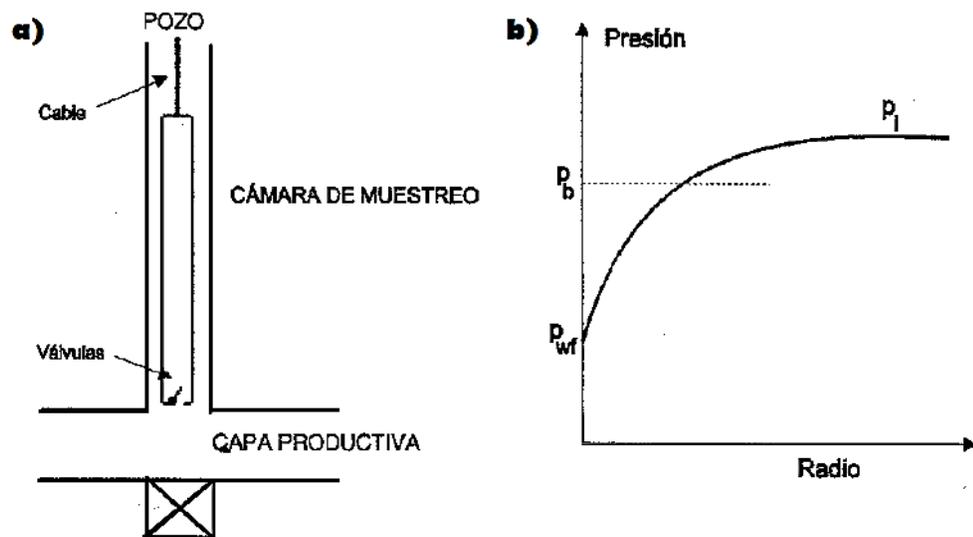


Figura 8.1: Obtención de una muestra de fondo, a) cámara de muestreo b) distribución típica de presiones (DAKE, 1978).

8.1.4.2 Formation testers (Pruebas en el yacimiento).

Utilizan agua como fluido de desplazamiento, que le permite determinar gradientes de presión y permeabilidad e identificar puntos posibles de muestreo, generalmente se hace en el punto más bajo del pozo, siempre evitando el contacto agua aceite.

8.1.4.3 Muestreo superficial.

Es un buen método para casi todos los tipos de fluidos, consiste en tomar muestras de gas y aceite a la salida del separador, con el pozo previa y propiamente acondicionado, el objetivo es obtener fluidos que sean representativos.

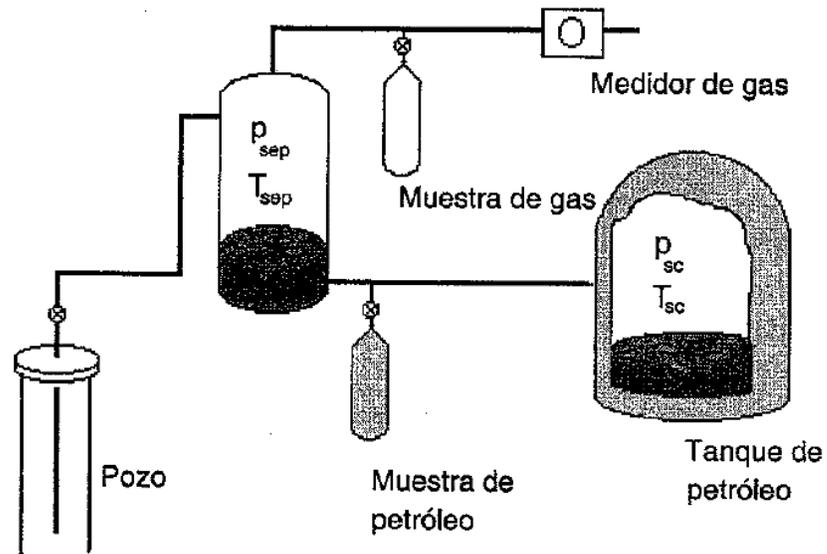


Figura 8.2: Obtención de una muestra en superficie (DAKE, 1978).

8.2 Experimentos para la determinación de la composición.

Básicamente existen dos técnicas para analizar la composición de muestras de hidrocarburos, estas son la cromatografía y la destilación de gases.

8.2.1 Cromatografía.

La cromatografía utilizada para analizar muestras de gases y líquidos, consiste en transportar un gas a través de una columna absorbente por un gas inerte, luego la columna absorbente retarda selectivamente los componentes de la muestra de acuerdo con su coeficiente de solubilidad, hasta formar en la columna bandas de los diferentes componentes en el gas portador. El detector responde a la masa del componente presente y se calibra utilizando cantidades conocidas de hidrocarburos de composición bien definida.

8.2.2 Análisis por destilación fraccionada de gases.

En el análisis por destilación fraccionada, se separan los componentes hidrocarburos, vaporizando la mezcla y condensado los vapores de acuerdo a sus diferentes temperaturas de ebullición.

8.2.3 Experimento de expansión a composición constante.

La muestra obtenida de fluido se transfiere a una celda PVT, donde se realiza una expansión a la temperatura del yacimiento, la presión se controla mediante una bomba de desplazamiento con mercurio, se mide con un manómetro y se registra. Este experimento se realiza para todos los tipos de fluidos. Consiste básicamente en llevar la celda PVT a una presión mayor que la presión inicial del yacimiento, y reducir la presión en una serie de etapas sin extraer gas de la celda PVT. Esta prueba tiene como objetivo determinar la presión de saturación a temperatura del yacimiento, y determinar las propiedades PVT del gas y del aceite a presiones mayores que la presión de saturación. Dicho proceso se ilustra en la **Fig. 8.3**.

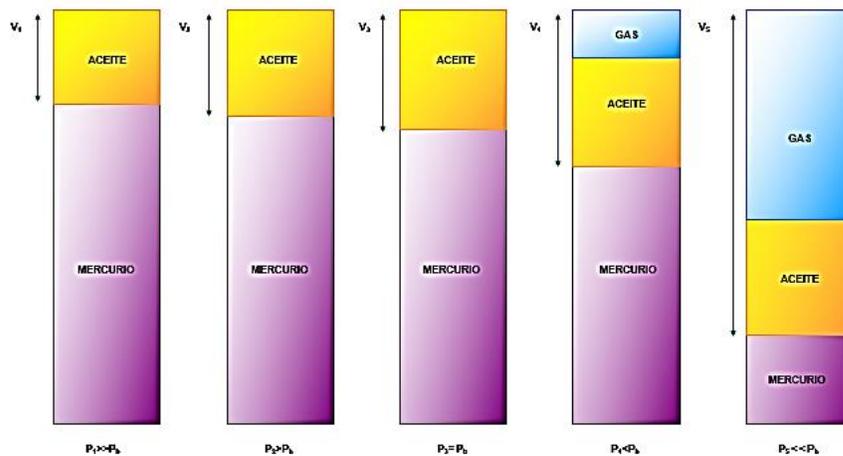


Figura 8.3: Expansión a volumen constante.

Se debe considerar sobre el proceso que:

- La densidad del líquido $p > p_{sat}$ deberá medirse,
- la viscosidad del líquido deberá ser medida sobre la muestra y
- las viscosidades del gas reportado son generalmente valores calculados.

Los datos que se miden en esta prueba son:

- ✓ Presión de saturación.
- ✓ Volumen relativo.

- ✓ Factor de compresibilidad Z del gas.
- ✓ Saturación de líquido.
- ✓ Viscosidad.
- ✓ Densidad.
- ✓ Compresibilidad de fluidos arriba de p_{sat} .

8.3 Separación diferencial convencional.

Este experimento se realiza para todos los aceites negros. Consiste básicamente en que a partir de la presión de saturación y a una temperatura de yacimiento constante se baja la presión en la celda PVT en una serie de etapas y en cada una de ellas se extrae todo el gas, el cual se mide y se determina su composición y sus propiedades. La **Fig. 8.4** muestra dicho procedimiento.

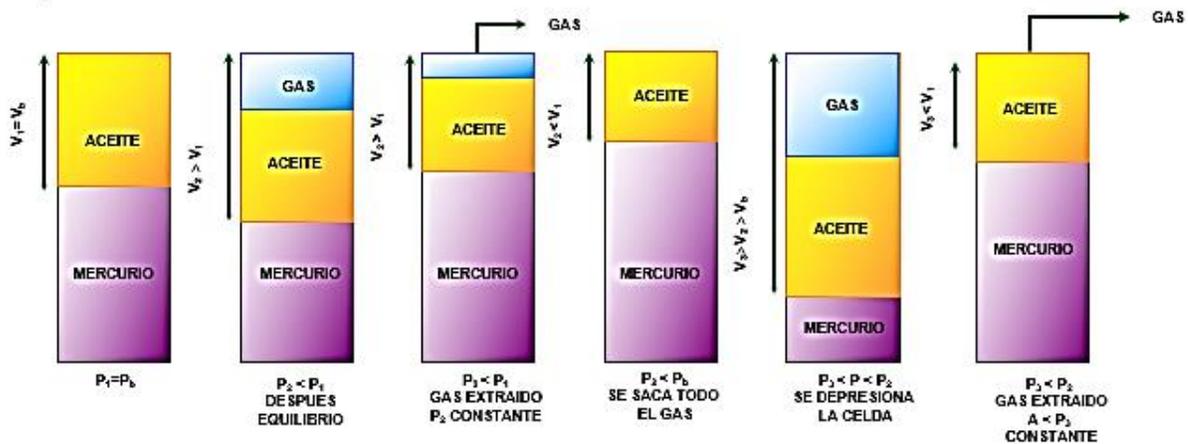


Figura 8.4: Separación a volumen constante.

Esta prueba tiene como objetivo determinar las propiedades del gas y del aceite a presiones debajo de su presión de saturación.

La densidad y la viscosidad el aceite deberán medirse en todo el proceso.

Datos medidos:

- ✓ Factor de volumen de aceite.
- ✓ Relación gas disuelto - aceite.

- ✓ Densidad del aceite.
- ✓ Factor z del gas.
- ✓ Densidad del gas.
- ✓ Viscosidad del aceite.
- ✓ Viscosidad del gas calculada.

Algunos de estos datos en ocasiones es necesario calcularlos, entonces requerimos como base conocer: el volumen retirado de la celda (v_g en condiciones estándares), el volumen de aceite en la celda (v_o) y el volumen de aceite residual (v_{or}).

Con los datos anteriores podemos conocer B_g , B_{od} y R_{sd} , el subíndice d en los últimos parámetros indica que estos han sido obtenidos de una expansión diferencial.

El factor de volumen para el gas puede obtenerse como:

$$B_g = \frac{v_g}{\frac{V_{or}}{v_g} \left[\frac{RB}{STB} \right]}, \quad \dots \dots \dots (8.2)$$

o en forma adimensional como:

$$B_g = \frac{\frac{V_g}{V_{or}}}{\frac{v_g}{V_{or}}} \frac{1}{5.615} \left[\frac{RB}{SCF} \right]. \quad \dots \dots \dots (8.3)$$

En unidades de campo. Donde V_g es el volumen total de gas, el factor de desviación Z se calcula como:

$$z = \frac{pT_{sc}B_g}{p_{sc}T} = 35.37 \frac{pB_g}{T}. \quad \dots \dots \dots (8.4)$$

Donde la temperatura debe estar en $^{\circ}R$ y la presión en $psia$.

El factor de volumen del aceite B_o se calcula como:

$$B_o = \frac{v_o}{v_{or}} \left[\frac{RB}{STB} \right]. \quad \dots \dots \dots (8.5)$$

Se conoce como R_{sid} a la relación gas-petróleo disuelta inicial determinada por medio del ensayo diferencial. Puede estimarse conociendo la totalidad del gas liberado desde la presión de burbuja hasta la de atmosférica por:

$$R_{sid} = F_{m\acute{a}x} * 5.615 \left[\frac{SCF}{STB} \right], \quad \dots \dots \dots (8.6)$$

donde

$$F = \sum \left(\frac{V_g}{V_{or}} \right). \quad \dots \dots \dots (8.7)$$

$F_{m\acute{a}x}$: es el valor más grande calculado de F , es decir a condiciones estándar.

El parámetro F representa la cantidad acumulada de gas liberado a condiciones estándar y relativa al volumen de aceite residual. En cada etapa de presión, el gas remanente disuelto en el petróleo es igual al gas que estaba disuelto inicialmente menos el gas liberado por la disminución de presión.

$$R_{sd} = R_{sid} - 5.615F = 6.615 (F_{m\acute{a}x} - F) \left[\frac{SCF}{STB} \right]. \quad \dots \dots \dots (8.8)$$

8.4 Expansión a volumen constante.

Este experimento se realiza para todos los yacimientos de tipo volátil y de gas y condensado. Consiste básicamente en que a partir de la presión de saturación y a una temperatura de yacimiento constante, se baja la presión en la celda PVT en una serie de etapas y en cada una de ellas se extrae solamente una parte del gas, tomando como referencia el volumen de hidrocarburos que se tiene a la presión de saturación. La **Fig. 8.5** muestra el proceso de dicha prueba.

Esta prueba tiene como objetivo determinar las propiedades del gas y del aceite a presiones debajo de su presión de saturación.

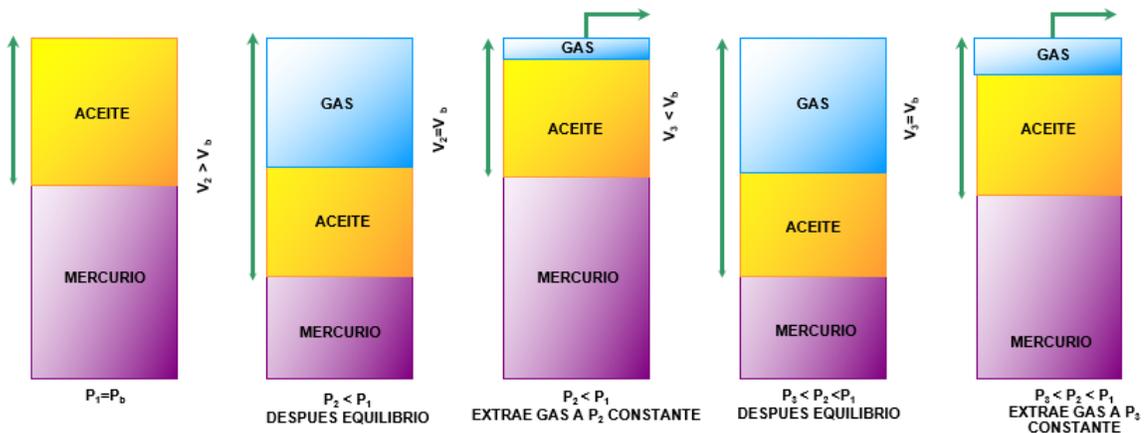


Figura 8.5: Separación diferencial a volumen constante.

Los datos que se miden con esta prueba son:

- ✓ Presión de burbuja o de rocío.
- ✓ % Mol extraído.
- ✓ Factor z de gas extraído.
- ✓ Saturación de líquido.
- ✓ Composición de gas extraído en cada etapa.
- ✓ Viscosidades de gas y líquido.
- ✓ Densidad de líquido.

8.5 Experimentos de separación en etapas.

Este experimento se realiza para todos los tipos de yacimientos. Consiste básicamente en que a partir de la presión de saturación y a una temperatura de yacimiento constante, se envía una muestra de hidrocarburos de una celda PVT a un equipo que reproduce las condiciones de presión y de temperatura que se tiene en las baterías de separación. La **Fig. 8.6** ilustra el proceso de la separación por etapas.

Esta prueba tiene como objetivo determinar las propiedades del gas y del aceite que se tienen a las condiciones de separación en el campo.

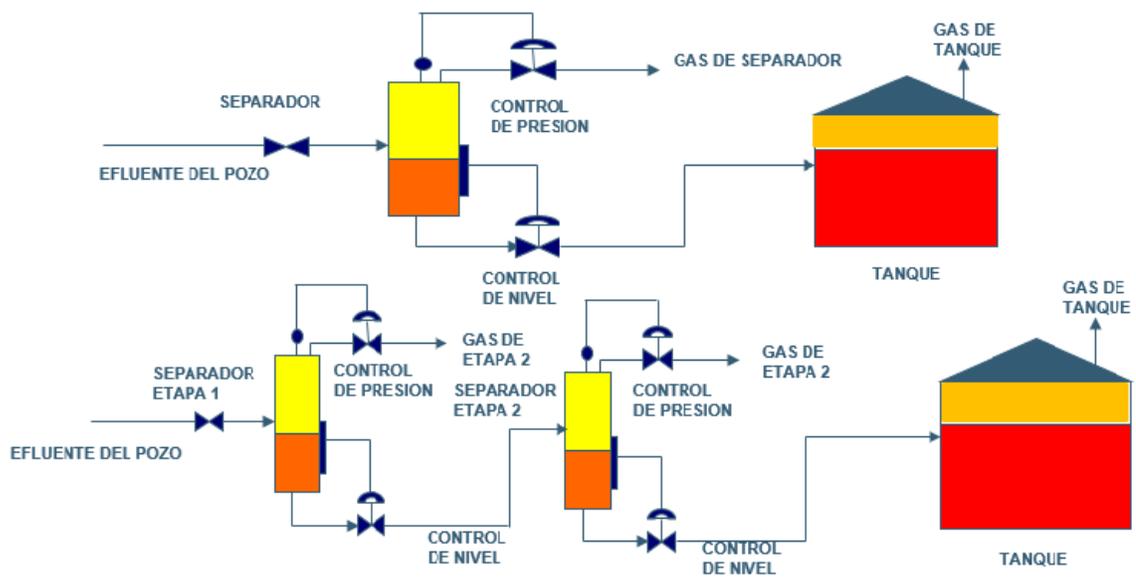


Figura 8.6: Proceso de la separación por etapas.

Los datos medidos son

- ✓ RGA
- ✓ Factor de encogimiento
- ✓ Densidad del aceite
- ✓ Densidad relativa del gas
- ✓ Gas producido acumulado
- ✓ Densidad del aceite residual

Algunos datos obtenidos requieren un ajuste y son los siguientes:

- ✓ RGA
- ✓ Cada etapa
- ✓ Densidad del aceite residual
- ✓ Densidad relativa del gas

8.6 Experimentos para determinar la viscosidad.

La prueba de viscosidad del aceite se realiza a presiones por arriba y por debajo de la presión de saturación en un viscosímetro de tipo canica, el cual ha sido calibrado previamente.

Los valores de viscosidad a presiones por arriba y por debajo de la presión de saturación deben de ser las mismas que se tiene en el experimento de separación diferencial o de agotamiento a volumen constante.

En este equipo solo se mide la viscosidad del aceite, la viscosidad del gas se calcula mediante correlaciones.

8.7 EJERCICIOS RESUELTOS

Ejercicio 8.1

Se realizó un experimento de expansión en equilibrio a una muestra de aceite, los resultados se muestran en la Tabla 8.1. Calcular la presión de burbuja de dicha muestra.

Tabla 8.1 Resultado de la prueba diferencial para el ejercicio 8.1.

Presión (psia)	v_t/v_{ot}	Presión (psia)	v_t/v_{ot}
4000	0.9856	2781	1.0000
3800	0.9880	2600	1.0302
3600	0.9903	2400	1.0550
3400	0.9928	2200	1.0852
3200	0.9948	2000	1.1139
3000	0.9971		

Solución:

La presión de burbuja será aquella en la que la relación $\frac{v_t}{v_{ot}} = 1$, esto es a **2781 psia**.

Ejercicio 8.2

A una muestra de aceite, se realizó un experimento de expansión en equilibrio, los resultados se muestran en la Tabla 8.2. Calcular

- Los valores del factor del volumen del gas B_g .
- Los valores del factor R_{sd} .

Tabla 8.2 Resultados de la prueba por separación diferencial del ejercicio 8.2.

Presión (psia)	v_t/v_{or}	v_g/v_{or}	V_g/v_{or}
2781	1.2823	0.0000	0.0000
2600	1.2697	0.0476	7.6581
2400	1.2560	0.0491	7.3018
2200	1.2423	0.0509	6.9457
2000	1.2288	0.0547	6.7676
1800	1.2153	0.0595	6.5895
1600	1.2021	0.0657	6.4114
1400	1.1889	0.0738	6.2333
1200	1.1760	0.0872	6.2328
1000	1.1632	0.1031	6.0552
800	1.1507	0.1310	6.0548
600	1.1385	0.1726	5.8771
400	1.1267	0.2638	5.8763
200	1.1154	0.5215	5.6991
14.7	1.1060	6.7752	5.3428
S.C.	1.0000	0.0000	0.0000

Solución:

a) Sustituyendo los datos proporcionados de la tabla en la **ecuación 8.3**.

$$B_g = \frac{V_g}{V_{or}} \frac{1}{5.615} \left[\frac{RB}{SCF} \right].$$

b) Para calcular R_{sd} es necesario agregar otra columna a la tabla para obtener los valores de F mediante la **ecuación 8.7**.

$$F = \sum \left(\frac{V_g}{V_{or}} \right),$$

sustituyendo en la **ecuación 8.8**.

$$R_{sd} = 6.615 (F_{m\acute{a}x} - F) \left[\frac{SCF}{STB} \right].$$

La **Tabla 8.3**, resume los resultados obtenidos:

Tabla 8.3 Cálculos del ejercicio 8.2.

Presión (psia)	$B_g \left[\frac{RB}{SCF} \right]$	F	$R_s \left[\frac{SCF}{STB} \right]$
2781	0	0.00	589.04
2600	28.6526187	7.66	538.38
2400	26.4849209	14.96	490.08
2200	24.3023616	21.91	444.13
2000	22.0342156	28.67	399.36
1800	19.7235795	35.26	355.77
1600	17.3795186	41.67	313.36
1400	15.042219	47.91	272.13
1200	12.7296642	54.14	230.90
1000	10.4597202	60.20	190.84
800	8.23149552	66.25	150.79
600	6.06418621	72.13	111.91
400	3.96715718	78.00	73.04
200	1.94626604	83.70	35.34

Ejercicio 8.3

A una muestra de hidrocarburo, se le realizaron diferentes experimentos PVT, de donde se obtuvieron valores de B_o , mostrados en la Tabla 8.4. Calcular para cada experimento el volumen de aceite a condiciones estándar.

Tabla 8.4 Valores de B_o para el ejercicio 8.3.

Tipo de prueba	Volumen (cm^3)	B_o
Flash	500	1.057
Vaporización diferencial	570	1.060
Separador	550	1.053

Solución:

Se despeja $V_o @ c. e.$ de la **ecuación 7.15** y se sustituyen los datos proporcionados para cada prueba, $B_o = \frac{V_o @ y.}{V_o @ c. e.}$.

Para el experimento flash:

$$V_o @ e. = \frac{V_o @ y.}{B_o} = \frac{500 \text{ cm}^3}{1.057} = 473.03 \text{ cm}^3.$$

Para la prueba diferencial:

$$V_o @ e. = \frac{V_o @ y.}{B_o} = \frac{570 \text{ cm}^3}{1.06} = 537.73 \text{ cm}^3.$$

Para la prueba del separador:

$$V_o @ e. = \frac{V_o @ y.}{B_o} = \frac{550 \text{ cm}^3}{1.053} = 522.31 \text{ cm}^3.$$

Ejercicio 8.4

Para la muestra del ejercicio anterior, también se registraron valores de R_s , estos se muestran en la Tabla 8.5. Calcula el volumen de gas producido a condiciones estándar.

Tabla 8.5 Valores de R_s para el ejercicio 8.4.

Prueba	R_s $\left(\frac{m^3}{m^3 \text{ std}}\right)$
Diferencial	15.49
Separador	13.45

Solución:

Se despeja $V_g @ c. e.$ de la **ecuación 7.16** y se sustituyen los valores de $V_o@c. e.$ obtenidos en el ejercicio anterior como $R_S = \frac{V_g @ c. e.}{V_o@c. e.}$:

$$V_g @ c. e. = R_S * V_o@c. e.$$

Para el experimento de separación diferencial:

$$V_g @ c. e. = R_S * V_o@c. e. = 15.49 * 5.3776 \times 10^{-4} m^3 = \mathbf{8.3299 \times 10^{-3} m^3}.$$

Para la prueba del separador:

$$V_g @ c. e. = R_S * V_o@c. e. = 13.45 * 2.231 \times 10^{-4} m^3 = \mathbf{3.00069 \times 10^{-3} m^3}.$$

Capítulo 9.

Correlaciones para estimar las propiedades PVT de los hidrocarburos.

9.1 Importancia de los modelos empíricos.

Los modelos empíricos o correlaciones estadísticas permiten estimar las propiedades de los fluidos. Los datos estadísticos que se utilizan para establecer una correlación son obtenidos de mediciones de laboratorio realizados sobre muestras de fluidos de yacimientos de una determinada región. En consecuencia, cada correlación es en rigor aplicable solamente a fluidos de características físicas y químicas similares a las de las muestras. Si las características de los fluidos fueran muy difíciles debido a diferencias composicionales importantes, las correlaciones podrían arrojar resultados muy alejados de la realidad. En estos casos es mejor recurrir directamente a mediciones de parámetros PVT de laboratorio.

9.2 Correlaciones para estimar las propiedades del gas.

Se requiere conocer presión, temperatura y composición para poder calcular el factor de volumen, la compresibilidad y la viscosidad de la mezcla gaseosa de hidrocarburos. En caso de ser desconocida la composición de la mezcla se estiman las propiedades a partir de la densidad relativa, la presión y la temperatura pseudocríticas, la concentración de impurezas y del factor de desviación Z .

9.2.1 Presión y temperatura pseudocríticas.

Las gráficas de Standing que calcula presión y temperaturas pseudocríticas, por lo que se han transformado en las siguientes correlaciones.

$$T_{pc} = A_1 + A_2\gamma_g + A_3\gamma_g^2 \quad \dots\dots\dots (9.1)$$

$$p_{pc} = B_1 + B_2\gamma_g + B_3\gamma_g^2 \quad \dots\dots\dots (9.2)$$

Las constantes se muestran en la **Tabla 9.1** y son para tres casos. Los dos primeros corresponden a los gráficos de Standing y el último fue propuesto por Sutton (1985).

Tabla 9.1 Contantes para las estimaciones de T_c y P_c .

	Gas seco	Gas condensado	Gas de alto peso molecular
A_1	168	187	169.2
A_2	325	330	349.5
A_2	-12.5	-71.5	-74.0
A_1	677	706	756.8
B_2	15	-51.7	-131.0
B_3	-37.5	-11.1	-3.6

Cuando los valores pseudocríticos se conocen, la densidad relativa se puede estimar con la **ecuación 9.3**:

$$\gamma_g = \frac{1}{2} \left[\frac{T_{pc}-175.59}{307.97} - \frac{P_{pc}-700.55}{47.97} \right]. \quad \dots\dots\dots (9.3)$$

Si se tiene la presencia de impurezas como sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, Macoy presentó correcciones a la correlación de Wichert-Asis.

$$e = 120(y_{H_2S} + y_{CO_2})^{0.9} - 120(y_{H_2S} + y_{CO_2})^{1.6} + 15(y_{H_2S}^{0.5} - y_{H_2S}^4). \quad \dots \quad (9.4)$$

$$P_{pc}^* = \frac{p_{pc}(T_{pc} - e)}{T_{pc} + y_{H_2S}(1 - y_{H_2S})e} \quad \dots \quad (9.5)$$

$$T_{pc}^* = T_{pc} - e. \quad \dots \quad (9.6)$$

Donde

P_{pc}^* : Presión pseudocrítica corregida (psia).

T_{pc}^* : Temperatura pseudocrítica corregida (°R).

9.2.2 Factor de desviación Z.

Se obtiene con la **ecuación 9.7** propuesta por Dranchuk, Purvis y Robison:

$$Z = \frac{0.27p_{pr}}{\rho_{pr}T_{pr}} \quad \dots \quad (9.7)$$

La densidad pseudoreducida se encuentra con la **ecuación 9.8** y se resuelve con el procedimiento iterativo de Newton.

$$\rho_{pr}^{k+1} = \rho_{pr}^k - \frac{f(\rho_{pr}^k)}{f'(\rho_{pr}^k)} \quad \dots \quad (9.8)$$

$$f(\rho_{pr}) = a\rho_{pr}^6 + b\rho_{pr}^3 + c\rho_{pr}^2 + d\rho_{pr} + e\rho_{pr}^3(1 + f\rho_{pr}^2)\exp[-f\rho_{pr}^2] \quad \dots \quad (8.9)$$

$$f'(\rho_{pr}) = 6a\rho_{pr}^5 + 3b\rho_{pr}^2 + 2c\rho_{pr} + d + e\rho_{pr}^2(3 + f\rho_{pr}^2[3 - 2f\rho_{pr}^2])\exp[-f\rho_{pr}^2] \quad \dots \quad (9.10)$$

Donde:

$$a = 0.06424 \quad \dots \quad (9.11)$$

$$b = 0.5353T_{pr} - 0.6123 \quad \dots \quad (9.12)$$

$$c = 0.3151T_{pr} - 1.0467 - 0.5783/T_{pr}^2 \quad \dots \quad (9.13)$$

$$d = T_{pr} \quad \dots \quad (9.14)$$

$$e = 0.6816/T_{pr}^2 \dots \dots \dots (9.15)$$

$$f = 0.6845 \dots \dots \dots (9.16)$$

$$g = 0.27p_{pr} \dots \dots \dots (9.17)$$

Normalmente dicho algoritmo converge rápidamente a no más de cinco iteraciones para una aproximación aceptable como $|\rho_{pr}^{k+1} - \rho_{pr}^k| < 0.01\rho_{pr}^k$.

9.2.3 Factor de volumen de gas.

Se estima con las **ecuaciones 9.18 y 9.19**:

$$\rho_{pr}^0 = 0.27p_{pr}/T_{pr}, \dots \dots \dots (9.18)$$

$$B_g = 0.02828 \frac{zT}{p} \left(\frac{RB}{STB} \right). \dots \dots \dots (9.19)$$

O bien en unidades inglesas se utilizan también los miles de pies cúbicos (*MSCF*) para expresar el volumen de gas en condiciones estándares. Como $1B = 5.615 CF$, resulta:

$$B_g = 5.03 \frac{zT}{p} \left(\frac{RB}{MSCF} \right). \dots \dots \dots (9.20)$$

Con T en $^{\circ}R$ y p en *psia*.

9.2.4 Compresibilidad del gas.

Se calcula con la **ecuación 9.21**:

$$c_g = \left(p_{pc}p_{pr} \left[1 + \frac{\rho_{pr}}{z} \frac{\partial z}{\partial \rho_{pr}} \right] \right)^{-1} \dots \dots \dots (9.21)$$

Donde:

$$\frac{\partial z}{\partial \rho_{pr}} = \frac{1}{\rho_{pr}T_{pr}} [5a\rho_{pr}^5 + 2b\rho_{pr}^2 + c\rho_{pr} + 2e\rho_{pr}^2(1 + f\rho_{pr}^2 - f^2\rho_{pr}^4)\exp(-f\rho_{pr}^2)]. \dots \dots \dots (9.22)$$

Los valores de a, b, c, d, e y f son los mismo que en la obtención del factor z .

9.2.5 Viscosidad del gas.

Puede ser estimada con la correlación de Lee (1966) representada por la **ecuación 9.23**:

$$\mu = 10^{-4} K \exp[X\rho^Y]. \quad \dots\dots\dots (9.23)$$

En donde μ esta en *centipoises* y la ρ en $\frac{gr}{cm^3}$. Los parámetros K, X e Y dependen de la temperatura y del peso molecular del gas.

$$K = \frac{(9.4 + 0.02M)T^{1.5}}{209 + 19M + T} \quad \dots\dots\dots (9.24)$$

$$X = 3.5 + \frac{896}{T} + 0.01M \quad \dots\dots\dots (9.25)$$

$$Y = 2.4 - 0.2X \quad \dots\dots\dots (9.26)$$

El peso molecular está en $\frac{gr}{mol}$ y la temperatura en °R.

9.3 Correlaciones para estimar las propiedades del aceite.

Las propiedades como el factor de volumen, la compresibilidad y la viscosidad son función de la temperatura y presión del yacimiento y en el separador, de la relación gas-petróleo y de las densidades relativas del gas y del aceite.

La mayoría de las correlaciones siguiente fueron propuestas por Vázquez y Beggs (1980) y solo son aplicables para petróleo negro.

9.3.1 Corrección de la densidad relativa del gas por las condiciones del separador.

Para la correcta utilización de las correlaciones se debe asumir se debe transformar la densidad relativa del gas medida al valor que resultaría si la separación se hubiera realizado a 100 *psig* (BANZER, 1996).

$$\gamma_{gs} = \gamma_g \left[1 + 5.912 \times 10^{-5} API T_{sep} \log \left(\frac{p_{sep}}{114.7} \right) \right]. \quad \dots\dots\dots (9.27)$$

Donde:

γ_{gs} : Densidad relativa a obtenerse si la presión de separación fuera de 100 psig.

γ_g : Densidad relativa medida a T_s y p_s .

API : gravedad API observada.

T_s : temperatura del separador (°F).

p_s : presión del separador (psia).

9.3.2 Presión de burbuja:

Se calcula con la ecuación:

$$p_b = \left(\frac{R_{si}}{A\gamma_{gs} \exp\left[\frac{API}{T}C\right]} \right)^{1/B}, \quad \dots \dots \dots (9.28)$$

donde

R_{si} : relación gas-aceite $\left(\frac{SCF}{STB}\right)$, la temperatura se mide en °R y la presión en psia.

Los valores de A, B y C dependen del valor de la densidad en °API y sus valores se muestran en la **Tabla 9.2**.

Tabla 9.2 Constantes par la estimación de la p_b .

	API ≤ 30°	API > 30°
A	0.0362	0.0178
B	1.0937	1.1870
C	25.724	23.9310

9.3.3 Relación gas-aceite.

Se puede calcular con la **ecuación 9.29**, solo aplica para presiones menores a la de burbuja.

$$R_s = p^B A \gamma_{gs} \exp\left[\frac{API}{T}C\right]. \quad \dots \dots \dots (9.29)$$

Esta correlación de Vázquez y Beggs funciona muy bien para crudos de API > 15. Para crudos más pesados, se comporta mejor la correlación de Standing (1977) y puede ser utilizada para estimar p_b o R_{si} , y está representada por la **ecuación 9.30**.

$$R_{si} = \gamma_g \left(\frac{p_b + 25.48}{18.2 \times 10^{0.00091T - 0.0125API}} \right)^{1.205} \quad \dots \dots \dots (9.30)$$

Donde:

R_s Relación de solubilidad en SCF/STB.

T : Temperatura en °F.

P : Presión en *psia*.

9.3.4 Factor volumen del aceite.

Se usa la correlación de Vázquez-Beggs, que es la más usada actualmente y se muestra en la **ecuación 9.31**, para presiones menores que la de burbuja dicho factor varía sensiblemente con la RGA.

$$B_o = 1 + C_1 R_s + C_2 (T - 60) \left(\frac{API}{\gamma_{gs}} \right) + C_3 R_s (T - 60) \left(\frac{API}{\gamma_{gs}} \right). \dots \dots \dots (9.22)$$

Donde:

R_s se mide en $\left(\frac{SCF}{STB} \right)$, la temperatura en (°F) y B_o en $\left(\frac{RB}{STB} \right)$. Los valores de las constantes se muestran en la **Tabla 9.3**.

Tabla 9.3 Constantes para la estimación de B_o .

	API ≤ 30	API > 30
C_1	4.677×10^{-4}	4.670×10^{-4}
C_2	1.75110^{-5}	1.100×10^{-5}
C_3	-1.811×10^{-8}	1.337×10^{-9}

Estas correlaciones restringen su uso para presiones menores a la de burbuja.

Para presiones mayores a la de burbuja debe ser calculado con la **ecuación 9.32**.

$$B_o = B_{ob} [1 + C_o (p_b - p)]. \dots \dots \dots (9.32)$$

Esto debido a que a presiones mayores a la de burbuja $c_o = c_{ob}$.

9.3.5 Compresibilidad isotérmica del aceite.

Se usa una correlación distinta dependiendo de si la presión del yacimiento está por encima o por debajo de la presión de burbuja.

Para $p \leq p_b$

Propuestas por McCain, Rollins y Villena (1988) son válidas hasta 330 °F y 5300 *psi*.

$$\ln(c_o) = -7.633 - 1.497\ln(p) + 1.115\ln(T) + 0.533\ln(API) + 0.184\ln(R_{si}) \dots \quad (9.33)$$

Los resultados obtenidos presentan un error menor de 10% con presiones mayores de 500 *psia* y si la presión es menor que esta, el error es menor al 20%.

Cuando se conoce la presión de burbuja la correlación a usar es mejor y se presenta en la **ecuación 9.34**:

$$\ln(c_o) = -7.573 - 1.450\ln(p) - 0.383\ln(p_b) + 1.402\ln(T) + 0.256\ln(API) + 0.449\ln(R_{si}) \dots \quad (9.34)$$

Estas correlaciones tienen válidas hasta 5300 *psi* y 330°F. Donde T (°R) y p (*psia*).

Para $p > p_b$

Se utiliza la siguiente ecuación propuesta por Vázquez y Beggs (1980):

$$c_o = \frac{1}{10^5 p} (-1433 + 5R_{si} + 17.2T - 1180\gamma_{gs} + 12.61API), \dots \quad (9.35)$$

donde T (°F), p (*psia*) y R_{si} (SCF/STB).

9.3.6 Viscosidad del aceite.

Igual que la compresibilidad del aceite, la correlación a usar depende de si la presión es mayor o menor a la de burbuja.

Para $p \leq p_b$

Debe estimarse primero la viscosidad del aceite sin gas disuelto (aceite muerto), μ_{oD} a temperatura del yacimiento, esto con la siguiente correlación.

$$\log \log (\mu_{oD} + 1) = 1.8653 - 0.025086API - 0.5644\log T \dots \quad (9.36)$$

En donde T (°F) y μ_{oD} (cp) y se restringe a $5 < API < 58$ y $60 < T < 175$.

Después se considerará el efecto del gas en solución a la presión requerida, con la correlación de Beggs y Robinson (1975) mostrada en la **ecuación 9.37**:

$$\mu_o = A\mu_{oD}^B, \dots\dots\dots (9.37)$$

donde:

$$A = 10.715(R_s + 100)^{-0.515}, \dots\dots\dots (9.38)$$

$$B = 5.44(R_s + 150)^{-0.338}. \dots\dots\dots (9.39)$$

Dichas ecuaciones se calcularon a temperaturas y presiones inferiores a 295°F y 5250 *psig*.

Para $p > p_b$.

Se utiliza la correlación de Vázquez y Beggs (1980) para presiones mayores a la de burbuja y se muestra en la **ecuación 9.40**:

$$\mu_o = \mu_{ob} \left(\frac{p}{p_b} \right)^B, \dots\dots\dots (9.40)$$

donde

$$B = 2.6p^{1.187} \exp(-11.513 - 8.98 \times 10^{-5} p). \dots\dots\dots (9.41)$$

9.4 Correlaciones para estimar las propiedades del agua.

De la presión y la temperatura del yacimiento así como de la salinidad del agua, dependen el factor de volumen, la compresibilidad y la viscosidad del agua.

9.4.1 Factor de volumen del agua.

Se obtiene con la ecuación siguiente:

$$B_w = [a + bp + cp^2] S_{cl}, \dots\dots\dots (9.42)$$

donde:

B_w (RB/STB) y T (°F).

Para agua sin gas las constantes son:

$$a = 0.9947 + 5.8 \times 10^{-6} T + 1.02 \times 10^{-6} T^2, \quad \dots \quad (9.43)$$

$$b = -4.228 \times 10^{-6} + 1.8376 \times 10^{-8} T - 6.77 \times 10^{-11} T^2, \quad \dots \quad (9.44)$$

$$c = -5 \times 10^{-11} - 6.429 \times 10^{-13} T + 1.43 \times 10^{-15} T^2. \quad \dots \quad (9.45)$$

Aplicaremos un factor para la corrección de la salinidad y es:

$$S_{cl} = 1 + NaCl [5.1 \times 10^{-8} p + (5.47 \times 10^{-6} - 1.96 \times 10^{-10} p)(T - 60) + (-3.23 \times 10^{-8} + 8.5 \times 10^{-13} p)(T - 60)^2]. \quad \dots \quad (9.46)$$

Cuyas unidades son p (psi), $NaCl$ (%) y $1\% = 10,000ppm$.

9.4.2 Compresibilidad del agua.

La compresibilidad del agua sin sal se obtiene:

$$c_{w1} = [a + bT + cT^2]10^{-6}, \quad \dots \quad (9.47)$$

donde c_{w1} (1/psi) y T (°F). Las constantes son:

$$a = 3.8546 - 0.000134p \quad \dots \quad (9.48)$$

$$b = -0.01052 + 4.77 \times 10^{-7} \quad \dots \quad (9.49)$$

$$c = 3.9267 \times 10^{-5} - 8.8 \times 10^{-10} p. \quad \dots \quad (9.50)$$

Con p en (psi).

Es necesario corregir la salinidad, esto con la correlación:

$$c_w = c_{w1} [1 + NaCl^{0.7} (-0.052 + 0.00027T - 1.14 \times 10^{-6} T^2 + 1.121 \times 10^{-9} T^3)]. \quad \dots \quad (9.51)$$

9.4.3 Viscosidad del agua.

Se calcula mediante 9.52:

$$\mu_w = S_{c2}S_p 0.02414x10^{\frac{446.04}{(T_R-252)}} \dots\dots\dots (9.52)$$

Cuyas unidades de $\mu_w(cp)$, $T_R(^{\circ}R)$ y las correcciones por salinidad, S_{c2} y S_p . Se calculan con:

$$S_{c2} = 1 - 0.00187NaCl^{0.5} + 0.000218NaCl^{2.5} + (T^{0.5} - 0.0135T)(0.00276NaCl - 0.000344NaCl^{1.5}), \dots\dots\dots (9.53)$$

$$S_p = 1 + 3.5x10^{-12}p^2(T - 40), \dots\dots\dots (9.54)$$

siendo $T(^{\circ}F)$, $p (psi)$ y $NaCl (%)$.

9.5 Proceso de ajuste de las correlaciones con datos de campo.

9.5.1 Inclusión del gas seco.

Es normal que la RGA medida no incluya el gas seco en el tanque, por lo que sería un valor en defecto de la relación gas-aceite disuelta inicial. En este caso puede utilizarse la correlación de Rollings et. al. (1990) como sigue:

$$\log R_{ST} = 0.3818 - 5.506\log\gamma_o + 2.902\log\gamma_g + 1.327\log p_{sep} - 0.7355\log T_{sep}, \dots\dots\dots (9.55)$$

donde:

R_{ST} : Relación gas-aceite venteada en el tanque (SCF/STB).

γ_o :Densidad del aceite relativa al agua medida en el tanque.

γ_g : densidad del gas relativa al aire a la salida del separador.

p_{sep} : presión del separador ($psia$).

T_{sep} : temperatura del separador ($^{\circ}F$).

Si se suma el valor de R_{ST} al RGA medido en el separador al comenzar la producción, se obtiene la RGA disuelta a la presión de burbuja y con error menor del 3%. Debe tenerse en cuenta que la temperatura del separador no debe ser mayor a $140^{\circ}F$ para la aplicación de la correlación.

9.6 EJERCICIOS RESUELTOS

Para un yacimiento se han determinado los siguientes datos: Temperatura $173^{\circ}F$, gravedad específica del gas = 0.71 . El peso molecular del aire es de 28.9 g/mol , densidad $API = 27$, relación gas-petróleo disuelta inicial = 570 SCF/STB , temperatura del separador = $85^{\circ}F$ y presión del separador = 150 psia .

Con ellos resuelva los ejercicios 9.1 al 9.6.

Ejercicio 9.1

Usando las correlaciones correspondientes a las propiedades del gas, calcule para una presión de $3\,257 \text{ psia}$:

- El factor de volumen del gas.
- La compresibilidad del gas.

Se puede utilizar el gráfico de Standing y Katz para calcular el factor Z .

Solución:

- a) Para calcular el factor de volumen del gas se necesita conocer el factor de desviación Z y entonces emplear la **ecuación 9.18**, por lo que primero se calculan la presión y temperaturas pseudocríticas con las **ecuaciones 4.33 y 4.34** de donde obtiene: $T_{pc} = 392.45^{\circ}R$, $P_{pc} = 668.75 \text{ psia}$, ahora se calculan los valores pseudoreducidos con las **ecuaciones 4.35 y 4.36** y se obtiene $T_{pr} = 1.61$, $P_{pr} = 4.87$.

Luego se obtiene el valor de Z mediante la correlación gráfica de Standing y Katz de la **Fig. 4.1**, de donde se obtiene $Z = 0.85$. Este valor se sustituye en la **ecuación 9.18** y resulta:

$$B_g = 0.02828 \frac{zT}{p} = 0.02828 \left(\frac{0.85(633^\circ R)}{3,257 \frac{lb}{pg^2 abs}} \right) = \mathbf{0.000467} \left(\frac{RB}{STB} \right) = \mathbf{0.000833} \left(\frac{RB}{SCF} \right).$$

b) Para calcular la compresibilidad del gas se necesita calcular la densidad pseudoreducida ρ_{pr} , esto despejandola de la **ecuación 9.7** y se obtiene:

$$z = \frac{0.27p_{pr}}{\rho_{pr}T_{pr}},$$

$$\rho_{pr} = \frac{0.27p_{pr}}{zT_{pr}} = \frac{0.27(4.87)}{0.85(1.61)} = 0.96 .$$

Ahora se usa la **ecuación 9.22** para calcular $\frac{\partial z}{\partial p_{pr}}$. Los valores de las constantes

se calculan con las ecuaciones **9.11**, **9.12**, **9.13**, **9.14**, **9.15** y **9.16**.

$$a = 0.06424 \quad b = 0.5353T_{pr} - 0.6123 = 0.5353(1.61) - 0.6123 = 0.2495$$

$$c = 0.3151T_{pr} - 1.0467 - \frac{0.5783}{T_{pr}^2} = 0.3151(1.61) - 1.0467 - \frac{0.5783}{(1.61)^2} = 0.8475$$

$$d = T_{pr} = 1.61 \quad e = \frac{0.6816}{T_{pr}^2} = \frac{0.6816}{1.61^2} = 0.2629 \quad f = 0.6845$$

$$\frac{\partial z}{\partial \rho_{pr}} = \frac{1}{\rho_{pr}T_{pr}} [5a\rho_{pr}^5 + 2b\rho_{pr}^2 + c\rho_{pr} + 2e\rho_{pr}^2(1 + f\rho_{pr}^2 - f^2\rho_{pr}^4)\exp(-f\rho_{pr}^2)] = 0.198 ,$$

finalmente sustituyendo en la **ecuación 9.21** para estimar la compresibilidad del gas:

$$c_g = \frac{1}{\left(p_{pc}p_{pr} \left[1 + \frac{\rho_{pr}}{z} \frac{\partial z}{\partial \rho_{pr}} \right] \right)} = \frac{1}{\left(668.75 \times 4.87 \left[1 + \frac{0.96}{0.85} (0.198) \right] \right)},$$

$$c_g = \mathbf{2.51 \times 10^{-4} psi^{-1}}.$$

Ejercicio 9.2

Calcular la viscosidad del gas.

Solución:

La viscosidad del gas se calcula con **ecuación 9.23**, por lo que se necesita conocer el peso molecular del gas y la densidad del gas a la presión y temperatura en que se desea calcular la viscosidad.

Primero se calcula M , como $\gamma_g = \frac{M}{M_{aire}}$ y $M_{aire} = 28.9 \frac{gr}{mol}$ despejando se obtiene

$$M = \gamma_g M_{aire} = (0.71) \left(28.9 \frac{gr}{mol} \right) = 20.5 \text{ g/mol.}$$

posteriormente se emplea la ecuación de los gases reales de la siguiente forma:

$$\rho = \rho^{SC} \frac{1}{z} \frac{p}{p^{SC}} \frac{T}{T^{SC}},$$

donde $\rho^{SC} = \gamma_g \rho_{aire}^{SC}$, entonces:

$$\rho_{aire}^{SC} = \frac{p^{SC} M_{aire}}{RT^{SC}} = \frac{101,325 \times 28.9 \text{ kg}}{8,312 \times 288 \text{ m}^3} = 1.224 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1.224 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3},$$

por lo tanto:

$$\rho^{SC} = (0.71) \left(1.224 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = 0.869 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \text{ y } \rho = 0.186 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}.$$

Se obtienen las constantes K, X y Y con las **ecuaciones 9.24, 9.25 y 9.26**.

$$K = \frac{(9.4 + 0.02M)T^{1.5}}{209 + 19M + T} = \frac{(9.4 + 0.02 \times 20.5 \text{ g/mol})(633^\circ\text{R})^{1.5}}{209 + 19(20.5 \text{ g/mol}) + 633^\circ\text{R}} = 126.77$$

$$X = 3.5 + \frac{896}{T} + 0.01M = 3.5 + \frac{896}{633^\circ\text{R}} + 0.01(20.5 \text{ g/mol}) = 5.26$$

$$Y = 2.4 - 0.2X = 2.4 - 0.2(5.26) = 1.35$$

Sustituyendo en la **ecuación 9.23**:

$$\mu_g = 10^{-4} K \exp[X\rho^Y] = 10^{-4} (126.77) \exp \left[(5.26) \left(0.186 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)^{1.35} \right] = \mathbf{0.022 \text{ cp.}}$$

Ejercicio 9.3

Usando las propiedades correspondientes determine la presión de burbuja con la densidad relativa del gas corregida por las condiciones del separador.

Solución:

La densidad relativa del gas se corrige por las condiciones del separador con la **ecuación 9.27**, $\gamma_{gs} = \gamma_g \left[1 + 5.912 \times 10^{-5} API T_{sep} \log \left(\frac{p_{sep}}{114.7} \right) \right]$ y sustituyendo:

$$\gamma_{gs} = 0.71 \left[1 + 5.912 \times 10^{-5} (27) (544.67^\circ R) \log \left(\frac{150 \text{ psia}}{114.7} \right) \right] = 0.721$$

Es necesario incluir en la relación gas-aceite inicial el gas seco en el tanque, sumando al R_{si} proporcionado la corrección propuesta por la **correlación 9.55**. Pero primero se necesita la densidad relativa del aceite, que puede ser determinada como:

$$^\circ API = \frac{141.5}{\gamma_o} - 1.31.5,$$

despejando

$$\gamma_o = \frac{141.5}{^\circ API + 131.5} = \frac{141.5}{27 + 131.5} = 0.893,$$

sustituyendo en la **ecuación 9.52**:

$$\log R_{ST} = 0.3818 - 5.506 \log \gamma_o + 2.902 \log \gamma_g + 1.327 \log p_{sep} - 0.7355 \log T_{sep}$$

$$\log R_{ST} = 0.3818 - 5.506 \log (0.893) + 2.902 \log (0.71) + 1.327 \log (150 \text{ psia}) - 0.7355 \log (85^\circ F) = 1.689$$

$$10^{\log R_{ST}} = 10^{1.689}$$

$$R_{ST} = 48.90 \text{ SCF/STB},$$

por lo que la relación gas-aceite corregida es:

$$R_{si \text{ corregida}} = R_{si} + R_{ST} = 570 + 48.902 = 618.90 \text{ SCF/STB}.$$

Finalmente se emplea la **ecuación 9.28** y usando los valores de las constantes de la **Tabla 9.2**, la presión de burbuja se obtiene como:

$$p_b = \left(\frac{R_{si}}{A \gamma_g \exp \left[\frac{API C}{T} \right]} \right)^{1/B} = \left(\frac{618.90 \text{ SCF/STB}}{(0.0362)(0.71) \exp \left[\frac{27}{632.6^\circ R} (25.724) \right]} \right)^{1/1.0937} = 3,666 \text{ psia}.$$

Ejercicio 9.4

Calcular la relación gas-aceite inicial incluyendo el gas seco en el tanque y el factor de volumen del petróleo.

Solución:

Para la relación gas-aceite inicial se observa que la presión de 3 257 *psia*, es menor que la presión de burbuja, entonces la relación gas-aceite disuelta se calcula con la **ecuación 9.29**, las constantes son las de la **Tabla 9.2**, resultando:

$$R_s = p^B A \gamma_{gs} \exp \left[\frac{API}{T} C \right] = (3,257 \text{psia})^{1.0937} (0.0362) (0.721) \exp \left[\frac{27}{632.67^\circ F} (25.724) \right],$$

$$R_s = 543.73 \frac{SCF}{STB}$$

Para el factor de volumen del aceite, de igual manera a presiones menores que la de burbuja, el factor de volumen del aceite se calcula con la **ecuación 9.31**, los valores de las constantes se muestran en la **Tabla 9.3** y se obtiene:

$$B_o = 1 + C_1 R_s + C_2 (T - 60) \left(\frac{API}{\gamma_{gs}} \right) + C_3 R_s (T - 60) \left(\frac{API}{\gamma_{gs}} \right),$$

$$B_o = 1 + (4.677 \times 10^{-4}) \left(543.73 \frac{SCF}{STB} \right) + (1.75110^{-5}) (632.67^\circ F - 60) \left(\frac{27}{0.721} \right) +$$

$$(-1.811 \times 10^{-8}) \left(543.73 \frac{SCF}{STB} \right) (632.67^\circ F - 60) \left(\frac{27}{0.721} \right) = 1.287 \frac{RB}{STB}.$$

Ejercicio 9.5

Calcular la compresibilidad isotérmica del aceite.

Solución:

Puesto que la presión es menor que la de burbuja y se conoce el punto de burbuja se sustituye sobre la **correlación 9.34**:

$$\ln(c_o) = -7.573 - 1.450 \ln(p) - 0.383 \ln(p_b) + 1.402 \ln(T) + 0.256 \ln(API) + 0.449 \ln(R_{si})$$

$$\ln(c_o) = -7.573 - 1.450 \ln(3,257 \text{psia}) - 0.383 \ln(3,666 \text{psia}) + 1.402 \ln(632.67^\circ R) +$$

$$0.256 \ln(27) + 0.449 \ln \left(618.90 \frac{SCF}{STB} \right) = -9.67.$$

$$e^{\ln(c_o)} = e^{-9.67}$$

$$c_o = 6.3 \times 10^{-7} \text{psi}^{-1}.$$

Ejercicio 9.6

Calcular la viscosidad del aceite.

Solución:

Calculando la viscosidad del petróleo sin gas disuelto esto con la **ecuación 9.36**

$$\log \log (\mu_{oD} + 1) = 1.8653 - 0.025086API - 0.5644 \log T$$

$$\log \log (\mu_{oD} + 1) = 1.8653 - 0.025086(27) - 0.5644 \log(173)$$

$$\log \log (\mu_{oD} + 1) = -0.0752 \quad 10^{-0.0752} = 0.8411 \quad 10^{0.8411} = 6.9351 ,$$

$$\mu_{oD} = 6.9351 - 1 = \mathbf{5.9351 \text{ cp.}}$$

Ahora se sustituye sobre la correlación de la **ecuación 9.37** que corresponde a presiones menores que la de burbuja, los parámetros A y B se obtienen con las **ecuaciones 9.38 y 9.39**:

$$A = 10.715(R_s + 100)^{-0.515} = 10.715(543.73 \text{ SCF/STB} + 100)^{-0.515} = 0.3832,$$

$$B = 5.44(R_s + 150)^{-0.338} = 5.44(543.73 \text{ SCF/STB} + 150)^{-0.338} = 0.596,$$

sustituyendo en la **ecuación 9.37**.

$$\mu_o = A\mu_{oD}^B = 0.3832(5.9351 \text{ cp})^{0.596} = \mathbf{1.107 \text{ cp.}}$$

Capítulo 10.

Clasificación de yacimientos petroleros de acuerdo al tipo de fluidos.

Los yacimientos petroleros pueden ser clasificados de acuerdo al tipo de trampa, al tipo de empuje predominante en el mismo y de acuerdo al tipo de fluidos contenidos, esta

última clasificación toma especial importancia puesto que determinará la estrategia correcta de explotación para maximizar la rentabilidad de los proyectos.

10.1 Clasificaciones de los fluidos petroleros de acuerdo a la literatura.

Los yacimientos que existen de acuerdo al tipo de fluido son de aceite negro, aceite volátil, gas y condensado, gas húmedo y gas seco, esta clasificación fue hecha por McCain en función al diferente tratamiento que cada uno de ellos requiere.

10.1.1 Aceites negros.

Conocido también como aceite de bajo encogimiento u ordinario. En su composición existen moléculas largas, pesadas y no volátiles, así como otros diferentes compuestos químicos.

10.1.2 Aceites volátiles.

Conocidos como *aceites crudos de alto encogimiento* y *aceites cercanos al punto crítico*. En su composición existen escasas moléculas pesadas y más moléculas intermedias (definida como etano, propano, butanos, pentanos y hexanos) con respecto a la composición de un aceite negro. El gas obtenido de fluidos de aceite volátil (gas condensado o retrógrado) contiene gran cantidad de componentes intermedios conforme se mueve hacia la superficie a través de las tuberías de producción libera una gran cantidad de líquido.

10.1.3 Gas y condensado.

Su RGA inicial está entre los 3,300 a 5,000 (*ft³ de gas a c.e./Bl de aceite a c.e.*), por lo que puede producir hasta un 35% de líquido del volumen del yacimiento.

10.1.4 Gas húmedo.

Su principal característica es que el líquido se condensa a condiciones de superficie, de ahí el nombre de húmedo.

10.1.5 Gas seco.

El gas producido no produce suficiente cantidad de líquido a condiciones de superficie debido a que no contiene moléculas de hidrocarburos pesados, solo condensa un poco de agua. Las ecuaciones de balance de materia derivadas para los yacimientos de gas seco también se pueden usar para los yacimientos de gas húmedo, pero considerando las propiedades de los gases húmedos y únicamente a presiones del yacimiento por arriba del punto de rocío.

10.2 Clasificación de yacimientos petroleros

Su clasificación está en función de las coordenadas iniciales de presión y temperatura, así como la localización del punto crítico del yacimiento en el diagrama presión-temperatura del fluido.

10.2.1 Yacimientos de aceite ($T_y < T_c$).

Se clasifican en

- ✓ de aceite bajosaturado cuando la $p_i < p_b$
- ✓ de aceite saturado cuando la $p_i = p_b$
- ✓ Yacimiento de aceite saturado con casquete de gas cuando la $p_i < p_b$ (yacimiento de dos fases o yacimiento con casquete de gas, en el cual el gas es la fase vapor y por segregación gravitacional se localiza sobre una fase de aceite).

Existen otras clasificaciones que se son basadas en las propiedades que presentan los aceites negros, como:

- la composición
- la relación gas-aceite, la apariencia (color)
- la forma del diagrama de fase de presión contra temperatura
- la temperatura del yacimiento.

Una de estas clasificaciones fue hecha por McCain que clasifica a los aceites crudos en:

- ✓ Aceites negros, y
- ✓ Aceites volátiles

Tarek Ahmed presenta otra clasificación como:

- ✓ Aceites negros ordinarios,
- ✓ Aceites crudos de bajo encogimiento,
- ✓ Aceites crudos de alto encogimiento, y
- ✓ Aceites crudos cercanos al punto crítico.

10.2.2 Yacimientos de gas

En estos yacimientos la temperatura del mismo es mayor que la temperatura crítica del sistema. Una clasificación propuesta por McCain de acuerdo los diagramas de fase de presión-temperatura y de la mayoría de las condiciones en las que se encuentra el yacimiento los yacimientos de gas se clasifican como:

- ✓ Gas y condensado,
- ✓ Gas húmedo, y
- ✓ Gas seco.

10.3 Composiciones características de los fluidos petroleros.

Las composiciones típicas de diferentes tipos de hidrocarburos son dados en la **Tabla 10.1.**

Tabla 10.1 Composiciones de los fluidos petroleros

Componente % mol	Gas seco	Gas y condensado	Aceite volátil	Aceite Negro
N_2	6.25	0.29	0.12	0.16
CO_2	2.34	1.72	1.5	0.91
Metano	81.13	79.14	69.59	36.47
Etano	7.24	7.48	5.31	9.67
Propano	2.35	3.29	4.22	6.95
i-Butano	0.22	0.51	0.85	1.44
n-Butano	0.35	1.25	1.76	3.93
i-Pentano	0.09	0.36	0.67	1.44
n-Pentano	0.03	0.55	1.12	1.41
Hexano		0.61	1.22	4.33
Heptano+		4.8	16.64	33.29

10.3.1 Aceites negros.

Entre sus características están:

- ✓ Relaciones de producción gas-aceite iniciales, RGA_i , menores a $1,750 \frac{ft^3 \text{ de gas @ c.e.}}{Bl \text{ de aceite @ c.e.}}$ con variaciones de $250 \frac{ft^3 \text{ de gas @ c.e.}}{Bl \text{ de aceite @ c.e.}}$
- ✓ Si la p_b es mayor que la p_y , la RGA y la densidad relativa del aceite se mantienen constantes.
- ✓ Si alcanza p_y la p_b , la RGA alcanza un valor máximo y luego comienza a descender.
- ✓ Su densidad relativa es menor a $45^\circ API$ y desciende hasta un valor mínimo, para luego incrementarse en periodos largos de explotación.
- ✓ En superficie es muy oscuro por la presencia de heptanos y más pesados, $C7+$, siendo casi el 20% de su composición. Su coloración también puede ser gris verdoso o café.

- ✓ Presentan un factor de volumen del aceite, B_o , igual o menor a $2.0 \cdot \frac{Bl\ de\ aceite\ @\ c.y}{Bl\ de\ aceite\ @\ c.e}$.

el aceite que se presenta a la p_b se encoge casi a la mitad o menos al producirse desde el yacimiento hasta el tanque de almacenamiento.

10.3.2 Aceites volátiles.

Entre sus características se tienen:

- ✓ Relaciones de producción gas-aceite iniciales, RGA_i , que oscilan entre

$$1,750 \frac{ft^3\ de\ gas\ @\ c.e.}{Bl\ de\ aceite\ @\ c.e.} \quad \text{con} \quad \text{variaciones} \quad \text{de} \quad 250 \frac{ft^3\ de\ gas\ @\ c.e.}{Bl\ de\ aceite\ @\ c.e.} \quad \text{y}$$

$$3,300 \frac{ft^3\ de\ gas\ @\ c.e.}{Bl\ de\ aceite\ @\ c.e.}$$

- ✓ Cuando la p_b es mayor que la p_y , la RGA se incrementa un poco mientras la explotación del yacimiento avanza, luego, conforme la p_y alcanza la p_b y el tiempo de explotación progresa, la RGA se incrementa en forma substancial hasta alcanzar un valor máximo a tiempos de explotación largos, para luego iniciar a descender.
- ✓ En esta etapa la densidad relativa del aceite en $^{\circ}API$ decrece ligeramente hasta un mínimo, iniciando a incrementarse a tiempos de explotación largos.
- ✓ Cuando la p_y es menor que la p_b , la densidad relativa del aceite, es igual o menor a $40^{\circ}API$. Luego, durante la explotación del yacimiento, conforme la p_y cae por debajo de la p_b la densidad relativa del aceite se incrementa.
- ✓ Cuando la concentración de $C7+$ es mayor que $12.5\% mol$, el fluido del yacimiento se encuentra en forma líquida y presenta puntos de burbuja.

- ✓ La composición de la mezcla del pseudocomponente heptanos y más pesados, C7+, se encuentran en un rango entre el 12.5 y 20% *mol*. La línea del 12.5% es la que separa los aceites volátiles de los condensados del gas.
- ✓ Presentan un factor inicial del volumen del aceite de la formación, B_{oi} , mayor a

$$2.0 \frac{Bls \text{ de aceite @ c.y.}}{Bls \text{ de aceite @ c.e.}}$$

10.3.3 Condensados de gas.

La concentración C7+ es uno de los parámetros importantes para diferenciar fluidos del tipo aceite volátil y condensado del gas.

Los aceites volátiles se caracterizan por:

- ✓ Presentar relaciones de producción gas-aceite iniciales, RGA_i , mayores a

$$3,300 \frac{ft^3 \text{ de gas a c.e.}}{Bl \text{ de aceite a c.e.}}$$
- ✓ La densidad relativa que se obtiene a condiciones del tanque de almacenamiento varía entre 40 y 60 °API, incrementando ligeramente cuando la p_y es mayor que la p_b . Durante la explotación del yacimiento, conforme la p_y cae por debajo de la p_b la densidad relativa de los líquidos se incrementa aún más.
- ✓ Los líquidos (condensados) en la superficie presentan un color ligeramente café, naranja verdoso o incoloro.
- ✓ La concentración de heptanos y más pesados, C7+, es menor que 12.5% *mol* encontrando el fluido del yacimiento en fase vapor (gas) y presenta dos puntos de rocío.

10.3.4 Gases húmedos.

- ✓ La densidad relativa del condensado producido en el tanque de almacenamiento se mantiene constante conforme la explotación del yacimiento avanza.
- ✓ El color del condensado del tanque de almacenamiento es prácticamente blanco.
- ✓ Muestran valores altos de RGA producidas y se mantienen constantes a lo largo de la vida productiva del yacimiento. Producen RGA_i mayores a $\frac{15,000 \text{ ft}^3 \text{ de gas @ c.e.}}{\text{Bl de aceite @ c.e.}}$.
- ✓ No presentan cambio de fase cuando la presión se reduce a temperatura del yacimiento.
- ✓ La concentración del pseudocomponente heptanos y más pesados, $C7+$, es menor a 4% mol . El comportamiento retrógrado a condiciones del yacimiento no se presenta.

10.3.5 Gas seco

- ✓ La fase de vapor (gas) no contiene suficientes moléculas pesadas para formar líquidos hidrocarburos en las instalaciones superficiales y de producirse es una cantidad muy pequeña.
- ✓ Tienen RGA_i por arriba de los $\frac{100,000 \text{ ft}^3 \text{ de gas a c.e.}}{\text{Bl de aceite a c.e.}}$.
- ✓ Densidades relativas del condensado constantes y de color transparente.
- ✓ No presentan cambio de fase cuando la presión se reduce a temperatura del yacimiento.
- ✓ La concentración del pseudocomponente heptanos y más pesados $C7+$ es menor a 0.7% mol .

10.3.6 Criterios de clasificación.

Las siguientes tablas presentan los criterios para la clasificación de los yacimientos de acuerdo a diferentes autores.

McCain utiliza los criterios de clasificación mostrados en la **Tabla 10.2**.

Tabla 10.2 Criterios para la clasificación de hidrocarburos según McCain.

Propiedad	Aceite negro	Aceite volátil	Gas condensado y
$RGA \left(\frac{m^3}{m^3}\right)$	≤ 356	356 – 587	587 – 9805
$B_o \left(\frac{m^3}{m^3}\right)$	≤ 2	> 2	-
ρ_o °API	< 45	> 40	40 – 60
Contenido C_{7+} %mol	> 20	12.5 a 20	1 – 12.5

Méndez utiliza los criterios mostrados en la **Tabla 10.3**.

Tabla 10.3 Criterios de clasificación de los fluidos petroleros según Méndez.

Propiedad	Aceite negro	Aceite volátil	Gas condensado y
$RGA \left(\frac{m^3}{m^3}\right)$	≤ 200	200 – 1000	587 – 9805
$B_o \left(\frac{m^3}{m^3}\right)$	≤ 2	> 2	-
ρ_o °API	< 34.9	49.9 – 35	57.1 – 45
Contenido C_{7+} %mol	≥ 20	12.5 a 25	3 – 12.5

También León y Alamilla presentaron los criterios de la **Tabla 10.4**.

Tabla 10.4 Composiciones de los fluidos petroleros

Propiedad	Aceite negro	Aceite Ligero	Aceite volátil	Gas condensado y
$RGA \left(\frac{m^3}{m^3}\right)$	≤ 130	130 – 200	200 – 550	> 550
$B_o \left(\frac{m^3}{m^3}\right)$	≤ 1.5	1.5 – 2.3	> 2.3	-
ρ_o °API	< 32	32 – 42	> 42	42 – 62
Contenido C_{7+} %mol	35 – 50	25 – 35	12.5 a 25	1 – 12.5
Encogimiento, %	75 – 35	50 – 75	28 – 50	–

Contenido, $C_2 - C_6$, % Mol.	> 35	26 – 35	18 – 26	1 – 18
------------------------------------	------	---------	---------	--------

10.4 Diagramas de fase característicos de los fluidos petroleros.

10.4.1 Diagramas de fase de presión–temperatura para aceites negros.

En un diagrama de fase de presión contra temperatura para este tipo de fluidos la T_y es menor a la T_c . Cuando la p_y es mayor que la presión de saturación en el yacimiento presentan una fase líquida. Conforme la explotación de los fluidos del yacimiento avanza y la p_y alcanza la p_b , en el yacimiento se inicia la formación de dos fases (líquido y vapor).

El diagrama de fase de la **Fig. 10.1** corresponde a un aceite negro, de donde se observa:

- Una línea isotérmica para una reducción en la presión del yacimiento y a condiciones superficiales de separación.
- El punto crítico se localiza cercano a la cima de la envolvente de fase.
- Cuando el aceite se denomina aceite bajosaturado, indica que el aceite en el yacimiento es capaz de disolver más gas si se tiene.
- Si el aceite se encuentra en el punto de burbuja se denomina aceite saturado, es decir, el aceite en el yacimiento contiene demasiado gas disuelto más del que puede disolver. Una caída en la presión del yacimiento liberará gas formando una fase de gas libre en el yacimiento.

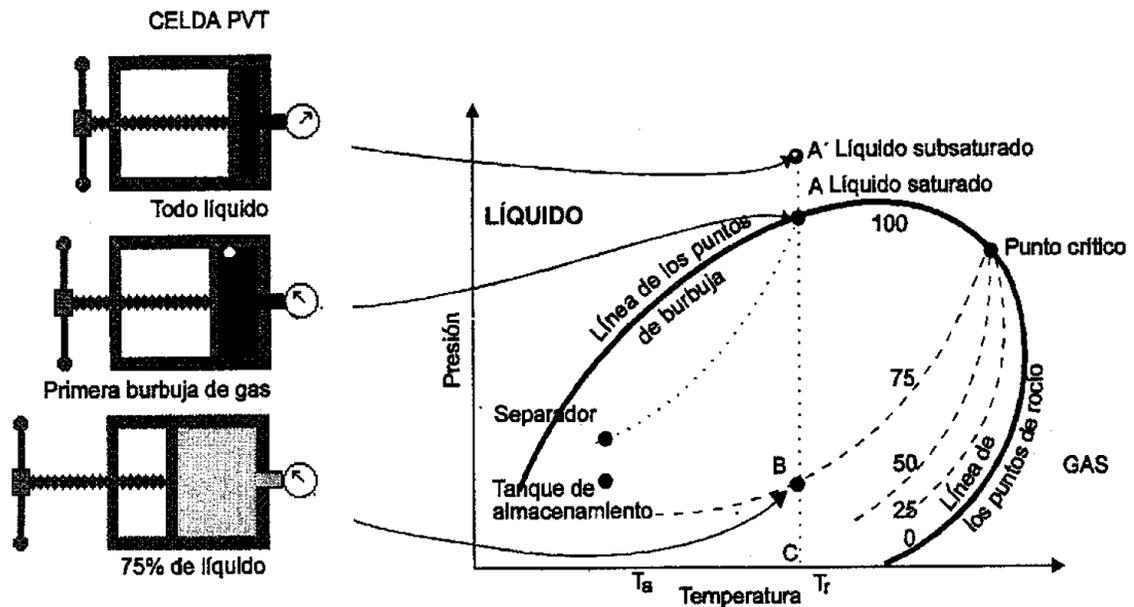


Figura 10.1: Diagrama de fase para un aceite negro (Dawe. 1988)

10.4.2 Diagramas de fase de presión-temperatura para aceites volátiles.

Cuando la p_y es mayor que la presión de saturación en el yacimiento, los aceites volátiles presentan una fase líquida y mientras la extracción avanza y la p_y alcanza la p_b en el yacimiento, se inicia la liberación del gas disuelto en el aceite para formar las dos fases. La Fig. 10.2 presenta el diagrama de comportamiento de fase para un aceite volátil de donde se observa:

- Una línea isotérmica al reducir la presión del yacimiento.
- La temperatura crítica, T_c , es muy cercana a la temperatura del yacimiento, T_y .
- Por debajo de la presión en el punto de burbuja, caídas de presión de 100 a $200 \frac{lb}{pg^2 abs}$ generan una liberación aproximada al 50% del gas disuelto en el aceite a condiciones del yacimiento.

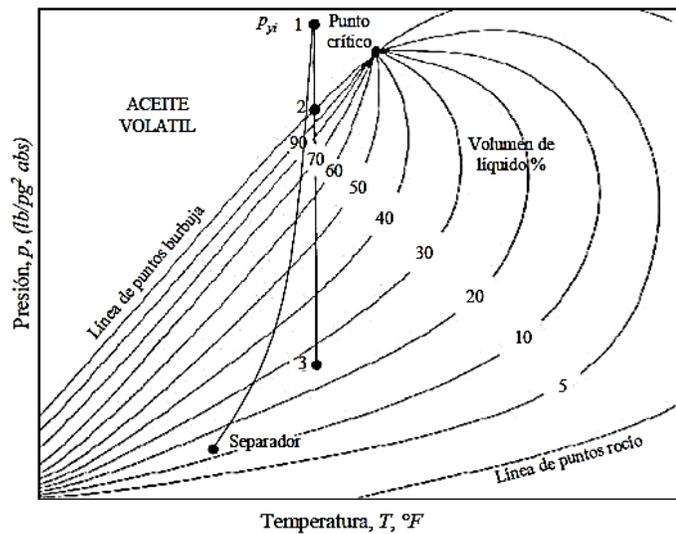


Figura 9.10: Diagrama de fase de presión contra temperatura para un yacimiento de aceite volátil.

10.4.3 Diagrama de fase de presión-temperatura para gas y condensados (retrógrado).

La **Fig. 10.3** presenta un diagrama común de un gas y condensado (gas retrógrado).

De donde se observa:

- El punto crítico se localiza más hacia la izquierda baja del diagrama, resultado de que los gases retrógrados contengan una menor cantidad de hidrocarburos pesados.
- Presenta una temperatura crítica menor a la de los aceites negros, y una cricondenterma mayor que la temperatura del yacimiento.
- Se encuentra en forma de gas a condiciones iniciales del yacimiento y conforme la presión del yacimiento decrece, alcanza el punto de rocío. La disminución de

presión inicia la condensación de líquido a partir del gas formando una cantidad apreciable de condensado que puede no fluir hacia los pozos productores.

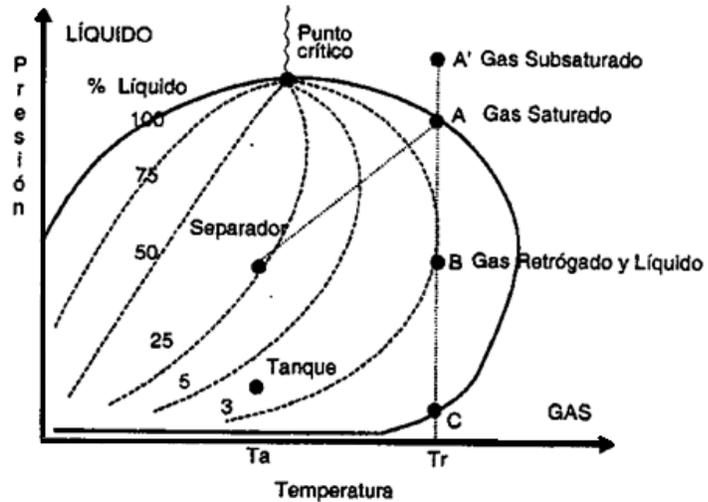


Figura 10.3: Diagrama de fase de un gas de condensación retrograda (Clark, 1969).

10.4.4 Diagrama de fase de presión-temperatura para gases húmedos.

La Fig. 10.4 es el diagrama de fase de presión-temperatura para un gas húmedo.

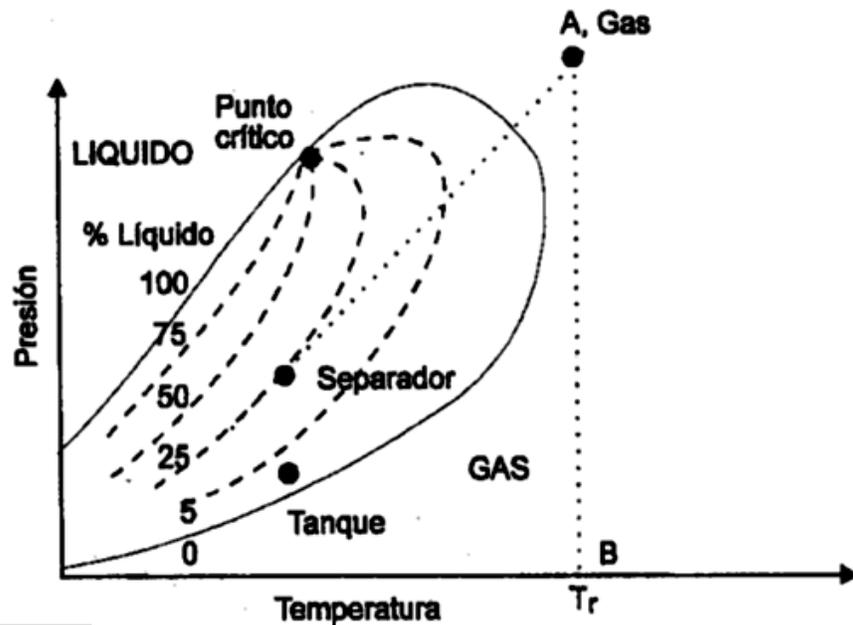


Figura 10.4: Diagrama de fase de presión contra temperatura para un yacimiento de gas húmedo (Clark, 1969).

Donde:

- La envolvente del diagrama de fase de la mezcla de hidrocarburos cae por debajo de la temperatura del yacimiento.
- Se conserva como un gas en el yacimiento y a lo largo de la caída de presión en el yacimiento provocada por la extracción.

10.4.5 Diagrama de fase presión-temperatura para gas seco.

En la **Fig. 10.5** se observa un diagrama común de presión-temperatura para un gas seco.

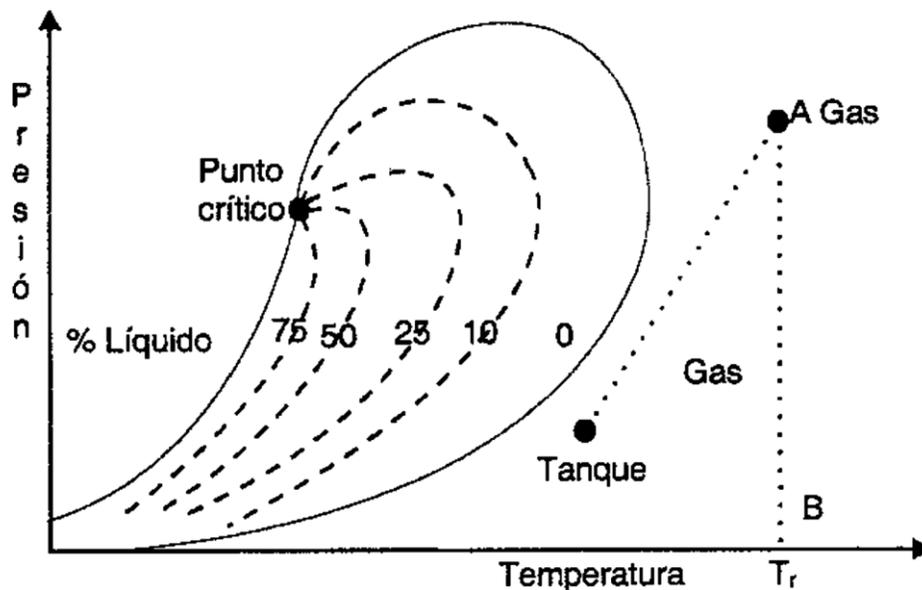


Figura 10.5: Diagrama de fases para un yacimiento de gas seco (Clark, 1969).

De donde se observa:

- A condiciones de presión y temperatura del yacimiento y en superficie, la mezcla de hidrocarburos sólo se encuentra presente en la fase gas.
- Las trayectorias de producción tanto a condiciones de yacimiento como de superficie no cruzan la envolvente de fases. Por lo tanto, no se forma líquido a condiciones de yacimiento ni a condiciones de superficie.

Capítulo 11.

Equilibrio líquido-vapor.

La producción de fluidos del yacimiento esta usualmente acompañada con variaciones en la composición, la presión y la temperatura, estos cambios no solo llevan al cambio de las propiedades de los fluidos sino también a la formación de nuevas fases. Debido a que los cambios dentro del yacimiento son relativamente lentos, es razonable asumir que las fases que coexisten en el yacimiento están en equilibrio. El equilibrio de fases es de interés para múltiples campos de la ingeniería y las variables principales que determinan este estado son la temperatura, la presión y la composición del sistema.

Las condiciones bajo las cuales las diferentes fases pueden existir son de importancia en el diseño de instalaciones superficiales y en el desarrollo de modelos composicionales, estos cálculos están basados en dos conceptos principales, en las constantes de equilibrio y en los cálculos flash.

11.1 Definiciones.

11.1.1 Constantes de equilibrio

En un sistema multicomponentes, la constante de equilibrio K_i para un componente esta definida como la fracción mol de este componente en la fase vapor, y_i con respecto a la fracción del componente en la fase líquida, la **ecuación 10.1** expresa esta relación:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}, \quad \dots\dots\dots (11.1)$$

donde:

K_i : Constante de equilibrio del componente i .

x_i : Fracción mol del componente i en fase vapor.

y_i : fracción mol del componente i en la fase líquida.

11.1.2 Solución ideal.

Una solución es ideal cuando cumple con las siguientes condiciones:

- Existe solubilidad mutua cuando los componentes son mezclados.
- No existe interacción química cuando los componentes se mezclan.
- Las fuerzas intermoleculares de atracción y repulsión son las mismas entre moléculas similares y no similares.

Las propiedades de las soluciones ideales conducen a dos resultados prácticos:

- No existen efectos de calentamiento cuando dos componentes de una solución ideal se mezclan.
- El volumen de una solución ideal es igual a la suma de los volúmenes de los componentes que pudieran ocupar como componentes líquidos puros a la misma presión y temperatura.

Las soluciones ideales no existen, solamente los gases a bajas presiones y los líquidos de series homologas se aproximan a una solución ideal a bajas presiones.

11.2 Formulaciones para un fluido ideal.

Partiendo de un balance molar para un componente i para una solución ideal y considerando las moles totales, moles de líquido y moles de vapor, la composición total de sistema del gas y del líquido está dado por la **ecuación 11.2**:

$$z(n_L + n_V) = x_i n_L + y_i n_V, \quad \dots \quad (11.2)$$

$$z n_t = x_i n_L + y_i n_V. \quad \dots \quad (11.3)$$

Utilizando la relación:

$$y_i = \frac{p_{vi}}{p} x_i, \quad \dots \quad (11.4)$$

o también

$$\sum y_i = \sum \frac{z n_t}{n_v + \frac{p}{p_{vi}} n_L} = 1. \quad \dots \quad (11.5)$$

11.2.1 Determinación de la presión de rocío y presión de burbuja para gases ideales.

Para la determinación de la presión de burbuja se supone que la cantidad de gas es despreciable por lo cual $n_v = 0$, $n_L = 1$ y $p = p_b$ por lo cual se tiene:

$$p_b = \sum_{j=1}^n z_j p_{vj}. \quad \dots \quad (11.6)$$

La presión de rocío se calcula como:

$$p_d = 1 / \sum_{j=1}^n \left(\frac{z_j}{p_{vj}} \right). \quad \dots \quad (11.7)$$

11.2.2 Ley de Raoult.

Con el fin de predecir las constantes de equilibrio de una solución ideal, la ley de Raoult establece una presión parcial (p_i) de un componente en un sistema multicomponente es el producto de su fracción molar en la fase líquida y la presión de vapor del componente.

$$p_i = p_{vi} \times x_i. \quad \dots \quad (11.8)$$

11.2.3 Ley de Dalton.

La ley de Dalton establece que la presión parcial de un componente es producto de su fracción molar en la fase gaseosa y_i y la presión total de un sistema:

$$p_i = p \times y_i. \quad \dots \quad (11.9)$$

y al combinar las **ecuaciones 11.8** y **11.9** se tiene que:

$$x_i p_{vi} = y_i p_i, \quad \dots \quad (11.10)$$

o bien:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{p_{vi}}{p_t} = K_i. \quad \dots \quad (11.11)$$

11.3 Formulaciones para un fluido no-ideal.

En general a presiones inferiores a los 100 *psia*, las leyes de Raoult y Dalton proveen una forma simple para estimar las constantes de equilibrio. En otro caso, los cálculos deben realizarse considerando una solución real y las constantes son una función de la presión, temperatura y composición.

$$K_i = K(p, T, z). \quad \dots \quad (11.12)$$

Dado que no siempre se cuenta con ecuaciones que representen correctamente a los fluidos, se emplean correlaciones par estimar la constante de equilibrio a bajas y moderadas presiones y temperaturas. Para estas correlaciones, se asume que son independientes de la composición de la mezcla de fluidos. Para una mezcla multicomponente, los valores de las constantes de equilibrio tenderán a converger a 1, $K_i = 1$ para todos los componentes a una cierta presión conocida como la presión de convergencia.

11.3.1 Correlación de Wilson.

Está representada con la ecuación **11.13**.

$$K_i = \frac{p_{ci}}{p} \exp \left[5.37 \times (1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right]. \quad \dots \dots \dots \quad (11.13)$$

Donde:

T_c y p_c son las temperaturas y presiones críticas del componente i y ω es el factor acéntrico de cada componente. Sin embargo existen tres factores que limitan el uso de las constantes de equilibrios calculadas con las leyes de Raoult-Dalton y son las siguientes:

- a) La mezcla de gases se supone que se comporta como un gas ideal, sin embargo este comportamiento se establece solamente a bajas presiones.
- b) La ley de Raoult solamente se aplica a soluciones ideales y la mayoría de las soluciones se separan de este comportamiento.
- c) La mayoría de los componentes gaseosos puros que existen en los hidrocarburos, se encuentran a presiones mayores que la crítica, por lo cual una presión verdadera para un componente puro no existe.

11.4 Metodologías para determinar las condiciones de equilibrio de una mezcla.

11.4.1 Cálculos flash.

Los cálculos flash son una parte integral de los procesos realizados en ingeniería de yacimientos y de procesos, estos son requeridos cuando se desea conocer la cantidad de moles de líquido y gas coexistiendo en un yacimiento a unas condiciones de presión y temperatura dadas. Estos cálculos se llevan a cabo para determinar la composición de las fases de hidrocarburos existentes. Dada la composición de un sistema de hidrocarburos a una presión y temperatura específicas, los cálculos flash se llevan a cabo para determinar las moles de la fase gaseosa, n_V , las moles de la fase líquida, n_L , la composición de la fase líquida, x_i , y la composición de la fase gaseosa, y_i . Los cálculos computacionales son iterativos y se calcula de la siguiente manera:

$$f(n_v) = \sum \frac{z_i(K_i-1)}{n_v(K_i-1)+1} = 0, \quad \dots \quad (11.14)$$

la cual se puede resolver para el número de moles de la fase vapor mediante alguna técnica iterativa, una vez obtenido el valor de n_v se puede emplear el método Newton Raphson como:

$$(n_v)_{new} = n_v - \frac{f(n_v)}{f'(n_v)}. \quad \dots \quad (11.15)$$

Se determina el número de moles de la fase líquida como:

$$x_i = \frac{z_i}{n_L + n_v K_i} \quad \dots \quad (11.16)$$

11.6 EJERCICIOS RESUELTOS

Ejercicio 11.1

Calcular la presión en el punto de burbuja a $200^\circ F$ de una mezcla cuya composición se muestra en la **Tabla 11.1**.

Tabla 11.1 Composición de la mezcla del ejercicio 11.1

Componente	Composición
C_3	0.56
nC_4	0.35
nC_5	0.9
Total	1.0

Solución:

Al considerar una solución ideal y haciendo uso de la presión de vapor a $150^\circ F$ primero se deben obtener las presiones de vapor de cada fracción, esto con la carta de Cox de la **Fig. 3.5**. Estas lecturas se observan en la **Tabla 11.2** y a continuación se emplea la **ecuación 11.6**, los resultados se presentan en la tabla anterior.

$$p_b = \sum_{j=1}^n z_j p_{vj}$$

Tabla 11.2 Solución del ejercicio 11.1

Componente	Composición	Presión de vapor (psia)	de $z_i p_{vi}$
C_3	0.56	620	347.2
nC_4	0.35	240	84
nC_5	0.09	70	6.3
Total	1.0		437.5

Por lo tanto la presión en el punto de burbujeo es de $437.5 \frac{lb}{pg^2abs}$.

Ejercicio 11.2

Empleando la ecuación para cálculo de puntos de rocío, determinar la presión en cuestión para la mezcla del ejercicio anterior.

Solución:

Primero deben determinarse las presiones de vapor, las cuales pueden ser obtenidas mediante la carta de Cox de la **Fig. 3.5** o mediante alguna correlación para la temperatura deseada, para posteriormente emplear la ecuación 11.7, los resultados se muestran en la **Tabla 11.3**.

$$p_d = 1 / \sum_{j=1}^n \left(\frac{z_j}{p_{vj}} \right)$$

Tabla 11.3 Resultados del ejercicio 11.2

Componente	Composición	Presión de vapor (psia)	z_i/p_{vi}
C_3	0.56	620	0.000903
nC_4	0.35	240	0.001458
nC_5	0.09	70	0.001285

Total	1.0	$\sum_{j=1}^n \left(\frac{z_j}{p_{vj}} \right) =$	0.003647
-------	-----	--	----------

A partir de la **ecuación 11.7** se tiene:

$$p_d = \frac{1}{0.003647} = 274.18 \frac{lb}{pg^2 abs}.$$

Capítulo 12.

Hidratos de gas.

Una vez que el agua está cercana a su punto de congelamiento se comienzan a formar pequeñas cavidades dentro de los enlaces, estos enlaces no serán estables a menos que las cavidades recién formadas sean llenadas con gas. Estas nuevas estructuras estabilizadas mediante moléculas de gas, son llamadas hidratos de gas.

Su apariencia es similar a la de la nieve o el hielo, sin embargo permanecen en estado sólido hasta temperaturas tan altas como 35°C. Ejemplos de gases que pueden estabilizar las moléculas del agua son el metano (CH_4) y el dióxido de carbono (CO_2), la temperatura de formación de los hidratos incrementa con la presión. Durante los procesos de transporte de los hidrocarburos hasta las plantas de procesamiento la caída de temperatura puede ser considerable y esto puede promover la presencia de hidratos de gas que llevan al taponamiento de las líneas de producción, debido a ello es necesario considerar la formación de hidratos cuando se está realizando el diseño de las líneas de transporte (Pedersen, 2007).

La **Fig. 12.1** muestra el comportamiento de fases de un hidrato de gas puro, la línea AB representa las condiciones de equilibrio entre los hidratos en forma gaseosa y hielo. la línea BC representa la línea de equilibrio entre el gas y el agua en forma líquida, mientras que la línea CD representa los puntos de equilibrio entre los hidratos de gas en estado líquido y el agua en forma líquida.

Cuando se trata de una mezcla de gases es posible que la curva de los hidratos pase a través de la envolvente de fases de la mezcla de gases como es mostrado en la **Fig. 12.2** a diferencia del componente puro, en la línea CD se tiene la coexistencia de tres fases en equilibrio.

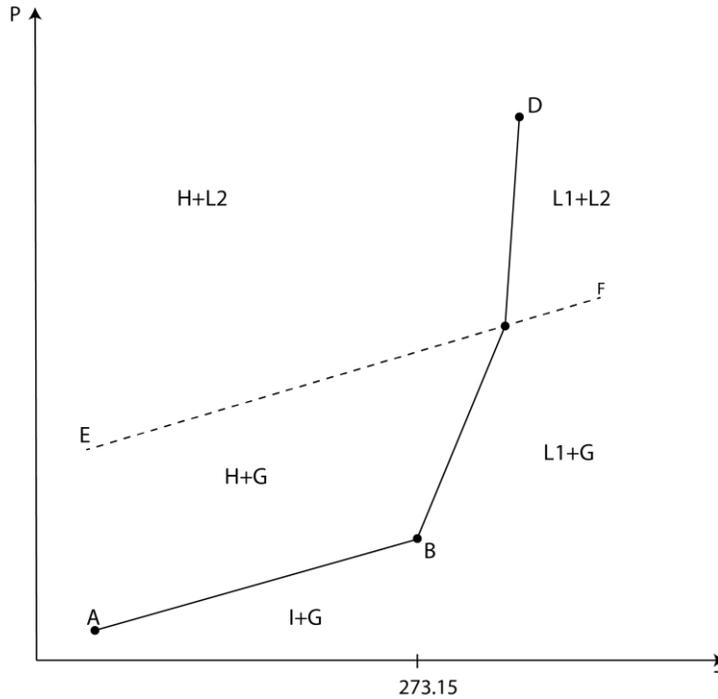


Figura 12.1 Diagrama de fases para un hidrato de gas puro, G (gas), H, (hidrato), L1 (agua líquida), L2 (hidrato en estado líquido).

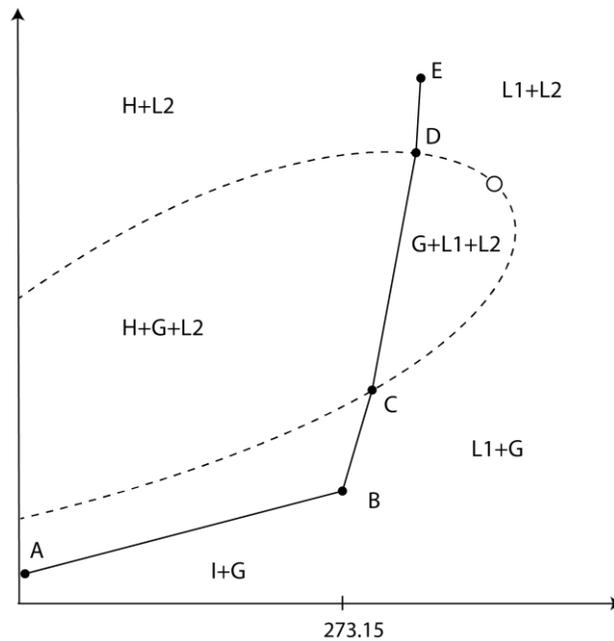


Figura 12.2 Diagrama de fases para un hidrato con una mezcla de gases.

12.1 Tipos de hidratos.

Se pueden formar tres diferentes tipos de estructuras de hidratos, esto depende de la composición del gas y del aceite que están en contacto con el agua, estas estructuras son de tipo I, II y H, cada tipo de estructura contiene un número de cavidades de diferentes tamaños. En un hidrato estable, las moléculas de gas ocupan algunas de las cavidades formadas, las estructuras I y II contienen cavidades de diferentes tamaños, pequeñas y grandes, mientras que las de tipo H contienen cavidades pequeñas, medianas y muy grandes, estas estructuras son mostradas en la **Fig. 12.3**.

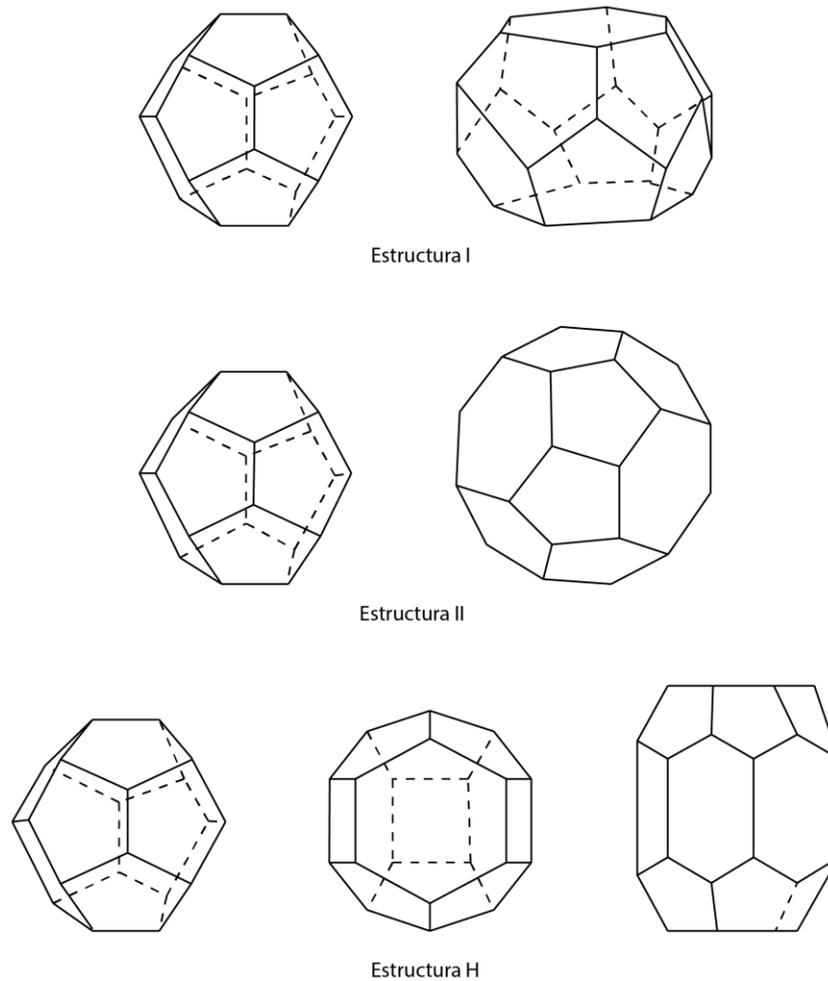


Figura 12.3 Estructura de las cavidades de los hidratos.

Algunas moléculas pueden entrar dentro de cualquier estructura como es el caso del metano, sin embargo moléculas tales como el Iso-Butano, sólo podrá entrar en las cavidades grandes de la estructura II.

12.2 Modelamiento de la formación de hidratos.

La formación de hidratos se da cuando el estado es energéticamente más favorable comparado con otro estado como es el agua líquida, esta transformación de agua a un hidrato puede observarse como dos pasos:

1. Agua líquida o hielo (α) \rightarrow Estructura de hidrato vacía (β)
2. Estructura de hidrato vacía (β) \rightarrow Hidrato (H)

Donde α , β y H son usados para identificar los tres estados considerados, el estado β es meramente hipotético y es considerado para el modelamiento. El estado más energéticamente favorable, será aquel que tenga el menor potencial químico. La diferencia de potencial químico del agua en forma de hidrato H y del agua en estado puro α esta dado por la **ecuación 12.1**:

$$\mu_w^H - \mu_w^\alpha = (\mu_w^H - \mu_w^\beta) + (\mu_w^\beta - \mu_w^\alpha). \quad \dots\dots\dots (12.1)$$

El primer término del lado derecho, representa el efecto de estabilización del hidrato causado por la adsorción de moléculas de gas, esta diferencia de potencial químico puede ser calculado mediante la **expresión 12.2**:

$$(\mu_w^H - \mu_w^\beta) = RT \sum_{i=1}^{NCAV} v_i \ln \left(1 - \sum_{k=1}^N Y_{ki} \right). \quad \dots\dots\dots (12.2)$$

Donde v_i es el número de cavidades de tipo i por molécula de agua y Y_{ki} denota la posibilidad de que una cavidad i puede ser ocupada por una molécula de gas de tipo k . $NCAV$ es el número de cavidades por unidad de estructuras de hidratos, N es el número de compuestos gaseosos que pueden entrar en las cavidades, la probabilidad Y_{ki} es estimada mediante la teoría de adsorción de Lagmuir.

$$Y_{ki} = \frac{C_{ki} f_k}{1 + \sum_{j=1}^N C_{ji} f_j} \quad \dots\dots\dots (12.3)$$

Donde f_k es la fugacidad del componente k y C_{ki} es una constante de adsorción dependiente de la temperatura que es específica para cada cavidad y para cada componente.

De la **ecuación 12.3** se puede notar que las fugacidades son necesarias para calcular la diferencia de potenciales químicos, en el equilibrio, cada componente tendrá las mismas fugacidades en las diferentes fases. Para simular la formación de hidratos se dependerá de las fugacidades, las cuales pueden ser estimadas mediante una ecuación de estado y dependerán de la ecuación seleccionada.

12.3 Cálculos flash para hidratos.

La formación de hidratos no siempre puede ser evitada tanto por cuestiones ecológicas, considerando el uso de inhibidores, como por cuestiones económicas, pues resulta muy caro mantener a las tuberías fuera de la zona de formación de hidratos, por lo que se vuelve esencial determinar de manera cuantitativa la cantidad de hidratos que pueden formarse, esto es resolviendo los cálculos flash para determinar el número de moles de hidratos que se pueden formar de una corriente, la solución de los cálculos flash requiere evaluar las fugacidades de cada componente en la fase de hidratos.

El siguiente procedimiento propuesto por Pedersen (2007) puede ser empleado para resolver los cálculos flash considerando la fase de hidratos:

1. Se estiman constantes de equilibrio iniciales haciendo uso de la aproximación de Wilson, sin embargo las estimaciones de los coeficientes de fugacidad serán para todas las fases excepto para los sólidos puros y los hidratos, el valor es 1.0, con esta estimación la relación de coeficientes de fugacidad es igual a las constantes de equilibrio. La fase gas se asume como un gas ideal y se asume que la fase aceite no contiene agua y la fase agua no contiene componentes hidrocarburos.
2. Se calculan las composiciones y cantidades de cada fase que corresponden a las fugacidades estimadas en 1.
3. Una vez que se tienen las composiciones, se recalculan las fugacidades $f_k^{mix}, k = 1, 2, \dots, N$
4. Se calcula un factor de corrección mediante la **ecuación 12.4:**

$$\begin{aligned} \theta &= \ln f_w^H - \ln f_w^{mix} \\ &= \sum_{i=1}^{NCAV} v_i \ln \left(1 - \sum_{k=1}^N \frac{C_{ki} f_k}{1 + \sum_{j=1}^N C_{ji} f_j} \right) + \ln f_w^H \\ &\quad - \ln f_w^{mix} . \end{aligned} \quad \dots \quad (12.4)$$

Los nuevos estimados para los hidratos son calculados a partir de las fugacidades de la mezcla mediante la **ecuación 12.5**:

$$\ln f_w^H = \ln f_w^{mix} + \theta, k \dots \dots \dots (12.5)$$

$$= 1, 2, \dots, N .$$

- Una vez estimadas las composiciones de los componentes que no forman parte de los hidratos, se estiman las composiciones de los hidratos a partir de la **ecuación 12.6**.

$$\frac{x_k}{x_w} = \sum_{i=1}^{NCAV} v_i \frac{C_{ki} f_k}{1 + \sum_{j=1}^N C_{ji} f_j}; k \dots \dots \dots (12.6)$$

$$= 1, 2, \dots, N$$

- Basados en el comportamiento de las fugacidades, se puede estimar una nueva cantidad en cada fase y se establecen nuevas composiciones.
- De no converger, se regresa a 3.

Bibliografía

1. AHMED, Tarek, "Equations of State and PVT Analysis: Applications for Improved Reservoir Modeling", Gulf Publishing Company Houston, Texas, 2007.
2. BANZER, Carlos, "Correlaciones Numéricas P.V.T.", Universidad del Zulia, Instituto de Investigaciones Petroleras, Fundación de servicios técnicos petroleros, Maracaibo, 1996.
3. BEGGS, H. D., and Robinson, J. R., "Estimating the Viscosity of Crude Oil Systems", Journal of Petroleum Technology, 1975.
4. BELLO, Carlos Arturo, "Fundamentos de termodinámica del equilibrio físico y químico", Modulo 1, dirección electrónica,

<http://es.slideshare.net/juankparra90/modulo-1-termodinamica-avanzada>

(descargado el 01 de marzo del 2016).

5. BENITEZ, Yasmire, “Ecuaciones de estado de los gases”, Sexta lección, dirección electrónica,
https://alojamientos.uva.es/guia_docente/uploads/2011/469/45750/1/Estructura_Formal_6_Ecuaciones_de_gases_reales (descargado el 01 de marzo del 2016)
6. BENITEZ, Yasmire, “Gases reales”, Lección 32, Dinámica de los fluidos ideales, Física Universitaria, dirección electrónica, https://www.academia.edu/6228571/II.-GASES_REALES (descargado el 05 de marzo del 2016).
7. BIDNER, Mirtha Susana, “Propiedades de la roca y los fluidos en reservorios de petróleo”, Primera Edición, Eudeba, Argentina, 2001.
8. BUECHE, Frederick J., “Física General”, Décima Edición, Mc Graw Hill, México, 2007.
9. BURCIK Emil, “Properties of Petroleum Reservoir Fluids”, International Human Resources Development Corporation, 1979.
10. CRAFT, B.C. Hawkins, M. and Terry, R.E., “Applied Petroleum Reservoir Engineering,” Pentice Hall, 1991.
11. CLARK, N. J., “Elements of Petroleum Reservoirs,” SPE-AIME, 1969.
12. CUAUTLI, Teresa, “Apuntes de Propiedades de los fluidos”, Tesis para obtener el título de Ingeniero Petrolero, Facultad de Ingeniería, Unam, México, 2004.
13. DAKE, L. P., “Fundamentals of Reservoir Engineering”, Elsevier, 1978.
14. DANESH, Alí, “PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids” Gulf Publishing Co., Houston, Texas, 2007.

15. H. WHITSON, Curtis, "Fluid Properties", Petroleum Engineering Data Book, Mayo, 1994.
16. LAKE, W. L., "Enhanced Oil Recovery". Prentice Hall, 1989.
17. MC CAIN, William, "The Properties of Petroleum". Pennwell Books, 1990.
18. TIMOSHENKO, Gere, "Mecánica de materiales", segunda edición, Iberoamerica, 1986.

APENDICE A.

Solución de una ecuación cúbica de estado.

Considerando la ecuación cúbica general:

$$Z^3 + a_1 Z^2 + a_2 Z + a_3 = 0. \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

Se calcula Q y J con las expresiones:

$$Q = \frac{3a_2 - a_1^2}{9} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

y

$$J = \frac{9a_1 a_2 - 27a_3 - 2a_1^3}{54}. \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

Posteriormente se obtiene un discriminante con la ecuación:

$$D = Q^3 + J^2, \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

si $D > 0$, la ecuación solo tiene una raíz real y se obtiene con la expresión:

$$Z_1 = (J + \sqrt{D})^{1/3} + (J - \sqrt{D})^{1/3} - \frac{a_1}{3} \quad \dots\dots\dots (A.5)$$

o

si $D < 0$, la ecuación tiene tres raíces reales y se calculan con las expresiones siguientes:

$$Z_1 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{a_1}{3}, \quad \dots \quad (A.6)$$

$$Z_2 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3} + 120^\circ\right) - \frac{a_1}{3}, \quad \dots \quad (A.7)$$

y

$$Z_3 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3} + 240^\circ\right) - \frac{a_1}{3}. \quad \dots \quad (A.8)$$

Donde

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{J}{\sqrt{-Q^3}}\right), \quad \dots \quad (A.9)$$

si $D = 0$, la ecuación tiene tres raíces reales y dos de ellas son iguales y se calculan

$$Z_1 = 2J^{1/3} - \frac{a_1}{3} \quad \dots \quad (A.10)$$

y

$$Z_2 = Z_3 = -J^{1/3} - \frac{a_1}{3}. \quad \dots \quad (A.11)$$

Apéndice B

Propuesta de código para resolver ecuaciones de estado cúbicas

```
class EOS
{
public static void EOSSolver()
{
    //mixcomp();

    coeficientes();
    mixcoef();
    EOSpar();
    roots();
    if (v.root[3] == 0)
    {
        v.factorzL = Math.Min(v.root[0], Math.Min(v.root[1], v.root[2]));
    }
    else
    {
        v.factorzL = v.root[3];
    }
}
```

```

mixcoefy();
EOSpar();
roots();
if (v.root[3] == 0)
{
    v.factorzV = Math.Max(v.root[0], Math.Min(v.root[1], v.root[2]));
}
else
{
    v.factorzV = v.root[3];
}

}

public static void mixcoef()
{
    v.a1 = 0;
    v.B1 = 0;

    for (int i = 0; i < v.contador; i++)
    {
        for (int j = 0; j < v.contador; j++)
        {
            v.a1 = v.a1 + v.x[i] * v.x[j] * Math.Sqrt(v.arrayb[i] * v.arrayb[j] * v.aw[i] *
v.aw[j]);
        }
        v.B1 = v.B1 + v.x[i] * v.arrayb[i];
    }
}

public static void mixcoefy()

```

```

{
    v.a1 = 0;
    v.B1 = 0;
    for (int i = 0; i < v.contador; i++)
    {
        for (int j = 0; j < v.contador; j++)
        {
            v.a1 = v.a1 + v.y[i] * v.y[j] * Math.Sqrt(v.arraya[i] * v.arraya[j] * v.aw[i] *
v.aw[j]);
        }
        v.B1 = v.B1 + v.y[i] * v.arrayb[i];
    }
}
public static void coeficientes()
{
    if (v.global==3) //This is for peng robinson
    {
        for (int i = 0; i < v.contador; i++)
        {
            v.arraya[i] = (Single)0.457235 * Math.Pow(v.R * v.Tc[i], 2) / v.pc[i];
            v.arrayb[i] = (Single)0.077796 * v.R * v.Tc[i] / v.pc[i];
            //COEFICIENTE m para peng robinson
            if (v.w[i] <= 0.49)
            {
                v.mcoefPR = 0.37464 + 1.54226 * (v.w[i]) - 0.26992 * Math.Pow(v.w[i],
2);
            }
            else

```

```

    {
        v.mcoefPR = 0.3796 + 1.485 * v.w[i] - 0.1644 * Math.Pow(v.w[i], 2) +
0.01667 * Math.Pow(v.w[i], 3);
    }
    v.redtemp = v.Tyac / v.Tc[i];
    v.aw[i] = Math.Pow(1 + v.mcoefPR * (1 - Math.Sqrt(v.redtemp)), 2);
}
}

```

```

if (v.global == 2) //This is SRK

```

```

{
    for (int i = 0; i < v.contador; i++)
    {

        v.arraya[i] = (Single)0.42748 * Math.Pow(v.R * v.Tc[i], 2) / v.pc[i];
        v.arrayb[i] = (Single)0.08664 * v.R * v.Tc[i] / v.pc[i];
        //COEFICIENTE m para SRK

        v.mcoef = 0.48 + 1.574 * (v.w[i]) - 0.176 * Math.Pow(v.w[i], 2);

        v.redtemp = v.Tyac / v.Tc[i];
        v.aw[i] = Math.Pow(1 + v.mcoef * (1 - Math.Sqrt(v.redtemp)), 2);
    }
}

```

```

if (v.global == 1) //This is RK

```

```

{
    for (int i = 0; i < v.contador; i++)
    {

        v.arraya[i] = (Single)0.42748 * Math.Pow(v.R * v.Tc[i], 2) / v.pc[i];

```

```

v.arrayb[i] = (Single)0.08664 * v.R * v.Tc[i] / v.pc[i];
//COEFICIENTE m para SRK

v.redtemp = v.Tyac / v.Tc[i];
v.aw[i] = 1/v.redtemp;
}
}

}
public static void EOSpar()
{
double delta1= 0, delta2 = 0;
v.A = v.a1 * v.presion * 1 / v.R / v.R / v.Tyac / v.Tyac;
v.B = v.B1 * v.presion / v.R / v.Tyac;

if (v.global==3)
{
delta1 =2;
delta2 = -1;
}
if (v.global == 2)
{
delta1 = 1;
delta2 = 0;
}
if (v.global == 1)
{
delta1 = 1;
delta2 = 0;
}
}

```

```

    }
    //v.alpha = v.B - 1;
    //v.betha = v.A - (2 * v.B) - 3 * Math.Pow(v.B, 2);
    //v.gamma = -(v.A * v.B) + Math.Pow(v.B, 2) + Math.Pow(v.B, 3);
    v.alpha = -(1+v.B-delta1*v.B);
    v.betha = v.A + (delta2) * Math.Pow(v.B, 2) -delta1*v.B- (delta1) *
Math.Pow(v.B, 2);
    v.gamma = -(v.A*v.B+delta2*Math.Pow(v.B,2)-delta2*Math.Pow(v.B,3));
}
public static void roots()
{
    for (int i = 0; i < 4; i++)
    {
        v.root[i] = 0;
    }
    v.p = v.betha - Math.Pow(v.alpha, 2) / 3;
    v.q = v.gamma + 2 * Math.Pow(v.alpha / 3, 3) - v.alpha * v.betha / 3;
    v.disc = Math.Pow(v.q / 2, 2) + Math.Pow(v.p / 3, 3);

    if (v.disc < 0)
    {
        v.m = 2 * Math.Sqrt(-v.p / 3);
        v.o = 3 * v.q / v.p / v.m;
        v.tetha = Math.Acos(v.o) / 3;
        for (int i = 0; i <= 2; i++)
        {
            v.root[i] = v.m * Math.Cos(v.tetha + (i * 2f / 3f) * Math.PI) - v.alpha / 3;
        }
    }
    else

```

```

{
    v.r1 = (float)(-v.q / 2);
    v.r2 = (float)Math.Sqrt(v.disc);
    v.r3 = (float)(-v.q / 2);
    v.r4 = (float)Math.Sqrt(v.disc);

    if (v.r1 + v.r2 < 0 && v.r3 - v.r4 < 0)
    {
        v.root[3] = -Math.Pow(-(v.r1 + v.r2), (double)1 / 3) - Math.Pow(-(v.r1 - v.r2),
(double)1 / 3) - (v.alpha / 3);
        goto label1;
    }
    if (v.r1 + v.r2 < 0)
    {
        v.root[3] = -Math.Pow(-(v.r1 + v.r2), (double)1 / 3) + Math.Pow(v.r1 - v.r2,
(double)1 / 3) - (v.alpha / 3);
        goto label1;
    }
    if (v.r3 - v.r4 < 0)
    {
        v.root[3] = Math.Pow(v.r1 + v.r2, (double)1 / 3) - Math.Pow(-(v.r1 - v.r2),
(double)1 / 3) - (v.alpha / 3);
        goto label1;
    }
    v.root[3] = Math.Pow(v.r1 + v.r2, (double)1 / 3) + Math.Pow(v.r1 - v.r2,
(double)1 / 3) - (v.alpha / 3);
    label1: v.IterationLimit = v.IterationLimit + 1;

}
}

```

}
}