



**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE MONAGAS
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO
MATURÍN / MONAGAS / VENEZUELA**

**ANÁLISIS COMPARATIVO DE ECUACIONES DE ESTADO
PARA LA CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS DE PETRÓLEO Y
GAS.**

**REALIZADO POR:
JONATHAN ALFONSO DUQUE CÉSPEDES
C.I.: E-497521
JONATHAN JOSÉ FARIAS FERNÁNDEZ
C.I.:25.502.246**

**Trabajo Especial de Grado Presentado como Requisito Parcial
Para Optar al Título de:
INGENIERO DE PETRÓLEO**

MATURÍN, NOVIEMBRE DE 2019

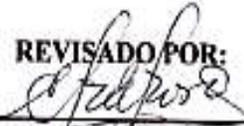


**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE MONAGAS
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO
MATURÍN / MONAGAS / VENEZUELA**

**ANÁLISIS COMPARATIVO DE ECUACIONES DE ESTADO
PARA LA CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS DE PETRÓLEO Y
GAS.**

**REALIZADO POR:
JONATHAN ALFONSO DUQUE CÉSPEDES
C.I.: 497521
JONATHAN JOSÉ FARIAS FERNÁNDEZ
C.I.:25.502.246**

REVISADO POR:


ING. MARTHA ESPINOZA

Asesor Académico

MATURÍN, FEBRERO DE 2020



**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE MONAGAS
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO
MATURÍN / MONAGAS / VENEZUELA**

**ANÁLISIS COMPARATIVO DE ECUACIONES DE ESTADO
PARA LA CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS DE PETRÓLEO Y
GAS.**

**REALIZADO POR:
JONATHAN ALFONSO DUQUE CÉSPEDES
C.I.: 497521
JONATHAN JOSÉ FARIAS FERNÁNDEZ
C.I.:25.502.246**

APROBADO POR:

ING. MARTHA ESPINOZA
Asesor Académico

ING. HORTENSIA CALZADILLA
Jurado Principal

ING. ATMARY GÓMEZ
Jurado principal

MATURÍN, FEBRERO DE 2020

RESOLUCION

De acuerdo al Artículo 41 del reglamento de Trabajos de Grado: **“Los Trabajos de Grado son de exclusiva propiedad de la Universidad, y solo podrán ser utilizados a otros fines, con el consentimiento del Consejo de Núcleo Respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario, para su autorización”.**

DEDICATORIA

Este logro se lo dedico primero que todo a Dios, que siempre me ha acompañado en mi camino, que en los tiempos difíciles me ha dado la fortaleza y la convicción para seguir adelante, porque todo lo que soy te lo debo a ti.

A mi papa, Ciro, que siempre ha sido una persona incondicional que me ha apoyado en todos los sentidos, siempre me has brindado buenos consejos, eres el mejor papa de mundo, que aunque eres un poco cascarrabias siempre quieres lo mejor para mí. Gracias por tanto esfuerzo que has hecho por nosotros tus manos son muestra de eso, no me alcanzara la vida para agradecerte por tanto, te amo.

A mi madre querida, María, que has sido una guerra que siempre has puesto a tus hijos delante de ti, que te has esmerado por sacarnos adelante, eres una mujer luchadora berraca te admiro mucho, agradezco a la vida por permitirme ser tu hijo, sin ti no lo habría logrado, te amo.

A mis hermanos, Jeison y Jeferson. Este logro es para ustedes que a pesar de tantas cosas que hemos pasado los tres, siempre nos hemos mantenidos unidos y no hemos permitido que las adversidades nos alejen, ustedes son mi ejemplo a seguir. Los amo.

Jonathan A. Duque Céspedes.

DEDICATORIA

Dedicado a todos aquellos que contribuyen al desarrollo de la humanidad mediante el libre, honesto y noble ejercicio de la ciencia y el arte.

Jonathan J. Farias Fernández.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Venezuela por haberme brindado la oportunidad de estudiar y ser un profesional.

A la Universidad De Oriente por acogerme en sus aulas estos años de aprendizaje han sido muy valiosos en mi formación profesional.

Agradezco a todos y cada uno de los profesores que tuve el placer de conocer. Es de admirar su gran entrega y pasión que, aunque la situación del país no es muy favorable, no han desistido de hacer lo que aman y es brindar sus conocimientos no solo para nuestra formación académica, sino para formarnos como personas de bien.

A la Ing. Martha Espinosa, tutora de mi trabajo de grado, por brindarme sus conocimientos y experiencia.

A mi tío, Raúl, y su familia por haberme acogido en su hogar durante mi estadía en Venezuela.

A todas aquellas personas que compartieron y comparten alegrías y tristezas, triunfos y fracasos.

Jonathan A. Duque Céspedes.

AGRADECIMIENTO

A mis padres, Irene y Francisco; hermanos, Francisco, Alejandro y Christopher; y demás familiares por el apoyo y amor incondicional; y a la Universidad de Oriente y su cuerpo docente, especialmente a la profesora Ing. Martha Espinoza, por las experiencias y conocimientos compartidos.

Jonathan J. Farias Fernández.

ÍNDICE GENERAL

RESOLUCION	iv
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTO	vii
ÍNDICE GENERAL	ix
INDICE DE FIGURAS	xii
INDICE DE TABLAS	xv
RESUMEN	xvii
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I	2
EL PROBLEMA Y SUS GENERALIDADES	2
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
1.2.1 Objetivo general.....	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	4
1.3 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	4
CAPITULO II	6
MARCO TEÓRICO	6
2.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN.....	6
2.2 BASES TEÓRICAS.....	7
2.2.1 Análisis PVT.....	7
2.2.1.1 Análisis composicional.....	8
2.2.1.2 Prueba de expansión a composición constante.....	8
2.2.1.3 Prueba de liberación diferencial.....	10
2.2.1.4 Prueba de hinchamiento.....	11
2.2.1.5 Prueba de expansión a volumen constante.....	12
2.2.2 Ecuaciones de estado.....	13
2.2.2.1 Ecuaciones cúbicas.....	14
2.2.2.2 Ecuaciones viriales.....	21
2.2.2.3 Ecuaciones SAFT.....	22
2.2.3 Caracterización de la fracción pesada.....	25
2.2.3.1 Métodos de división de la fracción pesada.....	27
2.2.3.2 Métodos de agrupamiento de fracciones.....	30
2.2.3.3 Determinación de las propiedades de las fracciones.....	34
2.2.4 Cálculos de equilibrio líquido-vapor.....	38
2.2.5 Aplicaciones de las ecuaciones de estado.....	40
2.2.5.1 Determinación de constantes de equilibrio.....	40
2.2.5.2 Determinación de presión de rocío.....	43
2.2.5.3 Determinación de la presión de burbujeo.....	43
2.2.5.4 Simulación de pruebas PVT.....	44

2.2.6 Error porcentual promedio.....	50
2.2.7 Desviación estándar	50
2.3 TÉRMINOS BÁSICOS.....	51
CAPITULO III.....	52
MARCO METODOLÓGICO	52
3.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN.....	52
3.2 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN.....	52
3.3 PROCEDIMIENTO METODOLÓGICO	53
3.3.1 Caracterización de fluidos de petróleo y gas para la simulación de su comportamiento volumétrico	53
3.3.1.1 Recolección de datos PVT y elaboración de base de datos	53
3.3.1.2 Caracterización de los fluidos.....	55
3.3.2 Simulación de pruebas PVT de fluidos de petróleo y gas mediante las ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Schmidt-Wenzel, Zudkevitch-Joffe, Soave-Benedict-Webb-Rubin y PC-SAFT, utilizando los programas de simulación PVTi, de Schlumberger, y PVTsim, de Calsep	57
3.3.2.1 Implementación de las ecuaciones PC-SAFT y Soave-BWR.....	57
3.3.2.2 Simulación de propiedades PVT.....	58
3.3.3 Análisis del comportamiento de los fluidos en las simulaciones usando ecuaciones de estado	60
3.4 TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE DATOS	60
3.4.1 Técnicas	60
3.4.2 Instrumentos	61
3.5 TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE DATOS.....	61
3.6 RECURSOS	62
3.6.1 Humanos.....	62
3.6.2 Materiales	62
CAPITULO IV	63
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	63
4.1 CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS DE PETRÓLEO Y GAS PARA LA SIMULACIÓN DE SU COMPORTAMIENTO.....	63
4.1.1 División de la fracción pesada.....	63
4.1.2 Agrupamiento de las fracciones en pseudo-componentes	67
4.1.3 Caracterización para comparación de ecuaciones de estado	68
4.2 SIMULACIÓN DE PRUEBAS PVT DE FLUIDOS DE PETRÓLEO Y GAS MEDIANTE LAS ECUACIONES DE ESTADO DE SOAVE-REDLICH-KWONG, PENG-ROBINSON, SCHMIDT-WENZEL, ZUDKEVITCH-JOFFE, SOAVE-BENEDICT-WEBB-RUBIN Y PC-SAFT, UTILIZANDO LOS PROGRAMAS DE SIMULACIÓN PVTi, DE SCHLUMBERGER, Y PVTsim, DE CALSEP	69
4.2.1 Validación de la implementación de las ecuaciones PC-SAFT y Soave-BWR.....	69

4.2.2 Simulación de experimentos PVT	72
4.3 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LOS FLUIDOS EN LAS SIMULACIONES USANDO ECUACIONES DE ESTADO.....	73
4.3.1 Efecto de la división de la fracción pesada.....	73
4.3.2 Efecto del agrupamiento de fracciones.....	76
4.3.3 Comparación de ecuaciones de estado	79
4.3.3.1 Cálculo de presiones de saturación y densidades monofásicas	79
4.3.3.2 Simulación de pruebas PVT de fluidos seleccionados	84
4.3.4 Comparación de programas de simulación (PVTi y PVTsim)	100
CAPITULO V.....	105
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	105
5.1 CONCLUSIONES.....	105
5.2 RECOMENDACIONES	106
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
APÉNDICES.....	113
HOJAS METADATOS.....	159

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema de la prueba de expansión a composición constante.....	9
Figura 2.2. Esquema de la prueba de liberación diferencial.	10
Figura 2.3. Esquema de la prueba de hinchamiento.....	11
Figura 2.4. Esquema de la prueba de depleción a volumen constante.....	12
Figura 2.5. Diagrama presión-volumen idealizado de un compuesto puro.....	15
Figura 2.6. Error en el cálculo de densidades con ecuaciones SRK y PR en función del factor acéntrico.....	20
Figura 2.7. Representación esquemática de moléculas en la ecuación PC-SAFT.....	23
Figura 2.8. Esquema de dos moléculas y sus propiedades en la ecuación PC- SAFT	23
Figura 2.9 Distribuciones gamma para diferentes valores de α	30
Figura 2.10. Equilibrio líquido-vapor de una mezcla de hidrocarburos.	38
Figura 4.1. Distribución molar del fluido F5 de acuerdo al método de Katz, Lohrenz y Pedersen	64
Figura 4.2. Volúmenes relativos del fluido F21 en prueba de expansión a composición constante a 176°F simulados con ecuaciones PC- SAFT, Soave-BWR y PR.	70
Figura 4.3. Factores volumétricos (Bo) del fluido F21 en prueba de liberación diferencial a 176°F simulados con ecuaciones PC-SAFT, Soave- BWR y PR.	70
Figura 4.4. Relación gas-petróleo en solución (Rs) del fluido F21 en prueba de liberación diferencial a 176°F simuladas con ecuaciones PC- SAFT, Soave-BWR y PR.	71
Figura 4.5. Factores de compresibilidad del gas (Z) del fluido F21 en prueba de liberación diferencial a 176°F simulados con las ecuaciones PC- SAFT, Soave-BWR y PR.	71
Figura 4.6. Densidad del líquido del fluido F21 en prueba de liberación diferencial a 176°F simuladas con ecuaciones PC-SAFT, Soave- BWR y PR.	72
Figura 4.7. Densidades del fluido F36 en la prueba de expansión a composición constante simuladas con la ecuación PR y diferentes esquemas de agrupamiento, con las reglas de mezclado de Lee.	77
Figura 4.8. Densidades del fluido F36 en la prueba de expansión a composición constante simuladas con la ecuación PR y diferentes esquemas de agrupamiento, con las reglas de mezclado de Hong.....	77
Figura 4.9. Densidades del fluido F36 en la prueba de expansión a composición constante simuladas con la ecuación PR y esquema de caracterización para simulaciones.	78

Figura 4.10. Presiones de saturación de los fluidos de la base de datos estimadas con la ecuación PR.	80
Figura 4.11. Presiones de saturación de los fluidos de la base de datos estimadas con la ecuación SRK.	80
Figura 4.12. Presiones de saturación de los fluidos de la base de datos estimadas con la ecuación PC-SAFT.	81
Figura 4.13. Presiones de saturación de los fluidos de la base de datos de Elsharkawy (2003) estimadas con la ecuación PR.	82
Figura 4.14. Presiones de saturación de los fluidos de la base de datos de Elsharkawy (2003) estimadas con la ecuación SRK.	82
Figura 4.15. Presiones de saturación de los fluidos de la base de datos de Elsharkawy (2003) estimadas con la ecuación PC-SAFT.	83
Figura 4.16. Volumen relativo del fluido F2 en prueba de expansión a composición constante a 239°F simulados con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.	85
Figura 4.17. Factor de compresibilidad (Z) del fluido F2 en prueba de expansión a composición constante a 239°F simulados con ecuación PR, SRK y PC-SAFT.	86
Figura 4.18. Volumen relativo del fluido F17 en prueba de expansión a composición constante a 267°F simulados con las ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.	86
Figura 4.19. Factor de compresibilidad (Z) del fluido F17 en prueba de expansión a composición constante a 267°F simulados con ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.	87
Figura 4.20. Volumen relativo del fluido F1 en prueba de expansión a composición constante a 113°F simulado con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.	88
Figura 4.21. Relación gas-petróleo en solución (Rs) del fluido F1 en prueba de liberación diferencial a 113°F simuladas con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.	89
Figura 4.22. Factor volumétrico del petróleo (Bo) del fluido F1 en prueba de liberación diferencial a 113°F simulados con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.	89
Figura 4.23. Volumen relativo del fluido F7 en prueba de expansión a composición constante a 237.56°F simulados con ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.	91
Figura 4.24. Factor volumétrico del petróleo (Bo) del fluido F7 en prueba de liberación diferencial a 237.56°F simulados con ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.	91
Figura 4.25. Densidad del líquido del fluido F7 en prueba de liberación diferencial a 237.56°F simuladas con ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.	92

Figura 4.26. Presión de saturación del fluido F7 en prueba de hinchamiento a 237.56°F simuladas con ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.....	93
Figura 4.27. Densidades del fluido F7 en prueba de hinchamiento a 237.56°F simuladas con ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.....	93
Figura 4.28. Volumen relativo del fluido F7 en prueba de hinchamiento a 237.56 °F simulados con ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.....	94
Figura 4.29. Volumen relativo del fluido F9 en prueba de expansión a composición constante a 250°F simulados con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.	95
Figura 4.30. Densidad del fluido F9 en prueba de expansión a composición constante a 250°F simuladas con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.	96
Figura 4.31. Densidades del líquido del fluido F9 en prueba de liberación diferencial a 250°F simuladas con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.	96
Figura 4.32. Factor volumétrico del petróleo (Bo) del fluido F9 en prueba de liberación diferencial a 250°F simulados con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.	97
Figura 4.33. Volumen relativo del fluido F16 en prueba de expansión a composición constante a 190°F simulados con ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.....	98
Figura 4.34. Volumen relativo del fluido F22 en prueba de expansión a composición constante a 140°F simulados con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.	99
Figura 4.35. Volumen relativo del fluido F22 en prueba de expansión a composición constante a 160°F simulados con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.	100
Figura 4.36. Diagrama de fases del fluido F1 generado con la ecuación PR en el programa PVTi.....	102
Figura 4.37. Diagrama de fases del fluido F1 generado con la ecuación PR en el programa PVTsim.	102

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Valores de la constante S del método de Ahmed.....	29
Tabla 2.2. Valores de las constantes para las correlaciones de Pedersen.	35
Tabla 2.3. Valores de los parámetros de la ecuación PC-SAFT para las correlaciones de Pedersen.....	38
Tabla 3.1. Criterios para clasificación de los fluidos de la base de datos.	53
Tabla 3.2. Fluidos de la base de datos.....	54
Tabla 3.3 Esquemas de agrupamiento a evaluar.	57
Tabla 4.1. División de la fracción pesada del fluido F5 por los métodos de Katz, Lohrenz y Pedersen.	64
Tabla 4.2. División de la fracción pesada del fluido F23 por los métodos de Katz, Lohrenz y Pedersen.	65
Tabla 4.3. División de la fracción pesada del fluido F24 por los métodos de Katz, Lohrenz, Pedersen y Ahmed.....	66
Tabla 4.4. División de la fracción pesada del fluido F24 por los métodos de Whitson y Behrens y Sandler.	67
Tabla 4.5. Agrupamiento del fluido F36 en cinco, seis y siete pseudo-componentes.	67
Tabla 4.6. Caracterización completa del fluido F36.	68
Tabla 4.7. Error porcentual promedio y desviación estándar de las presiones de saturación de acuerdo a la ecuación de estado y método de división.	74
Tabla 4.8. Error porcentual promedio y desviación estándar de las densidades de acuerdo a la ecuación de estado y método de división.	75
Tabla 4.9. Presión de saturación estimada del fluido F36 con la ecuación PR de acuerdo al número de pseudo-componentes y a la regla de mezclado.....	76
Tabla 4.10. Error porcentual promedio y desviación estándar de las presiones de saturación y densidades estimadas de acuerdo a la ecuación de estado.....	79
Tabla 4.11. Error porcentual promedio y desviación estándar de las presiones de saturación estimadas de los datos de Elsharkawy (2003) de acuerdo a la ecuación de estado.....	81
Tabla 4.12. Error porcentual promedio de las simulaciones del fluido F2 y F17 por ecuación de estado.	85
Tabla 4.13. Error porcentual promedio de las simulaciones del fluido F1 por ecuación de estado.....	88
Tabla 4.14. Error porcentual promedio de las simulaciones del fluido F7 por ecuación de estado.....	90

Tabla 4.15. Error porcentual promedio de las simulaciones del fluido F9 por ecuación de estado.....	95
Tabla 4.16. Error porcentual promedio de las simulaciones del fluido F16 por ecuación de estado.....	98
Tabla 4.17. Error porcentual promedio de las simulaciones del fluido F22 por ecuación de estado.....	99



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE MONAGAS
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO
MATURÍN / MONAGAS / VENEZUELA

ANÁLISIS COMPARATIVO DE ECUACIONES DE ESTADO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS DE PETRÓLEO Y GAS

Autores:

Jonathan Alfonso Duque Céspedes

C.I 497.521

Jonathan José Farias Fernández

C.I 25.502.246

Noviembre de 2019

Asesor Académico:

Ing. Martha Espinoza.

RESUMEN

Esta investigación tuvo como objetivo analizar comparativamente ecuaciones de estado para la caracterización de fluidos de petróleo y gas, para lo cual fue necesario comparar algunas de las ecuaciones de estado y métodos de caracterización de fluidos utilizados en la industria petrolera. Se utilizaron los programas PVTi, de Schlumberger y PVTsim, de Calsep para la simulación de experimentos PVT de 43 fluidos de petróleo y gas recolectados de la literatura. Se obtuvo como resultado que la ecuación de estado PC-SAFT presentó los mejores resultados en la predicción de densidades, con un error promedio de 1.45%, y en el modelado del comportamiento de petróleos negros, con errores promedio menores al 6% en la predicción de propiedades PVT de laboratorio. Las ecuaciones cúbicas de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson presentaron los mejores resultados en la predicción de presiones de saturación, con errores promedio de 9.4 y 10.88%, respectivamente. Las ecuaciones de Schmidt-Wenzel, Zudkevitch-Joffe y Soave-Benedict-Webb-Rubin tuvieron errores porcentuales mayores a 15% en las predicciones de presión de saturación y densidades, demostrando un pobre desempeño para modelar el comportamiento PVT de fluidos de petróleo y gas.

Palabras clave: ecuación de estado, caracterización de fluidos, ecuación PC-SAFT, simulaciones PVT.

INTRODUCCIÓN

Una ecuación que relacione la presión, volumen y temperatura de un fluido se denomina ecuación de estado (Cengel y Boles, 2012). Una ecuación de estado solo requiere de la composición química de un fluido y las propiedades físicas de cada componente para reproducir su comportamiento volumétrico en un amplio rango de presiones y temperaturas. Esto las hace herramientas poderosas para la simulación del comportamiento PVT (presión, volumen y temperatura) de los fluidos de yacimientos petrolíferos.

Existen varios tipos de ecuaciones de estado, siendo las cúbicas las de mayor uso en la industria petrolera debido a su forma sencilla. Otras ecuaciones, como las SAFT (Teoría Estadística de Fluidos Asociativos) y las viriales, sólo han sido consideradas recientemente en la industria; por tanto, su desarrollo está en una etapa muy joven en comparación con las ecuaciones cúbicas (Yan, Varzandeh, y Stenby, 2014). Debido a sus diferentes formas matemáticas y fundamentos teóricos, dos ecuaciones de estado diferentes pueden generar predicciones diferentes para un mismo fluido; por tanto, la selección de la ecuación de estado afecta directamente la calidad de las predicciones realizadas. Otro problema con las ecuaciones de estado es la forma en la que se representa el fluido. Ya que es prácticamente imposible determinar cada componente individual de una muestra de petróleo o gas, la mayoría de los componentes son agrupados en fracciones, las cuales son caracterizadas para determinar sus propiedades. Los métodos de caracterización de estas fracciones también afectan la calidad de las predicciones realizadas.

Poseer un modelo confiable del comportamiento PVT de los fluidos es vital en la explotación de un yacimiento de hidrocarburos. A través de este modelo pueden realizarse predicciones correctas de producción, estimaciones de reservas y diseño óptimo de facilidades de superficie. Debido a esto, es necesario investigar las condiciones que afectan las predicciones realizadas con ecuaciones de estado.

CAPITULO I

EL PROBLEMA Y SUS GENERALIDADES

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Una ecuación de estado es una expresión analítica que relaciona la presión, volumen y temperatura de un componente puro o de una mezcla. Desde la introducción de la ecuación de Van der Waals en 1873, se han presentado numerosas ecuaciones de estado con diversos fundamentos teóricos y empíricos. Estas ecuaciones se agrupan en “familias” de ecuaciones por las similitudes que comparten, siendo algunas de estas familias las ecuaciones cúbicas, viriales y SAFT. Pese a la variedad de ecuaciones que existen, ninguna ecuación de estado puede modelar perfectamente el comportamiento de los fluidos. Las mezclas de hidrocarburos, particularmente, representan un desafío para cualquier ecuación de estado, debido a la enorme cantidad de compuestos químicos que las componen.

Las ecuaciones cúbicas son el estándar de la industria petrolera moderna por su forma sencilla, siendo las más usadas las de Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR), Schmidt-Wenzel (SW) y Zudkevitch-Joffe (ZJ). Sin embargo, en ocasiones estas ecuaciones no pueden predecir el comportamiento de los fluidos con la precisión requerida. Ecuaciones relativamente menos populares de otras familias, como la ecuación de Soave-Benedict-Webb-Rubin (Soave-BRW) y la PC-SAFT tienen el potencial de generar mejores predicciones que las ecuaciones cúbicas, como han demostrado varios investigadores (Pedersen y Sorensen, 2007; Leekumjorn y Krejbjerg, 2012; Pinzón, Valderrama, y Vélez, 2013; Liang, Yan, Thomsen, y Kontogeorgis, 2014; Yan y otros, 2014). El uso de estas ecuaciones en la industria es muy reciente y limitado debido principalmente a su complejidad computacional, lo que dificulta su implementación en programas de simulación PVT.

Además de la ecuación misma, la forma en la que se representa el fluido en términos de sus propiedades tiene un efecto considerable en la calidad de las predicciones. Una ecuación de estado requiere de la composición del fluido y de las propiedades de cada componente; las propiedades requeridas varían dependiendo del tipo de ecuación. Para compuestos puros, las propiedades de cada compuesto están bien definidas. Sin embargo, es prácticamente imposible obtener una descripción detallada de cada compuesto y su fracción molar en una mezcla de hidrocarburos natural, como el petróleo. Muchos compuestos se agrupan en fracciones de número de carbono y la fracción pesada, usualmente denotada como C_{7+} . Existen diversos métodos para caracterizar estas fracciones y poder realizar predicciones con una ecuación de estado. El método empleado para la caracterización de las fracciones indefinidas tiene un efecto considerable en la calidad de las predicciones (Whitson, 1984; Urbina, 2007).

El propósito de esta investigación es comparar las ecuaciones de estado mencionadas para obtener una mejor comprensión de las condiciones para las cuales las ecuaciones de estado modelan correctamente el comportamiento de los fluidos de petróleo y gas. Además, se determinó el efecto de los diferentes métodos de caracterización de las fracciones indefinidas en la calidad de las predicciones realizadas.

1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.2.1 Objetivo general

- Analizar comparativamente ecuaciones de estado para caracterización de fluidos de petróleo y gas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar fluidos de petróleo y gas para la simulación de su comportamiento volumétrico.
- Simular pruebas PVT de fluidos de petróleo y gas mediante las ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Schmidt-Wenzel, Zudkevitch-Joffe, Soave-Benedict-Webb-Rubin y PC-SAFT, utilizando los programas de simulación PVTi, de Schlumberger, y PVTsim, de Calsep.
- Analizar el comportamiento de los fluidos en las simulaciones usando ecuaciones de estado.

1.3 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Actualmente, las ecuaciones de estado cúbicas son el estándar en la industria petrolera. Las más usadas, las de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson, existen desde hace más de 50 años, en los cuales han sufrido muy pocas modificaciones de sus formas originales. Las predicciones realizadas con estas ecuaciones son, generalmente, aceptables; sin embargo, en ocasiones estas ecuaciones no cumplen con la precisión requerida por la industria. Una razón por la cual una ecuación de estado no puede reproducir el comportamiento PVT de un fluido de petróleo o gas es por la caracterización del fluido mismo, es decir, su representación en términos de sus componentes y las propiedades físicas de cada componente (Riazi, 2005). Existen muchos métodos de caracterización de fluidos y han sido pocas las investigaciones dirigidas a evaluar el efecto de diferentes esquemas de caracterización de fluidos en la calidad de las predicciones realizadas.

En muchas etapas de la producción y explotación de un yacimiento de hidrocarburos es necesario un modelo volumétrico y termodinámico de los fluidos. En los proyectos de simulación numérica es necesario disponer de un modelo que

pueda determinar las propiedades de los fluidos a diferentes presiones y temperaturas. Estas propiedades incluyen el factor volumétrico, la solubilidad del gas, la presión de burbuja o de rocío, entre otras. Si las propiedades estimadas por el modelo difieren del comportamiento real de los fluidos del yacimiento, el simulador puede arrojar predicciones con errores considerables. Esto puede llevar a la toma de decisiones erróneas con respecto a las estrategias de explotación o a sobreestimar, o subestimar, el potencial de un yacimiento. Así mismo, un modelo representativo del fluido del yacimiento es necesario para la correcta caracterización del yacimiento y su posterior clasificación de acuerdo al tipo de fluido que contiene. Además, el comportamiento volumétrico y termodinámico del fluido puede condicionar las facilidades de superficie requeridas.

Una ecuación de estado puede proveer un modelo confiable para predecir el comportamiento de los fluidos del yacimiento. El tipo de ecuación, los métodos de caracterización del fluido, entre otros factores, afectan directamente la calidad y precisión de las predicciones realizadas. Por esta razón, es necesario conocer las condiciones para las cuales se pueden obtener modelos representativos con ecuaciones de estado. El propósito de esta investigación es determinar estas condiciones, de manera que los resultados obtenidos permitan al ingeniero de yacimientos seleccionar la ecuación de estado y método de caracterización correctos.

Esta investigación también pretende generar conocimientos sobre dos ecuaciones con mucho potencial: la ecuación Soave-Benedict-Webb-Rubin (Soave-BRW) y la PC-SAFT. Si bien el estándar de la industria son las ecuaciones cúbicas, estas dos ecuaciones, especialmente la PC-SAFT, pueden conformar la próxima generación de ecuaciones de estado en la industria petrolera. El uso de estas ecuaciones, con su mejor capacidad de predicción de propiedades, se verá reflejado en la reducción de costos en proyectos de simulación, diseño de facilidades de superficie y diseño de planes de explotación.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

Carvajal, J. y Rodríguez, Y. (2011), presentaron un trabajo de grado ante la Universidad de Oriente Núcleo de Monagas para optar al título de Ingeniero de Petróleo titulado: **“Estudio de la utilidad práctica de las ecuaciones de estado en los procesos de tratamiento y acondicionamiento del gas natural”**. En esta investigación se identificaron las ecuaciones de estado de mayor utilidad en la industria petrolera para la determinación de las propiedades físicas del gas natural. Luego, se determinaron las propiedades físicas de varias muestras de gas natural a través de ecuaciones de estado. Finalmente, se aplicó la prueba estadística de Friedman en las estimaciones realizadas por las ecuaciones de estado a través de simuladores de procesos comúnmente empleados en la industria petrolera. Las ecuaciones que se estudiaron en esta investigación fueron las de Redlich y Kwong modificada por Soave (SRK); Peng y Robinson (PR); y Benedict, Webb y Rubin modificada por Starling (BWRS). La regla de mezclado utilizada en todos los modelos fue la de Wong y Sandler.

Se utilizó el simulador de procesos Hysys, de AspenTech, Inc., en su versión 3.1. De acuerdo a este estudio, la ecuación SRK fue la que más se ajustó para el cálculo del factor de compresibilidad del gas natural, la PR para el cálculo de la constante de equilibrio líquido-vapor y la entropía del gas natural, y la BWRS para el cálculo de la entalpía del gas. Esta investigación aporta conocimientos importantes relativos al uso de ecuaciones de estado en sistemas de tratamiento y acondicionamiento de gas natural.

Martínez, M. (2012), presentaron un trabajo ante la Universidad de Oriente Núcleo de Monagas para optar al título de Ingeniero de Petróleo titulado: **“Caracterización de la Variación Composicional de los Fluidos con Profundidad del Campo Boquerón, Mediante el Ajuste de Ecuación de Estado”**. En esta investigación se estableció la variación de la composición de los fluidos presentes en el yacimiento con respecto a la profundidad. Para esto, se validó la ecuación de estado de Peng y Robinson (PR) con datos experimentales. Para validar la ecuación PR, se contó con 14 análisis PVT realizados a muestras de fluidos del campo de estudio; de estos 14 análisis, 8 resultaron representativos y consistentes internamente. Se seleccionaron tres análisis PVT de tres pozos para la calibración de la ecuación de estado. El perfil de presión de saturación generado por la ecuación de estado mostró un buen cotejo con la información real y se observó una variación composicional entre 16500 y 17000 pies en la formación.

Para la calibración de la ecuación de estado y la determinación de las propiedades de los fluidos, se utilizó el software PVTi, del paquete de simulación ECLIPSE, de Schlumberger. Se utilizó, además, el programa SPIYAC para la caracterización de fluidos y el programa CONSIPVT para la validación de las pruebas PVT. La experiencia que presenta el investigador con el software de simulación y los métodos de simulación con la ecuación de Peng y Robinson comprenden aportes importantes para esta investigación.

2.2 BASES TEÓRICAS

2.2.1 Análisis PVT

El análisis PVT de una muestra de fluido comprende el conjunto de pruebas experimentales que permiten determinar las propiedades físicas de los fluidos en un amplio rango de presiones y temperaturas (Paris, 2009). El análisis PVT comienza

con la toma de la muestra del fluido desde el fondo del pozo o en el separador de superficie, proveniente de un pozo adecuadamente condicionado para tal fin. Luego que se tiene una muestra representativa del fluido de un yacimiento, este fluido es sometido a varias pruebas para determinar su composición y para estudiar su comportamiento a condiciones de depleción simuladas (Danesh, 1998).

2.2.1.1 Análisis composicional

El análisis composicional de una muestra de fluido consiste en la determinación y caracterización de los componentes que lo conforman. El petróleo y el gas están conformados por miles de compuestos diferentes, por lo que, realizar un análisis completo de una muestra de fluidos es prácticamente imposible (Pedersen, Christensen, y Shaikh, 2015). Por tanto, los componentes mas pesados que el nC_5 son agrupados en fracciones de acuerdo a su punto de ebullición, referidas usualmente como fracciones de número de carbono o simplemente fracciones. Cabe aclarar que el agrupamiento se realiza de acuerdo al punto de ebullición de los componentes y no a su número de carbonos, como pudiera pensarse. De esta forma, por ejemplo, el benceno, que contiene seis átomos de carbono, se agrupa usualmente en la fracción C_7 . Aquella fracción cuyos componentes son muy pesados como para ser caracterizados individualmente se conoce como la fracción pesada, denotada frecuentemente como C_7^+ . Por tanto, los resultados de un análisis composicional pueden dividirse en tres grupos: los compuestos definidos, las fracciones de número de carbono y la fracción pesada.

2.2.1.2 Prueba de expansión a composición constante

En una prueba de expansión a composición constante se coloca la muestra en una celda visual PVT a la temperatura del yacimiento y a una presión mayor a la presión saturación, como se muestra en la Figura 2.1. La presión se reduce

gradualmente, lo que permite al fluido expandirse isotérmicamente hasta llegar a la presión de saturación, donde ocurre la liberación del gas. En cada decremento de presión, se determina el volumen de líquido y se grafica en función a la presión. Un cambio brusco en la pendiente de la gráfica indica la presión de saturación del sistema (Paris, 2009).

En esta prueba usualmente se reporta el volumen relativo, el factor Y y la densidad del líquido, para cada presión del experimento. El volumen relativo es la división entre el volumen total del fluido (gas + líquido) a una presión específica y el volumen del fluido a la presión de saturación y el factor Y es un parámetro adimensional utilizado para corregir los volúmenes relativos por debajo de la presión de saturación.

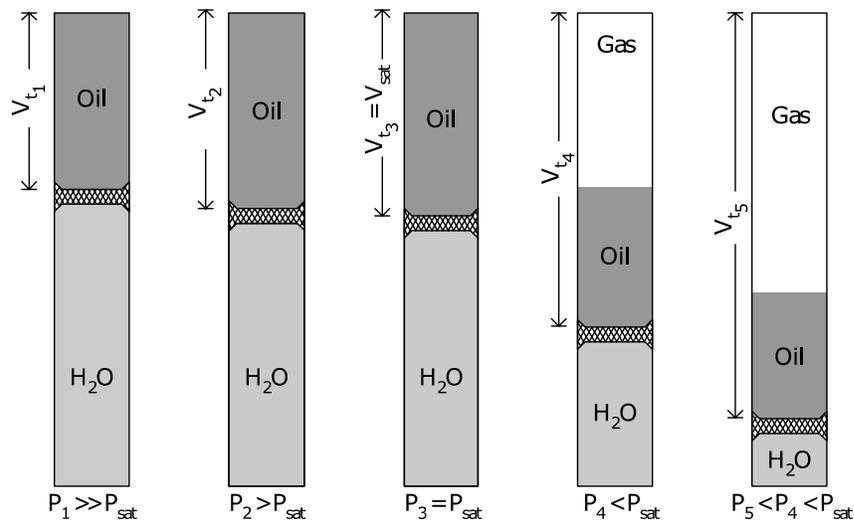


Figura 2.1. Esquema de la prueba de expansión a composición constante.

Fuente: Pedersen y otros, 2015.

2.2.1.3 Prueba de liberación diferencial

En una prueba de liberación diferencial, la muestra se coloca en una celda a una presión igual o mayor a la presión de saturación y a la temperatura del yacimiento. La presión en la celda disminuye y se registra el volumen en cada decremento de presión (Figura 2.2). Este procedimiento se repite hasta que aparece la primera burbuja de gas, es decir, cuando se llega a la presión de burbujeo. Luego, a presiones determinadas o incrementos de volumen, se retira todo el gas liberado de la celda manteniendo la presión constante. Se mide el volumen de petróleo, y el volumen de gas retirado a condiciones de la celda y a condiciones estándar, por lo que, se puede determinar el factor de compresibilidad del gas.

En esta prueba se reporta usualmente el factor volumétrico del petróleo, la solubilidad del gas y el factor de compresibilidad, factor volumétrico y la gravedad del gas (Paris, 2009).

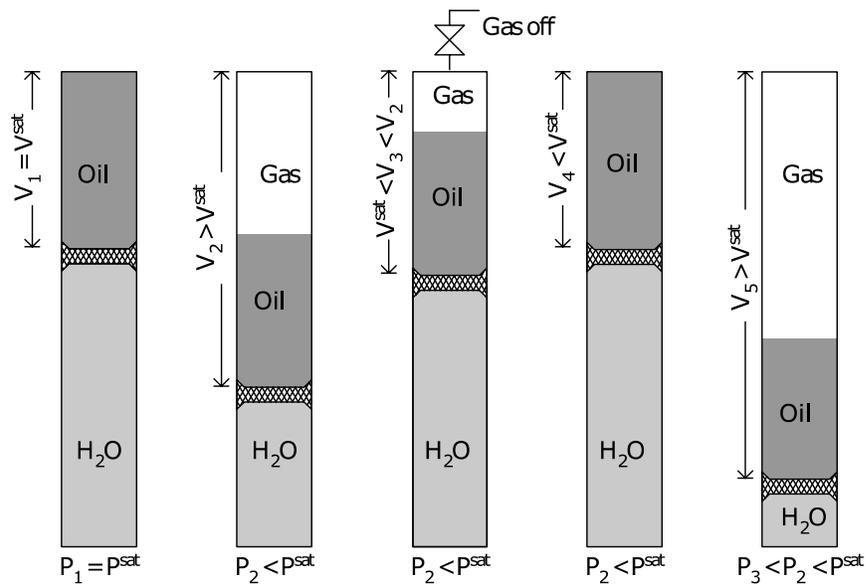


Figura 2.2. Esquema de la prueba de liberación diferencial.

Fuente: Pedersen y otros, 2015.

2.2.1.4 Prueba de hinchamiento

En una prueba de hinchamiento o “*swelling*”, se coloca la muestra en una celda a su presión de saturación y a la temperatura del yacimiento. Luego, se inyecta una cantidad determinada de un gas de inyección de composición conocida y se aumenta la presión hasta que todo el gas se disuelve (Figura 2.3). Esta nueva mezcla (petróleo + gas) está en su punto de saturación. Se registra la presión en la celda, densidad de la mezcla y el incremento de volumen de la muestra en cada etapa. La cantidad de gas que se inyecta se expresa usualmente en términos de la fracción molar del gas de inyección con respecto a la mezcla total resultante. Por ejemplo, una prueba de inyección con 30% mol del gas indica que la mezcla resultante tendrá 30% mol del gas de inyección y 70% mol del fluido inicial.

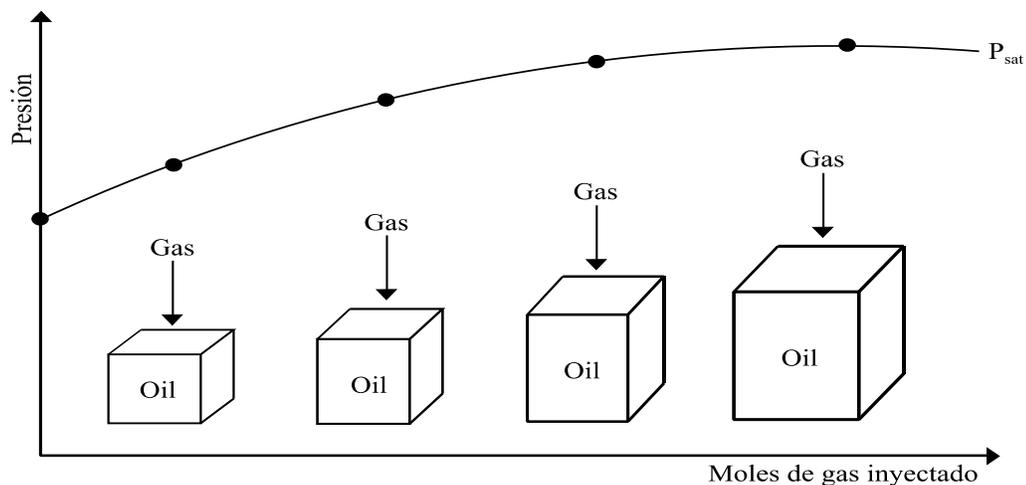


Figura 2.3. Esquema de la prueba de hinchamiento

Fuente: Pedersen y otros, 2015.

Las pruebas de hinchamiento se realizan para investigar el comportamiento de los fluidos del yacimiento cuando se inyecta gas (Pedersen y otros, 2015). Este conocimiento es necesario para evaluar los proyectos de recuperación por inyección de gas.

2.2.1.5 Prueba de expansión a volumen constante

En una prueba de expansión a volumen constante, la muestra se coloca en una celda PVT a su presión de saturación y a la temperatura del yacimiento. En esta prueba, la muestra es generalmente gas condensado o petróleo volátil. Se reduce la presión del sistema a una presión determinada, lo que ocasiona la liberación del condensado o del gas, dependiendo del fluido en estudio. Luego, se retira el exceso de gas hasta que el volumen de la mezcla iguala al volumen inicial del experimento (Figura 2.4). En esta prueba usualmente se reporta el factor de compresibilidad, los moles y la composición del gas extraído en cada decremento de presión (Pedersen y otros, 2015).

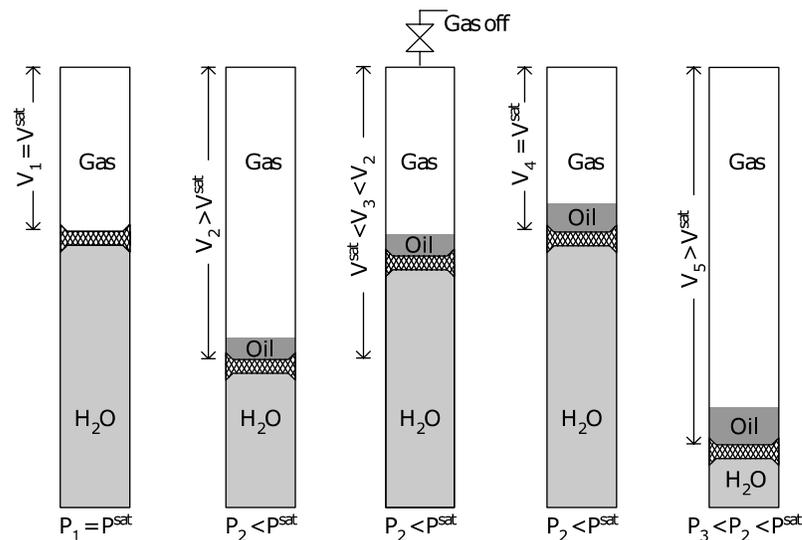


Figura 2.4. Esquema de la prueba de depleción a volumen constante.

Fuente: Pedersen y otros, 2015.

Esta prueba permite obtener conocimientos del comportamiento de gases condensados y petróleos volátiles durante la producción y de los cambios que sufren en cuanto a sus propiedades PVT (Pedersen y otros, 2015).

2.2.2 Ecuaciones de estado

Una ecuación de estado es una expresión analítica que relaciona la presión, temperatura y el volumen de un componente. Una descripción adecuada del comportamiento PVT de los fluidos de petróleo y gas es necesaria para describir el comportamiento volumétrico y de fases de los fluidos del yacimiento; las ecuaciones de estado pueden proporcionar dicha descripción.

Desde la formulación inicial de la ecuación del gas ideal, han surgido numerosas modificaciones que consideran diferentes condiciones y aspectos teóricos. Estas modificaciones pueden agruparse en familias de ecuaciones de acuerdo a características comunes que comparten. Existen, por tanto, la familia de ecuaciones cúbicas, ecuaciones viriales y ecuaciones SAFT (Teoría Estadística de Fluidos Asociados), entre otras.

La ecuación del gas ideal es la forma más simple de una ecuación de estado (ecuación 2.1). Fue desarrollada en base a una combinación de las observaciones realizadas por el inglés Robert Boyle en 1662 y los franceses J. Charles y J. Gay-Lussac en 1802 (Cengel y Boles, 2012). La forma de la ecuación del gas ideal es la siguiente:

$$P = R_g \left(\frac{T}{V} \right) \quad (2.1)$$

Donde P es la presión, T es la temperatura, V es el volumen y R_g es la constante del gas. La constante del gas es diferente para cada gas y se determina a partir de:

$$R_g = \frac{R}{M} \quad (2.2)$$

Donde R es la constante universal de los gases y M es la masa molar.

2.2.2.1 Ecuaciones cúbicas

En la actualidad en la industria petrolera, la mayoría de los cálculos PVT se llevan a cabo utilizando ecuaciones de estado cúbicas. Su popularidad en la industria se debe a su forma simple, lo que reduce el tiempo computacional requerido para hacer simulaciones numéricas. Las ecuaciones cúbicas se remontan a más de 100 años, siendo la de van der Waals la primera ecuación cúbica en recibir atención global (Pedersen y otros, 2015). En el desarrollo de esta ecuación, Van der Waals consideró el volumen de las moléculas del gas y las fuerzas de atracción y repulsión entre ellas. Estas condiciones eran despreciadas en la ecuación del gas ideal. La forma de la ecuación de van der Waals es:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.3)$$

Donde P es la presión, T es la temperatura, V es el volumen y R_u es la constante universal de los gases. Los parámetros a y b son llamados parámetros de atracción y co-volumen, respectivamente. Para un compuesto puro, los parámetros a y b se determinan partiendo de la observación de que en el punto crítico la pendiente es horizontal y además existe un punto de inflexión (Figura 2.5). Esto es, matemáticamente:

$$\left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_{T_c, P_c} = \left[\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right]_{T_c, P_c} = 0 \quad (2.4)$$

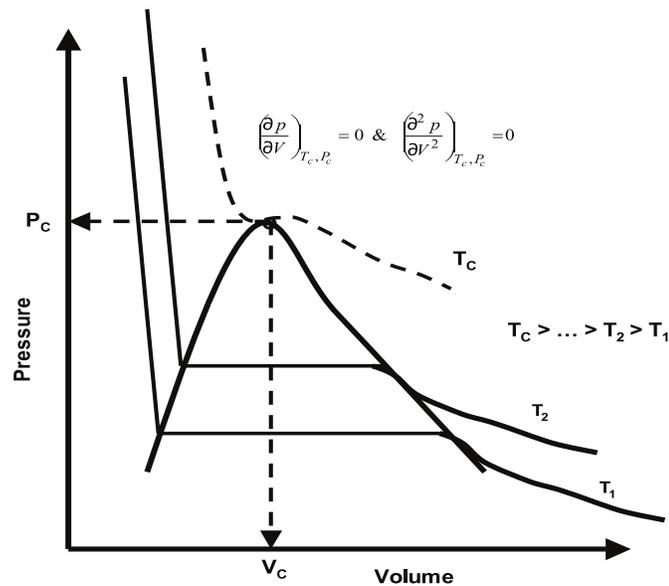


Figura 2.5. Diagrama presión-volumen idealizado de un compuesto puro.

Fuente: Ahmed, 2007.

La derivación de la ecuación 2.3 en el punto crítico genera un sistema de ecuaciones en los parámetros a y b , el cual puede resolverse dando como resultado:

$$a = \frac{8}{9}RT_cV_c \quad (2.5)$$

$$b = \frac{1}{3}V_c \quad (2.6)$$

Una forma más conveniente de expresar los parámetros a y b es la siguiente:

$$a = \Omega_a \frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad (2.7)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.8)$$

Donde R es la constante de los gases, T_c y P_c es la temperatura y presión crítica, $\Omega_a = 0.421875$ y $\Omega_b = 0.125$. Estas expresiones para a y b se obtienen substituyendo

$V_c = \frac{Z_c RT_c}{P_c}$ en las ecuaciones 2.5 y 2.6, con $Z_c = 0.375$ para todos los componentes. Esta última afirmación puede verificarse aplicando la ecuación 2.3 en el punto crítico y combinando con las ecuaciones 2.5 y 2.6.

La ecuación de Van der Waals (ecuación 2.3) puede escribirse en forma cúbica para el volumen:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0 \quad (2.9)$$

Esta forma es la más conveniente y es referida como ecuación cúbica de van der Waals de dos parámetros a y b (Ahmed, 2016).

Muchos investigadores han propuesto modificaciones a la ecuación de van der Waals y han extendido su aplicación a mezclas multicomponente mediante reglas de mezclado. Las ecuaciones cúbicas que se considerarán en esta investigación son: Redlich y Kwong modificada por Soave de tres parámetros (SRK), Peng y Robinson de tres parámetros (PR), Schmidt y Wenzel (SW) y Zudkevitch y Joffe (JF).

- **Ecuación de Redlich y Kwong modificada por Soave (SRK):**

Redlich y Kwong (1949) demostraron que una modificación del término a/V^2 en la ecuación de Van der Waals (ecuación 2.3) incluyendo la temperatura explícitamente puede mejorar drásticamente las predicciones de las propiedades físicas de un componente. Su ecuación tomó la forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V-(V+b)\sqrt{T}} \quad (2.10)$$

Soave (1972) modificó la ecuación de Redlich y Kwong cambiando el término a/\sqrt{T} por un término dependiente de la temperatura denotado por $a\alpha(T)$:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(T)}{V-(V+b)} \quad (2.11)$$

Donde a y b se determinan estableciendo las condiciones de la ecuación 2.4 en el punto crítico. $\alpha(T)$ es un término adimensional dependiente de la temperatura reducida del fluido ($T_r = T/T_c$):

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (2.12)$$

Soave correlacionó el parámetro m con el factor acéntrico (ω):

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.17\omega^2 \quad (2.13)$$

La ecuación 2.11 es la ecuación de Redlich y Kwong modificada por Soave, comúnmente llamada SRK. Una forma conveniente de la ecuación 2.11 se obtiene substituyendo el volumen por $V = \frac{ZRT}{P}$ y reordenando:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (2.14)$$

Donde:

$$A = \frac{a\alpha(T)P}{(RT)^2} \quad (2.15)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2.16)$$

Para usar la ecuación SRK en mezclas, se requieren reglas de mezclado para determinar los términos $a\alpha(T)$ y b . Soave propuso las siguientes reglas de mezclado para una mezcla de n componentes:

$$(a\alpha(T))_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.17)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (2.18)$$

Donde x_i y x_j son las fracciones molares de los componentes i y j , a_i y a_j son los parámetros a de los componentes i y j , α_i y α_j es el factor $\alpha(T)$ de los componentes i y j y k_{ij} es un parámetro adimensional empírico llamado coeficiente de interacción binaria. k_{ij} representa la interacción intermolecular entre un par de componentes i y j . Los parámetros $(a\alpha(T))_m$ y b_m determinados por las ecuaciones 2.17 y 2.18 pueden usarse en las ecuaciones 2.15 y 2.16 para determinar los parámetros de la ecuación de estado.

La ecuación SRK genera pobres predicciones de densidad de la fase líquida. Por tanto, su uso se limitaba a cálculos de equilibrio de fases y densidad de la fase gaseosa (Pedersen y otros, 2015; Ahmed, 2016; Danesh, 1998). Peneloux, Rauzy y Freze (1982) presentó una modificación de la SRK añadiendo un parámetro de translación de volumen c en la ecuación. La ecuación resultante se conoce como SRK-Peneloux, también llamada ecuación SRK de tres parámetros (a , b y c). Este tercer parámetro no altera la constante de equilibrio determinados por la ecuación SRK; solo altera los volúmenes determinados. El volumen corregido se determina mediante:

$$V_{corr} = V - \sum_{i=1}^n (x_i c_i) \quad (2.19)$$

Donde c_i se determina mediante:

$$c_i = (0.0115831168 + 0.411844152\omega_i) \left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right) \quad (2.20)$$

Donde ω_i es el factor acéntrico del componente i .

- **Ecuación de Peng y Robinson (PR)**

Peng y Robinson (1976) evaluaron el uso de la ecuación SRK para predecir el comportamiento de sistemas de hidrocarburos. En base a sus resultados, propusieron la siguiente modificación:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (2.21)$$

Donde a y b se determinan imponiendo las condiciones de la ecuación 2.4 en el punto crítico. El término $\alpha(T)$ en la ecuación de Peng y Robinson tiene el mismo significado que en la ecuación SRK (ecuación 2.12); sin embargo, el término m de esa ecuación tiene la siguiente forma:

$$m = 0.3796 + 1.5422\omega - 0.2699\omega^2 \quad (2.22)$$

Para componentes pesados con $\omega > 0.49$:

$$m = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.1644\omega^2 + 0.016667\omega^3 \quad (2.23)$$

Donde ω es el factor acéntrico.

Una forma conveniente de la ecuación 2.21 se obtiene substituyendo el volumen por $V = \frac{ZRT}{P}$ y reordenando:

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.24)$$

Donde A y B se determinan mediante las ecuaciones 2.15 y 2.16 respectivamente.

Para mezclas de varios componentes se utilizan las mismas reglas de mezclado propuestas por Soave, es decir, las ecuaciones 2.17 y 2.18. La corrección de volumen

de Peneloux (ecuaciones 2.19 y 2.20) se puede utilizar en la ecuación de Peng y Robinson para mejorar las predicciones de los volúmenes. La ecuación resultante usualmente se conoce como ecuación de Peng y Robinson de tres parámetros.

- **Ecuación de Schmidt y Wenzel (SW)**

Schmidt y Wenzel (1980) realizaron un análisis del error porcentual en las densidades estimadas por las ecuaciones SRK y PR en función al factor acéntrico del fluido. En este análisis observaron que, para fluidos con factores acéntricos bajos, la ecuación SRK proporcionaba estimaciones confiables mientras que la PR presentaba errores muy altos. Lo opuesto ocurría con fluidos con factores acéntricos altos; la ecuación SRK proporcionaba estimaciones muy erradas, mientras que PR era más confiable. La Figura 2.4 muestra este comportamiento.

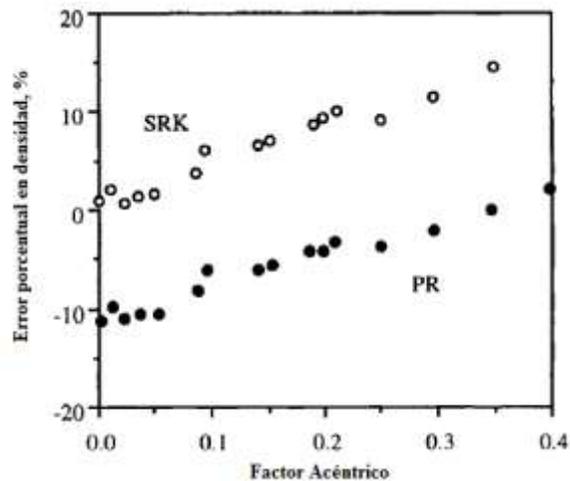


Figura 2.6. Error en el cálculo de densidades con ecuaciones SRK y PR en función del factor acéntrico.

Fuente: Danesh, 1998.

En base a estas observaciones, Schmidt y Wenzel incorporaron el factor acéntrico como un tercer parámetro:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(T)}{[V^2 + (1+3\omega)bV - 3\omega b^2]} \quad (2.25)$$

Substituyendo un factor acéntrico de cero y 1/3 en la ecuación SW reduce la ecuación a la SRK y PR, respectivamente. Por tanto, la ecuación SW puede considerarse como una forma general de de las ecuaciones SRK y PR (Danesh, 1998).

- **Ecuación de Zudkevitch y Joffe (ZJ)**

Zudkevitch y Joffe (1970) añadieron dos término dependiente de la temperatura en la ecuación de estado de Redlich y Kwong (ecuación 2.10), denotados por $F_a(T)$ y $F_b(T)$. Su ecuación tiene la forma:

$$P = \frac{RT}{V - bF_b(T)} - \frac{aF_a(T)}{V - (V + bF_b(T))\sqrt{T}} \quad (2.26)$$

Los parámetros $F_a(T)$ y $F_b(T)$ son ajustados de manera que la fugacidad del componente concuerde con la presión de vapor (Schlumberger, 2009).

2.2.2.2 Ecuaciones viriales

Las ecuaciones viriales están basadas en teorías de la mecánica estadística. Estas ecuaciones pueden expresarse como series infinitas del volumen molar, presión o densidad molar. Expresada en términos de la densidad molar, se tiene:

$$Z = \frac{P}{RT\rho_M} = 1 + B\rho_M + C\rho_M^2 + D\rho_M^3 \dots \quad (2.27)$$

Donde Z es el factor de compresibilidad, ρ_M es la densidad molar y B , C , D , etc., son llamados segundo, tercer, cuarto coeficiente virial y solo dependen de la

temperatura (Danesh, 1998). De esta familia de ecuaciones, solo se considerará la versión modificada por Soave de la ecuación de Benedict, Webb y Rubin en esta investigación.

- **Ecuación de Benedict, Webb y Rubin modificada por Soave (Soave-BWR)**

La ecuación de Benedict, Webb y Rubin (1940) tiene la forma:

$$Z = \frac{P}{RT\rho_M} = 1 + B\rho_M + C\rho_M^2 + D\rho_M^5 + E\rho_M^2(1 + F\rho_M^2)e^{-F\rho_M^2} \quad (2.28)$$

A pesar de su naturaleza empírica, esta ecuación provee buenas predicciones de la densidad del líquido que otras ecuaciones de estado (Yan y otros, 2014). Soave (1999, 1995) modificó esta ecuación en dos ocasiones, la primera en 1995 y la segunda en 1999. La versión de 1999 de la ecuación es la siguiente:

$$Z = \frac{P}{RT\rho_M} = 1 + B\rho_M + D\rho_M^4 + E\rho_M^2(1 + F\rho_M^2)e^{-F\rho_M^2} \quad (2.29)$$

O en términos de la densidad reducida ψ :

$$\psi[1 + \beta\psi + \delta\psi^4 + \varepsilon\psi^2(1 + \phi\psi^2)\exp(-\phi\psi^2)] = \frac{P_r}{T_r} \quad (2.30)$$

Los detalles para el cálculo del factor de compresibilidad se muestran en el Apéndice A, como fueron presentados por Soave (1999, 1995).

2.2.2.3 Ecuaciones SAFT

Las ecuaciones SAFT (Teoría Estadística de Fluidos Asociativos) son modelos derivados teóricamente basados en la teoría de perturbación. La Figura 2.7 ayuda a

comprender el modelo SAFT. Las ecuaciones SAFT asumen que el fluido esta compuesto por esferas duras (a en la Figura 2.7), las cuales se atraen debido a fuerzas de dispersión formando cadenas (b en la Figura 2.7) que luego pueden asociarse a través de interacciones atractivas, como enlaces de hidrógeno (c en la Figura 2.7) (Pedersen y otros, 2015).

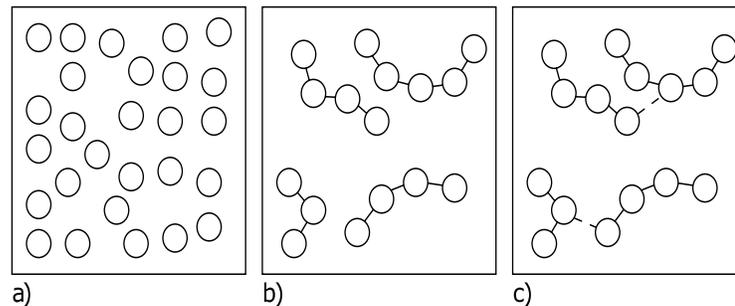


Figura 2.7. Representación esquemática de moléculas en la ecuación PC-SAFT.

Fuente: Pedersen y otros, 2015.

Las moléculas en esta ecuación son representadas por cinco parámetros. Tres de estos parámetros son el número de segmento m , el diámetro del segmento σ y la energía del segmento ε (Figura 2.8). La energía el segmento puede interpretarse como la máxima atracción entre dos moléculas (Pedersen y otros, 2015).

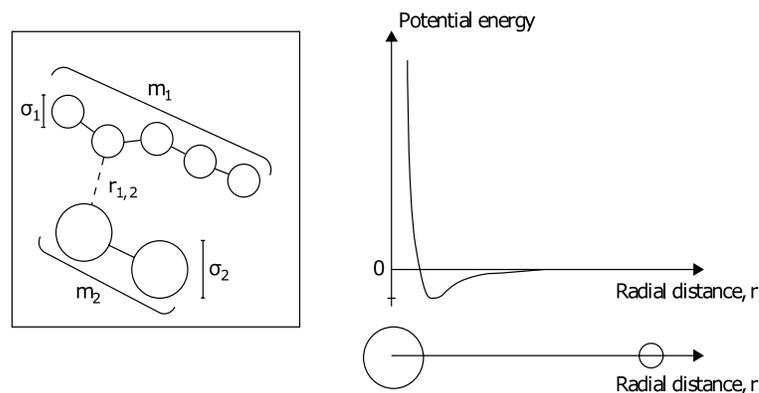


Figura 2.8. Esquema de dos moléculas y sus propiedades en la ecuación PC-SAFT

Fuente: Pedersen y otros, 2015.

Los dos parámetros restantes son el volumen de asociación y energía de asociación. Estos parámetros forman parte del término de asociación en la ecuación general. La forma general de las variantes de la ecuación SAFT se determina en términos de la energía residual reducida de Helmholtz $\tilde{\alpha}^{res}$ (Gross y Sadowski, 2001):

$$\tilde{\alpha}^{res} = \tilde{\alpha}^{hc} + \tilde{\alpha}^{disp} + \tilde{\alpha}^{asoc} \quad (2.31)$$

Donde $\tilde{\alpha}^{hc}$ es la contribución de cadena dura, $\tilde{\alpha}^{disp}$ es la contribución de dispersión y $\tilde{\alpha}^{asoc}$ es la energía de asociación. Los términos $\tilde{\alpha}^{hc}$ y $\tilde{\alpha}^{asoc}$ son por lo general los mismos en las varias versiones de la ecuación SAFT, por lo que, la diferencia principal radica en el término $\tilde{\alpha}^{disp}$. Para fluidos no asociativos, como las mezclas de hidrocarburos, el término de asociación $\tilde{\alpha}^{asoc}$ es despreciado.

- **Ecuación PC-SAFT**

La ecuación PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*) considera la atracción por dispersión entre cadenas completas (Kontogeorgis y Georgios, 2010). Esta ecuación fue desarrollada en por Gross y Sadowski (2001), y luego en Solms, Michelsen y Kontogeorgis (2003) desarrollaron una forma simplificada que permite reducir el tiempo computacional sin perder mucha precisión en las predicciones. Sin embargo, aún en su versión modificada la ecuación PC-SAFT es muy compleja como para ser implementada eficientemente. Actualmente en la industria esta ecuación se utiliza mayormente para el modelado de la precipitación de asfaltenos (Gonzalez, Ting, Hirasaki y Chapman, 2005).

Para esta ecuación, el factor de compresibilidad de un fluido se obtiene como una derivada de la energía residual (ecuación 2.31) y, despreciando el término de asociación, se expresa como una contribución del factor de compresibilidad ideal, de cadena dura y de dispersión:

$$Z = Z^{ideal} + Z^{hc} + Z^{disp} \quad (2.32)$$

Donde $Z^{ideal} = 1$. Los detalles para el cálculo del factor de compresibilidad mediante esta ecuación se muestran en el Apéndice A, como fueron presentados por Gross y Sadowski (2001) y Solms, Michelsen y Kontogeorgis (2003).

2.2.3 Caracterización de la fracción pesada

Normalmente, los componentes de un sistema de hidrocarburos se dividen entre fracciones definidas y no definidas. Las primeras incluyen los componentes no hidrocarburos, como CO₂, N₂ y H₂S; hidrocarburos desde el metano hasta el normal-pentano y las fracciones (C₆, C₇, C₈...). Las fracciones no definidas comprenden aquellos componentes pesados agrupados y expresados como la fracción pesada, por ejemplo, C₇⁺, C₁₁⁺ o C₂₀⁺ (Ahmed, 2016).

Las ecuaciones de estado presentadas anteriormente requieren de las propiedades de cada componente de una mezcla. Las propiedades requeridas dependen del tipo de ecuación. Estas propiedades se pueden hallar con facilidad para los compuestos puros, ya que las propiedades de los compuestos no hidrocarburos y del metano hasta el normal-pentano están bien definidas y pueden hallarse en cualquier bibliografía relativa a propiedades de hidrocarburos. Las propiedades de las fracciones pueden determinarse mediante correlaciones empíricas. Por otra parte, la única información disponible de la fracción pesada es, usualmente, su masa molecular y su gravedad específica. Si bien se pueden utilizar correlaciones empíricas para determinar sus propiedades para utilizar esta fracción en una ecuación de estado, los errores inducidos en las predicciones pueden ser considerablemente altos. Estos errores pueden reducirse si se divide la fracción pesada en un número manejable de fracciones para los cálculos con una ecuación de estado (Ahmed, 2016).

La caracterización de la fracción pesada consiste en dividirla, de acuerdo a un esquema definido, en un número de fracciones de número de carbono manejable y, de ser necesario, reagrupar estas fracciones en pseudo-componentes con propiedades definidas. La división de la fracción pesada en fracciones de número de carbono se conoce en la literatura como división o “*splitting*” y el reagrupamiento de las fracciones de número de carbono en pseudo-componentes se conoce como agrupamiento o “*lumping*”.

La división de la fracción pesada está sujeta a varias condiciones de balance de materiales que deben cumplirse. Estas condiciones son (Ahmed, 2016):

$$\sum_{n=7}^{n+} z_n = z_{7+} \quad (2.33)$$

$$\sum_{n=7}^{n+} [z_n M_n] = z_{7+} M_{7+} \quad (2.34)$$

$$\sum_{n=7}^{n+} \frac{z_n M_n}{\gamma_n} = \frac{z_{7+} M_{7+}}{\gamma_{7+}} \quad (2.35)$$

Donde z_n , M_n , y γ_n es la fracción molar, masa molecular y gravedad específica de la fracción de número de carbono n . Las ecuaciones 2.33, 2.34 y 2.35 permiten determinar la masa molecular y la gravedad específica de la fracción pesada restante luego de la división.

Varios métodos de división de la fracción pesada han sido propuestos. Los métodos que se estudiarán en esta investigación son: Katz, Lohrenz, Pedersen, Ahmed y Whitson.

2.2.3.1 Métodos de división de la fracción pesada

- **Método de Katz**

Katz (1983) presentó una correlación simple para la división de la fracción pesada, donde la distribución molar de los componentes en la fracción pesada viene dada por:

$$z_n = 1.38205(z_{7+})e^{-0.25903n} \quad (2.36)$$

Donde z_{7+} es la fracción molar de la fracción pesada y z_n es la fracción molar de la fracción de número de carbono n . La fracción molar, masa molecular y gravedad específica de la fracción pesada restante se determina de manera que las condiciones de balance de materiales descritas por las ecuaciones 2.33, 2.34 y 2.35 se cumplan.

- **Método de Lohrenz**

Lohrenz, Bray y Clark (1964) sugirieron que la distribución molar de los componentes en la fracción pesada viene dada por:

$$z_n = z_6 e^{A(n-6)^2 + B(n-6)} \quad (2.37)$$

Donde z_6 es la fracción molar del hexano y z_n es la fracción molar de la fracción de número de carbono n . Las constantes A y B se determina mediante regresión de las fracciones molares originales del fluido.

- **Método de Pedersen**

Pedersen, Thomassen y Fredenslund (1982) sugirieron que, para mezclas de hidrocarburos, la relación entre la fracción molar de un componente y su número de carbono es exponencial. Matemáticamente, esto es:

$$z_n = e^{(n-A)/B} \quad (2.38)$$

Similar al método de Lohrenz, las constantes A y B se determina mediante regresión de las fracciones molares originales del fluido.

- **Método de Ahmed**

Ahmed, Cady y Story (1985) desarrollaron un método simple para la división de la fracción pesada que requiere únicamente de su masa molecular y fracción molar. El método se basa dividir la fracción z_{n+} en fracciones z_n y $z_{(n+1)+}$, utilizando las siguientes ecuaciones:

$$z_n = z_{n+} \left[\frac{M_{(n+1)+} - M_{n+}}{M_{(n+1)+} - M_n} \right] \quad (2.39)$$

Donde es z_n y M_n es la fracción molar y peso molecular de la fracción de número de carbono n , y M_{n+} es la fracción molar del componente con número de carbono n_+ . $M_{(n+1)+}$ se determina mediante:

$$M_{(n+1)+} = M_{7+} + S(n - 6) \quad (2.40)$$

Donde S depende de la naturaleza del fluido y del número de carbono (Tabla 2.1):

Tabla 2.1. Valores de la constante S del método de Ahmed.

Número de carbono	Gas condensado	Petróleo
$n \leq 8$	15.5	16.5
$n > 8$	17.0	20.1

Fuente: Ahmed, 2016.

- **Método de Whitson**

Whitson (1983) propuso que una función de probabilidad gamma de tres parámetros puede describir la distribución molar del C_7^+ . Esta función tiene la ventaja de que puede ajustarse a varias distribuciones ajustando su varianza. Whitson expresó su distribución de la siguiente forma:

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} e^{-\left[\frac{M-\eta}{\beta}\right]}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad (2.41)$$

Con:

$$\beta = \frac{M_{C_7^+} - \eta}{\alpha} \quad (2.42)$$

Donde Γ es la función gamma.

Los parámetros de esta distribución son α , η y $M_{C_7^+}$. El parámetro α define la forma de la distribución y su valor usualmente se encuentra entre 0.5 y 2.5. Para $\alpha = 1$, la ecuación 2.41 se reduce a una distribución exponencial. Para crudos pesados y bitúmenes el parámetro α puede llegar a ser 25 o 30, lo que se aproxima estadísticamente a una función normal (Ahmed, 2016). La Figura 2.9 indica la distribución molar para varios valores de α .

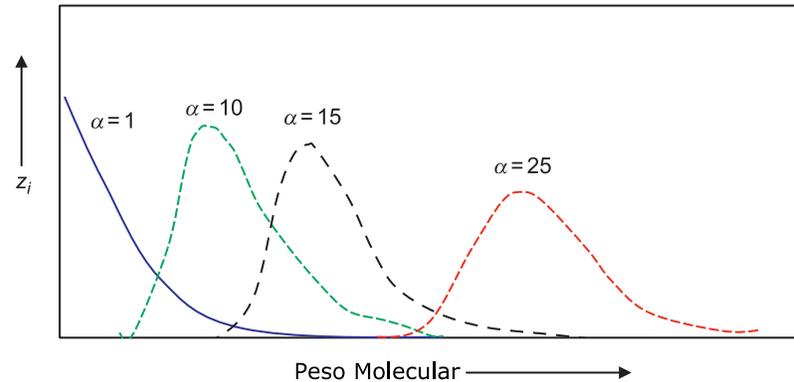


Figura 2.9 Distribuciones gamma para diferentes valores de α .
Fuente: Ahmed, 2016.

El parámetro η se puede interpretar físicamente como el peso molecular mínimo encontrado en la fracción pesada. Una relación aproximada entre η y α es:

$$\eta \approx \frac{110}{1 - (1 + 4/\alpha^{0.7})} \quad (2.43)$$

2.2.3.2 Métodos de agrupamiento de fracciones

Por lo general, se pueden obtener predicciones muy confiables de propiedades PVT caracterizando la fracción pesada en un número grande de componentes. Sin embargo, el tiempo computacional requerido aumenta drásticamente con el número de componentes, lo que puede aumentar los costos de las simulaciones (Ahmed, 2016). Por tanto, si existen limitaciones en cuanto al número máximo de componentes que pueden utilizarse en una simulación, los componentes originales deben agruparse en un número más pequeño de pseudo-componentes.

El agrupamiento se refiere a la reducción del número de componentes usados en una ecuación de estado en un número más pequeño de pseudo-componentes. El primer problema que presenta el agrupamiento es la selección de los componentes que serán representados por un pseudo-componente específico. El segundo problema

es la asignación de propiedades requeridas en las ecuaciones a cada pseudo-componente. Varios autores han presentado diferentes esquemas para resolver estos problemas. Algunos de estos esquemas son: Whitson, Behrens y Sandler y Lee.

- **Método de Whitson**

Whitson (1983) propuso un esquema de agrupamiento en el que las fracciones derivadas de la fracción pesada son reducidas a unos pocos grupos de número de carbono múltiple (MCN). Whitson sugirió que el número de grupos MCN necesarios para describir la fracción pesada viene dado por (Ahmed, 2016):

$$N_g = \text{Int}[1 + 3.3\log(N - n)] \quad (2.44)$$

Donde N_g es el número de grupos MCN, N es el número de carbonos del último componente y n es el número de carbonos del primer componente en la fracción pesada. La función Int indica que la expresión evaluada dentro de los corchetes debe ser aproximada a un número entero.

Los componentes se agrupan en base a su masa molar. Los componentes cuyas masas molares estén entre M_{I-1} y M_I serán agrupados en el grupo I , donde M_I viene dado por:

$$M_I = M_{C_7} \left(\frac{M_{N+}}{M_{C_7}} \right)^{I/N_g} \quad (2.45)$$

Donde M_{N+} es la masa molecular del último componente reportado, M_{C_7} es la masa molecular del C_7 y $I = 1, 2, \dots, N_g$.

Las propiedades de cada pseudo-componente son asignadas de acuerdo a las reglas de mezclado de Hong o Lee. Las reglas de mezclado de Hong (1982) sugieren

que la fracción en masa de los componentes en el pseudo-componente es el mejor parámetro de mezclado. Por ejemplo, la temperatura crítica del pseudo-componente viene dada por $T_{cL} = \sum_{i \in L}^L w_i T_{ci}$, donde w_i es la fracción en masa del componente i en el pseudo-componente L . Lee (1979), por otra parte, sugiere que la fracción molar z_i de un componente i en el pseudo-componente L es el mejor parámetro de mezclado. De esta forma, la temperatura crítica viene dada por $T_{cL} = \sum_{i \in L}^L z_i T_{ci}$.

- **Método de Behrens y Sandler**

Behrens y Sandler (1986) sugirieron que la fracción pesada puede describirse correctamente con tan solo dos pseudo-componentes. Para ello, los autores utilizaron un modelo de distribución semi-continuo de la fracción pesada. Un modelo de distribución semi-continuo es aquel en el que la concentración de algunos componentes, como el C_1 al C_6 , tiene valores discretos, mientras que la fracción de otros componentes se describe mediante una función de distribución continua $F(I)$, donde I es un índice que usualmente denota una propiedad física de un componente. Un balance de materia verifica que:

$$\sum_{i=1}^{C_6} z_i + \int_A^B F(I) dI = 1 \quad (2.46)$$

Donde A indica el comienzo de la distribución continua (por ejemplo, el C_7) y B es el final de la distribución (por ejemplo, C_{45}).

Seleccionando el índice I como el número de carbonos n , Behrens y Sandler propusieron una forma exponencial con $F(I) = D(n)e^{\alpha n}$, donde el parámetro α se determina numéricamente de la siguiente expresión:

$$f(\alpha) = \frac{1}{\alpha} - \overline{c_n} + A - \frac{[A - B]e^{-B\alpha}}{e^{-A\alpha} - e^{-B\alpha}} = 0 \quad (2.47)$$

Donde $\overline{c_n}$, el número de carbono promedio, viene dado por:

$$\overline{c_n} = \frac{M_{C_7^+ + 4}}{14} \quad (2.48)$$

Por lo tanto, la fracción molar del z_{7+} viene dada por:

$$z_{7+} = \int_A^B D(n)e^{-\alpha n} dn \quad (2.49)$$

Realizando una transformación de variables y cambiando los límites de integración a 0 y c , se tiene:

$$z_{7+} = \int_0^c D(r)e^{-r} dr \quad (2.50)$$

Donde r es una variable de integración y $c = (B - A)\alpha$.

Los autores aplicaron el método de integración numérica mediante cuadratura Gaussiana para determinar el número de carbono y fracción molar de los pseudo-componentes:

$$n_1 = \frac{r_1}{\alpha} + A ; z_1 = W_1 z_{7+} \quad (2.51)$$

$$n_2 = \frac{r_2}{\alpha} + A ; z_2 = W_2 z_{7+} \quad (2.52)$$

Donde r_1 , W_1 , r_2 y W_2 dependen de c y pueden hallarse en el Apéndice B. Las propiedades de los pseudo-componentes se determinan a través de las correlaciones generalizadas en función del número de carbono.

2.2.3.3 Determinación de las propiedades de las fracciones

Luego de dividir la fracción pesada, es necesario estimar las propiedades de las fracciones resultantes para realizar cálculos con ecuaciones de estado. Estas propiedades pueden asignarse de acuerdo a propiedades de fracciones generalizadas y disponibles en la literatura, como las de Katz y Firoozabadi (1978), o bien pueden determinarse a través de correlaciones. Las propiedades a determinar para cada fracción dependerán del tipo de ecuación a utilizar. Las ecuaciones cúbicas y la Soave-BWR requieren de las propiedades críticas (presión y temperatura crítica) y el factor acéntrico de cada componente. La PC-SAFT, por su parte, requiere del tamaño del segmento, diámetro del segmento y energía de asociación del segmento. La mayoría de las correlaciones requieren de la masa molecular y la densidad o gravedad específica de una fracción; sin embargo, otras correlaciones requieren de propiedades adicionales, como temperatura de ebullición o índice de refracción molecular.

- **Correlaciones para propiedades críticas y factor acéntrico**

En esta investigación se utilizaron las correlaciones de Lee y Kesler (1976) y Pedersen y otros (2015) para la determinación de las propiedades críticas y el factor acéntrico de las fracciones. Las correlaciones de Pedersen son las siguientes:

$$\frac{T_c}{1.8} = c_1\rho + c_2 \ln M + c_3M + \frac{c_4}{M} \quad (2.53)$$

$$\ln \frac{P_c}{14.7} = d_1 + d_2\rho^{d_5} + \frac{d_3}{M} + \frac{d_4}{M^2} \quad (2.54)$$

$$m = e_1 + e_2M + e_3\rho + e_4M^2 \quad (2.55)$$

Donde T_c y P_c son la temperatura en R y presión crítica en l_{pc}, respectivamente, ρ es la densidad en g/cm³ y M es la masa molecular de la fracción

en g/mol. m se relaciona con el factor acéntrico mediante la ecuación 2.13 en el caso de la ecuación SRK, y la ecuación 2.22 o 2.23 en el caso de la ecuación PR. Los coeficientes c , d y e dependen de la ecuación de estado y se pueden observar en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Valores de las constantes para las correlaciones de Pedersen.

Ecuación SRK-Peneloux					
Coficiente/Subíndice	1	2	3	4	5
c	1.63E+02	8.61E+01	4.35E-01	-1.88E+03	
d	-1.34E-01	2.5019	2.08E+02	-3.99E+03	1.00E+00
e	7.42E-01	4.81E-03	9.67E-03	-3.72E-06	
Ecuación PR-Peneloux					
Coficiente/Subíndice	1	2	3	4	5
c	7.34E+01	9.74E+01	6.19E-01	-2.06E+03	
d	7.28E-02	2.18811	1.64E+02	-4.04E+03	0.25
e	3.74E-01	5.49E-03	1.18E-02	-4.93E-06	

Fuente: Pedersen y otros, 2015

Se puede observar que las correlaciones de Pedersen se desarrollaron únicamente para las ecuaciones SRK y PR; sin embargo, los resultados no varían demasiado, por lo que, pueden usarse con otras ecuaciones de estado sin problemas.

Las correlaciones de Lee y Kesler tienen la siguiente forma:

$$T_C = 341.7 + 811.1\gamma + [0.4244 + 0.1174\gamma]T_b + \frac{[0.4669 - 3.26238\gamma]10^5}{T_b} \quad (2.56)$$

$$\begin{aligned} \ln P_C = & 8.3634 - \frac{0.0566}{\gamma} - \left[0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2} \right] 10^{-3}T_b \\ & + \left[1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2} \right] 10^{-7}T_b^2 \\ & - \left[0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma^2} \right] 10^{-10}T_b^3 \end{aligned} \quad (2.57)$$

Donde T_c es la temperatura en R, P_c es presión crítica en lpca, γ es la gravedad específica y T_b es la temperatura de ebullición normal en R. La temperatura de ebullición normal para fracciones C₆ a C₄₅ es tomada de las tablas generalizadas de Riazi y Firoozabadi (1978), las cuales se muestran en el Apéndice B, mientras que para fracciones mayores viene dada por (Pedersen y otros, 2015):

$$T_b = 175.644M^{0.3323}\rho^{0.04609} \quad (2.58)$$

Donde T_b es la temperatura de ebullición normal en R, M es la masa molecular en g/mol y ρ es la densidad en g/cm³. El factor acéntrico se determina con el factor de caracterización de Watson K , la temperatura de ebullición reducida θ y la gravedad específica γ .

$$K = \frac{T_b^{1/3}}{\gamma} \quad (2.59)$$

$$\theta = \frac{T_b}{T_c} \quad (2.60)$$

El factor acéntrico ω para $\theta > 0.8$ es:

$$\omega = -7.904 + 0.1352K - 0.007465K^2 + 8.359\theta + ([1.408 - 0.0106K]/\theta) \quad (2.61)$$

Para $\theta < 0.8$:

$$\omega = \frac{-\ln\left[\frac{P_c}{14.7}\right] - 5.92714 + \frac{6.09648}{\theta} + 1.28862 \ln \theta - 0.169347\theta^6}{15.2518 - \frac{15.6875}{\theta} - 13.4721 \ln \theta + 0.43577\theta^6} \quad (2.62)$$

- **Correlaciones para propiedades de la ecuación PC-SAFT**

La ecuación PC-SAFT requiere del tamaño del segmento, diámetro del segmento y energía del segmento de cada componente. En esta investigación, se

utilizó el método de caracterización de Pedersen, Leekumjorn, Krejbjerg y Azeem (2012) para determinar estas propiedades para las fracciones C_7^+ . Este método de caracterización requiere de la composición PNA (parafinas, naftenos y aromáticos) de cada fracción, la cual se determina de acuerdo al procedimiento de Nes y Westerns (1951). El tamaño del segmento m y la energía del segmento ε de una fracción vienen dados por:

$$m = m_{C7} + 2.82076 \times 10^{-2} \left(\frac{M}{\rho} - \frac{M_{C7}}{\rho_{C7}} \right) \quad (2.63)$$

$$\frac{\varepsilon \times m}{k} = (\varepsilon m)_{C7} + 7.97066(M\rho^{0.25} - M_{C7}\rho_{C7}^{0.25}) \quad (2.64)$$

Donde k es la constante de Boltzman (1.38065×10^{-23} J/K), M es la masa molecular en g/mol, ρ es la densidad de la fracción en g/cm³ y $m_{C7}, M_{C7}, \rho_{C7}$ y $(\varepsilon m)_{C7}$ vienen dados por:

$$m_{C7} = F_P m_{PC7} + F_N m_{NC7} + F_A m_{AC7} \quad (2.65)$$

$$M_{C7} = F_P M_{PC7} + F_N M_{NC7} + F_A M_{AC7} \quad (2.66)$$

$$\rho_{C7} = \frac{M_{C7}}{F_P \frac{M_{PC7}}{\rho_{PC7}} + F_N \frac{M_{NC7}}{\rho_{NC7}} + F_A \frac{M_{AC7}}{\rho_{AC7}}} \quad (2.67)$$

$$(\varepsilon m)_{C7} = F_P m_{PC7} \varepsilon_{PC7} + F_N m_{NC7} \varepsilon_{NC7} + F_A m_{AC7} \varepsilon_{AC7} \quad (2.68)$$

Donde F_P , F_N y F_A son la fracción parafínica, nafténica y aromática de la fracción a caracterizar. El subíndice $PC7$ indica propiedades del n-heptano, $NC7$ indica propiedades del ciclohexano y $AC7$ indica propiedades del benceno. Estas propiedades pueden observarse en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Valores de los parámetros de la ecuación PC-SAFT para las correlaciones de Pedersen.

Subíndice/Propiedad	m	M	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$\varepsilon/k(\text{K})$
<i>PC7</i>	3.4831	100.205	0.69	238.4
<i>NC7</i>	2.5303	84.162	0.783	278.11
<i>AC7</i>	2.4653	78.114	0.886	287.35

Fuente: Pedersen y otros, 2015.

Finalmente, el diámetro del segmento σ se determina mediante:

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{1.488M + 40.01}{m}} \quad (2.69)$$

Donde M es la masa molecular de la fracción y m es el tamaño del segmento.

2.2.4 Cálculos de equilibrio líquido-vapor

Dada la composición global de una mezcla de hidrocarburos a una presión y temperatura especificada, los cálculos de equilibrio líquido-vapor comprenden la determinación de los moles de la fase gaseosa n_V , moles de la fase líquida n_L , composición del vapor y_i y composición del líquido x_i (Ahmed, 2016). Esta situación se observa en la Figura 2.10.

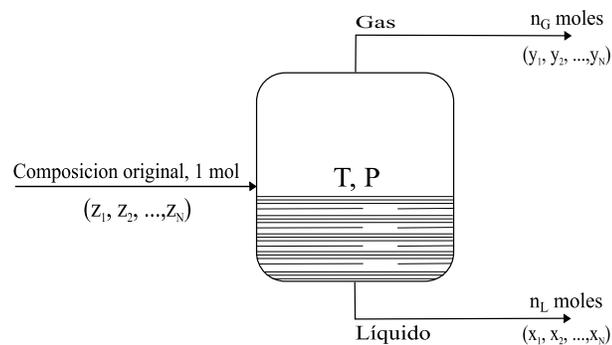


Figura 2.10. Equilibrio líquido-vapor de una mezcla de hidrocarburos.

Fuente: Pedersen y otros, 2015.

Los cálculos de equilibrio líquido-vapor están basados en ecuaciones termodinámicas y de balance de materiales. Para dos fases líquida y gaseosa en equilibrio, se cumple que (Ahmed, 2016):

$$\sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{n_V(K_i - 1) + 1} = 0 \quad (2.70)$$

Donde z_i es la fracción molar global del componente i y n_V son los moles de vapor. K_i es la constante de equilibrio, definida como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.71)$$

Donde y_i es la fracción molar del componente i en el vapor y x_i es la fracción molar del componente i en el líquido.

Dada una composición global z_i y las constantes de equilibrio de los componentes a una presión y temperatura específica, la ecuación 2.70 debe resolverse iterativamente para hallar los moles de vapor. Esta ecuación puede resolverse con el método iterativo de Newton-Raphson, donde la ecuación 2.70 sería la función objetivo $f(n_V)$ y su derivada $f'(n_V)$ viene dada por:

$$f'(n_V) = - \sum_i \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[n_V(K_i - 1) + 1]^2} \quad (2.72)$$

El valor inicial de n_V debe ser un valor arbitrario entre 0 y 1, como 0.5, por ejemplo. Si las constantes de equilibrio son confiables, Ahmed (2016) recomienda calcular el valor inicial de n_V de la siguiente manera:

$$n_V = A/(A + B) \quad (2.73)$$

Donde:

$$A = \sum_i [z_i(K_i - 1)] \quad (2.74)$$

$$B = \sum_i \left[z_i \left(\frac{1}{K_i} - 1 \right) \right] \quad (2.75)$$

Luego de hallar un valor de moles de vapor que satisfaga la ecuación 2.70, se determinan las composiciones del líquido y del vapor:

$$x_i = \frac{z_i}{n_L + n_V K_i} \quad (2.76)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{n_L + n_V K_i} = x_i K_i \quad (2.77)$$

Donde $n_L = 1 - n_V$. El algoritmo empleado en esta investigación para el cálculo de los moles de vapor se puede observar en el Apéndice C.

2.2.5 Aplicaciones de las ecuaciones de estado

Algunas de las aplicaciones de las ecuaciones de estado comprenden la determinación de constantes de equilibrio, presiones de burbujeo, presiones de rocío y simulación de experimentos PVT.

2.2.5.1 Determinación de constantes de equilibrio

La constante de equilibrio K_i de un componente i se definió anteriormente (ecuación 2.71) como la fracción molar del componente en el gas dividida entre la

fracción molar del componente en el líquido. La constante de equilibrio también se relaciona con el coeficiente de fugacidad de acuerdo a:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \quad (2.78)$$

Donde φ_i^L y φ_i^V son los coeficientes de fugacidad del componente i en el líquido y vapor, respectivamente. Los coeficientes de fugacidad son una forma adimensional de la fugacidad, la cual representa la tendencia de las moléculas de escaparse de una fase a otra (Ahmed, 2016). Reid, Prausnitz y Sherwood (1987) definieron el coeficiente de fugacidad de un componente i en una mezcla de hidrocarburos de la siguiente manera:

$$\ln \varphi_i = \left(\frac{1}{RT} \right) \left[\int_V^\infty \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} - \frac{RT}{V} \right) dV \right] - \ln Z \quad (2.79)$$

Donde P es la presión, V el volumen, T la temperatura, R es la constante universal de los gases, Z es el factor de compresibilidad y n_i son los moles del componente i en la mezcla. El término $\partial P / \partial n_i$ implica la derivación de la ecuación de estado escrita de forma explícita en presión con respecto a los moles del componente n_i . En el Apéndice A se presenta la solución de la ecuación 2.79 para las ecuaciones de estado PC-SAFT y Soave-BWR, de acuerdo al artículo original de cada autor (Gross y Sadowski, 2001; Somls, Michelsen y Kontogeorgis, 2003; Soave, 1999 y 1995). La solución de la ecuación 2.79 para las ecuaciones cúbicas pueden observarse en la literatura (Soave, 1972; Peng y Robinson, 1976; Schmidt y Wenzel, 1980; Zudkevitch y Joffe, 1970; Ahmed, 2016; Pedersen y otros, 2015).

La determinación de las constantes de equilibrio mediante ecuaciones de estado es un procedimiento iterativo que comprende los siguientes pasos:

Paso 1: asumir constantes de equilibrio K_i^A para todos los componentes. La correlación de Wilson (1968) puede utilizarse para determinar el primer conjunto de constantes de equilibrio:

$$K_i^A = \frac{P_{ci}}{P} \exp[5.37(1 + \omega_i)(1 - T_{ci}/T)] \quad (2.80)$$

Donde P_{ci} es la presión crítica en lpca, T_{ci} es la temperatura crítica en R y ω_i es el factor acéntrico del componente i . P es la presión del sistema en lpca y T es la temperatura del sistema en R.

Paso 2: calcular los moles y composiciones del vapor y del líquido de acuerdo a lo expuesto en la sección 2.2.4.

Paso 3: con las composiciones del vapor y líquido, determinar los coeficientes de fugacidad de cada componente en cada fase y calcular un nuevo conjunto de coeficientes de equilibrio con la ecuación 2.78.

Paso 4: evaluar la convergencia de la siguiente manera:

$$\sum_i \left[\frac{K_i}{K_i^A} - 1 \right]^2 \leq \epsilon \quad (2.81)$$

Donde K_i^A son las constantes de equilibrio asumidas, K_i son las constantes de equilibrio calculadas y ϵ es una tolerancia arbitraria, por ejemplo, 0.0001. Si no se cumple la condición de la ecuación 2.81, regresar al paso 2 utilizando las constantes de equilibrio calculadas como asumidas, es decir, haciendo $K_i^A = K_i$ y repetir hasta que la condición de la ecuación 2.81 se cumpla. El algoritmo en forma de diagrama de flujo de este procedimiento puede observarse en el Apéndice C.

2.2.5.2 Determinación de presión de rocío

La presión de rocío es la presión a la cual aparece una cantidad infinitesimal líquido en un sistema de gas. Matemáticamente, la presión de rocío se describe con las condiciones $y_i = z_i$ y $n_V = 1$, donde z_i es la composición global, y_i es la composición del gas y n_V son los moles de vapor (Ahmed, 2016). Substituyendo $n_V = 1$ en la ecuación 2.70 y reordenando, se tiene:

$$\left(\sum_i \left[\frac{z_i}{K_i} \right] \right) - 1 = 0 \quad (2.82)$$

De acuerdo a la ecuación 2.82, dada la composición de un fluido a una temperatura, la presión de rocío es aquella para la cual las constantes de equilibrio calculadas satisfacen la ecuación 2.82. Por tanto, el procedimiento para el cálculo de la presión de rocío consiste en asumir presiones y calcular constantes de equilibrio con ecuaciones de estado a dichas presiones hasta que las constantes calculadas satisfagan la ecuación 2.82. Muchos autores proponen el método iterativo de Newton-Raphson para la solución de la ecuación 2.82 (Ahmed, 2016; Pedersen y otros, 2015).

2.2.5.3 Determinación de la presión de burbujeo

La presión de burbujeo es la presión a la cual aparece una cantidad infinitesimal de gas en un sistema de líquido. Matemáticamente, la presión de burbuja se describe con las condiciones $x_i = z_i$ y $n_V = 0$, donde z_i es la composición global, x_i es la composición del líquido y n_V son los moles de vapor (Ahmed, 2016). Substituyendo $n_V = 0$ en la ecuación 2.70 y reordenando, se tiene:

$$\left(\sum_i z_i K_i \right) - 1 = 0 \quad (2.83)$$

De acuerdo a la ecuación 2.83, dada la composición de un fluido a una temperatura, la presión de burbujeo es aquella para la cual las constantes de equilibrio calculadas satisfacen la ecuación 2.83. Por tanto, el procedimiento para el cálculo de la presión de burbujeo consiste en asumir presiones y calcular constantes de equilibrio con ecuaciones de estado a dichas presiones hasta que las constantes calculadas satisfagan la ecuación 2.83. Muchos autores proponen el método iterativo de Newton-Raphson para la solución de la ecuación 2.83 (Ahmed, 2016; Pedersen y otros, 2015).

2.2.5.4 Simulación de pruebas PVT

Previo a utilizar un fluido caracterizado para, por ejemplo, un estudio de simulación composicional, es recomendado realizar simulaciones de pruebas PVT de laboratorio y comparar los resultados con los obtenidos experimentalmente (Pedersen y otros, 2015). Las ecuaciones de estado permiten realizar dichas simulaciones.

Muchas pruebas de laboratorio pueden modelarse como problemas de equilibrio líquido-vapor a varias condiciones de presión y temperatura, donde la composición global del fluido puede cambiar. Las pruebas PVT que se simularon en esta investigación son: pruebas de expansión a composición constante (ECC), pruebas de liberación diferencial (LD) y pruebas de hinchamiento.

- **Simulación de pruebas ECC con ecuaciones de estado**

El procedimiento para simular una prueba ECC con una ecuación de estado es el siguiente (Ahmed, 2016):

Paso 1: dada la temperatura del experimento T , la composición global del sistema z_i y la presión de saturación del fluido P_{sat} , calcular el volumen ocupado por 1 mol de fluido a su presión de saturación y a la temperatura del experimento. Este volumen viene dado por:

$$V_{sat} = \frac{(1)ZRT}{P_{sat}} \quad (2.84)$$

Donde R es la constante universal de los gases y Z es el factor de compresibilidad a la presión de saturación calculado a partir de una ecuación de estado.

Paso 2: para las presiones del experimento que sean mayores a la presión de saturación, calcular el volumen del sistema V y su densidad ρ de acuerdo a:

$$V = \frac{(1)ZRT}{P} \quad (2.85)$$

$$\rho = \frac{P\bar{M}}{ZRT} \quad (2.86)$$

Donde \bar{M} es la masa molecular aparente del fluido, determinada a partir de:

$$\bar{M} = \sum_i z_i M_i \quad (2.87)$$

Donde M_i es la masa molecular del componente i . El volumen relativo V_{rel} correspondiente viene dado por:

$$V_{rel} = \frac{V}{V_{sat}} \quad (2.88)$$

Paso 3: para las presiones del experimento que sean menores a la presión de saturación, calcular los coeficientes de equilibrio de acuerdo a lo expuesto en la sección 2.2.5.1, y luego los moles y composiciones del líquido y vapor de acuerdo a

lo expuesto en la sección 2.2.4. Luego, calcular el volumen de líquido V_L , volumen del vapor V_G y densidad del líquido ρ_L de acuerdo a:

$$V_L = \frac{(1)n_L Z_L RT}{P} \quad (2.89)$$

$$V_G = \frac{(1)n_V Z_V RT}{P} \quad (2.90)$$

$$\rho_L = \frac{P \bar{M}_L}{Z_L RT} \quad (2.91)$$

Donde Z_L y Z_V son los factores de compresibilidad del líquido y el gas, respectivamente, determinados mediante una ecuación de estado. \bar{M}_L es la masa molecular aparente del líquido y viene dada por:

$$\bar{M}_L = \sum_i x_i M_i \quad (2.92)$$

Donde x_i es la fracción molar del líquido. El volumen relativo viene dado por:

$$V_{rel} = \frac{V_L + V_G}{V_{sat}} \quad (2.93)$$

- **Simulación de pruebas LD con ecuaciones de estado.**

El procedimiento para simular una prueba de liberación diferencial con ecuaciones de estado es el siguiente (Ahmed, 2016):

Paso 1: dada la temperatura del experimento T , la composición global del sistema z_i y la presión de saturación del fluido P_{sat} , calcular el volumen a la presión de saturación y a la temperatura del experimento asumiendo 1 mol inicial de fluido, es decir, $n_i = 1$. Este volumen viene dado por:

$$V_{sat} = \frac{(1)ZRT}{P_{sat}} \quad (2.94)$$

Paso 2: en la siguiente presión del experimento, determinar las constantes de equilibrio de acuerdo a la sección 2.2.5.1 y los moles y composiciones del líquido y vapor de acuerdo a lo expuesto en la sección 2.2.4. El número real de moles de la fase líquida $(n_L)_{real}$, con composición x_i y de fase gaseosa $(n_V)_{real}$ con composición y_i son:

$$(n_L)_{real} = n_i n_L (n_V)_{real} = n_i n_V \quad (2.95)$$

Donde n_L y n_V son los moles de líquido y vapor determinados en los cálculos de equilibrio líquido-vapor.

Paso 3: determinar el volumen del líquido y del gas, y el volumen de gas a condiciones estándar:

$$V_L = \frac{Z_L RT (n_L)_{real}}{P} \quad (2.96)$$

$$V_G = \frac{Z_V RT (n_V)_{real}}{P} \quad (2.97)$$

$$G_P = 379.4 (n_V)_{real} \quad (2.98)$$

Donde G_P es el volumen del gas producido a condiciones estándar en pies cúbicos. El gas total producido a una presión P es la suma del gas producido a las presiones anteriores, es decir:

$$(G_P)_P = \sum_{P_{sat}}^P G_P \quad (2.99)$$

Donde $(G_P)_P$ es el gas total producido en pies cúbicos a la presión P .

Paso 4: asumir que todo el gas en equilibrio es removido de la celda. Matemáticamente, esto sería equivalente a hacer la composición global z_i igual a la

composición del líquido x_i y los moles totales del sistema n_i iguales a los moles reales de líquido $(n_L)_{real}$.

Paso 5: usando la nueva composición y moles, repetir los pasos 2, 3 y 4 hasta llegar a la presión atmosférica. En esta presión, la temperatura del sistema se cambia a 60°F y se determina el volumen residual de petróleo V_{res} mediante la ecuación 2.96. El volumen total de gas producido es igual a la suma de todo el gas liberado incluyendo el liberado a la presión atmosférica:

$$(G_P)_{total} = \sum_{P_{sat}}^{14.7} G_P \quad (2.100)$$

Paso 6: el volumen relativo de petróleo B_{od} y la relación gas-petróleo en solución R_{sd} en cada presión se determinan a partir de:

$$B_{od} = \frac{V_L}{V_{res}} \quad (2.101)$$

$$R_{sd} = \frac{5.615[(G_P)_{total} - (G_P)_P]}{V_{res}} \quad (2.102)$$

- **Simulación de pruebas de hinchamiento con ecuaciones de estado**

El procedimiento para simular una prueba de hinchamiento con ecuaciones de estado es el siguiente (Ahmed, 2016):

Paso 1: dada la temperatura del experimento T , la composición global del sistema z_i y la presión de saturación del fluido P_{sat} , calcular el volumen a la presión de saturación y a la temperatura del experimento asumiendo 1 mol inicial de fluido, es decir, $n_i = 1$. Este volumen viene dado por:

$$V_{sat} = \frac{(1)ZRT}{P_{sat}} \quad (2.103)$$

Paso 2: dada la composición del gas de inyección y_i^I y su fracción en moles X_{gas} , determinar la nueva composición de la muestra z_i^n y los moles luego de la inyección n_T :

$$z_i^n = z_i(1 - X_{gas}) + y_i^I X_{gas} \quad (2.104)$$

$$n_T = \frac{1}{1 - X_{gas}} \quad (2.105)$$

Donde X_{gas} , como se mencionó en la sección 2.2.1.4, es la fracción en moles de gas inyectado con respecto a los moles totales:

$$X_{gas} = \frac{n_{GI}}{n_T} = \frac{n_{GI}}{n_{GI} + n_i} \quad (2.106)$$

Donde n_{GI} son los moles de gas inyectados.

Paso 3: determinar la presión de burbujeo P_b de acuerdo a la sección 2.2.5.3, y luego el volumen y la densidad de esta nueva composición a esa presión:

$$V = \frac{n_T ZRT}{P_b} \quad (2.107)$$

$$\rho = \frac{P_b \bar{M}}{ZRT} \quad (2.108)$$

Paso 4: repetir los pasos 2 y 3 para todos los X_{gas} del experimento. Calcular el volumen relativo V_{rel} a cada X_{gas} mediante:

$$V_{rel} = \frac{V}{V_{sat}} \quad (2.109)$$

Además de pruebas ECC, LD e hinchamiento, otras pruebas también pueden ser simuladas mediante ecuaciones de estado, como las pruebas de depleción a volumen

constante o pruebas de separadores. El procedimiento para la simulación de estas pruebas puede observarse en la literatura (Ahmed, 2016).

2.2.6 Error porcentual promedio

El error porcentual ε de una estimación viene dado por:

$$\varepsilon = \frac{|Valor\ real - estimación|}{Valor\ real} * 100 \quad (2.110)$$

Para un conjunto de n estimaciones, el error porcentual promedio (EPP) viene dado por:

$$EPP = \frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_i}{n} \quad (2.111)$$

Donde ε_i es el error porcentual de la estimación i . En esta investigación, se asume como valores reales a las mediciones reportadas en las pruebas PVT, y las estimaciones son los valores calculados con las ecuaciones de estado.

2.2.7 Desviación estándar

La desviación estándar de una muestra es la raíz cuadrada de su varianza, la cual es el promedio de los cuadrados de las diferencias entre las observaciones y la media (Levin y Rubin, 2010). Esto es, matemáticamente:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x - \mu)^2}{N}} = \sqrt{\frac{\sum x^2}{N} - \mu^2} \quad (2.112)$$

Donde σ es la desviación estándar, x es la observación, μ es la media aritmética y N es el número de datos. La desviación estándar permite cuantificar la dispersión de

un conjunto de datos con respecto a la media. Esto puede entenderse mejor en términos del teorema de Chebyshev, el cual indica que independientemente de la forma de la distribución, al menos el 75% de los datos están a ± 2 desviaciones estándar de la media, y al menos el 89% de los datos están a ± 3 desviaciones estándar de la media (Levin y Rubin, 2010). En esta investigación, se determinaron las desviaciones estándar de los errores porcentuales de cada estimación.

2.3 TÉRMINOS BÁSICOS

Prueba PVT: se denomina análisis PVT a los resultados de laboratorio realizados a muestras representativas de los fluidos del yacimiento para simular su comportamiento ante los cambios de presión y temperatura que experimentan en su tránsito desde el medio poroso hasta el tanque de almacenamiento o punto de fiscalización. (Ruiz, M. p. 8).

Ecuación de estado: cualquier ecuación que relacione la presión, temperatura y volumen específico de un fluido se denomina ecuación de estado. (Cengel y Boles, 2012. p. 137).

Fracción pesada: “es la fracción remanente del fluido, que contiene los heptanos (C_7) y el resto de los hidrocarburos más pesados se reporta comúnmente con su peso molecular (MW) y gravedad específica (SG) medidos en el laboratorio.” (Urbina, 2007. p. 1). También es llamada en ocasiones fracción C_7^+ o simplemente C_7^+ .

Pseudo-componente: “la mayoría de los componentes del petróleo no logran ser puntualmente identificados y es por ello que, en la práctica, es común agruparlos y denominarlos como fracciones ó pseudo-componentes del petróleo”. (Valdéz, J. p. 1).

CAPITULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN

La investigación realizada es de tipo descriptiva debido a que se busca describir el efecto de la ecuación de estado y método de caracterización de la fracción pesada en la precisión de las predicciones realizadas. Según Arias (2012):

La investigación descriptiva consiste en la caracterización de un hecho, fenómeno, individuo o grupo, con el fin de establecer su estructura o comportamiento. Los resultados de este tipo de investigación se ubican en un nivel intermedio en cuanto a la profundidad de los conocimientos se refiere. (p. 24).

3.2 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

La investigación realizada tiene un diseño documental, porque las mediciones experimentales utilizadas fueron recolectadas de diversas fuentes primarias y secundarias, incluyendo bases de datos internacionales, libros, laboratorios locales, tesis de grado y artículos de otras investigaciones. En relación a la investigación documental, Arias (2012) expresa:

La investigación documental es un proceso basado en la búsqueda, recuperación, análisis, crítica e interpretación de datos secundarios, es decir, los obtenidos y registrados por otros investigadores en fuentes documentales: impresas, audiovisuales o electrónicas. Como en toda investigación, el propósito de este diseño es el aporte de nuevos conocimientos.(p. 27).

3.3 PROCEDIMIENTO METODOLÓGICO

3.3.1 Caracterización de fluidos de petróleo y gas para la simulación de su comportamiento volumétrico

3.3.1.1 Recolección de datos PVT y elaboración de base de datos

Esta etapa inició con la recopilación de informes de pruebas presión-volumen-temperatura (PVT) de fluidos de petróleo y gas. Para esto, se realizó una revisión bibliográfica de libros, informes de laboratorio, tesis de grado y artículos de otras investigaciones.

Se recolectaron datos PVT de 43 mezclas de hidrocarburos de diversas fuentes. Las mezclas de hidrocarburos fueron clasificadas en petróleo negro, petróleo volátil y gas condensado de acuerdo a su porcentaje de C_{7+} según los criterios señalados en la Tabla 3.1. Estos criterios concuerdan con los presentados por McCain (1990) y Paris (2009). De acuerdo a este esquema de clasificación, se tienen 33 petróleos negros, 6 petróleos volátiles y 4 gases condensados.

Tabla 3.1. Criterios para clasificación de los fluidos de la base de datos.

Tipo de fluido	Porcentaje molar de C_{7+}
Petróleo negro	≥ 25 %
Petróleo volátil	≥ 11 % y < 25 %
Gas condensado	< 11 %

En esta base de datos, 16 de los fluidos presentan análisis composicional hasta C_{7+} , 16 hasta C_{20+} y el resto se dividen entre C_{6+} , C_{10+} , C_{11+} , C_{12+} , C_{27+} , C_{30+} y C_{36+} . Las pruebas realizadas en los fluidos incluyen pruebas de expansión a composición constante (ECC), pruebas de liberación diferencial (LD), pruebas de expansión a

volumen constante (EVC), y pruebas de hinchamiento (H). Entre todas las pruebas, se tienen más de 6500 mediciones experimentales. La Tabla 3.2 presenta la información de cada fluido.

Tabla 3.2.Fluidos de la base de datos.

Fluido	Fuente	% molar de C7+	Fracción pesada	Experimentos realizados	Clasificación
F1	Intevep, S.A (2008)	69.48	C ₁₁₊	ECC, LD	Petróleo negro
F2	Pedersen y otros(2016)	5.69	C ₂₀₊	ECC	Gas condensado
F3	Pedersen y otros (2016)	31.95	C ₂₀₊	ECC, LD	Petróleo negro
F4	Pedersen y otros (2016)	44.30	C ₂₀₊	H	Petróleo negro
F5	Jaubert y otros (2002)	44.00	C ₂₀₊	ECC	Petróleo negro
F6	Jaubert y otros (2002)	45.80	C ₂₀₊	ECC	Petróleo negro
F7	Jaubert y otros (2002)	29.02	C ₂₀₊	ECC, LD, H	Petróleo negro
F8	Jaubert y otros (2002)	21.27	C ₂₀₊	ECC, H	Petróleo volátil
F9	Jaubert y otros (2002)	42.72	C ₂₀₊	ECC, LD, H (2)	Petróleo negro
F10	Jaubert y otros (2002)	36.78	C ₂₀₊	ECC	Petróleo negro
F11	Jaubert y otros (2002)	35.47	C ₂₀₊	ECC	Petróleo negro
F12	Jaubert y otros (2002)	25.12	C ₂₀₊	ECC (4), LD	Petróleo negro
F13	Jaubert y otros (2002)	27.18	C ₂₀₊	ECC	Petróleo negro
F14	Jaubert y otros (2002)	28.94	C ₂₀₊	ECC, LD	Petróleo negro
F15	Jaubert y otros (2002)	25.92	C ₂₀₊	ECC (5), LD	Petróleo negro
F16	Coats y Smart (1986)	11.45	C ₇₊	ECC, EVC	Petróleo volátil
F17	Coats y Smart (1986)	12.20	C ₇₊	ECC	Gas condensado*
F18	Coats y Smart (1986)	5.54**	C ₆₊	ECC	Gas condensado
F19	Coats y Smart (1986)	5.88	C ₇₊	ECC, EVC	Gas condensado
F20	Coats y Smart (1986)	48.24	C ₇₊	ECC	Petróleo negro
F21	Coats y Smart (1986)	16.92	C ₇₊	ECC, LD, EVC	Petróleo volátil
F22	Coats y Smart (1986)	18.51	C ₁₀₊	ECC (4)	Petróleo volátil
F23	Coats y Smart (1986)	34.97	C ₇₊	ECC (3), LD (2)	Petróleo negro
F24	Coats y Smart (1986)	30.43	C ₇₊	ECC, LD	Petróleo negro
F25	Coats y Smart (1986)	35.97	C ₇₊	ECC, LD	Petróleo negro
F26	Hosseiniyar y otros (2015)	32.25	C ₂₀₊	ECC	Petróleo negro
F27	Hosseiniyar y otros (2015)	32.92	C ₁₂₊	ECC	Petróleo negro
F28	Hosseiniyar y otros (2015)	34.64	C ₇₊	ECC	Petróleo negro
F29	Hosseiniyar y otros (2015)	31.57	C ₁₂₊	ECC	Petróleo negro
F30	Hosseiniyar y otros (2015)	59.37	C ₇₊	ECC	Petróleo negro
F31	Hosseiniyar y otros (2015)	41.20	C ₇₊	ECC	Petróleo negro
F32	Hosseiniyar y otros (2015)	31.12	C ₂₇₊	ECC	Petróleo negro
F33	Hosseiniyar y otros (2015)	49.30	C ₂₇₊	ECC	Petróleo negro
F34	Hosseiniyar y otros (2015)	41.66	C ₃₀₊	ECC	Petróleo negro
F35	Hosseiniyar y otros (2015)	34.61	C ₁₀₊	ECC	Petróleo negro
F36	Al-Ajmi y otros (2011)	50.06	C ₃₆₊	ECC, LD	Petróleo negro

Continuación de tabla 3.2					
F37	Al-Ajmi y otros (2011)	35.30	C ₃₆₊	ECC, LD	Petróleo negro
F38	Wu y Rosenegger (1997)	18.42	C ₇₊	LD	Petróleo volátil
F39	Wu y Rosenegger (1997)	26.33	C ₇₊	LD	Petróleo negro
F40	Wu y Rosenegger (1997)	23.13	C ₇₊	LD	Petróleo volátil
F41	Wu y Rosenegger (1997)	64.81	C ₇₊	LD	Petróleo negro
F42	Wu y Rosenegger (1997)	44.81	C ₇₊	LD	Petróleo negro
F43	Negahban y otros (2010)	38.521	C ₂₀₊	ECC, LD, H	Petróleo negro
*Este fluido fue clasificado como gas condensado en su artículo fuente (Coats y Smart, 1986) pese a no cumplir los requisitos de esta investigación para ser clasificado como tal. Se utilizará la clasificación de los autores en esta investigación.					
** Se reporta la fracción C ₆₊ ya que fue la última fracción del análisis composicional.					

Adicional a estos fluidos, Elsharkawy (2002) reportó 131 fluidos con análisis composicional hasta C₇₊ y presión de saturación a una temperatura. Esta base de datos presenta fluidos con porcentajes de C₇₊ en el rango de 10.72 y 83.2% con un promedio de 40.65% (desviación estándar de 13.54%), y presiones de saturación en el rango de 313 y 6880 lpca. Luego de recolectar esta información, se elaboró la base de datos en Microsoft Excel para facilitar el manejo de la de los fluidos recopilados.

3.3.1.2 Caracterización de los fluidos

Una vez elaborada la base de datos, se procedió a la caracterización de los fluidos. La caracterización de los fluidos comprende la división de la fracción pesada en fracciones, seguida de la determinación de las propiedades requeridas por las ecuaciones de estado para cada fracción y el agrupamiento de las fracciones en un número manejable de pseudo-componentes (Riazi, 2005; Liang y otros, 2014; Yan y otros, 2014). En esta investigación, se evaluó el efecto de la división de la fracción pesada y agrupamiento de las fracciones en pseudo-componentes, para posteriormente realizar la comparación de ecuaciones de estado.

- **División de la fracción pesada**

Para evaluar el efecto de la división de la fracción pesada, se realizó la división a los fluidos cuya fracción pesada fuese C_{7+} o C_{20+} , de acuerdo a los métodos propuestos por Katz (1983), Lohrenz (1964), Pedersen (1982), Ahmed (1985), Whitson (1983) y Behrens y Sandler (1986). Con los métodos de Katz, Lohrenz, Pedersen y Ahmed, las fracciones pesadas C_{7+} fueron extendidas hasta C_{16+} , y las fracciones pesadas C_{20+} hasta C_{32+} . Con el método de Whitson, las fracciones pesadas fueron extendidas en 9 fracciones, siguiendo el método descrito por Whitson, utilizando los puntos de cuadratura Gaussiana presentados por Stegun y Milton (1970). Con la distribución semi-continua de Behrens y Sandler, la fracción pesada siempre es representada por dos pseudo-componentes únicamente. Las propiedades críticas y acéntricas asignadas a las fracciones fueron determinadas con las correlaciones de Lee y Kesler (1976), mientras que las propiedades de la PC-SAFT fueron determinadas mediante el procedimiento descrito en la sección 2.2.3.3. Los fluidos caracterizados fueron guardados en la base de datos para la posterior simulación de sus propiedades a través de las ecuaciones de estado.

- **Agrupamiento de las fracciones en pseudo-componentes**

Para evaluar el efecto del agrupamiento de fracciones en las propiedades estimadas, se realizó el agrupamiento de las fracciones del fluido F36 de acuerdo a varios esquemas. Se escogió este fluido por que presenta análisis composicional extendido hasta C_{36+} y, por lo tanto, no es necesario asumir un modelo de distribución molar para dividir la fracción pesada.

Se realizó la agrupación de las fracciones de acuerdo a seis esquemas diferente, que varían de acuerdo al número de pseudo-componentes y al método de

agrupamiento. Seis de los nueve esquemas consisten en combinaciones de agrupamiento en cinco, seis y siete pseudo-componentes mediante el método de Whitson (1983), y las reglas de mezclado de Lee (1979) y Hong (1982), sin previa división de la fracción pesada. Las propiedades críticas y acéntricas de las fracciones serán determinadas en este caso a través de las correlaciones de Pedersen y otros (2015). La Tabla 3.3 describe los esquemas de agrupamiento evaluados.

Tabla 3.3 Esquemas de agrupamiento a evaluar.

	5 Pseudo-componentes	6 Pseudo-componentes	7 Pseudo-componentes
Regla de mezclado de Lee	Esquema 1	Esquema 2	Esquema 3
Regla de mezclado de Hong	Esquema 4	Esquema 5	Esquema 6

- **Caracterización para comparación de ecuaciones de estado**

Para la comparación de ecuaciones de estado, el esquema de caracterización escogido fue la división de la fracción pesada hasta C_{80+} mediante el método de Pedersen(1982), propiedades críticas y acéntricas de las fracciones mediante las correlaciones de Pedersen (2015), y el agrupamiento de las fracciones en cinco pseudo-componentes mediante el método de Hong (1982). Las propiedades de la PC-SAFT se determinaron mediante el procedimiento descrito en la sección 2.2.3.3.

3.3.2 Simulación de pruebas PVT de fluidos de petróleo y gas mediante las ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Schmidt-Wenzel, Zudkevitch-Joffe, Soave-Benedict-Webb-Rubin y PC-SAFT, utilizando los programas de simulación PVTi, de Schlumberger, y PVTsim, de Calsep

3.3.2.1 Implementación de las ecuaciones PC-SAFT y Soave-BWR.

Debido a que los programas de simulación no implementaban las ecuaciones PC-SAFT y Soave-Benedict-Webb-Rubin (Soave-BWR) para cálculos volumétricos

y de equilibrio de fases, estas ecuaciones fueron implementadas en un programa utilizando el lenguaje de programación Java. Las ecuaciones fueron implementadas siguiendo los procedimientos presentados por sus autores (Gross y Sadowski (2001) y Solms, Michelsen y Kontogeorgis (2003) para la PC-SAFT; y Soave (1999 y 1995) para la Soave-BWR) para el cálculo del factor de compresibilidad y los coeficientes de fugacidad. Los detalles de las ecuaciones se muestran en el Apéndice A.

Ambas ecuaciones expresan el factor de compresibilidad como una función no lineal de la densidad reducida (aunque los autores difieren en su definición de densidad reducida). Debido a la compleja forma no lineal de las expresiones, un método numérico fue necesario para determinar la densidad reducida. En el algoritmo implementado se utilizó el método iterativo de Newton-Raphson. El tiempo de cómputo fue apreciablemente igual al tiempo de cómputo de una ecuación cúbica, es decir, el tiempo de cómputo de los simuladores. La ecuación Soave-BWR, sin embargo, presentó problemas de convergencia para varios fluidos, por lo que, fue imposible simular la totalidad de los fluidos con esta ecuación.

Los algoritmos implementados fueron validados realizando simulaciones a fluidos de la base de datos y comparando los resultados obtenidos con las mediciones experimentales y con los resultados arrojados por los simuladores, los cuales solo trabajan con ecuaciones cúbicas. Los algoritmos para la simulación de experimentos PVT, cálculos de equilibrio líquido-vapor (cálculos flash) y el cálculo de constantes de equilibrio fueron también implementados, y sus diagramas de flujo se muestran en el Apéndice C.

3.3.2.2 Simulación de propiedades PVT.

En esta etapa, primero se procedió a cargar las composiciones de los fluidos en estudio en los simuladores y en los programas implementados para poder simular sus

propiedades PVT. El procedimiento para cargar los fluidos y las mediciones experimentales en los simuladores se muestra en el Apéndice D. Luego, se procedió a simular sus propiedades PVT.

Primeramente, se realizaron las simulaciones de los fluidos cuyas fracciones pesadas fueron extendidas. Esto se realizó con el objetivo de evaluar el efecto del método de división y de la distribución molar del fluido en las predicciones realizadas con las ecuaciones de estado. Seguidamente, se realizó la simulación del fluido cuyas fracciones fueron agrupadas (fluidos F36) para evaluar el efecto del agrupamiento de fracciones en pseudo-componentes. Luego se realizaron las simulaciones destinadas a comparar las ecuaciones de estado. El procedimiento para realizar las simulaciones en los simuladores se muestra en el Apéndice D.

Las propiedades estimadas fueron principalmente las presiones de saturación y las densidades monofásicas. Se escogieron estas propiedades porque el cálculo de densidades monofásicas requiere únicamente del cálculo del factor de compresibilidad, lo que permite evaluar los factores de compresibilidad calculados por las ecuaciones de estado. La presión de saturación requiere de cálculos de coeficientes de equilibrio, los cuales requieren del cálculo de coeficientes de fugacidad. Esto permite evaluar los coeficientes de fugacidad calculados por las ecuaciones de estado. Luego, en la comparación de ecuaciones de estado, se simuló un conjunto de experimentos PVT más detallados para evaluar la capacidad de las ecuaciones de estado para modelar el comportamiento de los fluidos durante pruebas PVT. Los experimentos a simular en esta parte incluyen pruebas de expansión a composición constante, pruebas de liberación diferencial, pruebas de presión de saturación y pruebas de hinchamiento. Los resultados obtenidos en todas las simulaciones realizadas fueron la base de las comparaciones y los análisis siguientes.

3.3.3 Análisis del comportamiento de los fluidos en las simulaciones usando ecuaciones de estado

Los resultados fueron analizados en base al error porcentual promedio (EPP) de las propiedades calculadas con las ecuaciones de estado con respecto al valor medido experimentalmente (ecuaciones 2.110 y 2.111) y a la desviación estándar de los errores porcentuales (ecuación 2.112). Las comparaciones se realizaron en dos fases: comparaciones del cálculo de presión de saturación y densidades monofásicas, y comparaciones de pruebas PVT más detalladas.

En base a los resultados obtenidos se presentaron recomendaciones para la selección de una ecuación de estado y un método de caracterización de la fracción pesada en función al tipo de fluido en estudio y a las condiciones de presión y temperatura. Adicionalmente, se realizó una comparación de los software de simulación utilizados (PVTi y PVTsim) en base a su facilidad de uso, interfaz de usuario, librerías disponibles (bases de datos, correlaciones, entre otros) y control de las variables del proceso.

3.4 TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE DATOS

3.4.1 Técnicas

- **Recopilación bibliográfica y/o documental:** consistió en seleccionar el material bibliográfico relacionado al tema de estudio, como libros, tesis de grado, estudios técnicos, páginas web, artículos de revistas académicas, entre otros. Esta técnica comprende también la recolección de los reportes PVT que serán utilizados en las simulaciones.

3.4.2 Instrumentos

Los instrumentos utilizados serán los siguientes:

- **PVTi:** es un programa de caracterización composicional PVT basado en ecuaciones de estado perteneciente al paquete del simulador ECLIPSE, desarrollado por Schlumberger. Este programa se utiliza para caracterizar una muestra de fluido para su uso en los simuladores de ECLIPSE.
- **PVTsim:** es un software de modelado basado en ecuaciones de estado que permite al usuario simular propiedades de fluidos y datos PVT experimentales. Este software es desarrollado y comercializado por Calsep, Inc.
- **Microsoft Office:** las herramientas Word y Excel se utilizarán para el registro, almacenamiento y procesamiento de datos.

3.5 TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE DATOS

Para el almacenamiento y manejo de las mediciones reportadas en los informes PVT, se construyó una base de datos en Microsoft Excel que permitirá el fácil manejo de los datos para su posterior procesamiento en los simuladores y en el programa implementado.

Los cálculos con las ecuaciones se realizarán en los simuladores PVTi, de Schlumberger, y PVTsim, de Calsep. Para el análisis de datos, se realizarán comparaciones en base al error porcentual promedio. También se utilizarán tablas y gráficos para representar los resultados obtenidos. Estas tablas y gráficos son generadas por los simuladores, ó en Microsoft Excel.

3.6 RECURSOS

3.6.1 Humanos

Se requirió de la asesoría y capacitación del cuerpo del personal docente del departamento de Petróleo adscrito a la Escuela de Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente, Núcleo de Monagas.

3.6.2 Materiales

Para la realización de los objetivos se requirió de los siguientes materiales:

- Materiales de oficina (papel, lápices, bolígrafos, calculadora, entre otros).
- Equipos como escáneres, fotocopiadoras e impresoras.
- Documentación tanto física como digital (libros, tesis de grado, informes PVT de laboratorio, entre otros).
- Computadora con el paquete de Microsoft Office (Word, Excel y PowerPoint), y los simuladores PVT (PVTi y PVTsim).

CAPITULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS DE PETRÓLEO Y GAS PARA LA SIMULACIÓN DE SU COMPORTAMIENTO

4.1.1 División de la fracción pesada

Para evaluar el efecto de la división de la fracción pesada, se realizó la división a los fluidos cuya fracción pesada fuese C_{7+} o C_{20+} , de acuerdo a los métodos propuestos por Katz (1983), Lohrenz (1964), Pedersen (1982), Ahmed (1985), Whitson (1983) y Behrens y Sandler (1986).

El problema principal de la división de la fracción pesada es la suposición de un modelo de distribución molar correcto. Los modelos exponenciales usualmente describen la distribución de los fluidos de yacimientos petrolíferos de forma adecuada. En esta investigación, se evaluaron tres modelos de distribución exponencial: los modelos de Katz, Lohrenz y Ahmed. El modelo de Katz es el más simple de los tres, porque requiere únicamente de la fracción molar del C_{7+} ; sin embargo, al no considerar la masa molecular y la gravedad específica de la fracción pesada, puede inducir grandes errores en las predicciones (Naji, 2011). Los modelos de Lohrenz y Pedersen son más complejos. Estos modelos tienen dos parámetros que deben resolverse por regresión de la composición real del fluido. Al considerar mas información del fluido en cuestión, los modelos de Lohrenz y Pedersen ofrecen mejores descripciones de la distribución de un fluido (Naji, 2011).

En la Figura 4.1, se presenta cómo los tres modelos de distribución describen la distribución real del fluido F5, donde se observa que el método de Katz falla en

ajustar adecuadamente debido a que no considera mucha información del fluido, mientras que los modelos de Lohrenz y Pedersen ajustan muy bien la composición.

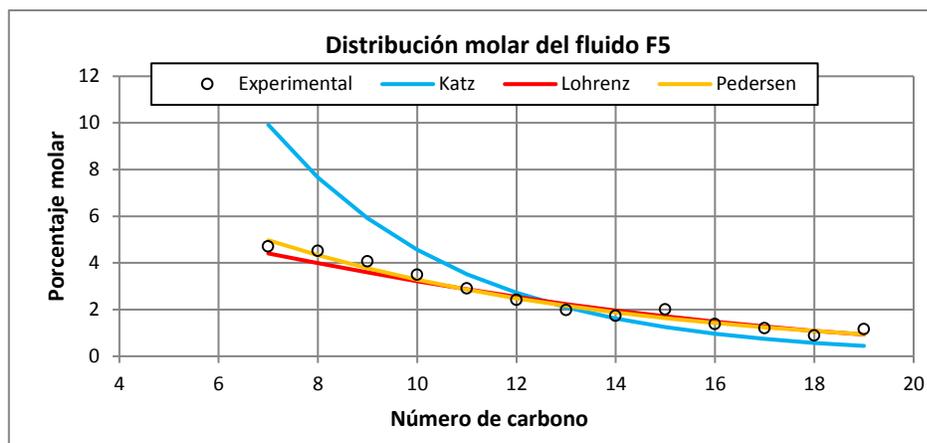


Figura 4.1. Distribución molar del fluido F5 de acuerdo al método de Katz, Lohrenz y Pedersen

La Tabla 4.1 muestra la división de la fracción pesada para el fluido F5, donde se observa que la distribución de Katz divide la fracción pesada en fracciones de bajo porcentaje molar en relación a los métodos de Lohrenz y Pedersen. Esta tendencia se repetiría para los fluidos con análisis composicional hasta C₂₀₊.

Tabla 4.1. División de la fracción pesada del fluido F5 por los métodos de Katz, Lohrenz y Pedersen.

Componente	%mol		
	Katz	Lohrenz	Pedersen
C ₂₀	0.3420	0.7898	0.8175
C ₂₁	0.2640	0.6659	0.7115
C ₂₂	0.2037	0.5583	0.6193
C ₂₃	0.1572	0.4656	0.5390
C ₂₄	0.1214	0.3862	0.4691
C ₂₅	0.0937	0.3185	0.4083
C ₂₆	0.0723	0.2613	0.3553
C ₂₇	0.0558	0.2132	0.3092
C ₂₈	0.0431	0.1730	0.2691
C ₂₉	0.0332	0.1396	0.2342
C ₃₀	0.0257	0.1120	0.2039
C ₃₁	0.0198	0.0894	0.1774
C ₃₂₊	10.0081	7.2674	6.3260

Si bien los métodos de Lohrenz y Pedersen modelan correctamente la distribución molar, es necesario contar con datos experimentales para resolver los parámetros mediante regresión, lo cual es una desventaja en comparación con el método de Katz.

En cuanto a los fluidos con análisis composicional hasta C_{7+} , los parámetros de los modelos de Lohrenz y Pedersen se determinaron mediante la regresión de los componentes desde el C_2 hasta el C_6 . Un ejemplo de la división mediante este esquema se muestra en la Tabla 4.2, que muestra la división de la fracción pesada del fluido F23, un fluido con análisis composicional hasta C_{7+} . Se observa que el método de Katz divide la fracción pesada en fracciones de alto porcentaje molar con respecto a los modelos de Lohrenz y Pedersen. Esta tendencia se repetiría en todos los fluidos con análisis composicional hasta C_{7+} .

Tabla 4.2. División de la fracción pesada del fluido F23 por los métodos de Katz, Lohrenz y Pedersen.

Componente	%mol		
	Katz	Lohrenz	Pedersen
C_7	7.88	3.52	3.67
C_8	6.08	2.98	3.23
C_9	4.70	2.49	2.84
C_{10}	3.62	2.05	2.50
C_{11}	2.80	1.66	2.19
C_{12}	2.16	1.33	1.93
C_{13}	1.67	1.05	1.70
C_{14}	1.29	0.81	1.49
C_{15}	0.99	0.62	1.31
C_{16+}	3.78	18.46	14.11

Los modelos de distribución no exponenciales pueden representar correctamente la distribución molar de fluidos de alto peso molecular y son especialmente usados en petróleos pesados y bitúmenes (Ahmed, 2016). En la Tabla

4.3, se muestra la división de la fracción pesada del fluido F24 mediante los modelos exponenciales y el método de Ahmed. Se puede observar que el modelo de Ahmed divide la fracción pesada en fracciones con porcentajes molares bastante uniformes, lo que puede ajustarse a la distribución molar de fluidos de alto peso molecular.

Tabla 4.3. División de la fracción pesada del fluido F24 por los métodos de Katz, Lohrenz, Pedersen y Ahmed.

Componente	%mol			
	Katz	Lohrenz	Pedersen	Ahmed
C ₇	6.86	2.83	2.38	4.17
C ₈	5.29	2.28	1.77	3.44
C ₉	4.09	1.85	1.31	4.47
C ₁₀	3.15	1.53	0.97	2.52
C ₁₁	2.43	1.28	0.72	2.07
C ₁₂	1.88	1.08	0.54	1.73
C ₁₃	1.45	0.92	0.40	1.46
C ₁₄	1.12	0.80	0.30	1.24
C ₁₅	0.86	0.70	0.22	1.07
C ₁₆₊	3.29	17.17	21.82	8.25

El método de Whitson sugiere que una función gamma de dos parámetros puede describir correctamente la distribución molar de las mezclas de hidrocarburos. Por su parte, Behrens y Sandler modelaron la distribución molar como una función semi-continua, proponiendo un método mediante el cual la fracción pesada puede describirse mediante dos pseudo-componentes únicamente. La Tabla 4.4 muestra la división de la fracción pesada del fluido F24 mediante los métodos de Whitson y Behrens y Sandler.

Tabla 4.4. División de la fracción pesada del fluido F24 por los métodos de Whitson y Behrens y Sandler.

Método de Whitson		Método de Behrens y Sandler	
Componente	%mol	Componente	%mol
C ₇	0.2550	C _{9,57}	22.5077427
C ₈	2.4711	C _{21,99}	7.92225727
C ₉	6.2067		
C ₁₀	8.3104		
C ₁₁	7.1112		
C ₁₂	4.0953		
C ₁₃	1.5683		
C ₁₄	0.3691		
C ₁₅₊	0.0424		

4.1.2 Agrupamiento de las fracciones en pseudo-componentes

Para evaluar el efecto del agrupamiento de fracciones en las propiedades estimadas, se realizó el agrupamiento de las fracciones de los fluidos F36 de acuerdo a varios esquemas, como se expuso en la sección 3.3.1.2. El agrupamiento en cinco, seis y siete pseudo-componentes sin división de la fracción pesada se muestra en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Agrupamiento del fluido F36 en cinco, seis y siete pseudo-componentes.

5 Pseudo-componentes		6 Pseudo-componentes		7 Pseudo-componentes	
Componente	%mol	Componente	%mol	Componente	%mol
C ₇ -C ₁₁	18.283	C ₇ -C ₁₀	15.341	C ₇ -C ₉	11.943
C ₁₂ -C ₁₆	10.198	C ₁₁ -C ₁₄	9.6389	C ₁₀ -C ₁₃	11.087
C ₁₇ -C ₂₅	9.3541	C ₁₅ -C ₂₀	8.6012	C ₁₄ -C ₁₇	6.8754
C ₂₆ -C ₃₅	5.5897	C ₂₁ -C ₂₉	6.5806	C ₁₈ -C ₂₄	7.205
C ₃₆₊	6.6314	C ₃₀ -C ₃₅	3.2624	C ₂₅ -C ₃₂	4.572
		C ₃₆₊	6.6314	C ₃₃ -C ₃₅	1.7418
				C ₃₆₊	6.6314

4.1.3 Caracterización para comparación de ecuaciones de estado

Como se indicó en la sección 3.3.1.2, el esquema de caracterización para la comparación de ecuaciones de estado consiste en la división de la fracción pesada hasta C₈₀₊ mediante el método de Pedersen (1982), propiedades críticas y acéntricas de las fracciones mediante las correlaciones de Pedersen y otros (2015) y el agrupamiento de las fracciones en cinco pseudo-componentes mediante el método de Whitson (1983), con las reglas de mezclado de Hong (1982). Las propiedades requeridas por la ecuación PC-SAFT (tamaño del segmento, diámetro del segmento y energía del segmento) se determinan mediante el procedimiento descrito en la sección 2.2.3.3. Un ejemplo de la caracterización completa del fluido F36 con este esquema se muestra en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Caracterización completa del fluido F36.

Componente	%mol	Peso molecular	Temperatura crítica (R)	Presión crítica (lpca)	Factor Acéntrico	Tamaño del segmento	Diámetro del segmento (Å)	Energía del segmento (K)
N ₂	0.292	28.014	227.16	492.32	0.04	1.21	3.31	90.96
CO ₂	0.222	44.01	547.56	1069.87	0.225	2.07	2.79	169.21
C ₁	21.567	16.043	343.08	667.2	0.008	1	3.7	150.03
C ₂	6.73	30.07	549.72	708.35	0.098	1.61	3.52	191.42
C ₃	6.995	44.097	665.64	615.76	0.152	2	3.62	208.11
iC ₄	1.32	58.124	734.58	529.06	0.176	2.26	3.76	216.53
nC ₄	4.211	58.124	765.36	551.1	0.193	2.33	3.71	222.88
iC ₅	1.809	72.151	828.72	490.85	0.227	2.56	3.83	230.75
nC ₅	2.669	72.151	845.28	489.38	0.251	2.69	3.77	231.2
C ₆	4.129	86.178	913.32	430.59	0.296	3.06	3.8	236.77
C _{7-C15}	22.587	142.567	1125.363	329.15	0.5101	4.45	3.77	264.55
C _{16-C22}	10.303	259.851	1368.654	231.72	0.81	7.94	3.77	263.96
C _{23-C31}	7.858	367.502	1558.251	202.15	1.0171	11.02	3.77	267.65
C _{32-C44}	5.581	515.223	1790.596	183.65	1.1494	15.14	3.77	272.7
C _{45-C80+}	3.727	779.584	2183.927	169.84	0.8597	22.25	3.78	280.91

4.2 SIMULACIÓN DE PRUEBAS PVT DE FLUIDOS DE PETRÓLEO Y GAS MEDIANTE LAS ECUACIONES DE ESTADO DE SOAVE-REDLICH-KWONG, PENG-ROBINSON, SCHMIDT-WENZEL, ZUDKEVITCH-JOFFE, SOAVE-BENEDICT-WEBB-RUBIN Y PC-SAFT, UTILIZANDO LOS PROGRAMAS DE SIMULACIÓN PVTi, DE SCHLUMBERGER, Y PVTsim, DE CALSEP

4.2.1 Validación de la implementación de las ecuaciones PC-SAFT y Soave-BWR

Para verificar que las ecuaciones PC-SAFT y Soave-BWR fueron implementadas correctamente, se simularon pruebas PVT realizadas a un fluido de la base de datos, el fluido F21, que es un petróleo volátil con porcentaje molar de C_{7+} de 16.92%. También se realizaron simulaciones con la ecuación de Peng y Robinson en el simulador PVTsim, a manera de realizar una comparación inicial de las ecuaciones PC-SAFT y Soave-BWR con respecto a una ecuación cúbica.

Los resultados de estas simulaciones se muestran en las Figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, y 4.6. Las predicciones de volumen relativo, factor volumétrico, solubilidad del gas, factor de compresibilidad y densidad concuerdan con los resultados experimentales, tanto para las ecuaciones PC-SAFT y Soave-BWR, como para la ecuación cúbica PR. Esto confirma que las ecuaciones fueron implementadas correctamente. El tiempo de cómputo de los algoritmos implementados fue comparable al del simulador PVTsim, pese a la mayor complejidad de las ecuaciones PC-SAFT y Soave-BWR. Las ecuaciones PC-SAFT y Soave-BWR mostraron excelentes resultados para este fluido en particular, llegando a mejorar las predicciones realizadas por la ecuación PR en el simulador PVTsim.

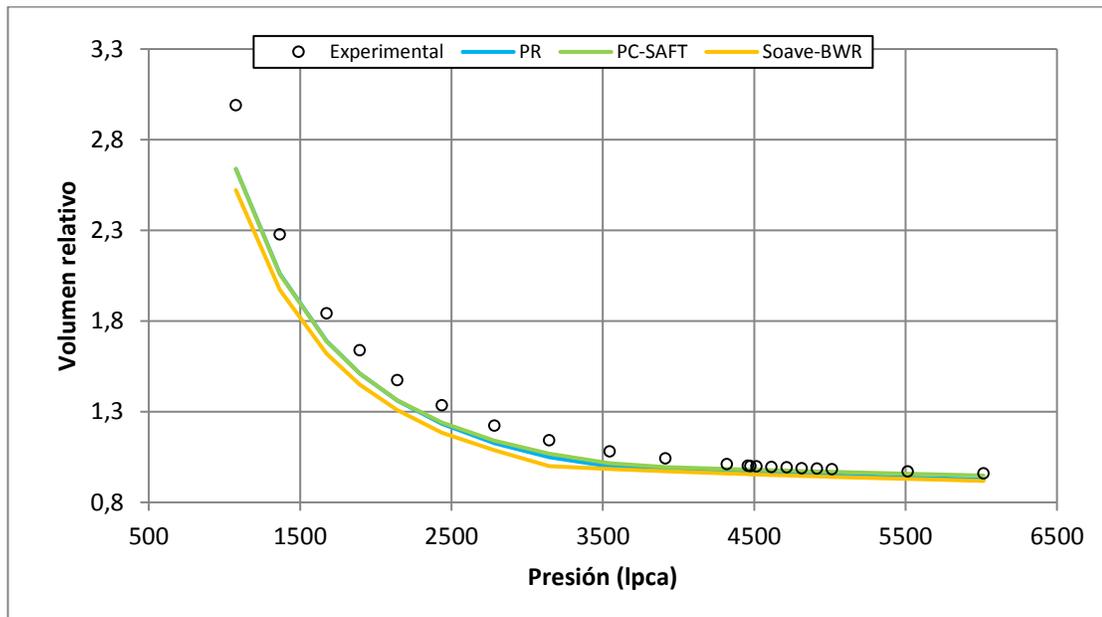


Figura 4.2. Volúmenes relativos del fluido F21 en prueba de expansión a composición constante a 176°F simulados con ecuaciones PC-SAFT, Soave-BWR y PR.

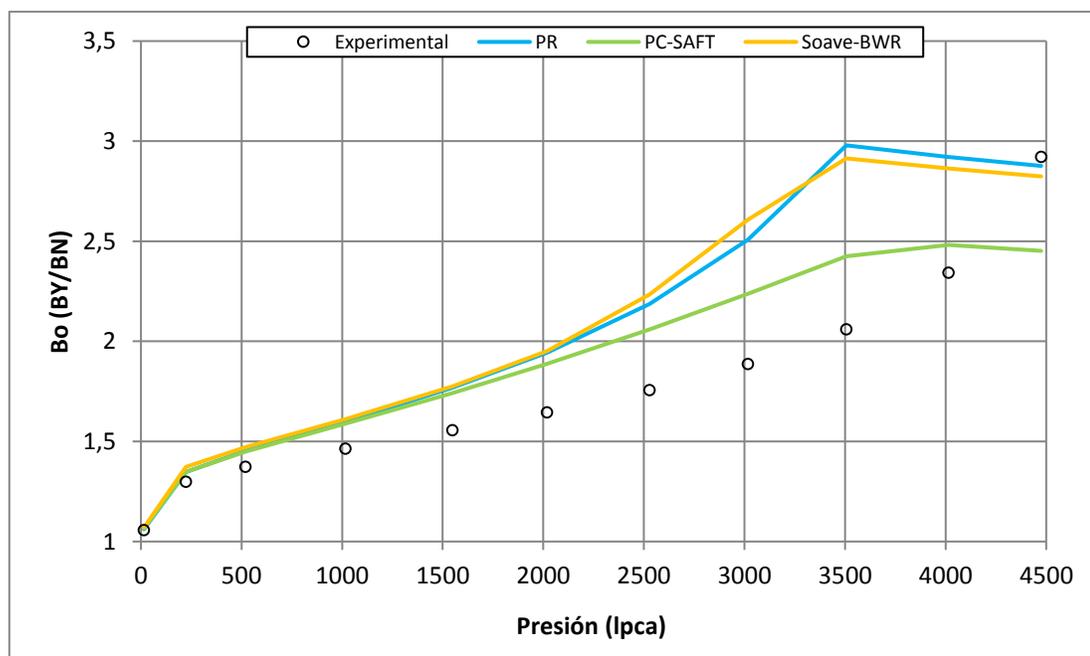


Figura 4.3. Factores volumétricos (Bo) del fluido F21 en prueba de liberación diferencial a 176°F simulados con ecuaciones PC-SAFT, Soave-BWR y PR.

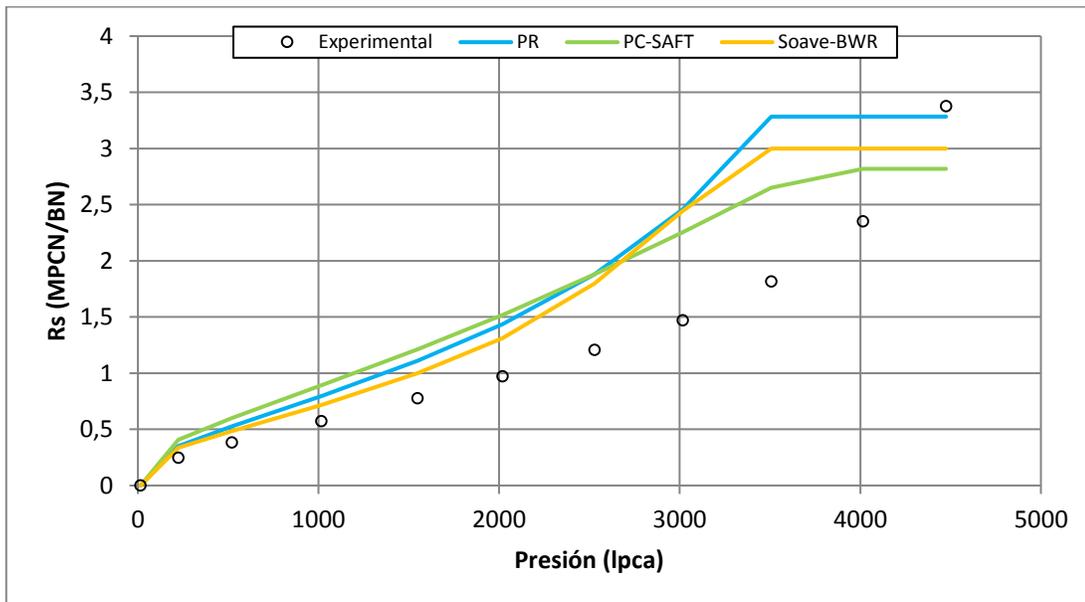


Figura 4.4. Relación gas-petróleo en solución (R_s) del fluido F21 en prueba de liberación diferencial a 176°F simuladas con ecuaciones PC-SAFT, Soave-BWR y PR.

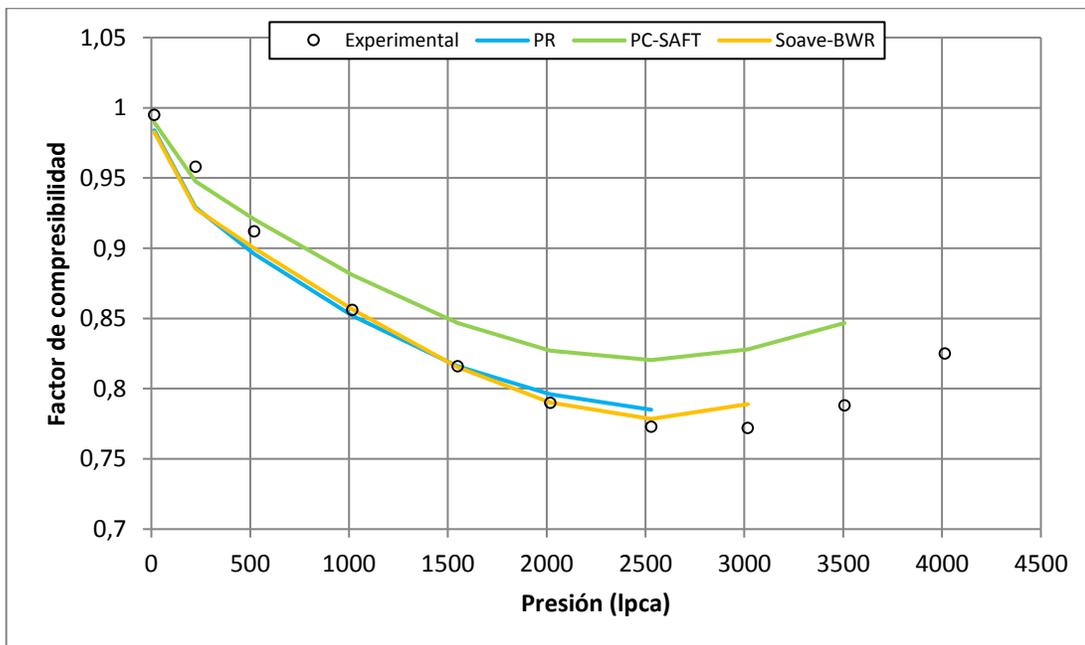


Figura 4.5. Factores de compresibilidad del gas (Z) del fluido F21 en prueba de liberación diferencial a 176°F simulados con las ecuaciones PC-SAFT, Soave-BWR y PR.

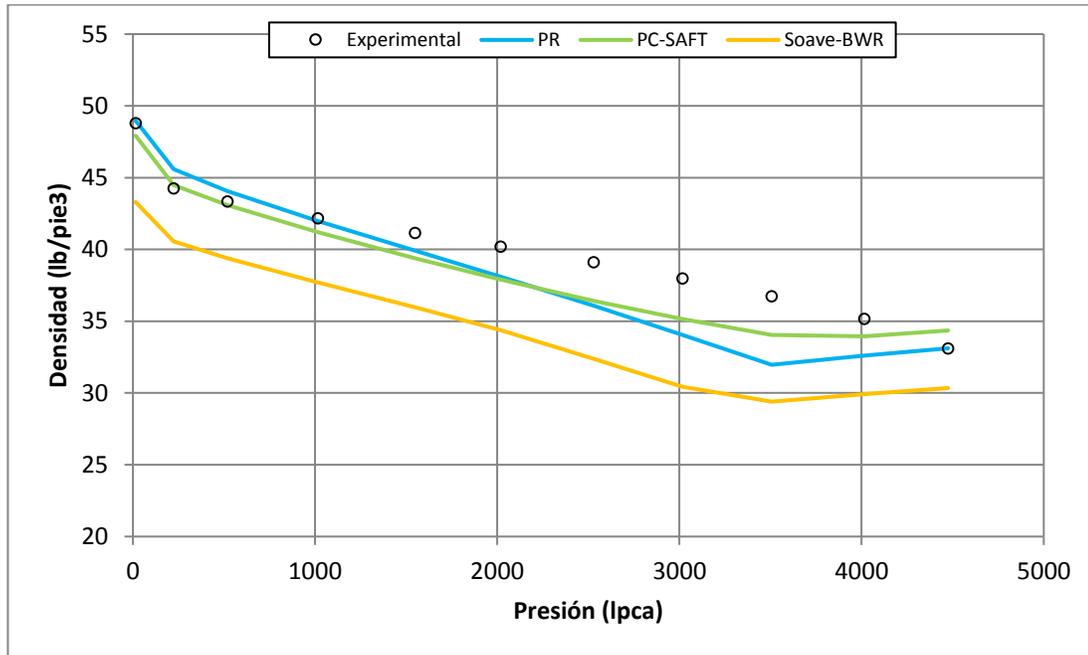


Figura 4.6. Densidad del líquido del fluido F21 en prueba de liberación diferencial a 176°F simuladas con ecuaciones PC-SAFT, Soave-BWR y PR.

4.2.2 Simulación de experimentos PVT

Las composiciones de los fluidos y sus mediciones experimentales fueron cargadas a los simuladores PVTi y PVTsim. Algunos fluidos caracterizados no pudieron ser simulados debido a errores en la simulación; sin embargo, la mayoría de los fluidos y sus caracterizaciones fueron simuladas exitosamente, por lo que, se obtuvo una gran cantidad de información para los análisis siguientes. El tiempo de simulación de ambos simuladores fue bastante rápido, aún cuando el número de componentes era grande (hasta 38 componentes). El método de caracterización que más problemas presentó en cuanto a número de corridas fallidas fue el de Katz, seguido por el de Whitson.

Los algoritmos implementados para las ecuaciones PC-SAFT y Soave-BWR presentaron algunos problemas para simular la totalidad de los fluidos. La PC-SAFT

presentó problemas para converger a una presión de saturación cuando esta era mayor a 5000 lpca. El error detectado en este caso fue la falta de convergencia en el cálculo de los moles de vapor o la convergencia hacia un valor físicamente imposible, como un valor negativo o mayor a 1. Una modificación al algoritmo de solución de los moles de vapor debería resolver este problema; sin embargo, no fue posible mejorar el algoritmo actual.

La ecuación Soave-BWR demostró no poder estimar correctamente las constantes de equilibrio cuando trabaja con un alto número de componentes (mayor a 14), demostrando desviaciones de las constantes de equilibrio determinadas con las otras. Si bien estas desviaciones no son mucho mayores al 20%, dificultan el cálculo de la presión de saturación y, en algunos casos, lo imposibilitan totalmente. Por esta razón, se decidió simular composiciones de hasta 11 componentes, con hidrocarburos hasta una fracción pesada C_{7+} . Aún con esta modificación, la ecuación Soave-BWR falló en simular varios fluidos, calculando presiones de saturación muy diferentes a las reportadas experimentalmente. Debido a que no se trabajaron composiciones extendidas con esta ecuación, fue imposible estudiar el efecto de la división de la fracción pesada en las predicciones realizadas con la Soave-BWR. Por lo tanto, solo se consideraron las ecuaciones cúbicas y la PC-SAFT en esa parte del estudio.

4.3 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LOS FLUIDOS EN LAS SIMULACIONES USANDO ECUACIONES DE ESTADO

4.3.1 Efecto de la división de la fracción pesada

El efecto de la división de la fracción pesada en los cálculos de presión de saturación fue más evidente en las ecuaciones cúbicas que en la PC-SAFT. Como se aprecia en la Tabla 4.7, el error porcentual promedio de las presiones de saturación estimadas con las ecuaciones cúbicas muestra una variación muy marcada

dependiendo del método de división escogido. La tendencia es muy similar para todas las ecuaciones cúbicas, con el método de Ahmed teniendo los mayores errores y el método de Behrens y Sandler los menores errores.

Tabla 4.7. Error porcentual promedio y desviación estándar de las presiones de saturación de acuerdo a la ecuación de estado y método de división.

		Método de división						
		Sin división	Katz	Lohrenz	Pedersen	Ahmed	Whitson	Behrens y Sandler
PR	EPP	13.02	19.45	16.22	19.78	38.61	22.77	9.15
	Desviación Estándar	8.55	13.54	8.96	9.66	15.11	16.79	4.99
SRK	EPP	18.96	35.31	23.88	27.60	40.43	29.89	13.53
	Desviación Estándar	9.11	37.99	10.11	12.15	16.41	14.52	6.49
SW	EPP	9.88	21.53	13.83	17.80	34.27	23.60	8.15
	Desviación Estándar	6.44	16.15	7.38	8.36	16.05	15.43	5.37
ZJ	EPP	25.23	26.00	24.24	23.78	41.95	30.05	16.79
	Desviación Estándar	6.79	13.02	6.48	6.13	17.82	9.75	9.78
PC-SAFT	EPP	14.87	14.38	14.32	14.33	13.83	16.07	14.34
	Desviación Estándar	6.23	5.77	6.13	6.13	7.35	8.33	6.33

Se observa, además, que asumir la fracción pesada como un componente puro sin dividirla genera buenas predicciones de presión de saturación. Esto se debe a que trabajar menos componentes simplifica los cálculos de los coeficientes de fugacidad y, por tanto, de los coeficientes de equilibrio. Para los componentes más pesados, estos pueden tener valores muy bajos si se trabaja un número muy alto de componentes y, debido a que la presión de saturación calculada con una ecuación de estado es sensible a constantes de equilibrio muy bajas, en el orden de 10^{-5} (Danesh, 1998), trabajar la fracción pesada como otro pseudo-componente puede, en efecto, proporcionar buenas predicciones de presión de saturación. Sin embargo, cierto grado de división es necesario para describir correctamente la distribución molar del fluido. Es por eso que el método de Behrens y Sandler es tan efectivo para calcular presiones de saturación.

Al igual que las presiones de saturación, las densidades calculadas parecen ser más dependientes del método de caracterización en las ecuaciones cúbicas que en la PC-SAFT, como se observa en las Tabla 4.8. El EPP y la desviación estándar fueron muy uniformes en los cálculos realizados con la ecuación PC-SAFT con todos los métodos de caracterización. Las ecuaciones cúbicas, por otra parte, muestran variaciones considerables en el EPP y en la desviación estándar con los métodos de Ahmed y Beherens y Sandler.

Tabla 4.8. Error porcentual promedio y desviación estándar de las densidades de acuerdo a la ecuación de estado y método de división.

		Método de división						
		Sin división	Katz	Lohrenz	Pedersen	Ahmed	Whitson	Behrens y Sandler
PR	EPP	3.37	3.08	2.71	3.05	9.74	3.32	15.82
	Desviación Estándar	4.72	2.84	1.82	1.94	11.44	2.96	5.09
SRK	EPP	2.58	3.35	3.03	3.40	7.20	3.47	15.74
	Desviación Estándar	1.92	2.83	2.07	2.26	3.70	2.27	5.84
Continuación de tabla 4.8								
SW	EPP	12.34	17.06	14.21	15.73	29.42	19.77	19.25
	Desviación Estándar	6.00	10.72	7.36	8.09	11.13	12.57	7.63
ZJ	EPP	12.36	12.87	12.60	12.55	45.73	13.53	16.77
	Desviación Estándar	2.81	2.60	2.66	2.58	25.82	5.46	4.44
PC-SAFT	EPP	2.18	3.64	2.10	2.07	2.77	2.27	2.23
	Desviación Estándar	1.34	11.07	1.51	1.54	2.63	1.76	1.72

En general, los modelos de distribución exponencial de Lohrenz y Pedersen se desempeñaron muy bien, mejorando las predicciones de densidad para las ecuaciones PR y PC-SAFT y las presiones de saturación estimadas con la PC-SAFT. Esto indica que el modelo exponencial es el que mejor se ajusta a la distribución real de pesos moleculares de los fluidos estudiados. Si bien Liang y otros (2014) sugieren que la distribución gamma de Whitson produce resultados similares a la distribución exponencial, este resultado no pudo confirmarse en esta investigación. Una posible razón por la cual no fue posible confirmar este resultado es que el método de solución

seleccionado para la función gamma, la cuadratura Gaussiana, no fue el método más adecuado. Para la ecuación PC-SAFT se observa que la división de la fracción pesada no tiene un efecto muy considerable en las predicciones realizadas en comparación a las ecuaciones cúbicas, lo que representa una ventaja para la PC-SAFT.

4.3.2 Efecto del agrupamiento de fracciones

Como se observó en la sección anterior, trabajar un número reducido de componentes proporciona buenas predicciones de presión de saturación; esto pudo confirmarse en esta sección. La Tabla 4.9 muestra las presiones de saturación estimadas del fluido F36. Este fluido presenta un análisis composicional extendido hasta C_{36+} , por lo que, el efecto del agrupamiento puede evaluarse sin inducir errores asumiendo una distribución molar para dividir la fracción pesada.

Tabla 4.9. Presión de saturación estimada del fluido F36 con la ecuación PR de acuerdo al número de pseudo-componentes y a la regla de mezclado.

	Presión de saturación experimental (lpca)	Presión de saturación con ecuación PR (lpca)			
		Sin agrupar	5 Pseudo-componentes	6 Pseudo-componentes	7 Pseudo-componentes
Regla de mezclado de Lee	1269.1	1215.859	1221.723	1218.538	1218.406
Regla de mezclado de Hong	1269.1	1215.859	1220.111	1218.05	1217.903

Se puede observar que la presión de saturación estimada es ligeramente más cercana a la presión de saturación real cuando se agrupa la composición original en pseudo-componentes. También, como se había propuesto en la sección 4.3.1, se observa que mientras menos componentes, más cercana está la presión de saturación estimada con respecto a la real. El efecto del agrupamiento en las densidades calculadas se muestra en las Figuras 4.7 y 4.8.

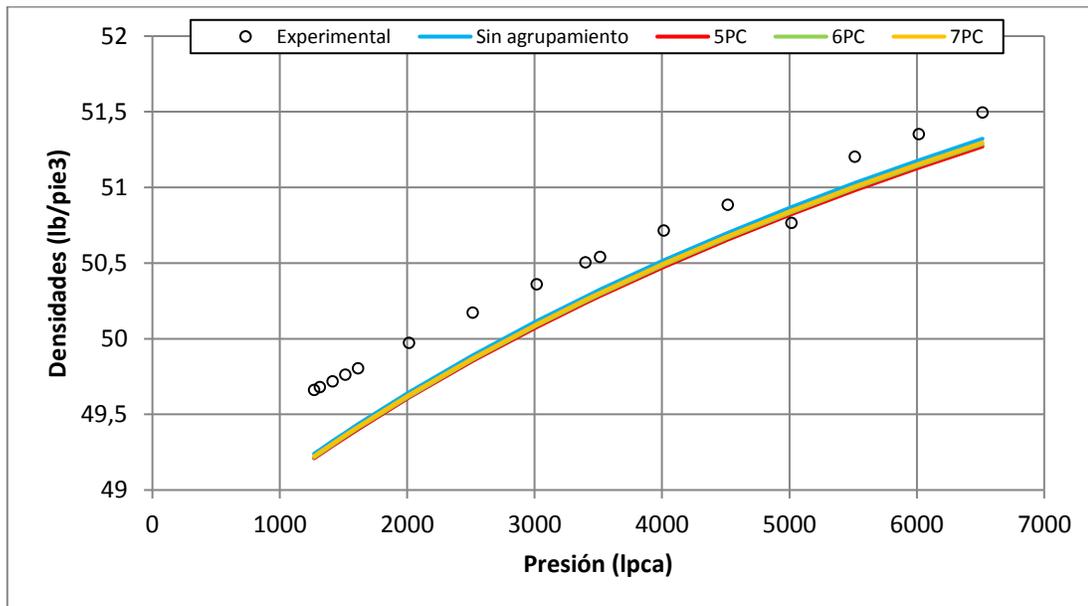


Figura 4.7. Densidades del fluido F36 en la prueba de expansión a composición constante simuladas con la ecuación PR y diferentes esquemas de agrupamiento, con las reglas de mezclado de Lee.

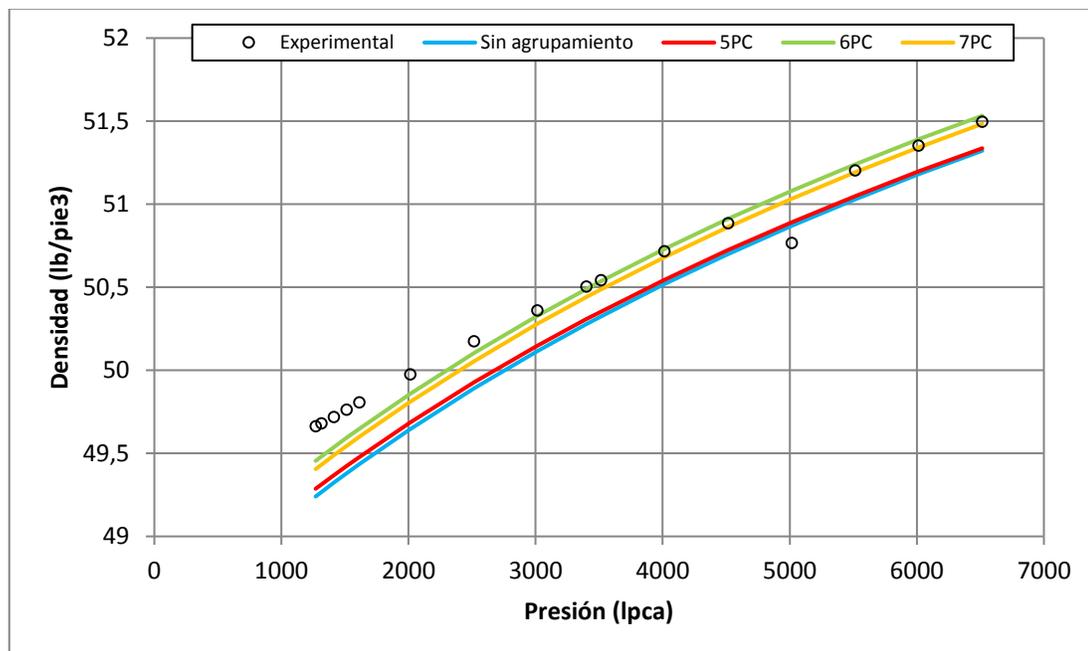


Figura 4.8. Densidades del fluido F36 en la prueba de expansión a composición constante simuladas con la ecuación PR y diferentes esquemas de agrupamiento, con las reglas de mezclado de Hong.

Contrario a las presiones de saturación, el agrupamiento mejora las predicciones de densidad a medida que se mantenga un mayor número de componentes. Esto aplica únicamente con la regla de mezclado de Hong, debido a que con las de Lee no parece haber mucha diferencia. Parece que existe un número de pseudo-componentes ideal para el cual el error en las predicciones de densidad es mínimo.

Finalmente, para evaluar el esquema de caracterización que se utilizó en el resto de las simulaciones, se caracterizó el fluido F36 mediante este esquema y se simuló su presión de saturación y sus densidades. La presión de saturación obtenida con este esquema fue de 1259.76 lpca, y las densidades pueden observarse en la Figura 4.9. La presión de saturación calculada es muy cercana a la real de 1269.1 lpca, y las densidades muestran un buen ajuste con las mediciones experimentales.

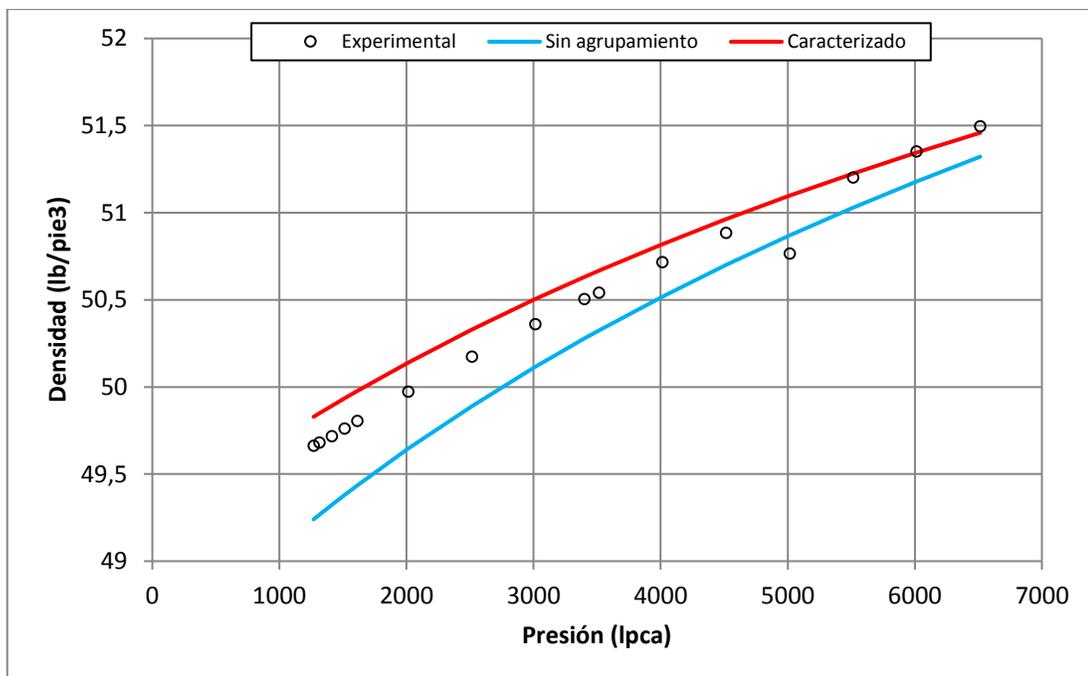


Figura 4.9. Densidades del fluido F36 en la prueba de expansión a composición constante simuladas con la ecuación PR y esquema de caracterización para simulaciones.

4.3.3 Comparación de ecuaciones de estado

Como se había planteado en la sección 3.3.3, se realizaron dos fases de comparaciones: comparaciones del cálculo de presión de saturación y densidades monofásicas, y comparaciones de pruebas PVT más detalladas.

4.3.3.1 Cálculo de presiones de saturación y densidades monofásicas

Los EPP y las desviaciones estándar de los errores de las presiones de saturación y las densidades calculadas, para cada ecuación de estado, se muestran en la Tabla 4.10. Se puede observar que la ecuación SRK fue la que mejor desempeño tubo en el cálculo de presiones de saturación, seguida por la PR y la PC-SAFT. La PC-SAFT obtuvo la menor desviación estándar, indicando que tiene la distribución de errores más uniforme. Esto puede confirmarse observando las Figuras 4.10, 4.11 y 4.12, que son gráficos de razón de las presiones de saturación estimadas con las ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.

Tabla 4.10. Error porcentual promedio y desviación estándar de las presiones de saturación y densidades estimadas de acuerdo a la ecuación de estado.

		Ecuación de estado					
		PR	SRK	SW	ZJ	PC-SAFT	Soave-BWR
Presiones de saturación	EPP	10.88	9.40	16.83	20.52	14.24	17.51
	Desviación estándar	11.45	13.85	11.23	8.67	7.86	11.87
Densidades	EPP	1.82	1.52	12.12	14.01	1.45	13.90
	Desviación estándar	1.23	0.97	4.28	7.84	1.24	4.24

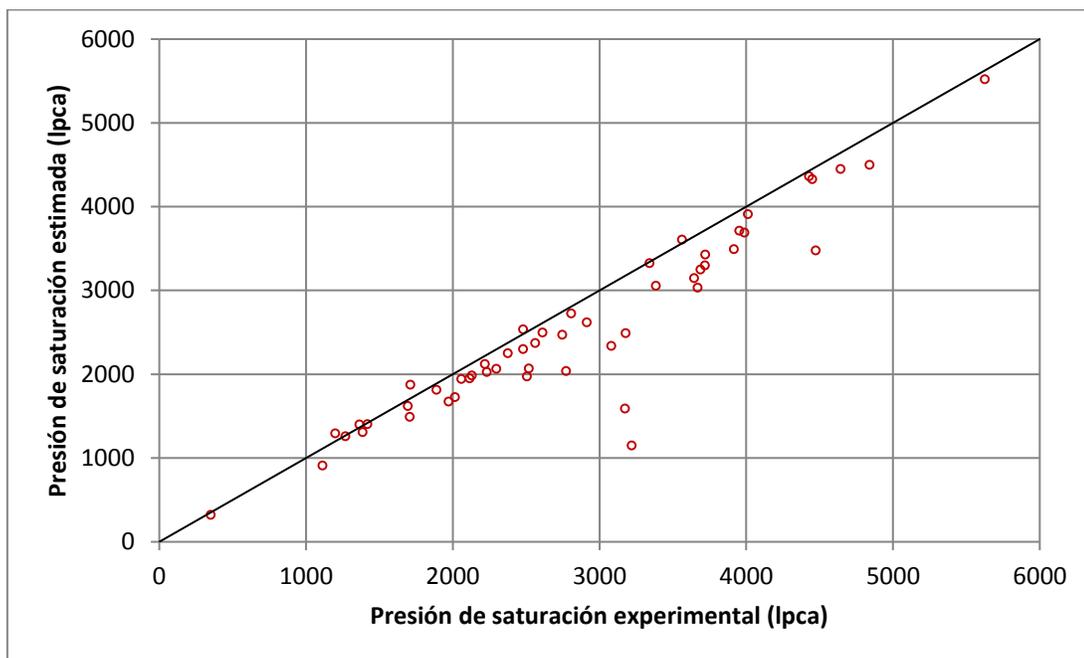


Figura 4.10. Presiones de saturación de los fluidos de la base de datos estimadas con la ecuación PR.

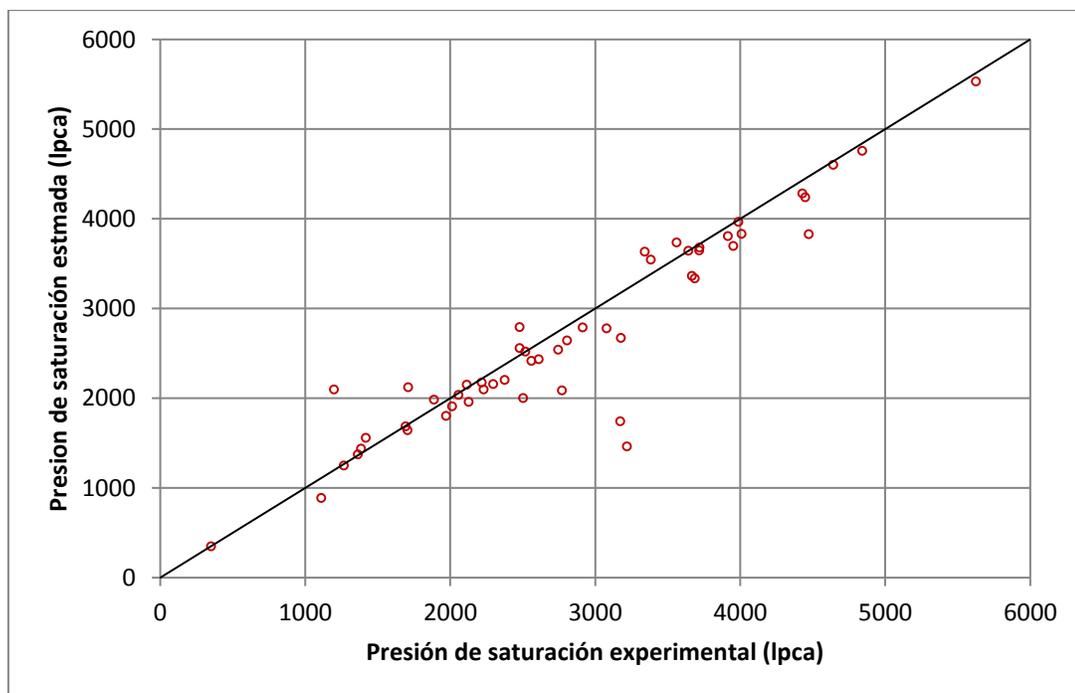


Figura 4.11. Presiones de saturación de los fluidos de la base de datos estimadas con la ecuación SRK.

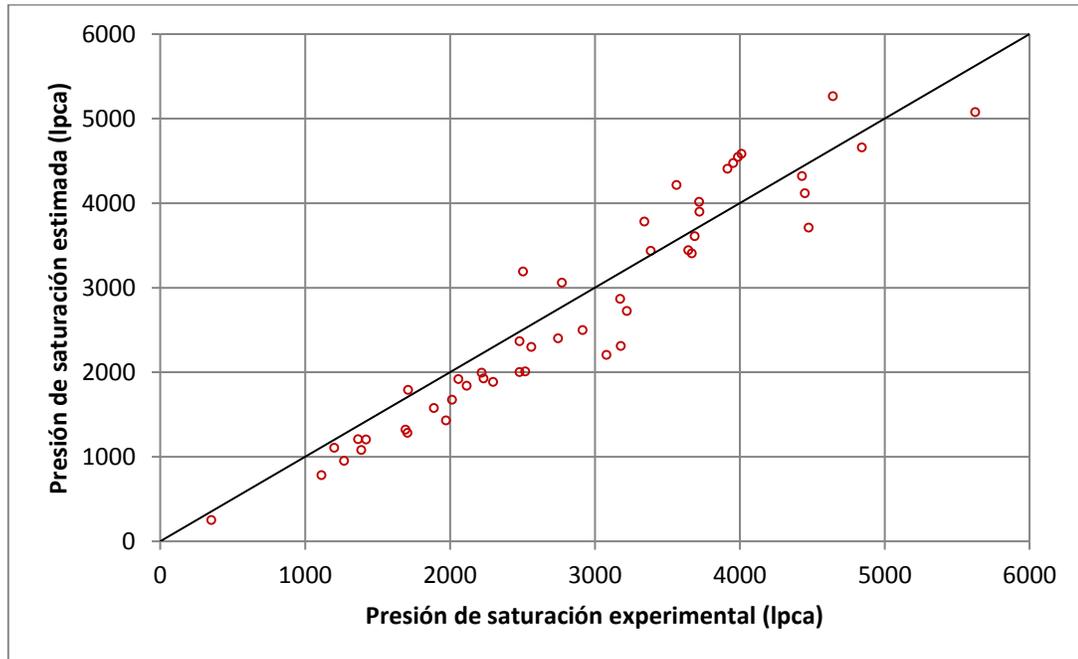


Figura 4.12. Presiones de saturación de los fluidos de la base de datos estimadas con la ecuación PC-SAFT.

Elsharkawy (2003) presentó 131 fluidos en su artículo con mediciones de presión de saturación a una temperatura. Se utilizó esta información adicional para evaluar más detalladamente la capacidad de las ecuaciones de estado para estimar estas presiones. En esta comparación, se excluyeron a las ecuaciones SW, ZJ y Soave-BWR por su pobre desempeño en el cálculo de las presiones de saturación de los otros fluidos de la base de datos. Los resultados se muestran en la Tabla 4.11 y en las Figuras 4.13, 4.14 y 4.15.

Tabla 4.11. Error porcentual promedio y desviación estándar de las presiones de saturación estimadas de los datos de Elsharkawy (2003) de acuerdo a la ecuación de estado.

	Ecuación de estado		
	PR	SRK	PC-SAFT
EPP	8.25	10.56	14.74
Desviación Estándar	6.05	8.82	7.03

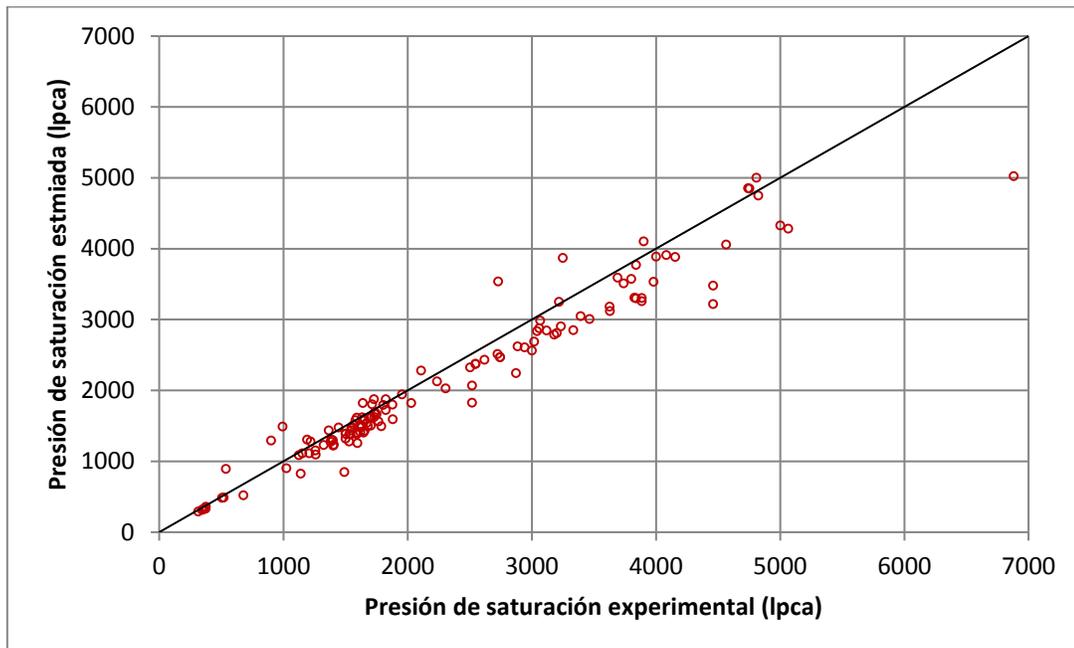


Figura 4.13. Presiones de saturación de los fluidos de la base de datos de Elsharkawy (2003) estimadas con la ecuación PR.

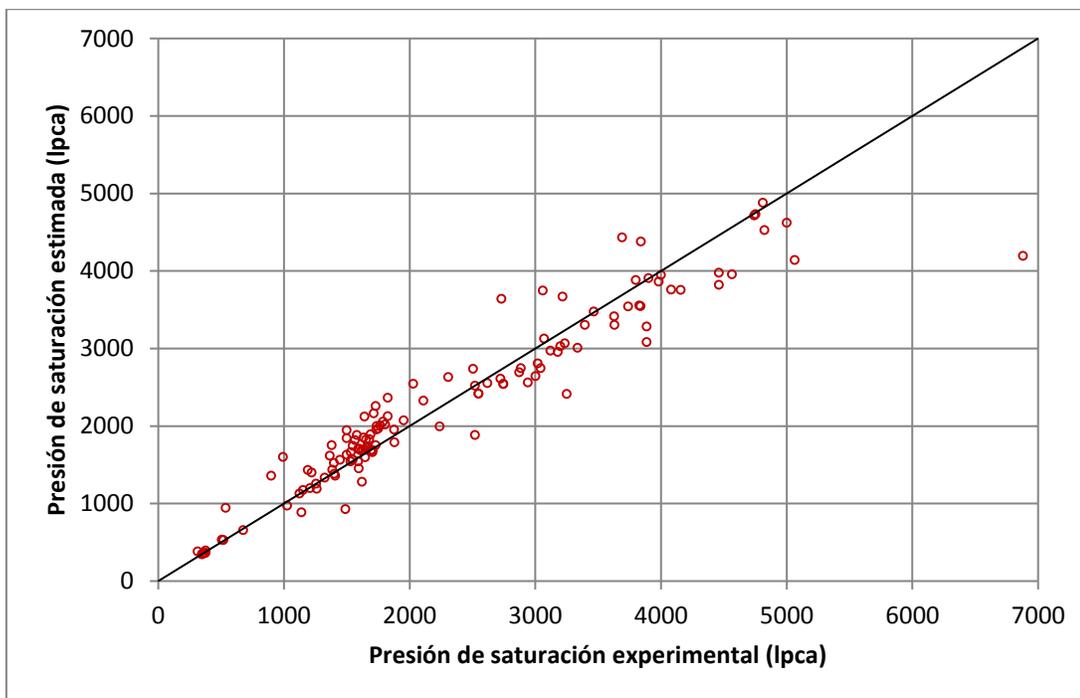


Figura 4.14. Presiones de saturación de los fluidos de la base de datos de Elsharkawy (2003) estimadas con la ecuación SRK.

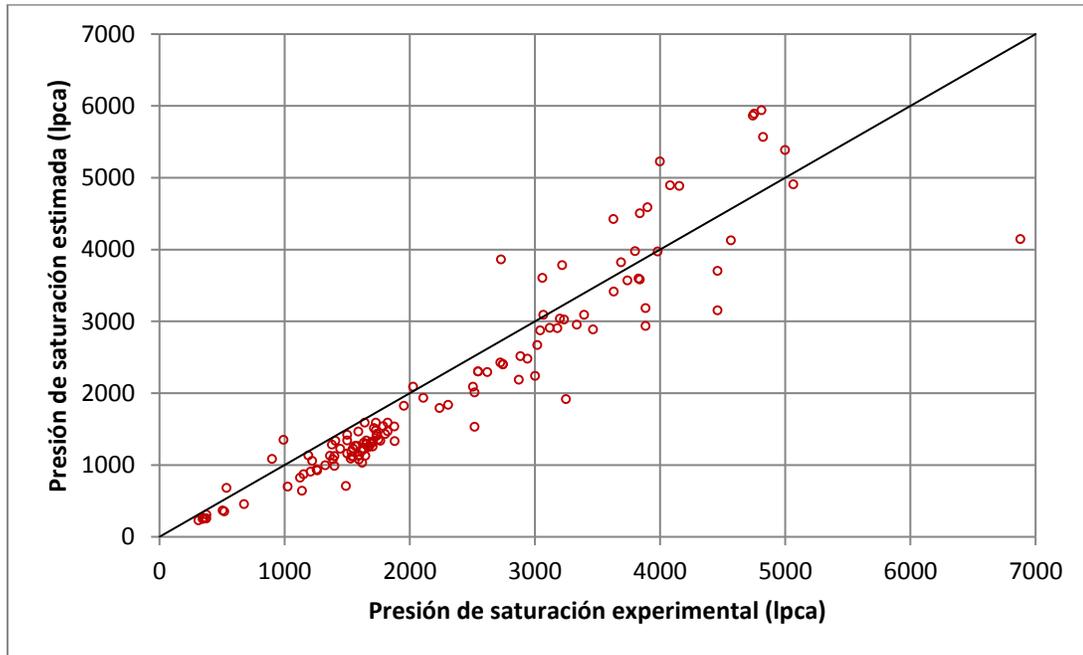


Figura 4.15. Presiones de saturación de los fluidos de la base de datos de Elsharkawy (2003) estimadas con la ecuación PC-SAFT.

Los resultados obtenidos con estos fluidos fueron muy parecidos a los obtenidos con los fluidos anteriores con la ecuación PC-SAFT. Con las ecuaciones PR y SRK, sin embargo, hubo diferencias notables en EPP y la desviación estándar, como se aprecia en las Tablas 4.10 y 4.11. Estos fluidos, a diferencia de los anteriores, son en promedio más pesados, con un porcentaje de C_{7+} promedio de aproximadamente 40.7 %. Esa podría ser la razón de las diferencias. La PC-SAFT no se vio afectada por el cambio, lo que indica que es muy consistente al calcular presiones de saturación en fluidos variados.

Las ecuaciones PC-SAFT y PR tienden a subestimar las presiones de saturación bajas (menores a 2000 lpca) como se observa en las Figuras 4.13 y 4.15, donde la mayoría de los puntos a estas presiones caen por debajo de la diagonal. Lo opuesto ocurre con la ecuación SRK, que tiende a sobreestimar las presiones de saturación en este rango. A presiones de saturación más altas (mayores a 2000 lpca) la diferencia

entre las presiones estimadas y experimentales aumenta para todas las ecuaciones de estado, lo que se aprecia observando que la distancia promedio entre los puntos y la diagonal se hace cada vez mayor a presiones más altas.

En la Tabla 4.10, se puede apreciar que los cálculos de densidad fueron muy buenos para las ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT, debido a que presentaron errores bajos, menores al 2%. Las ecuaciones SW, ZJ y Soave-BWR, por otra parte, presentaron errores mayores al 10%. La PC-SAFT presentó los mejores resultados en términos de EPP, seguida de la SRK y la PR. Debido a que el cálculo de densidades monofásicas implica únicamente el cálculo de factores de compresibilidad, los resultados sugieren que la PC-SAFT genera mejores estimaciones de factor de compresibilidad que las demás ecuaciones de estado.

4.3.3.2 Simulación de pruebas PVT de fluidos seleccionados

Para realizar comparaciones más detalladas, se simularon pruebas PVT de fluidos seleccionados. Los fluidos seleccionados comprenden tres petróleos negros (F1, F7 y F9), dos petróleos volátiles (F16 y F22) y dos gases condensados (F2 y F17). Las pruebas a simular incluyen pruebas ECC, pruebas LD y pruebas de hinchamiento.

Las ecuaciones SW y ZJ fueron descartadas de esta discusión debido a su pobre rendimiento en el cálculo de presiones de saturación y densidades monofásicas. La ecuación Soave-BWR fue incluida siempre que fuese capaz de estimar una presión de saturación en un rango de $\pm 25\%$ la presión medida experimentalmente.

- **Gas condensado**

Pedersen y otros (2015) y Coats y Smart (1986) presentaron mezclas de gas condensado (F2 y F17, respectivamente) a las cuales se realizaron pruebas ECC, obteniendo mediciones de volumen relativo y factor de compresibilidad. Estas

mediciones fueron simuladas con las ecuaciones de estado. La ecuación Soave-BWR pudo simular la presión de saturación y la prueba ECC del gas condensado de Coats y Smart, pero no pudo hacer lo propio con el gas condensado de Pedersen.

Los resultados de las simulaciones se muestran en la Tabla 4.12 y en las Figuras 4.16, 4.17, 4.18 y 4.19. El rendimiento general de las ecuaciones fue muy bueno, siendo los EPP menores a 5% en todos los casos a excepción del volumen relativo del fluido F17 con la ecuación Soave-BWR.

Tabla 4.12. Error porcentual promedio de las simulaciones del fluido F2 y F17 por ecuación de estado.

		EPP			
		PR	SRK	PC-SAFT	Soave-BWR
F2	Volumen Relativo	1.67	1.09	4.52	
	Z	0.44	1.24	2.74	
F17	Volumen Relativo	4.48	1.02	1.493	9.48
	Z	0.57	0.29	2.60	1.66

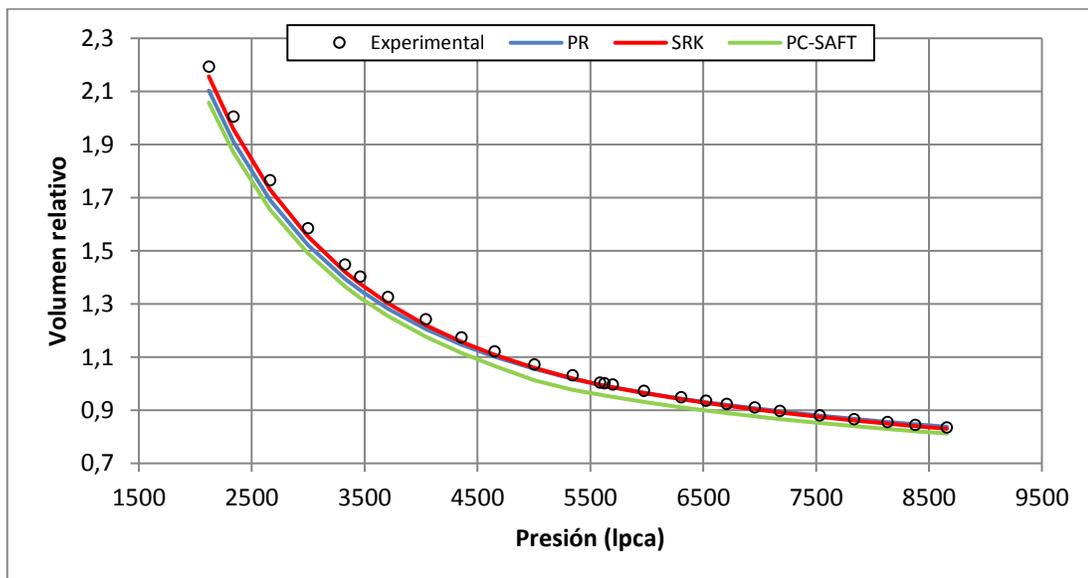


Figura 4.16. Volumen relativo del fluido F2 en prueba de expansión a composición constante a 239°F simulados con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT

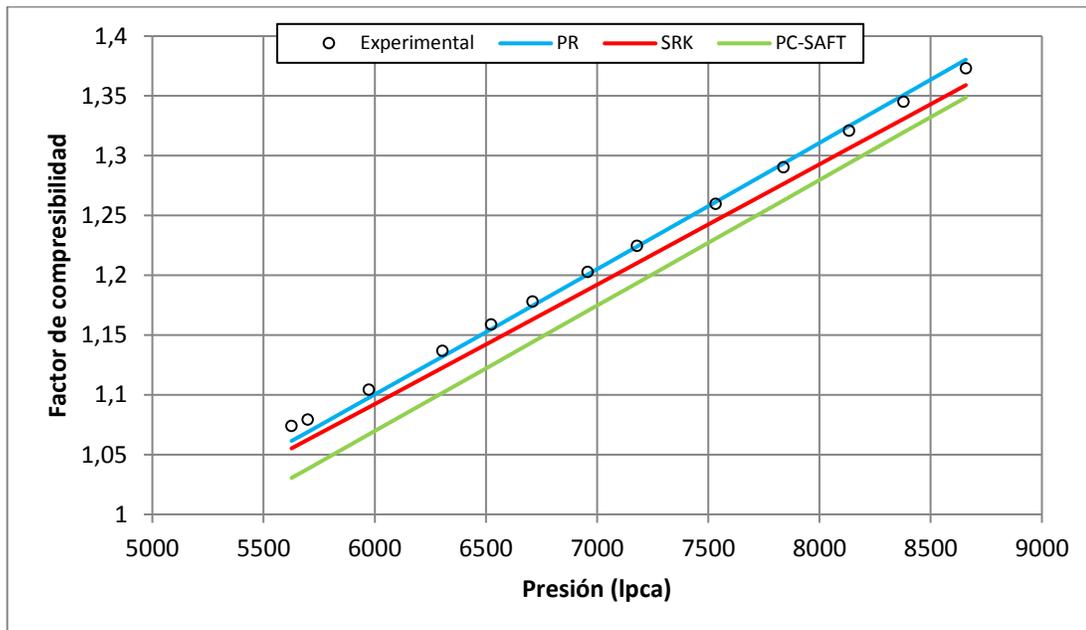


Figura 4.17. Factor de compresibilidad (Z) del fluido F2 en prueba de expansión a composición constante a 239°F simulados con ecuación PR, SRK y PC-SAFT

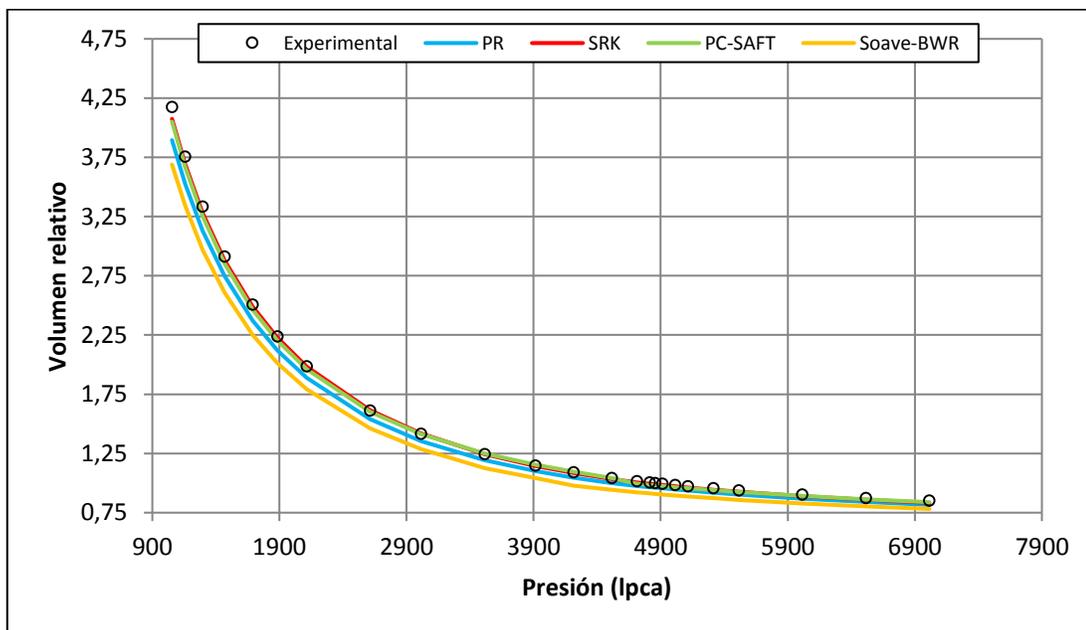


Figura 4.18. Volumen relativo del fluido F17 en prueba de expansión a composición constante a 267°F simulados con las ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.

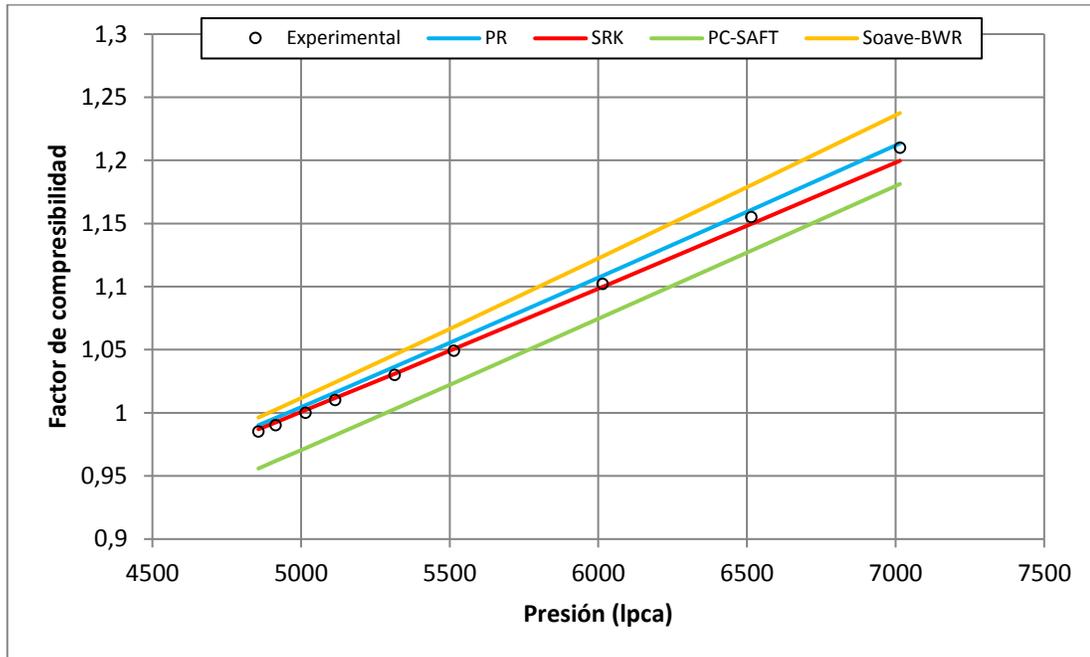


Figura 4.19. Factor de compresibilidad (Z) del fluido F17 en prueba de expansión a composición constante a 267°F simulados con ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.

Las ecuaciones cúbicas tuvieron un mejor rendimiento que la PC-SAFT en el cálculo de los factores de compresibilidad y volúmenes relativos. Esto era de esperarse, debido a que la PC-SAFT puede presentar dificultades al modelar el comportamiento de sistemas de gas condensado (Yan y otros, 2014; Pedersen y Sorensen, 2007). Sin embargo, los resultados obtenidos con esta ecuación son aceptables y pueden utilizarse sin inducir errores considerables. La ecuación Soave-BWR fue capaz de simular el experimento ECC del gas condensado F17, no obstante, presentó el mayor EPP. Es posible que el error esté en la implementación de la ecuación, y no en la ecuación misma.

- **Petróleo negro**

Intevp (2008) realizó pruebas ECC y LD en una muestra recombinada de petróleo pesado del pozo ORS-82 (F1), ubicado en el Campo Orocual, en el estado

Monagas. Este fluido es el de mayor peso molecular en la base de datos, con un porcentaje molar de C_{7+} de casi 70% y una gravedad API en tanque de aproximadamente 10° API. Jaubert y otros (2002), por su parte, presentaron dos petróleos (F7 y F9) con porcentajes molares de C_{7+} de 29.02 y 42.72%, a los que fueron realizadas pruebas ECC, LD y de hinchamiento. La Tabla 4.13 y las Figuras 4.20, 4.21 y 4.22 muestran los resultados de las simulaciones realizadas de los experimentos en el fluido de Intevep.

Tabla 4.13. Error porcentual promedio de las simulaciones del fluido F1 por ecuación de estado.

	EPP					
	Volumen relativo	Rs	Bo	G.E del gas	Zgas	Bg
PR	2.08	3.67	3.02	2.31	0.54	3.30
SRK	5.94	20.09	3.81	3.60	1.04	3.79
PC-SAFT	0.57	6.06	2.99	4.25	0.88	4.59

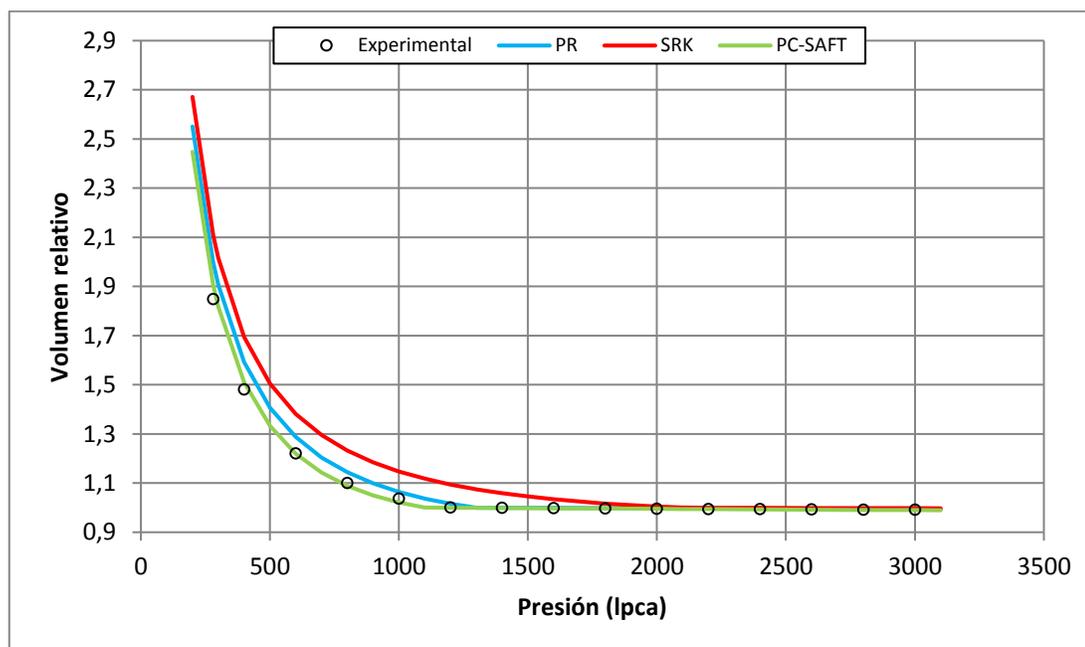


Figura 4.20. Volumen relativo del fluido F1 en prueba de expansión a composición constante a 113° F simulado con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.

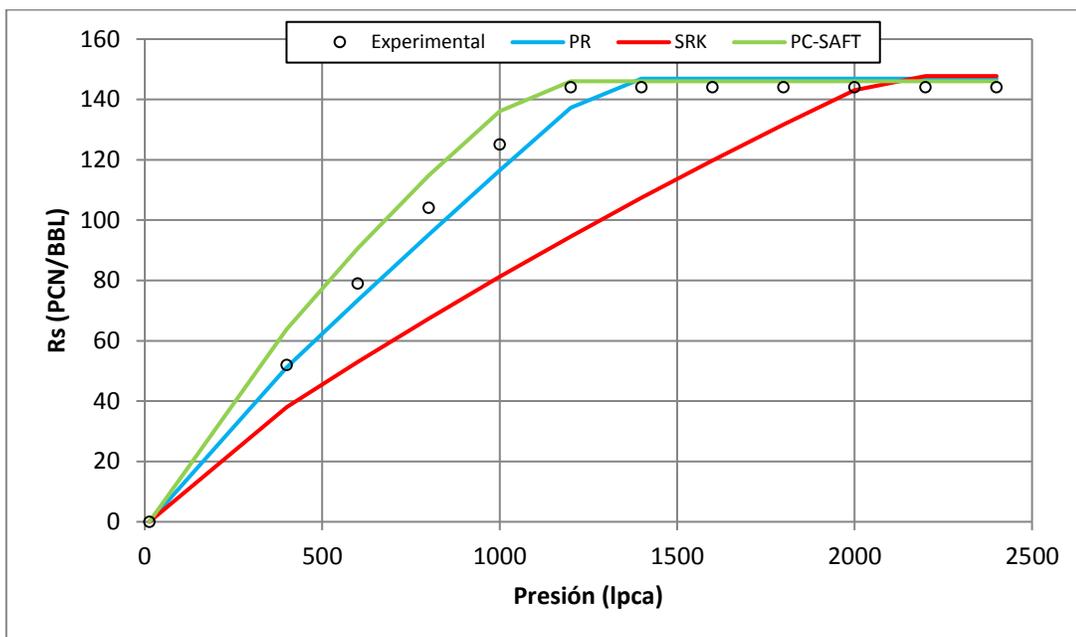


Figura 4.21. Relación gas-petróleo en solución (R_s) del fluido F1 en prueba de liberación diferencial a 113°F simuladas con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.

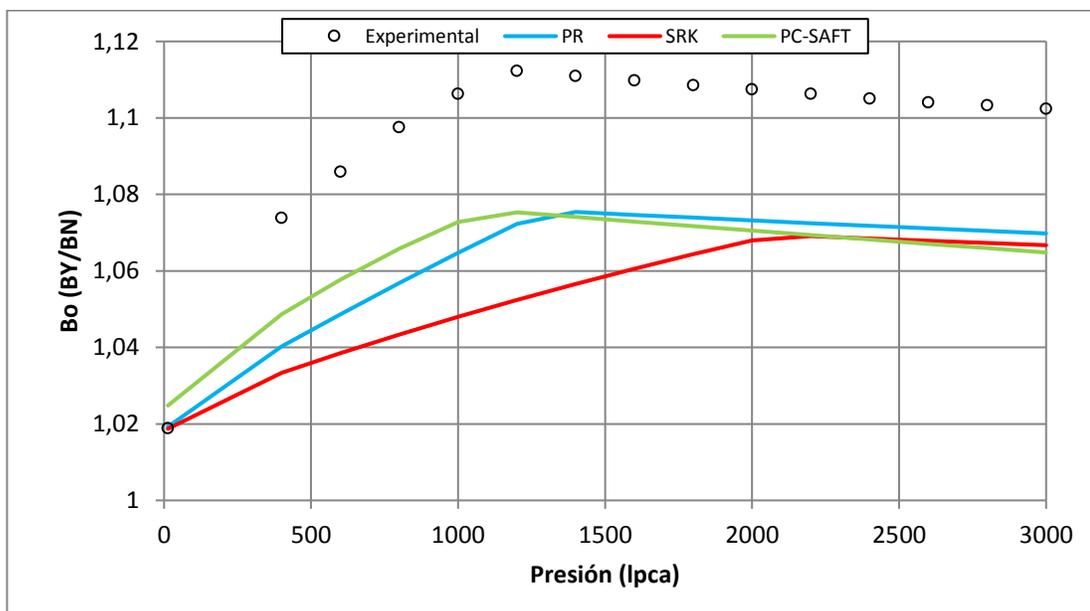


Figura 4.22. Factor volumétrico del petróleo (B_o) del fluido F1 en prueba de liberación diferencial a 113°F simulados con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.

La PC-SAFT presentó excelentes resultados en este fluido, generando las mejores predicciones de volumen relativo y factor volumétrico del petróleo. Sin embargo, esta ecuación no pudo modelar correctamente el comportamiento del gas, generando las peores predicciones de gravedad específica y factor volumétrico del gas. La ecuación SRK presentó dificultades para describir el comportamiento global del fluido, lo que se observa claramente en las Figuras 4.21 y 4.22. Esta ecuación además presentó el mayor EPP en los cálculos de volumen relativo, solubilidad del gas, factor volumétrico del petróleo y factor de compresibilidad del gas.

Los resultados de las simulaciones realizadas con el fluido F7 se muestran en la Tabla 4.14, y en las Figuras 4.23, 4.24 y 4.25. Solo se muestran gráficamente los cálculos de volumen relativo en el experimento ECC, densidad y factor volumétrico del petróleo en el experimento LD, y los resultados de la prueba de hinchamiento.

Tabla 4.14. Error porcentual promedio de las simulaciones del fluido F7 por ecuación de estado.

		EPP			
		PR	SRK	PC-SAFT	Soave-BWR
ECC	Volumen Relativo	1.14	0.36	0.79	2.80
LD	Bo	19.08	15.63	5.75	26.22
	Densidad del líquido	0.83	1.05	2.28	13.39
	Zgas	1.02	1.11	1.42	1.15
Hinchamiento	Psat	4.83	5.25	12.50	30.83
	Densidad	1.24	3.30	6.79	15.23
	Volumen Relativo	1.57	2.83	3.19	0.31

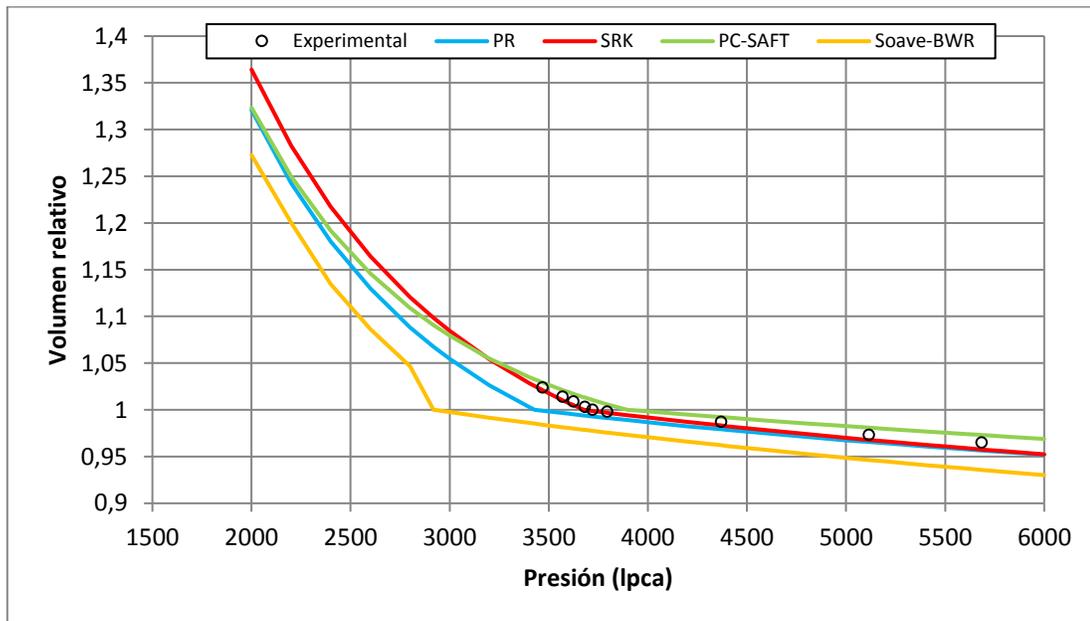


Figura 4.23. Volumen relativo del fluido F7 en prueba de expansión a composición constante a 237.56°F simulados con ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.

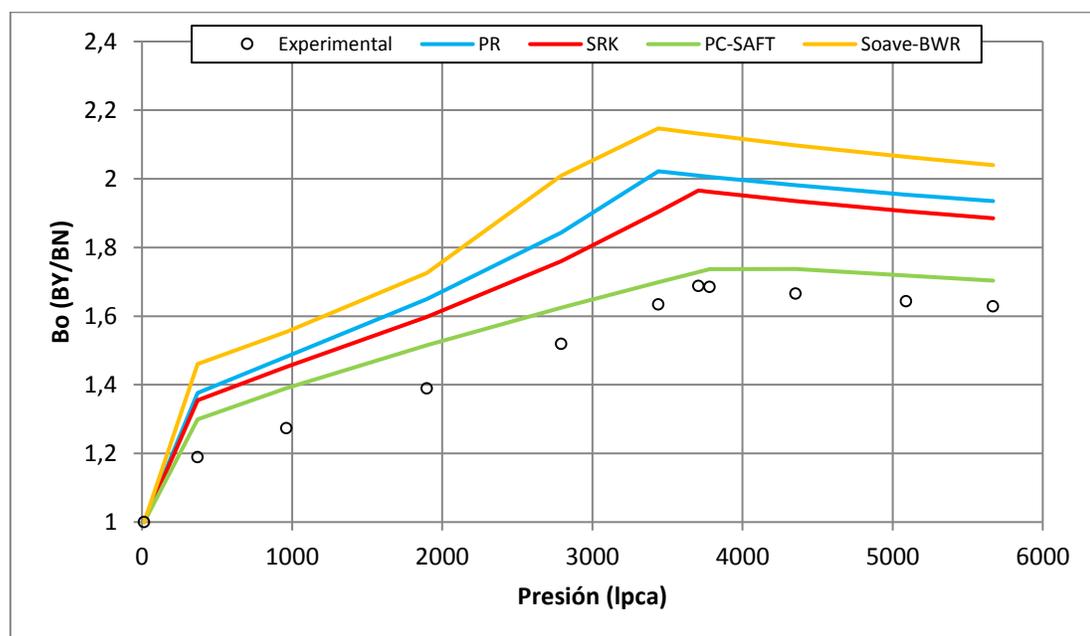


Figura 4.24. Factor volumétrico del petróleo (Bo) del fluido F7 en prueba de liberación diferencial a 237.56°F simulados con ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.

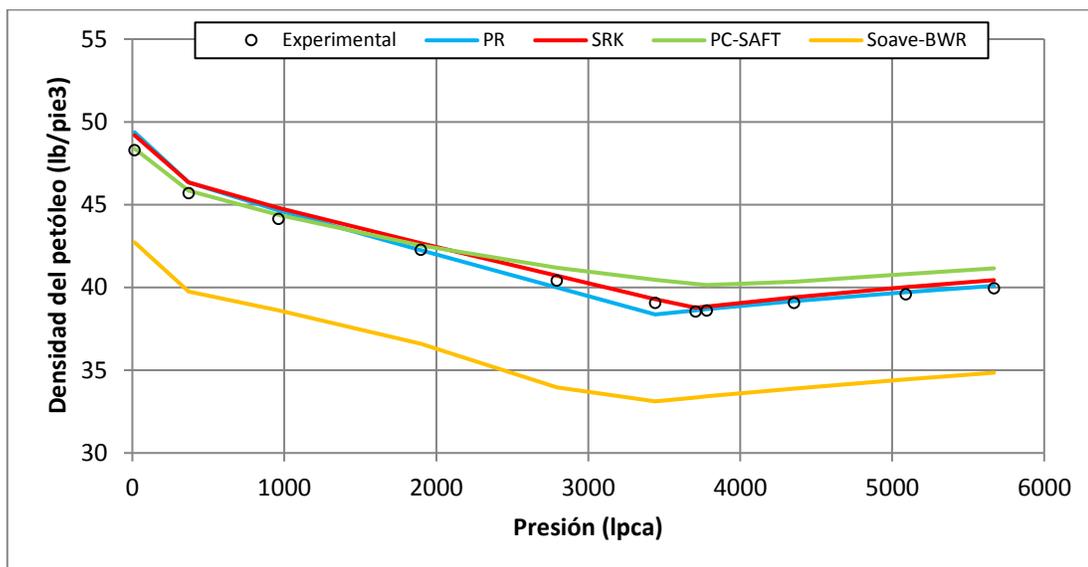


Figura 4.25. Densidad del líquido del fluido F7 en prueba de liberación diferencial a 237.56°F simuladas con ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR

Como se presenta en la Tabla 4.14 y en las Figuras 4.23, 4.24 y 4.25, la ecuación PC-SAFT modeló muy bien el comportamiento del fluido en las pruebas ECC y LD. Las ecuaciones cúbicas presentaron dificultades para modelar el factor volumétrico del petróleo en la prueba LD, sobreestimando las mediciones experimentales, pero modelaron muy bien la densidad del líquido. La ecuación Soave-BWR no pudo modelar el comportamiento, aunque los cálculos de factor de compresibilidad del gas en la prueba LD son muy buenos.

Las simulaciones del experimento de hinchamiento se aprecian en las Figuras 4.26, 4.27 y 4.28. Se observa que la ecuación PC-SAFT tiene problemas en modelar el comportamiento del fluido. Las presiones de saturación estimadas con esta ecuación presentan un comportamiento muy irregular, como se muestra en la Figura 4.26. Una posible explicación para este comportamiento es que a medida que inyecta más gas al petróleo, este se hace más liviano en términos de su composición global. Al hacerse más liviano, el petróleo tiende a comportarse como un petróleo volátil o

gas condensado y, como se demostró en el apartado anterior, la ecuación PC-SAFT presenta problemas para modelar el comportamiento de este tipo de fluidos.

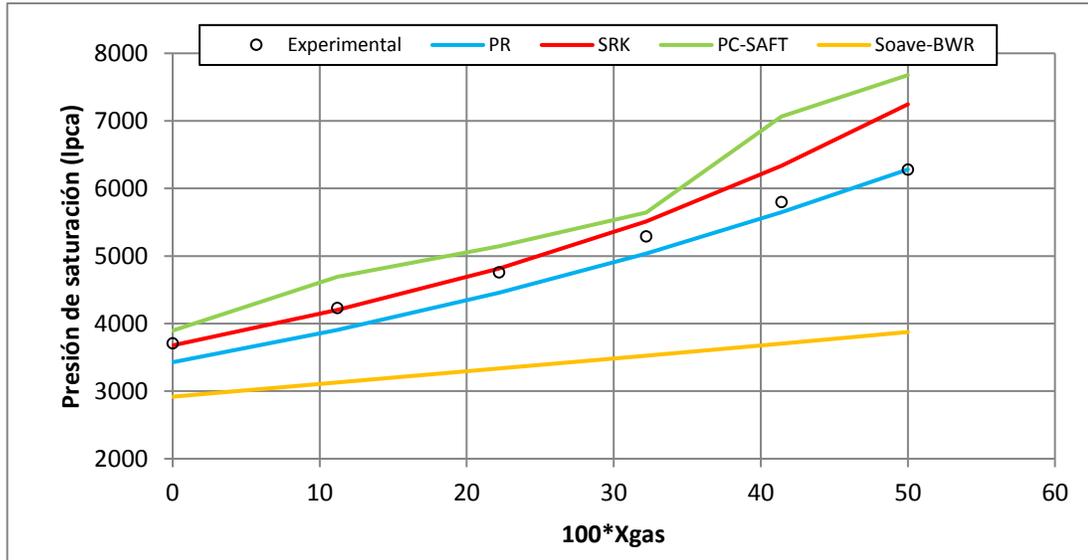


Figura 4.26. Presión de saturación del fluido F7 en prueba de hinchamiento a 237.56°F simuladas con ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.

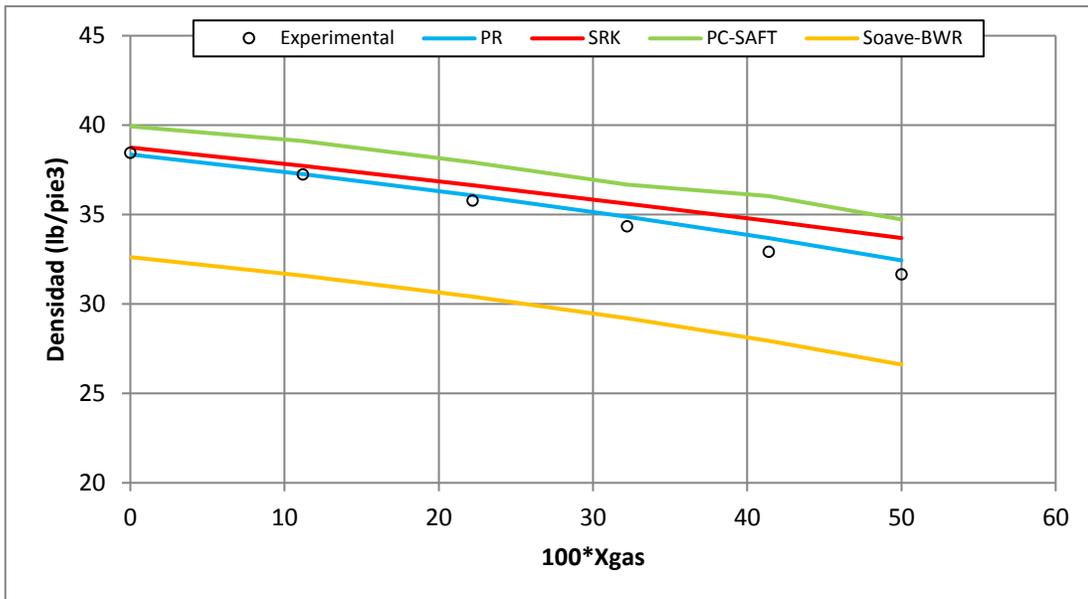


Figura 4.27. Densidades del fluido F7 en prueba de hinchamiento a 237.56°F simuladas con ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.

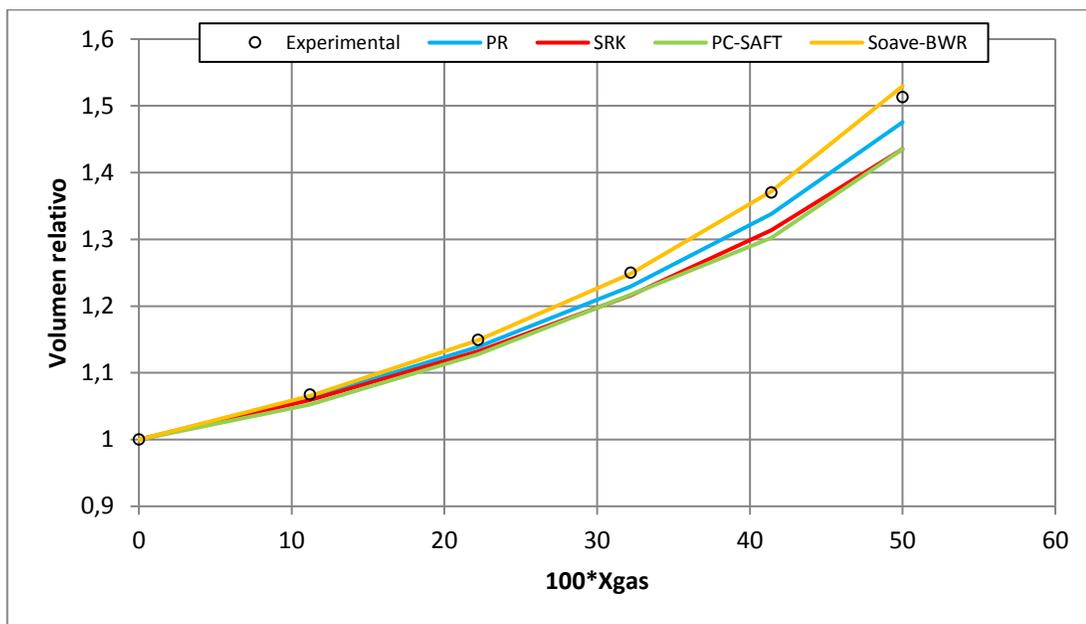


Figura 4.28. Volumen relativo del fluido F7 en prueba de hinchamiento a 237.56 °F simulados con ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.

Las ecuaciones cúbicas, especialmente la PR, modelaron muy bien el comportamiento del fluido en la prueba de hinchamiento. La ecuación de Soave-BWR subestimó enormemente las presiones de saturación y las densidades en la prueba de hinchamiento, pero obtuvo los mejores resultados en los cálculos de volumen relativo.

Los resultados de las simulaciones realizadas con el fluido F9 se muestran en la Tabla 4.15, y en las Figuras 4.29, 4.30, 4.31 y 4.32. Solo se muestran gráficamente los resultados del experimento ECC y la densidad y el factor volumétrico del petróleo en el experimento LD. Se puede apreciar en la Tabla 4.15 que la ecuación PC-SAFT presentó problemas nuevamente para modelar correctamente el comportamiento del fluido en las pruebas de hinchamiento, teniendo los mayores EPP en la mayoría de las mediciones. Las ecuaciones cúbicas presentan desviaciones considerables en los cálculos de presión de saturación; sin embargo, las demás propiedades de la prueba de hinchamiento fueron modeladas correctamente.

Tabla 4.15. Error porcentual promedio de las simulaciones del fluido F9 por ecuación de estado.

		EPP		
		PR	SRK	PC-SAFT
ECC	Volumen relativo	1.39	1.11	2.71
	Densidad	1.63	0.81	0.10
LD	Bo	6.33	4.88	2.14
	Densidad	1.26	0.64	0.90
	Z del gas	4.23	5.07	6.17
Hinchamiento con gas G5a	Psat	5.01	7.09	6.48
	Densidad	1.13	1.23	5.93
	Volumen relativo	1.23	2.38	7.49
Hinchamiento con gas G5b	Psat	3.86	6.29	11.48
	Densidad	1.47	0.31	3.70
	Volumen relativo	0.41	1.09	4.48

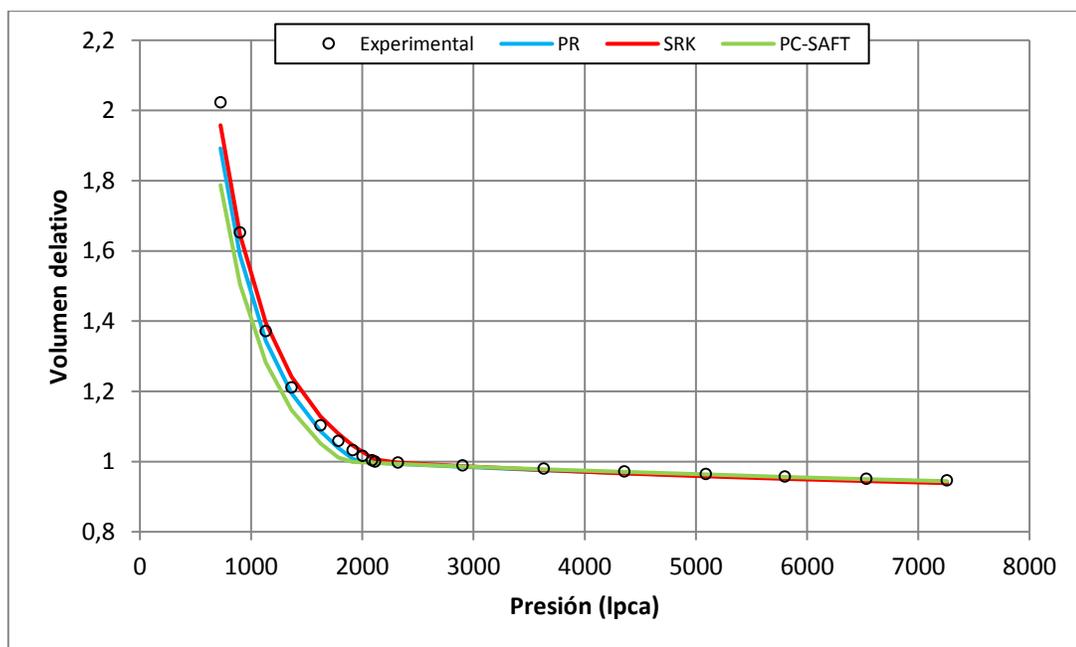


Figura 4.29. Volumen relativo del fluido F9 en prueba de expansión a composición constante a 250°F simulados con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.

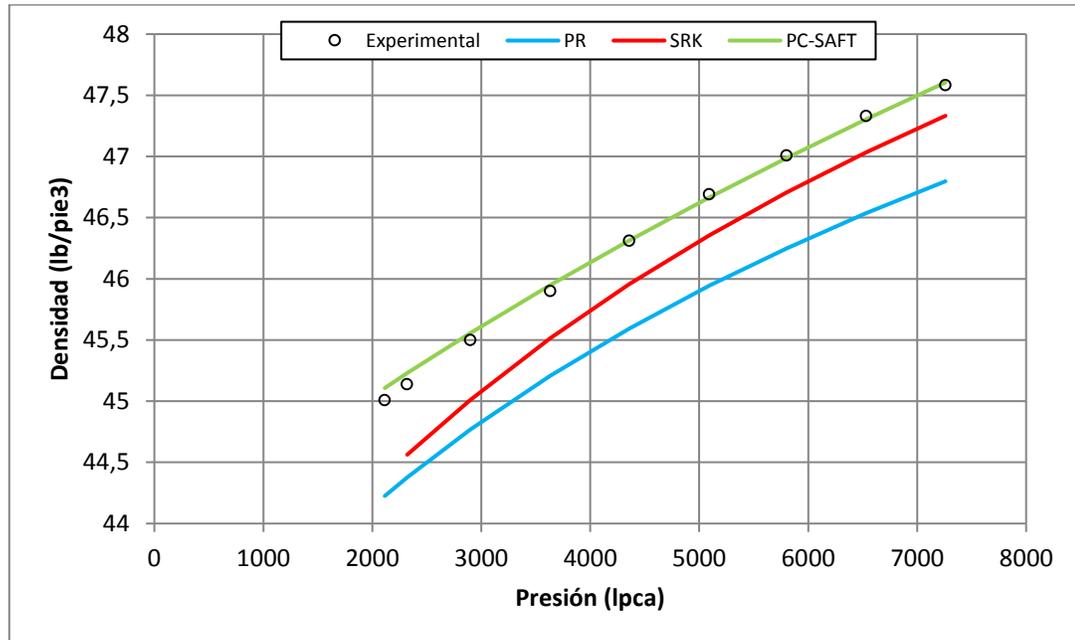


Figura 4.30. Densidad del fluido F9 en prueba de expansión a composición constante a 250°F simuladas con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.

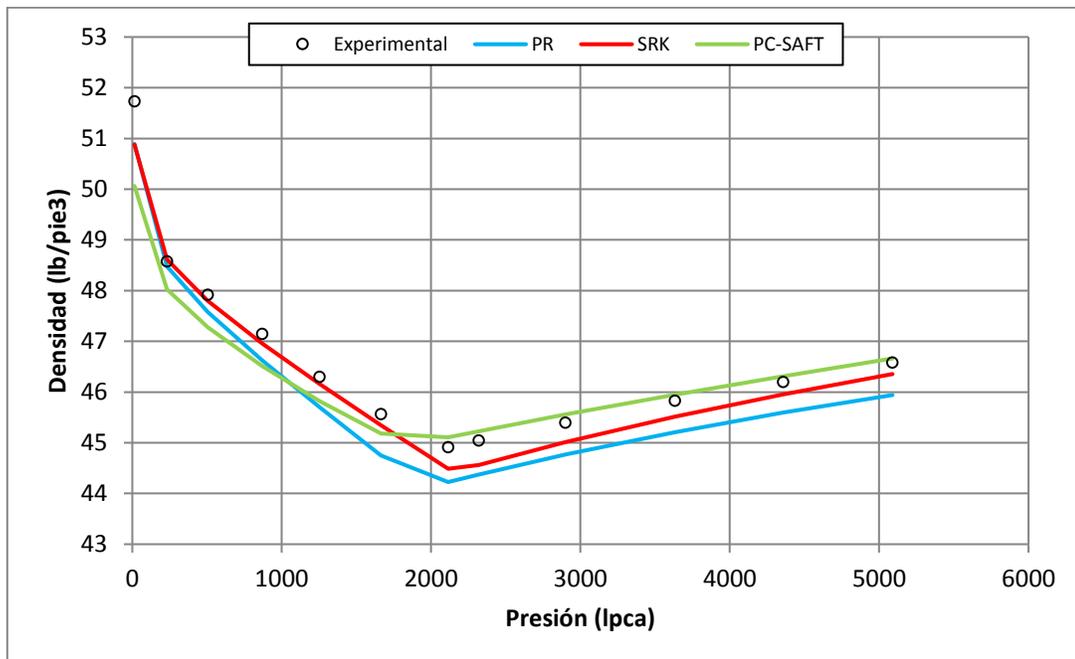


Figura 4.31. Densidades del líquido del fluido F9 en prueba de liberación diferencial a 250°F simuladas con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.

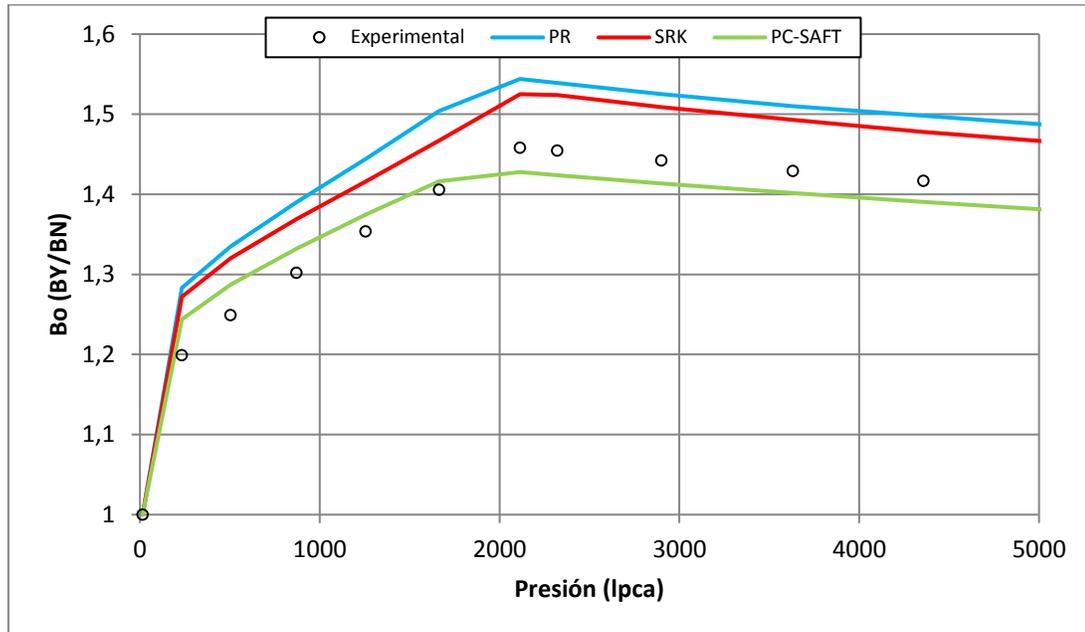


Figura 4.32. Factor volumétrico del petróleo (B_o) del fluido F9 en prueba de liberación diferencial a 250°F simulados con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.

En las Figuras 4.30 y 4.31, se puede observar que la ecuación PC-SAFT modeló correctamente la densidad monofásica del fluido; sin embargo, en la Figura 4.31 se observa que la densidad del líquido por debajo de la presión de saturación presenta desviaciones considerables. Las ecuaciones cúbicas sobrestimaron el factor volumétrico del petróleo en la prueba LD, como sucedió con el fluido F7. También subestimaron ligeramente las densidades medidas, aunque el EPP de estas mediciones fue bastante bajo.

- **Petróleo volátil**

Coats y Smart (1986) presentaron dos mezclas de petróleo volátil con múltiples pruebas ECC (fluidos F16 y F22). El fluido F16 es un petróleo volátil con un porcentaje molar de C_{7+} de 11.45. Este fluido es un petróleo de muy alta merma como se puede confirmar en la prueba ECC, donde reportó una reducción de

aproximadamente 25% del volumen del líquido con un decremento de solo 50 lpca por debajo de la presión de saturación. El otro fluido presentado por Coats y Smart es un petróleo con alto porcentaje de dióxido de carbono (aproximadamente 60% en mol) y con porcentaje molar de C_{7+} de 18.51. Este fluido se comportó como petróleo volátil en las cuatro pruebas ECC realizadas a diferentes temperaturas (Coats y Smart, 1986).

El EPP de los volúmenes relativos calculados para el fluido F16 se muestra en la Tabla 4.16, y en la Figura 4.33 se muestran los resultados de la simulación. Se observa, tanto en la gráfica como en la tabla, que todas las ecuaciones de estado modelaron correctamente el comportamiento del fluido en este experimento.

Tabla 4.16. Error porcentual promedio de las simulaciones del fluido F16 por ecuación de estado.

	PR	SRK	PC-SAFT	Soave-BWR
EPP	0.26	0.85	0.52	0.79

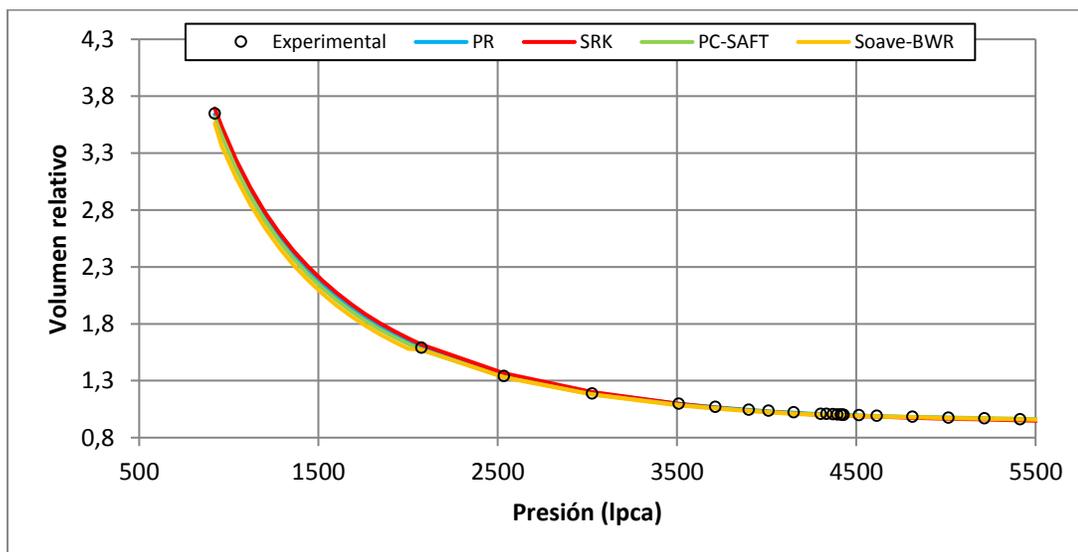


Figura 4.33. Volumen relativo del fluido F16 en prueba de expansión a composición constante a 190°F simulados con ecuaciones PR, SRK, PC-SAFT y Soave-BWR.

A diferencia del F16, el F22 tiene una alta concentración de dióxido de carbono, un componente no hidrocarburo. Los resultados de las simulaciones se muestran en la Tabla 4.17 y en las Figuras 4.34 y 4.35. La PC-SAFT tuvo problemas para modelar el comportamiento de este fluido, reportando los mayores EPP. Esta ecuación tuvo problemas particularmente a presiones cercanas a la presión de burbujeo, donde se puede apreciar un comportamiento irregular en las cuatro pruebas ECC realizadas. Esto sugiere que la ecuación PC-SAFT requiere modificaciones para poder modelar correctamente el comportamiento de fluidos con alto porcentaje de componentes no hidrocarburos. Las ecuaciones cúbicas mostraron desempeños muy similares, como puede apreciarse en la Tabla 4.17 y en las Figuras 4.34 y 4.35.

Tabla 4.17. Error porcentual promedio de las simulaciones del fluido F22 por ecuación de estado.

	EPP		
	PR	SRK	PC-SAFT
ECC a 140°F	3.76	3.43	6.78
ECC a 160°F	3.06	2.94	6.06
ECC a 180°F	2.76	2.73	5.83
ECC a 200°F	2.40	2.53	6.37

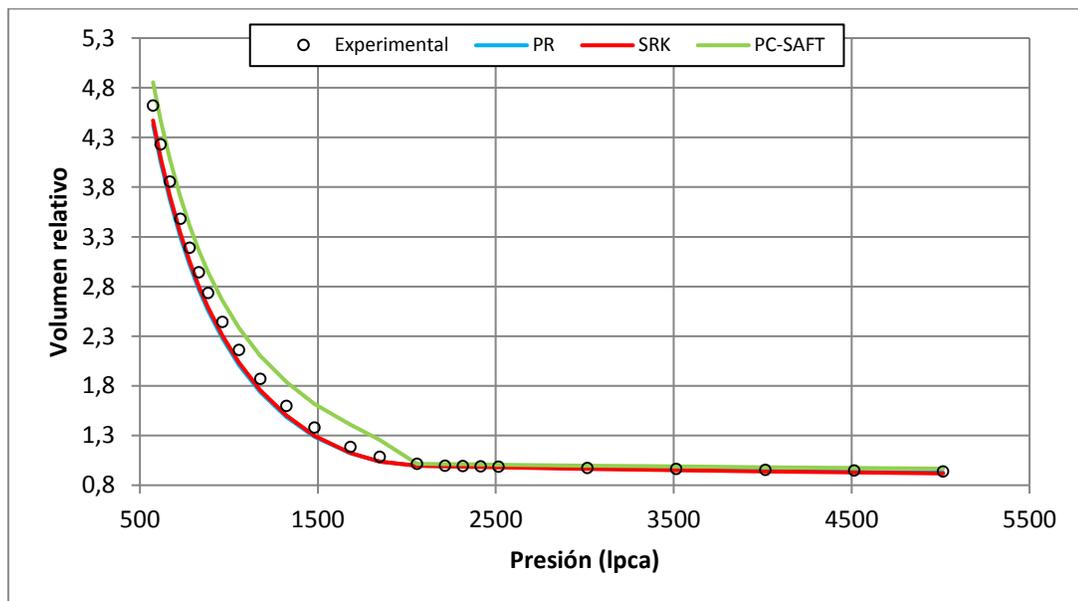


Figura 4.34. Volumen relativo del fluido F22 en prueba de expansión a composición constante a 140°F simulados con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.

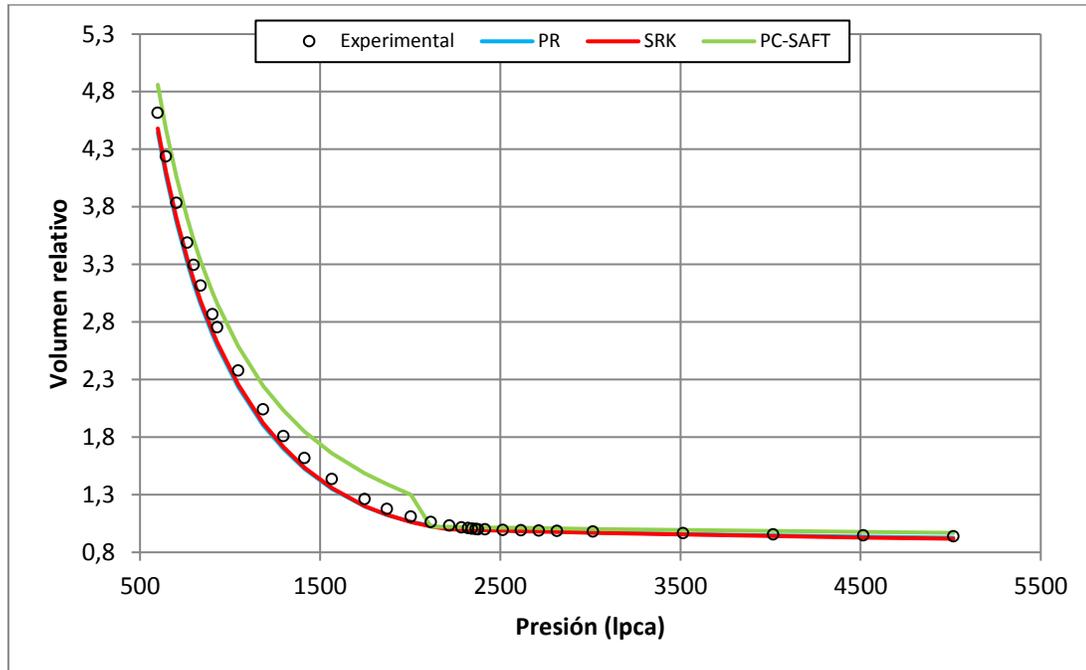


Figura 4.35. Volumen relativo del fluido F22 en prueba de expansión a composición constante a 160°F simulados con ecuaciones PR, SRK y PC-SAFT.

4.3.4 Comparación de programas de simulación (PVTi y PVTsim)

En esta investigación, se utilizaron dos programas de simulación muy populares: PVTi, de Schlumberger, y PVTsim, de Calsep. La comparación de los programas se realizó en base a su facilidad de uso, interfaz de usuario, librerías disponibles (bases de datos, correlaciones, entre otros) y control de las variables del proceso.

- **Facilidad de uso**

Ambos programas poseen manuales destinados a acelerar el proceso de aprendizaje del usuario; sin embargo, PVTi posee también tutoriales, a los que se puede acceder fácilmente desde la pantalla principal del programa. PVTsim no posee tutoriales similares. Sin embargo, PVTsim posee una interfaz de usuario que permite

realizar simulaciones más cómodamente que PVTi y también muestra los resultados de una forma más conveniente. Por tanto, basado en la opinión personal de los investigadores, PVTsim es más sencillo de utilizar que PVTi para una persona sin experiencia con otros simuladores.

Otro aspecto importante a evaluar es el manejo de los datos de entrada y salida. PVTsim posee una interfaz más cómoda para la entrada y salida de datos que PVTi. Para la entrada de datos, PVTsim ofrece una estructura similar a una hoja de cálculo de Excel, la cual permite copiar y pegar datos directamente de un documento Excel sin muchas complicaciones. PVTi, por su parte, posee otro tipo de estructura que requiere que los datos a introducir estén ordenados en un formato específico. Para la salida de datos, las estructuras son similares a las ya mencionadas, por lo que, el manejo de datos es más sencillo en PVTsim que en PVTi.

- **Interfaz de usuario**

Ambos programas presentan una interfaz de usuario simple y agradable estéticamente. PVTi posee ventanas de navegación que permite analizar múltiples gráficos simultáneamente. PVTsim, por su parte, ofrece un fácil acceso a los resultados de las simulaciones y a las propiedades del fluido en estudio.

Para comparar las gráficas generadas por ambos simuladores, se generó el diagrama de fases del fluido F1 con la ecuación PR en ambos simuladores (Figuras 4.36 y 4.37). El diagrama de fases generado en PVTsim parece estéticamente más agradable y detallado que el generado por PVTi. Ambos simuladores permiten modificar aspectos estéticos, como los ejes de los gráficos y el color de las curvas.

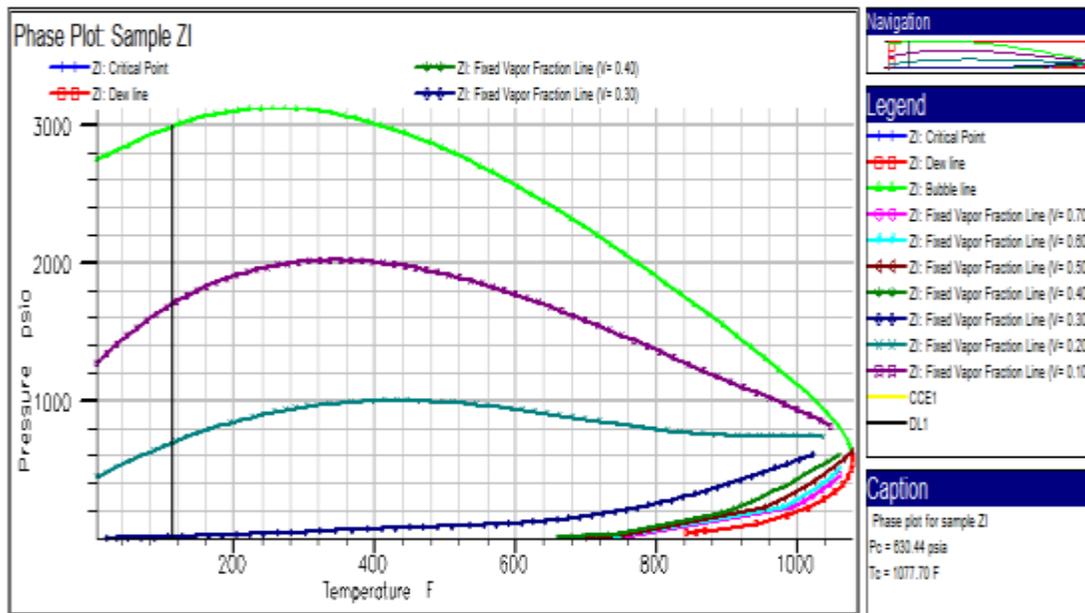


Figura 4.36. Diagrama de fases del fluido F1 generado con la ecuación PR en el programa PVTi.

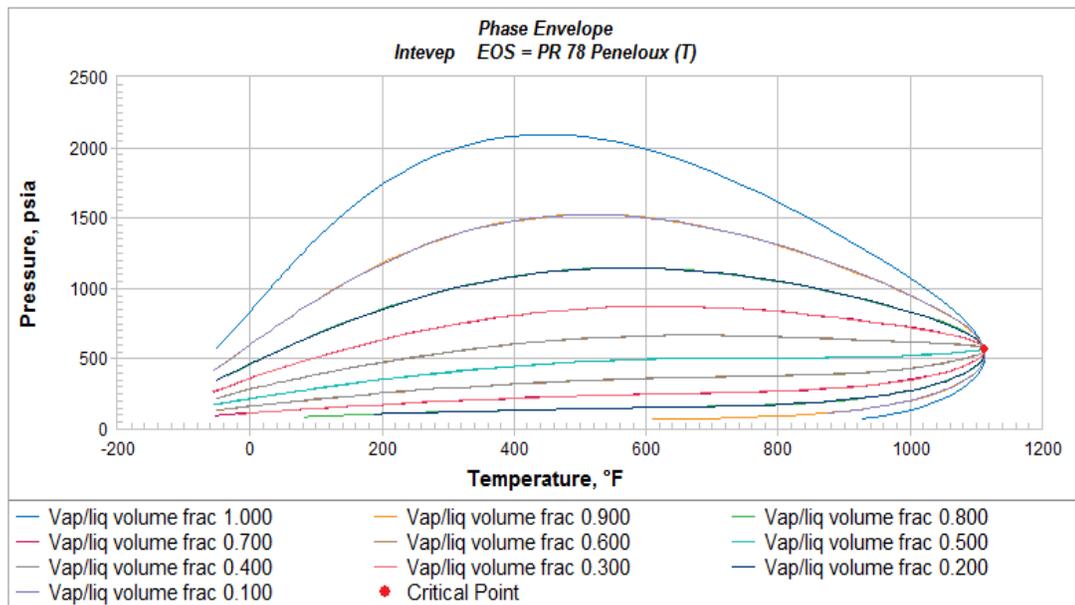


Figura 4.37. Diagrama de fases del fluido F1 generado con la ecuación PR en el programa PVTsim.

- **Librerías disponibles**

PVTi posee una librería de 57 compuestos entre compuestos puros y fracciones, que incluyen compuestos hidrocarburos y compuestos no hidrocarburos que usualmente se encuentran en los fluidos de yacimientos petrolíferos, como nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. PVTsim, por su parte, posee una librería mucho más amplia que incluye, además de los compuestos en PVTi, otros compuestos mucho menos comunes en fluidos de yacimientos petrolíferos, como acetilenos, sales de bromo y gases nobles. Por tanto, PVTsim posee una librería de compuestos puros más completa que PVTi.

PVTi posee siete ecuaciones de estado diferentes, incluidas versiones de dos y tres parámetros de la SRK y PR, la ecuación SW, la ecuación ZJ y la ecuación original de Redlich y Kwong. PVTsim, por su parte, posee nueve ecuaciones, todas modificaciones de las ecuaciones SRK y PR. Si bien ambos simuladores implementan varias ecuaciones de estado, las versiones de tres parámetros de las ecuaciones SRK y PR son por mucho las más comúnmente utilizadas en la industria petrolera.

PVTsim se limita a las correlaciones de Pedersen y otros (2015) para la determinación de las propiedades críticas y acéntricas de fracciones y pseudo-componentes. PVTi, por su parte, posee más correlaciones, incluyendo las de Lee y Kesler (1976), Riazi (2005) y Pedersen y otros (2015). Así mismo, PVTi posee más correlaciones para la determinación de viscosidad que PVTsim.

- **Control de las variables del proceso**

PVTsim implementa únicamente el método de Pedersen (1982) para la división de la fracción pesada, además de dos metodologías para el agrupamiento de las

fracciones, donde ambas utilizan reglas de mezclado basadas en el porcentaje en peso. PVTi implementa más procedimientos de división y agrupamiento; sin embargo, no implementa ningún método basado en una distribución molar exponencial, la cual demostró excelentes resultados en esta investigación. Otro aspecto importante es la selección de los parámetros o propiedades a calcular en un experimento. PVTi permite seleccionar qué propiedades PVT serán calculadas con la ecuación de estado, mientras que en PVTsim realizar tal selección es imposible. Esto es una desventaja para PVTsim, ya que el programa es forzado a hacer cálculos que probablemente no se usarán, y estos cálculos suponen un mayor tiempo de cómputo.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- La ecuación PC-SAFT fue superior a las ecuaciones SRK y PR al modelar el comportamiento de petróleos negros en pruebas PVT de laboratorio, presentando errores menores al 6% en las propiedades estimadas.
- Las ecuaciones SRK y PR fueron superiores a la PC-SAFT al modelar el comportamiento de sistemas de gas condensado en pruebas PVT de laboratorio, presentando errores menores al 5% en las propiedades estimadas.
- La ecuación PC-SAFT presentó problemas para estimar presiones de saturación mayores a 5000 lpca, y para modelar el comportamiento de fluidos con alto porcentaje de dióxido de carbono.
- La ecuación Soave-BWR presentó problemas para calcular constantes de equilibrios de fluidos caracterizados con más de 11 componentes.
- Las ecuaciones SW, ZJ y Soave-BWR presentaron errores muy altos (mayores al 15%) en la predicción de presiones de saturación y densidades de los fluidos de la base de datos.
- Las ecuaciones SRK y PR fueron superiores al predecir las presiones de saturación de los fluidos de la base de datos, presentando errores de 9.4 y 10.88%, respectivamente.
- La ecuación PC-SAFT fue superior que las ecuaciones cúbicas al predecir las densidades de los fluidos de la base de datos, presentando un error porcentual promedio de 1.45%.
- Los modelos de distribución molar exponenciales de Lohrenz y Pedersen presentaron las mejores predicciones de densidad.

- El método de división de Behrens y Sandler presentó las mejores predicciones de presión de saturación; sin embargo, presentó las peores predicciones de densidad.
- La división de la fracción pesada por diferentes métodos tuvo poco efecto en el error porcentual promedio de las predicciones realizadas con la ecuación PC-SAFT.
- El programa elaborado para la simulación PVT con las ecuaciones PC-SAFT y Soave-BWR funcionó correctamente en la mayoría de los fluidos.

5.2 RECOMENDACIONES

- Hacer uso de la base de datos elaborada para futuras investigaciones relacionadas a simulación de pruebas PVT, generación de correlaciones empíricas u otras investigaciones.
- Incentivar al estudio de lenguajes de programación de alto nivel, como Visual Basic, Java o Python, para el desarrollo de aplicaciones matemáticas.
- Desarrollar esquemas de caracterización, modificaciones de las ecuaciones de estado y correlaciones de propiedades que mejoren las predicciones realizadas con ecuaciones de estado.
- Profundizar en el desarrollo de la ecuación PC-SAFT como herramienta para el cálculo de propiedades PVT, ya que esta ecuación demostró un gran potencial en esta investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmed, T. (2016). Equations of State and PVT Analysis (2da Edición). Houston: Gulf Publishing Company.
- Ahmed, T. (2007). Equations of State and PVT Analysis. Houston: Gulf Publishing Company.
- Ahmed, T., Cady, G., & Story, A. (1985). A Generalized Correlation for Characterizing the Hydrocarbon Heavy Fractions. Paper SPE 14266. Presentado en la 60ta Conferencia Técnica Anual de la SPE. Las Vegas. Septiembre, 22-25.
- Al-Ajmi, M., Tybjerg, P., & Rasmunssen, C. (2011). EoS Modeling for Two Major Kuwaiti Oil Reservoirs. Paper SPE 141241. Presentado en la SPE Middle East Oil and Gas Show Conference. Bahrain, Septiembre, 25-28.
- Arias, F. (2012). El Proyecto de Investigación (6ta Edición). Caracas: Episteme.
- Behrens, R., & Sandler, S. (1986). The Use of Semi-Continuous Description to Model the C7+ Fraction in Equation-of-State Calculation. Paper SPE/DOE 14925. Presentado en el 5to Simposio Anual sobre EOR. Tulsa, Oklahoma, Abril, 20-23.
- Bendict, M., Webb, G., & Rubin, L. (1940). An Experimental Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures, Methane, Ethane, Propane and n-Butane. Journal of Chemistry and Physics, 8 334-345.
- Carvajal, J., & Rodriguez, Y. (2011). Estudio de la Utilidad Práctica de las Ecuaciones de Estado en los Procesos de Tratamiento y Acondicionamiento del Gas Natural. Tesis de Grado. Universidad de Oriente, Monagas.
- Cengel, Y., & Boles, M. (2012). Termodinámica (7ma Edición). New York: McGraw-Hill.

- Coats, K., & Smart, G. (1986). Application of a Regression-Based EOS PVT Program to Laboratory Data. *SPE Reservoir Engineering*, 277-299.
- Danesh, A. (1998). *PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*. Amsterdam: Elsevier.
- Elsharkawy, A. (2003). An Empirical Model for Estimating the Saturation Pressures of Crude Oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 38 57– 77.
- Gonzales, D., Ting, D., Hirasaki, G., & Chapman, W. (2005). Prediction of Asphaltene Instability under Gas Injection with the PC-SAFT Equation of State. *Energy and Fuels*, (19) 1230-1234.
- Gross, J., & Sadowski, G. (2001). Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 40 1244-1260.
- Hong, K. (1982). Lumped-Component Characterization of Crude Oils for Compositional Simulation. Paper SPE/DOE 10691: Presentado en el 3er Simposio sobre EOR . Tulsa, Oklahoma, Abril, 4-7.
- HosseiniFar, P., Assareh, M., & Ghotbi, C. (2016). Developing a New Model for the Determination of Petroleum Fraction PC-SAFT Parameters to Model Reservoir Fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 412 145-157.
- Intevp, S.A. (2008). Reporte PVT, Pozo ORS-82, Campo Orocuál, Formación Las Piedras. Monagas.
- Jaubert, J., Avaulle, L., & Souvay, J. (2002). A Crude Oil Data Bank Containing More Than 5000 PVT and Gas Injection Data. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 34 65-107.
- Katz, D. (1983). Overview of Phase Behavior of Oil and Gas Production. *Journal of Petroleum Technology*, 1205-1214.

- Katz, D., & Firoozabadi, A. (1978). Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients. *Journal of Petroleum Technology*, (Noviembre), 1649–1655.
- Kesler, M., & Lee, B. (1976). Improve Prediction of Enthalpy of Fractions. *Hydrocarbon Processing*, (Marzo) 153-158.
- Kontogeorgis, G. M., & Folas, G. K. (2010). *Thermodynamic Models for Industrial Applications*. West Sussex: Wiley.
- Lee, S. (1979). Experimental and Theoretical Studies on the Fluid Properties Required for Simulation of Thermal Processes. Paper SPE 8393. Presentado en la 54ta Conferencia Técnica Anual de la SPE. Las Vegas, Nevada, Septiembre, 23-26.
- Leekumjorn, S., & Krebjerg, K. (2012). Phase Behavior of Reservoir Fluids: Comparisons of PC-SAFT and Cubic EOS Simulations. *Fluid Phase Equilibria*, 18-23.
- Levin, R., & Rubin, D. (2010). *Estadística para Administración y Economía (Séptima Edición)*. México: Pearson.
- Liang, X., Yan, W., Thomsen, K., & Kontogeorgis, G. (2014). On Petroleum Fluid Characterization with the PC-SAFT Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 255-268.
- Lohrenz, J., Bray, B., & Clark, C. (1964). Calculating Viscosities of Reservoir Fluids from Their Compositions. *Journal of Petroleum Technology*, (Octubre) 1171-1176.
- Martínez, M. (2012). *Caracterización de la Variación Composicional de los Fluidos con Profundidad del Campo Boquerón, Mediante el ajuste de la Ecuación de Estado*. Tesis de Grado. Universidad de Oriente, Monagas.
- McCain, W. (1990). *The Properties of Petroleum Fluids (2da Edición)*. Oklahoma: PennWell Books.

- Naji, H. (2011). Comparative Study of the C7+ Characterization Methods: An Object Oriented Approach. Arab Journal of Science and Engineering, 361423-1446.
- Negehban, S., Pedersen, K., Al Baisoni, M., & Sah, P. (2010). An Eos Model for an Middle East Reservoir With an Extensive EOR PVT Data Material. Paper SPE 136530. Presentado en el Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference. Abu Dhabi, Noviembre, 1-4.
- Nes, K., & Westerns, H. (1951). Aspects of the Constitution of Mineral Oils. New York: Elsevier.
- Paris, M. (2009). Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos. Maracaibo.
- Pedersen, K., & Sorensen, C. (2007). PC-SAFT Equation of State Applied to Petroleum Reservoir Fluids. California: SPE.
- Pedersen, K., Christensen, P., & Shaikh, J. (2015). Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids (2da Edición). Boca Raton: Taylor & Francis.
- Pedersen, K., Leekumjorn, S., Krejbjerg, K., & Azeem, J. (2012). Modeling of EOR PVT Data Using PC-SAFT Equation. SPE-162346-PP. Presentado en la Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference. Abu Dhabi, UAE. Noviembre, 11-14.
- Pedersen, K., Thomassen, P., & Fredenslund, A. (1982). Phase Equilibria and Separation Process. Reporte SEP, 8207. Dinamarca: Institute for Kemiteknik.
- Peneloux, A., Rauzy, E., & Fréze, R. (1982). A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. Fluid Phase Equilibria, 8 7-23.
- Peng, D., & Robinson, D. (1976). A New Two Constant Equation of State. Industrial Engineering and Chemistry Fundamentals, 15 59-64.
- Pinzón, C., Valderrama, F., & Vélez, J. (2013). Cálculos del Equilibrio Líquido-Vapor con la Ecuación de Estado PC-SAFT Aplicados a Sistemas de Hidrocarburos. Revista Ingeniería y Región, 99-109.

- Redlich, O., & Kwong, J. (1949). On the Thermodynamics of Solutions. An Equation of State. Fugacities. *Chemical Reviews*, 44 233-247.
- Reid, R., Prausnitz, J., & Sherwood, T. (1987). *The Properties of Gases and Liquids* (4ta Edición). New York: McGraw-Hill.
- Riazi, M. (2005). *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. Philadelphia: ASTM Manual Series.
- Ruíz, M. (2007). *Establecimiento de Proceso de Validación y Ajuste de Parámetros PVT en el Laboratorio*. Tesis de Grado. Lima, Perú.
- Schlumberger. (2009). *PVTi Reference Manual* (2009.1).
- Schmidt, G., & Wenzel, H. (1980). A Modified van der Waals Type Equation of State. *Chemical Engineering Science*, 1351503-1512.
- Soave, G. (1995). A Non-cubic Equation of State for the Treatment of Hydrocarbon Fluids at Reservoir Conditions. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 34 3981-3994.
- Soave, G. (1999). An Effective Modifiacion of the Benedict-Webb-Rubin Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 164 152-172.
- Soave, G. (1972). Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chemical Engineering and Science*, 27 1197-1203.
- Solms, N., Michelsen, M., & Kontogeorgis, G. (2003). Computational and Physical Performance of a Modified PC-SAFT Equation of State for Highly Asymmetric and Associating Mixtures. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 42 1098-1105.
- Stegun, I., & Milton, A. (1970). *Handbook of Mathematical Functions*. New York: Dover Publications.

- Urbina, R. (2007). Impacto de la Caracterización de la fracción C7+ sobre las Predicciones del Comportamiento de Fases y Estimaciones de Producción. Tesis de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Valdéz, J. (2014). Un Método de Caracterización de Fracciones de Petróleo a través de una Mezcla de Componentes Identificables. Tesis de Grado. Instituto Tecnológico de Celaya, Celaya, México.
- Whitson, C. (1983). Characterizing Hydrocarbon-Plus Fractions. Society of Petroleum Engineers Journal, 275 (Agosto), 683.
- Whitson, C. (1984). Effect of C7+ Properties of Equation-of-State Predictions. Society of Petroleum Engineers Journal, 685-696.
- Wilson, G. (1968). A Modified Redlich-Kwong EOS, Application to General Physical Data Calculations. Paper 15C. presentado en la Annual AIChE National Meeting. Cleveland, Mayo, 4-7.
- Wu, R., & Rosenegger, L. (1997). EOS Oil Characterization Aids Integrated Reservoir Studies. Paper 97-05. Presentado en la 48th Annual Technical Meeting of The Petroleum Society in Calgary. Alberta, Junio 8 - 11.
- Yan, W., Varzandeh, F., & Stenby, E. (2014). PVT Modeling of Reservoir Fluids Using PC-SAFT EoS and Soave-BWR EoS. Fluid Phase Equilibria, 97-123.
- Zudkevitch, D., & Joffe, J. (1970). Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibria with the Redlich-Kwong Equation of State. AIChE Journal, 16 112-119.

APÉNDICES

APÉNDICE A

**RESUMEN DE ECUACIONES PC-SAFT Y SOAVE-BENEDICT-
WEBB-RUBIN**

ECUACIÓN PC-SAFT (*PERTURBED-CHAIN STATISTICAL ASSOCIATING FLUID THEORY*)

En esta sección, se presenta el resumen de ecuaciones para el cálculo de factor de compresibilidad y coeficientes de fugacidad con la ecuación de estado PC-SAFT. Primero se presentará la determinación de la energía libre de Helmholtz \tilde{a}^{res} , ya que todas las demás propiedades pueden obtenerse como derivadas de \tilde{a}^{res} . Luego se presentarán las ecuaciones para el cálculo del factor de compresibilidad de acuerdo a Gross y Sadowski (2001) y, finalmente, las ecuaciones para el cálculo del coeficiente de fugacidad de acuerdo a una combinación de la ecuación original y la versión simplificada de la PC-SAFT de Solms, Michelsen y Kontogeorgis (2003).

Energía libre de Helmholtz

La energía libre residual de Helmholtz viene dada por una contribución de cadena dura \tilde{a}^{hc} y una contribución de dispersión \tilde{a}^{disp} :

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} \quad (A.1)$$

- **Contribución de cadena dura:**

La contribución de cadena dura viene dada por:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i(m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (A.2)$$

Donde \bar{m} es el número de segmento promedio de la mezcla:

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (A.3)$$

\tilde{a}^{hs} es el término de esfera dura:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (A.4)$$

La función de distribución radial g_{ii}^{hs} viene dada por:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1 - \zeta_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad (A.5)$$

Donde ζ_n es:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (A.6)$$

El término d_i , que representa el diámetro del segmento como función de la temperatura, viene dado por:

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp\left(-3 \frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (A.7)$$

- **Contribución de dispersión:**

La contribución de dispersión de la energía libre de Helmholtz viene dada por:

$$\bar{a}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (A.8)$$

Donde C_1 es una abreviación para la expresión de compresibilidad:

$$C_1 = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} \\ = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^2} \right)^{-1} \quad (A.9)$$

Donde η es la densidad reducida. Los términos $\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3}$ y $\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3}$ son también abreviaciones:

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (A.10)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (A.11)$$

Donde σ_{ij} y ε_{ij} vienen dados por:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (A.12)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (A.13)$$

Donde k_{ij} es el coeficiente de interacción binario entre los componentes i y j .

$I_1(n, \bar{m})$ y $I_2(n, \bar{m})$ se determinan mediante:

$$I_1(n, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (\text{A.14})$$

$$I_2(n, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (\text{A.15})$$

Donde a_i y b_i dependen del tamaño de la cadena:

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} a_{2i} \quad (\text{A.16})$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} b_{2i} \quad (\text{A.17})$$

Y las constantes a_{0i} , a_{1i} , a_{2i} , b_{0i} , b_{1i} y b_{2i} se obtienen de la siguiente tabla:

Tabla A.1. Constantes universales de la ecuación PC-SAFT.

i	a_{0i}	a_{1i}	a_{2i}	b_{0i}	b_{1i}	b_{2i}
0	0.91056314	-0.30840169	-0.09061484	0.72409469	-0.57554981	0.09768831
1	0.63612814	0.18605312	0.45278428	2.23827919	0.69950955	-0.2557575
2	2.68613479	-2.50300473	0.59627007	-4.00258495	3.89256734	-9.15585615
3	-26.5473625	21.4197936	-1.72418291	-21.0035768	-17.2154716	20.642076
4	97.7592088	-65.2558853	-4.13021125	26.8556414	192.672264	-38.8044301
5	-159.591541	83.3186805	13.7766319	206.551338	-161.826462	93.6267741
6	91.2977741	-33.7469229	-8.67284704	-355.602356	-165.207693	-29.6669056

Fuente: Gross y Sadowski (2001).

Factor de compresibilidad

La presión P y temperatura T del sistema se relaciona con el factor de compresibilidad mediante:

$$P = ZkT\rho \left(10^{10} \frac{\text{\AA}}{m} \right)^3 \quad (\text{A.18})$$

Donde k es la constante de Boltzman (1.38065×10^{-23} J/K), y ρ es el número de densidad de las moléculas, definido por:

$$\rho = \frac{6}{\pi} \eta \left(\sum_i x_i m_i d_i^3 \right)^{-1} \quad (\text{A.19})$$

Donde η es la densidad reducida. El factor de compresibilidad se deriva de la siguiente ecuación termodinámica:

$$Z = 1 + \eta \left(\frac{\partial \widetilde{a}^{res}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} \quad (A.20)$$

Substituyendo la ecuación A. 1 en la ecuación A. 20, se puede escribir a Z como una contribución ideal Z^{ideal} , de cadena dura Z^{hc} y de dispersión Z^{disp} :

$$Z = Z^{ideal} + Z^{hc} + Z^{disp} \quad (A.21)$$

Donde $Z^{ideal} = 1$.

- **Contribución de cadena dura**

La contribución de cadena dura viene dada por:

$$Z^{hc} = \bar{m}Z^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{hs})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \quad (A.22)$$

Donde Z^{hs} y $\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho}$ se determinan mediante:

$$Z^{hs} = \frac{\zeta_3}{(1 - \zeta_3)} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{\zeta_0(1 - \zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3 - \zeta_3\zeta_2^3}{\zeta_0(1 - \zeta_3)^3} \quad (A.23)$$

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial \rho} = & \frac{\zeta_3}{(1 - \zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left(\frac{3\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2\zeta_3}{(1 - \zeta_3)^3} \right) \\ & + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left(\frac{4\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2\zeta_3}{(1 - \zeta_3)^4} \right) \end{aligned} \quad (A.24)$$

Y el término g_{ii}^{hs} viene dado por la ecuación A. 5.

- **Contribución de dispersión**

La contribución de dispersión del factor de compresibilidad viene dada por:

$$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho\bar{m} \left[C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} + C_2 \eta I_2 \right] \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (A.25)$$

Donde:

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} = \sum_{j=0}^6 a_j(\bar{m})(j+1)\eta^j \quad (A.26)$$

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} = \sum_{j=0}^6 b_j(\bar{m})(j+1)\eta^j \quad (A.27)$$

Con $a_j(\bar{m})$ y $b_j(\bar{m})$ determinados mediante las ecuaciones A.16 Y A.17. C_1 viene dado por la ecuación A.9 y C_2 mediante:

$$C_2 = \frac{\partial C_1}{\partial \eta} = -C_1^2 \left(\bar{m} \frac{-4\eta^2 + 20\eta + 8}{(1-\eta)^5} + (1-m) \frac{2\eta^3 + 12\eta^2 - 48\eta + 40}{[(1-\eta)(2-\eta)]^3} \right) \quad (A.28)$$

- **Solución por el método de Newton-Raphson**

El cálculo del factor de compresibilidad a una presión y temperatura dada requiere de la determinación de una densidad reducida que satisfaga las ecuaciones A.18 y A.21. Esta densidad reducida se puede hallar a través del método iterativo de Newton-Raphson. Combinando las ecuaciones A.18 y A.21 y reordenando, se tiene:

$$0 = 1 + Z^{hc} + Z^{disp} - \frac{P}{kT\rho} \left(10^{10} \frac{\text{\AA}}{m} \right)^{-3} = f(\eta) \quad (A.29)$$

$f(\eta)$ es la función objetivo y su derivada $f'(\eta)$ viene dada por:

$$f'(\eta) = \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \eta} + \frac{\partial Z^{disp}}{\partial \eta} - \frac{P}{kT} \left(10^{10} \frac{\text{\AA}}{m} \right)^{-3} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{1}{\rho} \right) \quad (A.30)$$

La derivada del término de la contribución de cadena dura $\frac{\partial Z^{hc}}{\partial \eta}$ viene dada por:

$$\frac{\partial Z^{hc}}{\partial \eta} = \bar{m} \frac{\partial Z^{hs}}{\partial \eta} - \sum_i x_i (m_i - 1) \frac{\partial}{\partial \eta} \left((g_{ii}^{hs})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \right) \quad (A.31)$$

$$\frac{\partial Z^{hs}}{\partial \eta} = \frac{1}{\eta(1-\eta)} Z^{hs} + \frac{\eta}{(1-\eta)^3} \left(\frac{3\beta_1\beta_2}{\beta_0} + \frac{\beta_2^3(3-2\eta)(1+\eta)}{\beta_0(1-\eta)} \right) \quad (A.32)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \eta} \left((g_{ii}^{hs})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \right) \\ &= \frac{\eta}{(1-\eta)^4} \left[d_{ij}\beta_2 \left(6 + d_{ij}\beta_2 \left[4 + \frac{12\eta}{1-\eta} \right] \right) \right. \\ & \quad \left. - \left(2(d_{ij}\beta_2)^2 - \left(\frac{1-\eta}{\eta} \right)^2 \right) \left((g_{ii}^{hs})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \right) \right] (g_{ii}^{hs})^{-1} \end{aligned} \quad (A.33)$$

$$d_{ij} = \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \quad (\text{A. 34})$$

$$\beta_n = \frac{\sum x_i m_i d_i^n}{\sum x_i m_i d_i^3} n \in \{0, 1, 2\} \quad (\text{A. 35})$$

La derivada del término de la contribución de dispersión $\frac{\partial Z^{disp}}{\partial \eta}$ viene dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z^{disp}}{\partial \eta} = & -12 \frac{\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3}}{\sum x_i m_i d_i^3} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} \right) \\ & - 6\overline{m} \frac{\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3}}{\sum x_i m_i d_i^3} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left(C_1 \eta \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} (C_2 \eta^2 I_2) \right] \end{aligned} \quad (\text{A. 36})$$

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left(C_1 \eta \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} \right) = C_2 \eta \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} + C_1 \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} \right) \quad (\text{A. 37})$$

$$\frac{\partial}{\partial \eta} (C_2 \eta^2 I_2) = \frac{\partial C_2}{\partial \eta} \eta^2 I_2 + C_2 \frac{\partial(\eta^2 I_2)}{\partial \eta} \quad (\text{A. 38})$$

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} \right) = \sum_{j=0}^6 a_j(\overline{m}) (j+1)^2 \eta^j \quad (\text{A. 39})$$

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} \right) = \sum_{j=0}^6 b_j(\overline{m}) (j+1)^2 \eta^j \quad (\text{A. 40})$$

$$\frac{\partial(\eta^2 I_2)}{\partial \eta} = \sum_{j=0}^6 b_j(\overline{m}) (j+2) \eta^{j+1} \quad (\text{A. 41})$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial \eta} = 2 \frac{C_2^2}{C_1} - C_1^2 [\overline{m} W_1 + (\overline{m} - 1) W_2] \quad (\text{A. 42})$$

$$W_1 = \frac{-12(\eta^2 - 6\eta - 5)}{(1 - \eta)^6} \quad (\text{A. 43})$$

$$W_2 = \frac{6(\eta^2 + 4\eta - 8)([1 - \eta][2 - \eta]) - 6(\eta^3 + 6\eta^2 - 24\eta + 20)(2\eta - 3)}{([1 - \eta][2 - \eta])^4} \quad (\text{A. 44})$$

Por último, la derivada del término $\frac{1}{\rho}$ es:

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{1}{\rho} \right) = -\frac{\pi}{6} \sum x_i m_i d_i^3 \frac{1}{\eta^2} \quad (\text{A. 45})$$

En el Apéndice B, se muestra el diagrama de flujo del algoritmo implementado para la solución de la densidad reducida por el método de Newton-Raphson. Gross y Sadowski (2003) recomiendan valores iniciales de densidad reducida de 0.5 para líquidos y 10^{-10} para gases. En esta investigación, se utilizaron valores iniciales de 0.4 para líquidos y 10^{-4} para gases, obteniéndose una convergencia rápida en todos los cálculos realizados.

Coefficientes de fugacidad

El coeficiente de fugacidad φ_k del componente k se relaciona con el potencial químico residual de acuerdo a:

$$\ln \varphi_k = \frac{\mu_k^{res}(T, v)}{kT} - \ln Z \quad (\text{A. 46})$$

La ecuación A. 46 también puede escribirse como (Kontogeorgis, 2007):

$$\ln \varphi_k = \left(\frac{\partial A_{hc}^r}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_j} + \left(\frac{\partial A_{dsp}^r}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_j} + \left(\frac{\partial A_{asoc}^r}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_j} - \ln Z \quad (\text{A. 47})$$

Donde A_{hc}^r , A_{dsp}^r y A_{asoc}^r son las energías residuales de cadena dura, dispersión y asociación, respectivamente. Para fluidos no asociativos, como las mezclas de hidrocarburos, el término de asociación se desprecia. Como no se trabajaron fluidos asociativos en esta investigación, no se desarrollará este término en el análisis siguiente. La contribución de cadena dura, de acuerdo a la versión de la PC-SAFT modificada por Solms, Michelsen y Kontogeorgis (2003) viene dada por:

$$\left(\frac{\partial A_{hc}^r}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_j} = m_k \left[\frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} - \ln g^{hs}(d) \right] + \ln g^{hs}(d) + F \quad (\text{A. 48})$$

$$F = \frac{m_k d_k^3 \rho \bar{m} \pi}{6} \left[\frac{4 - 2\eta}{(1 - \eta)^3} - \frac{5 - 2\eta}{(1 - \eta)(2 - \eta)} \right] \quad (\text{A.49})$$

$$g^{hs}(d) = \frac{2 - \eta}{2(1 - \eta)^3} \quad (\text{A.50})$$

La contribución de dispersión de la PC-SAFT original viene dada por:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A_{dsp}^r}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_j} &= -2\pi\rho \left[\frac{\partial I_1}{\partial x_k} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} + I_1 \frac{\partial \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3}}{\partial x_k} \right] \\ &- \pi\rho \left[\left(m_k C_1 I_2 + \bar{m} \frac{\partial C_1}{\partial x_k} I_2 + \bar{m} C_1 \frac{\partial I_2}{\partial x_k} \right) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} + \bar{m} C_1 I_2 \frac{\partial \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3}}{\partial x_k} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.51})$$

$$\frac{\partial \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3}}{\partial x_k} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\varepsilon_{kj}}{KT} \right) \sigma_{kj}^3 \quad (\text{A.52})$$

$$\frac{\partial \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3}}{\partial x_k} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\varepsilon_{kj}}{KT} \right)^2 \sigma_{kj}^3 \quad (\text{A.53})$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial x_k} = C_2 \frac{\partial \eta}{\partial x_k} - C_1^2 \left[m_k \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} - m_k \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^2} \right] \quad (\text{A.54})$$

$$\frac{\partial I_1}{\partial x_k} = \sum_{i=0}^6 \left[a_i(\bar{m}) i \frac{\partial \eta}{\partial x_k} \eta^{i-1} + \frac{\partial a_i}{\partial x_k} \eta^i \right] \quad (\text{A.55})$$

$$\frac{\partial I_2}{\partial x_k} = \sum_{i=0}^6 \left[b_i(\bar{m}) i \frac{\partial \eta}{\partial x_k} \eta^{i-1} + \frac{\partial b_i}{\partial x_k} \eta^i \right] \quad (\text{A.56})$$

$$\frac{\partial a_i}{\partial x_k} = \frac{m_k}{\bar{m}^2} a_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left(3 - \frac{4}{\bar{m}} \right) a_{2i} \quad (\text{A.57})$$

$$\frac{\partial b_i}{\partial x_k} = \frac{m_k}{\bar{m}^2} b_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left(3 - \frac{4}{\bar{m}} \right) b_{2i} \quad (\text{A.58})$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial x_k} = \frac{\pi}{6} \rho m_k d_k^3 \quad (\text{A.59})$$

Nomenclatura:

- P : Presión, Pa
 T : Temperatura, K
 m : número de segmentos por cadena
 σ : diámetro del segmento, Å
 d : diámetro dependiente de la temperatura, Å
 ε : energía del segmento, J
 x_i : fracción molar del componente i
 η : densidad reducida
 ρ : número de densidad de las moléculas, $\frac{1}{\text{Å}^3}$
 g_{ii}^{hs} : función de distribución radial
 $\tilde{\alpha}^{res}$: energía reducida de Helmholtz
 k : constante de Boltzman, 1.38065×10^{-23} J/K
 Z : factor de compresibilidad
 φ_k : coeficiente de fugacidad el componente k
 k_{ij} : coeficiente de interacción binaria entre los componentes i y j

ECUACIÓN DE BENEDICT, WEBB Y RUBIN MODIFICADA POR SOAVE (SOAVE-BWR)

En esta sección, se presenta el resumen de ecuaciones para el cálculo de factor de compresibilidad y coeficientes de fugacidad con la ecuación de estado de Benedict, Webb y Rubin modificada por Soave (1999), tal como se presenta en el documento original (Soave, 1999; 1995).

Factor de compresibilidad

La ecuación Soave-BWR tiene la siguiente forma:

$$Z = \frac{P}{RT\rho} = 1 + B\rho + D\rho^4 + E\rho^2(1 + F\rho^2)\exp(-F\rho^2) \quad (B.1)$$

Donde ρ es la densidad molar. En términos de propiedades reducidas, la ecuación tiene la forma:

$$\psi[1 + \beta\psi + \delta\psi^4 + \varepsilon\psi^2(1 + \phi\psi^2)\exp(-\phi\psi^2)] = \frac{P_r}{T_r} \quad (B.2)$$

Donde $\psi = \frac{1}{Z} \frac{P_r}{T_r}$ es la densidad reducida. β , δ , ε y ϕ dependen de los parámetros B , D , E y F y la temperatura del sistema. Estos se determinan mediante:

$$\beta = B \left(\frac{P_c}{RT_c} \right) = \beta_c + 0.422 \left(1 - \frac{1}{T_r^{1.6}} \right) + 0.234\omega \left(1 - \frac{1}{T_r^3} \right) \quad (B.3)$$

$$\delta = D \left(\frac{P_c}{RT_c} \right)^4 = \delta_c \left[1 + d_1 \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) + d_2 \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right)^2 \right] \quad (B.4)$$

$$\varepsilon = E \left(\frac{P_c}{RT_c} \right)^2 = \varepsilon_c + e_1 \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) + e_2 \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right)^2 + e_3 \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right)^3 \quad (B.5)$$

$$\phi = F \left(\frac{P_c}{RT_c} \right)^2 = fZ_c^2 \quad (B.6)$$

Donde:

$$d_1 = 0.4912 + 0.6478\omega \quad (B.7)$$

$$d_2 = 0.3000 + 0.3619\omega \quad (B.8)$$

$$e_1 = 0.0841 + 0.1318\omega + 0.0018\omega^2 \quad (B.9)$$

$$e_2 = 0.0750 + 0.2408\omega - 0.0140\omega^2 \quad (B.10)$$

$$e_3 = -0.0065 + 0.1798\omega - 0.0078\omega^2 \quad (B.11)$$

$$f = 0.77 \quad (B.12)$$

$$\beta_c = bZ_c \quad (B.13)$$

$$\delta_c = dZ_c^4 \quad (B.14)$$

$$\varepsilon_c = eZ_c^2 \quad (B.15)$$

$$e = (2 - 5Z_c) / [(1 + f + 3f^2 - 2f^3)\exp(-f)] \quad (B.16)$$

$$d = [1 - 2Z_c - e(1 + f - 2f^2)\exp(-f)]/3 \quad (B.17)$$

$$b = Z_c - 1 - d - e(1 + f)\exp(-f) \quad (B.18)$$

Estas ecuaciones pueden usarse directamente en compuestos puros. Para mezclas, Soave desarrolló reglas de mezclado basadas en reglas de mezclado de ecuaciones cúbicas para determinar las propiedades críticas y el factor acéntrico de la mezcla. De esa forma, la mezcla es modelada en la ecuación de estado como si fuese un compuesto puro. Las reglas de mezclado tienen la siguiente forma (Soave, 1995):

Términos de compuestos puros:

$$m_i = 1.25\omega_i \quad (B.19)$$

$$S_{1,ii} = \frac{T_{ci}^2}{P_{ci}}(1 + m_i)^2 \quad (B.20)$$

$$S_{2,ii} = \frac{T_{ci}}{P_{ci}}m_i^2 \quad (B.21)$$

Términos binarios:

$$S_{1,ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{S_{1,ii}S_{1,jj}} \quad (B.22)$$

$$S_{2,ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{S_{2,ii}S_{2,jj}} \quad (B.23)$$

Sumatorias:

$$sum_{1i} = \sum_j x_j S_{1,ji} \quad (B.24)$$

$$sum_{2i} = \sum_j x_j S_{2,ji} \quad (B.25)$$

$$S_{1m} = \sum_i x_i sum_{1i} \quad (B.26)$$

$$S_{2m} = \sum_i x_i sum_{2i} \quad (B.27)$$

$$S_{3m} = \sum_i x_i (T_{ci}/P_{ci}) \quad (B.28)$$

Propiedades críticas y factor acéntrico:

$$T_{cm} = \frac{S_{1m}}{(\sqrt{S_{2m}} + \sqrt{S_{3m}})^2} \quad (B.29)$$

$$P_{cm} = \frac{T_c}{S_{3m}} \quad (B.30)$$

$$Z_{cm} = \frac{\sum_i (x_i Z_{ci} T_{ci}/P_{ci})}{\sum_i (x_i T_{ci}/P_{ci})} \quad (B.31)$$

$$m_m = \sqrt{\frac{S_{2m}}{S_{3m}}} \quad (B.32)$$

$$\omega_m = \frac{m_m}{1.25} \quad (B.33)$$

- **Solución por el método de Newton-Raphson**

Se puede determinar la densidad reducida en la ecuación A.2 con el método iterativo de Newton-Raphson. Reordenando esta ecuación, se tiene:

$$0 = \psi[1 + \beta\psi + \delta\psi^4 + \varepsilon\psi^2(1 + \phi\psi^2)\exp(-\phi\psi^2)] - \frac{P_r}{T_r} = f(\psi) \quad (B.34)$$

$f(\psi)$ es la función objetivo y su derivada $f'(\psi)$ es:

$$f'(\psi) = 1 + 2\beta\psi + 5\delta\psi^4 + 3\varepsilon\psi^2 \left(1 + \phi\psi^2 - \frac{2}{3}\phi^2\psi^4\right) \exp(-\phi\psi^2) \quad (B.35)$$

El algoritmo implementado para el cálculo de la densidad reducida y el factor de compresibilidad se muestra en el Apéndice B. Soave (1995) sugiere utilizar los siguientes valores de densidad reducida:

Para líquidos a temperatura sub-crítica:

$$\psi = 1/Z_c^{1+(1-T_r)^{2/7}} \quad (B.36)$$

Para gases a temperatura sub-crítica:

$$\psi = (P_r/T_r)/(1 + \beta P_r/T_r) \quad (B.37)$$

Para fluidos a temperatura mayor a la temperatura crítica, Soave (1995) recomienda generar una raíz tentativa con una ecuación cúbica, de manera que se asegure una tendencia correcta en la región crítica.

Coefficientes de fugacidad

Soave (1999) propone el siguiente procedimiento para el cálculo de los coeficientes de fugacidad en una mezcla:

- 1) Calcular T_{cm} , P_{cm} , Z_{cm} y ω_m con las ecuaciones B. 19 – B. 33
- 2) Calcular β , δ , ε y ϕ con las ecuaciones B. 3 – B. 18
- 3) Calcular la densidad reducida ψ de la ecuación B. 2 con el método iterativo de Newton-Raphson o cualquier otro método numérico y luego calcular $Z = (P_r/T_r)/\psi$.
- 4) Calcular las siguientes derivadas:

$$\frac{\partial S_1}{\partial n_i} = 2sum_{1i} - 2S_{1m} \quad (B.38)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial n_i} = 2sum_{2i} - 2S_{2m} \quad (B.39)$$

$$\frac{\partial S_3}{\partial n_i} = \frac{T_{ci}}{P_{ci}} - \frac{T_{cm}}{P_{cm}} \quad (B.40)$$

$$\left(\frac{\partial T_c}{\partial n_i}\right)_{n_j \neq i} = T_{cm} \left(\frac{\partial S_1 / \partial n_i}{S_{1m}} - \frac{\frac{\partial S_2 / \partial n_i}{\sqrt{S_{2m}}} + \frac{\partial S_3 / \partial n_i}{\sqrt{S_{3m}}}}{\sqrt{S_{2m}} + \sqrt{S_{3m}}} \right) \quad (B.41)$$

$$\left(\frac{\partial Z_c}{\partial n_i}\right)_{n_j \neq i} = \frac{T_{ci}/P_{ci}}{T_{cm}/P_{cm}}(Z_{ci} - Z_{cm}) \quad (B.42)$$

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial n_i}\right)_{n_j \neq i} = \frac{\omega_m}{2} \left(\frac{\partial S_2 / \partial n_i}{S_{2m}} - \frac{\partial S_3 / \partial n_i}{S_{3m}} \right) \quad (B.43)$$

$$\left(\frac{\partial e}{\partial n_i}\right) = -5 \frac{(\partial Z_c / \partial n_i)}{(1 + f + 3f^2 - 2f^3) \exp(-f)} \quad (B.44)$$

$$\left(\frac{\partial d}{\partial n_i}\right) = \frac{1}{3} \left[-2 \left(\frac{\partial Z_c}{\partial n_i}\right) - \left(\frac{\partial e}{\partial n_i}\right) (1 + f - 2f^2) \exp(-f) \right] \quad (B.45)$$

$$\left(\frac{\partial b}{\partial n_i}\right) = \frac{\partial Z_c}{\partial n_i} - \frac{\partial d}{\partial n_i} - \frac{\partial e}{\partial n_i} (1 + f) \exp(-f) \quad (B.46)$$

$$\left(\frac{\partial \beta_c}{\partial n_i}\right) = Z_c \left(\frac{\partial b}{\partial n_i}\right) + b \left(\frac{\partial Z_c}{\partial n_i}\right) \quad (B.47)$$

$$\left(\frac{\partial \delta_c}{\partial n_i}\right) = Z_c^4 \left(\frac{\partial d}{\partial n_i}\right) + 4dZ_c^3 \left(\frac{\partial Z_c}{\partial n_i}\right) \quad (B.48)$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_c}{\partial n_i}\right) = Z_c^2 \left(\frac{\partial e}{\partial n_i}\right) + 2eZ_c \left(\frac{\partial Z_c}{\partial n_i}\right) \quad (B.49)$$

$$T_c \left(\frac{\partial(\beta - \beta_c)}{\partial T_c}\right) = \frac{1}{T_r} \left(\frac{\partial(\beta - \beta_c)}{\partial(1/T_r)}\right) = -\frac{1}{T_{cm}} \left(\frac{1.6 * 0.422}{T_r^{1.6}} + \omega \frac{3 * 0.234}{T_r^3} \right) \quad (B.50)$$

$$\left(\frac{\partial(\beta - \beta_c)}{\partial \omega}\right) = 0.234 \left(1 - \frac{1}{T_r^3}\right) \quad (B.51)$$

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial n_i}\right) = \left(\frac{\partial \beta_c}{\partial n_i}\right) + \left(T_c \frac{\partial(\beta - \beta_c)}{\partial T_c}\right) \left(\frac{\partial T_c}{\partial n_i}\right) + \left(\frac{\partial(\beta - \beta_c)}{\partial \omega}\right) \left(\frac{\partial \omega}{\partial n_i}\right) \quad (B.52)$$

$$T_c \left(\frac{\partial(\delta/\delta_c)}{\partial T_c}\right) = \frac{1}{T_r} \left(\frac{\partial(\delta/\delta_c)}{\partial(1/T_r)}\right) = \frac{1}{T_r} \left[d_1 + 2d_2 \left(\frac{1}{T_r} - 1\right) \right] \quad (B.53)$$

$$\left(\frac{\partial(\delta/\delta_c)}{\partial \omega}\right) = 0.6478 \left(\frac{1}{T_r} - 1\right) + 0.3619 \left(\frac{1}{T_r} - 1\right)^2 \quad (B.54)$$

$$\left(\frac{\partial \delta}{\partial n_i}\right) = \left(\frac{\delta}{\delta_c}\right) \left(\frac{\partial \delta_c}{\partial n_i}\right) + \delta_c \left[T_c \left(\frac{\partial(\delta/\delta_c)}{\partial T_c}\right) \frac{1}{T_c} \left(\frac{\partial T_c}{\partial n_i}\right) + \left(\frac{\partial(\delta/\delta_c)}{\partial \omega}\right) \left(\frac{\partial \omega}{\partial n_i}\right) \right] \quad (B.55)$$

$$T_c \left(\frac{\partial(\varepsilon - \varepsilon_c)}{\partial T_c} \right) = \frac{1}{T_r} \left(\frac{\partial(\varepsilon - \varepsilon_c)}{\partial(1/T_r)} \right) = \frac{1}{T_r} \left[e_1 + 2e_2 \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) + 3e_3 \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right)^2 \right] \quad (B.56)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial(\varepsilon - \varepsilon_c)}{\partial \omega} \right) &= (0.1318 + 0.0036\omega) \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) + (0.2408 - 0.028\omega) \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right)^2 \\ &+ (0.1798 - 0.0156\omega) \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right)^3 \end{aligned} \quad (B.57)$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n_i} \right) = \left(\frac{\partial \varepsilon_c}{\partial n_i} \right) + \left(T_c \frac{\partial(\varepsilon - \varepsilon_c)}{\partial T_c} \right) \frac{1}{T_c} \left(\frac{\partial T_c}{\partial n_i} \right) + \left(\frac{\partial(\varepsilon - \varepsilon_c)}{\partial \omega} \right) \left(\frac{\partial \omega}{\partial n_i} \right) \quad (B.58)$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial n_i} \right) = 2fZ_c \left(\frac{\partial Z_c}{\partial n_i} \right) \quad (B.59)$$

$$\frac{1}{B} \left(\frac{\partial(Bn_T^2)}{\partial n_i} \right) = 1 + \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \beta}{\partial n_i} \right) + \frac{T_{ci}/P_{ci}}{T_c/P_c} \quad (B.60)$$

$$\frac{1}{D} \left(\frac{\partial(Dn_T^5)}{\partial n_i} \right) = 1 + \frac{1}{\delta} \left(\frac{\partial \delta}{\partial n_i} \right) + 4 \frac{T_{ci}/P_{ci}}{T_c/P_c} \quad (B.61)$$

$$\frac{1}{E} \left[\left(\frac{\partial(En_T^3)}{\partial n_i} \right) \right] = 1 + \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n_i} \right) + 2 \frac{T_{ci}/P_{ci}}{T_c/P_c} \quad (B.62)$$

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial(Fn_T^2)}{\partial n_i} \right) = \frac{1}{\phi} \left(\frac{\partial \phi}{\partial n_i} \right) + 2 \frac{T_{ci}/P_{ci}}{T_c/P_c} \quad (B.63)$$

5) Calcular el coeficiente de fugacidad:

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i &= -\ln Z + \frac{1}{B} \left[\left(\frac{\partial(Bn_T^2)}{\partial n_i} \right) \right] (\beta\psi) + \frac{1}{D} \left[\left(\frac{\partial(Dn_T^5)}{\partial n_i} \right) \right] \frac{(\delta\psi^4)}{4} \\ &+ \frac{1}{E} \left[\left(\frac{\partial(En_T^3)}{\partial n_i} \right) \right] \frac{\varepsilon}{\phi} \left[1 - \left(1 + \frac{1}{2} \phi\psi^2 \right) \exp(-\phi\psi^2) \right] \\ &+ \frac{1}{F} \left[\left(\frac{\partial(Fn_T^2)}{\partial n_i} \right) \right] \frac{\varepsilon}{\phi} \left[\left(1 + \phi\psi^2 + \frac{1}{2} \phi^2\psi^4 \right) \exp(-\phi\psi^2) - 1 \right] \end{aligned} \quad (B.64)$$

Nomenclatura:

- P : Presión, lpca
- T : Temperatura, R
- T_c : Temperatura crítica, R
- P_c : Presión crítica, lpca

- Z_c : factor de compresibilidad crítico
- ω : factor acéntrico
- n_i : moles del componente i
- x_i : fracción molar del componente i
- T_r : temperatura reducida, $T_r = T/T_c$
- P_r : presión reducida, $P_r = P/P_c$
- ρ : densidad molar, lb-mol/pie³
- ψ : densidad reducida
- Z : factor de compresibilidad
- φ_i : coeficiente de fugacidad del componente i
- k_{ij} : coeficiente e interacción binario
- R : constante universal de los gases, $10.73 \frac{\text{lpca} \times \text{pie}^3}{\text{R} \times \text{lb-mol}}$

APÉNDICE B

TABLAS DE PROPIEDADES DE FRACCIONES $C_6 - C_{45}$ Y TABLAS
PARA EL MÉTODO DE BEHRENS Y SANDLER

Tabla A.2. Propiedades generalizadas de fracciones C₆ a C₄₅ de Katz y Firoozabadi (1978)

Group	T _b (°R)	γ	K	M	T _c (°R)	P _c (psia)	ω	V _c (ft ³ /lb)
C ₆	607	0.690	12.27	84	923	483	0.250	0.06395
C ₇	658	0.727	11.96	96	985	453	0.280	0.06289
C ₈	702	0.749	11.87	107	1,036	419	0.312	0.06264
C ₉	748	0.768	11.82	121	1,085	383	0.348	0.06258
C ₁₀	791	0.782	11.83	134	1,128	351	0.385	0.06273
C ₁₁	829	0.793	11.85	147	1,166	325	0.419	0.06291
C ₁₂	867	0.804	11.86	161	1,203	302	0.454	0.06306
C ₁₃	901	0.815	11.85	175	1,236	286	0.484	0.06311
C ₁₄	936	0.826	11.84	190	1,270	270	0.516	0.06316
C ₁₅	971	0.836	11.84	206	1,304	255	0.550	0.06325
C ₁₆	1,002	0.843	11.87	222	1,332	241	0.582	0.06342
C ₁₇	1,032	0.851	11.87	237	1,360	230	0.613	0.06350
C ₁₈	1,055	0.856	11.89	251	1,380	222	0.638	0.06362
C ₁₉	1,077	0.861	11.91	263	1,400	214	0.662	0.06372
C ₂₀	1,101	0.866	11.92	275	1,421	207	0.690	0.06384
C ₂₁	1,124	0.871	11.94	291	1,442	200	0.717	0.06394
C ₂₂	1,146	0.876	11.95	300	1,461	193	0.743	0.06402
C ₂₃	1,167	0.881	11.95	312	1,480	188	0.768	0.06408
C ₂₄	1,187	0.885	11.96	324	1,497	182	0.793	0.06417
C ₂₅	1,207	0.888	11.99	337	1,515	177	0.819	0.06431
C ₂₆	1,226	0.892	12.00	349	1,531	173	0.844	0.06438
C ₂₇	1,244	0.896	12.00	360	1,547	169	0.868	0.06443
C ₂₈	1,262	0.899	12.02	372	1,562	165	0.894	0.06454
C ₂₉	1,277	0.902	12.03	382	1,574	161	0.915	0.06459
C ₃₀	1,294	0.905	12.04	394	1,589	158	0.941	0.06468
C ₃₁	1,310	0.909	12.04	404	1,603	143	0.897	0.06469
C ₃₂	1,326	0.912	12.05	415	1,616	138	0.909	0.06475
C ₃₃	1,341	0.915	12.05	426	1,629	134	0.921	0.06480
C ₃₄	1,355	0.917	12.07	437	1,640	130	0.932	0.06489
C ₃₅	1,368	0.920	12.07	445	1,651	127	0.942	0.06490
C ₃₆	1,382	0.922	12.08	456	1,662	124	0.954	0.06499
C ₃₇	1,394	0.925	12.08	464	1,673	121	0.964	0.06499
C ₃₈	1,407	0.927	12.09	475	1,683	118	0.975	0.06506
C ₃₉	1,419	0.929	12.10	484	1,693	115	0.985	0.06511
C ₄₀	1,432	0.931	12.11	495	1,703	112	0.997	0.06517
C ₄₁	1,442	0.933	12.11	502	1,712	110	1.006	0.06520
C ₄₂	1,453	0.934	12.13	512	1,720	108	1.016	0.06529
C ₄₃	1,464	0.936	12.13	521	1,729	105	1.026	0.06532
C ₄₄	1,477	0.938	12.14	531	1,739	103	1.038	0.06538
C ₄₅	1,487	0.940	12.14	539	1,747	101	1.048	0.06540

Fuente: Ahmed, 2007.

TablaA.3. Constantes para el método de Behrens y Sandler (1986).

c	r_1	r_2	w_1	w_2	c	r_1	r_2	w_1	w_2
0.30	0.0615	0.2347	0.5324	0.4676	4.40	0.4869	2.5954	0.7826	0.2174
0.40	0.0795	0.3101	0.5353	0.4647	4.50	0.4914	2.6304	0.7858	0.2142
0.50	0.0977	0.3857	0.5431	0.4569	4.60	0.4957	2.6643	0.7890	0.2110
0.60	0.1155	0.4607	0.5518	0.4482	4.70	0.4998	2.6971	0.7920	0.2080
0.70	0.1326	0.5347	0.5601	0.4399	4.80	0.5038	2.7289	0.7949	0.2051
0.80	0.1492	0.6082	0.5685	0.4315	4.90	0.5076	2.7596	0.7977	0.2023
0.90	0.1652	0.6807	0.5767	0.4233	5.00	0.5112	2.7893	0.8003	0.1997
1.00	0.1808	0.7524	0.5849	0.4151	5.10	0.5148	2.8179	0.8029	0.1971
1.10	0.1959	0.8233	0.5932	0.4068	5.20	0.5181	2.8456	0.8054	0.1946
1.20	0.2104	0.8933	0.6011	0.3989	5.30	0.5214	2.8722	0.8077	0.1923
1.30	0.2245	0.9625	0.6091	0.3909	5.40	0.5245	2.8979	0.8100	0.1900
1.40	0.2381	1.0307	0.6169	0.3831	5.50	0.5274	2.9226	0.8121	0.1879
1.50	0.2512	1.0980	0.6245	0.3755	5.60	0.5303	2.9464	0.8142	0.1858
1.60	0.2639	1.1644	0.6321	0.3679	5.70	0.5330	2.9693	0.8162	0.1838
1.70	0.2763	1.2299	0.6395	0.3605	5.80	0.5356	2.9913	0.8181	0.1819
1.80	0.2881	1.2944	0.6468	0.3532	5.90	0.5381	3.0124	0.8199	0.1801
1.90	0.2996	1.3579	0.6539	0.3461	6.00	0.5405	3.0327	0.8216	0.1784
2.00	0.3107	1.4204	0.6610	0.3390	6.20	0.5450	3.0707	0.8248	0.1754
2.10	0.3215	1.4819	0.6678	0.3322	6.40	0.5491	3.1056	0.8278	0.1722
2.20	0.3318	1.5424	0.6745	0.3255	6.60	0.5528	3.1375	0.8305	0.1695
2.30	0.3418	1.6018	0.6810	0.3190	6.80	0.5562	3.1686	0.8329	0.1671
2.40	0.3515	1.6602	0.6874	0.3126	7.00	0.5593	3.1930	0.8351	0.1649
2.50	0.3608	1.7175	0.6937	0.3063	7.20	0.5621	3.2170	0.8371	0.1629
2.60	0.3699	1.7738	0.6997	0.3003	7.40	0.5646	3.2388	0.8389	0.1611
2.70	0.3786	1.8289	0.7056	0.2944	7.70	0.5680	3.2674	0.8413	0.1587
2.80	0.3870	1.8830	0.7114	0.2886	8.10	0.5717	3.2992	0.8439	0.1561
2.90	0.3951	1.9360	0.7170	0.2830	8.50	0.5748	3.3247	0.8460	0.1540
3.00	0.4029	1.9878	0.7224	0.2776	9.00	0.5777	3.3494	0.8480	0.1520
3.10	0.4104	2.0386	0.7277	0.2723	10.00	0.5816	3.3811	0.8507	0.1493
3.20	0.4177	2.0882	0.7328	0.2672	11.00	0.5836	3.3978	0.8521	0.1479
3.30	0.4247	2.1367	0.7378	0.2622	12.00	0.5847	3.4063	0.8529	0.1471
3.40	0.4315	2.1840	0.7426	0.2574	14.00	0.5856	3.4125	0.8534	0.1466
3.50	0.4380	2.2303	0.7472	0.2528	16.00	0.5857	3.4139	0.8535	0.1465
3.60	0.4443	2.2754	0.7517	0.2483	18.00	0.5858	3.4141	0.8536	0.1464
3.70	0.4504	2.3193	0.7561	0.2439	20.00	0.5858	3.4142	0.8536	0.1464
3.80	0.4562	2.3621	0.7603	0.2397	25.00	0.5858	3.4142	0.8536	0.1464
3.90	0.4618	2.4038	0.7644	0.2356	30.00	0.5858	3.4142	0.8536	0.1464
4.00	0.4672	2.4444	0.7683	0.2317	40.00	0.5858	3.4142	0.8536	0.1464
4.10	0.4724	2.4838	0.7721	0.2279	60.00	0.5858	3.4142	0.8536	0.1464
4.20	0.4775	2.5221	0.7757	0.2243	100.00	0.5858	3.4142	0.8536	0.1464
4.30	0.4823	2.5593	0.7792	0.2208	∞	0.5858	3.4142	0.8536	0.1464

Fuente: Ahmed, 2007.

APÉNDICE C
ALGORITMOS IMPLEMENTADOS

NOMENCLATURA

En la siguiente tabla de muestran los términos que aparecerán en los algoritmos siguientes. En dichos algoritmos, el símbolo [] al lado de un parámetro o propiedad indica que es una variable que representa una colección o lista de dicho parámetro o propiedad. Así, por ejemplo, $z[]$ indica la colección de fracciones molares y $T_c[]$ indica la colección de las temperaturas críticas de los componentes.

P	: Presión, Pa o lpcá
T	: Temperatura, K o R
Z	: factor de compresibilidad
z_i	: fracción molar del componente i
k_{ij}	: coeficiente de interacción binaria entre los componentes i y j
φ_i	: coeficiente de fugacidad del componente i
m	: número de segmentos por cadena
σ	: diámetro del segmento, Å
ε	: energía del segmento, J
η	: densidad reducida
T_c	: Temperatura crítica, R
P_c	: Presión crítica, lpcá
Z_c	: factor de compresibilidad crítico
ω	: factor acéntrico
K_i	: constante de equilibrio
K_i^A	: constante de equilibrio asumida
n_L	: moles de líquido
n_V	: moles de vapor
x_i	: fracción molar del componente i en el líquido
y_i	: fracción molar del componente i en el vapor
Z_L	: factor de compresibilidad del líquido
Z_V	: factor de compresibilidad el vapor
φ_i^L	: coeficiente de fugacidad del componente i en el líquido
φ_i^V	: coeficiente de fugacidad del componente i en el vapor

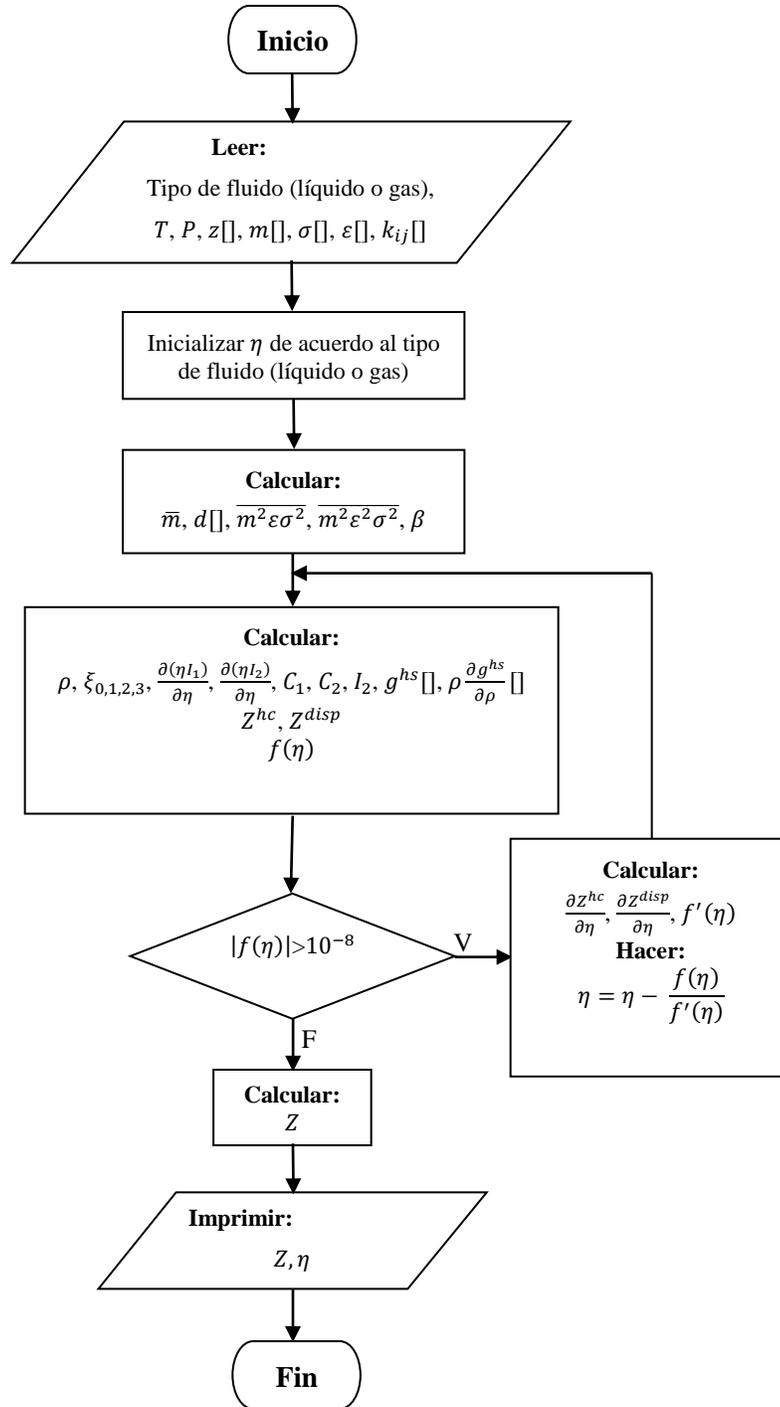
ÍNDICE DE FÓRMULAS DE LA ECUACIÓN PC-SAFT

Término	Ecuación	Término	Ecuación	Término	Ecuación	Término	Ecuación
\bar{m}	A. 3	$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial\eta}$	A. 27	$f(\eta)$	A. 29	$\frac{\partial\overline{m^2\varepsilon\sigma^2}}{\partial z_i}$	A. 52
d	A. 7	C_1	A. 9	$f'(\eta)$	A.30	$\frac{\partial\overline{m^2\varepsilon^2\sigma^2}}{\partial z_i}$	A. 53
$\overline{m^2\varepsilon\sigma^2}$	A. 10	C_2	A. 28	$\frac{\partial Z^{hc}}{\partial\eta}$	A. 31	$g^{hs}(d)$	A. 50
$\overline{m^2\varepsilon^2\sigma^2}$	A. 11	I_2	A. 15	$\frac{\partial Z^{disp}}{\partial\eta}$	A. 36	$\frac{\partial A^{hc}}{\partial z_i}$	A. 48
β_n	A. 35	g^{hs}	A. 5	$\frac{\partial I_1}{\partial z_i}$	A. 55	$\frac{\partial A^{disp}}{\partial z_i}$	A. 51
ρ	A. 19	$\rho \frac{\partial g^{hs}}{\partial\rho}$	A. 24	$\frac{\partial I_2}{\partial z_i}$	A. 56	Z	A. 21
ξ_n	A. 6	Z^{hc}	A. 22	$\frac{\partial C_1}{\partial z_i}$	A. 54	φ_i	A. 47
$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial\eta}$	A. 26	Z^{disp}	A. 25				

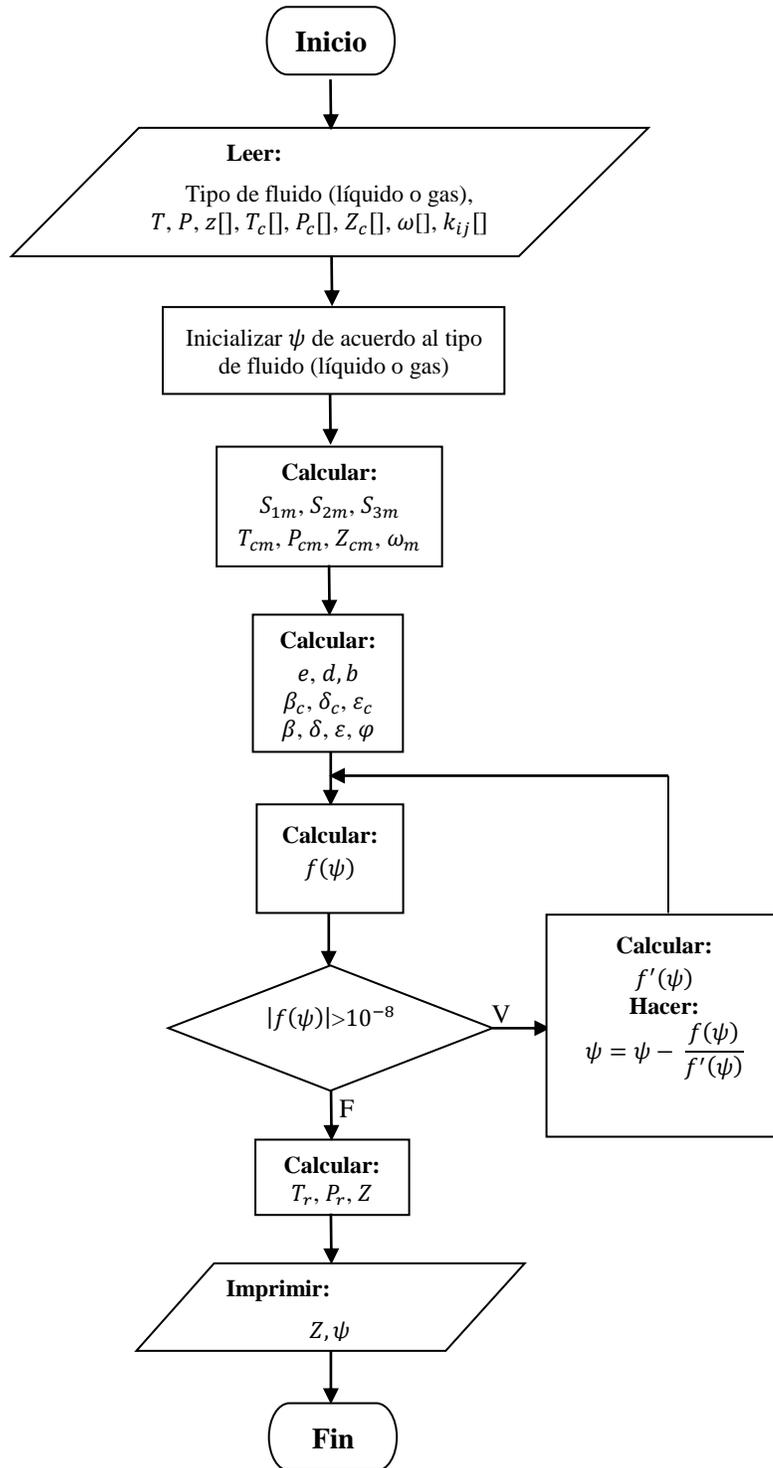
ÍNDICE DE FÓRMULAS DE LA ECUACIÓN DE SOAVE-BWR

Término	Ecuación	Término	Ecuación	Término	Ecuación	Término	Ecuación
S_{1m}	B. 26	β_c	B. 13	$\frac{\partial S_2}{\partial n_i}$	B. 39	$\frac{\partial \varepsilon_c}{\partial n_i}$	B. 49
S_{2m}	B. 27	δ_c	B. 14	$\frac{\partial S_3}{\partial n_i}$	B. 40	$\frac{\partial \beta}{\partial n_i}$	B. 52
S_{3m}	B. 28	ε_c	B. 15	$\frac{\partial T_{cm}}{\partial n_i}$	B. 41	$\frac{\partial \delta}{\partial n_i}$	B. 55
T_{cm}	B. 29	β	B. 3	$\frac{\partial Z_{cm}}{\partial n_i}$	B. 42	$\frac{\partial \varepsilon}{\partial n_i}$	B. 58
P_{cm}	B. 30	δ	B. 4	$\frac{\partial \omega_m}{\partial n_i}$	B. 43	$\frac{\partial \phi}{\partial n_i}$	B. 59
Z_{cm}	B. 31	ε	B. 5	$\frac{\partial e}{\partial n_i}$	B. 44	$\frac{1}{B} \frac{\partial(Bn_T^2)}{\partial n_i}$	B. 60
ω_m	B. 32	ϕ	B. 6	$\frac{\partial d}{\partial n_i}$	B. 45	$\frac{1}{D} \frac{\partial(Dn_T^5)}{\partial n_i}$	B. 61
e	B. 16	$f(\psi)$	B. 34	$\frac{\partial b}{\partial n_i}$	B. 46	$\frac{1}{E} \frac{\partial(En_T^3)}{\partial n_i}$	B. 62
d	B. 17	$f'(\psi)$	B. 35	$\frac{\partial \beta_c}{\partial n_i}$	B. 47	$\frac{1}{F} \frac{\partial(Fn_T^2)}{\partial n_i}$	B. 63
b	B. 18	$\frac{\partial S_1}{\partial n_i}$	B. 38	$\frac{\partial \delta_c}{\partial n_i}$	B. 48	φ_i	B. 64

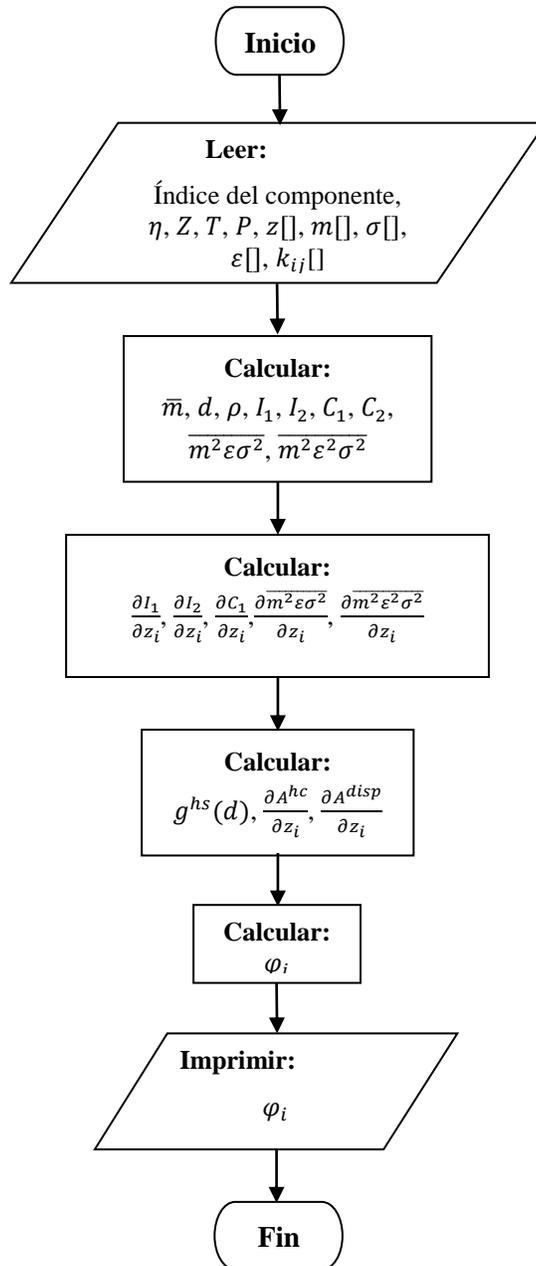
FACTOR DE COMPRESIBILIDAD CON ECUACIÓN PC-SAFT



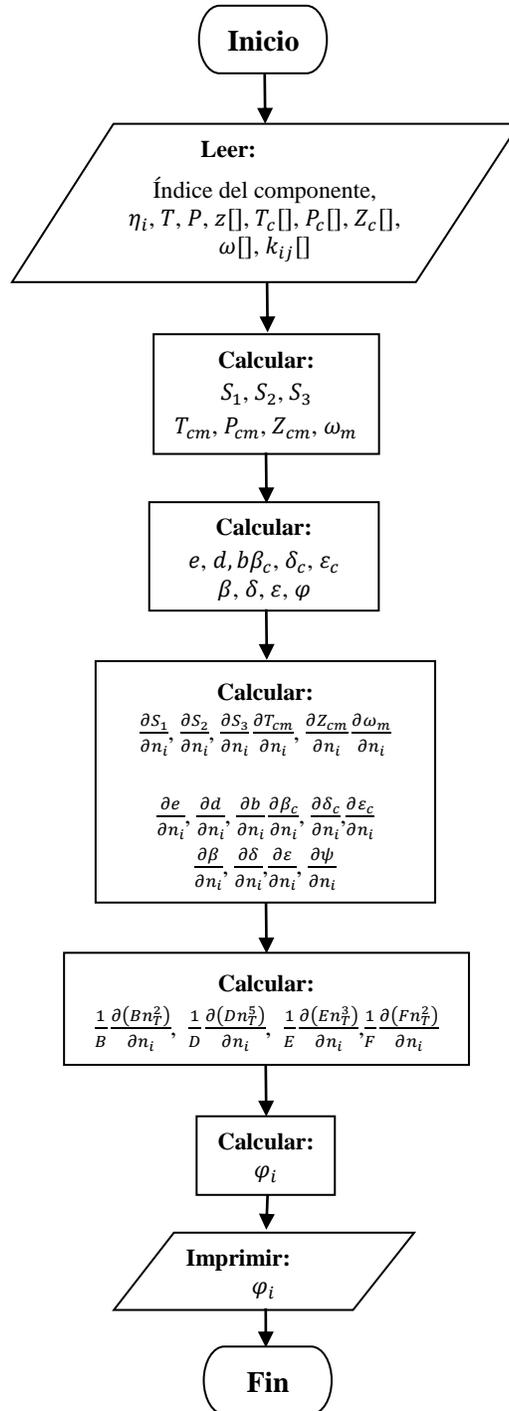
**FACTOR DE COMPRESIBILIDAD CON ECUACIÓN SOAVE-BENEDICT-
WEBB-RUBIN.**



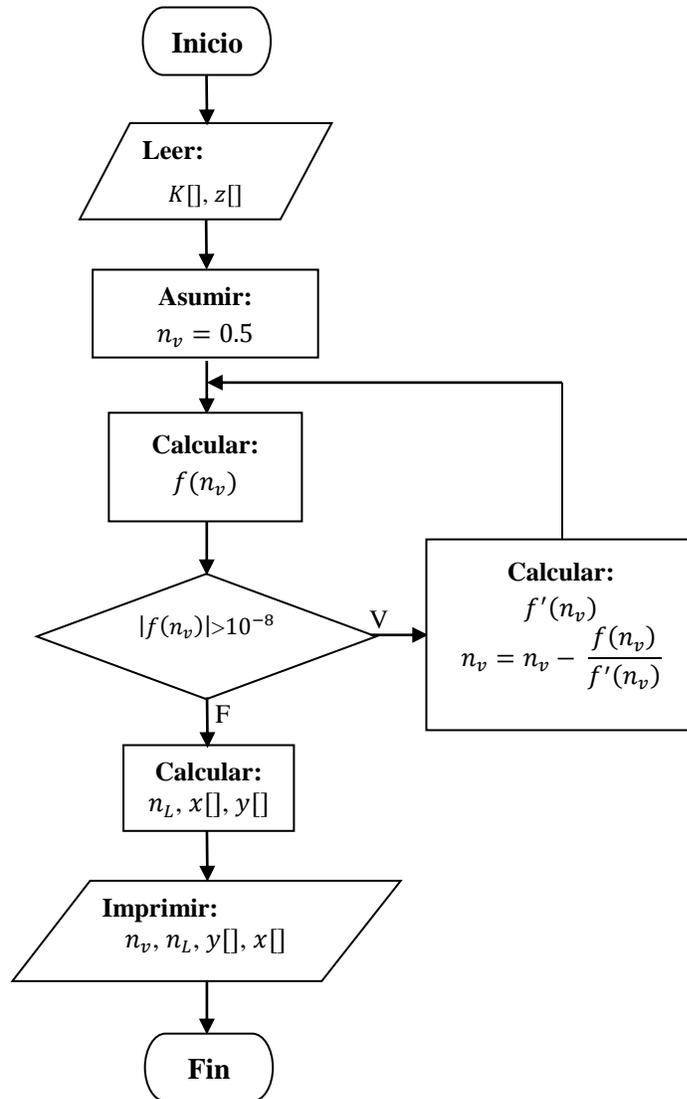
COEFICIENTES DE FUGACIDAD CON ECUACIÓN PC-SAFT



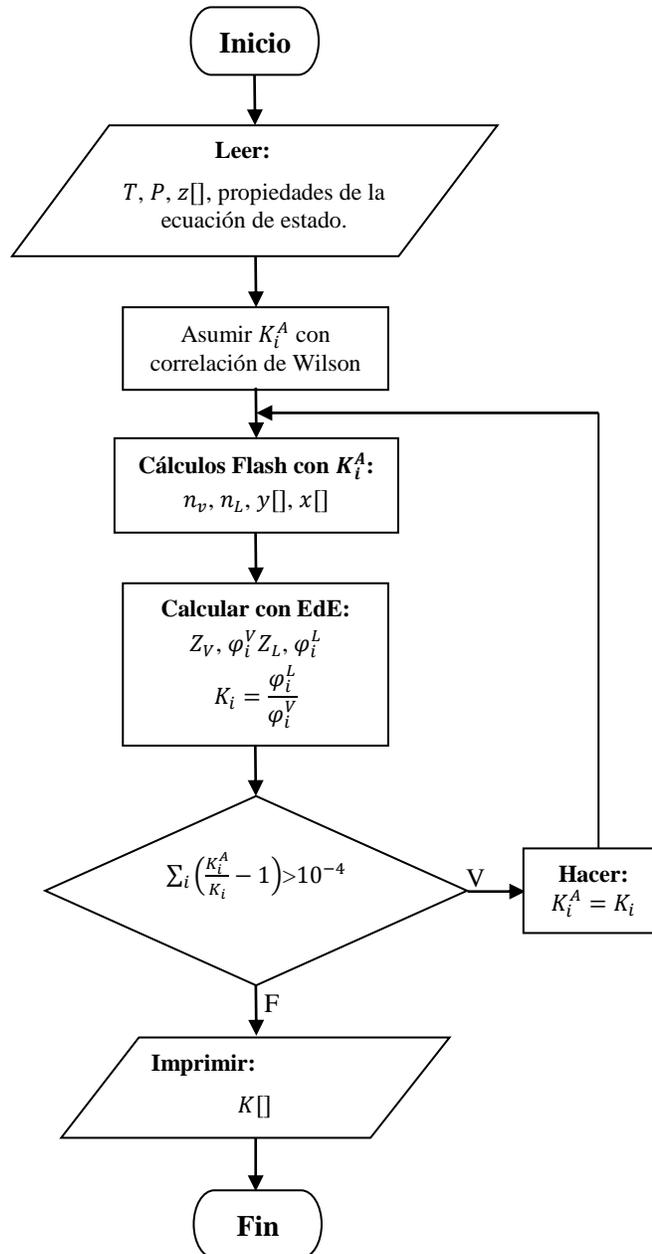
COEFICIENTES DE FUGACIDAD CON ECUACIÓN SOAVE-BWR



CÁLCULOS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR



CÁLCULO DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO



APÉNDICE D

GUÍA DE USO DE LOS SIMULADORES PVTi Y PVTsim

CARGAR UN FLUIDO EN EL SIMULADOR PVTsim

1. Abrir simulador PVTi (Figura A.1). Se abrirá la ventana principal del simulador.



Figura A.1. Ventana de entrada del programa de simulación ECLIPSE.

2. Ubicar el directorio de trabajo, donde el simulador creará y guardará los archivos.



Figura A.2. Ventana de ubicación del directorio de trabajo en el programa PVTi.

5. En la ventana Fundamentals, hacer click derecho en la primera columna de la tabla, luego **Table Import** , **From Clipboard...** . Hacer click en **OK** .

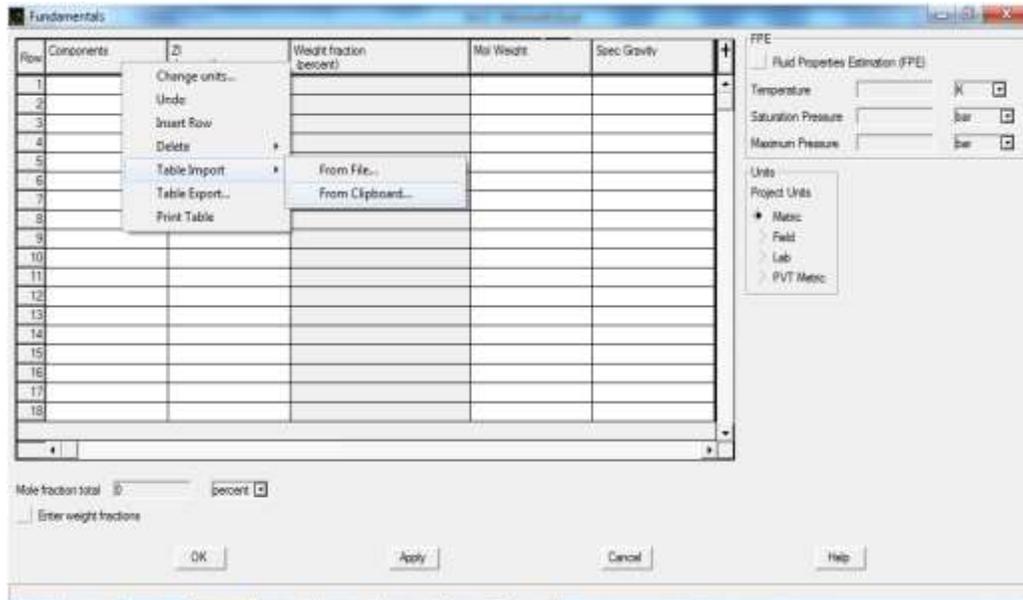


Figura A.5. Ventana Fundamentals del programa PVTi. Botón From Clipboard...

6. La composición se habrá copiado. Cambiar las unidades de medida a Field. Posteriormente, hacer click en **Apply** y se abra cargado la composición.

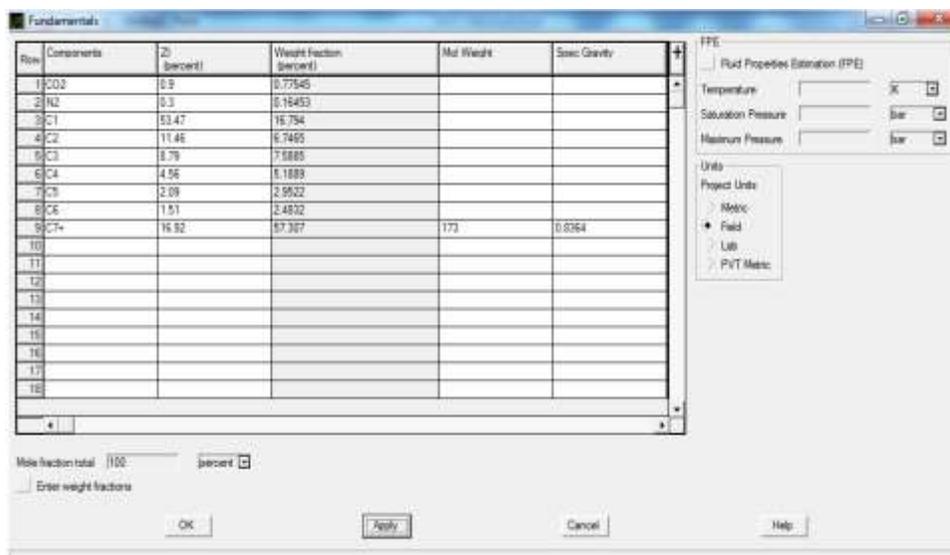


Figura A.6. Ventana Fundamentals con composición cargada.

7. Para introducir mediciones de experimentos realizados al fluido, hacer click en el botón Edit Experiments ().

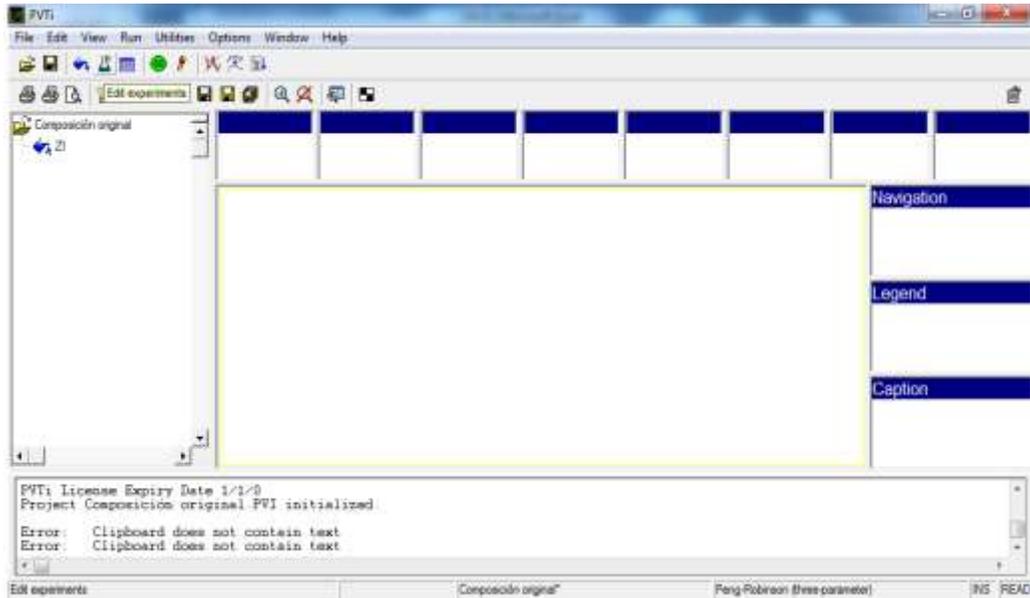


Figura A.7. Ventana principal del simulador PVTi. Botón Edit Experiments.

8. Hacer click en .

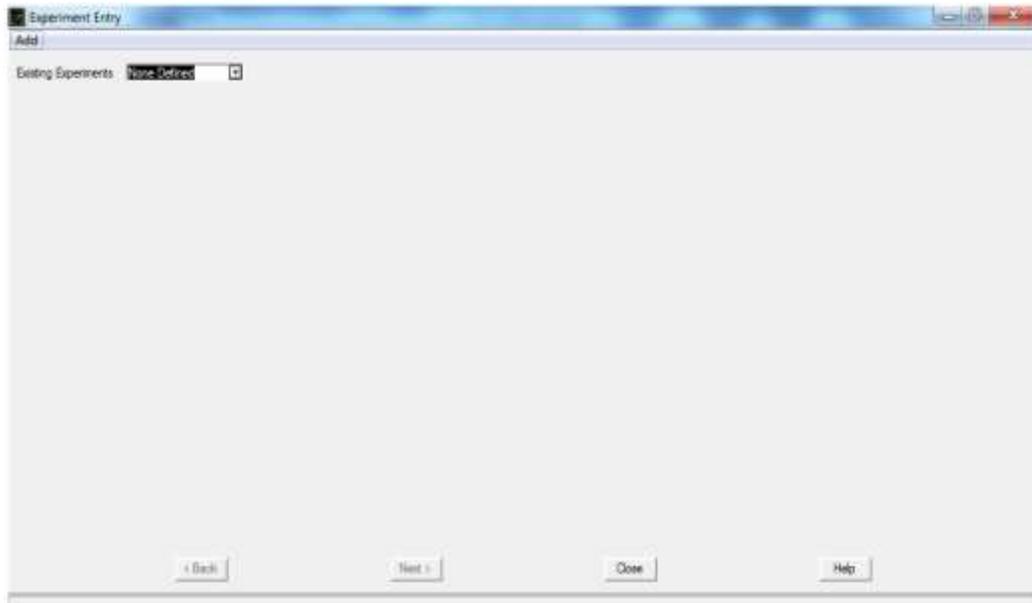


Figura A.8. Ventana Edit Experiments del programa PVTi.

11. Se abrirá la siguiente ventana

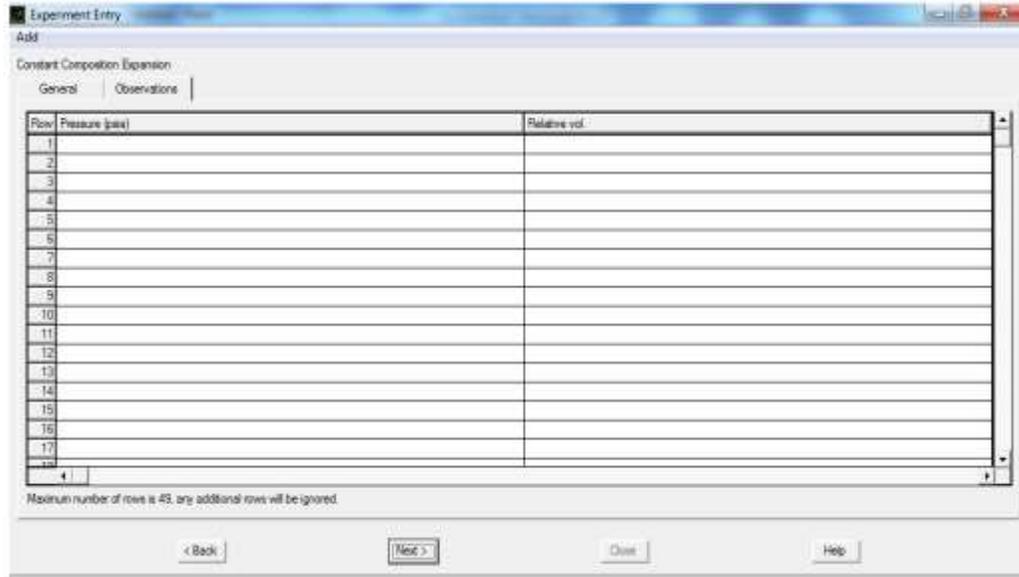


Figura A.11. Ventana Experiment Entry del programa PVTi.

12. En el documento Excel, copiar los datos del experimento. Asegurarse de que el formato de los números sea el correcto y las unidades estén correctas.

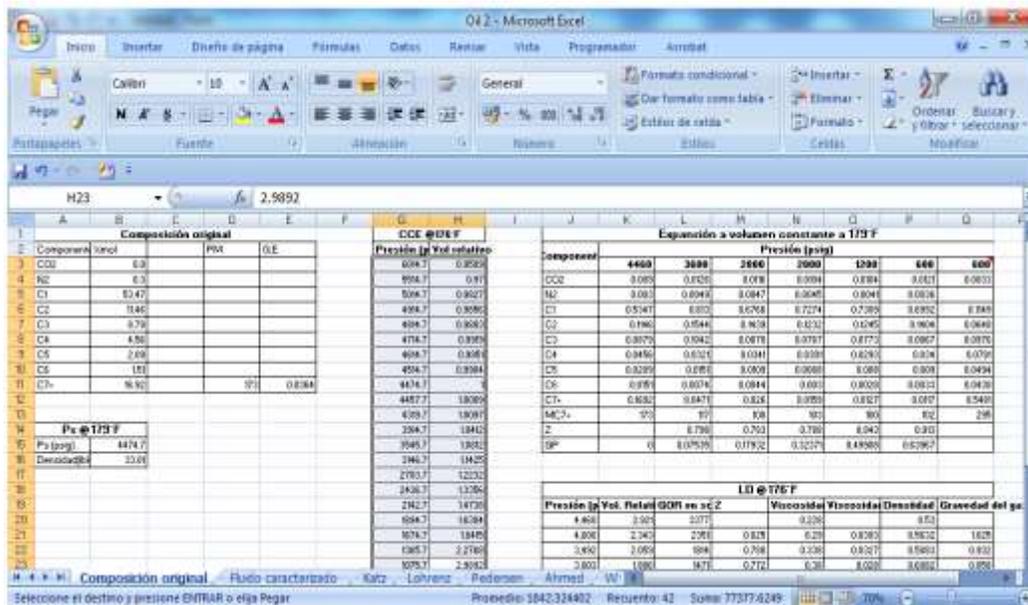


Figura A.12. Ventana de Excel para copiar datos del experimento.

13. En **Observations**, hacer click derecho en la primera columna, luego **Table Import**, **From Clipboard...**

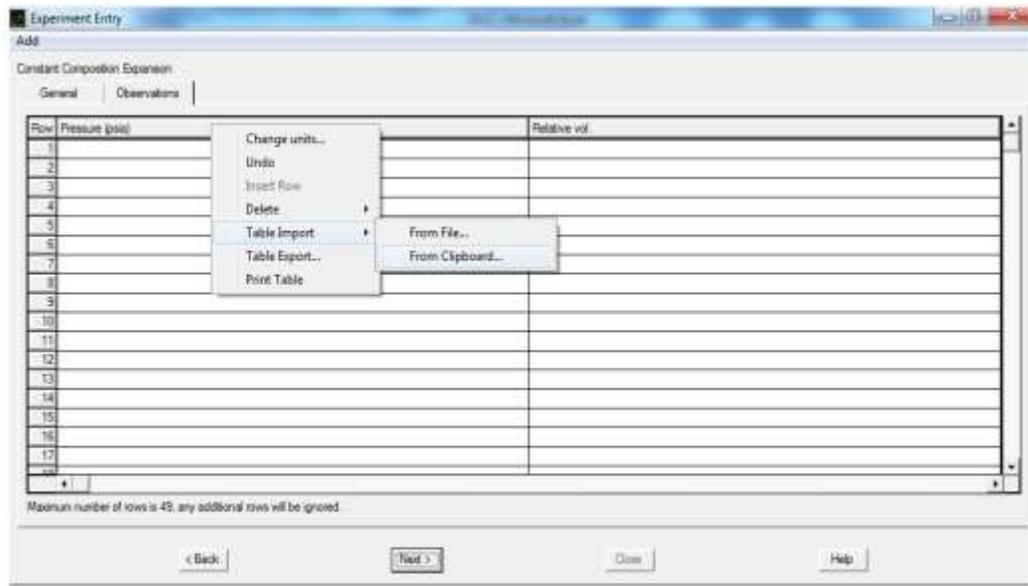


Figura A.13. Ventana Experiment Entry del programa PVTi. Botón From Clipboard...

8. Los datos se habrán copiado

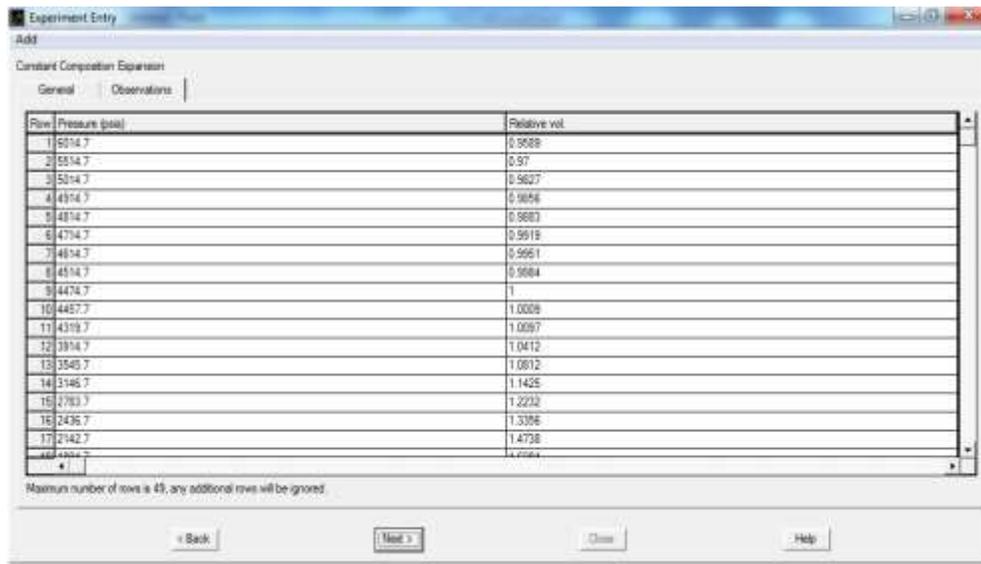


Figura A.14. Ventana Experiment Entry del programa PVTi. Datos del experimento copiados.

9. En **General** , colocar temperatura y tipo de fluido (Oil ó Gas).Posteriormente dar click en **Next >** y se habrá cargado el experimento.



Figura A.15. Ventana Experiment Entry del programa PVTi. Pestaña General.

SIMULAR EXPERIMENTOS PVT EN EL SIMULADOR PVTi

1. Abrir simulador. Seleccionar directorio del fluido ya cargado y hacer click en Run.

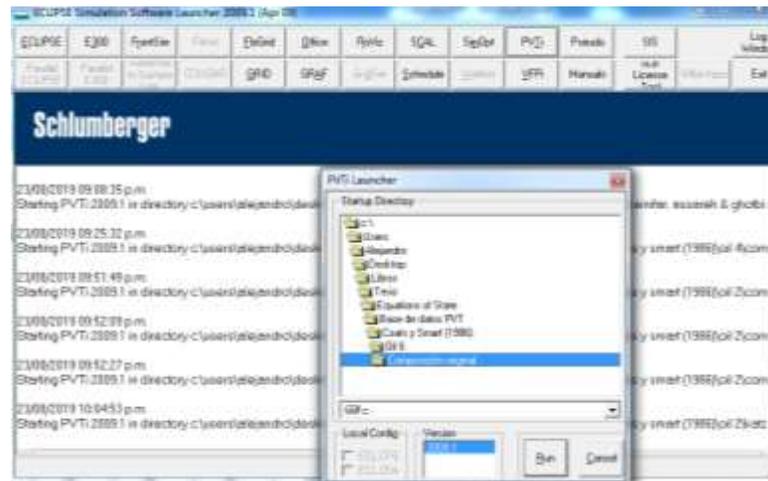


Figura A.16. Ventana de ubicación del directorio de trabajo en el programa PVTi.

2. Seleccionar archivo del fluido(el archivo .pvi) y hacer click en Open.



Figura A.17. Ventana de selección de archivo pvi.

3. Se abrirá la pantalla principal del simulador. En la esquina inferior derecha se observa la ecuación de estado actual (Peng y Robinson de tres parámetros, por defecto). Se puede cambiar la ecuación de estado en , , .

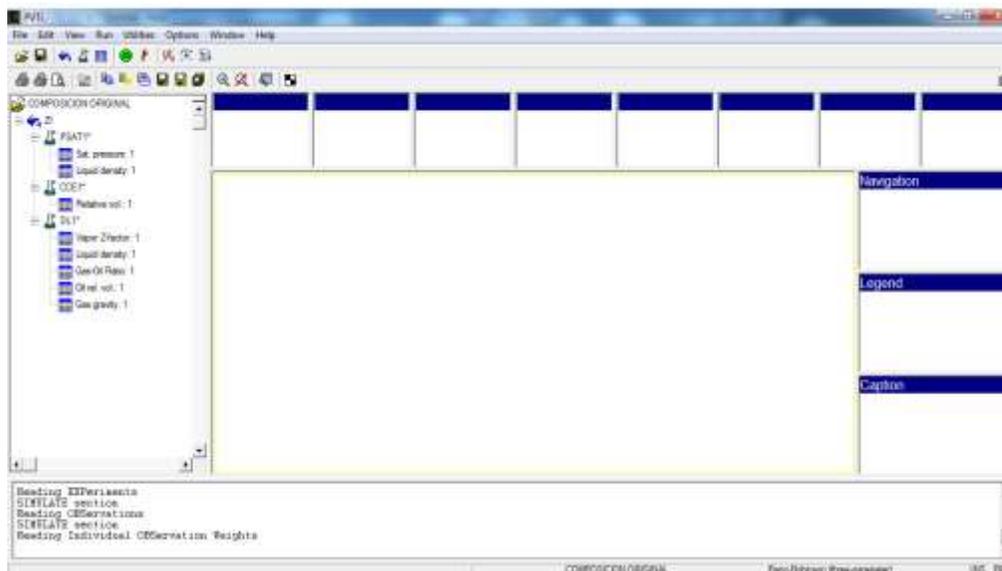


Figura A.18. Ventana principal del programa PVTi. Experimentos del fluido.

4. Hacer click derecho en el experimento y luego en **Plot** .

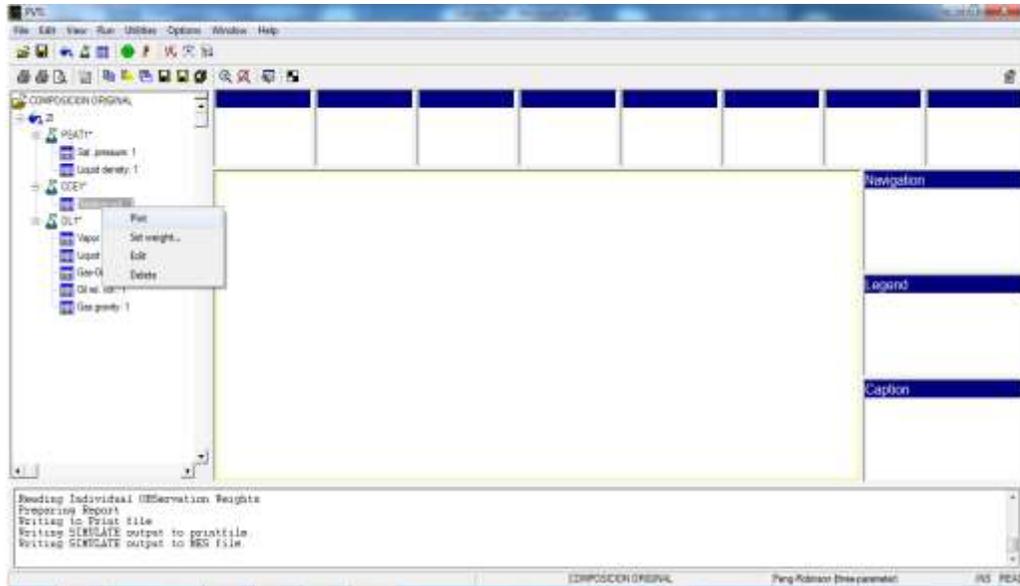


Figura A.19. Ventana principal del programa PVTi. Botón Plot.

5. Los datos del experimento se graficarán. La línea azul son los datos calculados con la ecuación de estado, y los puntos rojos son los datos observados. En el cuadro de la derecha se observa la temperatura del experimento. Para tabular los resultados, hacer click en el botón Tabulate () en la parte de arriba.

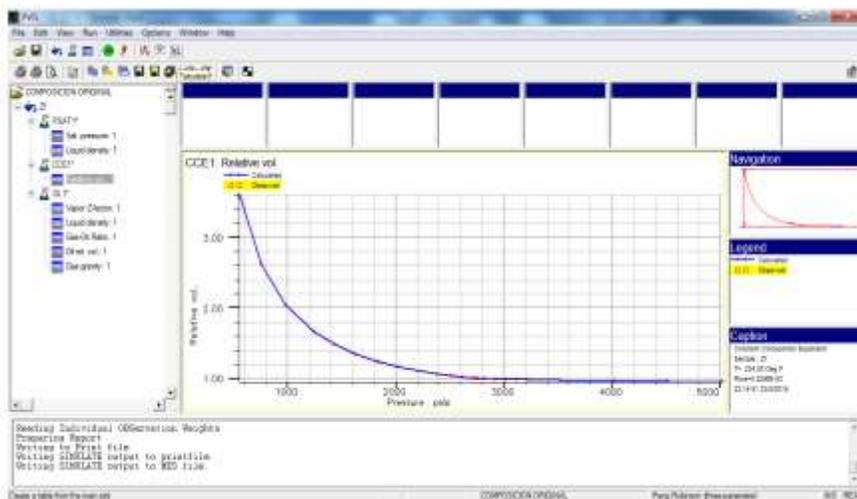


Figura A.20. Ventana principal del programa PVTi. Resultados del experimento.

CARGAR UN FLUIDO EN EL SIMULADOR PVTsim

1. Abrir simulador PVTsim (Figura A.1). Se abrirá la ventana principal del simulador (Figura A.2).



Figura A.21. Ventana de entrada al programa PVTsim.

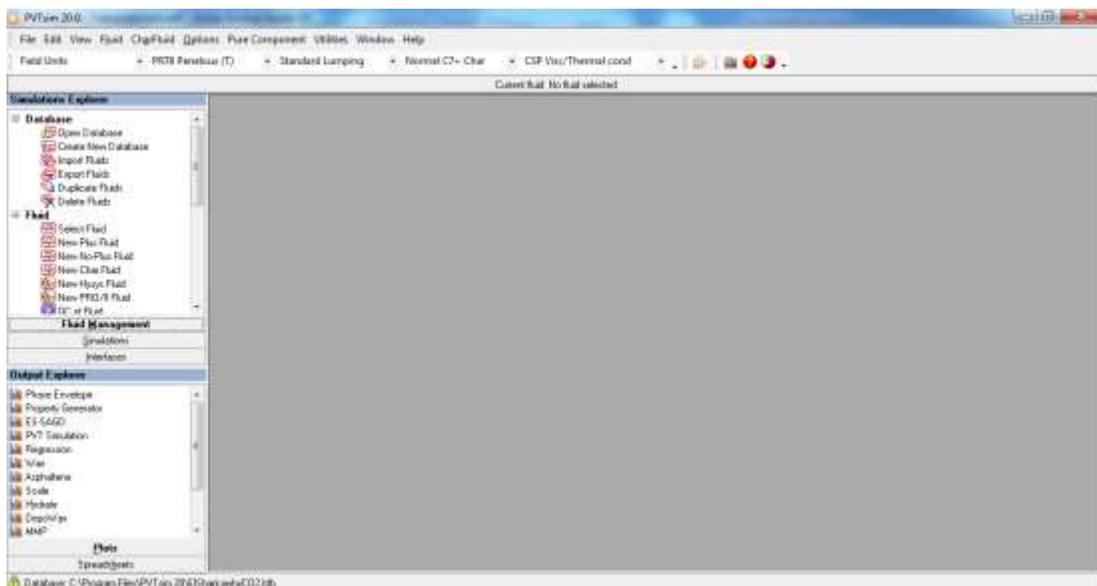


Figura A.22. Ventana principal del programa PVTsim.

2. En la pestaña **Fluid**, hacer click en  **Enter New Fluid**. Aparecerá una ventana como la de la figura A.3. En esta ventana, colocar los porcentajes molares,

masa molecular y densidad de cada componente. Los datos pueden copiarse directamente de una hoja de cálculo Excel en la interfaz del programa. De no haber una fracción pesada, marcar la opción No-Plus fraction. De esta forma el simulador no realizará la división del último componente. Colocar información del fluido, como nombre del pozo o número de muestra, en la parte superior.

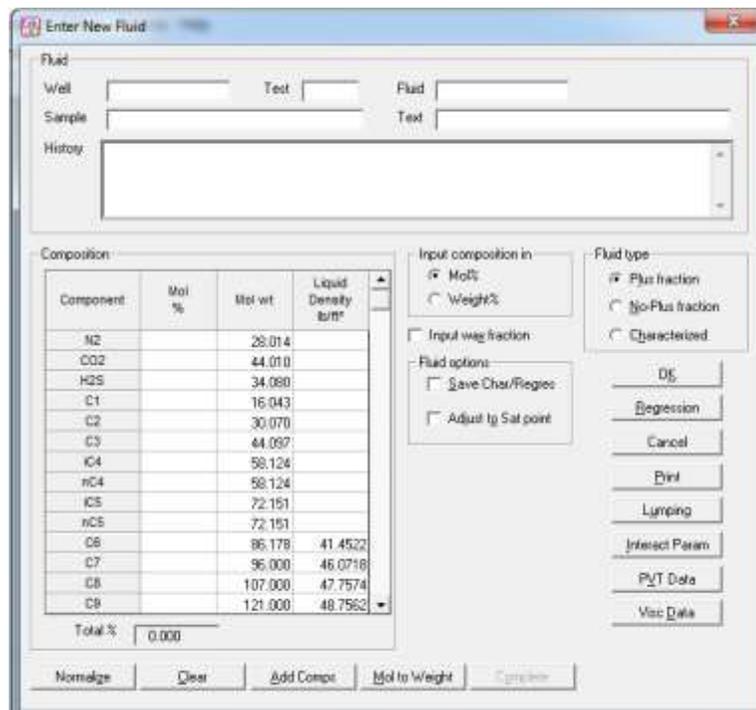


Figura A.23. Ventana Enter New Fluid del programa PVTsim.

3. Para especificar el número de pseudo-componentes luego del agrupamiento, hacer click en (Figura A.4) y seleccionar el número de pseudo-componentes deseado en . También se puede seleccionar el tipo de agrupamiento (Standard o ab) y la caracterización (Normal o Heavy). Se pueden consultar cada uno de estos términos en la documentación del programa.



Figura A.24. Ventana Optional Characterization del programa PVTsim.

4. Para introducir mediciones de experimentos realizados al fluido, hacer click en **PVT Data**, en la ventana de la figura A.3. Se abrirá una ventana como la de la figura A.5. Hacer click en el experimento y luego introducir los resultados experimentales en la ventana emergente.

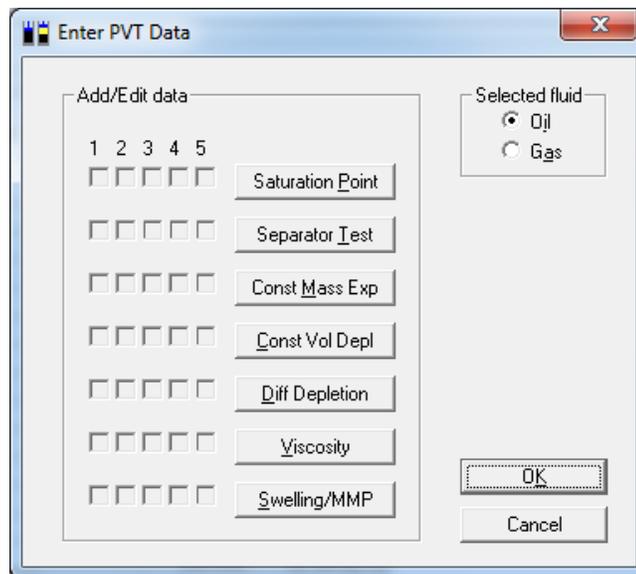
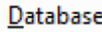
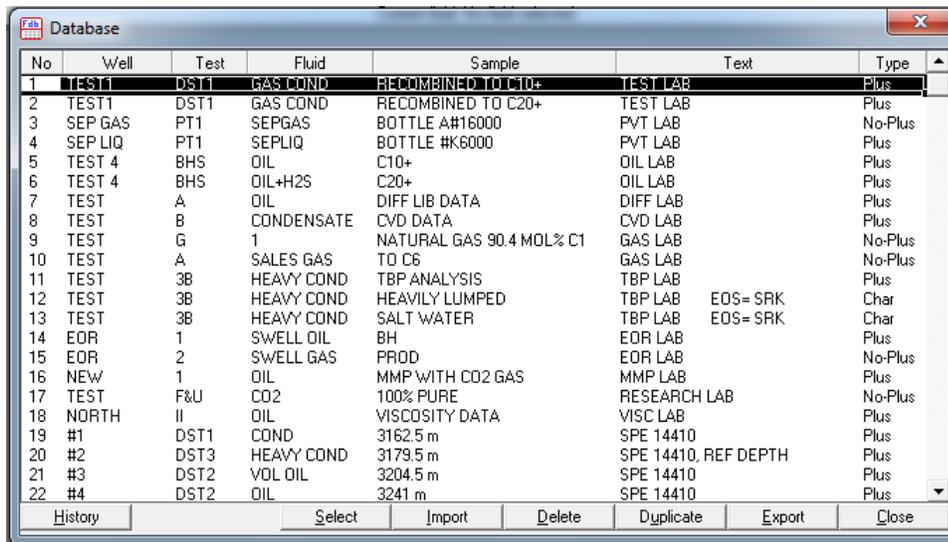


Figura A.25. Ventana Enter PVT Data del programa PVTsim.

5. Luego de haber introducido toda la información disponible del fluido, hacer click en  en la ventana de la figura A.3. Se podrá observar el fluido haciendo click en la pestaña  y luego en   (Figura A.6)



No	Well	Test	Fluid	Sample	Text	Type
1	TEST1	DST1	GAS COND	RECOMBINED TO C20+	TEST LAB	Plus
2	TEST1	DST1	GAS COND	RECOMBINED TO C20+	TEST LAB	Plus
3	SEP GAS	PT1	SEPGAS	BOTTLE A#16000	PVT LAB	No-Plus
4	SEP LIQ	PT1	SEPLIQ	BOTTLE #K6000	PVT LAB	Plus
5	TEST 4	BHS	OIL	C10+	OIL LAB	Plus
6	TEST 4	BHS	OIL+H2S	C20+	OIL LAB	Plus
7	TEST	A	OIL	DIFF LIB DATA	DIFF LAB	Plus
8	TEST	B	CONDENSATE	CVD DATA	CVD LAB	Plus
9	TEST	G	1	NATURAL GAS 90.4 MOL% C1	GAS LAB	No-Plus
10	TEST	A	SALES GAS	TO C6	GAS LAB	No-Plus
11	TEST	3B	HEAVY COND	TBP ANALYSIS	TBP LAB	Plus
12	TEST	3B	HEAVY COND	HEAVILY LUMPED	TBP LAB	Char
13	TEST	3B	HEAVY COND	SALT WATER	TBP LAB	Char
14	EOR	1	SWELL OIL	BH	EOR LAB	Plus
15	EOR	2	SWELL GAS	PRDD	EOR LAB	No-Plus
16	NEW	1	OIL	MMP WITH CO2 GAS	MMP LAB	Plus
17	TEST	F&U	CO2	100% PURE	RESEARCH LAB	No-Plus
18	NORTH	II	OIL	VISCOSITY DATA	VISC LAB	Plus
19	#1	DST1	COND	3162.5 m	SPE 14410	Plus
20	#2	DST3	HEAVY COND	3179.5 m	SPE 14410, REF DEPTH	Plus
21	#3	DST2	VOL OIL	3204.5 m	SPE 14410	Plus
22	#4	DST2	OIL	3241 m	SPE 14410	Plus

Figura A.26. Ventana Database del programa PVTi.

SIMULAR EXPERIMENTOS PVT EN EL SIMULADOR PVTsim

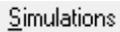
1) En la ventana principal del programa (figura A.2), hacer click en  en la parte izquierda. Se mostrarán los experimentos que pueden simularse (Figura A.7). Hacer click en el experimento a simular.



Figura A.27. Ventana Simulations Explorer del programa PVTsim.

2) Por ejemplo, para simular un experimento ECC, hacer click en  Const Mass Exp . Se abrirá una ventana como la de la figura A.8. Introducir las presiones del experimento y la temperatura.

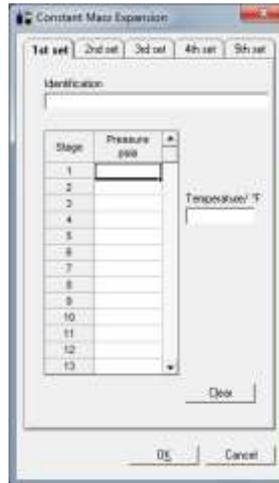


Figura A.28. Ventana Constant Mass Expansion del programa PVTsim.

3) Hacer click en  . Se abrirá una ventana con el resultado de las simulaciones (Figura A.9).

Pressure psia	Rel Vol V/Vb	Compres 1/psia	Y Factor	Density lb/ft ³
3000.00	0.9944	2.978E-06		59.4581
2800.00	0.9950	3.042E-06		59.4223
2600.00	0.9956	3.109E-06		59.3857
2400.00	0.9963	3.178E-06		59.3484
2200.00	0.9969	3.249E-06		59.3103
2000.00	0.9976	3.323E-06		59.2713
1800.00	0.9982	3.400E-06		59.2315
1600.00	0.9989	3.480E-06		59.1908
1400.00	0.9996	3.563E-06		59.1491
1293.30	1.0000	3.609E-06		59.1265
1200.00	1.0158		4.91	
1000.00	1.0640		4.58	
800.00	1.1436		4.29	
600.00	1.2869		4.03	
400.00	1.5911		3.78	
280.00	1.9989		3.63	

Figura A.29. Ventana de resultados del programa PVTsim.

HOJAS METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 1/6

Título	Análisis comparativo de ecuaciones de estado para la caracterización de fluidos de petróleo y gas
---------------	--

El Título es requerido. El subtítulo o título alternativo es opcional.

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Duque Céspedes, Jonathan Alfonso	CVLAC	C.I: E-497521
	e-mail	Jonathanduque93@hotmail.com
Farías Fernández, Jonathan José	CVLAC	C.I: 25.502.246
	e-mail	Jfarias97@gmail.com

Se requiere por lo menos los apellidos y nombres de un autor. El formato para escribir los apellidos y nombres es: "Apellido1 InicialApellido2., Nombre1 InicialNombre2". Si el autor esta registrado en el sistema CVLAC, se anota el código respectivo (para ciudadanos venezolanos dicho código coincide con el numero de la Cedula de Identidad). El campo e-mail es completamente opcional y depende de la voluntad de los autores.

Palabras o frases claves:

ecuación de estado
caracterización de fluidos
ecuación PC-SAFT
simulaciones PVT
Curso especial de grado

El representante de la subcomisión de tesis solicitará a los miembros del jurado la lista de las palabras claves. Deben indicarse por lo menos cuatro (4) palabras clave.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub-área
Tecnología y Ciencias Aplicadas	Ingeniería de petróleo

Debe indicarse por lo menos una línea o área de investigación y por cada área por lo menos un subárea. El representante de la subcomisión solicitará esta información a los miembros del jurado.

Resumen (Abstract):

Esta investigación tuvo como objetivo analizar comparativamente ecuaciones de estado para la caracterización de fluidos de petróleo y gas, para lo cual fue necesario comparar algunas de las ecuaciones de estado y métodos de caracterización de fluidos utilizados en la industria petrolera. Se utilizaron los programas PVTi, de Schlumberger y PVTsim, de Calsep para la simulación de experimentos PVT de 43 fluidos de petróleo y gas recolectados de la literatura. Se obtuvo como resultado que la ecuación de estado PC-SAFT presentó los mejores resultados en la predicción de densidades, con un error promedio de 1.45%, y en el modelado del comportamiento de petróleos negros, con errores promedio menores al 6% en la predicción de propiedades PVT de laboratorio. Las ecuaciones cúbicas de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson presentaron los mejores resultados en la predicción de presiones de saturación, con errores promedio de 9.4 y 10.88%, respectivamente. Las ecuaciones de Schmidt-Wenzel, Zudkevitch-Joffe y Soave-Benedict-Webb-Rubin tuvieron errores porcentuales mayores a 15% en las predicciones de presión de saturación y densidades, demostrando un pobre desempeño para modelar el comportamiento PVT de fluidos de petróleo y gas.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Ing. Martha Espinoza	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	C.I. 8.396.941
	e-mail	espinozamrel@hotmail.com
Ing. Hortensia Calzadilla	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	C.I. 11.781.853
	e-mail	horte@hotmail.com
Ing. Atmary Gomez	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	C.I 12.150.662
	e-mail	Atmary.gomez@udo.edu.ve

Se requiere por lo menos los apellidos y nombres del tutor y los otros dos (2) jurados. El formato para escribir los apellidos y nombres es: "Apellido1 InicialApellido2., Nombre1 InicialNombre2". Si el autor esta registrado en el sistema CVLAC, se anota el código respectivo (para ciudadanos venezolanos dicho código coincide con el numero de la Cedula de Identidad).. La codificación del Rol es: CA = Coautor, AS = Asesor, TU = Tutor, JU = Jurado.

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2020	02	04

Fecha en formato ISO (AAAA-MM-DD). Ej: 2005-03-18. El dato fecha es requerido.

Lenguaje: spa Requerido. Lenguaje del texto discutido y aprobado, codificado usando ISO 639-2. El código para español o castellano es spa. El código para ingles en. Si el lenguaje se especifica, se asume que es el inglés (en).

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo
NMOCTG_DCJA2020

Caracteres permitidos en los nombres de los archivos: **A B C D E F G H I J K L M
N O P Q R S T U V W X Y Z a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z 0 1 2
3 4 5 6 7 8 9 _ - .**

Alcance:

Espacial: inespacial
Temporal: intemporal

Título o Grado asociado con el trabajo:

Ingeniero de Petróleo

Dato requerido. Ejemplo: Licenciado en Matemáticas, Magister Scientiarum en Biología Pesquera, Profesor Asociado, Administrativo III, etc

Nivel Asociado con el trabajo: Ingeniería

Dato requerido. Ejs: Licenciatura, Magister, Doctorado, Post-doctorado, etc.

Área de Estudio:

Tecnología y Ciencias Aplicadas

Usualmente es el nombre del programa o departamento.

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente Núcleo Monagas

Si como producto de convenciones, otras instituciones además de la Universidad de Oriente, avalan el título o grado obtenido, el nombre de estas instituciones debe incluirse aquí.

Hoja de metadatos para tesis y trabajos de Ascenso- 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda "SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009".

Leído el oficio SIBI - 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

Comunicación que hago, a usted a los fines consiguientes.

RECIBIDO POR *[Firma]*
FECHA 5/8/09 HORA 5:30
Cordialmente,
[Firma]
JUAN A. BOLANOS CUMPEL
Secretario

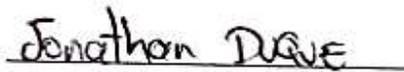
C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YOC/manija

Hoja de metadatos para tesis y trabajos de Ascenso- 6/6

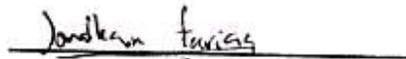
De acuerdo al Artículo 41 del reglamento de Trabajos de Grado:

Los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados a otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quién deberá participarlo previamente al Consejo Universitario, para su autorización.



Jonathan Alfonso Duque Céspedes

Autor



Jonathan José Farias Fernández

Autor



Ing. Martha Espinoza

Asesora