



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**METODOLOGÍA PARA CALCULAR LA PRESIÓN
MÍNIMA DE MISCIBILIDAD CON BASE A UN
MODELO TERMODINÁMICO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO PETROLERO

PRESENTA:

CECILIA MENDOZA RICARDO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. BERNARDO CARREÓN CALDERÓN



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2018

Agradecimientos

A mis padres Teresa Ricardo Pérez y Rogelio Mendoza Nicolás, por su amor incondicional, su apoyo brindado, sus esfuerzos y sacrificios durante todos estos años sin los cuales no fuera posible estos logros. Especialmente a mi mamá porque gracias a ti pude llegar hasta aquí.

A mi hermano Juan José, por motivarnos cuando más lo necesitábamos. A su esposa Magali Hernández Rosales, por siempre estar de mi lado.

A mi hermana Erika, por consentirme. A mi sobrino Jesús, por darme los mejores juegos de mi infancia. A la pequeña Claudia, por que espero que siga nuestro ejemplo.

A mi hermano Omar, por nunca dejarme sola y hacerme saber que siempre puedo contar contigo aún en los momentos más difíciles. Porque sin tu apoyo esto no hubiera sido posible: Gracias. A su esposa Gloria Alonso Rivero, por escucharme en los momentos difíciles y darnos a Constanza.

A mi hermana Jacqueline, por ser mi mejor amiga y confidente, gracias por nunca dejarme rendir. A su esposo Fernando Esquivel Chagoza, por su complicidad todos estos años. A mi querida sobrina Samantha, por darme tanta alegría y amor.

A mi hermana Teresita, por cuidar de mi siempre. A mi hermosa sobrina Daniela, por ser mi inspiración en muchas ocasiones.

A Juan Carlos Yee Flores, tu ayuda ha sido fundamental, has estado conmigo incluso en los momentos más turbulentos. Por enseñarme a tocar el cielo sin despegar los pies del suelo. Por todo tu amor. Te Amo.

A Rafael Juárez Cuevas y Alicia Reyna Espinoza, por ser mis segundos padres en los momentos cruciales de mi vida, y enseñanzas que me han dado. A Consuelo, por ser mi mejor amiga de toda mi infancia y siempre darme ánimos.

A mi prima Rita A. Chávez Mendoza, por su amistad incondicional y todos esos momentos de locura que hemos pasado juntas.

A todos mis amigos que me acompañaron en los momentos más complicados de la universidad, que siempre me enseñaron y apoyaron durante este proceso.

A Ing. Héctor E. Gallardo Ferrera por su amistad, apoyo y consejos durante toda mi formación universitaria.

A Humberto Cisneros Aguilar, por su amistad, infinita paciencia y gran apoyo sin el cual este trabajo no sería posible.

A Dr. Edgar A. Cazares Ibáñez por todos sus consejos y apoyo brindado.

A mi asesor, Dr. Bernardo Carreón Calderón por su tiempo, dedicación y enseñanzas que me ha brindado durante todo este tiempo.

A mi sinodal, Dr. Erick E. Luna Rojero por ayudarme a ser parte de esta institución, apoyo y por todos sus consejos para la mejora mi persona.

A mi sinodal, M.I. Alfredo León García por su tiempo y pasión entregada en la revisión de este trabajo.

A mi sinodal, Dr. Fernando Samaniego Verduzco por su tiempo, ayuda y consejos para la mejora de este trabajo.

A mi alma mater, Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería por darme todos los medios y los recursos para poder culminar mis estudios.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por brindarme todas las facilidades para poder mejorar mis conocimientos.

Contenido

Agradecimientos	ii
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABLAS	ix
INTRODUCCIÓN	1
1. Comportamiento de fase de las mezclas de hidrocarburo	2
1.1. Propiedades de los fluidos.....	2
1.1.1. Diagramas de fase	2
1.2. Clasificación de los fluidos del yacimiento	9
1.2.1. Yacimiento de aceite negro (gas disuelto de bajo encogimiento).....	9
1.2.2. Yacimiento de aceite volátil (aceite y gas disuelto de alto encogimiento).....	10
1.2.3. Yacimientos de gas y condensado o gas retrogrado	10
1.2.4. Yacimiento de gas húmedo	11
1.2.5. Yacimiento de gas seco	12
1.3. Pruebas PVT para Recuperación mejorada	12
1.3.1. Prueba de hinchamiento	12
1.3.2. Prueba de tubo delgado	14
2. Caracterización de las fracciones indefinidas de las mezclas de hidrocarburos	15
2.1. Asignación de propiedades críticas a pseudo-componentes	16
2.1.1. Número de carbón (CN)	16
2.1.2. Agrupamiento o Lumping.....	17
2.2. Caracterización de las propiedades de la fracción indefinida por medio de correlaciones	18
2.2.1. Correlación de Cavett.....	18
2.2.2. Correlación de Lee-Kesler.....	19
2.2.3. Correlación de Riazi-Daubert	20
2.2.4. Correlación de Wilson para calcular las constantes de equilibrio.	21
2.3. Caracterización de la fracción indefinida por contribución de grupos funcionales	21
2.3.1. Grupos funcionales o grupos de contribución	21
2.3.2. Método de Carreón <i>et al.</i>	21
3. Ecuaciones de Estado	24

3.1.	Ecuación cúbica de estado para mezclas.....	24
3.1.1.	Ecuación cúbica de estado de Van Der Waals (VDW)	24
3.1.2.	Ecuación cúbica de estado de Redlich-Kwong (RK).....	26
3.1.3.	Ecuación cúbica de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK)	27
3.1.4.	Ecuación cúbica de estado de Peng-Robinson (PR)	28
3.2.	Reglas de mezclado.....	29
3.2.1.	Reglas de mezclado clásicas	30
3.2.2.	Reglas de mezclado no clásicas	31
3.3.	Cálculos Flash.....	32
4.	Presión Mínima de Miscibilidad	36
4.1.	Conceptos de miscibilidad	36
4.2.	Mecanismos de miscibilidad	39
4.2.1.	Vaporización de gas.....	39
4.2.2.	Condensación de gas.....	40
4.2.3.	Vaporización/Condensación de gas	41
4.3.	Tipos de cálculos para encontrar PMM	43
4.3.1.	Simulación celda a celda	44
4.3.2.	Enfoque de la línea de unión.....	45
4.3.3.	Modelo de celda de mezcla múltiple (MCM).....	47
5.	Modelado.....	48
5.1.	Metodología.....	48
5.1.1.	Mecanismo de Vaporización (MV)	49
5.1.2.	Mecanismo de Condensación (MC)	50
5.2.	Algoritmo	50
5.3.	Discusión de resultados	57
5.3.1.	Sistema 1: Aceite con tres componentes hidrocarburos	57
5.3.2.	Sistema 2: Mezcla multicomponente con fracción indeterminada	60
5.3.3.	Varios sistemas.....	63
	CONCLUSIONES.....	67
	Apéndice A: Métodos de Resolución de Ecuaciones Cúbicas.....	68
A.1	Método de Newton-Raphson (NR) para resolver EOS Cúbicas.....	68
A.2	Método de Cardano para resolver EOS cúbicas.....	69
	Apéndice B: Tablas de Parámetros de interacción binaria.	71
B.1	Para la EDE de Soave-Redlich-Kwong (25).	71
B.2	Para la EDE de Peng-Robinson.	72

Apéndice C: Condiciones de Equilibrio termodinámico	73
C.1 Equilibrio y Espontaneidad.....	73
C.2 Energía libre de Gibbs (G).....	74
C.3 Equilibrio químico.....	75
Apéndice D: Fundamentos en Equilibrio de Fases	77
D.1 Ecuación de Rachford-Rice (RR).....	77
D.2 Fugacidades y Coeficientes de fugacidades.....	79
Apéndice E: Tabla de propiedades física de los componentes hidrocarburos (29)	80
Nomenclatura	84
Bibliografía.....	¡Error! Marcador no definido.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1 Diagrama de presión-temperatura p-T de un componente puro (Danesh, 2003)</i>	4
<i>Figura 1.2 Diagrama presión-volumen p-V de un componente puro (Danesh, 2003)</i>	5
<i>Figura 1.3 Diagrama presión y temperatura p-T de una mezcla binaria (Danesh, 2003)</i>	5
<i>Figura 1.4 Gráficos cualitativos p-T y p-V para una componente puro y una mezcla (Edmister y Lee, 1984)</i>	6
<i>Figura 1.5 Diagrama de fase p-T de una mezcla multicomponente (McCain, 1990)</i>	7
<i>Figura 1.6 Diagrama ternario (McCain, 1990)</i>	7
<i>Figura 1.7 Diagrama de fase ternario de mezclas de metano, propano y pentano a 500 psia y 160°F con líneas de equilibrio (McCain, 1990)</i>	8
<i>Figura 1.8 Diagrama de fase ternarios para la mezcla de la Figura 1.7 a una presión de 1500 psia y 160° F (McCain, 1990)</i>	8
<i>Figura 1.9 a) Diagrama de fase pseudo-ternario de un aceite sintético con dióxido de carbono. b) Diagrama de fase pseudo-ternario de mezclas de un separador de aceite con dióxido de carbono (Silva y Orr, 1987)</i>	9
<i>Figura 1.10 Envoltante de fase del aceite negro (McCain, 1990)</i>	10
<i>Figura 1.11 Diagrama de fase del aceite volátil (McCain, 1990)</i>	10
<i>Figura 1.12 Diagrama de fase de un gas y condensado (McCain, 1990)</i>	11
<i>Figura 1.13 Diagrama de fase de un gas húmedo (McCain, 1990)</i>	11
<i>Figura 1.14 Diagrama de gas seco (McCain, 1990)</i>	12
<i>Figura 1.15 Experimento de hinchamiento (Danesh, 2003)</i>	13
<i>Figura 1.16 Representación esquemática de una prueba de hinchamiento (Pedersen et al., 2015)</i>	13
<i>Figura 1.17 Diagrama esquemático de los aparatos del tubo delgado (Danesh, 2003)</i>	14
<i>Figura 2.1 Diagrama que corresponde a la expansión de la fracción plus en carbonos equivalentes (CN) (Pedersen et al., 2015)</i>	16
<i>Figura 2.2 Porcentaje mol vs número de carbón para una mezcla de gas y condensado (Pedersen et al., 2015)</i>	17
<i>Figura 3.1 Curva p-V para un componente puro (Pedersen et al., 2015)</i>	25
<i>Figura 3.2 Relación observada por Soave entre aac y T_{Tc} (Pedersen et al., 2015)</i>	28
<i>Figura 3.3 Diagrama de un proceso flash PT (Pedersen et al., 2015)</i>	33
<i>Figura 4.1 Diagrama ternario de un fluido en equilibrio de fase a presión y temperatura constante (Danesh, 2003)</i>	37
<i>Figura 4.2 Miscibilidad a primer contacto (Danesh, 2003)</i>	38
<i>Figura 4.3 Diagrama de fase del mecanismo de vaporización a presión mínima de miscibilidad (Danesh, 2003)</i>	38
<i>Figura 4.4 Mecanismo de vaporización ilustrado mediante un diagrama ternario para una mezcla de C1, C4 y C10 (Pedersen et al., 2015)</i>	40
<i>Figura 4.5 Miscibilidad obtenida a través del mecanismo de vaporización. (Pedersen et al., 2015)</i>	40
<i>Figura 4.6 Principio de condensación ilustrado mediante un diagrama ternario para una mezcla de C1, C4 y C10 (Pedersen et al., 2015)</i>	41

Figura 4.7 Miscibilidad obtenida a través del mecanismo de condensación. La miscibilidad se desarrolla cerca del pozo en el que se inyecta gas (Pedersen et al., 2015)	41
Figura 4.8 Desarrollo de la miscibilidad obtenida a través del mecanismo combinado vaporización/condensación (Pedersen et al., 2015).....	42
Figura 4.9 Ilustración de los tres tipos de mecanismos: vaporización, condensación y vaporización/condensación (Pedersen et al., 2015).....	42
Figura 4.10 Diagrama de flujo de un experimento de contacto múltiple hacia delante.....	43
Figura 4.11 Esquema de cálculo del método multi-celda: a) Aceite estancado, b) Exceso de movimiento y c) Criterio de movilidad (Pedersen et al., 2015).....	45
Figura 4.12 Ilustración de contactos repetidos en el método de celda de mezcla múltiple. (G: composición de gas de inyección, O: composición de aceite de yacimiento, Y: composición de gas de equilibrio, X: composición líquida de equilibrio) (Ahmadi and Jonhs, 2011).....	47
Figura 5.1 Mecanismo de vaporización a contacto múltiple.....	49
Figura 5.2 Mecanismo de condensación a contacto múltiple	50
Figura 5.3 Esquematación del enriquecimiento del gas en el mecanismo de vaporización	52
Figura 5.4 Esquematación del enriquecimiento del aceite en el mecanismo de condensación	53
Figura 5.5 Diagrama de Flujo para el mecanismo de condensación (MC)	55
Figura 5.6 Diagrama de Flujo del mecanismo de vaporización (MV)	56
Figura 5.7 Grafica comparativa de resultados para MV	58
Figura 5.8 Comportamiento de n_g para MV	59
Figura 5.9 Grafica comparativa de resultados para MC	59
Figura 5.10 Comportamiento de n_g para MC	60
Figura 5.11 Grafica del comportamiento del mecanismo de vaporización mediante dos tipos diferentes de caracterizaciones	62
Figura 5.12 Grafica del comportamiento del mecanismo de condensación mediante dos tipos diferentes de caracterizaciones	62

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 <i>Coefficientes a_i y b_i de las ecuaciones 2.9 y 2.10 (Tarek, 1989)</i>	19
Tabla 2.2 <i>Constantes de correlación para la ecuación 2.17 (Tarek, 1989)</i>	20
Tabla 2.3 <i>Constantes de correlación para la ecuación 2.18 (Tarek, 1989)</i>	20
Tabla 5.1 <i>Composición del aceite y gas de inyección considerados para el caso 1 (Ahmadi y Johns, 2011)</i>	57
Tabla 5.2 <i>Propiedades de los componentes del aceite y gas de inyección (Ahmadi y Johns, 2011)</i>	57
Tabla 5.3 <i>Comparación de los resultados para MV</i>	61
Tabla 5.4 <i>Comparación de resultados para MC</i>	61
Tabla 5.5 <i>Datos del aceite “original” del yacimiento F1 y gas de inyección G1 considerados para el caso 2 (Jaubert et al., 2002)</i>	63
Tabla 5.6 <i>Datos del aceite “original” de yacimiento F2 y gas de inyección G2 (Ahmadi y Johns, 2011)</i>	64
Tabla 5.7 <i>Propiedades de los componentes del aceite y gas de inyección (Ahmadi y Johns, 2011)</i>	64
Tabla 5.8 <i>Resultados para el Mecanismo de Vaporización del fluido F2/G2</i>	64
Tabla 5.9 <i>Resultados para el Mecanismo de Condensación del fluido F2/G2</i>	64
Tabla 5.10 <i>Datos del aceite “original” de yacimiento F3 y gas de inyección G3 (Ahmadi y Johns, 2011)</i>	65
Tabla 5.11 <i>Propiedades de los componentes del aceite y gas de inyección (Ahmadi y Johns, 2011)</i>	65
Tabla 5.12 <i>Comparación de resultados con datos experimentales para el sistema F3/G3</i>	65
Tabla 5.13 <i>Datos del aceite “original” de yacimiento F4 y gas de inyección G4 (Ahmadi y Johns, 2011)</i>	66
Tabla 5.14 <i>Propiedades de los componentes del aceite y gas de inyección (Ahmadi y Johns, 2011)</i>	66
Tabla 5.15 <i>Comparación de resultados con datos experimentales para el sistema F4/G4</i>	66

INTRODUCCIÓN

La inyección de gases miscibles es uno de los métodos más efectivos para mejorar la recuperación de aceite en yacimientos. Un parámetro clave de diseño en cualquier proyecto de inyección de gas es la presión mínima de miscibilidad (PMM). La cual se puede medir en laboratorio con pruebas experimentales. Aunque las mediciones de laboratorio son más confiables, su costo alto y mayor período de tiempo para obtener resultados las hacen menos ventajosas. Por otro lado, existen numerosos enfoques analíticos, numéricos y empíricos diseñados para determinar PMM, a través del estudio del comportamiento termodinámico de los fluidos del yacimiento en contacto con los fluidos de la inyección de gas, en condiciones determinadas.

Las composiciones químicas y las propiedades físicas de los fluidos del yacimiento pueden cambiar sustancialmente cuando entran en contacto con el gas de inyección. Por ejemplo, supongamos que tenemos un aceite negro, el cual entra en contacto con un gas. El aceite negro absorberá los componentes del gas para posteriormente cambiar gradualmente hasta convertirse en un aceite volátil. Conforme el aceite tenga más gas disuelto, el aceite se volverá casi crítico y eventualmente se convertirá en gas condensado. Eso ocurre cuando el punto de saturación a temperatura constante cambia de un punto de burbuja a un punto de rocío, lo cual tiene lugar en el punto crítico. Los componentes del gas de inyección se condensarán en el aceite mientras que el aceite liberará los componentes a la fase gaseosa a través de un mecanismo combinado de vaporización / condensación.

Extrapolando el ejemplo anterior, la recuperación del aceite del yacimiento puede mejorarse si la presión del yacimiento es lo suficientemente alta como para alcanzar la miscibilidad ya sea con CO_2 , N_2 o gases miscibles. El fenómeno miscible es atractivo porque el gas inyectado y el aceite del yacimiento, pueden formar una zona miscible después de una serie de contactos, que se extenderá en el yacimiento haciendo fluir uniformemente a todos los componentes del fluido del yacimiento. La presión más baja a la que se puede llegar a una zona miscible se denomina presión de miscibilidad mínima (PMM). Si la presión del yacimiento es menor que PMM, el gas se expandirá en el yacimiento como una zona separada y, debido a que la movilidad del gas excede la del aceite, podría ocurrir un avance del gas en los pozos de producción dejando atrás los componentes líquidos más valiosos.

1. Comportamiento de fase de las mezclas de hidrocarburo

1.1. Propiedades de los fluidos

Las propiedades físicas se denominan intensivas o extensivas. Las propiedades intensivas son independientes de la cantidad de materia presente: densidad, volumen específico, factor de compresibilidad, etc. Mientras que, las propiedades como volumen y energía se llaman extensivas; estos valores se determinan por la cantidad total de materia presente. Todas las propiedades intensivas para la fase a condiciones prevalecientes son fijas e identificables. Se define a una fase como aquella parte homogénea de un sistema que es físicamente distinta y está separada de otras partes del sistema. Las condiciones de presión (p) y temperatura (T) que actúan en la mezcla de hidrocarburos son las que determinan la fase o las fases existentes en el yacimiento. Los componentes hidrocarburos a condiciones de yacimiento se encuentran regularmente en dos fases: líquida y gaseosa, sin embargo, en ocasiones pueden existir una tercera fase: la sólida.

Los fluidos del yacimiento están compuestos principalmente por hidrocarburos, el comportamiento de estas mezclas de hidrocarburos depende de su composición química, de las propiedades físicas de los componentes y de la naturaleza de sus moléculas. Por lo que, la generalización de las propiedades físicas de los fluidos requiere entender el comportamiento molecular. Las fuerzas intermoleculares son las fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas. Estas fuerzas cambian con la distancia entre las moléculas. Por ejemplo, los gases están principalmente compuestos por moléculas de hidrocarburos de tamaño pequeño a mediano y algunos no-hidrocarburos ligeros como nitrógeno (N_2) y dióxido de carbono (CO_2), en el cual las moléculas están relativamente apartadas y tienen cierta fuerza de atracción entre ellas debido a la distancia que existe entre moléculas. Cuando existe un decremento de la distancia entre las moléculas al grado de llegar al punto que las moléculas están tan juntas que sus campos eléctricos se superponen, dando lugar a que exista una fuerza de repulsión. La fase líquida tiene principalmente moléculas de mayor tamaño y las moléculas están más cercas entre ellas, esto genera una fuerza de repulsión entre las moléculas causando la resistencia del líquido a comprimirse.

Los componentes de la mezcla se clasifican de acuerdo a su estructura. Los tipos más importantes son: parafinas (alcanos), olefinas (alquenos), naftenos (cicloalcanos) y aromáticos. Realizar una buena caracterización de los componentes de la mezcla de hidrocarburos es importante para clasificar correctamente al yacimiento y realizar el plan de producción, los requerimientos de las instalaciones y el tratamiento de producción que se debe realizar.

1.1.1. Diagramas de fase

Un yacimiento en fase líquida durante el decremento de presión puede liberar gas (fase gaseosa). Inicialmente, el gas permanecerá dispersado en el aceite antes de comenzar a agruparse. El comportamiento de fases se enfoca únicamente en el estado de equilibrio,

donde no ocurren cambios con el tiempo si el sistema permanece a presión y temperatura constante. Un sistema llega al equilibrio cuando alcanza su mínimo nivel de energía. Es decir, cuando se satisface la condición de equilibrio. La primera ley de la termodinámica establece que la energía puede transformarse entre un sistema y los alrededores, pero la energía total remanente del universo es constante, es decir, la energía se conserva. Dicha ley nos ayuda a equilibrar el calor transferido entre un sistema y su entorno y el trabajo realizado por el sistema, o para el sistema.

$$\Delta U = q + w, \dots\dots\dots(1)$$

donde ΔU representa el cambio de energía interna del sistema, q el calor absorbido (o liberado) por el sistema desde o hacia los alrededores, y w es el trabajo realizado por el sistema sobre los alrededores, o realizado por los alrededores sobre el sistema.

Los fluidos en equilibrio se conocen también como fluidos saturados. El estado de una fase se define completamente cuando su composición, temperatura y presión se conocen. Por lo tanto, se define a un diagrama de fases de un componente puro o una mezcla de hidrocarburos, como una gráfica la cual representa las fases presentes a las diferentes condiciones de presión y temperatura que pueden estar sometidos los fluidos.

Un sistema en equilibrio puede estar formado por varias fases coexistentes, con todos los componentes presentes en todas las fases equilibradas. Los grados de libertad del sistema son el número de variables independientes que deben fijarse de manera arbitraria, para establecer el estado intensivo de cualquier sistema. El número de grados de libertad del sistema, está dado por la regla de las fases de Gibbs (1875), a partir de consideraciones puramente teóricas. Para un sistema en equilibrio el estado intensivo queda establecido cuando se fija la temperatura, presión y composición (en de todas sus fases). Por ejemplo, para una sola fase hay una infinidad de temperaturas que permiten su coexistencia, si existen dos fases, hay un solo valor de temperatura para cada valor de presión, por lo que el sistema tendrá un solo grado de libertad.

a) Diagramas de un componente puro.

Para un componente puro, todas las condiciones a las cuales las fases líquido y vapor pueden coexistir en equilibrio se muestran en la **Figura 1.1** por la línea \overline{AC} , la cual se conoce comúnmente como curva de presión de vapor. Sobre y a la izquierda de la curva, el componente se comporta como un líquido; por debajo y a la derecha, el componente se comporta como un vapor. La temperatura que corresponde a la presión atmosférica se llama punto normal de ebullición. La línea \overline{AB} es el equilibrio sólido-líquido, es conocida como línea de puntos de fusión. La intersección de las líneas vapor-líquido y líquido-sólido es el punto triple; es el único punto donde las tres fases pueden coexistir para un componente puro. La línea \overline{AD} es el equilibrio sólido-vapor o curva de sublimación. Un componente puro no puede existir como líquido a una temperatura por arriba de la temperatura crítica. La temperatura crítica de un solo componente se define como la temperatura sobre la cual las fases vapor-líquido no pueden coexistir, independientemente de la presión. Similarmente, la presión crítica se define como la presión sobre la cual vapor-líquido no pueden coexistir, independientemente de la

temperatura. En el punto crítico, punto **C**, las fases líquido y vapor no pueden ser distinguidas, y sus propiedades intensivas son idénticas.

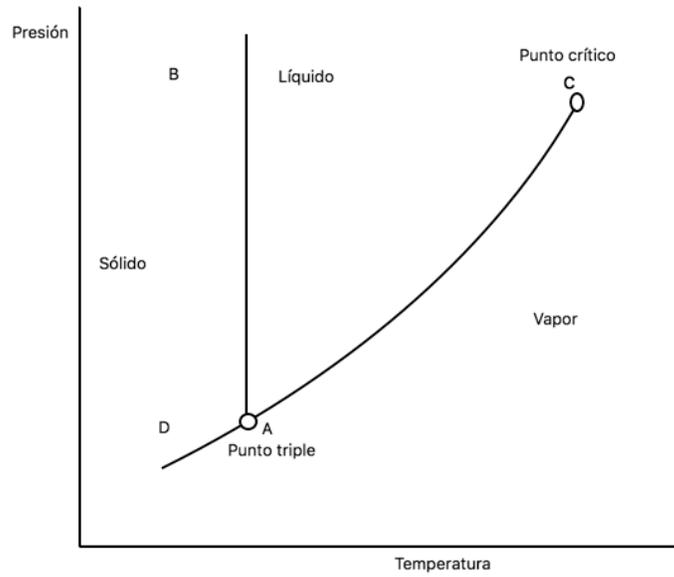


Figura 1.1 Diagrama de presión-temperatura p - T de un componente puro (Danesh, 2003)

El diagrama de presión-volumen (p - V) de un componente puro se muestra en la **Figura 1.2**. En el punto **A**, el fluido se considera ligeramente compresible a una temperatura inferior a la temperatura crítica. La reducción de la presión a temperatura constante incrementa el volumen, como el líquido es relativamente incompresible la expansión del fluido es pequeña hasta enriquecerse en la presión de vapor, punto **B**, donde se forma la primera burbuja de gas. Para un componente puro la presión restante es constante e igual que la presión de vapor (una consecuencia de la regla de fases), hasta que la última burbuja de líquido se vaporiza, punto **D**. El punto donde el vapor está en equilibrio con una cantidad infinitesimal de líquido se llama punto de rocío. Las dos curvas se encuentran en el punto crítico, punto **C**, y juntas se identifican como envolvente de fase. Cualquier fluido dentro de la envolvente de fase, punto **M**, tiene dos fases presentes: vapor y líquido.

b) Diagrama de un sistema multicomponente

El comportamiento de fases de un sistema multicomponente es más elaborado que el de un componente puro. Debido a la complejidad de los componentes interactuando con diferentes estructuras y tamaños de moléculas. Es más sencillo asimilar el comportamiento de una mezcla partiendo de un sistema binario. La regla de fase de un sistema binario, indica que la temperatura y la presión pueden ser variables independientes.

La **Figura 1.3** muestra un diagrama p - T . La envolvente de fases, dentro de la cual coexisten gas-líquido, está limitada por la curva de puntos de burbuja y la curva de puntos de rocío. Las dos curvas se encuentran en un punto crítico (**C**), donde todas las diferencias entre las dos fases desaparecen y las fases comienzan a ser indistinguibles. Las dos fases pueden coexistir a las mismas condiciones en el punto crítico, a altas presiones (**B**) y altas temperaturas (**D**); estos puntos se llaman cricondenbara y cricondenterma. La

cricondenbara se define como la presión máxima a la cual dos fases pueden coexistir en equilibrio; por arriba de la cricondenbara no es posible formar una fase nueva, similarmente la cricondenterma es la temperatura máxima a la cual dos fases pueden coexistir en equilibrio; para valores mayores de temperatura no se puede formar una nueva fase. El diagrama de fase de una mezcla está determinado por su composición.

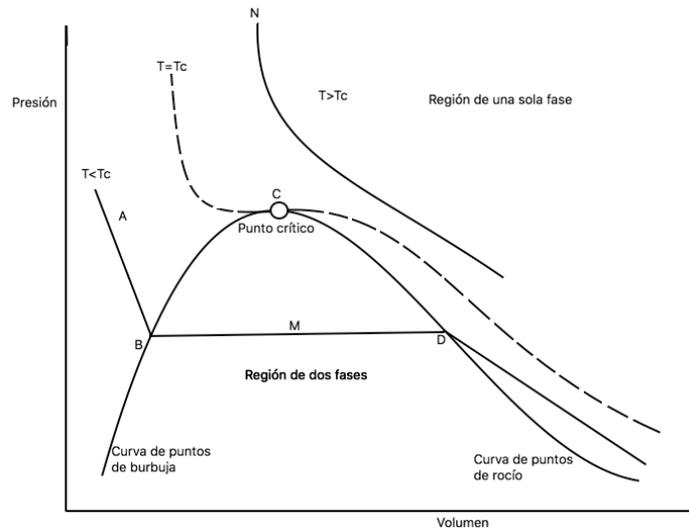


Figura 1.2 Diagrama presión-volumen p - V de un componente puro (Danesh, 2003)

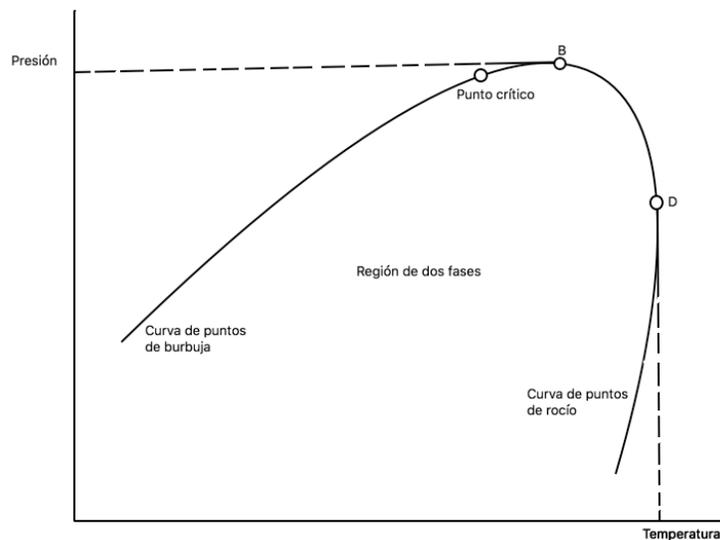


Figura 1.3 Diagrama presión y temperatura p - T de una mezcla binaria (Danesh, 2003)

Existen dos importantes diferencias entre un sistema de un solo componente y dos componentes. La región saturada en un diagrama p - T de una mezcla multicomponente se representa por una envolvente de fase (Fig. 1.4b) en lugar de una curva de presión de vapor para un diagrama de un solo componente (Fig. 1.4a), la temperatura y presión crítica ya no definen el alcance de las dos fases, región gas-líquido. La **Figura 1.4** compara el comportamiento p - T y p - V de un componente puro y una mezcla.

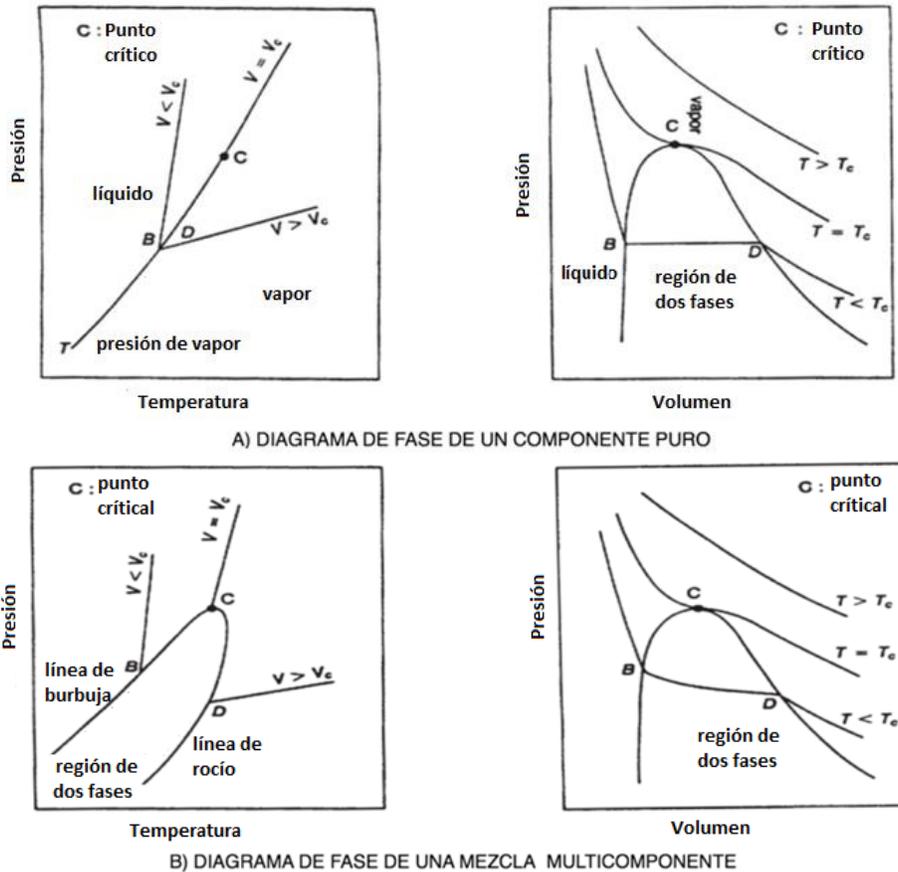


Figura 1.4 Gráficos cualitativos p - T y p - V para una componente puro y una mezcla (Edmister y Lee, 1984)

En los diagramas de fase en ocasiones se puede apreciar un efecto anómalo denominado condensación retrógrada. En 1892 se usó por primera vez el término “condensación retrograda”, para describir el comportamiento anómalo de una mezcla que forma un líquido mediante un decremento isotérmico de presión o por un incremento isobárico en la temperatura. La **Figura 1.5** muestra un diagrama p - T de un sistema multicomponente. Una reducción isotérmica de presión para un fluido similar al gas, **A**, forma la primera gota de líquido en el punto de rocío, **B**. La reducción de presión resultará en una mayor condensación, como lo indican las líneas de calidad. Este fenómeno se conoce como condensación retrógrada. Las líneas de calidad son relaciones volumétricas (líquido/mezcla). La distancia entre las líneas de calidad decrece conforme se aproxime al punto crítico. La condensación cesará en algún punto, **D**, y la fase condensada se revaporará por una mayor reducción de presión. La región sombreada del diagrama de fases, donde la reducción de presión resultó en una condensación retrógrada se refiere como una región. Es necesario tener presente que este efecto de revaporización del condensado se presenta mayormente en las celdas PVT en las que la superficie de contacto en las paredes de la celda es reducida, sin embargo, en el yacimiento el contacto del condensado con las paredes de los poros es mucho mayor, dando como resultado que este efecto sea bastante menor (Samaniego, 2018)

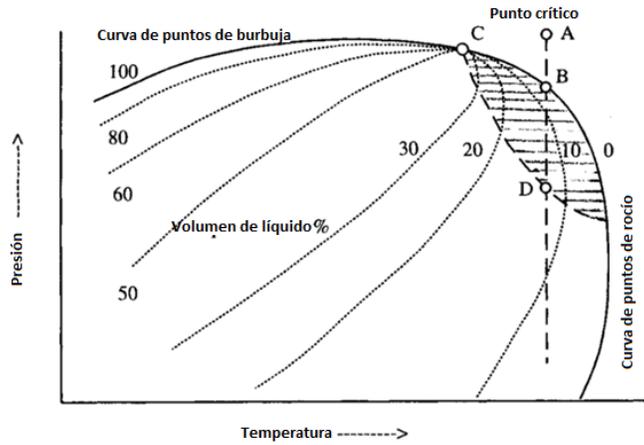


Figura 1.5 Diagrama de fase p-T de una mezcla multicomponente (McCain, 1990)

c) Diagramas ternarios

Los diagramas de fase composicionales para una mezcla de tres componentes pueden graficarse de tal forma que, las composiciones de los tres componentes puedan ser mostradas. Los diagramas se forman por triángulos equiláteros. La **Figura 1.6** muestra un diagrama ternario; cada vértice del triángulo corresponde al 100% de un solo componente. Convencionalmente se incluye el componente más ligero en la parte superior y el componente más pesado en la parte inferior izquierda. Cada lado del triángulo representa una mezcla de dos componentes. Los puntos dentro del triángulo representan los tres componentes de la mezcla. La composición se grafica usualmente en términos de la fracción mol o porcentaje mol. Para un diagrama ternario la presión y temperatura son constantes. El punto **1** en la Figura 1.6 representa a un componente puro B. El punto **2** representa una mezcla de 30% mol del componente A y 70% mol del componente C. El punto **3** representa una mezcla, la cual consiste en 50% mol del componente A, 30% del componente B, y 20% mol del componente C, se determinan las composiciones por tres líneas imaginarias desde el punto 3 perpendiculares al lado del diagrama ternario. La longitud de la línea **43** representa la composición del componente A en la mezcla. Mientras que la longitud de la línea **53** representa la composición del componente B, y la longitud de la línea **63** representa la composición del componente C.

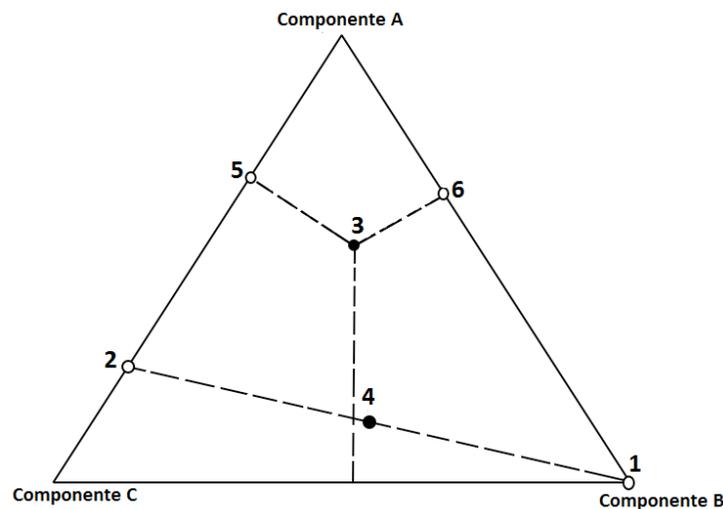


Figura 1.6 Diagrama ternario (McCain, 1990)

La **Figura 1.7** muestra un ejemplo de un diagrama ternario; la curva de puntos de rocío se encuentra encima de la envolvente de fase, y la curva de puntos de burbuja se encuentra debajo de la envolvente de fase. Este diagrama es para una sola temperatura y presión. Las líneas de equilibrio son rectas, pero no horizontales, como es el caso de los diagramas de dos componentes. En el caso de mezclas de tres componentes, las líneas de unión pueden determinarse experimentalmente y representarse en el diagrama. El punto **1** representa una mezcla de metano, propano y n-pentano, los cuales exhiben equilibrio gas-líquido, el punto **2** representa la composición en equilibrio gas, y el punto **3** representa la composición en equilibrio líquido. La **Figura 1.8** muestra la envolvente de fase para la mezcla de la Figura 1.7 pero con una mayor presión. La curva de puntos de burbuja y puntos de rocío se unen en el punto crítico.

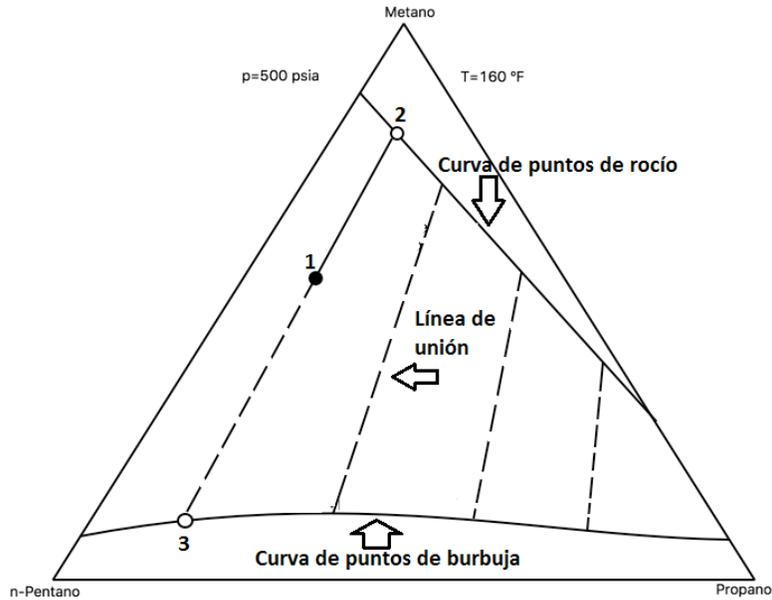


Figura 1.7 Diagrama de fase ternario de mezclas de metano, propano y pentano a 500 psia y 160°F con líneas de equilibrio (McCain, 1990)

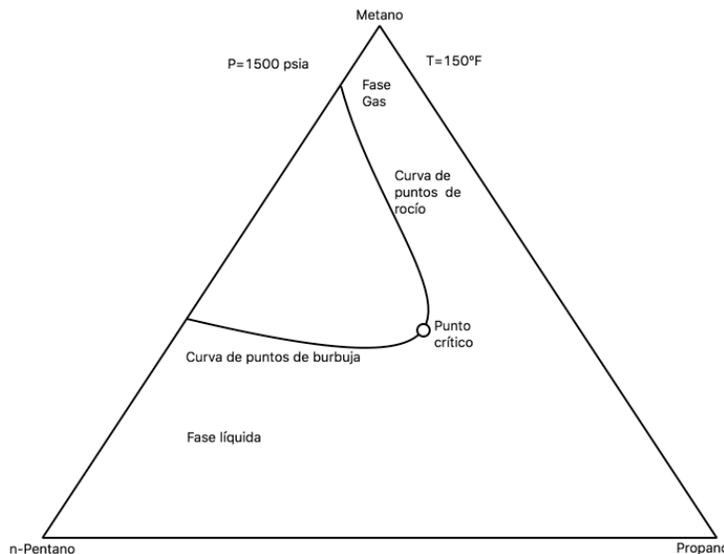


Figura 1.8 Diagrama de fase ternarios para la mezcla de la Figura 1.7 a una presión de 1500 psia y 160° F (McCain, 1990)

Uno de los usos principales de los diagramas ternarios es analizar el desplazamiento miscible. La **Figura 1.9.a** muestra la envolvente de fase de una mezcla de aceite con dióxido de carbono. El aceite es graficado como una mezcla artificial de dos pseudocomponentes (C_{13+} y $C_2 - C_{12}$), con metano como un componente. Otra técnica es agrupar el aceite dentro de dos pseudo-componentes; uno contiene todos los compuestos de átomos de carbón 12 o menores. El dióxido de carbono es el tercer componente del diagrama, esto se ilustra en la **Figura 1.9.b**

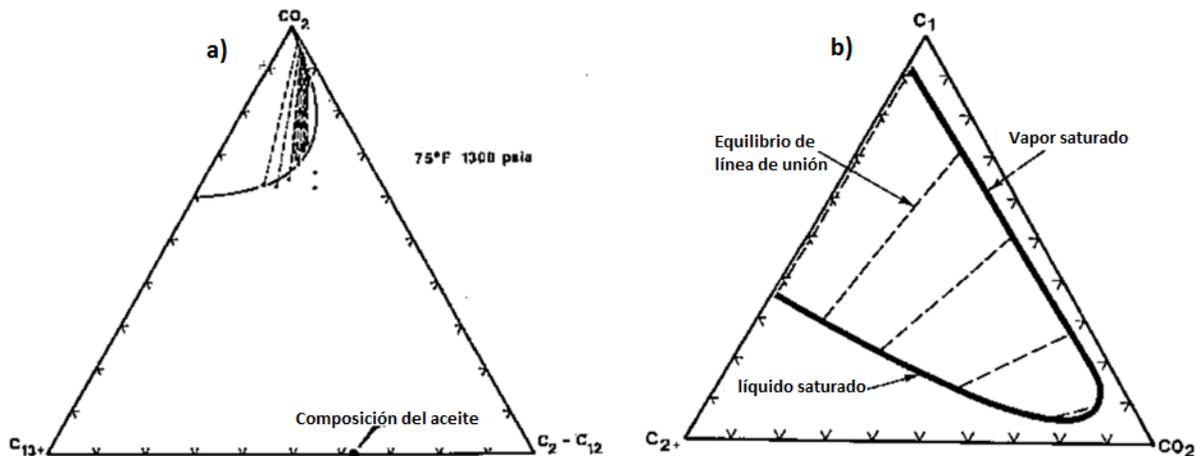


Figura 1.9 a) Diagrama de fase pseudo-ternario de un aceite sintético con dióxido de carbono. b) Diagrama de fase pseudo-ternario de mezclas de un separador de aceite con dióxido de carbono (Silva y Orr, 1987)

1.2. Clasificación de los fluidos del yacimiento

El comportamiento termodinámico de una mezcla de hidrocarburos puede utilizarse para clasificar los yacimientos; se puede determinar mediante el tipo de diagrama de fase, la posición de los puntos críticos y la línea que describe su evolución, desde el yacimiento hasta la superficie pasando por su explotación. La forma de la envolvente de fases depende de la cantidad y tipos de componentes de la mezcla.

1.2.1. Yacimiento de aceite negro (gas disuelto de bajo encogimiento).

El comportamiento del aceite negro es bastante conocido en México debido a la contribución del área de Chiapas-Tabasco-Campeche. La **Figura 1.10** muestra la envolvente de fases de un aceite de bajo encogimiento; la caída de presión se indica por la línea $\overline{123}$ a temperatura constante. Cuando el aceite se encuentra bajo-saturado (línea $\overline{12}$) podría disolver más gas en caso de estar disponible, la temperatura del yacimiento es menor que la temperatura crítica de la mezcla de hidrocarburos, el punto crítico, generalmente está situado a la izquierda de la cricondenterma y por debajo de la cricondenbara. Cuando se encuentra a condiciones de separador el aceite negro se localiza en la región de dos fases y se generan relaciones gas-aceite (RGA) bajas de $200 \left(\frac{m^3}{m^3}\right)$ o menores, generalmente el aceite de bajo encogimiento o aceite negro tiene un contenido mayor de componentes pesados 20% mol o mayor, y en menor cantidad componentes intermedios $C_3 - C_6$ por lo que su densidad es alta de 0.85 gr/cm^3 o mayores.

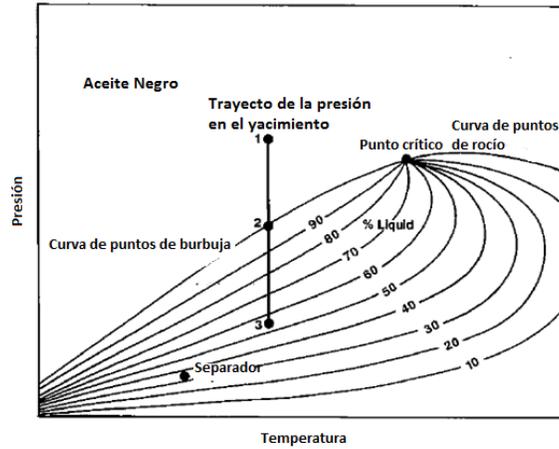


Figura 1.10 Envolvente de fase del aceite negro (McCain, 1990)

1.2.2. Yacimiento de aceite volátil (aceite y gas disuelto de alto encogimiento)

El rango de temperatura que está dentro de la envolvente de fases es más pequeño que del aceite negro. La **Figura 1.11** muestra que las líneas de calidad están menos espaciadas del punto de burbuja y más separadas del punto de rocío, lo que indica un alto contenido de componentes intermedios $C_3 - C_6$; la línea **123** muestra la trayectoria que toma el fluido durante la caída de presión en el yacimiento, donde el punto **1** es la presión inicial a condiciones de yacimiento; el punto crítico se puede apreciar cerca de la cricondenbara. La relación gas-aceite (RGA) que se obtiene regularmente se encuentra en un rango de $200 - 1000 \left(\frac{m^3}{m^3}\right)$, la densidad del aceite por el contenido de componentes intermedios es menor que la del aceite negro, $0.75 - 0.85 \left(\frac{gr}{cm^3}\right)$.

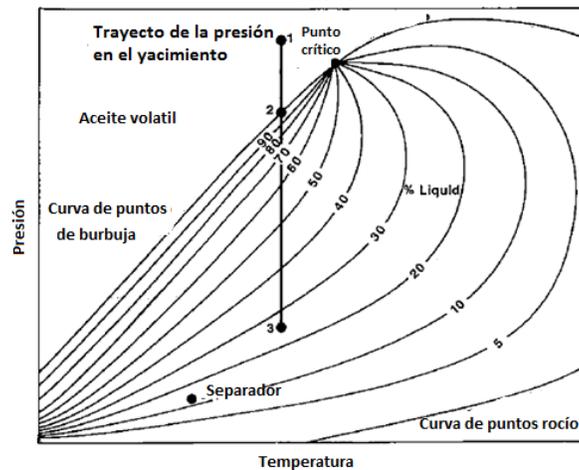


Figura 1.11 Diagrama de fase del aceite volátil (McCain, 1990)

1.2.3. Yacimientos de gas y condensado o gas retrogrado

La **Figura 1.12** muestra el diagrama de fase de un gas y condensado; es más pequeño que el de los aceites, estos cambios son el resultado del contenido de gases retrógrados de los hidrocarburos pesados que contiene este hidrocarburo. La temperatura crítica es menor que la temperatura de yacimiento; el punto **1** muestra el gas retrogrado está totalmente en fase gaseosa a condiciones de yacimiento. Conforme la presión del yacimiento decrece el gas va teniendo un comportamiento retrógrado como se muestra en el punto **2**; este

fenómeno no es conveniente para la explotación del yacimiento, ya que los líquidos resultantes de la condensación retrograda no son fluyentes cuando la saturación de condensado es menor que la crítica. Las relaciones gas-aceite (RGA) están dentro de un amplio rango de $1000 - 10000 \left(\frac{m^3}{m^3}\right)$, las densidades varían entre $0.75 - 0.8 \left(\frac{gr}{cm^3}\right)$, el contenido de componentes pesados esta en 12.5% o menos.

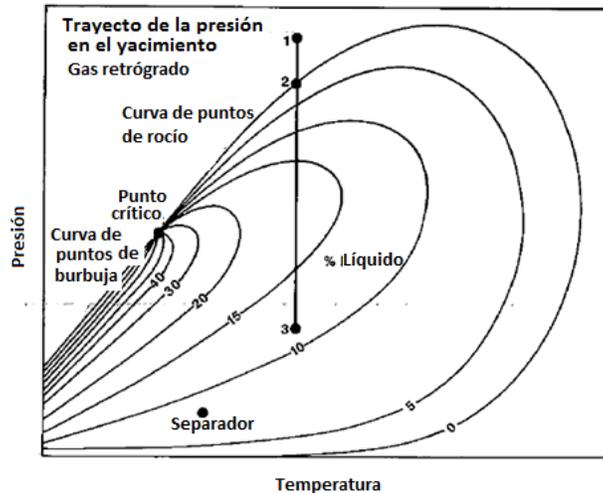


Figura 1.12 Diagrama de fase de un gas y condensado (McCain, 1990)

1.2.4. Yacimiento de gas húmedo

Compuesto principalmente de metano y otros componentes ligeros, la temperatura del yacimiento se encuentra por arriba de la cricondenbara, en la línea **12** se puede apreciar que no habrá formación de condensados durante la explotación del yacimiento, sin embargo, a condiciones de separador sí se formarán condensado. Las relaciones gas-aceite (RGA) se encuentran entre $10000 - 20000 \left(\frac{m^3}{m^3}\right)$, las densidades varían entre $0.75 \left(\frac{gr}{cm^3}\right)$ o menores; el contenido de componentes pesados esta en 1% o menos.

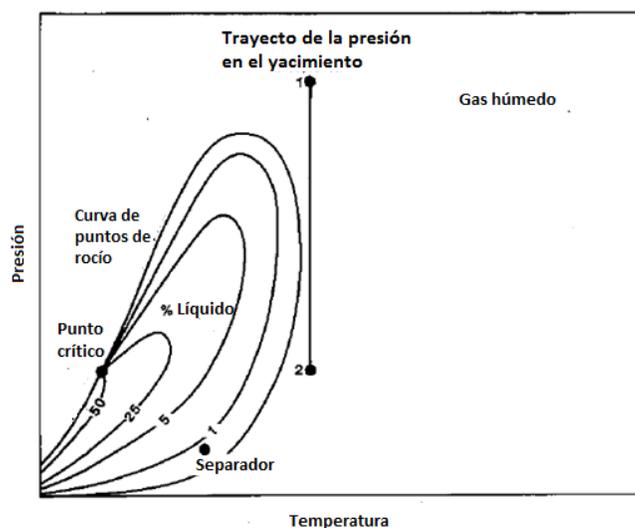


Figura 1.13 Diagrama de fase de un gas húmedo (McCain, 1990)

1.2.5. Yacimiento de gas seco

Contiene principalmente metano; la envoltura es más pequeña en comparación con los anteriores. Se mantiene en una sola fase tanto a condiciones de yacimiento como en la superficie (Fig. 1.14). Los yacimientos con relaciones gas-aceite (RGA) mayores de $20000 \left(\frac{m^3}{m^3}\right)$, se pueden considerar como gas seco. En México se encuentran yacimientos de gas seco principalmente en yacimientos maduros del área de Reynosa.

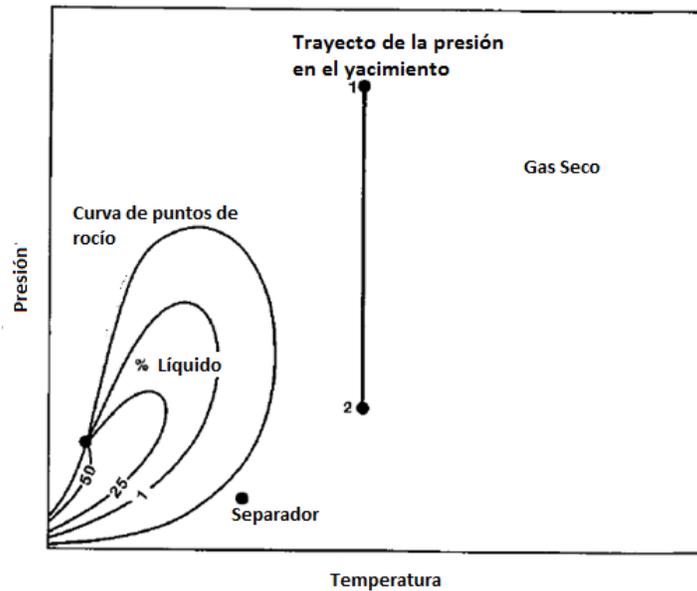


Figura 1.14 Diagrama de gas seco (McCain, 1990)

1.3. Pruebas PVT para Recuperación mejorada

Las pruebas PVT se pueden clasificar en dos ramas: a) Experimentos PVT para producción primaria (convencional) y b) experimentos PVT para recuperación mejorada (o no convencional). Para fines del trabajo presente solo se abordará los experimentos concernientes a la recuperación mejorada y aplicada (RMA).

Para optimizar la producción de los campos de aceite y gas, es esencial contar con un plan de producción del yacimiento, este plan debe considerar la producción por RMA.

1.3.1. Prueba de hinchamiento

También conocida como prueba PVT multicontacto. La Figura 1.15 muestra esquemáticamente el desarrollo de la prueba de hinchamiento. A la mezcla original de hidrocarburos del yacimiento a condiciones de presión de saturación (a), se le inyecta un gas con composición conocida y volumen determinado (b), variando las proporciones de la inyección en una serie de pasos. Cuando la mezcla "nueva" alcanza el equilibrio termodinámico se cuantifica en términos del porcentaje molar del gas de inyección, generalmente inyectado hasta alcanzar un 80% mol de gas. Posteriormente, la celda PVT se presuriza hasta la presión de saturación de la nueva mezcla (c). Los datos obtenidos de una prueba de hinchamiento son los siguientes:

- 1) Las relaciones de presión de saturación con el volumen inyectado de gas. La presión de saturación puede cambiar significativamente ante los cambios en el volumen de gas de inyección.
- 2) La capacidad del gas inyectado para disolverse en la mezcla de hidrocarburos del yacimiento y el hinchamiento asociado a la mezcla nueva.

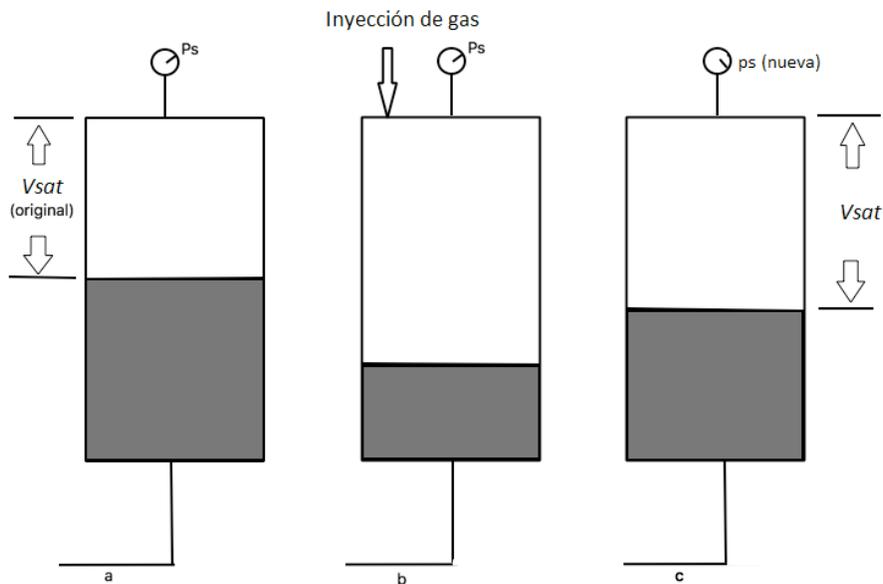


Figura 1.15 Experimento de hinchamiento (Danesh, 2003)

La **Figura 1.16** muestra que conforme mayor sea el porcentaje mol de gas inyectado mayor será el hinchamiento del aceite hasta alcanzar el punto crítico de la mezcla donde existirá solo la fase gaseosa; por lo tanto, la composición crítica y el punto crítico son parámetros clave en la evaluación de la RMA.

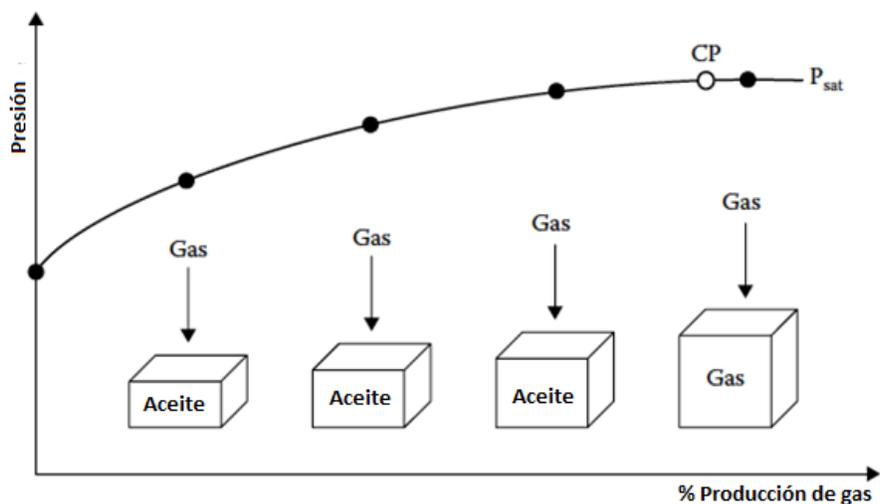


Figura 1.16 Representación esquemática de una prueba de hinchamiento (Pedersen et al., 2015)

1.3.2. Prueba de tubo delgado

El objetivo es simular el desplazamiento de aceite por gas a través del medio poroso; es decir, medir directamente la presión mínima de miscibilidad. La miscibilidad se define termodinámicamente como la condición de presión y temperatura a la cual dos fluidos, mezclados en cualquier proporción, formen una sola fase (véase el capítulo 4). Las pruebas de desplazamiento pueden realizarse a través de dos formas: 1) de un núcleo extraído del yacimiento o 2) a lo largo de un empacamiento de arena, conocido como tubo delgado, que mide entre 5 y 40 m (**Fig. 1.17**). El tubo se satura inicialmente con la mezcla hidrocarburo original a condiciones de yacimiento sobre el punto de burbuja, posteriormente el gas se inyecta dentro del tubo, a presión constante. Los datos obtenidos son volumen y el esquema de inyección de gas, además de datos composicionales para obtener el modelo del comportamiento de fase, el cual se empleará en el modelado por simulación numérica del comportamiento del yacimiento.

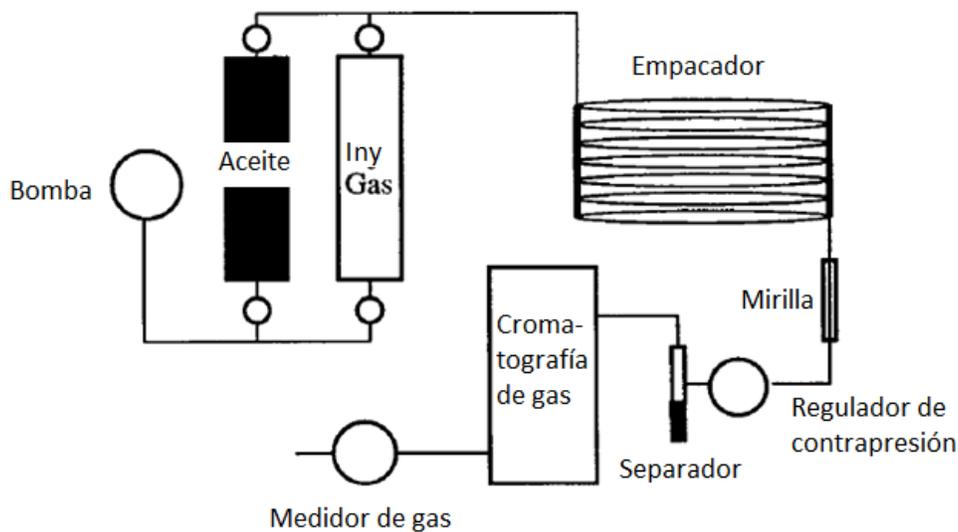


Figura 1.17 Diagrama esquemático de los aparatos del tubo delgado (Danesh, 2003)

El flujo del tubo delgado se lleva a condiciones atmosféricas, para medir el gasto, la densidad y la composición de los fluidos recuperados. Existen tubos delgados de diferentes tamaños y orientaciones de acuerdo a las condiciones de flujo. La idealización del flujo en una sola dirección no es la correcta debido a que no simula el proceso de flujo en el yacimiento.

2. Caracterización de las fracciones indefinidas de las mezclas de hidrocarburos

Las ecuaciones cúbicas de estado (EDE) son modelos semiempíricos, los cuales se han desarrollado usando datos experimentales de componentes puros. Estas ecuaciones proveen información esencial para estudiar el comportamiento volumétrico y determinar las propiedades termodinámicas. Sin embargo en la realidad, los fluidos del yacimiento son sistemas complejos que contienen miles de componentes. Clasificar cada componente es impráctico, debido al tiempo requerido para caracterizar a miles de componentes, por lo que dicha composición química plantea dos restricciones:

- 1) No es posible una descripción completa del fluido en términos de todos los componentes presentes.
- 2) Los cálculos para el comportamiento de fase para sistemas definidos por un número de componentes grandes son imprácticos y consumen mucho tiempo en una simulación composicional o realizando cálculos flash.

De manera general una mezcla de hidrocarburos se puede clasificar en dos formas:

La **fracción definida** contiene componentes no hidrocarburos como: CO_2 , N_2 y H_2S . También contiene hidrocarburos ligeros e intermedios ($C_1 - nC_5$). Mientras que el metano, etano y propano muestran estructuras moleculares únicas, en el butano (C_4) pueden existir dos isómeros; y hasta tres isómeros en el caso del pentano (C_5). Para hexano y más pesados el número de isómeros asciende exponencialmente.

Durante una prueba *PVT*, los primeros componentes que pierde la mezcla de hidrocarburos por su alta volatilidad son los componentes no hidrocarburos, ligeros e intermedios, dejando principalmente componentes pesados y extra pesados; esta fracción se conoce como **indefinida** (C_{n+}). Se ha mencionado previamente que es poco práctico identificar a todos los componentes, por lo cual se agrupan juntos y se conocen como la *fracción plus*; por ejemplo, la fracción C_{7+} . La caracterización de C_{7+} consiste en representar los hidrocarburos con siete o más átomos de carbón como un número de pseudo-componentes. Los sistemas hidrocarburos naturalmente contienen una cantidad de pesados que no están definidos. Una descripción apropiada de las propiedades físicas de la fracción plus y otras fracciones indefinidas en mezclas de hidrocarburos, es esencial para los cálculos confiables del comportamiento de fase y modelos de estudio composicionales.

2.1. Asignación de propiedades críticas a pseudo-componentes

Las fracciones indefinidas constituyen una porción significativa de las mezclas de hidrocarburos, creando grandes problemas para predecir las propiedades termodinámicas y el comportamiento volumétrico de estos fluidos por medio de una EDE. Generalmente los componentes de la fracción indefinida deben dividirse en número de carbonos para posteriormente agruparse en pseudo-componentes mediante un proceso (la agrupación de estos carbonos en pseudo-componentes se conoce como: lumping) (Fig. 2.1). Sin embargo, el problema principal es como adecuar la fracción indefinida dentro de un número de pseudo-componentes, que se puedan caracterizar correctamente.

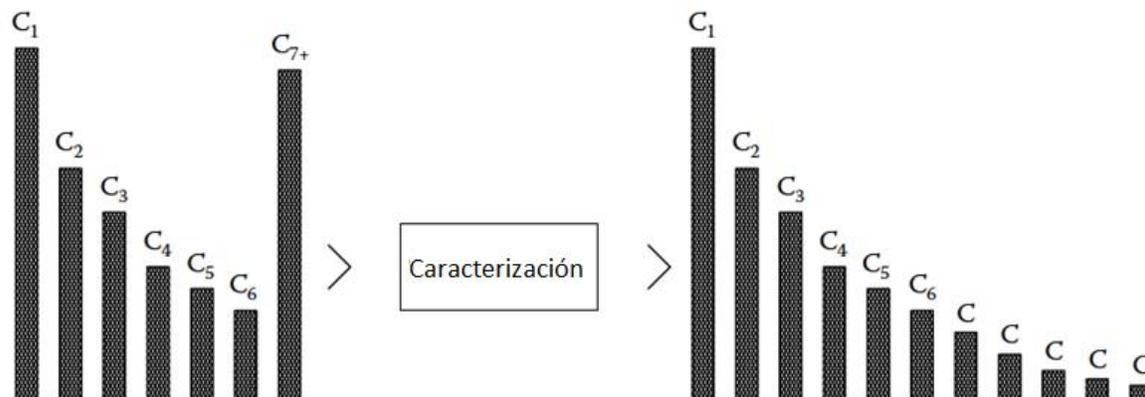


Figura 2.1 Diagrama que corresponde a la expansión de la fracción plus en carbonos equivalentes (CN) (Pedersen et al., 2015)

2.1.1. Número de carbón (CN)

El enfoque principal es usar una función que describa la concentración en términos de números de carbonos (CN). La caracterización de la fracción plus (C_+) involucra:

- Estimar el número de moles contra el número de carbono. Los círculos en la **Figura 2.2** muestran una gráfica de la fracción mol $C_7 - C_{19}$ contra el número de carbonos para los fluidos del yacimiento. Esto sugiere que las fracciones mol de número de carbonos más pesadas que C_{19} puede determinarse por la extrapolación de la línea del mejor ajuste, a las fracciones del número de carbonos del $C_7 - C_{19}$. Estas fracciones mol son limitadas por el balance de masa.
- Estimar la presión y temperatura crítica y encontrar el factor acéntrico resultante de las fracciones de número de carbón.
- Estimar el agrupamiento de las fracciones en términos del número de carbonos dentro de un número razonable de pseudo-componentes.

Esta función la desarrolló experimentalmente Katz para la fracción de heptanos y más pesados (C_{7+}).

$$z_{C_n} = 1.38205 z_{C_{7+}} \text{EXP}(-0.25903n), \quad \dots \dots \dots (2.1)$$

donde z_{C_n} es la fracción mol del grupo CN y n es el número de carbón.

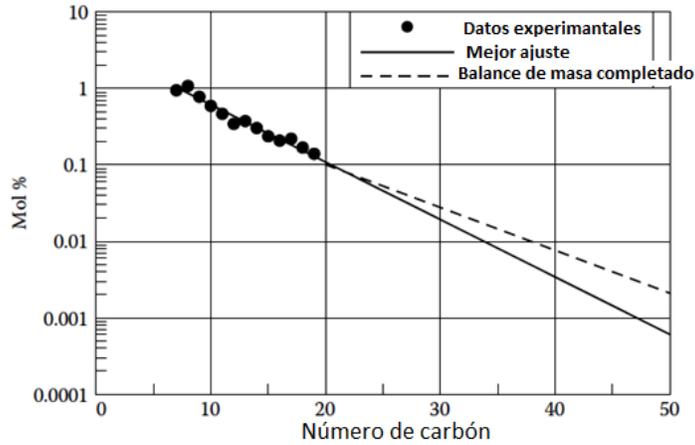


Figura 2.2 Porcentaje mol vs número de carbón para una mezcla de gas y condensado (Pedersen et al., 2015)

Pedersen et al., observaron un patrón en las composiciones de yacimientos de aceite y gas y condensado. Por lo que una relación lineal entre NC y el logaritmo de la fracción mol (z_N) correspondiente es generalmente adecuada para describir las fracciones más pesadas de los fluidos del yacimiento.

$$\ln(z_{c_N}) = A + Bn, \dots\dots\dots(2.2)$$

donde A y B son constantes para cada mezcla de hidrocarburos. En los cálculos del comportamiento de fase el número de carbonos no se usa directamente. El peso molecular regularmente se relacionado con el número de carbón.

$$MW_{c_N} = 14n - 4, \dots\dots\dots(2.3)$$

La correlación 2.3 sugiere que la ecuación 2.2 puede re-escribirse en términos del peso molecular.

$$\ln(z_{c_N}) = A + B(MW_{c_n}), \dots\dots\dots(2.4)$$

Otra propiedad necesaria para la caracterización de la fracción indefinida para cada número de carbón, es la densidad del líquido.

$$\rho_l = 0.2855 + G_{n+} \left(\frac{MW_k - 66}{66} \right)^{0.13}, \dots\dots\dots(2.5)$$

donde G_{n+} es un parámetro específico para la fracción indefinida.

2.1.2. Agrupamiento o Lumping

Se puede definir al agrupamiento o lumping como el procedimiento que consta en agrupar un conjunto de fracciones desconocidas, mediante pruebas de laboratorio o por métodos analíticos, dentro de un nuevo componente al cual se le conoce como pseudo-componente. La composición química del nuevo pseudo-componente es totalmente

desconocida; sólo se conocen algunas propiedades volumétricas obtenidas de los datos PVT.

Uno de los problemas principales que se genera en el lumping es predecir o estimar el número de pseudo-componentes, debido a que un número pequeño de pseudo-componentes podrían no representar a la fracción indefinida original o, caso contrario cuando se tiene un número demasiado grande de pseudo-componentes podría resultar poco práctico caracterizar demasiados pseudo-componentes, como se ha mencionada previamente. Otro problema que se presenta es adecuar la fracción plus en términos de otras propiedades de manera que, los valores de las propiedades para los pseudo-componentes representen al fluido original y sean confiables.

Pedersen et al. (1984), propusieron un lumping basado en la similitud de los pesos de los componentes para agruparlos en un pseudo-componente y donde las propiedades críticas y el factor acéntrico (T_c , P_c , y ω) del pseudo-componente se calculan como promedios de las fracciones individuales del número de carbonos.

$$T_{ci} = \frac{\sum_{i=m}^n z_i MW_i T_{ci}}{\sum_{i=m}^n z_i MW_i}, \dots\dots\dots(2.6)$$

$$p_{ci} = \frac{\sum_{i=m}^n z_i MW_i p_{ci}}{\sum_{i=m}^n z_i MW_i}, \dots\dots\dots(2.7)$$

$$\omega_i = \frac{\sum_{i=m}^n z_i MW_i \omega_{ci}}{\sum_{i=m}^n z_i MW_i}, \dots\dots\dots(2.8)$$

2.2. Caracterización de las propiedades de la fracción indefinida por medio de correlaciones

Las correlaciones seleccionadas para caracterizar a las fracciones indefinidas tienen un impacto significativo en la predicción del comportamiento de los fluidos del yacimiento. Estas correlaciones estiman propiedades críticas y el factor acéntrico (ω) de las fracciones indefinidas, que son parámetros que se requieren para modelar el comportamiento de fases utilizando EDE. Conocer las limitaciones de cada correlación es un punto clave para seleccionar la correlación apropiada.

2.2.1. Correlación de Cavett

En 1962, Cavett(1) desarrolló correlaciones para estimar la presión y temperatura críticas de las fracciones de hidrocarburos. Estas correlaciones se expresan como funciones del punto normal de burbuja (T_b) y los grados API. Los coeficientes a_i y b_i se presentan en la **Tabla 2.1**.

$$T_c = a_0 + a_1 T_b + a_2 T_b^2 + a_3 (API)(T_b) + a_4 (T_b)^3 + a_5 (API)(T_b)^2 + a_6 (API)^2 (T_b)^2, \dots\dots\dots(2.9)$$

$$\text{Log}(p_c) = b_0 + b_1 (T_b) + b_2 (T_b)^2 + b_3 (API)(T_b) + b_4 (T_b)^3 + b_5 (API)(T - b)^2 + b_6 (API)^2 (T_b) + b_7 (API)^2 (T_b)^2, \dots\dots\dots(2.10)$$

Tabla 2.1 Coeficientes a_i y b_i de las ecuaciones 2.9 y 2.10 (Tarek, 1989)

i	a_i	b_i
0	768.07121	2.8290406
1	1.7133693	$0.94120109 \times 10^{-4}$
2	-0.0010834003	$-0.30474749 \times 10^{-5}$
3	-0.0089212579	$-0.20876110 \times 10^{-4}$
4	$0.38890584 \times 10^{-6}$	$0.15184103 \times 10^{-8}$
5	$0.53094920 \times 10^{-5}$	$0.11047899 \times 10^{-7}$
6	$0.32711600 \times 10^{-7}$	$-0.48271599 \times 10^{-7}$
7	----	$0.13949619 \times 10^{-9}$

2.2.2. Correlación de Lee-Kesler

En 1976 Kesler y Lee (2) propusieron un conjunto de ecuaciones para estimar la presión crítica (Ec. 2.11), temperatura crítica (Ec. 2.12), peso molecular (Ec. 2.13) y factor acéntrico (Ecs. 2.14 y 2.15) de mezclas de hidrocarburos. Las ecuaciones utilizan como parámetros de entrada a la densidad relativa (γ) y la temperatura de ebullición (T_b) en unidades °R. Las ecuaciones las obtuvieron los autores mediante un análisis de regresión, usando datos disponibles de peso molecular en un rango de 60-650 [lb-mol].

$$\ln(p_c) = 8.3634 - \frac{0.0566}{\gamma} - \left(0.24244 + \frac{2.2889}{\gamma}\right) 0.11857\gamma^2 \cdot 10^{-3}(T_b) + \left(1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2}\right) 10^{-7}(T_b)^2 - \dots\dots\dots(2.11)$$

$$\left(0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma^2}\right) 10^{-10}(T_b)^3,$$

$$T_c = 341.7 + 811.1\gamma + \frac{(0.4244 + 0.1174\gamma)T_b + (0.4669 - 3.26238\gamma)10^5}{T_b}, \dots\dots\dots(2.12)$$

$$MW = -12272.6 + 9486.4\gamma + (4.6523 - 3.3287\gamma)T_b + (1 - 0.77084\gamma - 0.02058\gamma^2) \left(1.3437 - \frac{720.79}{T_b}\right) + (1 - 0.80882\gamma + 0.02226\gamma^2) \left(1.8828 - \frac{181.98}{T_b}\right), \dots\dots\dots(2.13)$$

Para el factor acéntrico Lee y Kesler definieron el factor de caracterización de Watson (K_w), la presión de ebullición reducida (p_{br}) y temperatura de ebullición reducida (T_{br}).

$$K_w = \frac{(T_b)^{\frac{1}{3}}}{\gamma}$$

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c}$$

$$p_{br} = \frac{p_b}{p_c}$$

Para $T_{br} \leq 0.8$ el factor acéntrico puede expresarse,

$$\omega = \frac{\ln p_{br} - 5.92714 + \frac{6.09648}{T_{br}} + 1.28862(\ln T_{br}) - 0.169347T_{br}^6}{15.2518 - \frac{15.6875}{T_{br}} - 13.4721(\ln T_{br}) + 0.43577T_{br}^6}, \dots\dots\dots(2.14)$$

para $T_{br} > 0.8$:

$$\omega = -7.904 + 0.1352K_w - 0.007465K_w^2 + \frac{8.359T_{br} + 1.408 - 0.01063K_w}{T_{br}}, \dots\dots\dots(2.15)$$

2.2.3. Correlación de Riazi-Daubert

En 1980, Riazi y Daubert (3) desarrollaron una ecuación de dos parámetros para predecir las propiedades físicas de los componentes puros y mezclas de hidrocarburo indefinidas. Posteriormente en 1987, desarrollaron nuevas correlaciones para mejorar los cálculos de las propiedades físicas considerando varios factores, por lo que propusieron la modificación siguiente a la ecuación original; establecieron que θ_1 y θ_2 pueden ser dos parámetros cualesquiera que sean capaces de caracterizar las fuerzas moleculares y el tamaño molecular:

$$\theta = a\theta_1^b\theta_2^c \text{EXP}[d\theta_1 + e\theta_2 + f\theta_1\theta_2], \dots\dots\dots(2.16)$$

Identificaron como pares apropiados a $[T_b, \gamma]$ y $[MW, \gamma]$ como parámetros dentro de la ecuación 2.16.

$$\theta = aT_b^b\gamma^c \text{EXP}[dT_b + e\gamma + fT_b\gamma], \dots\dots\dots(2.17)$$

Las constantes a-f de la ecuación 2.17 se incluyen en la **Tabla 2.2**

Tabla 2.2 Constantes de correlación para la ecuación 2.17 (Tarek, 1989)						
θ	A	b	C	d	e	f
MW	581.96	0.974	6.512	5.430×10^{-4}	-9.533	1.11×10^{-3}
T_c [°R]	10.6443	0.810	0.536	-5.174×10^{-4}	-0.544	3.599×10^{-4}
p_c [psia]	6.162 $\times 10^6$	-0.484	4.084	-4.725×10^{-3}	-4.801	3.193×10^{-4}
V_c [ft ³ / lb]	6.233 $\times 10^{-4}$	0.75	-1.202	-1.467×10^{-3}	-0.264	1.095×10^{-3}

$$\theta = a(MW)^b\gamma^c \text{EXP}[d(MW) + e\gamma + f(MW)\gamma], \dots\dots\dots(2.18)$$

Mientras que para la ecuación 2.18 las constantes están dadas por la **Tabla 2.3**.

Tabla 2.3 Constantes de correlación para la ecuación 2.18 (Tarek, 1989)

θ	a	b	C	d	e	f
T_c [$^{\circ}R$]	544.4	0.299	1.055	-1.347×10^{-4}	-0.616	0
p_c [psia]	4.52×10^4	-0.806	1.601	-1.807×10^{-3}	-0.308	0
V_c [ft^3/lb]	1.206×10^{-2}	0.203	-1.303	-2.657×10^{-3}	0.528	2.601×10^{-3}
T_b [$^{\circ}R$]	6.778	0.401	-1.582	3.774×10^{-3}	2.984	-4.252×10^{-3}

2.2.4. Correlación de Wilson para calcular las constantes de equilibrio.

Esta ecuación es derivada de la Ley de Raoult y la definición de factor acéntrico:

$$K_i = \left(\frac{p_{ci}}{p}\right) \exp \left[5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right], \dots\dots\dots(2.19)$$

donde p_c y T_c son la presión y temperatura críticas, y ω es el factor acéntrico de cada componente.

2.3. Caracterización de la fracción indefinida por contribución de grupos funcionales

Se han desarrollado modelos predictivos mediante la contribución de grupos funcionales, los cuales no requieren encontrar parámetros de interacción binaria, y son por lo tanto muy atractivos para procesos de diseños y simulaciones termodinámicas. A continuación, se explica de manera sencilla conceptos necesarios para comprender los métodos de caracterización por grupos funcionales.

2.3.1. Grupos funcionales o grupos de contribución

En 1852 Kekule (4) propuso la Teoría Estructural en donde establece que el carbono puede unirse a otros átomos de carbono formando cadenas o anillos, la cual estableció las estructuras de los componentes, y posteriormente se determinó que ciertas estructuras moleculares, cuando están presentes dentro de un componente, proporcionan un comportamiento químico particular. Por ejemplo, si en un hidrocarburo se sustituye uno o más hidrógenos por un átomo de otro compuesto no metal, se obtiene un compuesto con una estructura distinta con propiedades diferentes; el átomo agregado establece otras propiedades físicas y químicas al hidrocarburo. Se puede deducir que, ciertas estructuras químicas al agregarse a un componente confieren un comportamiento químico particular a un compuesto debido a su reactividad química. Un grupo funcional es un grupo de átomos responsable del comportamiento químico de la molécula que lo contiene, cuyas estructuras asignan una función química; es decir, un conjunto de propiedades comunes que caracterizan al compuesto. Los grupos funcionales se caracterizan por una conectividad y composición específica de cadenas de hidrógeno y carbono, que forman compuestos hidrocarburos.

2.3.2. Método de Carreón *et al.*

Debido a que las correlaciones están basadas mayormente en hidrocarburos más ligeros que C_{20} y que existen componentes más pesados en la fracción indefinida (C_{n+}), las

correlaciones no siempre son la opción más viable. En 2012, Carreón *et al.*, (5) propusieron un método para estimar las propiedades críticas de la fracción indefinida (C_{n+}) de mezclas de hidrocarburos. Este método toma en cuenta la interacción entre las moléculas de los componentes para estimar las propiedades físicas y químicas, por lo que es más atractivo y puede obtener mejores resultados que las correlaciones. Requiere menores datos de entrada que otros métodos, por ejemplo: PNA. El objetivo del método es reproducir las propiedades físico-químicas de la fracción indefinida (C_{n+}) de la mezcla de hidrocarburos, mediante pseudo-estructuras moleculares.

Las pseudo-estructuras son construcciones moleculares basadas en el método de grupos funcionales; se propone una serie de estructuras que no son necesariamente las estructuras químicas de la fracción indefinida debido a que no es el objetivo encontrar las estructuras moleculares sino las propiedades físico-químicas. Dichas estructuras son consideradas componentes hipotéticamente puros. Las pseudo-estructuras se determinan cuando se llegue a las mismas propiedades volumétricas de la fracción indefinida, para que sean lo más estable posible se utiliza la condición de equilibrio termodinámico (cuando el valor de la energía libre de Gibbs es el mínimo a una temperatura y presión encontrada, véase apéndice C). La función objetivo que se minimiza es el coeficiente de fugacidad del componente puro para la fase líquida (5).

$$\phi_j^l(T_{cj}(v_1, v_2, \dots, v_{FG}), P_{cj}(v_1, v_2, \dots, v_{FG}), \omega(v_1, v_2, \dots, v_{FG})), \dots \dots \dots (2.20)$$

donde v es el número de veces que aparece un grupo funcional en la pseudo-estructura.

La ecuación 2.20, debe satisfacer las ecuaciones 2.21 y 2.22, que son factores de una regla de mezclado, donde el peso molecular está sujeto a la restricción lineal:

$$\sum_{i=1}^{FG} v_i MW_i = MW_j, \dots \dots \dots (2.21)$$

Al igual que el volumen molar del líquido,

$$\sum_{i=1}^{FG} v_i \Delta v_i = \frac{MW_j}{\rho_j}, \dots \dots \dots (2.22)$$

donde Δv_i representa el incremento del volumen del i ésimo grupo funcional, el cual se expresa como una función de la temperatura

$$\Delta v_i = \alpha_i + \beta_i T + x_i T^2, \dots \dots \dots (2.23)$$

donde α, β, x son parámetros de aproximación de GVCOL(6).

La conexión entre las propiedades críticas de la función objetivo (Ec. 2.23) y los grupos funcionales, está dada por algún método de contribución de grupos funcionales, los cuales se desarrollaron para estimar las propiedades críticas, como el de Joback-Reid (7):

$$T_c = 231.239 \ln(\sum_{i=1}^{FG} v_i t_{ci}), \dots \dots \dots (2.24)$$

$$p_c = 0.1[\sum_{i=1}^{FG} v_i p_{ci} + 0.108998]^{-2} + 0.59827, \dots\dots\dots(2.25)$$

$$V_c = (7.95 + \sum_{i=1}^{FG} v_i v_{ci}) \times 10^{-6}, \dots\dots\dots(2.26)$$

T_b es encontrada mediante la expresión de JR para la fracción indefinida.

$$\begin{aligned} & T_b \\ &= \frac{5}{9} (1928.3 - 1.695 \\ &\times 10^5 MW^{-0.03522} SG^{3.266} e^{((-4.922 \times 10^{-3})(MW) - (4.7685)(SG) + (3.462 \times 10^{-3})(MW)(SG))}), \dots (2.27) \end{aligned}$$

El factor acéntrico es una propiedad necesaria para realizar los cálculos de fugacidad.

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c}$$

$$\tau = 1 - T_{br}$$

donde

$$= - \frac{5.97616\tau + 1.2987\tau^{1.5} - 0.60394\tau^{2.5} - 1.0684\tau^5}{T_{br}} \frac{f_0(T_{br})}{\dots\dots\dots(2.28)}$$

$$= - \frac{5.03365\tau + 1.11505\tau^{1.5} - 5.41217\tau^{2.5} - 7.46628\tau^5}{T_{br}} \frac{f_1(T_{br})}{\dots\dots\dots(2.29)}$$

$$\omega = - \frac{\ln\left(\frac{P_c}{0.101315}\right) + f_0(T_{br})}{f_1(T_{br})}, \dots\dots\dots(2.30)$$

3. Ecuaciones de Estado

El modelo de simulación de un proceso termodinámico consiste en un conjunto de ecuaciones que caracterizan el comportamiento de fases de una mezcla de hidrocarburos, las cuales contienen una gran cantidad de términos relacionados con las propiedades físicas y termodinámicas de las sustancias puras y sus mezclas. Por ello, es necesario definir este sistema. Un sistema está en un estado definido cuando todas sus propiedades tienen valores definidos. Es indispensable conocer ecuaciones que relacionen todas las propiedades en términos de variables medibles como temperatura, presión, composición, y ciertos parámetros empíricos para cada componente. La utilidad de estos métodos radica en su capacidad de estimar las propiedades a partir de una expresión que las relacione, con pocos parámetros experimentales, con un error aceptable, permitiendo generalizar su utilización a todas las sustancias de interés, ya sean puras o mezclas multicomponentes.

3.1. Ecuación cúbica de estado para mezclas

Las ecuaciones de estado son expresiones matemáticas que permiten relacionar las condiciones de presión (p), temperatura (T) y volumen (v) con propiedades intensivas de la materia, permitiendo describir el comportamiento volumétrico y de fases de un sistema de un solo componente o multicomponente de una mezcla de hidrocarburos. La mayoría de los cálculos de presión-volumen-temperatura (PVT) para mezclas de hidrocarburos están basados en ecuación cúbicas de estado (EDE).

3.1.1. Ecuación cúbica de estado de Van Der Waals (VDW)

La ecuación de Van Der Waals (8) fue la primera capaz de representar la coexistencia de líquido-vapor. Cuando VDW derivó su ecuación de estado, usó el comportamiento de fases de un componente puro como punto de partida. La **Figura 3.1** muestra las curvas de presión (p) contra volumen molar (V) para un componente puro a varias temperaturas. A temperaturas por arriba de la temperatura crítica, T_1 , las curvas PV exhiben una forma hiperbólica sugiriendo que la presión es inversamente proporcional al volumen molar. Este comportamiento lo define la Ley de los gases ideales,

$$p = \frac{RT}{V}, \dots\dots\dots(3.1)$$

y despejando al volumen molar (V) de la ecuación 3.1,

$$V = \frac{RT}{p}, \dots\dots\dots(3.2)$$

donde R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. El comportamiento del volumen molar de un componente como un gas ideal a altas temperaturas podría ser asintótico aproximándose a cero cuando la presión tiende a infinito. Como puede apreciarse en la Figura 3.1, sin embargo, este no es el caso en la realidad. Con el

incremento de la presión, el volumen molar se aproxima a un valor límite, el cual VDW llamo b . Por lo que, VDW sugirió que el parámetro “ b ” podría entrar en la ecuación 3.2,

$$V = \frac{RT}{p} + b$$

Dejando la expresión anterior en términos de la presión:

$$p = \frac{RT}{V - b} \dots\dots\dots(3.3)$$

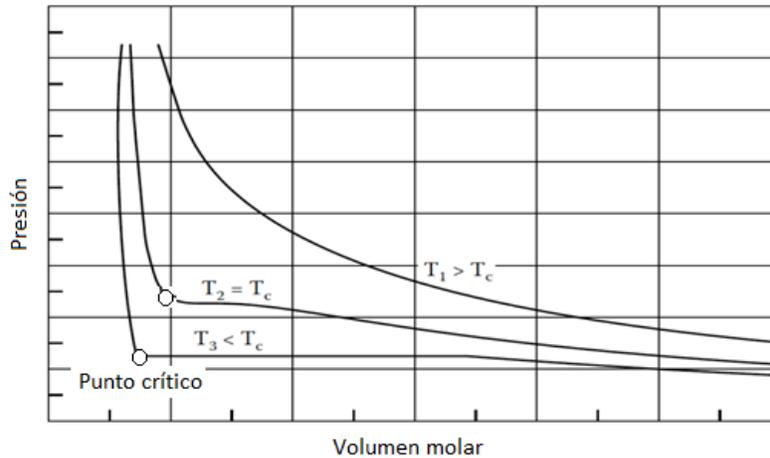


Figura 3.1 Curva p - V para un componente puro (Pedersen et al., 2015)

El volumen disminuye mientras la temperatura se mantiene constante, T_3 , la presión incrementará y en algunas etapas una fase líquida podrá comenzar a formarse, llamándose presión de rocío (como se mencionó previamente en el capítulo 2). Como un líquido es casi incompresible, la reducción del volumen estará asociada con un incremento fuerte de presión. Las moléculas comenzarán a juntarse hasta que exista una fuerza de repulsión. Estas fuerzas de atracción no están consideradas en la ecuación 3.3, por lo que es incapaz de describir la transición de la fase vapor a líquido. La fuerza es proporcional a la concentración de moléculas en el volumen, v . La concentración de moléculas es inversamente proporcional al volumen molar, V , implicando que la atracción de moléculas es proporcional a $1/V^2$.

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \dots\dots\dots(3.4)$$

Las constantes a y b son parámetros de la ecuación de estado, cuyos valores se encuentran por medio de la curva PV a temperatura crítica, llamada también isoterma crítica. Como se muestra en la figura 3.1, esta curva tiene lo que parece un punto de inflexión en el punto crítico:

$$\left(\frac{\delta p}{\delta V}\right)_{T=T_c, P=P_c} = \left(\frac{\delta^2 p}{\delta V^2}\right)_{T=T_c, P=P_c} = 0, \dots\dots\dots(3.5)$$

V en el punto crítico es igual al volumen molar crítico, V_c , que están relacionados por medio de las ecuaciones 3.4 y 3.5. Re-ordenando las ecuaciones mencionadas se encuentran las expresiones para las constantes a y b .

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}, \dots\dots\dots(3.6)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}, \dots\dots\dots(3.7)$$

La ecuación 3.4 puede usarse para cualquier sustancia pura. expresando la ecuación en términos del volumen.

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0, \dots\dots\dots(3.8)$$

La ecuación 3.8 es la forma final de la ecuación cúbica de estado de VDW.

3.1.2. Ecuación cúbica de estado de Redlich-Kwong (RK)

La ecuación de RK (9) se considera la primera ecuación moderna de estado.

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{T} * V(V+b)}, \dots\dots\dots(3.9)$$

Comparando esta ecuación con la EDE de VDW (ecuación 3.8), se observa que los términos de atracción tienen una dependencia mayor con la temperatura. Los parámetros a y b se determinan imponiendo el criterio del punto crítico expresado por la ecuación 3.5.

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{p_c}, \dots\dots\dots(3.10)$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{p_c}, \dots\dots\dots(3.11)$$

Para una mezcla con N -componentes, los parámetros a y b de la ecuación 3.9 se encuentran mediante las reglas de mezclado siguientes (véase capítulo 3.2):

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j a_{ij}, \dots\dots\dots(3.12)$$

$$b = \sum_{i=1}^N z_i b_i, \dots\dots\dots(3.13)$$

La ecuación 3.14 está basada en las fuerzas de atracción que actúan en las moléculas:

$$a_{ij} = \frac{0.42748R^2T_{cij}^{2.5}}{p_{cij}}, \dots\dots\dots(3.14)$$

3.1.3. Ecuación cúbica de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK)

Soave (10) encontró que la presión de vapor de un componente puro calculado a partir de la ecuación de RK es algo inexacta. Por lo que, sugirió reemplazar el término $\frac{a}{\sqrt{T}}$ de la ecuación de RK por un término mas general, que fuese dependiente de la temperatura, $a(T)$.

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}, \dots\dots\dots(3.15)$$

Soave realizó una grafica $\sqrt{a/a_c}$ vs $\sqrt{T/T_c}$ para un número de componentes hidrocarburos, determinando el término $\sqrt{a/a_c}$ por datos experimentales de presión de vapor. Observó una relación casi lineal indicando que se debe elegir una dependencia lineal para la raíz cuadrada del parámetro "a". Las gráficas realizados por Soave se muestran en la **Figura 3.2**.

$$a(T) = a_c\alpha(T), \dots\dots\dots(3.16)$$

$$a_c = \frac{0.42747R^2T_c^2}{p_c}, \dots\dots\dots(3.17)$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{p_c}, \dots\dots\dots(3.18)$$

$$\alpha(T) = \left(1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2, \dots\dots\dots(3.19)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2, \dots\dots\dots(3.20)$$

Pitzer(11) en 1995 introdujo un parámetro conocido como factor acéntrico. El factor acéntrico, ω , es una constante que representa el grado de desviación de la condición de fluido "simple" (aquellos compuestos por moléculas esféricas pequeñas, que cumplen mejor la ley de gas ideal: gases nobles). Cada componente puro tiene un valor acéntrico diferente. El empleo de una ecuación cúbica de estado proporciona buenas aproximaciones, pero, siguen existiendo desviaciones al comportamiento experimental de los fluidos, con excepción de los fluidos simples.

El factor de compresibilidad, Z, se define mediante la ecuación general de los gases reales,

$$Z = \frac{pV}{RT}, \dots\dots\dots(3.21)$$

apoyándose en la ecuación 3.21, la ecuación 3.8 puede re-escribirse en término de Z,

$$Z^3 - Z^2 + (A - B + B^2)Z - AB = 0, \quad (3.22)$$

Donde los parámetros A y B están expresados por las expresiones siguientes:

$$A = \frac{a(T)p}{R^2T^2}, \quad (3.23)$$

$$B = \frac{bp}{RT}, \quad (3.24)$$

Para una mezcla de N componentes, se pueden utilizar las ecuaciones 3.12 y 3.13 para la regla de mezclado. Soave sugiere estimar el parámetro a_{ij} de la ecuación de 3.25:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - \delta_{ij}), \quad (3.25)$$

El parámetro δ_{ij} es el coeficiente de interacción binaria.

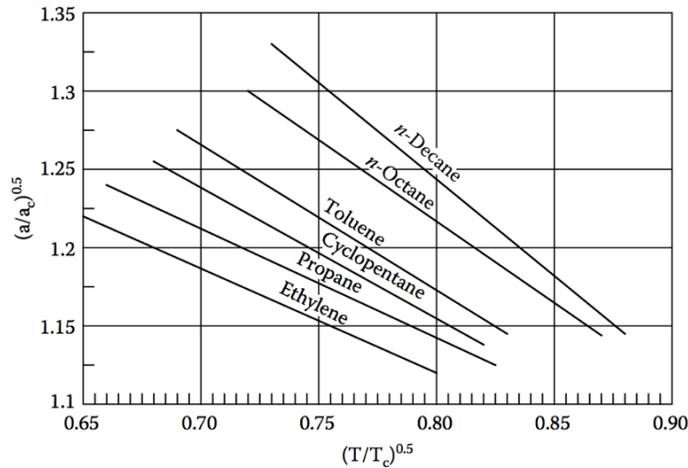


Figura 3.2 Relación observada por Soave entre $\sqrt{\frac{a}{a_c}}$ y $\sqrt{\frac{T}{T_c}}$ (Pedersen et al., 2015)

3.1.4. Ecuación cúbica de estado de Peng-Robinson (PR)

Para una mezcla, la primera y segunda derivada de la presión con respecto al volumen en un punto crítico puede no ser cero. Peng y Robinson(12) sugirieron que la EDE cubica, podría ser de la forma siguiente:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)}, \quad (3.26)$$

donde,

$$a(T) = a_c \alpha(T), \quad (3.27)$$

$$a_c = 0.45725 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}, \quad (3.28)$$

$$\alpha(T) = \left(1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2, \dots\dots\dots(3.29)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2, \dots\dots\dots(3.30)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{p_c}, \dots\dots\dots(3.31)$$

La ecuación 3.26 puede usarse para desarrollar cálculos con N componentes, mediante una regla de mezclado.

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j a_{ij}, \dots\dots\dots(3.32)$$

$$b = \sum_{i=1}^N z_i b_i, \dots\dots\dots(3.33)$$

$$\alpha(T)^{1/2} = 1 + (0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2) \left(1 - T_{ri}^{\frac{1}{2}} \right), \dots\dots\dots(3.34)$$

La ecuación 3.26 se puede expresa en términos de Z .

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0, \dots\dots\dots(3.35)$$

donde las constantes A y B pueden ser obtenidas a partir de las ecuaciones 3.36 y 3.37.

$$A = \frac{\alpha(T)p}{R^2T^2}, \dots\dots\dots(3.36)$$

$$B = \frac{bp}{RT}, \dots\dots\dots(3.37)$$

Las raíces para cualquiera de las ecuaciones cúbicas mencionadas previamente, se pueden encontrar mediante algoritmos numéricos tal como, Newton-Raphson (Apéndice A.1), o bien, mediante algún método de resolución para ecuaciones cubicas como: el método de Cardano (Apéndice A.2).

3.2. Reglas de mezclado

La mayor utilidad de las EDE es para cálculos que involucran equilibrio de fases en mezclas. La suposición inherente en los cálculos es que la misma EDE para fluidos puros

pueda usarse para mezclas, siempre que se consideren los términos: a) tamaño de la molécula y b) atracción (13). El parámetro a es una medida de las fuerzas de atracción entre las moléculas, y el parámetro b se empleó con el tamaño de las moléculas.

Esto se obtiene empleando las propiedades de los componentes puros con la mezcla, comúnmente se utiliza reglas de mezclado. Por lo que, la discusión se limitará a los parámetros a y b , los cuales tienen un significado físico y ajustan mejor los resultados de una EOS con los obtenidos experimentalmente.

3.2.1. Reglas de mezclado clásicas

Las reglas de mezclado clásica o de VDW son confiables para mezclas que exhiben diferencias limitadas de tamaño en las moléculas de sus componentes y son capaces de representar el equilibrio Vapor-Líquido para sistemas que contienen componentes no polares, pero en sistemas que contienen compuestos asimétricos altamente polares no proporcionan resultados apropiados, ya que, la existencia de fuerzas particulares entre algunas moléculas, como las debidas a dipolos, pueden resultar en una distribución no uniforme a nivel molecular.

La suposición principal de las reglas de mezclado de VDW es que la distribución de las moléculas de los componentes es homogénea, y la interacción es entre moléculas desiguales. La atracción de fuerza entre las moléculas i y j , se representa por el parámetro a_{ij} , la cual puede expresarse a través de un promedio geométrico.

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij}, \dots\dots\dots(3.38)$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \sqrt{a_i a_j}, \dots\dots\dots(3.39)$$

donde el término a_i es el valor del parámetro a de la ecuación de estado del componente i , δ_{ij} es el parámetro de interacción binaria que se determinan experimentalmente para componentes binarios. El apéndice B contiene una tabla con valores de δ_{ij} .

Chueh y Prausnitz (14) relacionaron el parámetro de interacción binaria con el volumen crítico de los componentes puros. En este sentido, el parámetro de interacción binaria puede considerarse como un parámetro de ajuste y no un término rigurosamente físico. Los parámetros de interacción entre hidrocarburos con diferencia pequeña en tamaño se consideran cero, $\delta_{ij} = \delta_{ii} = 0$, pero los valores de δ_{ij} para componentes no hidrocarburos-hidrocarburos y también para hidrocarburos ligeros-pesados no son cero.

$$\delta_{ij} = \vartheta_i \left[1 - \frac{2 \left(V_{ci}^{\frac{1}{3}} * V_{cj}^{\frac{1}{3}} \right)^{\frac{1}{2}}}{V_{ci}^{\frac{1}{3}} + V_{cj}^{\frac{1}{3}}} \right]^{\theta}, \dots\dots\dots(3.40)$$

donde las constantes ϑ_i y θ se determinan para cada EDE usando datos de sistemas binarios.

La forma más simple de una regla de mezclado es un promedio lineal de los parámetros de la ecuación de estado. La atracción de fuerza entre las moléculas i y j , se representa por el parámetro b_{ij} , la cual puede expresarse por un promedio aritmético.

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i, \dots\dots\dots(3.41)$$

3.2.2. Reglas de mezclado no clásicas

Para sistemas que contiene sustancias fuertemente polares como alcoholes, agua y acetona, los resultados del equilibrio liquido-vapor con la regla de mezclado de VDW no son confiables. Por lo que, se han buscado representaciones precisas para este problema de equilibrio de fase en mezclas altamente polares.

En 1979, Huron y Vidal (6) sugirieron un método para derivar las reglas de mezclado para EDE con modelos de energía libre de Gibbs en exceso. Su método dependía de tres suposiciones:

- i) El exceso de energía libre de Gibbs calculada para una EDE a presión infinita es igual al exceso de energía estimado para un modelo de coeficiente de actividad de la fase líquida.
- ii) El parámetro b es igual al volumen a una presión infinita.
- iii) El volumen de exceso es cero.

Utilizando la EDE de SRK y aplicando la regla de mezclado clásica para el parámetro b , se obtuvo:

$$a = b \left[\sum_{i=1}^N x_i \frac{a_{ii}}{b_{ii}} \dots\dots\dots(3.42) \right. \\ \left. - \frac{g_{\infty}^E}{\ln 2} \right],$$

donde g_{∞}^E es el valor de energía de Gibbs en exceso a presión infinita.

La regla de mezclado de Huron y Vidal para a se deduce aplicando su regla de mezclado clásica correspondiente.

$$a = b \sum_{i=1}^N x_i \left[\frac{a_{ii}}{b_{ii}} \dots\dots\dots(3.43) \right. \\ \left. - \frac{1}{\ln 2} \left(\frac{\sum_{j=1}^N x_j G_{ji} C_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}} \right) \right],$$

donde C_{ji} , C_{ij} y G_{ji} son parámetros de ajuste. Huron y Vidal mostraron que su regla de mezclado proveía buenos resultados para mezclas con componentes polares.

Sin embargo, una debilidad de la regla de mezclado de Huron y Vidal, es que los cálculos para la EDE con la energía de Gibbs en exceso a presiones cercanas a la presión atmosférica se dificultan.

En 1986, Mollerup (15) modificó la ecuación 3.43 manteniendo la suposición que el exceso de volumen es cero, pero evaluando el parámetro "a" directamente con la energía de Gibbs en exceso a una presión igual a cero:

$$\frac{a}{b} = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{a_i}{b_i} \right) \left(\frac{f_i}{f} \right) - \frac{G^E}{f} + \left(\frac{RT}{f} \right) \left(\sum_{i=1}^N x_i \ln \left(f_c \frac{b_i}{b} \right) \right), \dots\dots\dots(3.44)$$

Este concepto de Mollerup se implementó en 1990 por Michelsen (16), usando una presión en cero como referencia, repitió el procedimiento de ajuste de Huron y Vidal resultando en la regla de mezclado llamada primera modificación de Huron y Vidal (MHV1).

$$\alpha = \sum_{i=1}^N x_i \alpha_{ii} + \frac{1}{q} \left[\frac{G^E}{RT} + \sum_{i=1}^N x_i \ln \left(\frac{b}{b_{ii}} \right) \right], \dots\dots\dots(3.45)$$

donde $q = -0.593$ y $\alpha = a/bRT$. Adicionalmente Dahl y Michelsen (17) derivaron una regla de mezclado alterna referida como la segunda modificación de Huron y Vidal (MHV2).

$$\begin{aligned} q_1 \left(\alpha - \sum_{i=1}^N x_i \alpha_{ii} \right) + q_2 \left(\alpha^2 - \sum_{i=1}^N x_i \alpha_{ii}^2 \right) & \dots\dots\dots(3.46) \\ & = \frac{G^E}{RT} + \sum_{i=1}^N x_i \ln \left(\frac{b}{b_{ii}} \right), \end{aligned}$$

Con valores sugeridos de $q_1 = -0.478$ y $q_2 = -0.0047$.

3.3. Cálculos Flash

La **Figura 3.3** ilustra un proceso flash de dos fases presión-temperatura (PT). Las dos fases se presentan en el separador. Si p , T y la fracción mol de los componentes se conocen, un cálculo flash puede proveer el número de fases, la cantidad de moles de cada fase y la composición molar de cada fase.

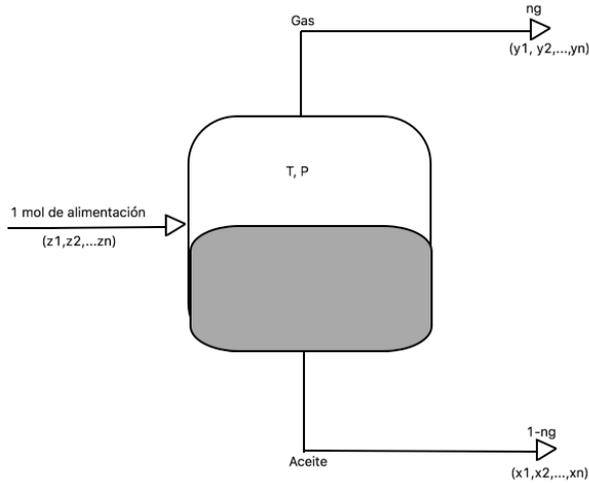


Figura 3.3 Diagrama de un proceso flash PT (Pedersen et al., 2015)

Donde n_g es el número de moles del gas, x es la fracción mol en la fase líquido (L) y y es la fracción mol en la fase vapor (V). La masa que entra es igual a la masa distribuida entre la fase líquida y vapor, el balance total de materia estará dado por la ecuación 3.47.

$$Vy_i + Lx_i - Fz_i = 0, \dots\dots\dots(3.47)$$

Para un sistema de dos fases, el potencial químico de cada componente en la fase líquida, $\mu_i(x)$, debe ser igual al potencial químico de cada componente en la fase vapor, $\mu_i(y)$ (véase apéndice C).

$$\mu_i(x) = \mu_i(y), \dots\dots\dots(3.48)$$

El potencial químico se expresa usualmente en términos de la fugacidad f_i .

$$\mu_i = RT \ln f_i + \lambda_i(T), \dots\dots\dots(3.49)$$

donde $\lambda_i(T)$ es una constante. La ecuación 3.48 muestra que la condición $\mu_i(x) = \mu_i(y)$ se satisface con la igualdad entre las fugacidades. Para cualquier componente i en la mezcla, la condición de equilibrio termodinámico está dada por la ecuación 3.50 (véase apéndice D).

$$f_{Li} = f_{vi}, \dots\dots\dots(3.50)$$

donde f es la fugacidad en la fase vapor y en la fase líquido, respectivamente.

El problema fundamental es relacionar la composición de la mezcla con las fugacidades. La fugacidad de un componente en una mezcla depende de la temperatura, presión y composición de la mezcla. La fugacidad del componente i puede calcularse mediante: a) un modelo de EDE, o b) un modelo de coeficiente de actividad. Para fines de este trabajo sólo se explicará el modelo de EDE.

De manera formal el coeficiente de fugacidad, ϕ_i , para un sistema multicomponente se define como la relación de fugacidad para una presión definida.

$$\phi_i^L = \frac{f_i^L}{x_i p}, \dots\dots\dots(3.51)$$

$$\phi_i^V = \frac{f_i^V}{y_i p}, \dots\dots\dots(3.52)$$

Aplicando la definición del coeficiente de fugacidad (Ec. 3.51 y 3.52) en ambas fases (líquido y vapor).

$$f_i^L = x_i p \phi_i^L, \dots\dots\dots(3.53)$$

$$f_i^V = y_i p \phi_i^V, \dots\dots\dots(3.54)$$

Se debe cumplir la condición de igualdad entre las fugacidades para el equilibrio de fases (Ec. 3.50) por lo que, se pueden igualar las ecuaciones 3.52 y 3.53.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V}, \dots\dots\dots(3.55)$$

donde K_i es la relación de equilibrio, que se define como la relación de la fracción mol del componente i en la fase vapor, y_i , con respecto a la fase líquida, x_i . Un método para obtener el valor de K_i es usando correlaciones, las cuales podrían ser valiosas en la generación de valores iniciales para posteriormente usar una ecuación de estado para calcular las fugacidades con algún método iterativo.

Wilson (18) propuso la ecuación siguiente para estimar la relación de equilibrio para una presión menor a 500 psia (3.5 MPa).

$$K_i = \left(\frac{p_{ci}}{p}\right) \exp \left[5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right], \dots\dots\dots(3.56)$$

donde ω es el factor acéntrico, T_c y p_c son la temperatura y presión crítica absolutas, respectivamente. La ecuación de Wilson provee valores generalmente confiables para estimaciones de valores de K para componentes sub-críticos, pero sobrestiman las de los componentes supercríticos.

El problema principal consiste en definir la cantidad y composición de las fases en equilibrio, dada una presión, temperatura y composición general. Desconociendo si se forman dos fases en equilibrio a la presión y temperatura dada, debido a que la mezcla puede existir en una sola fase o en dos o más fases.

Matemáticamente, los cálculos flash de dos fases pueden resolverse satisfaciendo la igualdad de fugacidades (Ec. 3.50) y el balance de materia que parte de la ecuación 3.47 (véase apéndice D).

$$K_i x_i - y_i = 0, \dots\dots\dots(3.57)$$

Como la condición de equilibrio entre las fases es que la relación de equilibrio se aproxime a la unidad se puede llegar a la sumatoria de la ecuación 3.57 para la mezcla.

$$\sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = 0, \dots\dots\dots(3.58)$$

Asumiendo que las fuerzas de atracción y repulsión son despreciables, el criterio de equilibrio termodinámico es que el potencial químico del componente i en la fase L es igual al potencial químico del componente i en la fase V ; esto es cierto para todos los componentes.

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{f_{Li}}{f_{vi}} - 1 \right) < \epsilon, \dots\dots\dots(3.59)$$

donde ϵ es una tolerancia de convergencia.

Algoritmo para Cálculos Flash (19)

1. Proponer una estimación para la presión de burbuja.
2. Estimar los factores de equilibrio K usando la ecuación 3.56
3. Estimar la composición de la fase vapor y líquido mediante la ecuación de RR (véase apéndice D): $x_i = \frac{z_i}{1+(K_i-1)(\beta)}$; $y_i = \frac{K_i z_i}{1+(K_i-1)(\beta)}$
4. Calcular los coeficientes de fugacidad de la fase líquido (ϕ_i^L) y vapor (ϕ_i^V), respectivamente.
5. Calcular los nuevos factores de equilibrio $K_i^{j+1} = K_i^j \left(\frac{f_{Li}}{f_{vi}} \right)$
6. Evaluar $h(\beta) = \sum \frac{z_i(K_i-1)}{1+(K_i-1)\beta}$
7. Evaluar $h'(\beta) = \sum \frac{z_i(K_i-1)^2}{[1+(K_i-1)\beta]^2}$
8. Calcular la nueva presión $p^{j+1} = p^j - \frac{h(\beta)}{h'(\beta)}$
9. Si no converge (Ec. 3.59) regresar al punto 3.

4. Presión Mínima de Miscibilidad

La inyección de gas dentro de los yacimientos de aceite se ha aplicado durante mucho tiempo debido a la necesidad de incrementar la recuperación de aceite. La primera aplicación de la inyección de gas se realiza para mantener la presión debido a los gastos de producción. Las primeras inyecciones de gas consistían principalmente en metano o nitrógeno que pueden vaporizarse, recuperando cantidades significativas de hidrocarburos (ligeros e intermedios) en yacimientos de aceite. La inyección de gas se utilizó en yacimientos de aceite y yacimientos de gas y condensado, la cual ha permitido la recuperación de hidrocarburos adicional a la que podría ser obtenerse por recuperación primaria e inyección de agua. Existen varios métodos para mejorar la recuperación: a través del mantenimiento de presión, desplazando al aceite o por vaporización de fracciones intermedias y pesadas de aceite.

La presión mínima de miscibilidad (PMM) se puede determinar por medio de varios métodos, pero los más precisos son los experimentos de tubo delgado, los métodos analíticos que emplean el método de características (MOC) son rápidos y ayudan a entender la estructura del flujo de gas (MOC, depende de encontrar un conjunto único y correcto de líneas de unión (tie line) en el desplazamiento, lo cual puede dificultarse), y métodos numéricos de simulación celda a celda. Los experimentos de tubo delgado, experimentos de mezclado múltiple de celda pueden proveer acertadas estimaciones de PMM para flujo de gas por vaporización y condensación. La suposición principal de todos los métodos computacionales es que el comportamiento de fase es exactamente descrito por un EDE.

4.1. Conceptos de miscibilidad

El comportamiento de una mezcla de tres componentes (**L**: ligero, **I**: intermedio, **H**: pesado) a temperatura y presión constante se muestra en la **Figura 4.1**, mediante un diagrama ternario. Cada esquina del diagrama representa el 100% de un componente. Cualquier punto dentro del diagrama representa la mezcla de los tres componentes, **punto M**; la composición se determina por su posición relativa de las esquinas, **punto D**, representa una mezcla compuesta por dos componentes. Cuando dos fluidos de diferentes composiciones se mezclan, las líneas de la mezcla (que formaron los dos compuestos) recae sobre la línea que conecta los dos fluidos (sin entrar al triángulo), la cual es llamada línea de dilución u operacional. La posición de la mezcla resultante se determina por medio de la regla de la palanca (lever rule).

En la envolvente de fases mostrada por la curva **ACB** en la **Figura 4.1**, cualquier mezcla, **F**, dentro de la envolvente de dos fases forma una fase vapor, **Y**, y una fase líquida, **X**, en equilibrio situado dentro de los límites de la curva. La línea **XY**, que conecta las dos fases en equilibrio se conoce como línea de unión (tie line).

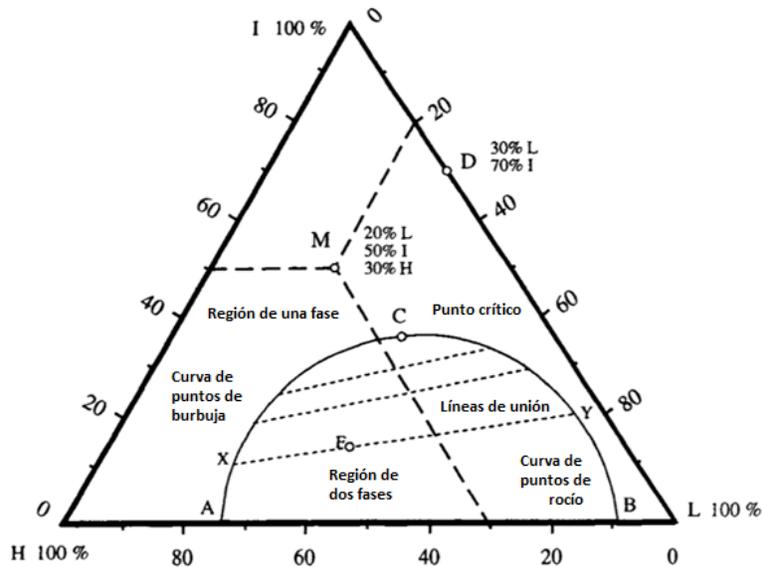


Figura 4.1 Diagrama ternario de un fluido en equilibrio de fase a presión y temperatura constante (Danesh, 2003)

El lado izquierdo de la curva (Fig. 4.1), **AC**, representa líquidos saturados (la curva de puntos de burbuja), mientras que de lado derecho, **CB**, representa gases saturados (curva de puntos de rocío). Las dos partes de la curva convergen en un punto crítico **C**. Cualquier mezcla fuera de la envolvente está en una sola fase de fluido subsaturado. La envolvente de fases, y las líneas de unión asociadas a diferentes presiones pueden mostrarse en el mismo diagrama, donde el incremento de la presión resulta en el encogimiento de la envolvente de fase. Un sistema ternario puede formar más de dos fases, o tener un número aislado de regiones de dos fases; pero el diagrama mostrado en la figura 4.1 asemeja los casos más prácticos y es adecuado para describir los conceptos de miscibilidad. La figura 4.1 muestra que la mezcla binaria de **L** y **I**, similarmente **I** y **H**, forman una mezcla de una sola fase cuando se mezclan a cualquier proporción. Mientras que, **L** y **H** forman una sola fase cuando se mezclan únicamente fuera de la región de dos fases. Dos fluidos se consideran miscibles cuando forman una sola fase en todas las proporciones, a presión y temperatura constante.

La **Figura 4.2** muestra que un gas de inyección **I** únicamente es miscible cuando contacta con el **aceite B**, mientras que el **gas A** no lo es. Sin embargo, la miscibilidad puede darse ya sea por enriquecimiento del **gas** con **I** a **A'** o por incremento de la presión al sistema, para encoger la envolvente de fase como se muestra en la figura 4.2 por la envolvente de la línea discontinua. Cuando el gas de inyección y el aceite del yacimiento se mezclan a cualquier porción, forman una sola fase (miscibilidad a primer contacto). La miscibilidad a primer contacto puede alcanzarse únicamente para gases altamente enriquecidos, o altas presiones.

Un gas de inyección que no es miscible con aceite al primer contacto, puede alcanzar la miscibilidad por múltiples contactos a través del enriquecimiento mediante el mecanismo de vaporización de la fracción intermedia del aceite.

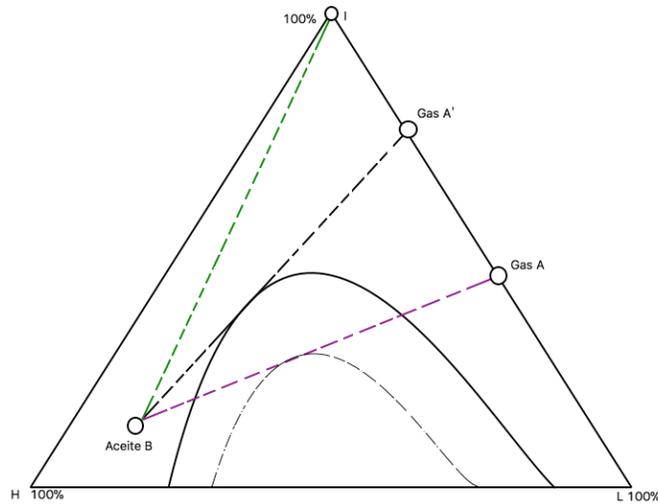


Figura 4.2 Miscibilidad a primer contacto (Danesh, 2003)

Este proceso se conoce como mecanismo de vaporización de gas (MV), el cual se muestra conceptualmente en la **Figura 4.3**. El gas de inyección, **L**, contacta con el aceite **A**, formándose dos fases en equilibrio (fase líquido X_1 y gas Y_1) con una mezcla general F_1 . La fase gas Y_1 es el gas original después de haber absorbido algunos componentes intermedios y pesados de la fase aceite. La fase gas Y_1 , se mueve adelante y genera contactos con el aceite “fresco” y comienza a enriquecerse progresivamente (particularmente con los componentes intermedios), como se muestra por Y_2 , hasta Y_3 . El último gas comienza a miscibilizarse con el aceite en **C**, que es donde la línea es tangente al punto crítico (el cual es la línea de unión crítica con una longitud cero), pasando a través de la composición del aceite. El camino que toma la composición debe pasar a través del punto crítico, esto es la única condición para que las fases equilibradas pierdan distinciones, y una transición continua del gas hacia el aceite pueda alcanzarse fuera de la envolvente de fases.

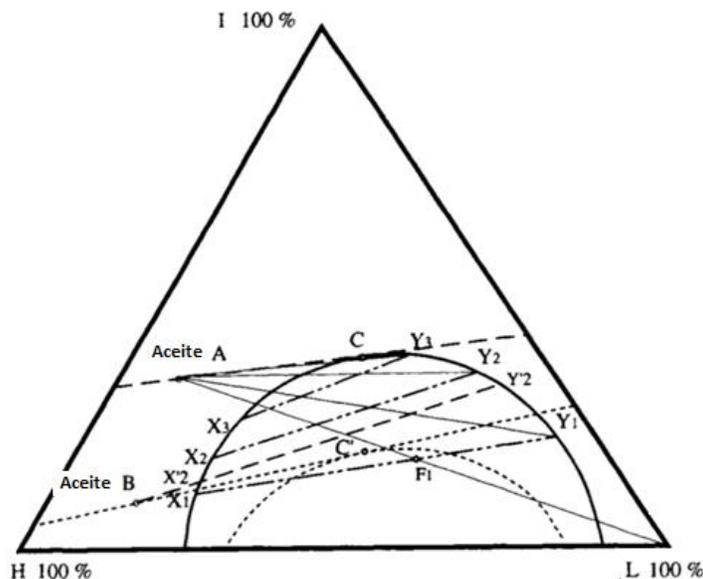


Figura 4.3 Diagrama de fase del mecanismo de vaporización a presión mínima de miscibilidad (Danesh, 2003)

El gas de inyección anterior, L , no alcanza la miscibilidad de contacto múltiple con el aceite B , ya que el gas enriquecido que avanza está limitado por la línea de unión $X'_2Y'_2$ (línea de enlace límite) que, si se prolonga atraviesa el aceite B . La miscibilidad no puede lograrse cuando la composición del aceite y la envolvente de fase están en el mismo lado de la línea tangente de punto crítico (extensión de línea de unión crítica). Sin embargo, la miscibilidad por el mecanismo de vaporización de gas para el aceite B puede conseguirse aumentando la presión lo suficiente para encoger la envolvente de fase, como se muestra por la línea punteada. La presión a la cual la línea de unión crítica pasa a través de la composición del aceite es la presión mínima requerida para lograr la miscibilidad, es denominada presión mínima de miscibilidad (PMM). En la PMM, la línea de unión limitante se convierte en la línea de unión crítica a medida que la fase de gas se enriquece a través de contactos múltiples con el aceite original logrando la composición crítica.

4.2. Mecanismos de miscibilidad

4.2.1. Vaporización de gas

La **Figura 4.4** ilustra el principio del mecanismo de vaporización de gas. La composición del gas de inyección se localiza en la línea operacional, y la composición original de aceite en la región de una fase. La línea que conecta la composición de aceite y gas intersecta el área de dos fases, cuando el aceite original se mezcla con una cantidad apropiada de gas de inyección, se forman dos fases (el equilibrio de fases puede representarse como dos puntos en el borde de las líneas entre el área de una sola y dos fases en el diagrama ternario). Los dos puntos se conectan por la línea de unión en la **Figura 4.4**. El gas con una nueva composición contactará al aceite de yacimiento y se formará una nueva fase. Esta contendrá mayor cantidad de componentes pesados y la composición tendrá a parecerse a la composición en el punto crítico, hasta que la miscibilidad entre el aceite y el gas de inyección puede alcanzarse a través del mecanismo de vaporización. Por lo tanto, en algunas etapas la composición del gas puede comenzar a ser igual que en el punto crítico, y esta fase crítica es miscible con el aceite original. Esto significa que, se formará una sola fase sin importar en que porción se mezclen el aceite y la mezcla crítica. Solo entonces, se dirá que el aceite y gas son miscibles como resultado de un proceso de vaporización a contacto múltiple. El gas de inyección parece no enriquecerse lo suficiente con el aceite para alcanzar el estado de miscibilidad mediante el mecanismo de vaporización, el cual se controla por la fase líquida (aceite), mostrado en la **Figura 4.3**.

El término vaporización se usa debido a que el gas se enriquece gradualmente con componentes de pesos moleculares intermedios y pesados de la fase aceite. El proceso de vaporización se ilustra a nivel del yacimiento en la **Figura 4.5**. En el mecanismo de vaporización de gas, pasando a través del yacimiento el gas toma componentes del aceite y desarrolla la miscibilidad en el frente aceite-gas. La composición varía gradualmente hasta que el gas de inyección encuentre la composición crítica. Después el aceite original del yacimiento se desliza en formar de pistón mediante un desplazamiento miscible.

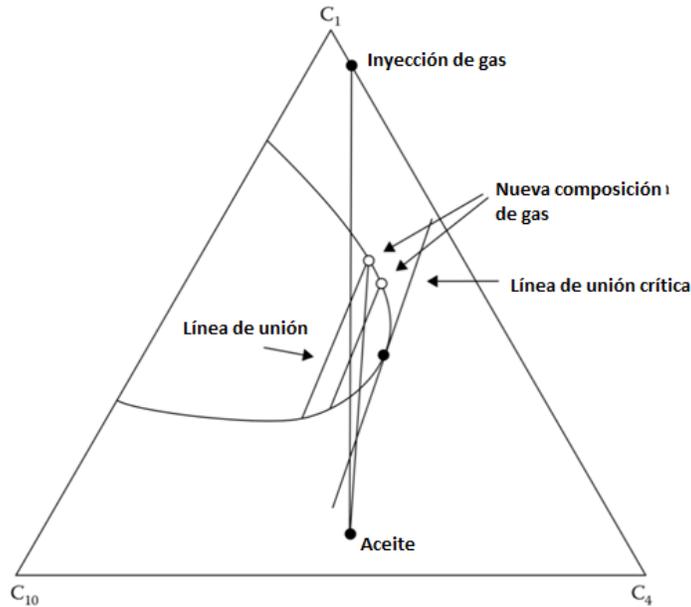


Figura 4.4 Mecanismo de vaporización ilustrado mediante un diagrama ternario para una mezcla de C_1 , C_4 y C_{10} (Pedersen et al., 2015)

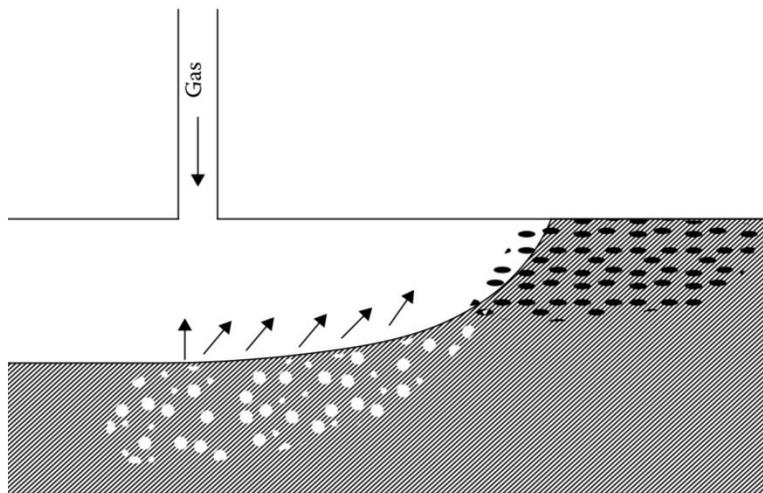


Figura 4.5 Miscibilidad obtenida a través del mecanismo de vaporización. (Pedersen et al., 2015)

4.2.2. Condensación de gas

El mecanismo de condensación de gas se muestra mediante la **Figura 4.6**. La composición original del aceite de yacimiento está en el lado de una sola fase por debajo de la línea crítica, y la composición original del gas de inyección está del lado de la línea crítica. La línea que conecta las composiciones de gas y aceite interseca el área de dos fases. Cuando el aceite se mezcla con una cantidad apropiada de gas de inyección, se forman dos fases. El aceite tomará componentes intermedios del gas, y ésta composición tenderá a ser más parecida a la composición en el punto crítico. Si el aceite enriquecido por los componentes del gas entra en contacto con gas de inyección “fresco”, algunos de los componentes más pesados en el gas se volverán a condensar dentro del aceite, y la composición de aceite en algunas etapas comenzará a ser igual a la composición en el punto crítico. La miscibilidad se alcanza, debido a que el punto crítico nuevo del aceite será miscible a cualquier relación de gas inyectado.

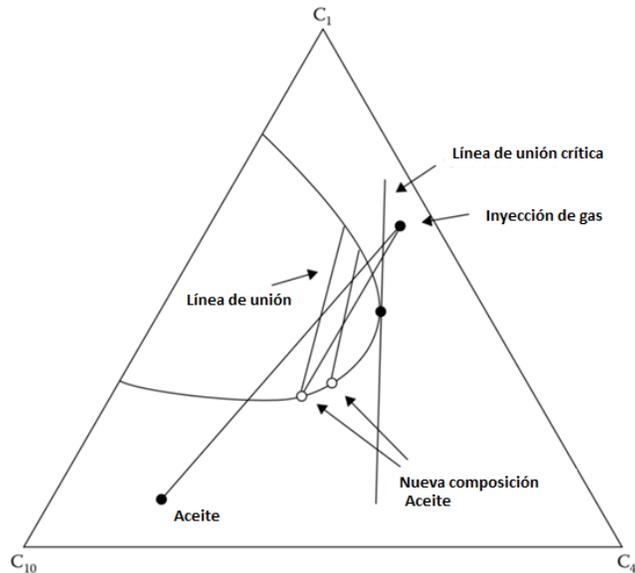


Figura 4.6 Principio de condensación ilustrado mediante un diagrama ternario para una mezcla de C_1 , C_4 y C_{10} (Pedersen et al., 2015)

El proceso de condensación a nivel yacimiento se muestra en la **Figura 4.7**. En el mecanismo de condensación de gas, la miscibilidad se alcanza en el punto de inyección. La inyección de gas desplaza el fluido crítico en un tipo pistón, con la variación gradual de la composición del líquido para el aceite original. No existe el límite de fase dentro de la zona de transición. El aceite toma componentes con peso molecular intermedio del gas.

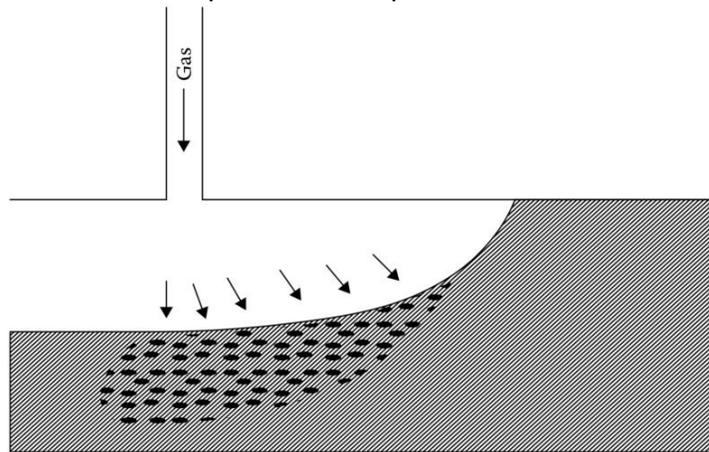


Figura 4.7 Miscibilidad obtenida a través del mecanismo de condensación. La miscibilidad se desarrolla cerca del pozo en el que se inyecta gas (Pedersen et al., 2015)

4.2.3. Vaporización/Condensación de gas

Como lo señalaron Zick y Stalkup (20), el mecanismo para una mezcla multicomponente ($N > 3$) puede ser también un mecanismo combinado vaporización/condensación. Esto significa que el cambio de componentes en el contacto gas-aceite no será en un solo camino. El aceite del yacimiento toma componentes del gas y este toma componentes del aceite. La miscibilidad en el yacimiento se desarrolla entre el pozo inyector y el frente gas-aceite. El aceite miscible y la composición del gas son iguales en el punto crítico. La miscibilidad es un resultado del mecanismo de vaporización/condensación ilustrado en la **Figura 4.8**.

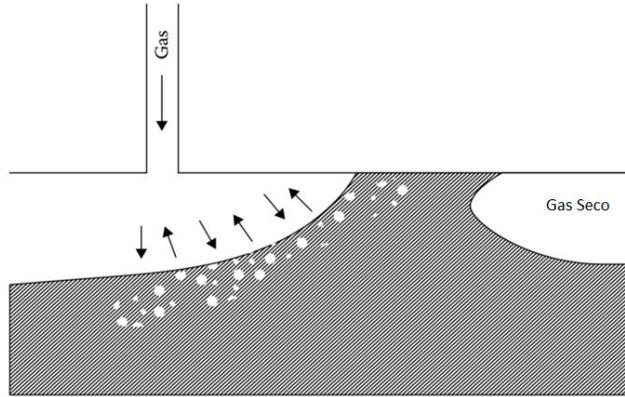


Figura 4.8 Desarrollo de la miscibilidad obtenida a través del mecanismo combinado vaporización/condensación (Pedersen et al., 2015)

La PMM a múltiple contacto es un método que puede emplearse exitosamente para un yacimiento de aceite con un gas de inyección, se pueden considerar tres mecanismos diferentes para un intercambio de componentes entre el aceite y el gas inyectado: vaporización, condensación y vaporización/condensación. Los tres mecanismos se ilustran en la **Figura 4.9**. Para el mecanismo de vaporización la transferencia predominante es la de componentes intermedios (típicamente $C_3 - C_6$) del aceite hacia el gas. Mientras que, para el mecanismo de condensación, los componentes intermedios del gas se condensan dentro del aceite. Cuando el fluido de inyección se combina vaporización/condensación, los componentes se transportan en cualquier dirección. Algunos componentes del gas se condensaran dentro del aceite, y los componentes provenientes del aceite se vaporizaran dentro del gas.

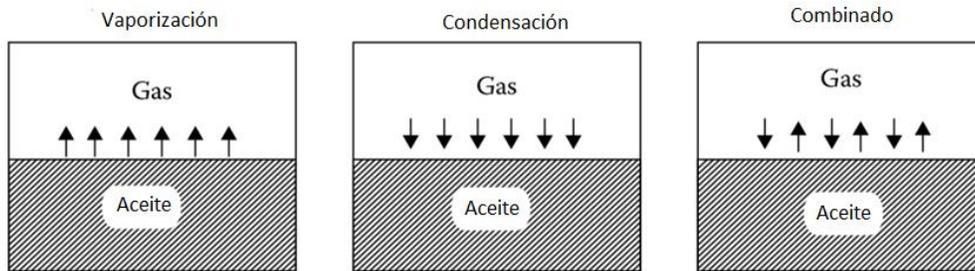


Figura 4.9 Ilustración de los tres tipos de mecanismos: vaporización, condensación y vaporización/condensación (Pedersen et al., 2015)

La miscibilidad se desarrolla cuando la composición de la mezcla gas y líquido en una de las zonas comienzan a ser idénticas a la composición en el punto crítico. Matemáticamente, esto significa que la longitud de la línea de unión que conecta la composición de los fluidos se acerca a cero (**Fig. 4.10**).

$$TL = \sum_{i=1}^N [x_i - y_i] \approx 0, \dots\dots\dots(4.1)$$

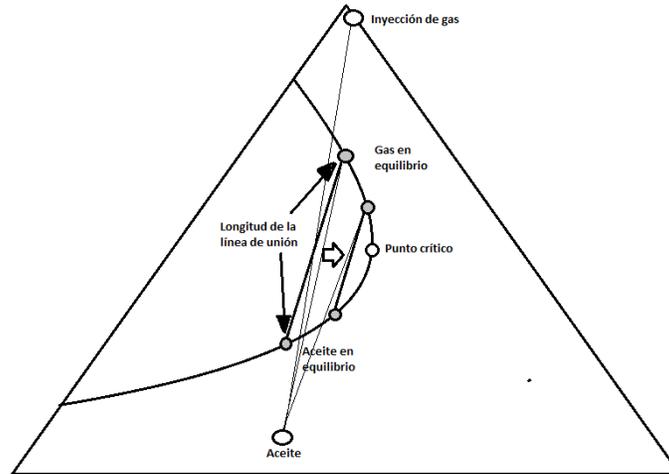


Figura 4.10. Comportamiento de la línea de unión conforme se acerca al punto crítico.

4.3. Tipos de cálculos para encontrar PMM

La mayoría de los algoritmos de cálculo están basados en pruebas de equilibrio estático, las cuales simulan el contacto continuo del gas inyectado en yacimientos de aceite. La prueba a contacto múltiple hacia delante, simula las condiciones en el frente de la inyección de gas donde el aceite y gas entran en contacto a la presión y temperatura del yacimiento. El gas en equilibrio de cada contacto se emplea para el contacto siguiente con la composición original del yacimiento, el objetivo es simular el avance del gas en el yacimiento (**Fig. 4.11**). El procedimiento descrito es continuo hasta que la inyección de gas comienza a ser miscible con el aceite original.

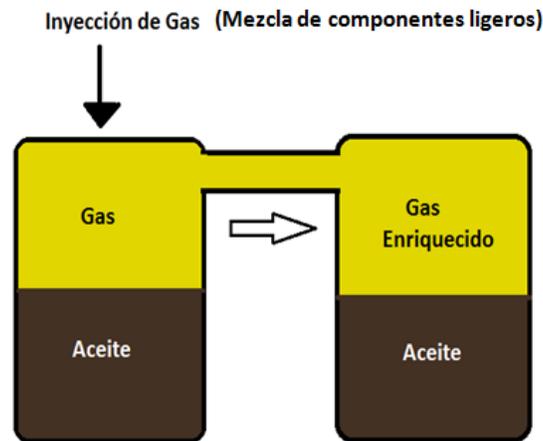


Figura 4.10 Diagrama de flujo de un experimento de contacto múltiple hacia delante.

La prueba de múltiple contacto hacia atrás, simula la cola de la zona de inyección, que es lo que ocurre en el punto de inyección. Esto es similar a la prueba de contacto hacia delante, pero ahora el aceite en equilibrio del contacto previo se usa para el siguiente contacto con un gas de inyección fresco (**Fig. 4.12**).

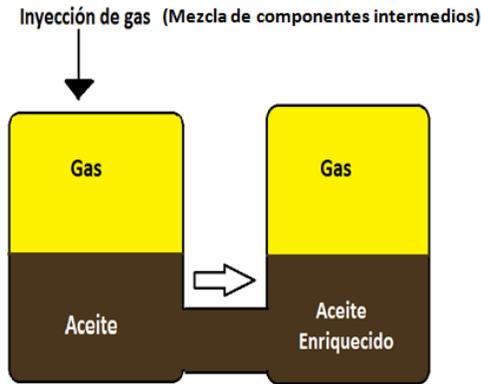


Figura 4.12 Diagrama de flujo de un experimento de contacto múltiple hacia atrás

Este método involucra un procedimiento de mezclado hacia delante o hacia atrás, con la intención de simular el mecanismo de vaporización o condensación, respectivamente.

4.3.1. Simulación celda a celda

Metcalfe (21) desarrollo un simulador celda a celda, usado para dar un panorama detallado del comportamiento de fase a múltiple contacto del gas y el aceite. El punto de partida es una serie de celdas apiladas del mismo volumen, se llena con aceite de yacimiento a la temperatura de yacimiento y se busca una presión mayor a la presión de saturación. Se agrega una cantidad específica de gas a la celda 1. Asumiendo que el mezclado es perfecto y que se alcanza el equilibrio termodinámico. Esto significa que la condición en la celda puede encontrarse mediante un cálculo flash PT como se describe en el capítulo 3. El fluido mezclado a lo largo de la serie de celdas conectadas se usa para simular el desarrollo de las condiciones de miscibilidad conforme avanza el tiempo (Fig. 4.13), el volumen del líquido agregado al gas será mayor que el volumen inicial en la celda. El exceso de volumen se transfiere a la celda 2. Metcalfe usó tres criterios diferentes para definir el exceso de volumen.

1. Aceite estancado: Todo el gas formado en la celda 1 se transfiere a la celda 2, por lo que, todo el aceite en la celda 1 es remanente.
2. Exceso de movimiento: Todo el gas formado en la celda 1 se transfiere a la celda 2, si el volumen del aceite remanente excede la celda original, el exceso de volumen de aceite también se transfiere a la celda 2.

$$\begin{aligned}
 & \text{Volumen de gas transferido} \\
 & = \frac{V_{excess}}{1 + M_o \frac{g}{g}}, \dots\dots\dots(4.2)
 \end{aligned}$$

$$\text{Volumen de aceite transferido} = \frac{V_{excess} M_o \frac{g}{g}}{1 + M_o \frac{g}{g}}, \dots\dots\dots(4.3)$$

donde V_{excess} es el volumen que excede la celda, la saturación de aceite es la fracción volumen del aceite en la celda, y $M_{o/g}$ es la movilidad relativa del aceite y gas.

3. Criterio de movilidad: El volumen remanente de la celda es constante a través del cálculo, y el exceso de volumen se transfiere a la celda 2. Si están presentes dos fases (gas y líquido), se mueven acorde a su movilidad relativa de fases.

$$M_{o/g} = \frac{k_{ro}\eta_g}{k_{rg}\eta_o}, \dots\dots\dots(4.4)$$

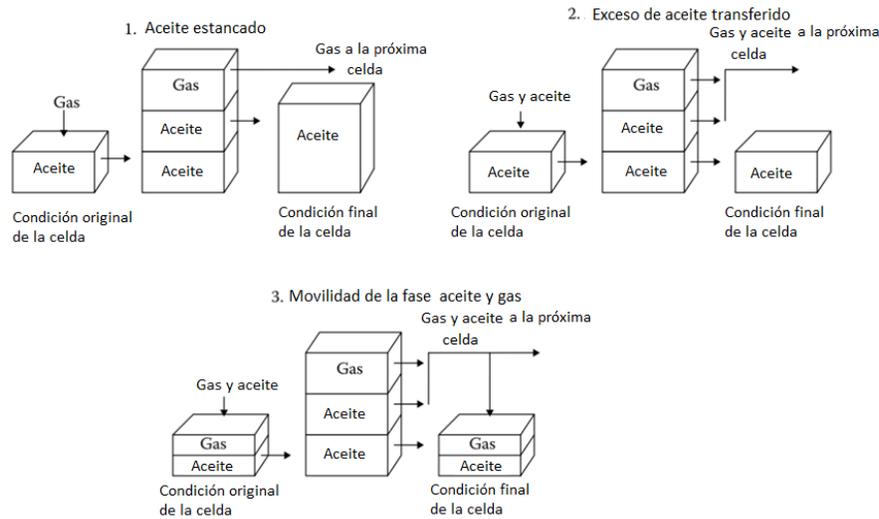


Figura 4.11 Esquema de cálculo del método multi-celda: a) Aceite estancado, b) Exceso de movimiento y c) Criterio de movilidad (Pedersen et al., 2015)

4.3.2. Enfoque de la línea de unión

Jensen y Michelsen (22) presentaron un algoritmo que usa el principio generalizado de los diagramas ternarios para mezclas multicomponentes. El algoritmo únicamente considera la vaporización y la condensación pura, es decir, sin mezclar estos mecanismos. Para una línea de unión que pasa a través de una composición original (ya sea aceite o el gas inyectado), la relación siguiente debe satisfacerse para un sistema de N componentes.

$$z_i = \beta y_i + (1 - \beta)x_i, \dots\dots\dots(4.5)$$

$$x_i \phi_i^L = y_i \phi_i^V, \dots\dots\dots(4.6)$$

$$\sum_{i=1}^N [y_i - x_i] = 0, \dots\dots\dots(4.7)$$

Las ecuaciones 4.5 y 4.6 expresan el balance de masa y las condiciones de equilibrio termodinámico, respectivamente, donde z_i para un mecanismo de vaporización es la

fracción mol del componente i en el aceite original del yacimiento, y para el mecanismo de condensación es la fracción mol del componente i en el gas de inyección. β es la fracción mole de la fase vapor que se encuentra en un rango de $0 \leq \beta \leq 1$. Para un mecanismo de vaporización β disminuye con un incremento de presión y la MMP se aproxima a menos infinito. Para un mecanismo de condensación β incrementa con el decremento de presión y la PMM se aproxima a infinito. Jensen y Michelsen aclararon que esta aproximación no siempre provee resultados satisfactorios. Zick (20) adicionalmente reportó que el fluido del yacimiento enriquecido con gas mediante contacto múltiple en experimentos *PVT* son inconsistentes con los conceptos de diagrama ternario, ya que la composición del aceite y gas en equilibrio para contactos repetidos del gas inyectado con el líquido en equilibrio para contactos previos, fallan en alcanzar la convergencia hacia de la composición crítica. Esto ocurre incluso cuando la presión de la celda *PVT* se encuentra a una presión mayor a la PMM. La razón es que se consideran únicamente los mecanismos de vaporización y condensación por separado, como lo mostró Zick (20) y Stalkup (23), el mecanismo para una mezcla multicomponente ($N > 3$) puede ser una combinación de vaporización y condensación.

El procedimiento de cálculo multicomponente de la línea de unión puede resumirse como sigue:

1. Inicialmente se resuelven las ecuaciones 4.8 y 4.9:

$$(1 - \beta^1)x_i^1 + \beta^1 y_i^1 = z_i^{oil}, \dots\dots\dots(4.8)$$

$$(1 - \beta^{N-1})x_i^{N-1} + \beta^{N-1} y_i^{N-1} = z_i^{inj}, \dots\dots\dots(4.9)$$

2. Para obtener un conjunto de líneas de unión que se intersecten, las ecuaciones siguientes 4.7 y 4.10 se resuelven para una temperatura dada (típicamente la temperatura del yacimiento) y una presión (baja).

$$(1 - \beta^j)x_i^j + \beta^j y_i^j = (1 - \beta^{j+1})x_i^{j+1} + \beta^{j+1} y_i^{j+1}, \dots\dots\dots(4.10)$$

3. La presión se incrementada ligeramente. Las ecuaciones 4.8, 4.9 y 4.10 se resuelven otra vez usando la solución para la presión previa como estimado inicial.
4. El paso 3 se repete hasta reducir las líneas de unión a un punto (la longitud de L igual a cero) esta condición se cumple si la línea de unión:

$$TL = \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i^n - x_i^n)^2} \approx 0, \dots\dots\dots(4.11)$$

La presión donde esto sucede es la PMM. Cuando la longitud es cero, la línea de unión conecta dos composiciones críticas idénticas.

4.3.3. Modelo de celda de mezcla múltiple (MCM)

Este modelo lo desarrollaron Ahmadi y Johns (24); es una combinación de MOC(24) con un modelo tradicional de celda de mezclado múltiple, similar al enfoque MOC, el criterio para determinar la PMM es la presión a la cual la longitud de la línea de unión comienza a ser cero. El principio del procedimiento de cálculo se presenta en la **Figura 4.13** y puede resumir en los siguientes pasos:

1. Empezar con una presión inicial por debajo de la MMP.
2. Comience con dos celdas de aceite de yacimiento y gas de inyección originales, cada una de las cuales se llena con gas de inyección y aceite de yacimiento, respectivamente. Posteriormente, realizar un cálculo flash para determinar las composiciones de equilibrio global de las fases de líquido (x_i) y de vapor (y_i).
3. Asumiendo que el gas se mueve por encima del aceite. El líquido en equilibrio (x_i) resultante en la celda se mezcla con el gas de inyección y el vapor en equilibrio (y_i) resultante, se mezcla con el aceite de yacimiento original.
4. Se repite este procedimiento hasta que la longitud de la línea unión sea mínima y no cambie a la presión inicial dada.
5. Repita los pasos anteriores mediante un aumento en la presión inicial. La PMM se obtiene a través de la minimización de la longitud de la línea de unión a presión crítica, de modo que esta presión se estima mediante la extrapolación de la presión de las dos o tres últimas líneas contra sus longitudes mínimas de línea de unión.

Este procedimiento es adecuado para los sistemas simples de aceite y gas para los cuales el número de componentes no es demasiado alto. A medida que aumenta el número de componentes en los sistemas, se requiere una mayor cantidad de contactos para desarrollar el enriquecimiento del gas o el aceite, según sea el caso.

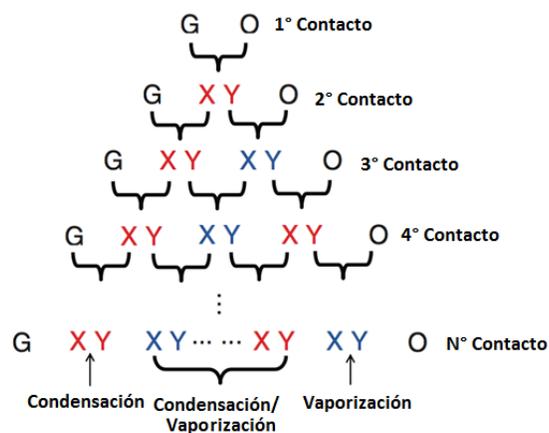


Figura 4.12 Ilustración de contactos repetidos en el método de celda de mezcla múltiple. (G: composición de gas de inyección, O: composición de aceite de yacimiento, Y: composición de gas de equilibrio, X: composición líquida de equilibrio) (Ahmadi and Johns, 2011)

5. Modelado

Hoy en día, las compañías petroleras gastan una gran cantidad de recursos económicos para obtener métodos óptimos en la recuperación de hidrocarburo que tengan un valor mayor a un menor costo. Los procesos de inyección de gas se encuentran entre los métodos más efectivos de la recuperación mejorada (recuperación mejorada y avanzada, RMA). Un parámetro clave en el diseño de un proyecto de inyección de gas es la presión mínima de miscibilidad (PMM), la presión a cual la tensión superficial entre las fases se convierte en cero y la eficiencia de desplazamiento local se aproxima al 100%.

5.1. Metodología

Existen dos mecanismos principales mediante los cuales un sistema de dos fases ($L-V$), logra alcanzar la miscibilidad a través de los múltiples contactos (como se ha mencionado en el capítulo 4). En el mecanismo de vaporización, la fase líquida compuesta por aceite “original” del yacimiento entra en contacto con una fase vapor, cuya composición inicial es el gas de inyección, la cual se va enriqueciendo mediante los repetidos contactos con el líquido en equilibrio (véase Fig. 4.4). En el mecanismo de condensación, la composición de la fase líquida es alterada por el enriquecimiento con el gas de inyección (véase Fig. 4.6).

Se puede definir la presión mínima de miscibilidad como aquella presión, a temperatura constante, por encima de la cual se produce miscibilidad para un aceite de yacimiento y gas presurizado (gas de inyección) a través del proceso de equilibrio a múltiple contacto.

En 1990 Jensen y Michelsen (22), presentaron un algoritmo que usa el principio de los diagramas ternario (véase capítulo 4.3.2) y el cálculo de PMM a contacto múltiple se generalizó a una mezcla multicomponente. El algoritmo considera por separado los mecanismos (sólo vaporización o condensación).

En 2011 Ahmadi y Johns (24), desarrollaron un algoritmo (véase capítulo 4.3.3), el cual calcula PMM limitado a que los cálculos flash se desarrolle únicamente en la región de dos fases, es decir, $0 \leq n_g \leq 1$.

Tomando como referencia los trabajos de Michelsen y Johns (previamente mencionados) se desarrolló un algoritmo que calcula la PMM mediante mecanismos separados (solo vaporización o condensación). Las suposiciones principales que se realizaron para este trabajo son:

- a) PMM es completamente independiente del medio poroso
- b) PMM solo depende del comportamiento de fase del sistema
- c) PMM es independiente de la relación gas / aceite, el volumen de las celdas, el exceso de volúmenes de aceite y la cantidad de gas inyectado.
- d) Se consideran iguales las movilidades de fases ($L-V$).

Cabe aclarar que este trabajo no contempla los factores de recuperación ni las cantidades de volúmenes de transferencia de fluido en función del volumen de las celdas.

La base de este algoritmo es obtener cálculos flash $P-T$ robustos, usando la ecuación cubica de estado de Peng-Robinson [16] y el criterio para determinar PMM es la presión a la cual la longitud de la línea de unión del sistema se aproxima a cero.

5.1.1. Mecanismo de Vaporización (MV)

La **Figura 5.1** esquematiza el mecanismo de vaporización. Se considera que para el proceso de vaporización, el aceite "original" de yacimiento (x_{iny}) estará en cada una de las celdas, y el gas de inyección (y_{iny}) solo estará presente en la primera celda, o primer contacto. Para los contactos siguientes el gas se enriquecerá con componentes (principalmente hidrocarburos ligeros e intermedios) del aceite, lo que formará un gas enriquecido en equilibrio (y_i). El gas enriquecido (y_i) se combinará nuevamente con el aceite original de yacimiento (x_i) hasta alcanzar la zona crítica, donde las dos fases serán indistinguibles a una presión y temperatura.

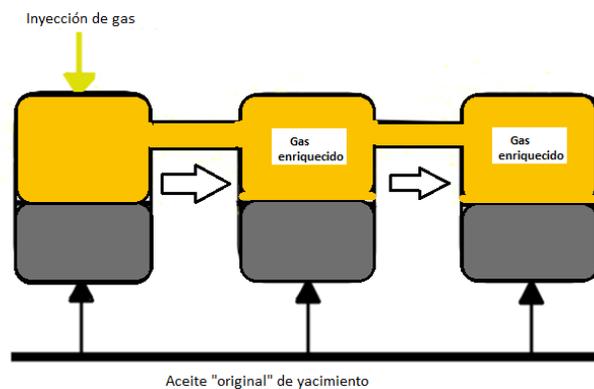


Figura 5.1 Mecanismo de vaporización a contacto múltiple

Para el primer contacto la mezcla entrante al flash será el resultado del aceite "original" del yacimiento (x_{iny}) con el gas de inyección (y_{iny}), ecuación 5.1. Para los contactos posteriores, la mezcla resultante será entre el gas enriquecido (y_i) con el aceite "original" de yacimiento (x_{iny}), ecuación 5.2.

$$z_j = F_g * y_{iny} + (1 - F_g) * x_{iny}, \dots\dots\dots(5.1)$$

$$z_{j+1} = F_g * y_i + (1 - F_g) * x_{iny}, \dots\dots\dots(5.2)$$

donde z es la fracción mol de la mezcla resultante, F_g es la alimentación de gas (es diferente de n_g : es el número de moles de la fase gas), es decir, el número de moles de gas inyectado, se recomienda que F_g sea menor que 1 y mayor que 0, es decir, este en el intervalo $0 < F_g < 1$. j representa al contador de los contactos.

Como se ha mencionado anteriormente (véase capítulo 4), puede llegar un momento en el que el gas no podrá enriquecerse más, por lo que será necesario aumentar la presión y los fluidos contenidos en la celda volverán a iniciar el proceso dinámico en la primera celda.

5.1.2. Mecanismo de Condensación (MC)

La **Figura 5.2** muestra el principio del proceso de condensación. Se consideran para este mecanismo que el gas de inyección (y_{iny}) estará presente en cada una de las celdas, mientras que, el aceite "original" de yacimiento (x_{iny}) solo estará presente en el primer contacto. Para los contactos posteriores el aceite "original" se enriquecerá con componentes (principalmente hidrocarburos intermedios y pesados) del gas de inyección, formando un aceite enriquecido en equilibrio (x_i), se combinará nuevamente con el gas de inyección hasta N contacto donde se alcanzará la miscibilidad a una temperatura y presión dada.

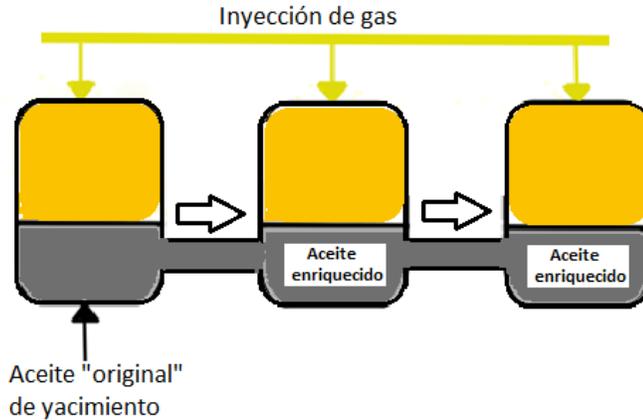


Figura 5.2 Mecanismo de condensación a contacto múltiple

Para el primer contacto la mezcla entrante al flash será el resultado de aceite "original" del yacimiento (x_{iny}) con el gas de inyección (y_{iny}), ecuación 5.3. Para los contactos posteriores, la mezcla resultante será entre el gas de inyección (y_{iny}) con el aceite enriquecido (y_i), ecuación 5.4.

$$z_j = F_g * y_{iny} + (1 - F_g) * x_{iny}, \dots\dots\dots(5.3)$$

$$z_{j+1} = F_g * y_{iny} + (1 - F_g) * x_i, \dots\dots\dots(5.4)$$

De la misma forma que el mecanismo de vaporización, el aceite enriquecido puede llegar a un punto en el que no se enriquecerá más y será necesario aumentar la presión y los fluidos contenidos en la celda volverán a iniciar el proceso desde la primera celda.

5.2. Algoritmo

Las suposiciones principales del algoritmo son las siguientes: mezcla completa en cada celda, temperatura y presión constantes en cada celda, equilibrio termodinámico instantáneo. Además, para modelar adecuadamente tales procesos con un EDE, se requiere una caracterización de fluidos consistente con el desarrollo de miscibilidad a contacto múltiple.

El programa simula una cantidad de celdas de igual volumen, conectadas en serie una con respecto a la otra. La temperatura y presión son las mismas en cada celda, y el volumen se mantiene constante. La primera celda contiene inicialmente el mismo fluido (aceite "original" del yacimiento y gas de inyección). Se agrega una cantidad específica de gas de

inyección en la primera celda. En la cual se produce una mezcla perfecta y se alcanza el equilibrio termodinámico. Esto significa que las condiciones termodinámicas en la celda se pueden describir mediante un cálculo flash de presión-temperatura (P-T), apoyándonos de una ecuación de estado. En este trabajo se utilizó *PR-EDE* [9].

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0, \dots\dots\dots(5.5)$$

Cuando se ha llegado al equilibrio termodinámico de fases en la celda, puede realizarse una nueva inyección de fluido (según sea el mecanismo de miscibilidad) a la siguiente celda, y se reanuda los cálculos de equilibrio con la transferencia del gas o aceite enriquecido de la celda anterior.

Para efectuar el cálculo flash se debe resolver la ecuación de Rachford-Rice (25). Un método de solución podría ser el método iterativo de Newton-Raphson. La ecuación 5.6 presenta la ecuación de Rachford-Rice y la ecuación 5.7 muestra la derivada con respecto al número de moles.

$$G(\beta) = \sum_{i=1}^N (x_i - y_i) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + (K_i - 1)\beta} = 0, \dots\dots\dots(5.6)$$

$$G'(\beta) = \frac{dG}{d\beta} = - \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[1 + (K_i - 1)\beta]^2}, \dots\dots\dots(5.7)$$

donde, N es el numero total de componentes hidrocarburo de la mezcla, x_i y y_i es la fase líquida y vapor en equilibrio, respectivamente. n_g es la relación de moles de líquido con los moles totales de la mezcla (es diferente e independiente de F_g), es decir, el número de moles de gas (Ec. 5.8). n_g puede estar dentro del intervalo $[-\infty, \infty+]$. Usualmente para cálculos flash de dos fases, n_g se encuentra dentro de la envolvente de fase o en la curva de puntos de rocío ($\beta = 1$) o burbuja ($\beta = 0$), es decir, $0 \leq \beta \leq 1$. Sin embargo, esta condición no aplica necesariamente en este caso.

$$\beta = \frac{n_L}{n_g + n_L}, \dots\dots\dots(5.8)$$

Ya que β es masa se puede considerar como flujo de energía debido a que la masa fluye de una fase a otra. Para fines del trabajo presente se analizará β como flujo de energía para poder explicar cuando β toma valores fuera del rango de $[0,1]$.

Los casos siguientes de estudio se pueden presentar durante la realización de los cálculos flash:

- Cuando $\beta < 0$ no hay flujo de energías entre las fases sin embargo, existe flujo de energía dentro de la fase líquida y sólo fluye dentro de la misma impidiendo que se escape hacia el exterior.

- Para $\beta = 0$ no hay flujo de energía de manera que no pueden existir dos fases y sólo habrá una sola fase: líquida.
- Para $0 < \beta < 1$ existe flujos de energía entre las fases líquido y vapor, por lo que coexisten dos fases.
- Cuando $\beta = 1$, no hay flujo de energía hacia la fase líquida y solo existirá una sola fase: vapor.
- Para $\beta > 0$ el flujo de energía se concentrará y fluirá solo dentro de la fase vapor.

Cuando β en los cálculos Flash toma valores menores a 0 y mayores a 1 se le conoce como Flash negativo. Este trabajo resuelve principalmente Flash negativos, debido al rango de flexibilidad en el que pueden oscilar los valores de β .

Para un mecanismo de vaporización β decrece con el incremento de presión y se aproxima a $-\infty$ en los cálculos flash para obtenerla PMM (Fig. 5.3). Esto se debe a que la mezcla "global" en equilibrio se encuentra por debajo de la curva de puntos de burbuja encontrándose en fase líquida.



Figura 5.3 Esquematización del enriquecimiento del gas en el mecanismo de vaporización

Inversamente en el mecanismo de condensación, el valor de β incrementa con el incremento de la presión y tiende a $+\infty$ en la PMM (Fig. 5.4). Debido a que la mezcla "global" en equilibrio se encuentra por encima de la curva de puntos de rocío, estando en fase gas.

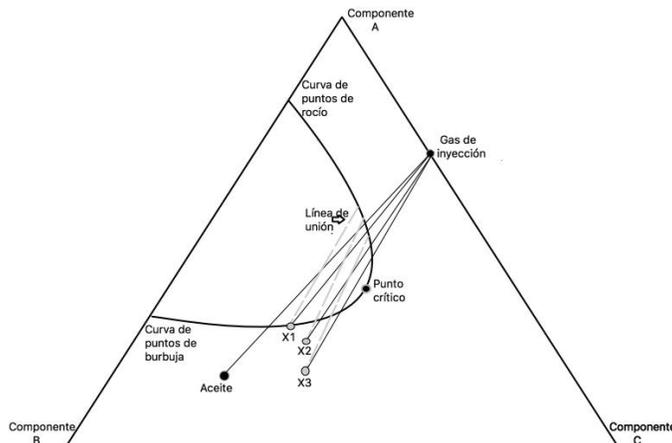


Figura 5.4 Esquematación del enriquecimiento del aceite en el mecanismo de condensación

Como se puede observar en las figuras 5.3 y 5.4 los fluidos enriquecidos salen de la envolvente pero nunca salen del diagrama ternario, lo que significa que, las composiciones en equilibrio (x_i, y_i) siempre tienen un significado físico sin importar el valor que pueda tomar n_g . Para poder realizar esta afirmación es necesario calcular β_{min} (Ec. 5.9) y β_{max} (Ec. 5.10), con las que se obtiene el estimado inicial de n_g (Ec. 5.11) para dar mayor estabilidad al algoritmo. Se debe delimitar β en dicho intervalo, es decir, $\beta_{min} < \beta < \beta_{max}$, para asegurar la estabilidad del algoritmo y la existencia física de las composiciones en equilibrio (x_i, y_i) .

$$\beta_{min} = \frac{1}{1 - K_{max}}, \dots\dots\dots(5.9)$$

$$\beta_{max} = \frac{1}{1 - K_{min}}, \dots\dots\dots(5.10)$$

$$\beta = \frac{\beta_{max} - \beta_{min}}{2}, \dots\dots\dots(5.11)$$

K_i es el valor de las constantes de equilibrio, los cuales se recomienda calcular a presiones bajas (menores de 3000 psia) con la ecuación de Wilson (Ec. 3.58) para el primer estimado inicial. Los valores posteriores de K_i se estiman a partir de las fugacidades calculadas previamente, como muestra la ecuación 5.12.

$$K_{j+1} = K_j \left(\frac{f_j^L}{f_j^V} \right), \dots\dots\dots(5.12)$$

Una vez calculadas las fugacidades se debe constatar que se cumpla la condición de equilibrio termodinámico con la ecuación 5.13.

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{f_i^L}{f_i^V} - 1 \right) = 0, \dots\dots\dots(5.13)$$

La miscibilidad entre un aceite de yacimiento y un gas de inyección, normalmente se desarrolla a través de un proceso dinámico de mezclado con intercambio de componentes, el cual se controla por equilibrio de fases, es decir, por los valores de la constante de equilibrio (K_i) y variación de las composiciones en equilibrio a lo largo del camino de desplazamiento. La miscibilidad se desarrolla cuando las composiciones de gas y líquido en alguno de los contactos comienzan a ser iguales. Matemáticamente esto significa que la longitud de la línea de unión (TL) es cero (Ec. 5.14).

$$TL = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - y_i)^2} = 0, \dots\dots\dots(5.14)$$

Como se ha mencionado con anterioridad, se puede dar el caso que a una presión dada a temperatura constante no se alcance la miscibilidad a contacto múltiple, por lo que habrá que incrementar la presión con el fin de encoger la envolvente de fase para disminuir el área de dos fases. Esto significa que la miscibilidad es más fácil de alcanzar a altas presiones. Todo lo anteriormente descrito se puede resumir en la **Figura 5.5** donde se esquematiza mediante un diagrama de flujo el mecanismo de condensación y la **Figura 5.6** muestra el diagrama de flujo para el mecanismo de vaporización.

Es importante mencionar que no todos los sistemas gas-aceite son miscibles; algunas combinaciones después de contactos múltiples desarrollan sistemas liquido-liquido inmiscibles, sin importar la presión. Un ejemplo podría ser un sistema de una gran concentración de heptanos y más pesados y un gas de inyección de CO_2 . Después de varios contactos, en los cuales ambas fases se enriquecen, una tendrá (substancialmente) mayor concentración de C_{7+} que la otra, por lo que el sistema será inmiscibilidad y se tendrán dos fluidos en fase líquida uno será muy viscoso y otro ligero, por lo que aquí entrará en juego la movilidad de las fases y serán inmiscibles sin importar la presión (Pedersen, 2015). Por lo que es importante tener en cuenta esta consideración a la hora de realizar el algoritmo y si después de varios incrementos de presión no hay cambio en la longitud de la línea de unión (TL) el sistema será: inmiscible.

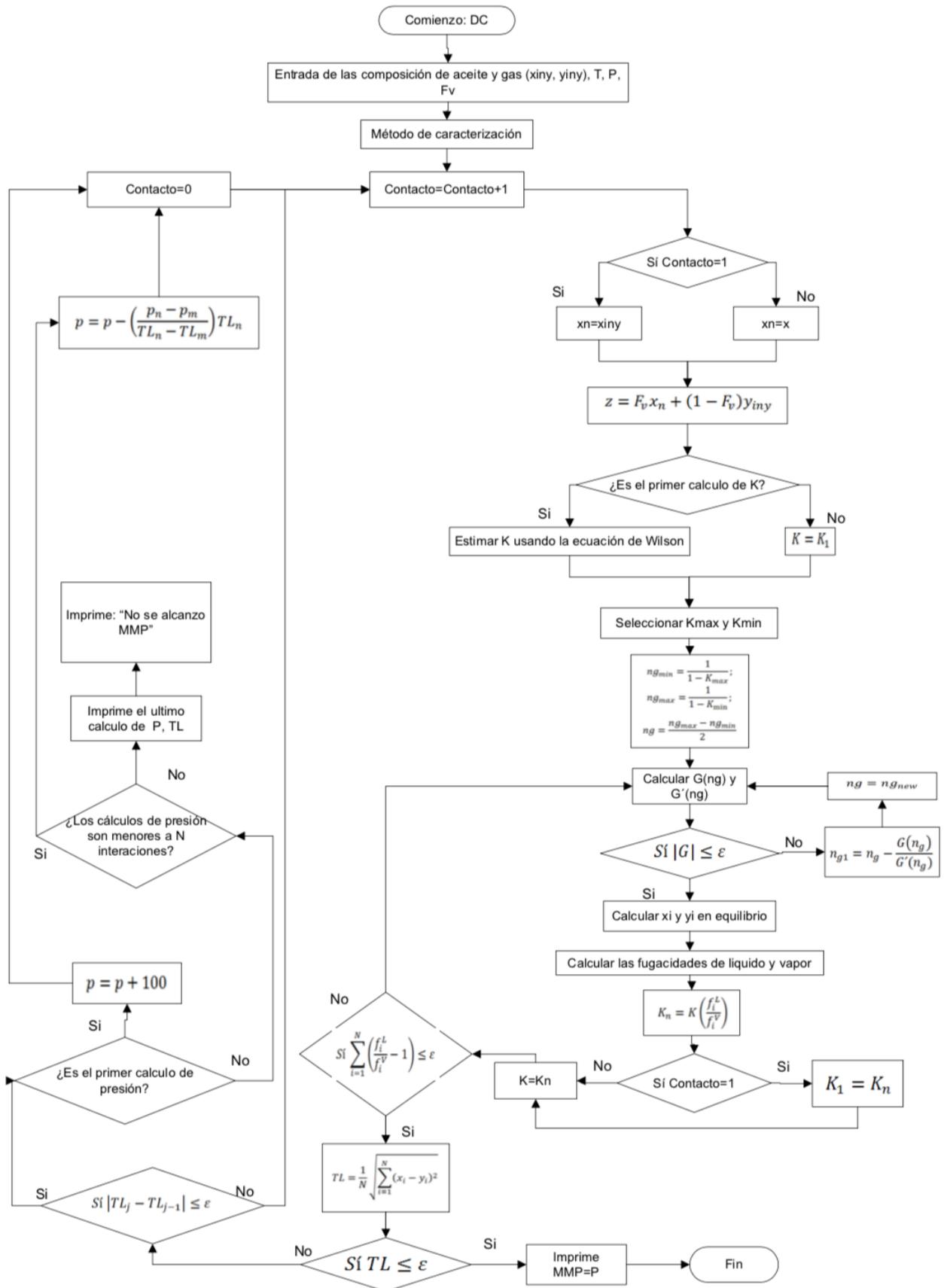


Figura 5.5 Diagrama de Flujo para el mecanismo de condensación (MC)

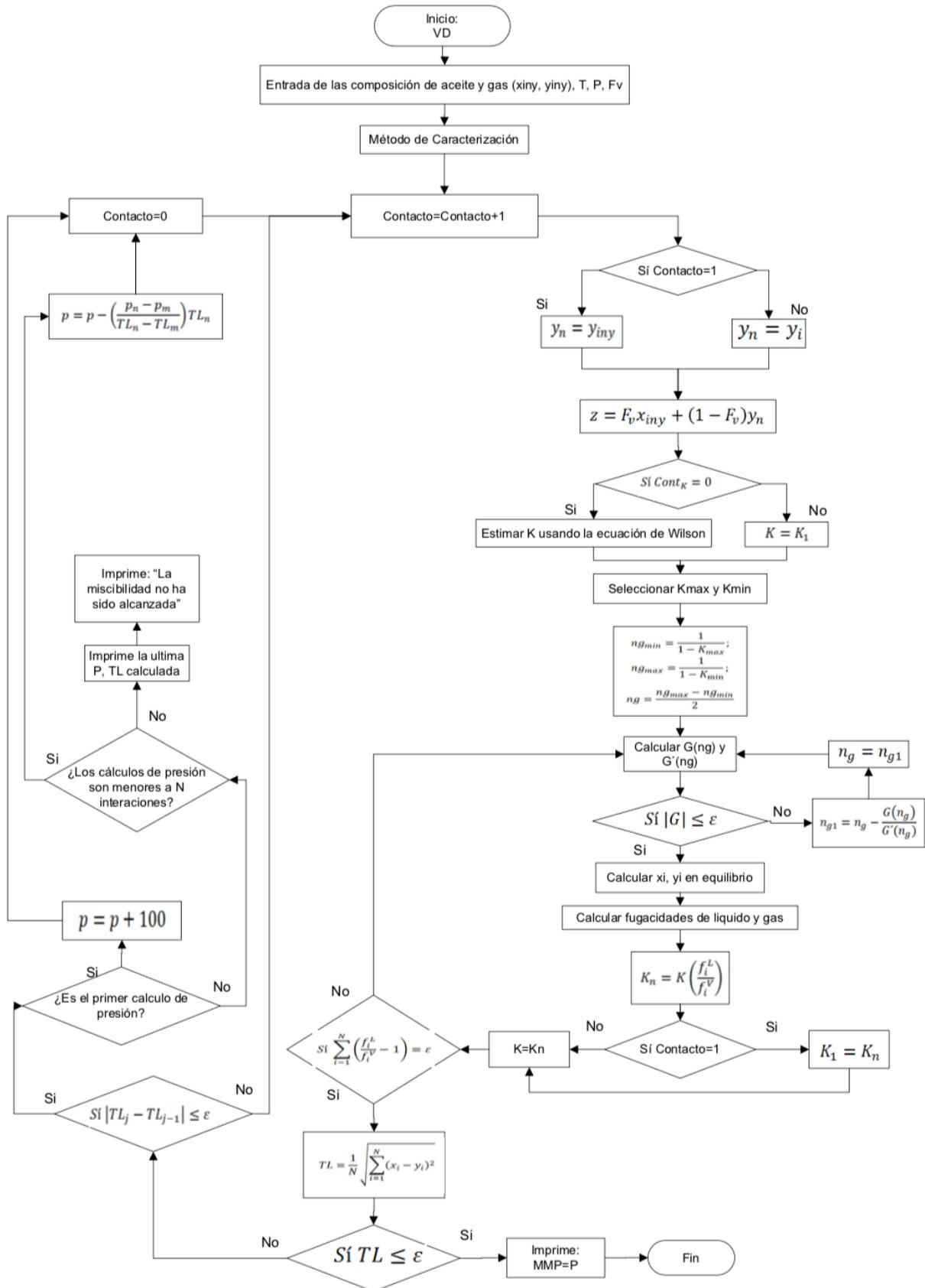


Figura 5.6 Diagrama de Flujo del mecanismo de vaporización (MV)

5.3. Discusión de resultados

En el procedimiento para la estimación de PMM, se realizaron principalmente cálculos flash. La precisión de un cálculo flash depende de varios factores, como el tipo de EDE, la elección de la regla de mezclado y la caracterización de la fracción pesada. Carreón-Calderón *et al.* (5) revelaron que su método de contribución de grupo propuesto (MCG) de caracterización predice con éxito algunas pruebas experimentales. Se utiliza el trabajo de Carreón-Calderón *et al.*, para compararlo con el método de caracterización por correlaciones, y se compararon estos resultados con la información obtenida a través de un software comercial para la estimación de PMM.

Este trabajo presenta principalmente tres casos los cuales involucran la regla de mezclado de VDW con δ_{ij} constante, las relaciones de caracterización basadas en la correlación y la caracterización basada en el método de Carreón-Calderón *et al.*

5.3.1. Sistema 1: Aceite con tres componentes hidrocarburos

Se considera un primer ejemplo de un sistema aceite de tres componentes (CH_4 , C_4 y C_{10}) y una inyección de gas de dos componentes (CH_4 , CO_2), a una temperatura constante de $620^\circ R$. La composición del aceite "original" de yacimiento y el gas de inyección considerados se muestran en la **Tabla 5.1**. Mientras que en la **Tabla 5.2** se tienen propiedades críticas, factores acéntricos y parámetros de interacción binaria.

Tabla 5.1 Composición del aceite y gas de inyección considerados para el caso 1 (Ahmadi y Johns, 2011)

Componentes	Aceite "original" de yacimiento (% Mol)	Gas de inyección (% Mol)
CO_2	0	80
C_1	20	20
C_4	15	-
C_{10}	65	-

Tabla 5.2 Propiedades de los componentes del aceite y gas de inyección (Ahmadi y Johns, 2011)

Componentes	T_c (R)	p_c (psia)	ω	CO_2	δ_{ij}		
					C_1	C_4	C_{10}
CO_2	547.9	1071	0.225	0	-	-	-
C_1	343.37	667.8	0.0104	0.1	0	-	-
C_4	765.65	550.7	0.201	0.1257	0.027	0	-
C_{10}	1112.1	305.7	0.49	0.0942	0.042	0.008	0

Cuando se tienen sistemas de aceite simplificados (con menores de 8 componentes), se pueden realizar los cálculos para determinar PMM con incrementos de presión constantes, debido a que con pocos componentes el tiempo de cómputo no es mayor a

los 15 segundos. Para el cálculo de la PMM con componentes de propiedades definidas para la EDE pueden obtenerse a partir tablas de propiedades físicas (véase apéndice E), obteniendo buenos resultados.

Para realizar los cálculos de PMM se realizaron incrementos constantes en la presión, con un tiempo de cómputo menor a 5 segundos, haciendo entre 23 y 25 incrementos de presión. Es programa converge de manera rápida y eficaz para este sistema.

En la **Figura 5.7** se puede observar que los cálculos obtenidos en el trabajo presente tienen un buen ajuste con los obtenidos por Ahmadi y Johns (2011), debido a que no presentaron el resultado de PMM sólo tomamos los puntos que reportan para realizar la comparación.

Como se ha mencionado previamente, para el mecanismo de vaporización conforme la presión incrementa, β decrementa y puede ser mucho menor que cero: $\beta \ll 0$; este comportamiento es ilustrado por la **Figura 5.8**, donde se demuestra que conforme la presión incrementa el valor de β tiende a ser negativo. Un comportamiento contrario a esta afirmación denotaría una estimación incorrecta de PMM, esto puede ocurrir cuando el número de moles del gas de inyección (F_g) esta fuera del intervalo recomendado: $0 < F_g < 1$, debido a que la mezcla se hace o extremadamente pesada o extremadamente ligera.

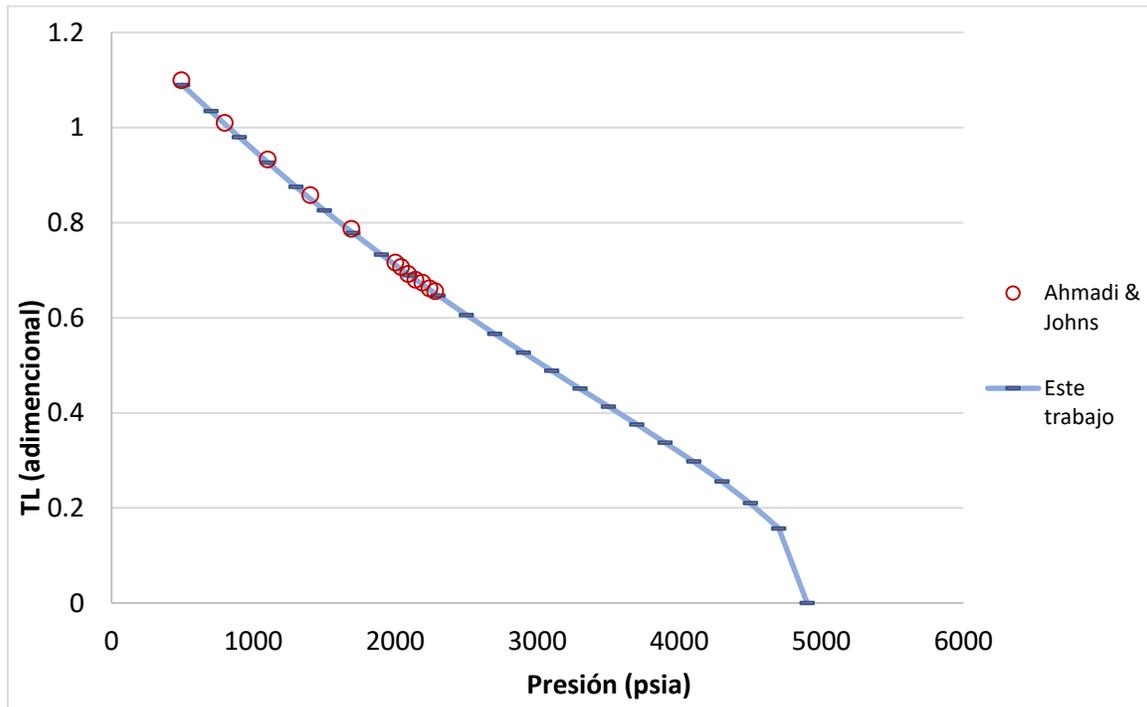


Figura 5.7 Grafica comparativa de resultados para MV

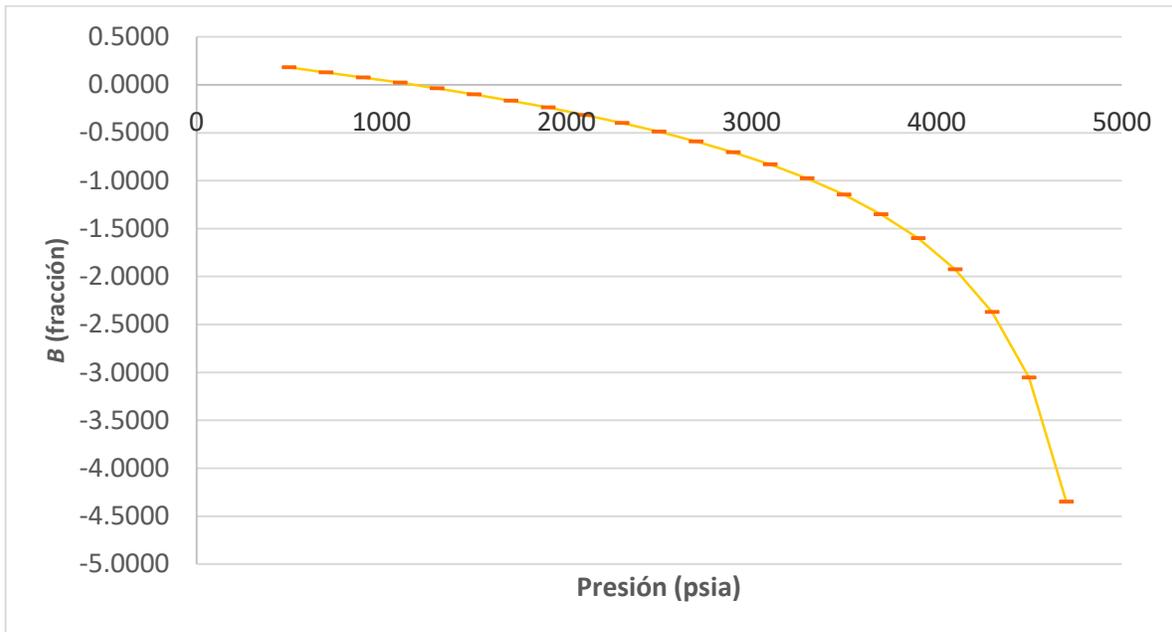


Figura 5.8 Comportamiento de n_g para MV

La **Figura 5.9** muestra la comparación de resultados entre los presentados por Ahmadi y Johns y los realizados para este trabajo; como se observa en la gráfica existe un buen ajuste entre las curvas presentadas. La **Figura 5.10** demuestra que para el mecanismo de condensación conforme aumenta la presión aumenta β tendiendo a un valor cada vez mayor que el inicial; en algunos casos puede ser mucho mayor que 1, $\beta \gg 1$. De igual manera que en el caso anterior, un comportamiento contrario para MC denotaría una estimación incorrecta de PMM.

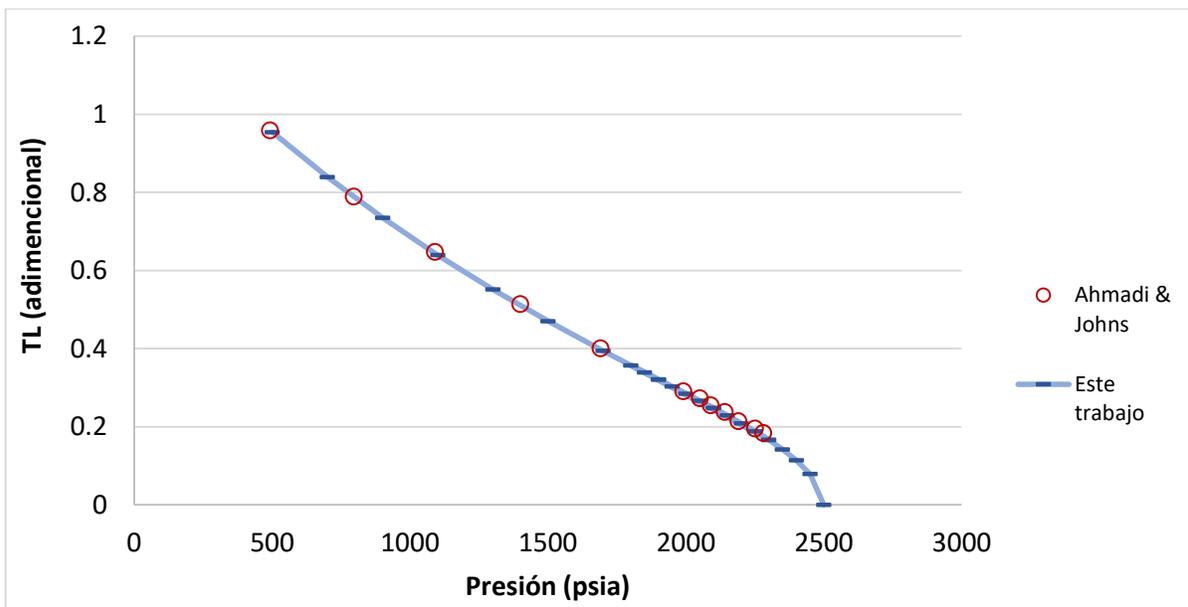


Figura 5.9 Grafica comparativa de resultados para MC

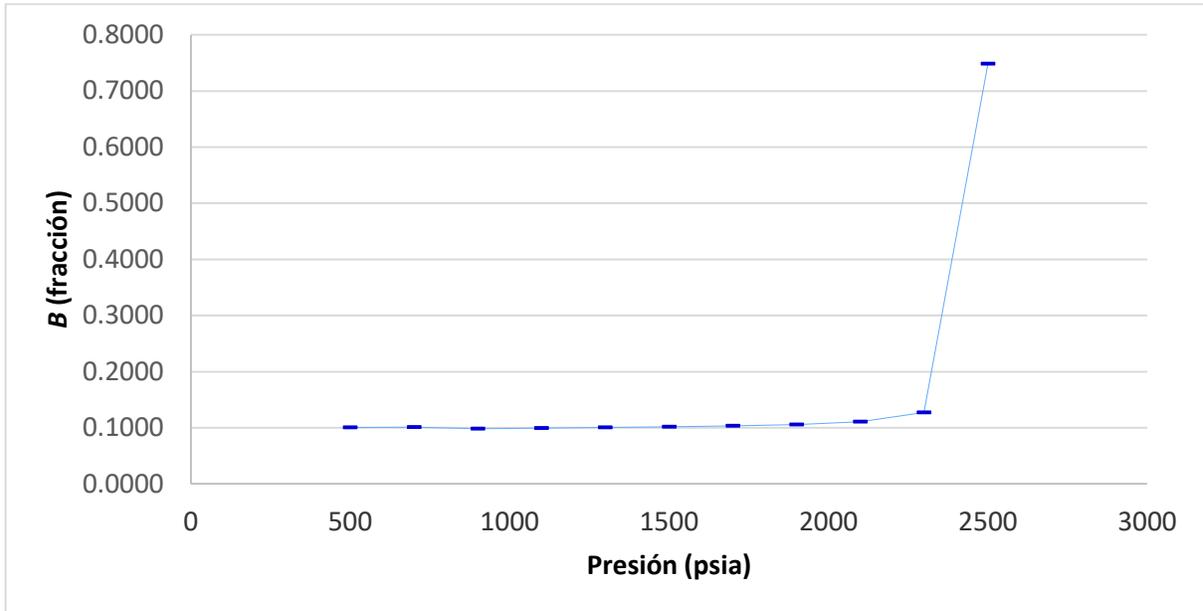


Figura 5.10 Comportamiento de n_g para MC

5.3.2. Sistema 2: Mezcla multicomponente con fracción indeterminada

Cuando se tienen mezclas complejas con fracciones indeterminadas el método de caracterización es de suma importancia, debido a que se define el punto crítico de la mezcla global entrante (z_i), y con ello el valor de PMM. La regla de mezclado clásica o de VDW es confiable para mezclas que exhiben diferencias de tamaño ligeras en las moléculas de sus componentes. Sin embargo, para sistemas indefinidos cuyos tamaños en las moléculas son muy diferentes entre sí, los cálculos con VDW no son confiables. Por ello ha sido necesario buscar representaciones más precisas y confiables. En esta sección se presentará las comparaciones de los cálculos para obtener PMM con correlaciones y el método de caracterización de Carreón-Calderón *et al.*, mediante grupos funcionales.

Se caracterizó mediante correlaciones de Lee-Kesler [2] para obtener: p_c (Ec. 2.10), T_c (Ec. 2.11) y ω (Ec. 2.13 y 2.14); para obtener el volumen crítico (V_c) se utilizó la ecuación real de los gases (Ec. 5.15); y finalmente con la ecuación de Prausnitz [27] (Ec. 5.16) se obtuvieron los parámetros de interacción binaria (δ_{ij}).

$$V_c = \frac{Z_c R T_c}{P_c MW}, \dots\dots\dots(5.15)$$

$$\delta_{ij} = 1 - \left[\frac{2(V_{ci} * V_{cj})^{\frac{1}{6}}}{V_{ci}^{\frac{1}{3}} + V_{cj}^{\frac{1}{3}}} \right], \dots\dots\dots(5.16)$$

donde MW es el peso molecular, Z_c es el factor de compresibilidad crítico y R es la constante universal de los gases.

Para sistemas con más de diez componentes no se recomienda emplear incrementos constantes en la presión debido a que el tiempo de cómputo aumenta de manera

significativa por lo que, es necesario proponer algún método para determinar la secuencia de incrementos. En este trabajo utilizó el método de la secante o Regula Falsi el cual sigue el historial de incrementos. El método se explica como sigue:

- 1) Inicializar con una presión definida p_m y calcular $TL_n(p_n)$.
- 2) Proponer un $p_n = p_m + \Delta p$ para el segundo estimado y calcular $TL_m(p_m)$
- 3) Las estimaciones siguientes se calcularán con la ecuación 5.17.

$$p_{n+1} = p_n - \left(\frac{p_n - p_m}{TL_n - TL_m} \right) TL_n, \dots\dots\dots(5.17)$$

Los cálculos para obtener el error se estiman a partir de la ecuación 5.18.

$$\%Error = \frac{|PMM_{calculada} - PMM_{experimental}|}{PMM_{experimental}} \times 100, \dots\dots\dots(5.18)$$

Debido a que este trabajo no contempla medio poroso los resultados se compararon con un software comercial y no con un experimento de tubo delgado ya que se asemeja menos al objetivo de este trabajo.

Como se puede observar en la **Tabla 5.3** para el mecanismo de vaporización (MV) el método de caracterización que tiene mayor desviación con respecto al resultado reportado del software comercial es la caracterización por correlaciones teniendo un gran desvío en los cálculos para la estimación de PMM con un error del 112%, mientras que con el método de Carreón-Calderón et al., el error fue de 0.49%. La **Figura 5.11** muestra el comportamiento de mecanismo de vaporización mediante ambos métodos de caracterización.

Tabla 5.3 Comparación de los resultados para MV

Sistema	Correlaciones	Carreón-Calderón <i>et al.</i>	Software comercial
F_1/G_1	5641.25 psia	2672.19 psia	2659.12 psia

Sin embargo, para el mecanismo de condensación el software comercial no converge, por lo que es imposible poder realizar comparación alguna, pero aún se puede notar la gran diferencia entre los valores calculados en la **Tabla 5.4** mediante correlaciones y Carreón-Calderón *et al.*, (**Fig. 5.12**).

Tabla 5.4 Comparación de resultados para MC

Sistema	Correlaciones	Carreón-Calderón <i>et al.</i>	Software comercial
F_1/G_1	4611.51 psia	1576.16 psia	No Converge

Los datos de la composición del aceite "original" de yacimiento, el gas de inyección, peso molecular y densidad relativa se muestran en la **Tabla 5.5**.

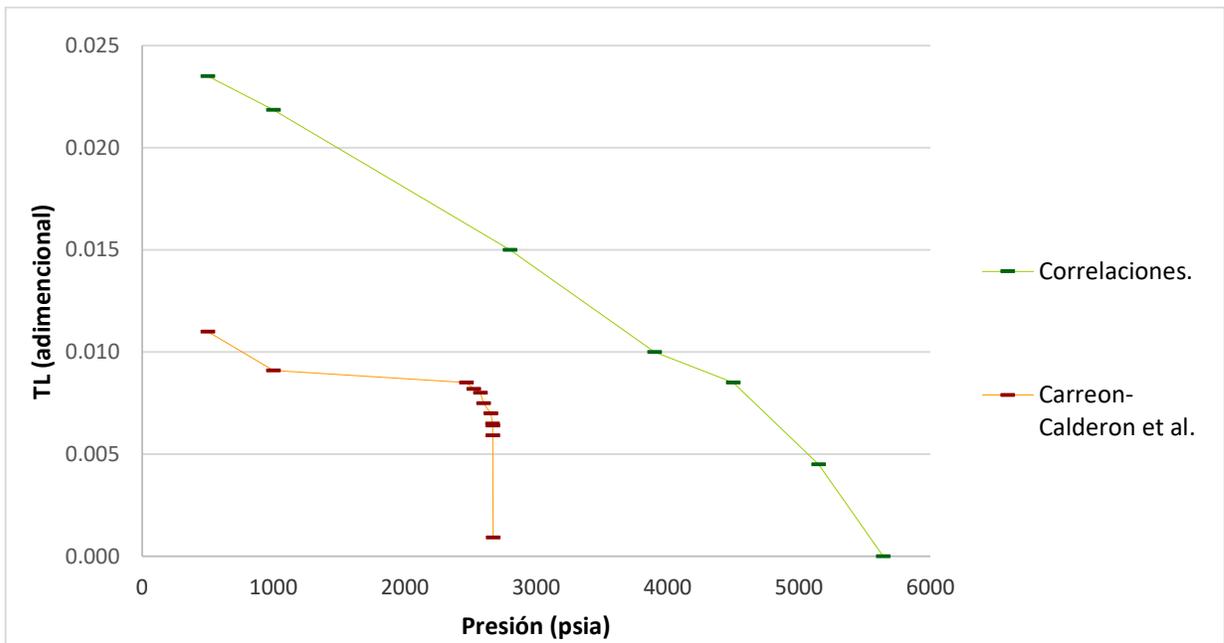


Figura 5.11 Grafica del comportamiento del mecanismo de vaporización mediante dos tipos diferentes de caracterizaciones

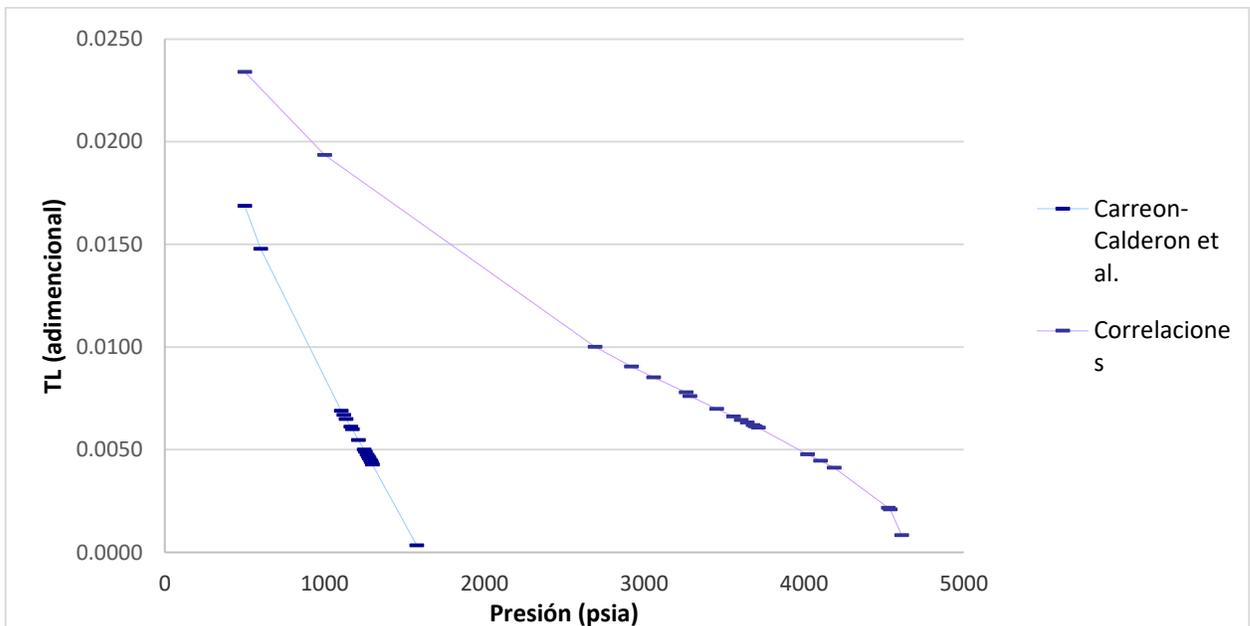


Figura 5.12 Grafica del comportamiento del mecanismo de condensación mediante dos tipos diferentes de caracterizaciones

Tabla 5.5 Datos del aceite "original" del yacimiento F_1 y gas de inyección G_1 considerados para el caso 2 (Jaubert et al., 2002)

Componente	Aceite "original" de yacimiento (% Mol)	Gas de inyección (% Mol)	Peso molecular	Gravedad especifica
CO2	0.82	4.96		
N2	0.18	0.48		
H2S	0	0		
CH4	22.92	58.05		
C2H6	7.21	17.09		
C3H8	7.37	11.97		
I-C4H10	1.58	1.23		
N-C4H10	5.23	3.73		
I-C5H12	2.25	0.75		
N-C5H12	3.6	0.91		
N-C6H14	4.84	0.53		
N-C7H16	4.72	0.19		
N-C8H18	4.52	0.08		
N-C9	4.07	0.03		
N-C10	3.5			
C6	2.91		151	0.7861
C7	2.42		165	0.7948
C8	1.99		178	0.8045
C9	1.74		194	0.8178
C10	2.02		208	0.8342
C11	1.39		225	0.8391
C12	1.21		239	0.8441
C13	0.9		249	0.8512
C14	1.17		270	0.862
C15	11.44		560	0.9512

5.3.3. Varios sistemas

Para esta sección se realizaron tres pruebas con diferentes fluidos, comparando dos de los resultados con datos experimentales y uno con un software comercial. El primer sistema para esta sección es el F_2/G_2 la composición del aceite "original" de yacimiento y el gas de inyección y sus propiedades se encuentra en la **Tabla 5.6 y 5.7**, respectivamente. El

mecanismo de vaporización presento un error del 6.76% con respecto al software comercial (**Tabla 5.8**), mientras que, para el mecanismo de condensación el software comercial no convergió por lo que no se tuvo con que comparar (**Tabla 5.9**).

Tabla 5.6 Datos del aceite "original" de yacimiento F_2 y gas de inyección G_2 (Ahmadi y Johns, 2011)

Componentes	Aceite "original" de yacimiento (% Mol)	Gas de inyección (% Mol)
CO₂	-	100
C₁	35	-
C₂	3	-
C₃	4	-
C₄	6	-
C₅	4	-
C₆	3	-
C₇	5	-
C₈	5	-
C₁₀	30	-
C₁₄	5	-

Tabla 5.7 Propiedades de los componentes del aceite y gas de inyección (Ahmadi y Johns, 2011)

Componentes	T_c(R)	p_c(psia)	ω	CO₂	C₁	δ_{ij}			
						C₂	C₃	C₄	
CO₂	547.9	1071	0.225	0	-	-	-	-	
C₁	343.37	667.8	0.01	0.1	-	-	-	-	
C₂	549.7	708.4	0.099	0.13	0	-	-	-	
C₃	665.8	617.4	0.152	0.135	0	0	-	-	
C₄	754.6	543.3	0.187	0.13	0	0	0	-	
C₅	826.5	475.3	0.252	0.125	0	0	0	0	
C₆	913.9	431	0.296	0.12	0.02	0.03	0.03	0.03	
C₇	972.9	397	0.351	0.12	0.03	0.03	0.03	0.03	
C₈	1024.4	364	0.394	0.12	0.035	0.03	0.03	0.03	
C₁₀	1107.6	320	0.491	0.12	0.04	0.03	0.03	0.03	
C₁₄	1250	230	0.755	0.12	0.06	0.03	0.03	0.03	

Tabla 5.8 Resultados para el Mecanismo de Vaporización del fluido F_2/G_2

Sistema	Vaporización	Vaporización (Software comercial)	Error
F_2/G_2	4137.77 psia	4438 psia	6.76%

Tabla 5.9 Resultados para el Mecanismo de Condensación del fluido F_2/G_2

Sistema	Condensación	Condensación (Software comercial)	Error
F_2/G_2	1596.05 psia	No Converge	-

El segundo sistema es F_3/G_3 donde las composiciones (aceite "original" y gas de inyección) se muestran en la **Tabla 5.10** (donde a la fracción pesada se le realizaron cinco cortes, agrupándolos en tres pseudo-componentes) y sus propiedades en la **Tabla 5.11**. La comparación se realizó con una prueba experimental de tubo delgado. Esta prueba fue la que mostró el mayor porcentaje de error, estando alrededor del 16%. Cabe mencionar que el efecto de miscibilidad no se logra por un solo mecanismo sino mediante la combinación de ambos mecanismos, por lo que se concluye que la presión mínima de miscibilidad del mecanismo que se acerque más al valor experimental es el dominante. Los resultados se muestran en la **Tabla 5.12**.

Tabla 5.10 *Datos del aceite "original" de yacimiento F_3 y gas de inyección G_3 (Ahmadi y Johns, 2011)*

Componentes	Aceite "original" de yacimiento (% Mol)	Gas de inyección (% Mol)
$C_1 + N_2$	34.1	64.6
$C_2 + CO_2$	5.6	12.4
C_3	5.5	10.3
C_4 's	5.9	8.9
C_5 's - C_6	9.2	3.8
$C_{7+}(1 - 2)$	19.5	-
$C_{7+}(3 - 4)$	15.5	-
$C_{7+}(5)$	4.7	-

Tabla 5.11 *Propiedades de los componentes del aceite y gas de inyección (Ahmadi y Johns, 2011)*

Componentes	T_c (R)	p_c (psia)	ω	δ_{ij}	
				$C_1 + N_2$	$C_2 + CO_2$
$C_1 + N_2$	339.13	661.5	0.0127	0	-
$C_2 + CO_2$	549.73	760.9	0.1113	0.01511	0
C_3	666.03	616.3	0.1454	0.00326	0.01828
C_4 's	754.93	543.1	0.1868	0.00344	0.01708
C_5 's - C_6	877.53	462.2	0.2693	0.00391	0.01682
$C_{7+}(1 - 2)$	1092.43	376.8	0.3663	0.02678	0.01682
$C_{7+}(3 - 4)$	1092.63	237.8	0.6797	0.0434	0.01682
$C_{7+}(5)$	1646.03	158.2	1.0468	0.05834	0.01682

Tabla 5.12 *Comparación de resultados con datos experimentales para el sistema F_3/G_3*

Sistema	Prueba de tubo delgado	Vaporización	Error	Condensación	Error

F_3/G_3	3179 psia	5645.93 psia	77.61%	2642.81 psia	16.86%
-----------	-----------	--------------	--------	--------------	--------

Finalmente, el último sistema F_4/G_4 , cuyos datos de las composiciones y propiedades se muestran en la **Tabla 5.13** (se obtuvieron cinco pseudo-componentes de los cortes de la fracción pesada) y **5.14**, respectivamente. Se comparó, de igual manera que el anterior, con una prueba de tubo delgado. El mecanismo predominante es condensación, el cual presenta un error alrededor del 5%. La **Tabla 5.15** muestra los resultados.

Tabla 5.13 Datos del aceite "original" de yacimiento F_4 y gas de inyección G_4 (Ahmadi y Johns, 2011)

Componentes	T_c (R)	p_c (psia)	ω	δ_{ij} CO_2
CO_2	547.9	1069.443	0.228	0
C_1	343.37	666.018	0.008	0.12
C_2	549.7	707.094	0.098	0.15
C_3	665.8	614.673	0.152	0.15
C_4	754.6	550.125	0.193	0.15
C_5	826.5	488.511	0.251	0.15
C_6	913.9	429.831	0.296	0.15
$C_{7+}(1)$	1109.49	418.095	0.454	0.15
$C_{7+}(2)$	1249.35	280.197	0.787	0.15
$C_{7+}(3)$	1387.05	240.588	1.048	0.15
$C_{7+}(4)$	1535.91	221.517	1.276	0.15
$C_{7+}(5)$	1802.49	212.715	1.299	0.15

Tabla 5.14 Propiedades de los componentes del aceite y gas de inyección (Ahmadi y Johns, 2011)

Componentes	Aceite "original" de yacimiento (% Mol)	Gas de inyección (% Mol)
CO_2	6.56	17.75
C_1	37.11	38.78
C_2	5.38	18.8
C_3	3.73	21.96
C_4	2.61	2.71
C_5	1.87	-
C_6	2.18	-
$C_{7+}(1)$	17.91	-
$C_{7+}(2)$	9.1	-
$C_{7+}(3)$	6.05	-
$C_{7+}(4)$	4.47	-
$C_{7+}(5)$	3.02	-

Tabla 5.15 Comparación de resultados con datos experimentales para el sistema F_4/G_4

Sistema	Prueba de tubo delgado	Vaporización	Error	Condensación	Error
F_4/G_4	3125 psia	6374.56 psia	103.98%	3299.42 psia	5.58%

CONCLUSIONES

1. En este trabajo se obtuvieron buenos estimados para los mecanismos de vaporización y condensación por separado.
2. Se realizó un algoritmo híbrido que presenta errores del 5 -17%, en los casos analizados.
3. El fenómeno de miscibilidad es llevado a cabo por la combinación de los mecanismos de vaporización y condensación y no por un mecanismo único.
4. El valor del mecanismo predominante es el que se acerque más al valor correcto del experimento.
5. La caracterización por el método de Carreón-Calderón *et al.*, reduce el error obtenido por correlaciones y otros algoritmos y da estimados buenos de la PMM para los casos experimentales.
6. La primera estimación para el primer valor de la constante de equilibrio K_i se puede obtener mediante alguna correlación. En caso de que se use la correlación de Wilson se puede usar presiones bajas; y se recomiendan menores de 3000 psia.
7. Si las estimaciones para la constante de equilibrio K_i de cada etapa de incremento de presión son inadecuadas, se puede llegar a una solución falsa de PMM, por lo que se recomienda emplear para esta estimación las fugacidades.
8. Es importante realizar una caracterización correcta de la fracción indefinida (C_{n+}) para obtener valores confiables de la PMM.
9. Se sugiere agregar un método iterativo o de extrapolación para calcular los incrementos de presión lo cual permite mejorar el tiempo de cómputo.
10. Para que se pueda obtener una mayor estabilidad numérica y existencia física las composiciones obtenidas deben de ser positivas: $\beta_{min} < \beta < \beta_{max}$.

Apéndice A: Métodos de Resolución de Ecuaciones Cúbicas

A.1 Método de Newton-Raphson (NR) para resolver EOS Cúbicas.

El método de NR (26) consiste en sustituir la función objetivo, Ec. A.1, en $Z = Z_j$, a partir de una aproximación dada Z_j . Este método es eficiente siempre y cuando el primer valor supuesto se aproxime lo suficiente al resultado buscado.

$$f(Z) = Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3),$$

Como A y B son constantes se pueden agrupar dentro de otras constantes, de tal manera que la ecuación puede expresarse en términos de parámetros más simples: unas constantes "a".

$$a_1 = (1 - B),$$

$$a_2 = (A - 2B - 3B^2),$$

$$a_3 = (AB - B^2 - B^3),$$

A partir de las expresiones anteriores, la función objetivo queda expresada como:

$$f(Z) = Z^3 - a_1Z^2 + a_2Z - a_3, \dots\dots\dots(A.1)$$

El objetivo del método es aproximar la solución de $f(Z) = 0$, mediante el uso de la ecuación propuesta por Newton-Raphson.

$$Z_{j+1} = Z_j - \frac{f(Z_j)}{f'(Z_j)}, \dots\dots\dots(A.2)$$

La expresión anterior es un método iterativo, donde Z_0 es la aproximación inicial y $f'(Z_j)$ se puede obtener derivando la Ec. A.2.

$$f'(Z) = 3Z^2 - 2a_1Z + a_2, \dots\dots\dots(A.3)$$

El algoritmo para resolver la Ec. A.3 puede expresarse mediante los siguientes paso:

1. Se propone un valor inicial ($Z > 0$) para iniciar el proceso, regularmente se utiliza $Z = 1$ para inicializar el cálculo pero en caso de que se tengan cálculos previos se considera el último valor conocido.
2. Se evalúan las Ecs. A.2 y A.3.

3. Si $|Z_{j+1} - Z_j| > \text{tolerancia}$ entonces,
 - a. Establecer la Z obtenida como la nueva estimación: $Z_j = Z_{j+1}$.
 - b. Se repite desde el punto 2.
4. En caso que se cumpla con la tolerancia propuesta, la Z obtenida es la primera raíz.

Para obtener las dos raíces restantes, puede reducirse el orden de la ecuación mediante división sintética,

$$(Z - Z_1)(Z^2 + a_1Z + a_3) = 0, \dots\dots\dots(A.4)$$

donde Z_1 es la raíz obtenida con el método de NR, por lo que, la nueva función objetivo es:

$$f(Z) = Z^2 + a_1Z + a_3, \dots\dots\dots(A.5)$$

La ecuación A.20 puede resolverse mediante la fórmula cuadrática.

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}, \dots\dots\dots(A.6)$$

A.2 Método de Cardano para resolver EOS cúbicas

Teorema de Cardano

Sea K una ecuación donde el coeficiente del primer término de lado izquierdo es uno y sean $a, b, y c \in K$. Entonces, las raíces de la ecuación.

$$x^3 + ax^2 + bx + c = 0$$

una solución algebraica de K esta dada por,

$$x = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\Delta}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\Delta}} - \frac{a}{3}$$

donde;

$$p = \frac{3b - a^2}{3}; \quad q = \frac{2a^3 - 9ab + 27c}{27}; \quad \Delta = \left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3$$

Con base en el teorema de Cardano se puede resolver ecuación cúbica del factor de desviación (Z), dejando las formulas propuestas en términos convenientes para los objetivos planteado.

$$Z^3 + a_1Z^2 + a_2Z + a_3, \dots\dots\dots(A.7)$$

donde,

$$Q = \frac{3a_2 - a_1^2}{9}, \dots\dots\dots(A.8)$$

$$J = \frac{9a_1a_2 - 27a_3 - 2a_1^3}{54}, \dots\dots\dots(A.9)$$

$$D = Q^3 + J^2, \dots\dots\dots(A.10)$$

Conviene destacar tres casos particulares:

Caso 1: Si $D > 0$, la Ec. A.7 tiene sólo una raíz real. Z_1 será directamente la ecuación propuesta en el teorema de Cardano.

$$Z_1 = \sqrt[3]{J + \sqrt{D}} + \sqrt[3]{J - \sqrt{D}} - \frac{a_1}{3}, \dots\dots\dots(A.11)$$

Caso 2: Si $D < 0$, la Ec. A.7 tiene 3 raíces reales diferentes.

$$Z_1 = 2\sqrt[3]{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{a_1}{3}, \dots\dots\dots(A.12)$$

$$Z_2 = 2\sqrt[3]{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3} + 120^\circ\right) - \frac{a_1}{3}, \dots\dots\dots(A.13)$$

$$Z_3 = 2\sqrt[3]{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3} + 240^\circ\right) - \frac{a_1}{3}, \dots\dots\dots(A.14)$$

donde:

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{J}{\sqrt{-Q^3}}\right).$$

Caso 3: Si $D = 0$, la Ec. A.22 tiene tres raíces reales pero dos de ellas son iguales.

$$Z_1 = 2\sqrt[3]{J} - \frac{a_1}{3}, \dots\dots\dots(A.15)$$

$$Z_2 = Z_3 = -\sqrt[3]{J} - \frac{a_1}{3}, \dots\dots\dots(A.16)$$

Este método se usó en este trabajo para la resolución de la ecuación cubica. Debido a que es más riguroso y se obtienen predicciones mejores.

Apéndice B: Tablas de Parámetros de interacción binaria.

B.1 Para la EDE de Soave-Redlich-Kwong (27).

No.	Component	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10-24
1	N ₂	.0000									
2	CO ₂	.0000	.0000								
3	C ₁	.0278	.1107	.0000							
4	Ethylene	.0300	.1000	.0189	.0000						
5	C ₂	.0407	.1363	-.0078	.0026	.0000					
6	Propylene	.0800	.1000	.0289	.0000	.0200	.0000				
7	C ₃	.0763	.1000	.0080	.0080	-.0220	.0033	.0000			
8	iC ₄	.0944	.1000	.0241	.0900	-.0010	-.0144	-.010	.0000		
9	nC ₄	.0700	.1000	.0056	.1000	.0067	.0000	.0000	.0000	.0000	
10	iC ₅	.0867	.1000	-.0078	.0120	.0050	.0000	.0078	.0000	.0000	.0000
11	Neopentane	.0870	.1000	-.0078	.0120	.0050	.0000	.0078	.0000	.0000	.0000
12	nC ₅	.0878	.1000	.0019	.0120	.0056	.0050	.0230	-.0300	.0204	.0000
13	nC ₆	.1400	.1000	.0374	.0140	-.0156	.0050	-.0022	.0000	-.0111	.0000
14	Met Cyc Pent	.1400	.1000	.0400	.0140	.0330	.0050	.0030	.0000	.0000	.0000
15	Cyc Hex	.1400	.1000	.0333	.0150	.0230	.0050	.0030	.0005	.0000	.0000
16	nC ₇	.1422	.1000	.0307	.0144	.0411	.0100	.0044	.0005	.0000	.0000
17	Met Cyc Hex	.1450	.1000	.0500	.0150	.0230	.0100	.0050	.0005	.0000	.0000
18	Toluene	.1500	.1000	.0978	.0300	.0900	.0300	.0300	.0200	.0100	.0000
19	o-Xylene	.1500	.1000	.1000	.0250	.0500	.0300	.0300	.0200	.0100	.0000
20	nC ₈	.1500	.1000	.0448	.0200	.0170	.0100	.0040	.0015	.0000	.0000
21	nC ₉	.1500	.1000	.0448	.0200	.0170	.0100	.0040	.0015	.0000	.0000
22	nC ₁₀ -nC ₁₄	.1500	.1000	.0550	.0300	.0200	.0150	.0040	.0020	.0010	.0000
23	nC ₁₅ -nC ₁₉	.1500	.1000	.0600	.0400	.0350	.0250	.0005	.0025	.0010	.0000
24	nC ₂₀ -nC ₂₄	.1500	.1000	.0650	.0450	.0400	.0300	.0010	.0050	.0015	.0000

B.2 Para la EDE de Peng-Robinson.

No.	Component	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10-24
1	N ₂	.0000									
2	CO ₂	.0000	.0000								
3	C ₁	.0311	.1070	.0000							
4	Ethylene	.0500	.1200	.0215	.0000						
5	C ₂	.0515	.1322	.0026	.0089	.0000					
6	Propylene	.0600	.1300	.0330	.0000	.0089	.0000				
7	C ₃	.0852	.1241	.0140	.0100	.0011	.0100	.0000			
8	iC ₄	.1000	.1400	.0256	.0200	-.0067	.0080	-.0078	.000		
9	nC ₄	.0711	.1333	.0133	.0200	.0096	.0080	.0033	.0000	.0000	
10	iC ₅	.1000	.1400	-.0056	.0250	.0080	.0080	.0111	-.004	.0170	.0000
11	Neopentane	.1000	.1400	-.0056	.0250	.0080	.0080	.0111	-.0040	.0170	.0000
12	nC ₅	.1000	.1400	.0236	.0250	.0078	.0100	.0120	.0020	.0170	.0000
13	nC ₆	.1496	.1450	.0422	.0300	.0140	.0110	.0267	.0240	.0174	.0000
14	Met Cyc Pent	.1500	.1450	.0450	.0310	.0141	.0120	.0270	.0242	.0180	.0000
15	Cyc Hex	.1500	.1450	.0450	.0310	.0141	.0120	.0270	.0242	.0180	.0000
16	nC ₇	.1441	.1450	.0352	.0300	.0150	.0140	.0560	.0250	.0190	.0000
17	Met Cyc Hex	.1500	.1450	.0450	.0300	.0160	.0150	.0580	.0250	.0200	.0000
18	Toluene	.1700	.1800	.0600	.0400	.0200	.0210	.0600	.0300	.0110	.0000
19	o-Xylene	.1500	.1400	.0470	.0300	.0160	.0150	.0590	.0260	.0120	.0000
20	nC ₈	.1500	.1400	.0470	.0300	.0160	.0150	.0590	.0260	.0120	.0000
21	nC ₉	.1550	.0145	.0474	.0400	.0190	.0200	.0070	.0060	.0100	.0000
22	nC ₁₀ -nC ₁₄	.1550	.0145	.0500	.0450	.0300	.0250	.0200	.0100	.0010	.0000
23	nC ₁₅ -nC ₁₉	.1550	.0145	.0600	.0500	.0400	.0300	.0250	.0150	.0010	.0000
24	nC ₂₀ -nC ₂₄	.1550	.0145	.0700	.0600	.0500	.0350	.0300	.0200	.0015	.0000

Apéndice C: Condiciones de Equilibrio termodinámico

C.1 Equilibrio y Espontaneidad.

Los procesos espontáneos se definen como aquellos que surgen por sí solos sin ayuda externa; un proceso espontáneo ocurre en una dirección natural y cualquier proceso que se lleve a cabo en la dirección contraria será un proceso no-espontáneo.

Bertholet sugirió que la dirección de los cambios espontáneos en los sistemas químicos están determinados por la pérdida de energía. Propuso que todos los cambios químicos y físicos espontáneos son exotérmicos (Fig. C.1).

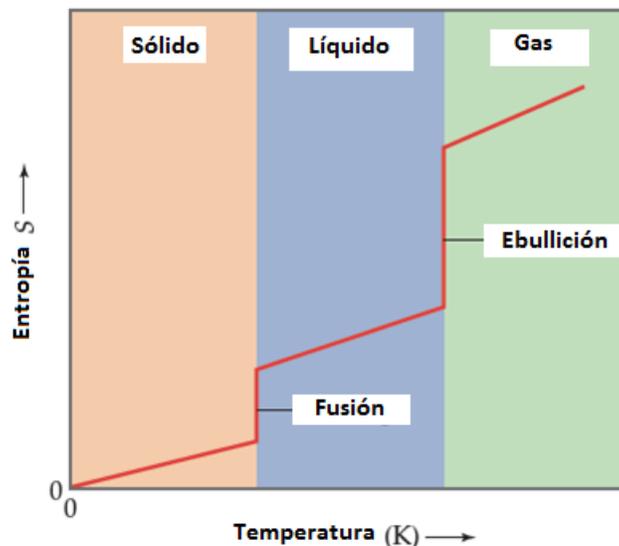


Figura C.1 Incremento de la entropía cuando la temperatura incrementa (Brown et al., 2004).

En un proceso reversible el cambio del sistema y las vecindades puede restaurarse a su estado original invirtiendo exactamente el cambio (28). Carnot (29), concluyó que un cambio reversible produce la cantidad de trabajo máxima que puede proporcionar el sistema a su entorno, mientras que, un proceso irreversible es aquel donde el sistema y sus alrededores no pueden regresar a su estado original. Si se analiza la situación termodinámica donde existe un equilibrio infinitesimal para cada etapa de una transformación reversible del sistema, se cumple que, el sistema al llegar a una transformación de cambio reversible permanecerá en un equilibrio efectivo. Mientras exista una condición de equilibrio, existe una transformación de reversibilidad, es decir, la condición para la reversibilidad es por lo tanto la condición de equilibrio:

$$TdS = dq_{rev}, \dots\dots\dots(C.1)$$

De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, para sistemas aislados donde el trabajo y el calor son iguales a cero ($W=0$; $q=0$) y la energía interna permanece constante, ($U=cte$), se puede establecer que los cambios de entropía relacionados con la transferencia de calor y temperatura son positivos.

$$dS > 0, \dots\dots\dots(C.2)$$

Y para un cambio espontáneo, se expresa que la condición de un cambio irreversible en el estado es la desigualdad de Clausius [25], se expresa:

$$TdS > dq, \dots\dots\dots(C.3)$$

C.2 Energía libre de Gibbs (G)

La fuerza motriz en un proceso endotérmico espontáneo es un aumento en el desorden, o entropía, del sistema. Sin embargo existen procesos que son espontáneos y tienen una disminución de la entropía del sistema, los cuales son exotérmicos siempre. Al parecer la espontaneidad de una relación tiene que ver con dos procesos termodinámicos: la entalpía (H), y entropía (S). Por lo que, el matemático estadounidense J. Willard Gibbs (Fig. C.2) propuso la función de energía libre o energía de Gibbs (G).



Figura. C.2. Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Gibbs formuló gran parte de los fundamentos teóricos que dieron origen al desarrollo de la termodinámica química (Brown et al., 2004).

Sea una transformación a temperatura constante, de un sistema este confinado bajo presión constante, (la presión de equilibrio del sistema). Entonces se puede definir a p como,

$$pdV = d(pV), \dots\dots\dots(C.4)$$

y a la temperatura (T),

$$TdS = d(TS), \dots\dots\dots(C.5)$$

La relación existente entre la presión (p) y la temperatura (T) se da mediante (Ec. C.6),

$$-[dU + d(pV) - d(TS)] \geq dW_a$$

$$-d(U + pV - TS) \geq \delta W_a, \dots\dots\dots(C.6)$$

La combinación de las variables $U + pV - TS$ ocurre frecuentemente. G es una propiedad de estado,

$$G = U + pV - TS = H - TS, \dots\dots\dots(C.7)$$

y,

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S, \dots\dots\dots(C.8)$$

El signo del ΔG provee información relacionada con los procesos espontáneos que ocurren a temperatura y presión constantes (**Fig. C.3**).

1. El proceso es espontáneo, si $\Delta G < 0$.
2. El proceso está en equilibrio, si $\Delta G = 0$.
3. El proceso es no-espontáneo, pero la reacción inversa es espontánea si, $\Delta G > 0$.

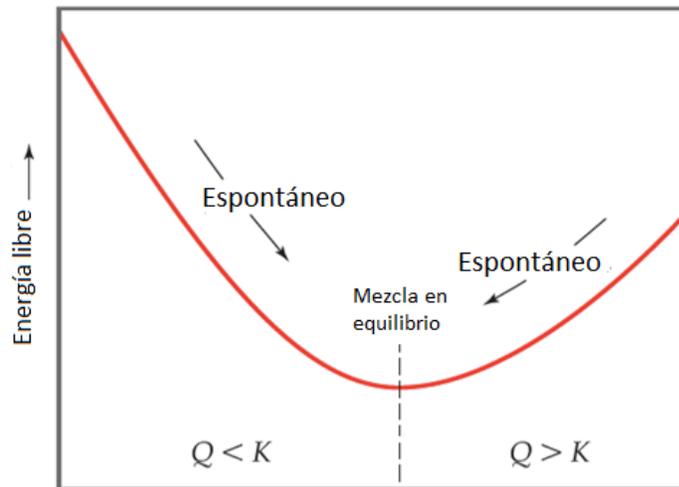


Figura C.3 Diagrama de la energía libre de Gibbs (Brown et al., 2004).

C.3 Equilibrio químico

Considerar una celda cerrada con una fase vapor (V) y una líquida (L). Las dos fases están en contacto, y la transferencia de masa puede ser para un u otro sistema.

La energía libre de Gibbs es una función del número de moles de cada componente en la fase, donde N es el número total de componentes

$$G = f(p, T, n_1, \dots, n_N)$$

La derivada total de energía libre de Gibbs del sistema está dada por la ecuación C.9.

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P,n} dT + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i, \dots\dots\dots(C.9)$$

donde la derivada parcial de G con respecto a la composición se define como potencial químico.

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}, \dots\dots\dots(C.10)$$

Para presión y temperatura constantes la Ec. C.10 puede escribirse en términos del potencial químico,

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i, \dots\dots\dots(C.11)$$

y aplicarse a las dos fases existentes.

$$dG^V = \sum_{i=1}^N \mu_i^V dn_i^V,$$

$$dG^L = \sum_{i=1}^N \mu_i^L dn_i^L,$$

La energía libre total de Gibbs del sistema es igual a la suma de las energías libres de Gibbs de cada fase.

$$(dG^t)_{P,T} = (dG^V)_{P,T} + (dG^L)_{P,T} = 0, \dots\dots\dots(C.12)$$

$$(dG^t)_{P,T} = \sum_{i=1}^N \mu_i^V dn_i^V + \sum_{i=1}^N \mu_i^L dn_i^L = 0, \dots\dots\dots(C.13)$$

Debido a que el sistema es cerrado, el balance de materia siguiente se debe cumplirse:

$$\sum_{i=1}^N (\mu_i^V - \mu_i^L) dn_i^V = 0, \dots\dots\dots(C.14)$$

La Ec. C.14 es cierta sí y solo sí los potenciales químicos de cada fase son iguales.

$$\mu_i^V = \mu_i^L, \dots\dots\dots(C.15)$$

Por lo tanto, la Ec. C.15 establece que el potencial químico de cualquier componente, a una P y T dadas, debe ser el mismo en las dos fases en equilibrio. Este criterio puede ser extendido para tres fases o más en equilibrio.

Apéndice D: Fundamentos en Equilibrio de Fases

D.1 Ecuación de Rachford-Rice (RR)

Rachford y Rice (25) en 1952, desarrollaron otro método efectivo para resolver las ecuaciones flash. Este método combina los balances de materia, las relaciones de equilibrio y todo lo suman dentro de una ecuación. Para obtener la ecuación de RR el balance de materia es usado para expresar x_i .

$$x_i = \frac{Fz_i}{L + VK_i'} \dots\dots\dots(D.1)$$

Haciendo uso del balance molar total (Ec. 3.49) se puede despejar L , y sustituir en la ecuación 3.59,

$$\begin{aligned} x_i &= \frac{Fz_i}{(F - V) + VK_i'} \dots\dots\dots(D.2) \\ &= \frac{z_i}{1 + \frac{V}{F}K_i - \frac{V}{F}} \end{aligned}$$

factorizando $V/F = \beta$ de la ecuación anterior:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (K_i - 1)\beta'} \dots\dots\dots(D.3)$$

Una ecuación similar puede derivarse para la fracción mol.

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 + (K_i - 1)\beta'} \dots\dots\dots(D.4)$$

La ecuación de RR se basa que la fracción mol de la fase líquido y gas sean cero,

$$\sum_{i=1}^N x_i + \sum_{i=1}^N y_i = 0, \dots\dots\dots(D.5)$$

la cual puede llegar a convertirse en:

$$\begin{aligned} h(\beta) &= \sum_{i=1}^N \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + (K_i - 1)\beta} \dots\dots\dots(D.6) \\ &= 0, \end{aligned}$$

Esta ecuación puede resolverse si los valores de K difieren de la unidad. Dada una presión y temperatura; los valores de K pueden calcularse y después la fracción del vapor puede determinarse por las raíces de la ecuación de RR.

Con la composición molar y los valores K conocidos, el único o desconocido es β . Entonces, $h(\beta)$ tiene asíntotas en $(\beta + 1)/K_i$, donde cada valor K_i determina una asíntota (**Fig. C.4**).

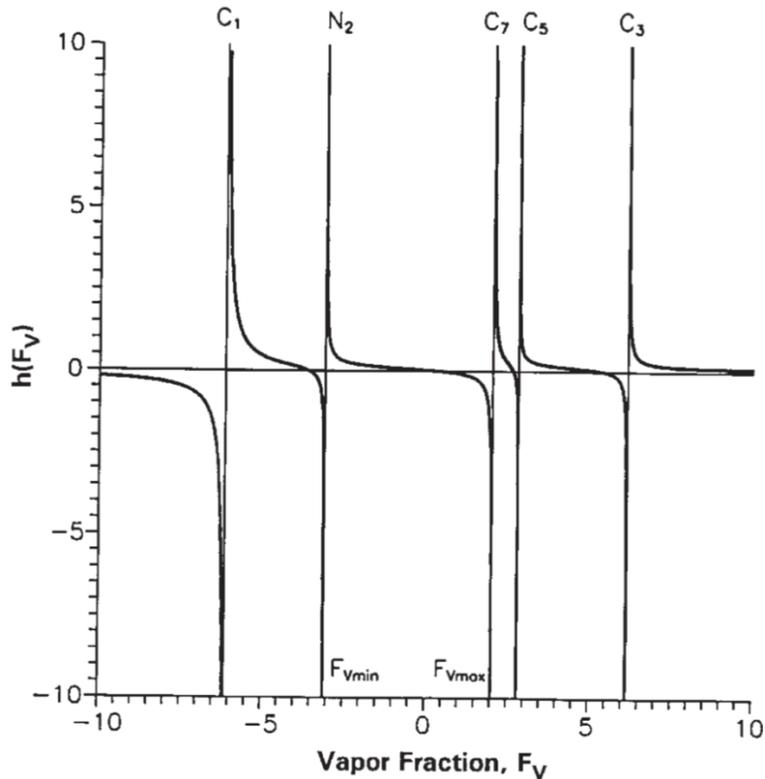


Figura C.4 Función $h(\beta)$ de RR (Whitson y Brule, 2000).

Matemáticamente, se puede demostrar que la única solución con significado físico de la función $h(\beta)$, donde todas las Composiciones x_i y y_i son positivas (30), se encuentra en la región $\beta_{min} < \beta < \beta_{max}$.

$$\beta_{min} = \frac{1}{1 - K_{max}}, \dots\dots\dots(D.7)$$

$$\beta_{max} = \frac{1}{1 - K_{min}}, \dots\dots\dots(D.8)$$

Se puede concluir que $\beta_{min} < 0$ y $\beta_{max} < 1$, si al menos un valor K es < 1 y otra valor K es > 1 . Esto implica que la solución para $h(\beta) = 0$, siempre debe de estar limitada en la región de $\beta_{min} < \beta < \beta_{max}$. Como $h(\beta)$ es monótona y la derivada $h'(\beta) = dh/d\beta$ puede expresarse analíticamente, es común usar el algoritmo de Newton-Raphson obtener para β .

$$\beta^{j+1} = \beta^j - \frac{h(\beta)}{h'(\beta)}, \dots\dots\dots(D.9)$$

$$h'(\beta) = \frac{dh}{d\beta} = - \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[1 + (K_i - 1)\beta]^2}, \dots\dots\dots(D.10)$$

D.2 Fugacidades y Coeficientes de fugacidades

En los cálculos de equilibrio de fases, es más práctico trabajar con el termino fugacidad que el potencial químico.

$$dG = RT[d(\ln f)], \dots\dots\dots(D.11)$$

Donde G es la energía libre de Gibbs y R es la constante de los gases. Se supone que el sistema es cerrado, contiene una mol y está en equilibrio, se define a la derivada de G :

$$dG = Vdp - SdT, \dots\dots\dots(D.12)$$

Para T constante, la expresión se reduce:

$$(dG)_T = V dp, \dots\dots\dots(D.13)$$

Combinando la ecuación D.13 con D.11, puede derivarse una expresión para la fugacidad relacionada con la presión.

$$\ln \left(\frac{f(p)}{f(p^o)} \right) = \int_{p^o}^p \frac{V}{RT} dP, \dots\dots\dots(D.14)$$

donde p^o es la presión estándar (1 atm). Para la fase líquida, se asume que el volumen molar es independiente de la presión, en cuyo caso la dependencia de fugacidad con respecto a la presión.

$$f^L(P) = f^L(P^o) \exp \left(\frac{V^L(P - P^o)}{RT} \right), \dots\dots\dots(D.15)$$

Para un componente i de la mezcla, la fugacidad se define,

$$\mu = \mu^o + RT \ln f, \dots\dots\dots(D.16)$$

El potencial químico estándar μ^o es una función de T . Para dos fases en equilibrio a la misma temperatura y presión, las ecuaciones C.15 y D.16 pueden combinarse para dar origen a la relación de equilibrio siguiente:

$$f_i^V = f_i^L, \dots\dots\dots(D.17)$$

El coeficiente de fugacidad de las fases vapor y liquido del componente i , ϕ_i^V y ϕ_i^L , respectivamente, se definen mediante las fugacidades y las fracciones mol.

$$f_i^V = y_i \phi_i^V; \quad f_i^L = x_i \phi_i^L, \dots\dots\dots(D.18)$$

La relación entre las fracción mol de las fases líquido y vapor es llamado factor de relación de equilibrio K.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}, \dots\dots\dots(D.19)$$

Apéndice E: Tabla de propiedades física de los componentes hidrocarburos (31)

Número	Componente	Formula	A		B		C		D		Constantes críticas			Número
			Masa molar (peso molecular)	Punto de ebullición °F 14.696 lb/pg2abs	Presión de vapor (lb/pg2abs) 100 °F	Punto de congelación, °F (lb/pg2abs)	Índice de refracción nD 60°F	Presión (lb/pg2abs)	Temperatura, °F	Volumen, ft3/lbm				
1	Metano	CH ₄	16.043	258.73	(5000)*	-296.44*	1.00042*	666.40	116.67	0.0988	1			
2	Eano	C ₂ H ₆	30.07	127.49	(800)*	-297.04*	1.20971*	706.50	89.92	0.0783	2			
3	Propano	C ₃ H ₈	44.0970	43.75	188.64	-305.73*	1.29480*	616.00	206.06	0.0727	3			
4	Isobutano	C ₄ H ₁₀	58.1230	10.78	72.58	-255.280	1.32450*	527.90	274.46	0.0714	4			
5	n-Butano	C ₄ H ₁₀	58.1230	31.08	51.706	-217.050	1.33588*	550.60	305.62	0.0703	5			
6	Isopentano	C ₅ H ₁₂	72.15	82.12	20.445	-255.820	1.356310	490.40	389.10	0.0679	6			
7	n-Pentano	C ₅ H ₁₂	72.15	96.92	15.574	-201.510	1.359920	488.60	385.80	0.0675	7			
8	Neopentano	C ₅ H ₁₂	72.15	49.10	36.69	2.170	1.342000	464.00	321.13	0.0673	8			
9	n-Hexano	C ₆ H ₁₄	86.177	155.72	4.960	-139.580	1.37708	436.90	453.60	0.0688	9			
10	2-Metilpentano	C ₆ H ₁₄	86.177	140.47	6.769	-244.620	1.37387	436.60	435.83	0.0682	10			
11	3-Metilpentano	C ₆ H ₁₄	86.177	145.89	6.103	-	1.37888	453.10	448.40	0.0682	11			
12	Neohexano	C ₆ H ₁₄	86.177	121.52	9.859	-147.720	1.37126	446.80	420.13	0.0667	12			
13	2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	86.177	136.36	7.406	-199.380	1.37730	453.50	440.29	0.0665	13			
14	n-Heptano	C ₇ H ₁₆	100.204	209.16	1.699	-131.050	1.38989	396.80	512.70	0.0691	14			
15	2-Metilhexano	C ₇ H ₁₆	100.204	194.09	2.272	-180.890	1.38714	396.50	495.00	0.0673	15			
16	3-Metilhexano	C ₇ H ₁₆	100.204	197.33	2.131	-	1.39091	408.10	503.80	0.0646	16			
17	3-Etilpentano	C ₇ H ₁₆	100.204	200.25	2.013	-181.48	1.39566	419.30	513.39	0.0665	17			
18	2,2-Dimetilpentano	C ₇ H ₁₆	100.204	174.54	3.494	-190.86	1.38446	402.20	477.23	0.0665	18			
19	2,4-Dimetilpentano	C ₇ H ₁₆	100.204	176.89	3.293	-182.63	1.38379	396.90	475.95	0.0668	19			
20	3,3-Dimetilpentano	C ₇ H ₁₆	100.204	186.91	2.774	-210.01	1.38564	427.20	505.87	0.0662	20			
21	Triptano	C ₇ H ₁₆	100.204	177.58	3.375	-12.81	1.39168	428.80	496.44	0.0636	21			
22	n-Octano	C ₈ H ₁₈	114.231	258.21	0.53694	-70.18	1.39956	360.70	564.22	0.0690	22			
23	Diisobutil	C ₈ H ₁₈	114.231	228.39	1.102	-132.11	1.39461	360.50	530.44	0.0676	23			
24	Isocetano	C ₈ H ₁₈	114.231	210.63	1.709	-161.27	1.38624	373.40	519.46	0.0656	24			
25	n-Nonano	C ₉ H ₂₀	128.258	303.47	0.17953	-64.28	1.40746	331.80	610.68	0.0684	25			
26	n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	142.285	345.48	0.06088	-21.36	1.41385	305.20	652.00	0.0679	26			
27	Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	70.134	120.65	9.91500	-136.91	1.40896	653.80	461.20	0.0594	27			
28	Metilciclopentano	C ₆ H ₁₂	84.161	161.25	4.50300	-224.40	1.41210	548.90	499.35	0.0607	28			
29	Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84.161	177.29	3.26600	-43.77	1.42862	590.80	536.60	0.0586	29			
30	Metilciclohexano	C ₇ H ₁₄	98.188	213.68	1.60900	-195.87	1.42538	503.50	570.27	0.0600	30			
31	Eteno (Etileno)	C ₂ H ₄	28.054	154.73	(1400)*	-272.47*	(1.228)*	731.00	48.54	0.0746	31			
32	Propeno (propileno)	C ₃ H ₆	42.081	53.84	227.70	-301.45*	1.3130*	668.60	197.17	0.0689	32			
33	1-Buteno (Butileno)	C ₄ H ₈	56.108	20.79	62.10	-301.63*	1.3494*	583.50	295.48	0.0685	33			
34	cis-2-Buteno	C ₄ H ₈	56.108	38.69	45.95	-218.060	1.3665*	612.10	324.37	0.0668	34			
35	trans-2-Buteno	C ₄ H ₈	56.108	33.58	49.87	-157.960	1.3563*	587.40	311.86	0.0679	35			
36	Isobuteno	C ₄ H ₈	56.108	19.59	63.02	-220.650	1.3512*	580.20	292.55	0.0682	36			
37	1-Penteno	C ₅ H ₁₀	70.134	85.93	19.12	-265.390	1.37426	511.80	376.93	0.0676	37			
38	1,2-Butadieno	C ₄ H ₆	54.092	51.53	36.53	-213.160	-	(653.00)*	(340.00)*	(0.065)*	38			
39	1,3-Butadieno	C ₄ H ₆	54.092	24.06	59.46	-164.020	1.3975*	627.50	305.00	0.0654	39			
40	Isopreno	C ₅ H ₈	68.119	93.31	16.68	-230.730	1.42498	(558.00)*	(412.00)*	(0.065)*	40			
41	Acetileno	C ₂ H ₂	26.038	120.49	-	-114.5*	-	890.40	95.34	0.0695	41			
42	Benceno	C ₆ H ₆	78.114	176.18	3.22500	41.950	1.50396	710.40	552.22	0.0531	42			
43	Tolueno	C ₇ H ₈	92.141	231.13	1.03300	-139.000	1.49942	595.50	605.57	0.0550	43			
44	Etilbenceno	C ₈ H ₁₀	106.167	277.16	0.37160	-138.966	1.49826	523.00	651.29	0.0565	44			
45	o-Xileno	C ₈ H ₁₀	106.167	291.97	0.26430	-13.590	1.50767	541.60	674.92	0.0557	45			
46	m-Xileno	C ₈ H ₁₀	106.167	282.41	0.32650	-54.180	1.49951	512.90	651.02	0.0567	46			
47	p-Xileno	C ₈ H ₁₀	106.167	281.07	0.34240	-55.830	1.49810	509.20	649.54	0.0570	47			
48	Estireno	C ₈ H ₈	104.152	293.25	0.25820	-23.100	1.54937	587.80	(703.00)	0.0534	48			
49	Isopropilbenceno	C ₉ H ₁₂	120.194	306.34	0.18840	-140.814	1.49372	465.40	676.30	0.0572	49			
50	Metil alcohol	CH ₃ O	32.042	148.44	4.62900	-143.790	1.33034	1,174.00	463.08	0.0590	50			
51	Etil alcohol	C ₂ H ₅ O	46.069	172.90	2.31200	-173.400	1.36346	890.10	465.39	0.0581	51			
52	Monóxido de carbono	CO	28.01	312.68	-	-337.00*	1.00036*	507.50	-220.43	0.0532	52			
53	Dióxido de carbono	CO ₂	44.01	109.257	-	-69.83*	1.00048*	1,071.00	87.91	0.0344	53			
54	Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	34.08	76.497	394.59	-121.88*	1.0006*	1,300.00	212.45	0.0461	54			
55	Dióxido de sulfuro	SO ₂	64.06	14.11	85.46	-103.86*	1.00062*	1,143.00	315.80	0.0305	55			
56	Amonio	NH ₃	17.0305	27.990	211.90	-107.88*	1.00036*	1,646.00	270.20	0.0681	56			
57	Aire	N ₂ +O ₂	28.9625	317.800	-	-	1.00028*	546.90	221.31	0.0517	57			
58	Hidrógeno	H ₂	2.0159	-422.955*	-	-435.26*	1.00013*	188.10	399.90	0.5165	58			
59	Oxígeno	O ₂	31.9988	-297.332*	-	-361.82*	1.00027*	731.40	181.43	0.0367	59			
60	Nitrógeno	N ₂	28.0134	-320.451	-	-346.00*	1.00028*	493.10	232.51	0.0510	60			
61	Dicloro	Cl ₂	70.9060	29.130	157.30	-149.73*	1.38780*	1,157.00	290.75	0.0280	61			
62	Agua	H ₂ O	18.0153	212.00*	0.95010	32.000	1.33335	3,198.80	705.16	0.0497	62			
63	Helio	He	4.0026	452.090	-	-	1.00003*	32.99	450.31	0.2300	63			
64	Cloruro de hidrógeno	HCl	36.4600	-121.270	906.71	-173.52*	1.00420*	1,205.00	124.77	0.0356	64			

Número	E			F	G	H	I			J		Número
	Densidad del líquido, 14.696 lb/pg2abs, 60°F			Coeficiente de densidad de temperatura, 1/°F	Factor acéntrico	Factor de compresibilidad relativa del gas, z, 14.696 lb/pg2abs, 60°F	Gas ideal, 14.696 lb/pg2abs, 60°F			Calor específico 60°F 14.696 lb/pg2abs Btu/(lbm-°F)		
	Densidad relativa (gravedad específica) 60°F/60°F	lbm/gal	gal/lbm-mol				Densidad relativa del gas (gravedad específica) aire=1	β_3 gas/lbm	β_3 gas/gal líquido	Cp. Gas ideal	Cp. Líquido	
1	(0.3000)*	(2.500)*	(6.4172)*	-	0.0104	0.9980	0.5539	23.6540	(59.135)*	0.52669	-	1
2	0.35619*	2.9696*	10.1260*	-	0.0979	0.9919	1.0382	12.6200	37.476*	0.40782	0.97225	2
3	0.50699*	4.2268*	10.4330*	0.000162	0.1522	0.9825	1.5226	8.6059	36.375*	0.38852	0.61996	3
4	0.56287*	4.6927*	12.3860*	0.000119	0.1852	0.9711	2.0068	6.5291	30.639*	0.38669	0.57066	4
5	0.58401*	4.8690*	11.9370*	0.000106	0.1995	0.9667	2.0068	6.5291	31.790*	0.39499	0.57272	5
6	0.624700	5.20820	13.85300	0.000900	0.2280	-	2.4912	5.2596	27.3930	0.38440	0.53331	6
7	0.631120	5.26170	13.71200	0.000860	0.2514	-	2.4912	5.2596	27.6740	0.38825	0.54363	7
8	0.59666*	4.9744*	14.5040*	0.000106	0.1963	0.9582	2.4912	5.2596	26.163*	0.39038	0.55021	8
9	0.663830	5.53440	15.57100	0.000750	0.2994	-	2.9755	4.4035	24.3710	0.38628	0.53327	9
10	0.657850	5.48460	15.71300	0.000760	0.2780	-	2.9755	4.4035	24.1520	0.38526	0.52732	10
11	0.669010	5.57760	15.45100	0.000760	0.2732	-	2.9755	4.4035	24.5610	0.37902	0.51876	11
12	0.653850	5.45120	15.80900	0.000760	0.2326	-	2.9755	4.4035	24.0050	0.38231	0.51367	12
13	0.666310	5.55510	15.51300	0.000760	0.2469	-	2.9755	4.4035	24.4620	0.37762	0.51308	13
14	0.668200	5.73760	17.46400	0.000680	0.3494	-	3.4598	3.7872	21.7290	0.38447	0.52802	14
15	0.683100	5.69510	17.59500	0.000700	0.3298	-	3.4598	3.7872	21.5680	0.38041	0.52200	15
16	0.691650	5.76640	17.37700	0.000700	0.3232	-	3.4598	3.7872	21.8380	0.37882	0.51019	16
17	0.702760	5.85900	17.10300	0.000690	0.3105	-	3.4598	3.7872	22.1890	0.38646	0.51410	17
18	0.678290	5.65500	17.72000	0.000700	0.2871	-	3.4598	3.7872	21.4160	0.38594	0.51678	18
19	0.677330	5.54700	17.74500	0.000730	0.3026	-	3.4598	3.7872	21.3860	0.39414	0.52440	19
20	0.697720	5.81700	17.22600	0.000670	0.2674	-	3.4598	3.7872	22.0300	0.38306	0.50138	20
21	0.694570	5.79070	17.30400	0.000680	0.2503	-	3.4598	3.7872	21.9300	0.37724	0.49920	21
22	0.706960	5.89400	19.38100	0.000640	0.3977	-	3.9441	3.3220	19.5800	0.38331	0.52406	22
23	0.697930	5.81870	19.63200	0.000670	0.3564	-	3.9441	3.3220	19.3300	0.37571	0.51130	23
24	0.696240	5.80460	19.67900	0.000650	0.3035	-	3.9441	3.3220	19.2830	0.38222	0.48951	24
25	0.721870	6.01830	21.31100	0.000610	0.4445	-	4.4284	2.9588	17.8070	0.38246	0.52244	25
26	0.734210	6.12120	23.24500	0.000570	0.4898	-	4.9127	2.6671	16.3260	0.38179	0.52103	26
27	0.750500	6.25700	11.20900	0.000730	0.1950	-	2.4215	5.4110	33.8560	0.27199	0.42182	27
28	0.753490	6.28190	13.39700	0.000690	0.2302	-	2.9059	4.5090	28.3250	0.30100	0.44126	28
29	0.783470	6.53190	12.88500	0.000650	0.2096	-	2.9059	4.5090	29.4520	0.28817	0.43584	29
30	0.774000	6.45290	15.21600	0.000620	0.2358	-	3.3902	3.8649	24.9400	0.31700	0.44012	30
31	-	-	-	-	0.0865	0.9936	0.9686	13.5270	-	0.35697	-	31
32	0.52095*	4.3432*	9.6889*	0.001730	0.1356	0.9844	1.4529	9.0179	39.167*	0.35714	0.57116	32
33	0.60107*	5.0112*	11.1970*	0.001120	0.1941	0.9699	1.9373	6.7636	33.894*	0.35446	0.54533	33
34	0.62717*	5.2288*	10.7310*	0.001050	0.2029	0.9665	1.9373	6.7636	35.366*	0.33754	0.52980	34
35	0.60996*	5.0853*	11.0330*	0.001060	0.2128	0.9667	1.9373	6.7636	34.395*	0.35574	0.54215	35
36	0.64000*	5.0056*	11.2090*	0.001170	0.1999	0.9700	1.9373	6.7636	33.856*	0.37690	0.54839	36
37	0.645710	5.38340	13.02800	0.000890	0.2333	-	2.4215	5.4110	29.1290	0.36351	0.51782	37
38	0.65799*	5.4857*	9.8605*	0.001010	0.2540	(0.969)	1.8677	7.0156	38.485*	0.34347	0.54029	38
39	0.62723*	5.2293*	10.3440*	0.001100	0.2007	(0.965)	1.8677	7.0156	36.687*	0.34120	0.53447	39
40	0.686150	5.72050	11.90800	0.000820	0.1568	-	2.3520	5.5710	31.8690	0.35072	0.51933	40
41	(0.41796)	(3.4842)	(7.473)	-	0.1949	0.9930	0.8990	14.5740	-	0.39754	-	41
42	0.884480	7.37400	10.59300	0.000670	0.2093	-	2.6971	4.8581	35.8240	0.24296	0.40989	42
43	0.871900	7.26910	12.67600	0.000590	0.2633	-	3.1814	4.1184	29.9370	0.26370	0.40095	43
44	0.871680	7.26730	14.60900	0.000560	0.3027	-	3.6657	3.5744	25.9760	0.27792	0.41139	44
45	0.884670	7.37560	14.39400	0.000520	0.3942	-	3.6657	3.5744	26.3630	0.28964	0.41620	45
46	0.868750	7.24290	14.65800	0.000530	0.3957	-	3.6657	3.5744	25.8890	0.27427	0.40545	46
47	0.865780	7.21810	14.70800	0.000560	0.3216	-	3.6657	3.5744	25.8000	0.27471	0.40255	47
48	0.911080	7.59580	13.71200	0.000530	(0.2412)	-	3.5961	3.6435	27.6750	0.27110	0.41220	48
49	0.866340	7.22280	16.64100	0.000550	0.3260	-	4.1500	3.1573	22.8040	0.29170	0.42053	49
50	0.796260	6.63850	4.82670	0.000660	0.5649	-	1.1063	11.8430	78.6220	0.32316	0.59187	50
51	0.793290	6.61960	6.95950	0.000580	0.6438	-	1.5906	8.2372	54.5270	0.33222	0.56610	51
52	0.78939*	6.5812*	4.2561*	-	0.0484	0.9959	0.9671	13.5480	89.163*	0.24847	-	52
53	0.81802*	6.8199*	6.4532*	0.000580	0.2667	0.9943	1.5196	8.6229	58.807*	0.19911	-	53
54	0.80144*	6.6817*	5.1005*	0.001570	0.0948	0.9846	1.1767	11.1350	74.401*	0.23827	0.50418	54
55	1.39740*	11.650*	5.4987*	-	0.2548	0.9802	2.2118	5.9238	69.012*	0.14804	0.32460	55
56	0.61832*	5.1550*	3.3037*	-	0.2557	0.9877	0.5880	22.2830	114.870*	0.49677	1.12090	56
57	0.87476*	7.2930*	3.9713*	-	-	1.0000	1.0000	13.1030	95.557*	0.23988	-	57
58	0.71070*	.59252*	3.4022*	-	0.2202	1.0006	0.0696	188.2500	111.540*	3.40380	-	58
59	1.14210*	9.5221*	3.3605*	-	0.0216	0.9992	1.1048	11.8590	112.930*	0.21892	-	59
60	0.80940*	6.7481*	4.1513*	-	0.0372	0.9997	0.9672	13.5460	91.413*	0.24828	-	60
61	1.42440*	11.875*	5.9710*	-	0.0878	(0.9875)	2.4482	5.3519	63.554*	0.11377	-	61
62	1.000000	8.33712	2.16090	0.000090	0.3443	-	0.62202	21.0650	175.620	0.44457	0.99974	62
63	0.12510*	1.0430*	3.8376*	-	-	1.0006	0.1382	94.8140	98.891*	1.24040	-	63
64	0.85129*	7.0973*	5.1373*	0.003000	0.1259	0.9923	1.25589	10.4080	73.869*	0.19086	-	64

Número	Componente	K					L Calor de vaporización 14.696 lb/pg2abs en el punto de ebullición, Btu/lbm	M Aire requerido para la combustión del gas ideal (ft3 (aire)/ft3(gas))	Limite de flamabilidad, % de volumen en la mezcla de aire		ASTM Número de octano		Número
		Denso		Ligero					Bajo	Alto	Método del motor D- 357	Método de investigación D-908	
		Btu/ft3 Gas ideal 14.696 lb/pg2abs	Btu/lbm Líquido	Btu/ft3 Gas ideal 14.696 lb/pg2abs	Btu/lbm Líquido	Btu/gal Líquido							
1	Metano	909.4	-	1010.00	-	-	219.45	9.548	5.00	15.00	-	-	1
2	Etano	1,618.7	20277.*	1769.60	22181.*	65869.*	211.14	16.710	2.90	13.00	+0.05	+1.6*	2
3	Propano	2,314.9	19757.*	2516.10	21489.*	90830.*	183.01	23.871	2.00	9.50	97.10	+1.8*	3
4	Isobutano	3,000.4	19437.*	3251.90	21079.*	98917.*	157.23	31.032	0.80	8.50	97.60	+0.1*	4
5	n-Butano	3,010.8	19494.*	3262.30	21136.*	102911.*	165.93	31.032	1.50	9.00	89.6*	93.80	5
6	Isopentano	3,699.0	19303.0	4000.90	20891.0	108805.0	147.12	38.193	1.30	8.00	90.30	92.30	6
7	n-Pentano	3,706.9	19335.0	4008.90	20923.0	110091.0	153.57	38.193	1.40	8.30	62.6*	61.7*	7
8	Neopentano	3,682.9	19235.*	3984.70	20822.*	103577.*	135.58	38.193	1.30	7.00	80.20	85.50	8
9	n-Hexano	4,403.8	19232.0	4755.90	20783.0	115021.0	143.94	45.355	1.10	7.70	26.00	24.80	9
10	2-Metilpentano	4,395.2	19202.0	4747.30	20753.0	113822.0	138.45	45.355	1.18	7.00	73.50	73.40	10
11	3-Metilpentano	4,398.2	19213.0	4750.30	20764.0	115813.0	140.05	45.355	1.20	7.70	74.30	74.50	11
12	Neohexano	4,384.0	19163.0	4736.20	20714.0	112916.0	131.23	45.355	1.20	7.00	93.40	91.80	12
13	2,3-Dimetilbutano	4,392.9	19195.0	4745.00	20746.0	115246.0	136.07	45.355	1.20	7.00	94.30	+0.30	13
14	n-Heptano	5,100.0	19155.0	5502.50	20679.0	118648.0	136.00	52.516	1.00	7.00	-	-	14
15	2-Metilhexano	5,092.2	19133.0	5494.60	20657.0	117644.0	131.58	52.516	1.00	7.00	46.40	42.40	15
16	3-Metilhexano	5,096.0	19146.0	5498.60	20671.0	119197.0	132.10	52.516	(1.01)	(6.6)	55.80	52.00	16
17	3-Etilpentano	5,098.3	19154.0	5500.70	20679.0	121158.0	132.82	52.516	(1.00)	(6.5)	69.30	65.00	17
18	2,2-Dimetilpentano	5,079.6	19095.0	5481.90	20620.0	116606.0	125.12	52.516	(1.09)	(6.8)	95.60	92.80	18
19	2,4-Dimetilpentano	5,084.2	19111.0	5486.70	20635.0	116526.0	126.57	52.516	(1.08)	(6.8)	83.80	83.10	19
20	3,3-Dimetilpentano	5,086.4	19119.0	5488.80	20643.0	120080.0	127.20	52.516	(1.04)	(7.0)	86.60	80.20	20
21	Triptano	5,081.2	19103.0	5483.50	20628.0	119451.0	124.21	52.516	(1.08)	(6.8)	+0.10	+1.80	21
22	n-Octano	5,796.1	19096.0	6248.90	20601.0	121422.0	129.52	59.677	0.80	6.50	-	-	22
23	Disobutil	5,780.5	19047.0	6233.50	20552.0	119586.0	122.83	59.677	(0.92)	(6.3)	55.70	55.20	23
24	Isocetano	5,778.8	19063.0	6231.70	20568.0	119389.0	112.94	59.677	0.95	6.00	100.00	100.00	24
25	n-Nonano	6,493.2	19054.0	6996.50	20543.0	123634.0	124.36	66.839	0.70	5.60	-	-	25
26	n-Decano	7,189.6	19018.0	7742.90	20494.0	125448.0	119.65	74.000	0.70	5.40	-	-	26
27	Ciclohexano	3,512.1	18825.0	3763.70	20186.0	126304.0	167.33	35.806	(1.48)	(8.3)	84.9*	+0.10	27
28	Metilciclohexano	4,199.4	18871.0	4501.20	20132.0	126467.0	148.54	42.968	1.00	8.35	80.00	91.30	28
29	Ciclohexano	4,179.7	18675.0	4481.70	20036.0	130873.0	153.03	42.968	1.20	8.35	77.20	83.00	29
30	Metilciclohexano	4,863.6	18640.0	5215.90	20002.0	129071.0	136.30	50.129	1.10	6.70	71.10	74.80	30
31	Eteno (Etileno)	1,499.1	-	1599.80	-	-	207.41	14.323	2.70	36.00	75.60	+0.03	31
32	Propeno (propileno)	2,181.8	(19858)*	2332.70	(21208.)	(92113)	188.19	21.484	2.00	11.70	84.90	+0.20	32
33	1-Buteno (Butileno)	2,878.7	19309.*	3079.90	20670.*	103582.*	167.96	28.645	1.60	10.00	80.8*	97.40	33
34	cis-2-Buteno	2,871.0	19241.*	3072.20	20602.*	107724.*	178.89	28.645	1.60	10.00	83.50	100.00	34
35	trans-2-Buteno	2,866.8	19221.*	3068.00	20582.*	104666.*	174.37	28.645	1.60	10.00	-	-	35
36	Isobuteno	2,859.9	19182.*	3061.10	20543.*	102830.*	169.47	28.645	1.60	10.00	-	-	36
37	1-Penteno	357.0	19184.0	3826.50	20545.0	110602.0	154.48	35.806	1.30	10.00	77.10	90.90	37
38	1,2-Butadieno	2,789.0	19378.*	299.90	20437.*	112111.*	191.88	26.258	(1.62)	(10.3)	-	-	38
39	1,3-Butadieno	2,729.0	18967.*	2879.90	20025.*	104717.*	185.29	26.258	2.00	12.50	-	-	39
40	Isopreno	3,410.8	18832.0	3612.10	19953.0	114141.0	163.48	33.419	(1.12)	(8.5)	81.00	99.10	40
41	Acetileno	1,423.2	(20887.)	1473.50	(21613.)	(75204)	151.90	11.935	1.50	100.00	-	-	41
42	Benceno	3,590.9	17256.0	3741.80	17989.0	132651.0	169.24	35.806	1.20	8.00	+2.80	-	42
43	Tolueno	4,273.6	17421.0	4475.00	18250.0	132661.0	154.83	42.968	1.20	7.10	+0.30	+5.80	43
44	Bilbenceno	4,970.5	17593.0	5222.20	18492.0	134387.0	144.02	50.129	1.00	8.00	97.90	+0.80	44
45	o-Xileno	4,958.2	17544.0	5209.90	18444.0	136036.0	149.10	50.129	1.00	7.60	100.00	-	45
46	m-Xileno	4,956.3	17541.0	5207.90	18440.0	133559.0	147.24	50.129	1.00	7.00	+2.80	+4.00	46
47	p-Xileno	4,957.1	17545.0	5208.80	18444.0	133131.0	145.71	50.129	1.00	7.00	+1.20	+3.40	47
48	Estireno	4,829.8	17414.0	5031.10	18147.0	137841.0	152.85	47.742	1.10	8.00	+0.20	+3.0*	48
49	Isopropilbenceno	5,660.9	17709.0	5962.80	18662.0	134792.0	134.24	57.290	0.80	6.50	99.30	+2.10	49
50	Metil alcohol	766.1	8559.0	866.70	9751.0	64731.0	462.58	7.161	5.50	44.00	-	-	50
51	Etil alcohol	1,448.1	11530.0	1599.10	12770.0	84539.0	359.07	14.323	3.28	19.00	-	-	51
52	Monóxido de carbono	320.5	-	320.50	-	-	92.77	2.387	12.50	74.20	-	-	52
53	Dióxido de carbono	0.00	-	0.0	-	-	246.47*	-	0.00	-	-	-	53
54	Sulfuro de hidrógeno	586.8	6337.*	637.10	6897.*	46086.*	235.63	7.161	4.30	45.50	-	-	54
55	Dióxido de sulfuro	0.00	-	0.0	-	-	167.22	-	0.00	-	-	-	55
56	Amonio	359.0	-	434.40	-	-	589.48	3.581	15.50	27.00	-	-	56
57	Aire	0.00	-	0.00	-	-	88.20	-	-	-	-	-	57
58	Hidrógeno	273.8	-	324.20	-	-	192.74	2.387	4.00	74.20	-	-	58
59	Oxígeno	0.00	-	0.00	-	-	91.59	-	-	-	-	-	59
60	Nitrógeno	0.00	-	0.00	-	-	85.59	-	-	-	-	-	60
61	Dicloro	-	-	-	-	-	123.75	-	-	-	-	-	61
62	Agua	0.00	*	*	0.0	0.00	970.18	-	-	-	-	-	62
63	Helio	0.00	-	0.00	-	-	-	-	-	-	-	-	63
64	Cloruro de hidrógeno	-	-	-	-	-	190.43	-	-	-	-	-	64

Nomenclatura

β : relación de moles de gas y líquido	ρ_l : densidad del líquido
C_{7+} : fracción de heptanos y más pesados	p : presión
C_{n+} : pesados o fracción indeterminada	p_c : presión crítica
δ_{ij} : coeficiente de interacción binaria	p_{br} : presión de ebullición reducida
ε : tolerancia	q : calor
f : fugacidad	R : Constante de los gases
ϕ : coeficiente de fugacidad	S : entropía
ϕ^L : coeficiente de fugacidad del líquido	ΔS : incremento de entropía
ϕ^V : coeficiente de fugacidad del gas	θ : propiedad
f_L : fugacidad del líquido	T_c : temperatura crítica
f_v : fugacidad del gas	T_b : <i>temperatura de ebullición</i>
f_g : fracción mol del gas inyectado	T_{br} : <i>temperatura de ebullición reducida</i>
F : alimentación del fluido	T : temperatura
γ : densidad relativa	TL : longitud de línea de unión
G^E : energía de Gibbs	U : energía interna
g_∞^E : energía de exceso de Gibbs	ΔU : incremento de energía interna
G_{n+} : parámetro para la fracción indeterminada	V : <i>volumen</i>
g : fase gas	V_c : volumen crítico
G : energía	V_{excess} : exceso de volumen
H : entalpía	v : volumen molar
ΔH : incremento de entalpía	Δv : incremento del volumen molar
i : contador	ω : factor acéntrico
K_w : factor de caracterización de Watson	w : trabajo
K : Constantes de equilibrio	x : fracción mol del líquido
L : fase líquida	x_{iny} : fracción mol del aceite "original" de yacimiento
μ : potencial químico	x_i : fracción mol del líquido en equilibrio
$M_{\frac{o}{g}}$: movilidad de aceite con respecto al gas	y : fracción mol del gas
MW : peso molecular	y_{iny} : fracción mol del gas inyectado
n : número de carbón	y_i : fracción mol del gas en equilibrio
n_g : número de mol de gas en equilibrio	z : fracción mol
n_L : número de mol de líquido en equilibrio	z_{CN} : fracción mol del grupo de número de carbón
N : total de componentes	Z : factor de compresibilidad

Bibliografía

1. *Physical data for distillation calculations vapor liquid equilibrium*. **Cavett, R. H.** 1962, Proc. 27th Meeting, API.
2. *Improve prediction of enthalpy of fractions*. **Kesler, M. G. y Lee, B. I.** 1976, hydrocarbon processing, págs. 153-158.
3. *Characterization parameters for petroleum fractions*. **Riazi, M. R y Daubert, T. E.** 24, 1987, Ind. Eng. Chem., Vol. 26, págs. 755-759.
4. **Brown, L. T., Eugene, H. y Bursten, B. E.** *Química: la ciencia central*. California : Pearson Education, 2004.
5. *Thermodynamic characterization of undefined petroleum fraction using group contribution methods*. **Carreón, C. B., y otros.** 51, 2012, Ind. Eng. Chem. Res., págs. 14188-14198.
6. *New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal solutions*. **Huron, M. J. y Vidal, J.** 3, 1979, Fluid Phase Equilib., pág. 255.
7. *Estimation of pure-component properties from group-contributions*. **Joback, K. G., Reid, R. C.** 233-243, s.l. : Chem. Eng. Communications, 1987, Vols. 57(1-6).
8. **Van der Waals, J. D.** *Doctoral dissertation, over de continuïteit van der gas en Vloeistofoestand leiden*. Alemania : University of The Nertherlands, 1873.
9. *The thermodynamics of solutions. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions*. **Redlich, O. y Kwong, J. N. S.** 44, 1949, Chem. Reviews, págs. 233-247.
10. *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. **Soave, G.** 27, 1972, Chem. Eng. Sci., págs. 1197-1203.
11. **Pitzer, K. S.** *Thermodynamics*. Nueva York : McGraw-Hill, 1995.
12. *A new two constant equation of state*. **Peng, D. Y. y Robinson, D. B.** 1, 1974, Ind. Eng. Chem. Fund., Vol. 15, págs. 59-64.
13. *Calculating critical transitions of fluid mixtures: theory vs experiment*. **Sadus, R. J.** 40, 1994, AIChE J., pág. 1376.
14. *Vapor-liquid equilibria at high pressure, vapor phase fugacity coefficients in nonpolar and quantum gas mixtures*. **Chueh, P.L. y Prausnitz, J. M.** 6, 1967, Ind. Eng. Chem. Fundam., pág. 492.
15. *A note on the excess Gibbs energy models, equations of state and local composition concept*. **Mollerup, J.** 25, 1981, Fluid Phase Equilib., pág. 323.
16. *A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state and local composition concept*. **Michelsen, M. L.** 60, 1990, Fluid. Phase Equilib., pág. 213.
17. *High pressure vapor liquid equilibrium with a UNIFAC based equation of state*. **Dahl, S. y Michelsen, M. L.** 36, 1990, AIChE J., pág. 1829.
18. **McCain, W. D.** *The properties of petroleum*. Tulsa, Oklahoma : Pennwell Books, 1990.
19. **Pedersen, K. S., Christensen, P. L. y Azeem, J.** *Phase behavior of petroleum reservoir fluids*. Nueva York : Taylor & Francis, 2015.
20. *A combined condensing/vaporizing mechanism in the displacement of oil by enriched gases*. **Zick, A. A.** 1986, SPE, Vol. 15493, págs. 5-8.
21. *A multicell equilibrium separation model for the study of multiple contact miscibility in rich gas drives*. **Metcalfe, R. S., Fussel, D. D. y Shelton, J. L.** 13, 1972, SPE-AIME, págs. 145-155.

22. *Calculation of first contact and multiple contact minimum miscibility pressure.* **Jensen, F. y Michelsen, M. L.** 1990, Fluid Phase Equilib., págs. 251-263.
23. *Miscible displacement.* **Stalkup, F. I.** 1984, Monograph Vol. 8 H.L SPE.
24. *Multiple mixing cell method for MMP calculations.* **Ahmadi, K. y Johns, R. T.** 16, 2011, SPE J., págs. 733-742.
25. *Procedure for use of electronic digital computers in calculating as vaporization hydrocarbon equilibrium.* **Rachford, H. H. Jr. y Rice, J. D.** 4, 1952, J. Petroleum Technol., págs. sec. 1 p. 19 - sec. 2 p. 3.
26. **Danesh, A.** *PVT and phase behavior of petroleum reservoir fluids.* Houston, Texas : Gulf Publishing Co., 2003.
27. **Edmister, W. C. y Lee, B. I.** *Applied hydrocarbon thermodynamics.* Houston : Gulf Publishing Co., 1984.
28. **Catellan, G. W.** *Physical chemistry.* Maryland : Addison Wesley Publishing Co., 1983.
29. **Smith, J. M., Van Ness, H. C. y Abbott, M. M.** *Introducción a la termodinámica en ingeniería química.* California : McGraw Hill, 1996.
30. *Phase behavior.* **Whitson, C. H. y Brule, M. R.** 2000, Monografía SPE, Vol. 20, págs. 121-135.
31. **Tarek, H. A.** *Hydrocarbon phase behavior: volume 7 of contribution in petroleum geology & engineering.* The University of Michigan : Gulf publishing Co., 1989.
- 32.
33. *Physical data for distillation calculations vapor liquid equilibrium.* **Cavett, R. H.** 1962, API, Vol. 27th Meeting, págs. 351-366.
34. **Poling, B. E., Prausnitz, J. M. y O'connell, J. P.** *The properties of gases and liquids.* California : McGraw Hill, 2001.
35. *A crude oil data bank containing more than 5000 PVT and gas injection data.* **Jaubert, J. N., Avaulle, L. y Souvaya, J. F.** 2002, J. Pet Sci. Eng., págs. 34, 65.