

**DESARROLLO DE UN ESQUEMA SECUENCIAL DE REDUCCION DE DATOS
EXPERIMENTALES Y AJUSTE DE ECUACION DE ESTADO PARA FLUIDOS
TIPO ACEITE VOLÁTIL Y GAS CONDENSADO CERCANOS AL PUNTO
CRÍTICO, CON PRESENCIA DE AGUA**

HERMES PEÑA VELASQUEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FISICOQUIMICAS
POSTGRADO EN INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2004

**DESARROLLO DE UN ESQUEMA SECUENCIAL DE REDUCCION DE DATOS
EXPERIMENTALES Y AJUSTE DE ECUACION DE ESTADO PARA FLUIDOS
TIPO ACEITE VOLÁTIL Y GAS CONDENSADO CERCANOS AL PUNTO
CRÍTICO, CON PRESENCIA DE AGUA**

HERMES PEÑA VELASQUEZ

**Tesis de Grado para optar al título
de Master en Ingeniería Química**

Director

NICOLÁS SANTOS SANTOS

Ingeniero de Petróleos, M. Sc.

Codirector

RAMIRO SALAZAR LAROTTA,

Ingeniero Químico, Ph. D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FISICOQUIMICAS
POSTGRADO EN INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2004

Con todo mi cariño y agradecimiento a:

*Dios y la Virgen María
Mi hija María Alejandra, mi corazón
Mi esposa Claudia Milena, por su amor
Mis padres, Olga y Hermes, Amor y Apoyo Incondicional
Mi hermana Marisol, Mi sobrina María Fernanda,
y a Alexander (QEPD)
Mi Familia y Compañeros de Trabajo*

A todos mis amigos, especialmente Patricia, Eder, Nicolás, Marcos, Francy, Adrián, Ricardo y Freddy

Hermes

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus más sinceros agradecimientos a:

M.Sc. Nicolás Santos Santos, Director de la tesis, por su colaboración en el desarrollo y conclusión de este trabajo.

Ph.D. Ramiro Salazar Larotta, Codirector de la tesis, por su colaboración en las diferentes fases del desarrollo de este trabajo.

Grupo de Modelamiento de Procesos Hidrocarburos (GMPH) y todo su equipo de trabajo por el apoyo brindado, lo cual facilitó el desarrollo del proyecto.

COLCIENCIAS, por el financiamiento de las actividades que permitieron concluir exitosamente este trabajo

Instituto Colombiano del Petróleo (ECOPETROL-ICP), por su valiosa colaboración en el desarrollo de las pruebas y suministro de la información experimental PVT de fluidos del piedemonte llanero colombiano base para la validación de este trabajo.

Ph.D. Sunil Kokal, de la Saudi Aramco Petroleum Company por el suministro de información experimental PVT del yacimiento Khuff de Arabia Saudita para la validación de las rutinas desarrolladas en este trabajo.

RESUMEN

TITULO: DESARROLLO DE UN ESQUEMA SECUENCIAL DE REDUCCION DE DATOS EXPERIMENTALES Y AJUSTE DE ECUACION DE ESTADO PARA FLUIDOS TIPO ACEITE VOLÁTIL Y GAS CONDENSADO CERCANOS AL PUNTO CRÍTICO, CON PRESENCIA DE AGUA.*

AUTOR:** HERMES PEÑA VELÁSQUEZ.

PALABRAS CLAVES: Pruebas PVT, ECC, UNIQUAC, Wong & Sandler, Peng & Robinson, Ajuste Ecuación de Estado, Gas Condensado, Agua, Punto Crítico.

DESCRIPCIÓN

El interés principal de este trabajo, consiste en proporcionar una metodología y expresiones termodinámicas que permitan garantizar la obtención de un modelo termodinámico ajustado a partir de pruebas experimentales PVT de Expansión a Composición Constante (ECC) que incluyan todos los compuestos presentes en los yacimientos del Piedemonte Llanero Colombiano. Un modelo, que a través de la inclusión de la regla de mezcla no convencional de Wong & Sandler y del modelo de exceso UNIQUAC al interior de la ecuación de estado de Peng & Robinson, involucre todos los conceptos y teorías termodinámicas necesarias para representar en una forma adecuada las interacciones complejas entre los compuestos hidrocarburos y el agua, teniendo en cuenta que de una adecuada predicción de estas interacciones dependerá el éxito en el planteamiento de esquemas de explotación y producción que eviten la presencia de condiciones desfavorables, y por lo tanto minimicen el daño a la formación debido a la presencia de escamas de origen orgánico (parafinas y asfaltenos) e inorgánico (scales) en estos yacimientos.

El proyecto presenta en el Capítulo 1 la clasificación general de los fluidos presentes en los yacimientos de hidrocarburos, clasificación realizada con base en resultados obtenidos a partir de información PVT de laboratorio. En el Capítulo 2 una descripción detallada de las principales características del modelo termodinámico empleado para modelar sistemas hidrocarburos cercanos al punto crítico con presencia de agua. En el Capítulo 3 un resumen detallado de la información experimental de pruebas PVT de Expansión a Composición Constante para sistemas de Gas Condensado Cercanos al Punto Crítico con Presencia de Agua, empleadas para validar el modelo planteado. En el Capítulo 4 una explicación detallada de las rutinas empleadas para garantizar el ajuste de los parámetros del modelo termodinámico a la información PVT de los fluidos evaluados y finalmente el Capítulo 5 los principales resultados de la aplicación del modelo termodinámico y las rutinas de ajuste de parámetros a los fluidos base de este estudio.

* Tesis de Grado de Maestría en Ingeniería Química

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Química. Director: M.Sc. Nicolás Santos Santos. Codirector: Ph.D. Ramiro Salazar Larotta

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF A SEQUENTIAL SCHEME OF EXPERIMENTAL DATA REDUCTION AND TUNNING EQUATION OF STATE IN VOLATIL OIL AND GAS CONDENSATE FLUID RESERVOIRS NEAR TO CRITICAL POINT, WITH WATER PRESENCE.*

AUTHOR:** HERMES PEÑA VELÁSQUEZ.

KEY WORDS: PVT TEST, ECC, UNIQUAC, Wong & Sandler, Peng & Robinson, Tuning Equation of State, Gas Condensate, Water, Critical Point.

DESCRIPTION

The main interest of this work is to provide a methodology and thermodynamic expressions that guarantee to obtain a thermodynamic model tuning by PVT experimental PVT test of Constant Composition Expansion (ECC) incorporating all components present at Colombian Piedemonte Llanero reservoirs. A thermodynamic model, conformed by Wong & Sandler no-conventional mixing rule, UNIQUAC excess model and Peng & Robinson Equation of State, involving all the thermodynamic concepts and theories necessary to represent adequately the complex interactions between hydrocarbon compounds and water, because this is a critical step in the design of exploitation and production schemes that avoid unfavorable conditions, and minimize formation damage due to organic (paraffin, asphaltene) and inorganic scale presence in this reservoirs.

The thesis presents in chapter one, the fluids general classification at hydrocarbon reservoirs, based in experimental PVT information. At chapter two a detailed description of the main characteristics of THE thermodynamic model used to simulate the behavior of Hydrocarbon Systems near to critical point, with water presence. Chapter three presents a detailed summary of Gas Condensate near to critical point with water presence experimental Constant Composition Expansion PVT Information, which is employed to validate the proposed model. In chapter four is presented a detailed explanation of the routines employed to guarantee the tuning of the thermodynamic model parameters to match PVT information of evaluated fluids and finally the chapter five, presents the main results of the thermodynamic model and tuning routines application to the fluids base of this study.

* *Master of Sciences Thesis in Chemical Engineering*

** *Faculty of Physical-Chemical Engineering. Chemical Engineering School. Director: M.Sc. Nicolas Santos Santos. Codirector: Ph.D. Ramiro Salazar Larotta*

TABLA DE CONTENIDO

Pág.

INTRODUCCIÓN.....	1
1. MODELO TERMODINÁMICO.....	5
1.1 ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG & ROBINSON	5
1.1.1 Expresión para Sustancias Puras.	5
1.1.2 Expresión para Mezclas.	8
1.1.3 Modificaciones a la Ecuación de Estado de Peng & Robinson.	9
1.1.4 Capacidad Predictiva de la Ecuación de Estado de P&R.	10
1.1.5 Coeficientes de Interacción Binaria.	10
1.2 REGLAS DE MEZCLA.....	15
1.2.1 Clasificación de las reglas de mezcla.....	16
1.2.2 Regla de mezcla de Wong & Sandler (modelo WS).....	20
1.3 MODELOS TERMODINÁMICOS DE EXCESO	22
1.3.1 Terminología.....	23
1.3.2 Clasificación de los modelos termodinámicos según las bases conceptuales de su desarrollo.	28
1.3.3 Modelo UNIQUAC (Universal Quasi Chemical).....	52
2. INFORMACIÓN EXPERIMENTAL.....	58
2.1 PRUEBAS PVT DE FLUIDOS COMPOSICIONALES.....	58
2.1.1 Pruebas de Agotamiento a Volumen Constante (AVC).....	60
2.1.2 Pruebas de Expansión a Composición Constante (ECC).....	63
2.2 ESTUDIO PVT 1. ECC FLUIDO PIEDEMONTE LLANERO COLOMBIANO.....	67
2.3 ESTUDIO PVT 2. ECC FLUIDO KHUFF – GHAWAR (ARABIA SAUDITA).....	72
3. METODOLOGÍA DE AJUSTE DEL MODELO TERMODINÁMICO	79
3.1 ANTECEDENTES	79
3.2 METODOLOGÍA PROPUESTA	83
3.2.1 Modelamiento termodinámico de la presión de saturación.	86
3.2.2 Planteamiento del ajuste de los CIB.....	92
3.2.3 Obtención de una expresión para el ajuste simultáneo de los coeficientes energéticos τ_{ij} del modelo de exceso UNIQUAC en sistemas hidrocarburos multicomponentes.	97
3.2.4 Ajuste de la Fracción de Líquido	104
4. RESULTADOS DEL PROCESO DE AJUSTE.....	109
4.1 FLUIDOS UTILIZADOS	109
4.2 RESULTADOS DEL AJUSTE	115
4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS	145
CONCLUSIONES	150

RECOMENDACIONES	152
BIBLIOGRAFIA	153
<i>Anexo A. Modelo de energía de Gibbs - UNIQUAC y sus primera y segunda derivadas con respecto al parámetro binario de ajuste λ para reducción de datos experimentales</i>	157
<i>Anexo B. Ajuste de parámetros de la fase líquida a datos experimentales de pruebas ECC.....</i>	161

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama esquemático del rango aproximado de aplicabilidad de varios modelos termodinámicos.....	16
Figura 2. Dos posibles arreglos (dentro de las cajas) para seis moléculas blancas y azules. Las moléculas blancas contienen dos segmentos y las azules contienen tres segmentos.	25
Figura 3. Aplicación de la ecuación de Margules de un parámetro a una mezcla binaria	30
Figura 4. Contribuciones para g^E en la ecuación de Redlich-Kister (para $A = B = C = 1$)	38
Figura 5. Dos tipos de agrupamiento molecular o celdas acorde a la teoría de Scott de mezclas líquidas binarias. Cada molécula del tipo uno o del tipo dos está definida como una agrupación de moléculas de ambos tipos determinada por la energía de Gibbs de interacción, g_{ij} , la cual está indicada en el diagrama	44
Figura 6. Configuración Normal de una Celda PVT.	60
Figura 7. Representación esquemática del experimento de Agotamiento a Volumen Constante para un gas condensado.....	62
Figura 8. Curvas de condensación de líquido para un gas condensado obtenidas a partir de pruebas PVT AVC y ECC.....	63
Figura 9. Representación esquemática de una Expansión a Masa Constante para un gas condensado.....	64
Figura 10. Comportamiento P-V para gas condensado y aceite volátil.....	65
Figura 11. Curva de volumen de líquido condensado en función de la presión.....	66
Figura 12. Diagrama Esquemático del Desarrollo de las pruebas PVT para el Gas Condensado del Piedemonte Colombiano para Evaluar el Efecto del Agua y las Sales sobre el Comportamiento de Fases de este Fluido.....	67
Figura 13. Diagrama Esquemático del Desarrollo de las pruebas PVT para el Gas Condensado del Yacimiento Khuff de Arabia Saudita para Evaluar el Efecto del Agua y las Sales sobre el Comportamiento de Fases de este Fluido.....	73

Figura 14. Diagrama de flujo del proceso de ajuste del modelo EDE de Peng-Robinson + Regla de Mezcla de Wong – Sandler + Modelo de Exceso UNIQUAC.....	85
Figura 15. Diagrama del proceso de búsqueda de los CIB que ajustan la Presión de Saturación	96
Figura 16. Diagrama del proceso de búsqueda de los τ_{ij} que ajustan la Fracción de Líquido Experimental obtenida a partir de una prueba PVT de Expansión a Composición Constante	106
Figura 17. Diagrama del proceso de evaluación de la función objetivo para cada vértice del simplex del Nelder & Mead, definida por la ecuación 3.54.....	107
Figura 18. Diagrama del proceso de cálculo del flash implementado en las rutinas de ajuste para cada punto de presión, temperatura y matrices de CIBs y TAOS definidos.....	108
Figura 19. Volumen Relativo (V_r) del Gas A @ 240 °F sin Agua.....	117
Figura 20. Volumen Relativo (V_r) del Gas A @ 240 °F con Agua.....	119
Figura 21. Volumen Relativo (V_r) del Gas A @ 270 °F sin Agua.....	121
Figura 22. Volumen Relativo (V_r) del Gas A @ 300 °F sin Agua.....	123
Figura 23. Volumen Relativo (V_r) del Gas A @ 300 °F con Agua.....	125
Figura 24. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 240 °F sin Agua.....	126
Figura 25. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 240 °F con Agua.....	127
Figura 26. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 270 °F sin Agua.....	128
Figura 27. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 300 °F sin Agua.....	129
Figura 28. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 300 °F con Agua.....	130
Figura 29. Fracción de Líquido (FI) del Gas B @ 80 °F.....	131
Figura 30. Fracción de Líquido (FI) del Gas B @ 150 °F.....	132
Figura 31. Fracción de Líquido (FI) del Gas B @ 200 °F.....	133
Figura 32. Fracción de Líquido (FI) del Gas B @ 260 °F.....	134
Figura 33. Factor de Compresibilidad (Z_g) del Gas C.....	136
Figura 34. Volumen Relativo (V_r) del Gas C.....	136

Figura 35. Resultados de Fracción de Líquido (FI) para el Gas C.	138
Figura 36. Factor de Compresibilidad (Z_g) del Gas D.	140
Figura 37. Volumen Relativo (V_r) del Gas D.	140
Figura 38. Fracción de Líquido (FI) del Gas D.	141
Figura 39. Factor de Compresibilidad del Líquido (Z_l) del Aceite A.	143
Figura 40. Volumen Relativo (V_r) del Aceite A.	143
Figura 41. Fracción de Líquido (FI) del Aceite A.	144
Figura 42. Tendencia del Factor de Compresibilidad Z para el Gas C.	146
Figura 43. Tendencia del Factor de Compresibilidad Z para el Gas D y el Aceite A.	146
Figura 44. Variación en la predicción de Z del Gas D bajo diferentes esquemas de trabajo para el modelo tradicional.	147
Figura 45. Variación en la predicción de FI del Gas D bajo diferentes esquemas de trabajo para el modelo tradicional.	148
Figura 46. Variación en la predicción de FI del Gas C bajo diferentes esquemas de trabajo para el modelo tradicional.	149

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Puntos Característicos	40
Tabla 2. Rangos de aplicabilidad de las diferentes modificaciones de UNIFAC para sistemas H ₂ O-Hidrocarburos	52
Tabla 3. Comparativo de los parámetros estructurales de los modelos UNQUAC – UNIFAC	56
Tabla 4. Parámetros estructurales del modelo UNQUAC	57
Tabla 5. Prueba ECC, Gas Condensado Piedemonte Colombiano, Base Seca @ 240 °F	68
Tabla 6. Prueba ECC, Gas Condensado Piedemonte Colombiano, Base Húmeda @ 240 °F	69
Tabla 7. Prueba ECC, Gas Condensado Piedemonte Colombiano, Base Seca @ 300 °F	70
Tabla 8. Prueba ECC, Gas Condensado Piedemonte Colombiano, Base Húmeda @ 300 °F	71
Tabla 9. Presición de la Medición de Variables.....	72
Tabla 10. Composición del Fluido del Yacimiento Khuff.....	74
Tabla 11. Prueba ECC, Gas Condensado Khuff, Base Seca @ 80 °F	75
Tabla 12. Prueba ECC, Gas Condensado Khuff, Base Seca @ 150 °F	76
Tabla 13. Prueba ECC, Gas Condensado Khuff, Base Seca @ 200 °F	77
Tabla 14. Prueba ECC, Gas Condensado Khuff, Base Seca @ 260 °F, Carga 1.....	78
Tabla 15. Composición global del Gas A	110
Tabla 16. Composición global del Gas B	111
Tabla 17. Composición global del Gas C	112

Tabla 18. Composición global del Gas D	113
Tabla 19. Composición global del Aceite A.....	114
Tabla 20. Volumen Relativo (Vr) del Gas A @ 240 °F sin Agua	116
Tabla 21. Volumen Relativo (Vr) del Gas A @ 240 °F con Agua	118
Tabla 22. Volumen Relativo (Vr) del Gas A @ 270 °F sin Agua	120
Tabla 23. Volumen Relativo (Vr) del Gas A @ 300 °F sin Agua	122
Tabla 24. Volumen Relativo (Vr) del Gas A @ 300 °F con Agua	124
Tabla 25. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 240 °F sin Agua.....	126
Tabla 26. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 240 °F con Agua	127
Tabla 27. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 270 °F sin Agua.....	128
Tabla 28. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 300 °F sin Agua.....	129
Tabla 29. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 300 °F con Agua	130
Tabla 30. Fracción de Líquido (FI) del Gas B @ 80 °F.....	131
Tabla 31. Fracción de Líquido (FI) del Gas B @ 150 °F.....	132
Tabla 32. Fracción de Líquido (FI) del Gas B @ 200 °F.....	133
Tabla 33. Fracción de Líquido (FI) del Gas B @ 260 °F.....	134
Tabla 34. Factor de Compresibilidad (Zg) del Gas C	135
Tabla 35. Volumen Relativo (Vr) del Gas C	135
Tabla 36. Resultados de Fracción de Líquido (FI) para el Gas C	137
Tabla 37. Factor de Compresibilidad (Zg) del Gas D	139
Tabla 38. Volumen Relativo (Vr) del Gas D	139
Tabla 39. Fracción de Líquido (FI) del Gas D.....	141
Tabla 40. Factor de Compresibilidad (ZI) del Aceite A.....	142
Tabla 41. Volumen Relativo (Vr) del Aceite A.....	142
Tabla 42. Fracción de Líquido (FI) del Aceite A	144

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Modelo de energía de Gibbs - UNIQUAC y sus primera y segunda derivadas con respecto al parámetro binario de ajuste λ para reducción de datos experimentales.....	15757
Anexo B. Ajuste de parámetros de la fase líquida a datos experimentales de pruebas ECC.....	16161

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha presentado en los yacimientos del piedemonte llanero colombiano (los cuales son del tipo aceite volátil y gas condensado cercanos al punto crítico) un fenómeno que, debido a sus consecuencias, ha generado interés y una preocupación general en la comunidad petrolera nacional e incluso en algunos científicos de renombre internacional.

El fenómeno consiste en la obstrucción progresiva del frente de flujo de algunos de los pozos, debido a la formación de escamas dentro del pozo, y presumiblemente, también dentro del yacimiento. Se han generado muchas hipótesis sobre la causa de esta formación anómala de escamas, dado que dichos yacimientos no presentan saturación de agua móvil.

Debido a la magnitud de estos yacimientos, el problema tiene grandes connotaciones técnicas, como también económicas. Es por esto que ha suscitado el desarrollo de estudios experimentales especiales, pruebas PVT composicionales con presencia de agua y sales (Thomassen y Rasmussen, 1999; Kokal y Al-Dokhi, 2000 [20]; Hemptinne y Dhima, 1998) [15], y de nuevos esquemas de modelamiento de fluidos hidrocarburos (Benavides y colaboradores, 2000 [4]; Firoozabadi, 1999 [9]), en diferentes partes del mundo con el fin de entender y simular los fenómenos involucrados en la interacción entre el agua y los fluidos de los yacimientos de aceite volátil y gas condensado cercanos al punto crítico.

Anteriormente se asumía que el agua presente en estos yacimientos por ser residual no se presentaba en la cara del pozo; pero últimamente se ha propuesto como hipótesis un fenómeno de vaporización del agua residual, que acarrea posteriormente una sobresaturación de iones en el agua remanente, su movilización y reacción en la cara del pozo para formar escamas que poco a poco obstruyen el paso del fluido y vuelven cada

vez más críticas las condiciones de flujo hasta ocasionar finalmente la condición de flujo igual a cero o lo que se conoce en términos petroleros como la muerte del pozo. Esta hipótesis ha tomado mucha fuerza debido a las altas tasas de flujo que se manejan en estos campos (Cusiana, Cupiagua, etc) lo cual hace pensar que el gas está llevando a cabo una especie de proceso de secado sobre el agua residual en las cercanías de la cara del pozo.

Un buen entendimiento del efecto del agua sobre el comportamiento de fases de estos hidrocarburos es esencial para llevar a cabo predicciones exactas del desempeño de estos yacimientos empleando simuladores numéricos (Morin y Montel, 1995) [24]. Es necesario recalcar que las tendencias corrosivas y de formación de escamas del agua producida están fuertemente influenciadas por la transferencia de masa con la fase hidrocarburo (Chawla y Barrufet, 1995) [5].

Adicionalmente, no se debe perder de vista que el agua es una parte integral de los sistemas de fluidos hidrocarburos tanto en yacimiento como en superficie (Firoozabadi, 1999). Por otra parte, en algunos de estos yacimientos, además de la presencia del agua connata (la cual cubre la superficie de los granos de la roca reservorio), se está inyectando actualmente agua como un medio de mantenimiento de presión, debido a la cercanía que existe entre la presión de yacimiento y la presión de saturación de los fluidos.

Una ecuación de estado es una herramienta ideal para llevar a cabo estudios de equilibrio de fases de fluidos hidrocarburos/agua (Ghost, 1999) [13]. Sin embargo, el comportamiento de fases de estos sistemas es complicado debido a la fuerte interacción entre las moléculas de agua, las cuales forman una estructura tridimensional de enlaces de Hidrogeno. Esta estructura cambia rápidamente a medida que se incrementa la temperatura. La fuerte dependencia de la solubilidad de los hidrocarburos en el agua es consistente con su efecto estructural el cual es denominado efecto hidrofóbico. Es debido a lo anterior, que el uso convencional de las ecuaciones cúbicas de estado no puede, por lo tanto, suministrar resultados confiables para el comportamiento de fases de sistemas hidrocarburo/agua (Shinta y Firoozabadi, 1994) [34].

Para llevar a cabo análisis de estos sistemas, se necesita emplear esquemas diferentes al tradicionalmente usado de ecuación de estado + regla de mezcla convencional (tipo VdW), utilizando conceptos novedosos en ingeniería de petróleos, tales como incorporación de modelos termodinámicos de exceso, UNIQUAC (Abrams y Prausnitz, 1975) [1], UNIFAC (Fredenslund y colaboradores, 1975) [12], LIFAC (Polka y Gmehling, 1994) [32], y UNIQUAC EXTENDIDO (Thomassen y Rasmussen, 1999) [39] entre otros, y reglas de mezcla no convencionales, Hurón & Vidal (Hurón y Vidal, 1979), MHV1 (Michelsen, 1990), MHV2 (Dahl y Michelsen, 1990), Wong & Sandler (Wong y Sandler, 1992), LCVM (Boukvalas y colaboradores, 1994) y Twu-Coon-Bluck (Twu y Colaboradores, 1998), entre otras; que unidos a una ecuación de estado cúbica, en este caso la ecuación de Peng & Robinson (Peng y Robinson, 1976) permitan predecir la desviación del comportamiento de los hidrocarburos debida a la presencia de agua en el sistema.

Se han desarrollado previamente estudios para sistemas binarios agua – hidrocarburo que permitieron determinar la efectividad de la regla de mezcla de Wong & Sandler en la descripción de estos sistemas (Eubank y colaboradores, 1995 [8]; Nishawn y colaboradores, 1996; Benavides y colaboradores, 2000). Además debido a los conceptos moleculares involucrados en su desarrollo y al número mínimo de parámetros que maneja se seleccionó el modelo termodinámico UNIQUAC para describir la desviación del comportamiento ideal en la fase líquida (Guggenheim, 1952; Abrams y Prausnitz, 1975). Sin embargo existe una gran limitación para aplicar este esquema, debido a que no existe un método que permita llevar a cabo la reducción de datos experimentales de sistemas hidrocarburos multicomponentes basados en información experimental de estos fluidos. Más aún, no existe un registro en la literatura internacional que pueda tomarse como base para llevar a cabo el ajuste de los coeficientes de interacción binaria involucrados en la regla de mezcla no convencional de Wong & Sandler (Wong y Sandler, 1992).

En esta investigación se plantea una alternativa para lograr generar un modelo termodinámico que involucre estos conceptos avanzados que permitan llevar a cabo predicciones confiables del comportamiento de fluidos hidrocarburos tipo aceite volátil y gas condensado cercanos al punto crítico con presencia de agua. El esquema planteado permitirá realizar, bajo un esquema secuencial, una reducción de las constantes del

modelo termodinámico de exceso UNIQUAC y el ajuste de los coeficientes de interacción binaria de la regla de mezcla no convencional de Wong & Sandler para la ecuación de estado de Peng & Robinson. Lo cual es de gran trascendencia, si se tiene en cuenta que permitiría simular el comportamiento de los yacimientos del piedemonte para descartar eficazmente las hipótesis erradas sobre las causas de la formación de escamas, como también estudiar posibles soluciones a este problema.

La validación de este enfoque se realizará con información obtenida de estudios composicionales especiales (pruebas de Expansión a Composición Constante, ECC, para fluidos hidrocarburos cercanos al punto crítico con presencia de agua) desarrollados recientemente en el Instituto Colombiano del Petróleo, ICP, de la Empresa Colombiana de Petróleos, ECOPETROL S.A.

1. MODELO TERMODINÁMICO

1.1 ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG & ROBINSON

Las ecuaciones de estado son expresiones analíticas que permiten establecer las relaciones entre las variables presión, volumen y temperatura. Por esta razón han sido utilizadas para reproducir el equilibrio líquido-vapor y el comportamiento volumétrico tanto de sustancias puras como de mezclas. Una de las ecuaciones de estado (EDE) más utilizada en la industria de los hidrocarburos es la EDE de Peng-Robinson,

Esta ecuación fue presentada en el año de 1976 según trabajo desarrollado por Ding-Yu Peng y Donald B. Robinson [30], está basada en la forma general propuesta por Van Der Waals [42] para ecuaciones cúbicas de estado biparamétricas. Dichos parámetros son involucrados en la ecuación para representar más acertadamente el comportamiento real de los gases teniendo en cuenta tanto el efecto de atracción entre moléculas, - parámetro a -, como su tamaño, - parámetro b - que toman importancia a bajas y altas presiones respectivamente.

1.1.1 Expresión para Sustancias Puras. Las ecuaciones de estado expresan tradicionalmente la presión como la suma de dos términos, que representan la repulsión y la atracción entre moléculas:

$$P = P_r + P_a \quad (1.1)$$

En el caso de la ecuación de estado (EDE) de Peng-Robinson la expresión es:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (1.2)$$

Esta ecuación en términos del factor de compresibilidad Z , toma la forma de un polinomio cúbico:

$$Z^3 - (1-B) \cdot Z^2 + (A - 3B^2 - 2B) \cdot Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (1.3)$$

donde,

$$A = \frac{a(T) \cdot P}{R^2 T^2} \quad (1.4)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (1.5)$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (1.6)$$

Al aplicar la ecuación 1.2 en el punto crítico se obtienen las expresiones para los parámetros $a(T_c)$, $b(T_c)$ y Z_c

$$a(T_c) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \quad (1.7)$$

$$b(T_c) = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.8)$$

$$Z_c = 0.307 \quad (1.9)$$

Los valores correspondientes a las constantes Ω_a y Ω_b son:

$$\Omega_a = 0.45724 \quad (1.10)$$

$$\Omega_b = 0.07780 \quad (1.11)$$

A temperaturas distintas a la crítica las expresiones utilizadas son

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (1.12)$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (1.13)$$

La función $\alpha(T_r, \omega)$, es adimensional e igual a uno a la temperatura crítica. Su expresión se obtuvo a partir de los valores α que satisfacen al mismo tiempo la ecuación 1.3 - cúbica de Z -, y la condición termodinámica de equilibrio, - fugacidad del líquido igual a la fugacidad del vapor -, reproduciendo los valores de presiones de vapor reportados a varias temperaturas en la literatura. Para todas las sustancias analizadas se observó una relación entre α y T_r que puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\alpha^{1/2}(T_r, \omega) = 1 + m(1 - T_r^{1/2}) \quad (1.14)$$

Siendo m una constante propia de cada sustancia pura correlacionada con el factor acéntrico:

$$m = 0.37464 + 154226 \omega - 0.26992 \omega^2 \quad (1.15)$$

La expresión para la fugacidad de una sustancia pura, utilizando la EDE de Peng-Robinson es:

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad (1.16)$$

1.1.2 Expresión para Mezclas. Las expresiones anteriores son apropiadas para utilizar la EDE con una sustancia pura, sin embargo para trabajar con mezclas, se debe tener en cuenta las propiedades de cada uno de los componentes presentes y obtener un promedio de ellas, esto se hace mediante la aplicación de sencillas reglas de mezcla.

Se redefinen para este caso las expresiones de los términos a y b quedando de la siguiente forma:

$$a_m = \sum_i \sum_j \chi_i \chi_j a_{ij} \quad (1.17)$$

$$b_m = \sum_i \chi_i b_i \quad (1.18)$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \cdot a_i^{1/2} \cdot a_j^{1/2} \quad (1.19)$$

Donde el subíndice m hace referencia a la mezcla, los subíndices i y j representan todos los componentes presentes, y δ_{ij} es el coeficiente de interacción binaria entre dos de ellos.

La expresión que representa la fugacidad de un componente en una mezcla está dada por

$$\ln \frac{f_i}{\chi_i P} = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \cdot \left(\frac{\sum_j \chi_j a_{ji}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \cdot \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad (1.20)$$

1.1.3 Modificaciones a la Ecuación de Estado de Peng & Robinson. Por ser una de las EDE más utilizadas en la industria para efectuar cálculos composicionales aplicados a mezclas de hidrocarburos, esta ecuación ha sido objeto de diversas modificaciones que pretenden mejorar su capacidad predictiva. A continuación se presentan dos, que se han tenido en cuenta para la realización de este trabajo.

- **Modificación de Twu-Coon-Cunningham** [41]. Estos autores presentan una modificación del término $\alpha(T_r, \omega)$, apartándose de la forma tradicional como se ha determinado y plantean una nueva forma para obtenerlo, utilizando el principio de los estados correspondientes. Esta modificación mejora las predicciones de las presiones de vapor disminuyendo el error en una alta proporción.

La expresión propuesta para α es:

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega (\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (1.21)$$

$$\alpha^{(0)} = T_r^{-0.171813} \text{Exp} (0.125283(1 - T_r^{1.77634})) \quad (1.22)$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{-0.607352} \text{Exp} (0.511614(1 - T_r^{2.20517})) \quad (1.23)$$

Donde $\alpha^{(0)}$ y $\alpha^{(1)}$ representan el valor de la función alfa extrapolado a sustancias puras con factores acéntricos de cero y uno respectivamente, los cuales son funciones únicamente de la temperatura reducida. Esto lleva a que la expresión de $\alpha(T_r, \omega)$ sea lineal en el factor acéntrico.

- **Modificación de Stryjek-Vera** [38]. La variación propuesta por estos autores es sobre la forma de cómo calcular el término m dependiente del factor acéntrico, necesario para el cálculo de α . En vez de utilizar un polinomio de segundo grado utilizan uno de tercer grado, que presenta resultados similares a la anterior pero mejora las predicciones de presión de vapor en un rango de temperaturas reducidas de 0.7 a 1.0. La expresión es:

$$m = 0.378893 + 1.4897153 \omega - 0.171318448 \omega^2 + 0.0196554 \omega^3 \quad (2.24)$$

1.1.4 Capacidad Predictiva de la Ecuación de Estado de P&R. Numerosos autores han trabajado con la EDE de Peng & Robinson por su sencillez y los buenos resultados que arroja, especialmente en el cálculo de propiedades para la fase gaseosa.

Sin embargo, se ha determinado también que la EDE en su forma original no presenta buenos resultados al predecir las propiedades de la fase líquida [3,45], tales como la densidad a la presión de saturación, la gravedad específica, la relación gas-aceite *GOR* o el factor volumétrico *B_o* [6].

En sistemas de gas y condensado y especialmente cerca del punto crítico, las predicciones frecuentemente llevan a encontrar un punto de burbuja en vez de un punto de rocío, o predicen mayor porcentaje del líquido condensado que el real [19].

Estas deficiencias pueden ser disminuidas aplicando diferentes técnicas como: lograr una mejor caracterización de los fluidos, encontrar los coeficientes de interacción binaria apropiados, utilizar la técnica de traslación de volumen [16] o aplicar procedimientos de regresión múltiple de parámetros.

1.1.5 Coeficientes de Interacción Binaria. Cuando se trata de representar el comportamiento de una mezcla, mediante una EDE, se emplea en el cálculo del parámetro *a_m* un término empírico denominado coeficiente de interacción binaria (CIB) que representa la atracción molecular entre los componentes livianos y pesados de la mezcla.

Acerca de la naturaleza de los CIB se ha establecido en trabajos anteriores [29,35] que:

- Representan la acción de las fuerzas polares entre dos componentes
- Compensan la no esfericidad de los hidrocarburos pesados en la mezcla

- Aumentan a medida que crece la diferencia entre pesos moleculares
- Son dependientes de la composición
- Son dependientes de la temperatura aunque en menor grado
- Es importante emplear todas las parejas especialmente cuando se trabaja con fluidos cercanos al punto crítico

También se han evidenciado la importancia de hacer una buena elección de estos coeficientes para cada par de componentes con miras a obtener una predicción acorde con los datos experimentales. Por lo general el conjunto de CIB apropiado se escoge como aquel que permita reproducir la presión de saturación del fluido con la mayor exactitud posible. Además se ha demostrado que tal vez el CIB más importante es el existente entre el metano y la fracción pesada. Katz y Firoozabadi [18] presentan en su trabajo una correlación para estimarlo a partir de la densidad de la fracción pesada a 60°F

$$\delta_{C1-Cn+} = 0.1275p_{Cn+} - 0.0579 \quad (2.25)$$

En el presente trabajo es de particular interés emplear la mayor cantidad de CIB posibles razón por la cual a continuación se presentan esquemas que se pueden utilizar para calcular el conjunto total de CIB para parejas de hidrocarburos en cualquier fluido.

- **Esquema de Pedersen** [28]. Una forma sencilla para calcular los CIB basada en las diferencias existentes en los pesos moleculares de los componentes es la siguiente:

- Para $Mw_i > Mw_j$ se utiliza

$$\delta_{i-j} = 0.00145 \frac{Mw_i}{Mw_j} \quad (1.26)$$

- Para $Mw_i < Mw_j$ se utiliza

$$\delta_{i-j} = 0.00145 \frac{Mw_j}{Mw_i} \quad (1.27)$$

- **Esquema de Slot-Petersen [35].** Este método para estimar los CIB se fundamenta en las diferencias relativas entre los pesos moleculares de los componentes presentes en la mezcla. Además, todos los coeficientes están sujetos en forma proporcional al valor del coeficiente entre el metano y la fracción pesada δ_{C1-Cn+} .

Los pasos para calcular los CIB entre parejas de hidrocarburos son los siguientes:

- Adoptar un valor para el δ_{C1-Cn+}
- Calcular los CIB entre los demás componentes (C2, C3, ..., Cn-1) y la fracción pesada mediante la siguiente expresión, donde k es el número de átomos de carbono del componente

$$\delta_{Ck-Cn+} = r \delta_{C(k-1)-Cn+} \quad (1.28)$$

- Calcular los demás CIB utilizando la siguiente relación

$$\delta_{i-j} = \delta_{i-Cn+} \cdot \frac{(Mw_j)^n - (Mw_i)^n}{(Mw_{Cn+})^n - (Mw_i)^n} \quad (1.29)$$

Los valores de r y n son escogidos de tal forma que permitan reproducir la presión de saturación. El factor r puede variar entre cero y uno mientras el exponente n entre uno y diez.

- **Esquema de Chueh-Prausnitz [22].** Este método a diferencia del anterior está basado en las diferencias existentes entre los volúmenes críticos de los componentes presentes en la mezcla.

La expresión que se propone para calcular los coeficientes entre parejas de componentes hidrocarburos es:

$$\delta_{i-j} = A \left[1 - \left(\frac{2(Vc_i - Vc_j)^{1/6}}{Vc_i^{1/3} - Vc_j^{1/3}} \right)^B \right] \quad (1.30)$$

Los valores de A y B se escogen para reproducir de la mejor forma el comportamiento real, y los autores sugieren los siguientes valores: para el factor A de 0.15 a 0.25 y el exponente B puede tomarse inicialmente como 6 pero se puede modificar.

- **Correlación de Varotsis** [44]. Este autor propone una metodología donde los CIB son función de la presión, la temperatura y el factor acéntrico. El trabajo es desarrollado específicamente para aplicarlo con la EDE de Peng-Robinson especialmente con sistemas de gas y condensado. La expresión desarrollada es la siguiente:

$$\delta_{i-j} = \delta_2 Tr_j^2 + \delta_1 Tr_j + \delta_0 \quad (1.31)$$

Donde, Tr es la temperatura reducida y los términos δ_2 , δ_1 y δ_0 están en función del factor acéntrico.

Para parejas de hidrocarburos las correspondientes expresiones son:

$$\delta_2 = -0.4114 - 3.5072 \log \omega_j \quad (1.32)$$

$$\delta_1 = 0.48147 + 3.35342 \log \omega_j - 1.0783 (\log \omega_j)^2 \quad (1.33)$$

$$\delta_0 = -0.01664 - 0.37283 \log \omega_j + 1.31757 (\log \omega_j)^2 \quad (1.34)$$

En el mismo estudio se correlacionaron además los CIB entre las parejas nitrógeno - hidrocarburo y dióxido de carbono - hidrocarburo donde además de la expresión general (EC. 1.31) se añade un factor de corrección por presión. En tales casos las expresiones son:

Para parejas N₂-Hidrocarburo

$$\delta_2 = 2.257079 + 7.869765 \log \omega_j + 13.50466 (\log \omega_j)^2 + 8.3864 (\log \omega)^3 \quad (1.35)$$

$$\delta_1 = -0.584474 + 1.328 \log \omega_j + 2.035767 (\log \omega_j)^2 \quad (1.36)$$

$$\delta_0 = 0.1751787 - 0.07043 \log \omega_j - 0.862066 (\log \omega_j)^2 \quad (1.37)$$

$$\delta'_{i-j} = \delta_{i-j} (1.04 - 4.2 \times 10^{-5} P) \quad (1.38)$$

Para parejas CO₂-Hidrocarburo

$$\delta_2 = 0.741843368 + 0.441775 \log \omega \quad (1.39)$$

$$\delta_1 = -0.94812 - 0.6009864 \log \omega \quad (1.40)$$

$$\delta_0 = 0.4025635 + 0.1748927 \log \omega \quad (1.41)$$

$$\delta'_{i-j} = \delta_{i-j} (1.044269 - 4.375 \times 10^{-5} P) \quad (1.42)$$

Por otra parte generalmente para parejas de no hidrocarburos y no hidrocarburo - hidrocarburo los CIB se han establecido prácticamente fijos para cada par de componentes.

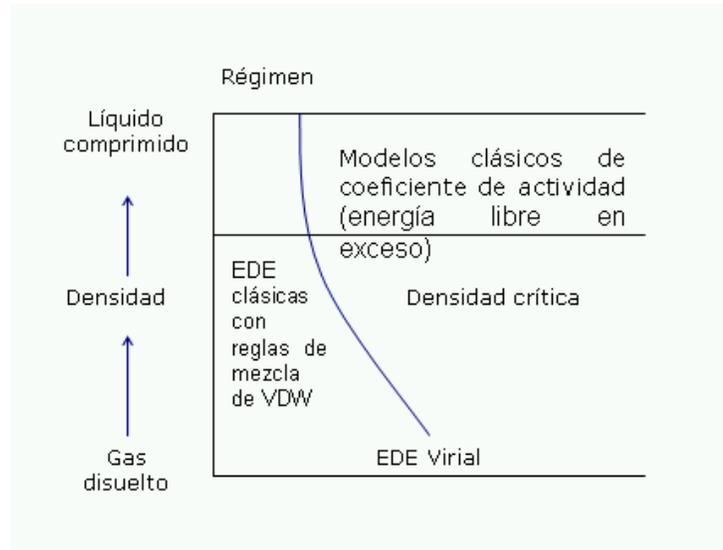
1.2 REGLAS DE MEZCLA

Tradicionalmente, han existido dos clases de modelos termodinámicos para cálculos de equilibrio de fases: Las EDE y los modelos de coeficientes de actividad (o exceso de energía libre de Gibbs, G^E). Sin embargo, estos modelos no son capaces de representar los efectos de la presión en dicho comportamiento, además, los modelos G^E no pueden ajustar los efectos de la temperatura en el equilibrio de fases ya que dependen de los parámetros del modelo, así que sus capacidades predictivas son limitadas.

Las EDE han sido una herramienta muy valiosa para la correlación y la predicción del comportamiento del equilibrio de fases tanto para sistemas polares como no polares, debido a su simplicidad algebraica y en muchos casos a su exactitud. Una EDE desarrollada para la compresibilidad de los fluidos, puede describir los efectos de la presión en el comportamiento de fases. Las ecuaciones cúbicas de estado, con la usual regla de mezcla de un fluido de van der Waals, se pueden usar para todo el rango de densidades pero sólo en mezclas relativamente sencillas (por ejemplo, hidrocarburos o hidrocarburos y gases orgánicos) con energía libre en exceso baja a moderada.

Las EDE aplicables tanto a la fase vapor como a la fase líquida tienen grandes ventajas sobre los modelos de coeficiente de actividad, especialmente cuando se está interesado en trabajar sobre un amplio rango de presión y temperatura. En particular, ya que no existen componentes hipotéticos y supercríticos o estados estándares, el modelo tiene dependencia de temperatura y presión incorporada, y debido a que se emplea el mismo modelo para todas las fases, la EDE puede predecir inclusive la presencia de un punto crítico. Además, otras propiedades termodinámicas como la entalpía, también pueden ser calculadas simultáneamente y en una forma consistente.

Figura 1. Diagrama esquemático del rango aproximado de aplicabilidad de varios modelos termodinámicos



Los rangos de aplicabilidad de estos modelos se ilustran esquemáticamente como regiones en la Figura 1, en la cual se presenta la densidad vs. la complejidad de la mezcla representada por la energía libre en exceso para un estado de alta densidad. Como se puede observar en la Figura 1, no ha existido un modelo termodinámico que tenga un desempeño satisfactorio para una gran porción del rango de densidad-complejidad molecular. Como una consecuencia de esto, no ha sido posible la descripción apropiada del comportamiento de fases de mezclas diferentes de hidrocarburos sobre grandes rangos de temperatura y presión, o posible sólo con un enorme grado de dificultad y numerosos parámetros dependientes de la temperatura.

1.2.1 Clasificación de las reglas de mezcla. Con una definición convencional de un cambio de propiedad en exceso en la mezcla, es necesario que los componentes puros y la mezcla se encuentren en el mismo estado de agregación para emplear las respectivas ecuaciones. Es obvio que las energías libres de Gibbs y Helmholtz (1876) en exceso de la mezcla, calculadas a partir de una EDE, están en función de la presión, mientras que los modelos de los coeficientes de actividad son independientes de la presión o de la densidad. Por lo tanto, la igualdad entre G^E (o A^E) de una EDE y de un modelo de coeficiente de actividad será exacta si se realiza a una presión moderada.

Una ventaja que tienen las reglas de mezcla usando una expresión sencilla de energía libre es que con una selección conveniente de sus parámetros se puede reducir al uso convencional de una regla de mezcla de Van der Waals [42].

Las reglas de mezcla se pueden definir como la combinación de EDE y modelos de coeficientes de actividad tanto a presión infinita como a presión cero, sobre amplios rangos de temperatura. Además, se pueden definir como una relación que establece cómo las constantes a y b de la ecuación de Van der Waals [42] para la mezcla dependen de la composición. La regla de mezcla originalmente propuesta por Van der Waals fue:

$$a = y_1^2 a_1 + 2y_1 y_2 \sqrt{a_1 a_2} + y_2^2 a_2 \quad (1.43)$$

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2 \quad (1.44)$$

Las reglas de mezcla se pueden clasificar en dos grandes grupos:

1. Reglas de Mezcla a Presión Infinita.
2. Reglas de Mezcla a Presión Cero.

- **Reglas de Mezcla a Presión Infinita.** Las reglas de mezcla que se obtienen de una aproximación a presión infinita, requieren de la adición de parámetros de interacción binaria para ajustar tan cerca como sea posible el valor del modelo de energía libre de Gibbs en exceso incorporado. Coutsikos y colaboradores (1995) analizaron las habilidades y limitaciones de las reglas de mezcla a presión infinita tales como la de Wong & Sandler [45], y Huron & Vidal [48].

Huron & Vidal (1979) fueron los primeros en combinar las ecuaciones de estado y los modelos de energía libre en exceso a presión infinita.

En el límite a presión infinita teniendo en cuenta que $V_i \rightarrow b_{ii}$ y $V_{mez} \rightarrow b_{mez}$ [así que $C(V_{mez}=b_{mez}) = C(V_i=b_{ii}) = C^*$; para la EDE de Peng-Robinson $C^* = \frac{[\ln(\sqrt{2}-1)]}{\sqrt{2}} = -0.62323$]:

$$\frac{A_{EDE}^E(T, P \rightarrow \infty, x_i)}{C^*RT} = \frac{1}{RT} \left[\frac{a_{mez}}{b_{mez}} - \sum_i x_i \frac{a_{ii}}{b_{ii}} \right] \quad (1.45)$$

$$\frac{G_{EDE}^E(T, P \rightarrow \infty, x_i)}{C^*RT} = \frac{1}{RT} \left[\frac{a_{mez}}{b_{mez}} - \sum_i x_i \frac{a_{ii}}{b_{ii}} \right] + \frac{P}{RT} \sum_i x_i (b_{mez} - b_{ii}) \quad (1.46)$$

Las ecuaciones anteriores relacionan las funciones de energía libre en exceso a partir de una EDE y de un modelo de coeficientes de actividad a presión infinita.

Para la presión infinita se tienen los siguientes modelos:

- Modelo HVO Huron M. y Vidal J. (1979).
- Modelo WS Wong D. y Sandler S. (1992).
- Modelo TC Twu C. y Coon J. (1996).

• **Reglas de Mezcla a Presión Cero o Moderada.** En el límite de presión cero (o a bajas presiones), la energía libre de Helmholtz y de Gibbs en exceso calculadas a partir de una ecuación de estado son muy parecidas y por lo tanto se puede emplear cualquiera de las dos para realizar los cálculos.

Para el desarrollo de predicciones exitosas del equilibrio de fases mediante estos modelos, se deben satisfacer las siguientes condiciones:

- La función de energía libre en exceso que se obtiene de un modelo convencional de energía libre usado en la EDE debe estar en acuerdo con la energía libre de Gibbs en exceso experimental a baja presión.

➤ La energía libre en exceso calculada a partir del modelo EDE/G^E debe ser igual a la del modelo convencional de energía libre en exceso.

Si no se satisfacen estas dos condiciones, entonces el modelo combinado de EDE/G^E puede fallar en la representación del equilibrio de fases a bajas presiones, o permitir extrapolaciones incorrectas a altas presiones y temperaturas con los parámetros obtenidos a bajas presiones.

Como ha sido indicado por los usuarios de este tipo de ecuaciones, en el límite de presión cero no hay una solución matemáticamente rigurosa aplicable a todos los problemas del equilibrio de fases.

En el contexto de los modelos EDE/G^E a presión cero, un sistema simétrico es una mezcla que contiene componentes caracterizados por valores similares de α_i , más que de los tamaños moleculares o los volúmenes críticos. Sin embargo, aún para tales sistemas, la reproducción aproximada del modelo G^E se garantiza cuando los valores α de la mezcla y del componente puro están en un rango específico. Por lo tanto, una mezcla ideal con valores iguales de α_i para cada componente se puede considerar entonces como un sistema "completamente simétrico". Sólo en este caso se reproduce exactamente el modelo G^E.

Para una ecuación cúbica de estado de dos parámetros del tipo Van der Waals [42] a presión cero, se tiene que:

$$\frac{G_{EDE}^E}{RT} = Z_{mez} - \sum_i x_i Z_i - \sum_i x_i \ln\left(\frac{Z_{mez}}{Z_i}\right) - \sum_i x_i \ln\left(\frac{1 - \frac{b_{mez}}{V_{mez}}}{1 - \frac{b_i}{V_i}}\right) + \left(\frac{a_{mez}}{b_{mez} RT}\right) C(V_{mez}) \quad (1.47)$$

$$\sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT}\right) C(V_i)$$

Y,

$$\frac{A_{EDE}^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln\left(\frac{Z_{mez}}{Z_i}\right) - \sum_i x_i \ln\left(\frac{1 - \frac{b_{mez}}{V_{mez}}}{1 - \frac{b_i}{V_i}}\right) + \left(\frac{a_{mez}}{b_{mez} RT}\right) C(V_{mez}) - \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT}\right) C(V_i) \quad (1.48)$$

$C(V)$ es una función que depende del volumen molar específico para cada EDE. Por ejemplo, para la ecuación de estado de Peng-Robinson esta función se define como:

$$C(V) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln\left\{\frac{V + (1 - \sqrt{2})b}{V + (1 + \sqrt{2})b}\right\} \quad (1.49)$$

A la presión cero, se tienen los siguientes modelos:

- Modelo MHV1 Michelsen M. (1990).
- Modelo MHV2 Dahl S. y Michelsen M. (1990).
- Modelo LCVM Boukovalas C. y colaboradores (1994).
- Modelo TCB Twu C., Coon J. y Bluck D. (1998).

1.2.2 Regla de mezcla de Wong & Sandler (modelo WS). Wong y Sandler (1992) [45] a diferencia de Huron y Vidal (1979) [48] usaron la energía libre de Helmholtz la cual no depende de la presión para una mezcla líquida. Esta regla de mezcla muestra buenos resultados en la predicción del equilibrio de fases.

Asume que la energía libre de Helmholtz en exceso a presión infinita será aproximadamente igual a la energía de Gibbs en exceso a presiones bajas (o cero), e introduce un parámetro de interacción binaria (K_{ij}) para satisfacer la restricción del segundo coeficiente virial.

$$A^E(T, x, P = \infty) = A^E(T, x, P = baja) = G^E(T, x, P = baja) \quad (1.50)$$

La regla de mezcla de Wong-Sandler presenta importantes ventajas con respecto al uso de reglas de mezcla convencionales o del tipo Van der Waals:

- Satisface las dos condiciones límites conocidas que son: a presiones bajas la EDE produce un segundo coeficiente virial que es cuadrático en composición y a densidades altas la EDE se comporta como un modelo de coeficiente de actividad, aún cuando esta regla de mezcla es independiente de la densidad.
- Debido a que el modelo de energía libre de Gibbs en exceso se usa a la presión de las mediciones, no es necesario reajustar parámetros. De esta manera, se pueden emplear directamente los parámetros que se reportan en el DECHEMA Chemistry Data Series; suministrando una capacidad predictiva a la combinación de ecuaciones de estado/reglas de mezcla. El modelo también tiene la flexibilidad adicional de incorporar parámetros de interacción binaria (k_{ij}).

Un buen número de artículos recientes (Wong y colaboradores, 1992, Orbey y colaboradores, 1993) reveló la utilidad de esta regla de mezcla en la extensión del rango de aplicación de las EDE para mezclas complejas. Además, un resultado inesperado que se encontró con esta regla de mezcla fue que se pueden realizar predicciones exactas sobre un amplio rango de temperaturas (alrededor de 200°K) basadas en los valores experimentales de G_γ^E a una temperatura moderada. Además, aún en la ausencia de datos experimentales, se pueden realizar predicciones sobre grandes rangos de temperatura y presión usando estimativos a bajas temperaturas de G_γ^E basadas en UNIFAC, lo cual representa un método sencillo para extender el rango de aplicabilidad del modelo predictivo UNIFAC a altas presiones y temperaturas.

Las respectivas ecuaciones de los parámetros a y b de la mezcla son:

$$a_{mez} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G_\gamma^E(T, P^*, x_i)}{C^*} \right]}{RT - \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G_\gamma^E(T, P^*, x_i)}{C^*} \right]} \quad (1.51)$$

$$b_{mez} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right)}{RT - \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G_\gamma^E(T, P^*, x_i)}{C^*} \right]} \quad (1.52)$$

Además,

$$\left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) = \frac{1}{2} \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - k_{ij}) \quad (1.53)$$

donde:

$a_{i,j}$ = parámetro de energía para el componente puro.

$b_{i,j}$ = parámetro de volumen para el componente puro.

a_{ij} , b_{ij} = propiedad de iteración entre los componentes i y j .

k_{ij} = coeficiente de interacción binaria.

$x_{i,j}$ = composición de los componentes.

P^* = presión baja para la cual los datos experimentales están disponibles.

R = constante de los gases.

T = temperatura.

G_γ^E = energía de Gibbs en exceso medido por el coeficiente de actividad.

C^* = constante que depende de la EDE a utilizar. Para PR = - 0.62323.

1.3 MODELOS TERMODINÁMICOS DE EXCESO

La termodinámica de mezclas no ideales de líquidos ha generado una amplia literatura. A pesar de esto, el objetivo de predecir las propiedades de la mezcla a partir de las propiedades de componentes puros aún no se ha logrado, las fallas en el alcance de este objetivo provienen del inadecuado entendimiento fundamental de la estructura líquida y las fuerzas intermoleculares. Por lo cual, para realizar el cálculo del equilibrio líquido-vapor ELV y del equilibrio líquido-líquido (ELL) necesario para el diseño de procesos, es

básico construir modelos que son sólo aproximaciones que contienen parámetros obtenidos empíricamente.

Es importante realizar predicciones confiables para el equilibrio de fases en aplicaciones a procesos de separación tales como los desarrollados en torres de destilación y extracción líquido-líquido. La ecuación de Wilson (1964) [47] suministra una muy buena representación del equilibrio de fases vapor-líquido para sistemas multicomponentes tanto polares como no polares a partir de parámetros binarios. Sin embargo, esta ecuación presenta como desventaja su incapacidad para predecir la immiscibilidad líquido-líquido. La ecuación NRTL de Renon y Prausnitz (1968) y la ecuación de UNIQUAC de Abrams y Prausnitz (1975) son desarrollos importantes en la representación del ELL y ELV. El desarrollo más importante y más reciente en esta área lo constituyen los denominados métodos de contribución de grupos como son la ecuación ASOG de Wilson y Deal (1962) y la ecuación de UNIFAC de Fredenslund y colaboradores (1975), debido a que estos modelos son totalmente predictivos y no es necesario emplear datos experimentales en el desarrollo de cálculos de equilibrio de fases sobre amplios rangos de presión y temperatura.

1.3.1 Terminología.

- **Modelos termodinámicos de exceso.** Estos modelos termodinámicos de exceso surgieron como una necesidad debido a la incapacidad de las EDE para la predicción de las propiedades de la fase líquida en una mezcla determinada.

Se definen como los modelos matemáticos para expresar la energía libre de Gibbs y los coeficientes de actividad en función de una expresión de concentración, la cual en la mayoría de los casos es la fracción molar de los constituyentes de la mezcla.

- **Actividad.** La actividad de un componente i a una presión P , temperatura T y composición del líquido x_i , se define como la relación de la fugacidad del componente i a estas condiciones con la fugacidad de dicho componente i en el estado estándar.

$$a_i(T, P, x) = \frac{f_i(T, P, x)}{f_i(T, P^0, x^0)} \quad (1.54)$$

- **Coefficiente de actividad.** Es la relación de la actividad del componente i con respecto a su fracción molar, el coeficiente de actividad mide la desviación de la idealidad de un componente en solución.

$$\gamma_i = \frac{a(T, P, x)}{x_i} \quad (1.55)$$

- **Fugacidad.** Tendencia de escape, facilidad con que una sustancia dentro de una fase se desplaza a la otra. Tiene unidades de presión, se puede decir que es una presión corregida.

Funciones de la fugacidad:

- Predice el valor del potencial químico.
- Sirve para interpretar el comportamiento de la materia.

El cálculo de la fugacidad es una expresión en función de temperatura, presión, y composición para una sustancia en solución su ecuación es:

$$\ln f_i = P^* y_i \cdot \ln \phi_i = \left\{ z - 1 - \ln z - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial z}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_i} - 1 \right] \frac{dV}{V} \right\} \cdot P^* y_i \quad (1.56)$$

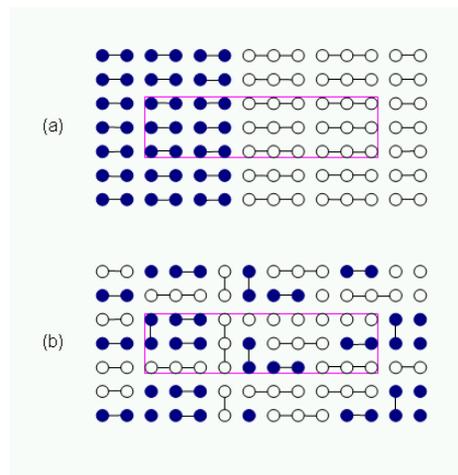
- **Coefficiente de fugacidad.** Se define como la relación de la fugacidad con respecto a la composición y a la presión para cada una de las fases:

$$\phi_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad (1.57)$$

- **Fracción de área local.** El concepto de composición local fue introducido por Wilson (Ecuación de Wilson, 1964) [47] y posteriormente fue implementado también por Renon y Prausnitz (Ecuación NRTL, 1968) y Abrams y Prausnitz (Ecuación UNIQUAC, 1975) [3].

La base fundamental de este concepto es que al observarla microscópicamente, una mezcla líquida no es homogénea; es decir, la composición en un punto de la mezcla no es necesariamente la misma que en otro punto. En aplicaciones de ingeniería y en trabajos de laboratorio solo se toma el promedio de la composición del total de la materia, pero para la construcción de modelos termodinámicos de mezclas líquidas, es más conveniente tomar la composición local como variable principal.

Figura 2. Dos posibles arreglos (dentro de las cajas) para seis moléculas blancas y azules. Las moléculas blancas contienen dos segmentos y las azules contienen tres segmentos.



Para ilustrar el concepto de fracción local, se considera un sistema binario de seis moléculas tipo uno y seis moléculas de tipo dos sobre una red bidimensional como la encerrada por las cajas de la Figura 2, en la cual cada segmento se representa por un punto en la gráfica. Las moléculas del tipo uno (blancas) ocupan tres segmentos y las moléculas del tipo dos (azules) ocupan dos segmentos; de esta forma $r_1 = 3$ y $r_2 = 2$. El número de coordinación z de la red bidimensional es cuatro. Cada molécula tipo uno tiene ocho contactos externos y una molécula tipo dos tiene seis contactos externos, de tal forma que $q_1z = 8$ y $q_2z = 6$.

La fracción de segmento promedio para las moléculas del tipo uno (Φ_1) está dada por:

$$\Phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} = \frac{\frac{1}{2} * 3}{\frac{1}{2} * 3 + \frac{1}{2} * 2} = \frac{3}{5} \quad (1.58)$$

y en una forma similar $\Phi_2 = 2/5$.

La fracción de área promedio para las moléculas del tipo uno (Θ_1) está dada por:

$$\Theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} = \frac{x_1 q_1 z}{x_1 q_1 z + x_2 q_2 z} = \frac{\frac{1}{2} * 8}{\frac{1}{2} * 8 + \frac{1}{2} * 6} = \frac{4}{7} \quad (1.59)$$

y en una forma similar $\Theta_2 = 3/7$

En la figura 2, se ilustran un par de posibles arreglos de las moléculas tipo uno y tipo dos. En la figura 2a las moléculas están distribuidas en una forma ordenada, mientras que en la figura 2b las moléculas se distribuyen en una forma más aleatoria. Las fracciones de segmento promedio y las fracciones de área promedio son las mismas en ambas figuras. Sin embargo, las fracciones de área local son diferentes. El número de segmentos tipo uno alrededor de los segmentos tipo uno difieren en las dos figuras, también existen diferencias en el número de los segmentos tipo dos alrededor de los segmentos tipo uno y el número de segmentos tipo dos alrededor de segmentos tipo dos.

En la figura 2a, hay 45 segmentos tipo uno alrededor de segmentos tipo uno, pero sólo tres segmentos tipo dos alrededor de segmentos tipo uno. De esta forma la fracción de área local es $\Theta_{11} = 45/48$ y $\Theta_{21} = 3/48$. En contraste en la figura 2b, hay 24 segmentos tipo uno alrededor de segmentos tipo uno y 24 segmentos tipo dos alrededor de segmentos tipo uno. De esta forma la fracción de área local $\Theta_{11} = 24/48$ y $\Theta_{21} = 24/48$. Además, en la figura 2a $\Theta_{22} = 33/36$ y $\Theta_{12} = 3/36$, mientras que en la figura 2b $\Theta_{22} = 12/36$ y $\Theta_{12} = 24/36$.

Este ejemplo bidimensional ilustra sólo un par del número múltiple de formas en que las moléculas pueden ordenarse así mismas en el espacio en una mezcla binaria. Esta multiplicidad (también llamada degeneración) se refleja en el factor combinatorial de la función de partición. El factor combinatorial de la ecuación UNIQUAC es la cantidad principal en la determinación de las propiedades termodinámicas de una mezcla.

- **Mezclas atérmicas.** En la definición del efecto de la temperatura sobre la energía de Gibbs se pueden tomar dos posibles aproximaciones al problema, la primera establece que $g^E = -Ts^E$, lo cual asume que los componentes se mezclan a temperatura constante sin cambio de entalpía ($h^E = 0$). Lo anterior lleva a la conclusión que a composición constante, $\ln \gamma_i$ es independiente de la temperatura, o en otras palabras, que g^E/RT es independiente de la temperatura.
- **Mezclas no atérmicas o regulares.** Esta aproximación establece que $g^E = h^E$, lo que es igual a decir que $s^E = 0$. Se concluye entonces que a composición constante $\ln \gamma_i$ varía con $1/T$, o en otras palabras que g^E es independiente de la temperatura.
- **Mezclas electrolíticas.** Son mezclas que contienen solutos que ionizan completa (por ejemplo sales fuertes como el cloruro de sodio) o parcialmente (por ejemplo dióxido de sulfuro y ácido acético).
- **Sistemas simétricos.** En sistemas binarios se denomina sistemas simétricos a aquellos sistemas para los cuales no hay cambio en la energía libre de Gibbs en exceso si se cambia la composición de x_1 a $(1 - x_1)$.
- **Método de contribución de grupos.** Es una metodología en la cual una molécula se divide (arbitrariamente) en grupos funcionales y la interacción molécula-molécula se considera como la suma de las interacciones entre sus grupos constitutivos (suma de interacciones grupo-grupo).

1.3.2 Clasificación de los modelos termodinámicos según las bases conceptuales de su desarrollo.

- **Expresiones algebraicas**

- **Ecuación de Margules.** Desarrollada por Margules en 1895, es el más antiguo de los modelos termodinámicos. El trabajo de Margules se basó en los coeficientes de actividad y fugacidad antes de que éstos fueran definidos oficialmente, y esencialmente su propuesta es equivalente a expansiones potenciales en composición.

Este modelo recibe diferentes denominaciones según el número y tipo de parámetros involucrados en la expresión de energía de Gibbs. Por ejemplo, para el caso de dos parámetros presenta dos formas distintas con el mismo tipo de variables, la ecuación de forma A es un caso específico de la ecuación de Redlich-Kister (1948) ($C = 0$; $D = 0$; $E = 0$). Mientras que la ecuación de forma B es una variación realizada para ajustar el comportamiento de otro tipo de mezclas. Para el caso de tres parámetros también se presentan dos formas diferentes, la ecuación de forma A es un caso particular de la ecuación de Redlich-Kister ($D = 0$, $E = 0$); y la forma B es una modificación ajustable para otro tipo de mezclas.

- **De un parámetro.** La ecuación de Margules de un parámetro muestra una buena representación para varias mezclas simples, por ejemplo, para mezclas de moléculas de igual tamaño, forma y naturaleza química.

La expresión para esta ecuación es:

$$g^E = Ax_1x_2 \quad (1.60)$$

Donde A es una constante empírica con unidades de energía, característica de los componentes uno y dos, que depende de la temperatura mas no de la composición. Se le denomina de un parámetro debido a que la constante A es el único término involucrado en la ecuación.

A partir de la ecuación 1.61 se pueden obtener expresiones para los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 con relación a la energía libre de Gibbs, mediante la siguiente expresión:

$$RT \ln \gamma_i = g_i^E = \left(\frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.61)$$

donde n_i es el número de moles de i y n_T es el número de moles totales.

Teniendo en cuenta que $x_1 = n_1/n_T$ y $x_2 = n_2/n_T$, se expresa:

$$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad (1.62)$$

$$RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (1.63)$$

Las dos ecuaciones anteriores son simétricas siempre y cuando se grafican $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ contra x_2 (o x_1). A dilución infinita, los coeficientes de actividad de ambos componentes son iguales:

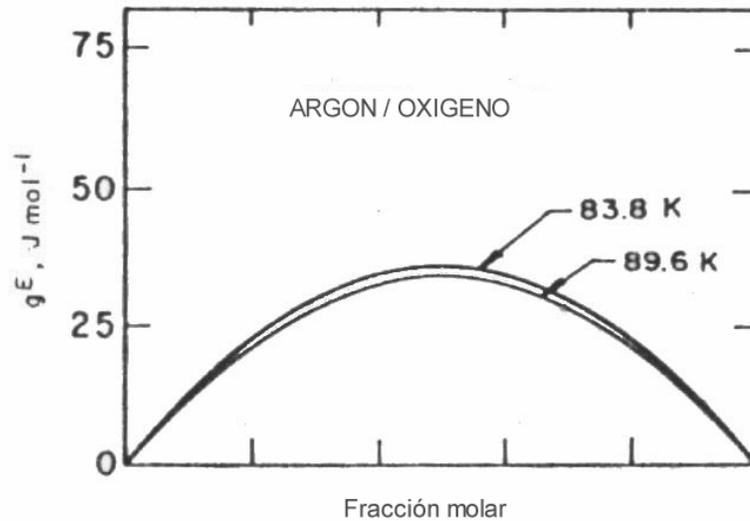
$$\gamma_1^\infty \equiv \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (1.64)$$

$$\gamma_2^\infty \equiv \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (1.65)$$

El coeficiente A puede ser positivo o negativo, y a pesar de ser una función de la temperatura, con frecuencia sucede que para sistemas sencillos sobre un rango de temperatura pequeño, A es una constante. Por ejemplo, los datos de equilibrio de vapor-líquido de Pool y colaboradores (1962), para un sistema argón/oxígeno son bien representados por la ecuación de Margules de un parámetro como se muestra en la figura 3 a 83.8 °K, $A = 148.1$ J/mol y a 89.6 °K, $A = 141$ J/mol. Para este sistema sencillo, A es una función débil de la temperatura ($\Delta T = 5.81^\circ\text{K}$ y $\Delta A = -7.1$ J/mol), aunque era de

esperarse una variación exponencial, se puede observar que es del tipo inversamente lineal.

Figura 3. Aplicación de la ecuación de Margules de un parámetro a una mezcla binaria



- **De dos parámetros (forma A).** Se denomina de dos parámetros porque esta expresión contiene dos constantes (A y B).

Para la energía libre de Gibbs en exceso, se tiene:

$$g^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 + x_2)] \quad (1.66)$$

Donde A y B son constantes empíricas con unidades de energía, características de los componentes uno y dos, que dependen de la temperatura mas no de la composición.

Debido a la falta de claridad en lo que respecta al desarrollo matemático para la obtención de las expresiones de coeficientes de actividad, γ_1 y γ_2 a partir de la expresión de la energía de Gibbs, a continuación se presenta un procedimiento detallado que se aplica a

la expresión de Margules de dos parámetros forma A, el cual puede ser extendido a las demás expresiones para los diferentes modelos termodinámicos.

Termodinámicamente la energía de Gibbs en exceso se define como:

$$G^E = RT(n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2) \quad (1.67)$$

Por lo cual, a través de un proceso de derivación se pueden obtener las siguientes expresiones para los coeficientes de actividad, γ_1 y γ_2 .

$$RT \ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \quad (a) \quad (1.68)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (b)$$

Además de la ecuación 1.69, otra forma de expresar la energía de Gibbs a partir de la energía molar de Gibbs (g^E) es la siguiente:

$$G^E = (n_1 + n_2)g^E \quad (1.69)$$

y las fracciones molares se pueden expresar en función del número de moles:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (a) \quad (1.70)$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (b)$$

Empleando la expresión 2.16 y reemplazando la expresión para la energía molar de Gibbs del modelo de Margules de dos parámetros forma A (ecuación 1.71), se tiene que:

$$G^E = (n_1 + n_2) x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2)] \quad (1.71)$$

Ahora se introducen las ecuaciones 1.70 a y b en la ecuación 1.71

$$G^E = (n_1 + n_2) \left(A \frac{n_1}{n_1 + n_2} * \frac{n_2}{n_1 + n_2} + B \frac{n_1^2}{(n_1 + n_2)^2} * \frac{n_2}{n_1 + n_2} - B \frac{n_1 n_2^2}{(n_1 + n_2)^3} \right) \quad (1.72)$$

simplificando se tiene:

$$G^E = \frac{An_1 n_2}{n_1 + n_2} + \frac{An_1^2 n_2}{(n_1 + n_2)^2} - \frac{Bn_1 n_2^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (1.73)$$

A partir de la expresión anterior se puede obtener los coeficientes de actividad, γ_1 y γ_2 con base en las expresiones 1.68 a y b respectivamente.

Las expresiones 1.74 a la 1.78, presentan el proceso de obtención del coeficiente de actividad, γ_1 al aplicar la definición termodinámica (expresión 1.68a) a la ecuación 1.73.

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{An_2(n_1 + n_2) - An_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} + \frac{2Bn_1 n_2 (n_1 + n_2)^2 - Bn_1^2 n_2 2(n_1 + n_2)}{(n_1 + n_2)^4} \quad (1.74)$$

$$- \frac{[Bn_2^2 (n_1 + n_2)^2 - 2Bn_1 n_2^2 (n_1 + n_2)]}{(n_1 + n_2)^4}$$

simplificando la expresión anterior

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{An_2^2}{(n_1 + n_2)^2} + \frac{2Bn_1 n_2^3}{(n_1 + n_2)^4} - \frac{Bn_2^4 - 3Bn_1^2 n_2^2}{(n_1 + n_2)^4} \quad (1.75)$$

Reemplazando $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$, $x_1 = n_1/(n_1 + n_2)$ y desarrollando la operación de sustracción para los dos últimos términos de la expresión 1.75

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1}\right) = Ax_2^2 + 2Bx_1x_2^3 + 3Bx_1^2x_2^2 - Bx_2^4 \quad (1.76)$$

finalmente reemplazando $x_1 = 1 - x_2$ se tiene que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G^E}{\partial n_1} &= Ax_2^2 - Bx_2^4 + 2Bx_2^3 - 2Bx_2^4 + 3Bx_2^2 - 6Bx_2^3 + 3Bx_2^4 \\ &= Ax_2^2 + 3Bx_2^2 - 4Bx_2^3 \end{aligned} \quad (1.77)$$

Y para el coeficiente de actividad γ_1 del modelo de Margules de dos parámetros forma A, se obtiene la siguiente expresión:

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3 \quad (1.78)$$

De igual forma, aplicando la expresión 1.68b a la expresión 1.73, el coeficiente de actividad γ_2 es:

$$RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3 \quad (1.79)$$

- **De dos parámetros (forma B).** Se denomina de dos parámetros porque esta expresión presenta dos constantes (A y B).

$$g^E = x_1x_2[Ax_1 + Bx_2] \quad (1.80)$$

Donde A y B son constantes empíricas con unidades de energía, características de los componentes uno y dos, que dependen de la temperatura mas no de la composición.

Siendo las respectivas ecuaciones para los coeficientes de actividad las siguientes:

$$RT \ln \gamma_1 = x_2^2(2A - B) - x_2^3(2A - 2B) \quad (1.81)$$

$$RT \ln \gamma_2 = x_1^2(2B - A) - x_1^3(2B - 2A) \quad (1.82)$$

- **De tres parámetros (forma A).** Se denomina de tres parámetros porque esta expresión presenta tres constantes (A, B y C).

Por lo cual para la energía libre de Gibbs en exceso, se tiene:

$$g^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2] \quad (1.83)$$

Donde A, B y C son constantes empíricas con unidades de energía, características de los componentes uno y dos, que dependen de la temperatura mas no de la composición.

y los coeficientes de actividad son calculados por

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B + 5C)x_2^2 - 4(B + 4C)x_2^3 + 12Cx_2^4 \quad (1.84)$$

$$RT \ln \gamma_2 = (A - 3B + 5C)x_1^2 + 4(B - 4C)x_1^3 + 12Cx_1^4 \quad (1.85)$$

- **De tres parámetros (forma B).** Se denomina de tres parámetros porque esta expresión presenta tres constantes (A, B y D).

$$g^E = x_1 x_2 (Ax_1 + Bx_2 - Dx_1 x_2) \quad (1.86)$$

Donde A, B y D son constantes empíricas con unidades de energía, características de los componentes uno y dos, que dependen de la temperatura mas no de la composición.

y las ecuaciones de los coeficientes de actividad son:

$$RT \ln \gamma_1 = x_2^2(2A - B + D) - x_2^3(2A - 2B + 4D) + 3Dx_2^4 \quad (1.87)$$

$$RT \ln \gamma_2 = x_1^2(2B - A + D) - x_1^3(2B - 2A + 4D) + 3Dx_1^4 \quad (1.88)$$

➤ **Ecuación de Van Laar.** El desarrollo de Van Laar (1910, 1913) se basó principalmente en la ecuación de estado de van der Waals (1873); pero debido a la incapacidad del ajuste de los datos de coeficiente de actividad con los parámetros de van der Waals, la ecuación de Van Laar (1910) se considera como una ecuación empírica.

$$g^E = \frac{Ax_1x_2}{x_1\left(\frac{A}{B}\right) + x_2} \quad (1.89)$$

y los coeficientes de actividad son calculados por

$$RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + \frac{Ax_1}{Bx_2} \right)^{-2} \quad (1.90)$$

$$RT \ln \gamma_2 = B \left(1 + \frac{Bx_2}{Ax_1} \right)^{-2} \quad (1.91)$$

➤ **Ecuación de Wohl.** Una de las principales ventajas de este modelo es que se puede asignar algún significado físico aproximado a sus parámetros; como un resultado de esto, la expansión de Wohl (1946) se puede ampliar para soluciones multicomponentes.

Wohl (1946) expresa la energía de Gibbs en exceso de una solución binaria como una serie de potencia en z_1 y z_2 , las fracciones de volumen efectivo de los dos componentes:

$$\frac{g^E}{RT(x_1q_1 + x_2q_2)} = 2a_{12}z_1z_2 + 3a_{112}z_1^2z_2 + 3a_{122}z_1z_2^2 + 4a_{1112}z_1^3z_2 + 4a_{1222}z_1z_2^3 + 6a_{1122}z_1^2z_2^2 + \dots \quad (1.92)$$

donde

$$z_1 \equiv \frac{x_1q_1}{x_1q_1 + x_2q_2} \quad (1.93)$$

$$z_2 \equiv \frac{x_2q_2}{x_1q_1 + x_2q_2} \quad (1.94)$$

La ecuación de Wohl contiene dos tipos de parámetros, q y a . Los parámetros q son los volúmenes efectivos de las moléculas; q_i es una medida del tamaño de la molécula i , o de su "esfera de influencia" en la solución. Una molécula grande tiene un parámetro q mayor que una pequeña y, en soluciones de moléculas no polares de forma similar, la relación de los parámetros q es una relación de volúmenes molares del líquido del componente puro.

Los parámetros a son los términos de interacción cuyo significado físico es similar al de los coeficientes viriales. El parámetro a_{12} es una constante característica de la interacción entre la molécula uno y la molécula dos. "Existe una analogía entre la ecuación de Wohl y la ecuación de estado virial, pero ésta no es más que una aproximación, ya que la ecuación virial tiene una base teórica precisa y la ecuación de Wohl por el contrario, o puede ser determinada a partir de ninguna teoría rigurosa sin suposiciones termodinámicas y simplificaciones rigurosas" (Prausnitz y colaboradores, 1986).

➤ **Ecuación de Redlich-Kister.** La forma general de la ecuación de Redlich-Kister (1948) es:

$$g^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots] \quad (1.95)$$

Donde A, B, C, D son parámetros dependientes de la temperatura los cuales son determinados de datos experimentales. La ecuación 1.95 es comúnmente conocida como la expansión de Redlich-Kister.

$$RT \ln \gamma_i = g_i^E = \left(\frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.96)$$

A partir de la ecuación 1.95 y empleando la ecuación 1.96 se obtienen las expresiones para los coeficientes de actividad

$$RT \ln \gamma_1 = a^{(1)} x_2^2 + b^{(1)} x_2^3 + c^{(1)} x_2^4 + d^{(1)} x_2^5 + \dots \quad (1.97)$$

$$RT \ln \gamma_2 = a^{(2)} x_1^2 + b^{(2)} x_1^3 + c^{(2)} x_1^4 + d^{(2)} x_1^5 + \dots \quad (1.98)$$

donde

$$a^{(1)} = A + 3B + 5C + 7D \quad a^{(2)} = A - 3B + 5C - 7D \quad (1.99)$$

$$b^{(1)} = -4(B + 4C + 9D) \quad b^{(2)} = 4(B - 4C + 9D) \quad (1.100)$$

$$c^{(1)} = 12(C + 5D) \quad c^{(2)} = 12(C - 5D) \quad (1.101)$$

$$d^{(1)} = -32D \quad d^{(2)} = -32D \quad (1.102)$$

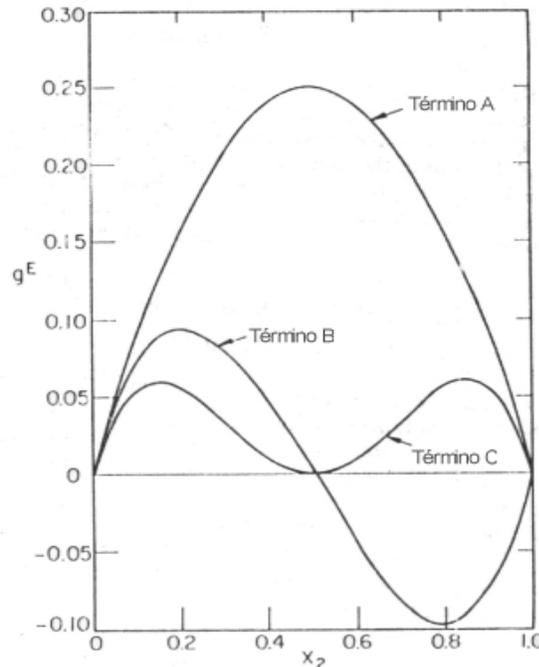
El número de parámetros (A, B, C...) que se usan para representar los datos experimentales depende de la complejidad molecular de la solución, de la calidad de los datos y del número de datos disponibles.

La expansión de Redlich-Kister (1948) suministra una expresión algebraica flexible para la representación de la energía libre de Gibbs en exceso de una mezcla líquida. La figura 4 presenta el comportamiento de esta expansión bajo la influencia unitaria e individual de los tres primeros términos A, B y C. El primer término en la expansión es simétrico en "x" y genera una parábola cuando se gráfica g^E contra "x". Los términos impares de la correlación [B, D,...] son asimétricos en "x" y por lo tanto tienden a una parábola oblicua cada una al lado derecho o izquierdo. Los términos pares de la correlación [C, E,...] son simétricos en "x" y tienden a aplanar o agudizar la parábola.

La ecuación de Redlich Kister es un modelo para representar los coeficientes de actividad de la fase líquida, como también para clasificar los diferentes tipos de soluciones líquidas.

- **Tipo uno.** El caso más simple es la solución perfecta, en la cual $\log(\gamma_1/\gamma_2) = 0$.
- **Tipo dos.** Caracterizado por $B \neq 0$; $C = D = 0$, esta representado por una línea recta en un diagrama de $\log(\gamma_1/\gamma_2)$ contra x.

Figura 4. Contribuciones para g^E en la ecuación de Redlich-Kister (para $A = B = C = 1$)



- **Tipo tres. (Sistema de alta asociación).** Este tipo $B \neq 0$; $C \neq 0$, $D = \dots = 0$. Se denomina como la ecuación de Margules. Si se representa un número de puntos experimentales de gran exactitud, se desarrolla el método de mínimos cuadrados con factores de peso seleccionados adecuadamente para determinar B y C.

El método consiste en graficar los datos experimentales de $\log (\gamma_1/\gamma_2)$ contra x, se dibuja una curva preliminar, y se leen los valores de $\log (\gamma_1/\gamma_2)$ para un número de puntos característicos listados en la tabla 1. Para este tipo con $D = 0$ sólo se consideran los puntos números 1, 3, 5, 7, y 9 de dicha tabla.

En los puntos números 3 y 7 el valor de $\log (\gamma_1/\gamma_2)$ es independiente de C. La igualdad de los valores de $\log (\gamma_1/\gamma_2)$ para los puntos números 3 y 7 constituye, por lo tanto, en muchos casos una prueba de los datos experimentales. El valor de $B - D/3$, o, si $D = 0$, de B, se calcula a partir del mejor valor de $\log (\gamma_1/\gamma_2)$ para los puntos números 3 y 7.

El valor de C se calcula del punto número 5. Si $D = 0$, las cantidades de $(B - C)$ y $(-B - C)$ representan valores razonables para los puntos números 1 y 9. Se dibuja una nueva curva a través de los puntos números 1, 3, 5, 7, y 9 calculados de la tabla 1 con los valores asumidos de B y C.

- **Tipo cuatro.** Sus valores característicos son $B \neq 0$, $D \neq 0$, y $C = 0$, varios sistemas de metanol e hidrocarburos pueden ser representados aproximadamente por una función de este tipo. El diagrama de $\log (\gamma_1/\gamma_2)$ para este tipo muestra una forma de S es la curva representativa. Los valores absolutos de la función a $x = 0$ y $x = 1$, son iguales, y la curva pasa de cero a $x = 0.5$. Los valores de B y D se calculan fácilmente de los puntos números 2, 4, 6 y 8 (tabla 1).
- **Tipo cinco.** Si ninguna de las constantes B, C, y D son iguales a cero, C se calcula del punto número 5, B de los puntos números 2 y 8, y D de los puntos números 4 y 6 en los cuales el valor del término D viene siendo un máximo.

Tabla 1. Puntos Característicos de la Ecuación de Redlich - Kister

PUNTOS NUMERO	x	Log(γ_1/γ_2)
1	0	B - C + D
2	0.1464	0.7071B - C/4
3	0.2113	0.5773(B - D/3)
4	0.2959	0.4082(B - 2D/3) + C/4
5	0.5	C/2
6	0.7041	- 0.4082(B - 2D/3) + C/4
7	0.7887	- 0.5773(B - D/3)
8	0.8536	- 0.7071B - C/4
9	1	- B - C - D

La principal ventaja de una clasificación como la discutida en la sección anterior reside en su estrecha conexión con la naturaleza de las soluciones y de los componentes.

Es bien conocido por los trabajos de Hildebrand (1939), Scatchard (1931), y otros, que el tipo dos representa muy bien a los sistemas en los cuales los componentes no están asociados, interactúan moderadamente, y tienen aproximadamente igual volumen molar.

El término D contribuye menos del 0.0011B al log (γ_1/γ_2) si el volumen molar del componente más grande excede en menos del 50% al volumen molar del componente más pequeño.

La asociación entre dos componentes tiende a disminuir la influencia del término característico de asociación, por lo cual los sistemas de sustancias altamente asociadas a menudo pertenecen al tipo tres.

El término de asociación se mantiene si ambos componentes se asocian pero no uno a otro. Aparentemente el sistema benceno-ciclohexano pertenece a este tipo. De acuerdo a Hildebrand (1939) ambas sustancias están ligeramente asociadas.

Se debe señalar, sin embargo, que la existencia del término D sólo puede ser determinado a partir de mediciones de alta exactitud. Dentro de los límites de error el sistema pertenece al tipo tres en lugar del tipo cinco. Así la clasificación que se presenta suministra aproximaciones de varios grados de exactitud. Esta flexibilidad se puede considerar como una ventaja de una serie de potencia.

- **Expresiones basadas en teorías moleculares**

- **Modelo de Wilson.** En 1964, Wilson desarrolló una ecuación basándose en la suposición que las interacciones entre las moléculas dependen principalmente de las "concentraciones locales", expresadas como fracciones de volumen. Estas concentraciones se definen en términos probabilísticos y en la distribución de energías de Boltzmann.

La ecuación de energía libre de Gibbs en exceso se define con referencia a una solución ideal relacionada a la ley de Raoult, la cual obedece la condición límite que g^E desaparece tanto en x_1 como en x_2 hasta volverse cero.

Se presenta una expresión para la energía libre de Gibbs en exceso de una solución binaria:

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) \quad (1.103)$$

de esta ecuación se deducen los coeficientes de actividad obteniendo:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] \quad (1.104)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right]$$

La ecuación de Wilson tiene dos parámetros ajustables, Λ_{12} y Λ_{21} , los cuales están relacionados con los volúmenes molares del componente puro y a las diferencias de energía características a través de la expresión 1.105:

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left[-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right] \quad (1.105)$$

donde v_i es el volumen líquido molar del componente puro i y λ es la energía de interacción entre las moléculas designadas en el subíndice. Para una aproximación equitativa, las diferencias en las energías características son independientes de la temperatura. Como un resultado, la ecuación de Wilson no sólo suministra una expresión para los coeficientes de actividad como una función de la composición sino también una estimación de la variación de los coeficientes de actividad con la temperatura. Esto puede ofrecer una ventaja práctica para los cálculos isobáricos en los cuales la temperatura varía con la composición ($T = f(x_i)$, $P = \text{constante}$).

La ecuación de Wilson suministra una buena representación de las energías de Gibbs en exceso o de componentes asociados (por ejemplo, alcoholes) en solventes no polares.

La ecuación de Wilson presenta las siguientes bases teóricas:

➤ Teoría de Flory-Huggins (1941) (soluciones atómicas).

Modificándola para sustancias con diferencias de fuerzas intermoleculares.

➤ Concepto de composición local.

No cumple con el rigor teórico de la teoría de enmallado de Guggenheim (1952).

➤ **Modelo NRTL (Non Random Two Liquids).** La teoría Non Random Two Liquids (NRTL) fue desarrollada por Renon y Prausnitz en 1968 y está dada por:

$$G^E = -\frac{RT}{\alpha} X_1 X_2 \left[\frac{G_{21} \ln G_{21}}{X_1 + X_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \ln G_{12}}{X_2 + X_1 G_{12}} \right] \quad (1.106)$$

Esta ecuación puede ser usada para representar propiedades termodinámicas de mezclas binarias con dos fases líquidas.

Para un sistema binario, la ecuación NRTL expresa los coeficientes de actividad como:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\frac{\lambda_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\lambda_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (1.107)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\frac{\lambda_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\lambda_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (1.108)$$

donde

$$\lambda_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad (1.109)$$

$$\lambda_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (1.110)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \lambda_{ij}) \quad (1.111)$$

y

$$\alpha_{12} = \alpha_{21} \quad (1.112)$$

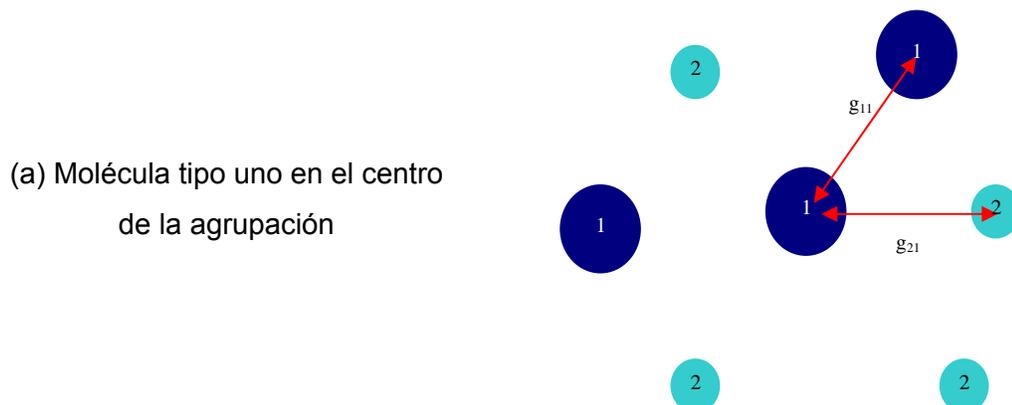
Utiliza únicamente dos parámetros ajustables, pero contiene una tercera constante seleccionada de acuerdo a las características químicas de los componentes de la mezcla, para proveer la flexibilidad requerida y así representar la minimización de la energía de Gibbs en exceso.

La ecuación NRTL se basa en:

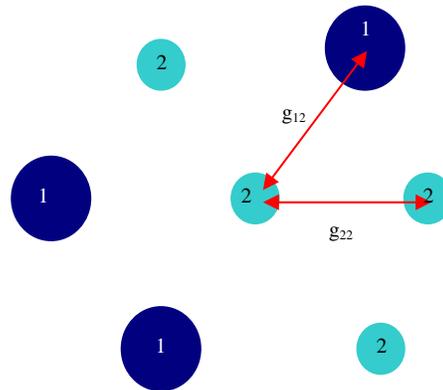
1. El concepto de no aleatoriedad de Wilson (1964).
2. Teoría de dos líquidos de Scott (1956).
3. Homologación y similitud con la teoría de Guggenheim (1952).

El modelo para la deducción de la ecuación NRTL de la energía libre de Gibbs en exceso es una teoría de dos celdas representada en la figura 5. Aquí se asume que el líquido tiene una estructura compuesta de celdas de moléculas de tipo uno y dos en una mezcla binaria, cada una rodeada por arreglos de las mismas moléculas, con cada una de las moléculas circundantes también rodeadas de una forma similar.

Figura 5. Dos tipos de agrupamiento molecular o celdas acorde a la teoría de Scott de mezclas líquidas binarias. Cada molécula del tipo uno o del tipo dos está definida como una agrupación de moléculas de ambos tipos determinada por la energía de Gibbs de interacción, g_{ij} , la cual está indicada en el diagrama



(b) Molécula tipo dos en el centro de la agrupación



➤ **Modelo UNIQUAC (Universal Quasi Chemical).** El modelo de dos líquidos y el concepto de composiciones locales fueron adoptados por Abrams y Prausnitz (1975) en el desarrollo semiteórico de esta ecuación. Su modelo también estipula que la energía de Gibbs en exceso está conformada por dos partes:

1. Una contribución debido a las diferencias del tamaño y forma de las moléculas (parte combinatorial).
2. Una contribución debido a la energía de interacción entre ellas (parte residual).

La ecuación UNIQUAC se basó en:

1. Teoría Quasi Química de Guggenheim de soluciones regulares (1952). Modificándola para sustancias que difieren en tamaño y forma (soluciones atómicas), de ahí su nombre quasi química universal.
2. Concepto de composición local de Wilson (1962).

3. Factor combinatorial de Staverman (1950). Condición límite que une las dos suposiciones de la variación de la energía libre de Gibbs en este modelo (soluciones regulares y atérmicas).

El modelo UNIQUAC emplea únicamente dos parámetros ajustables por par binario y se extiende a sistemas multicomponentes sin requerir parámetros ternarios (o más altos).

La ecuación UNIQUAC suministra buenas representaciones de ELL y ELV para muestras binarias y multicomponentes que contienen una variedad de componentes no electrolitos tales como hidrocarburos, éteres, aminas, alcoholes, nitrilos, etc. todos éstos con agua, así como también para mezclas multicomponentes de líquidos no-polares y polares (incluyendo aquellos que participan en la unión con hidrógeno) encontrados en procesos químicos y petroquímicos. UNIQUAC también se aplica a mezclas donde las moléculas difieren apreciablemente en tamaño y forma.

Los efectos del tamaño y la forma molecular se introducen mediante parámetros estructurales que son obtenidos de los datos de componentes puros y mediante el uso de la entropía combinatorial de Staverman (1950) como condición límite para mezclas atérmicas, por lo cual la ecuación UNIQUAC también se aplica a soluciones poliméricas.

Este modelo reduce algunas de las ecuaciones bien conocidas para la minimización de energía libre de Gibbs en exceso, incluyendo las ecuaciones de Wilson, Margules, Van Laar y NRTL.

La ecuación UNIQUAC de coeficientes de actividad de la fase líquida provee al ingeniero de diseño de procesos una herramienta útil para los cálculos de equilibrio de fases del fluido necesario en el diseño de operaciones de destilación, extracción y similares.

La expresión en este modelo para la energía libre de Gibbs en exceso en mezclas binarias está dada por:

$$\begin{aligned} \frac{G^{ex}}{RT} = & x_1 \left[\ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{q_{1z}}{2} \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \lambda_{21}) \right] \\ & + x_2 \left[\ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{q_{2z}}{2} \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} - q_2 \ln(\theta_1 \lambda_{12} + \theta_2) \right] \end{aligned} \quad (1.113)$$

donde

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{fracción de área del componente } i)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{fracción de volumen del componente } i)$$

- **Metodos de contribución de grupos**

Un método más general para la estimación de coeficientes de actividad se suministra mediante la técnica de contribución de grupos. En la cual una molécula se divide (arbitrariamente) en grupos funcionales y la interacción molécula-molécula se considera como la suma de las interacciones entre sus grupos constitutivos (interacción grupo-grupo). Una vez que la información cuantitativa sobre las interacciones grupo-grupo es obtenida a partir de la reducción de datos experimentales para sistemas binarios, es entonces posible calcular la interacción molécula-molécula (y por lo tanto, el equilibrio de fases) para pares moleculares donde no existe información experimental disponible.

La ventaja fundamental de este procedimiento es que cuando se dirige la atención a mezclas típicas de no electrolitos, el número de posibles grupos funcionales diferentes es mucho más pequeño que el número de moléculas distintas o, más directamente, el

número de interacciones grupales distintas es mucho más pequeño que el número de posibles interacciones moleculares distintas.

Los dos métodos más recomendados de contribución de grupos son:

1. Método ASOG
2. Método UNIFAC

➤ **Modelo ASOG (Analytical Solution of Groups).** Muchas propiedades de moléculas complejas pueden ser evaluadas, al menos aproximadamente, sobre la base de que un grupo de átomos más pequeño dentro de la molécula contribuye en una forma fija a dichas propiedades, en una forma independiente a la naturaleza de otros grupos que pueden estar presentes en tales moléculas.

Este concepto fue llamado en un inicio como la "acción independiente de Langmuir (1925)". Las aplicaciones de este principio se desempeñan muy bien para diferentes propiedades termodinámicas como las capacidades caloríficas y las entalpías de formación.

El patrón de los métodos generales de coeficientes de actividad fue desarrollado por Wilson y Deal (1962) y Derr y Deal (1969), y ha sido implementado como una herramienta de trabajo por Kojima y Tochigi (1979), incluyendo la capacidad de predecir más de una fase líquida. ASOG representa una base teórica aproximada, ya que obtiene estimativos de coeficientes de actividad y a partir de ellos predice el equilibrio de fases.

Este método comprende algunos pasos y conceptos generales:

1. Se asume que la expresión del coeficiente de actividad está compuesta por dos contribuciones: una asociada con el tamaño de las moléculas y la otra asociada con las interacciones de grupos de átomos específicos que conforman las moléculas, por eso, para la molécula i ,

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^S + \ln \gamma_i^G \quad (1.114)$$

2. Para la contribución del tamaño, la composición se expresa en términos del número de átomos, v_j ,

$$r_i = \frac{v_i}{\sum x_j v_j} = \frac{v_i}{x_1 v_1 + x_2 v_2 + \dots} \quad (1.115)$$

Donde x_j es la fracción molar de la molécula j y la sumatoria es de todas las moléculas presentes en la mezcla. La contribución del tamaño del coeficiente de actividad de la sustancia i es un término Flory-Huggins.

3. La composición del sistema se expresa en términos de los grupos y no en términos de las fracciones molares de los componentes.
4. Las interacciones de grupos (por ejemplo, k y L) en la mezcla están representadas por parámetros empíricos a_{kL} , los cuales son funciones de la temperatura de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$a_{kL} = \exp (m_{kL} + n_{kL}/T) \quad (1.116)$$

5. La contribución del grupo k para el coeficiente de actividad está dada por la ecuación tipo Wilson:

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln D_k - C_k \quad (1.117)$$

La contribución de grupos total para el coeficiente de actividad de la molécula i es:

$$\ln \gamma_i^G = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (1.118)$$

Inicialmente el método concentró su base analítica en el equilibrio de fase vapor-líquido, pero en 1980 Tochigi propuso la aplicación del método al ELL.

➤ **Modelo UNIFAC (UNIQUE Functional Group Activity Coefficients).** Este modelo fue desarrollado por Fredenslund, Jones y Prausnitz en 1975. Su objetivo fue la predicción de los coeficientes de actividad en mezclas líquidas de no electrolitos, combinando el concepto de grupos funcionales con un modelo para coeficientes de actividad basado en la extensión de la teoría cuasi-química de mezclas líquidas (UNIQUE). Se basa en el concepto de contribución de grupos, el cual ha sido exitoso en la estimación de una gran variedad de propiedades de los componentes puros, tales como la densidad del líquido, capacidad calorífica y las constantes químicas. La característica fundamental de este concepto es que el método de contribución grupo-grupo es aditivo; la contribución hecha por un grupo se asume independiente de la realizada por otro grupo, pero sólo es válido cuando la influencia de algún grupo en una molécula no está afectada por la naturaleza de otros grupos de esta molécula.

Además, este modelo suministra un procedimiento para calcular los coeficientes de actividad en términos de constantes reflejando el tamaño y las áreas de superficie de grupos funcionales individuales y parámetros que representan interacciones energéticas entre grupos. El modelo UNIFAC resultante contiene dos parámetros ajustables por par de grupos funcionales.

Al usar estos parámetros de grupos funcionales, obtenidos por medio de métodos de reducción de datos, los coeficientes de actividad en un gran número de mezclas binarias y multicomponentes pueden ser calculados con gran exactitud. Esto se demostró para mezclas que contienen agua, hidrocarburos, alcoholes, nitrilos, aminas, y otros fluidos orgánicos en un rango de temperatura de 275 a 400 °K.

El modelo UNIFAC predice los coeficientes de actividad a dilución infinita (una molécula sencilla de soluto está completamente rodeada por el solvente, por lo tanto, los coeficientes de actividad a dilución infinita son útiles porque ellos dan una medida del grado más alto de la no idealidad de una mezcla).

Este modelo suministra al Ingeniero de diseño una herramienta útil para la predicción de coeficientes de actividad de la fase líquida, en el desarrollo de cálculos de composiciones en el ELV para situaciones en las cuales no está disponible la información experimental de interacción binaria (o más alta) de los componentes del sistema a estudiar.

La exactitud en la predicción de coeficientes de actividad de la fase líquida calculados por el método UNIFAC, se ha demostrado a través de una gran variedad de mezclas binarias y ternarias que contienen alcoholes, agua u otros líquidos polares.

Este método involucra lo siguiente:

- Reducción de los datos de coeficientes de actividad que se adquirieron experimentalmente para obtener los parámetros que caracterizan las interacciones entre pares de grupos estructurales en sistemas no electrolitos.
- El uso de estos parámetros para predecir coeficientes de actividad para otros sistemas, los cuales no han sido estudiados experimentalmente, pero que contienen los mismos grupos funcionales. Derr y Deal (1969) separan el coeficiente de actividad molecular en dos partes: una parte suministra la contribución debida a las diferencias en el tamaño molecular y la otra proporciona la contribución debida a las interacciones moleculares. La primera parte se estimó mediante el uso de la ecuación de Flory-Huggins, y la ecuación de Wilson para grupos funcionales se modificó para estimar la segunda parte.

En el modelo UNIFAC, la parte combinatorial de los coeficientes de actividad presentada por UNIQUAC, se usa directamente, cuya ecuación es:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1.119)$$

donde

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i + \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (1.120)$$

Mientras que la parte residual del coeficiente de actividad se tomó del concepto de solución de grupos:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k \in k(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (1.121)$$

Donde Γ_k es el coeficiente de actividad del grupo y $\Gamma_k^{(i)}$ es el coeficiente de actividad residual del grupo k en una solución de referencia que contiene sólo moléculas de tipo i.

En la tabla 2 se presentan los diferentes rangos de aplicabilidad realizados por las modificaciones del modelo UNIFAC.

Tabla 2. Rangos de aplicabilidad de las diferentes modificaciones de UNIFAC para sistemas H₂O-Hidrocarburos

REGION	RANGO DE TEMPERATURA	EQUILIBRIO L-V	EQUILIBRIO L-L
No crítica	Bajas temperaturas (0 - 40 °C)	Hooper y Prausnitz, 1980	Magnussen y colaboradores, 1981
	Altas temperaturas (40 - 250 °C)		Larsen y colaboradores, 1987
Crítica	De Pablo y Prausnitz, 1988		

1.3.3 Modelo UNIQUAC (Universal Quasi Chemical). La ecuación UNIQUAC desarrollada por Abrams y Prausnitz (1975) [3] se basó en: (1) La Teoría Quasi Química de Guggenheim de soluciones regulares, 1952 [14], modificándola para sustancias que

difieren en tamaño y forma (soluciones atérmicas), de ahí su nombre Universal Quasi Chemical o cuasi química universal. (2) El Concepto de Composición Local de Wilson, 1962, y (3) El Factor Combinatorial de Staverman, 1950 [37], condición límite que une las dos suposiciones de la variación de la energía libre de Gibbs en este modelo (soluciones regulares y atérmicas).

El modelo UNIQUAC emplea únicamente dos parámetros ajustables por par binario y se extiende a sistemas multicomponentes sin requerir parámetros ternarios (o más altos).

La ecuación UNIQUAC suministra buenas representaciones de ELL y ELV para muestras binarias y multicomponentes que contienen una variedad de componentes no electrolitos tales como hidrocarburos, éteres, aminas, alcoholes, nitrilos, etc. todos éstos con agua, así como también para mezclas multicomponentes de líquidos no-polares y polares (incluyendo aquellos que participan en la unión con hidrógeno) encontrados en procesos químicos y petroquímicos. UNIQUAC también se aplica a mezclas donde las moléculas difieren apreciablemente en tamaño y forma.

Los efectos debidos a la diferencia del tamaño y la forma molecular se introducen mediante parámetros estructurales que son obtenidos de los datos de componentes puros y mediante el uso de la Entropía Combinatorial de Staverman, 1950, como condición límite para mezclas atérmicas, por lo cual la ecuación UNIQUAC también se aplica exitosamente a soluciones poliméricas.

El modelo de Exceso UNIQUAC es una generalización de la teoría cuasi – química de Guggenheim (Guggenheim) para sustancias que difieren apreciablemente en tamaño y forma, a través de la introducción del concepto de composición local de Wilson (Wilson) y del factor combinatorial de Staverman (Staverman), de allí su nombre: Universal Quasi Chemical.

La expresión general para sistemas multicomponentes es la siguiente:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G^E_{\text{combinatorial}}}{RT} + \frac{G^E_{\text{residual}}}{RT} \quad (1.122)$$

La parte combinatorial describe la contribución entrópica dominante, la cual está determinada únicamente por la composición y por la diferencia en el tamaño y forma de las moléculas del fluido. Este término se calcula a partir de las propiedades de los componentes puros.

$$\frac{G^E_{\text{combinatorial}}}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} * \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (1.123)$$

La parte residual se debe principalmente a las fuerzas intermoleculares o contribución entálpica dominante, la cual está determinada únicamente por la composición y por la diferencia en las características químicas de las moléculas del fluido, es precisamente esta parte la que requiere el proceso de reducción con el fin de calcular un par de constantes energéticas τ_{ij} y τ_{ji} por cada par de moléculas del sistema analizado.

$$\frac{G^E_{\text{residual}}}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (1.124)$$

$$\tau_{ij} \equiv \exp \left\{ \left[\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right] \right\} \quad (1.125)$$

donde:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{fracción de área promedio del componente } i)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{fracción de volumen o segmento promedio del componente } i)$$

- **Ventajas y desventajas del modelo UNIQUAC.** Las mayores características de la ecuación UNIQUAC son:

1. La aplicabilidad para mezclas multicomponentes sólo en términos de parámetros binarios.
2. La aplicabilidad para el ELL.
3. Una dependencia implícita de la temperatura válida al menos sobre un rango moderado.
4. Posible representación mejor del equilibrio en mezclas de diferentes tamaños moleculares.
5. UNIQUAC es la base del método de contribución de grupos para obtener coeficientes de actividad (el modelo UNIFAC).

La principal desventaja de UNIQUAC es su gran complejidad algebraica.

- **Obtención de parámetros estructurales del modelo UNIQUAC para compuestos hidrocarburos.** Debido a la carencia de parámetros estructurales para el modelo UNIQUAC de algunos compuestos propios de una mezcla típica de hidrocarburos, se planteó la necesidad de obtenerlos a partir de la aplicación de la teoría termodinámica de contribución de grupos (Fredenslund, Jones y Prausnitz [12]). Como un paso preliminar se realizó el cálculo de los parámetros estructurales para algunos de los compuestos hidrocarburos con parámetros existentes en la literatura obteniéndose los resultados presentados en la Tabla 3.

Tabla 3. Comparativo de los parámetros estructurales de los modelos UNIQUAC – UNIFAC

Compuesto	Reportado UNIQUAC		Calculado UNIFAC	
	r	q	r	q
Agua	0.92	1.40	0.92	1.40
Etano	1.80	1.70	1.8022	1.696
Benceno	3.19	2.40	3.1878	2.4
Tolueno	3.87	2.93	3.9228	2.968
n-Octano	5.84	4.93	5.8486	4.936
n-Decano	7.20	6.02	7.1974	6.016
n-Hexadecano	11.24	9.26	11.2438	9.256

Los resultados obtenidos al calcular mediante los conceptos de asociación de grupos funcionales los parámetros r y q del modelo UNIQUAC, los cuales se presentan en la Tabla 3, demuestran que para los compuestos hidrocarburos sí es válida la aplicación de estos conceptos, por lo cual se procedió a calcular a partir del modelo UNIFAC dichos parámetros estructurales del modelo de exceso UNIQUAC (r y q) para los compuestos alcanos con números de carbono entre dos (2) y treinta y tres (33), estos valores se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros estructurales del modelo UNIQUAC

Compuesto	R	Q	Compuesto	R	Q
C2	1.8000	1.700	C18	12.5926	10.336
C3	2.4766	2.236	C19	13.2670	10.876
C4	3.1510	2.776	C20	13.9414	11.416
C5	3.8254	3.316	C21	14.6158	11.956
C6	4.4998	3.856	C22	15.2902	12.496
C7	5.1742	4.396	C23	15.9646	13.036
C8	5.8486	4.936	C24	16.6390	13.576
C9	6.5230	5.476	C25	17.3134	14.116
C10	7.1974	6.016	C26	17.9878	10.656
C11	7.8718	6.556	C27	18.6622	15.196
C12	8.5462	7.096	C28	19.3366	15.736
C13	9.2206	7.636	C29	20.0110	16.276
C14	9.8950	8.176	C30	20.6854	16.816
C15	10.5694	8.716	C31	21.3598	17.356
C16	11.2438	9.256	C32	22.0342	17.896
C17	11.9182	9.796	C33	22.7086	18.436

2. INFORMACIÓN EXPERIMENTAL

2.1 PRUEBAS PVT DE FLUIDOS COMPOSICIONALES

Con el fin de caracterizar los fluidos de yacimiento y evaluar su desempeño volumétrico a diferentes niveles de presión y temperatura, es necesario desarrollar estudios precisos de laboratorio del tipo PVT (presión – volumen – temperatura). Los análisis de laboratorio que se pueden realizar sobre una muestra de fluido de yacimiento son numerosos, y es precisamente la cantidad de datos requerida en un caso dado, quien finalmente determina el número y tipo de pruebas de laboratorio a realizar.

En general, hay tres tipos de pruebas usadas para evaluar muestras de fluidos de yacimientos hidrocarburos:

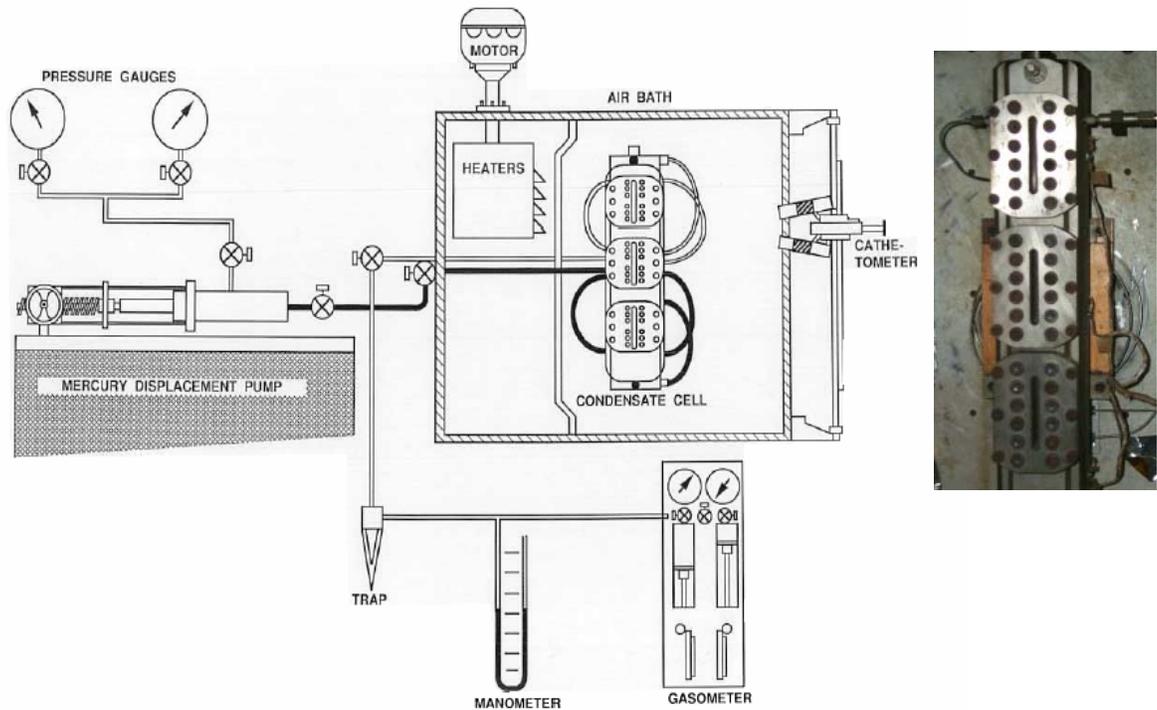
1. **Pruebas Primarias:** Estas pruebas de rutina involucran la medición de la gravedad específica y de la relación gas - aceite de los fluidos hidrocarburos producidos.
2. **Pruebas Detalladas de Laboratorio:** Estas pruebas típicas se desarrollan para caracterizar el fluido; involucran la medición de la composición del fluido, peso molecular, viscosidad, compresibilidad, presión de saturación, factor de formación de volumen, solubilidad, Pruebas PVT de liberación diferencial, agotamiento a volumen constante (AVC), y expansión a composición constante (ECC).
3. **Pruebas de Hinchamiento:** Adicionalmente a las pruebas primarias y las detalladas de laboratorio, se pueden desarrollar otro tipo de pruebas para aplicaciones específicas. Por ejemplo, si se conoce que un yacimiento será explotado bajo un esquema de inyección de gas o mediante la reinyección del gas de producción, se debe desarrollar previamente una prueba de hinchamiento.

Los dos experimentos PVT realizados sobre sistemas de gas condensado y aceite volátil fundamentalmente, son el Agotamiento a Volumen Constante (AVC) y la Expansión a Composición Constante (ECC) ó Expansión a Masa Constante (EMC). En estos experimentos se emplea una celda PVT, la cual es un recipiente cuyo volumen interno es conocido para un amplio rango de presiones y temperaturas y que además puede mantenerse a temperatura constante. Esta celda está equipada con una ventana resistente a altas presiones, a través de la cual puede verse y medirse cualquier cambio de fase en la muestra analizada. Los cambios de presión y volumen se realizan introduciendo o retirando mercurio directamente a la celda o usando pistones flotantes. Inicialmente la celda se carga con los volúmenes de gas y líquido necesarios para formar de nuevo una muestra representativa. Posteriormente se deja en equilibrio a presión y temperatura de yacimiento, algunas de ellas tienen mecanismos de agitación para alcanzar más rápidamente dicho estado de equilibrio. La Figura 6 presenta la configuración normal de una celda PVT

La prueba de Liberación Diferencial también es parte de la experimentación PVT, pero no es tan convencional como las pruebas AVC y ECC, y se efectúa principalmente sobre crudos livianos que no son tan volátiles.

Existe otra prueba experimental denominada Prueba de Separador (PS). En ella, la presión y la temperatura se reducen en tres ó cuatro etapas hasta alcanzar las condiciones atmosféricas. Lo anterior se lleva a cabo con el propósito de evaluar las condiciones óptimas de separación del fluido en superficie, y así lograr la mayor recuperación de aceite al despresurizar en superficie el fluido de yacimiento. Esta Prueba de Separador se aplica primordialmente sobre fluidos tipo Black Oil.

Figura 6. Configuración Normal de una Celda PVT.



2.1.1 Pruebas de Agotamiento a Volumen Constante (AVC)

Este experimento se realiza generalmente sobre muestras de fluidos del tipo aceite volátil y gas condensado, con el fin de simular el comportamiento del fluido al interior del yacimiento durante la fase de producción. Se diferencia de la liberación diferencial (prueba que se aplica a aceites negros), en que no todo el gas se remueve en cada etapa de presión, de esta forma, se puede modelar una formación de volumen constante que está produciendo gas rico, pero reteniendo la fase líquida en equilibrio.

Estas pruebas se realizan primordialmente con el fin de simular el comportamiento real de agotamiento del yacimiento, asumiendo que el líquido retrogrado que aparece durante la producción permanece inmóvil en el yacimiento. Permiten determinar reservas y evaluar los métodos de separación de campo, así como predecir de manera confiable su

desempeño con respecto al agotamiento de presión. Lo anterior es de gran importancia en la planeación de operaciones futuras y en los estudios que buscan incrementar el recobro de líquido por medio de la reinyección de gas.

Las pruebas de agotamiento a Volumen Constante se entregan cinco mediciones importantes para la ingeniería de yacimientos. Estas son:

- Presión de punto de rocío.
- Cambios de composición de la fase gas al disminuir la presión.
- Factor de compresibilidad a presión y temperatura de yacimiento.
- Recobro de hidrocarburos a cualquier presión.
- Acumulación de condensado retrógrado (Saturación de líquido)

El procedimiento de laboratorio para estas pruebas, el cual se presenta esquemáticamente en la Figura 7, se encuentra resumido en los siguientes pasos:

El experimento comienza con la carga en la celda PVT de una muestra de fluido en una fase, de volumen y composición z_i conocida, a presión de saturación y temperatura de yacimiento. La temperatura se debe mantener constante durante toda la prueba. El volumen inicial de la prueba (volumen del fluido saturado), se usa como volumen de referencia. Posteriormente la presión se reduce paso a paso, resultando en una expansión del volumen en cada paso. Después de alcanzar el equilibrio, se retira fluido de la celda hasta alcanzar el volumen inicial. En algún momento durante la etapa de reducción de la presión, el fluido pasa por el punto de burbuja (aceites volátiles) o por el punto de rocío (gases condensados).

El fluido removido en cada etapa, se lleva a condiciones estándar y se analiza para determinar la composición y el peso molecular del C_7^+ . Generalmente se realizan entre cinco y diez reducciones hasta alcanzar la presión atmosférica. Después de la etapa final, el líquido se remueve de la celda para analizarlo.

Los datos que son determinados en la prueba son los volúmenes de gas y líquido a

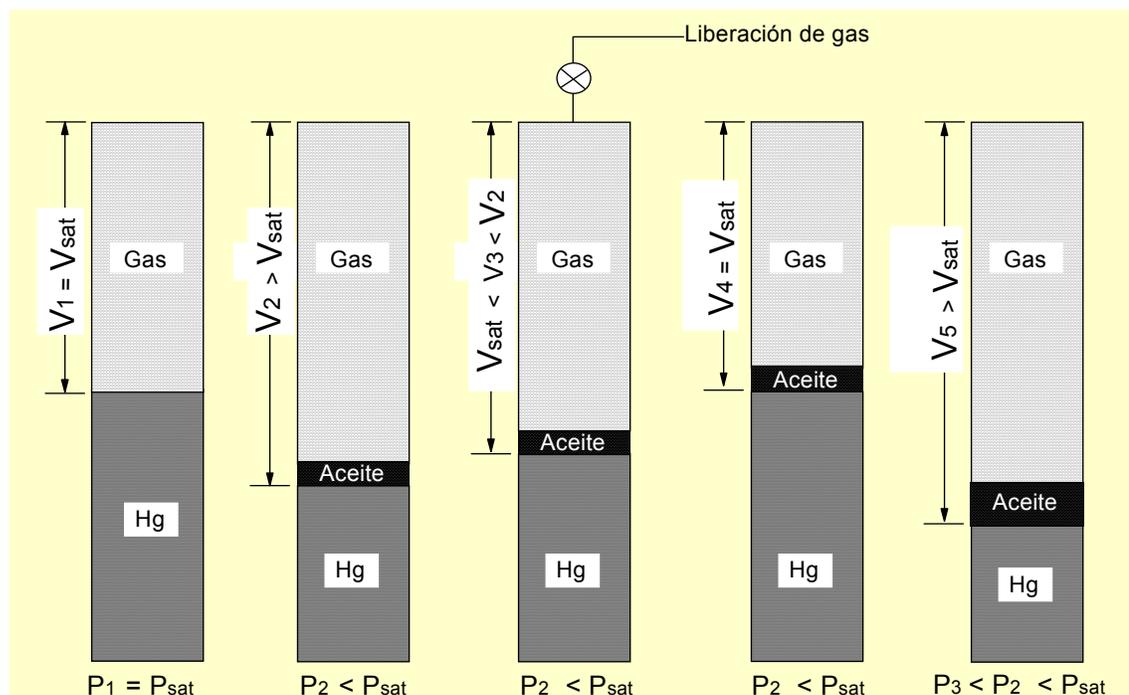
presión y temperatura, la cantidad de gas producida acumulada, el factor Z del gas y la composición total de la corriente del pozo. Todos los datos volumétricos se reportan como volúmenes relativos al volumen medido a la presión de rocío o de burbuja según sea el caso.

Al final del análisis se realiza un balance molar para saber si se ha perdido fluido durante el experimento. El balance puede escribirse como:

$$\# \text{ moles cargadas a la celda} = \# \text{ moles producidas de la celda} \quad (2.1)$$

Puede existir un error máximo de 1% para evitar fallas en los cálculos posteriores.

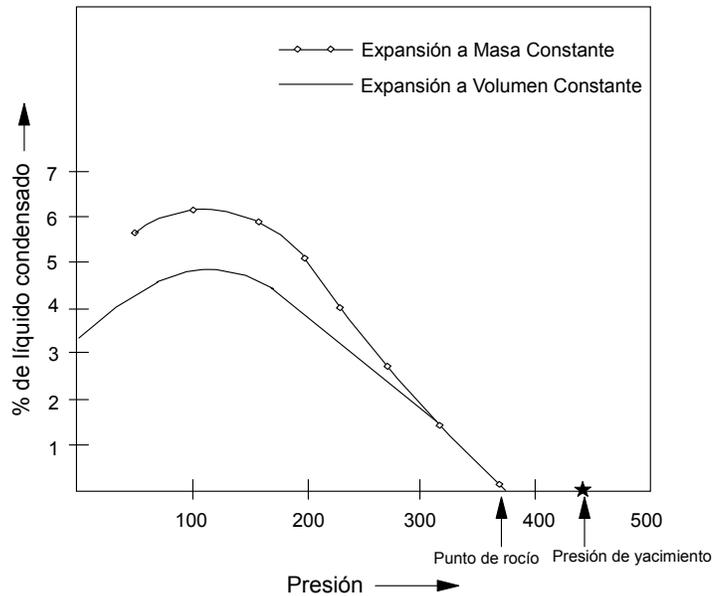
Figura 7. Representación esquemática del experimento de Agotamiento a Volumen Constante para un gas condensado.



Este procedimiento de prueba puede realizarse sobre un aceite volátil, con la diferencia que la celda inicialmente tendrá líquido en lugar de gas.

La Figura 8 muestra la diferencia entre las curvas de condensación de líquido para una prueba PVT de expansión a masa constante (ECC) y una de Agotamiento a volumen constante (AVC).

Figura 8. Curvas de condensación de líquido para un gas condensado obtenidas a partir de pruebas PVT AVC y ECC.



2.1.2 Pruebas de Expansión a Composición Constante (ECC)

Esta prueba se conoce también como Expansión a Masa Constante (EMC) o vaporización flash y es la que inicia el proceso de pruebas PVT para un fluido de yacimiento.

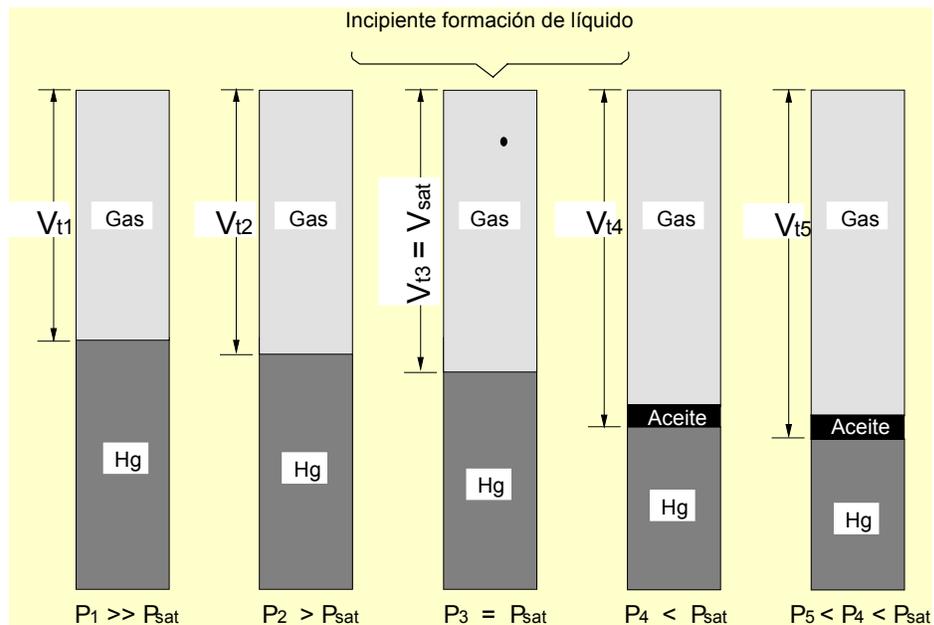
Normalmente se realiza con el fin de medir el volumen total de fluido y su compresibilidad para un amplio rango de presiones desde la presión inicial de yacimiento hasta valores por debajo de la del separador. Para aceites negros y volátiles también se usa en la determinación de la presión de saturación a condiciones de yacimiento.

A fin de alcanzar un fluido de yacimiento representativo, la muestra se transfiere a la celda en la misma relación gas - líquido medida durante el muestreo. Una vez hecho esto, el

sistema en la celda PVT, se lleva a la temperatura de yacimiento y se comprime hasta alcanzar una presión superior a la de yacimiento medida. En este punto, la celda se deja (usualmente durante la noche) para lograr equilibrio. El sistema se revisa para ver si está todo en una fase y se registra el volumen total. En este momento puede comenzar el proceso de expansión a masa constante que se presenta en la Figura 9.

La presión se reduce paso a paso. Se observa en la celda visual el sistema y se registra el volumen en cada cambio de presión, según las lecturas de la bomba manual.

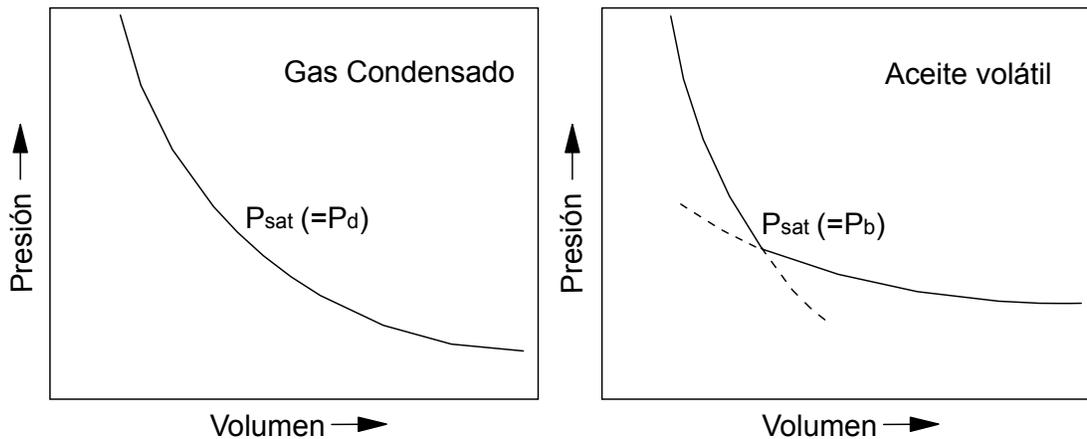
Figura 9. Representación esquemática de una Expansión a Masa Constante para un gas condensado.



En el caso de fluidos volátiles cercanos al punto crítico, puede ser difícil determinar si la presión de saturación es un punto de rocío o de burbuja, porque las dos fases son cercanamente idénticas. Los cambios de fases son rápidos y exhiben grandes variaciones en su comportamiento para pequeños cambios de presión y temperatura. Una vez la presión de saturación del sistema se ha encontrado, y el estudio a masa constante se ha realizado, el programa de trabajo continua de la misma manera que para un gas condensado.

Para un aceite volátil lejano al punto crítico la transición desde el sistema en una fase al sistema en dos fases es fácil de reconocer en la gráfica, pero en condensados la separación de la fase líquida no es muy notoria, por lo tanto debe hacerse visualmente. La Figura 10. Muestra las curvas para condensados y volátiles.

Figura 10. Comportamiento P-V para gas condensado y aceite volátil.



Debido a que la presión del punto de rocío puede ser un poco difícil de reconocer en gases condensados, el agotamiento continúa por debajo de esta presión. En este momento se debe determinar el volumen de líquido condensado en cada paso, con lo cual obtenemos la curva de condensación de líquido que se observa en la Figura 11 sobre la cual se determina el punto de rocío extrapolando para un volumen de líquido de cero.

En la región de una fase las curvas P-V también pueden ser usadas para calcular:

- 1 La variación de la densidad con la presión.
- 2 La compresibilidad isotérmica.
- 3 La expansión térmica si el volumen de muestra se registra a más temperaturas.

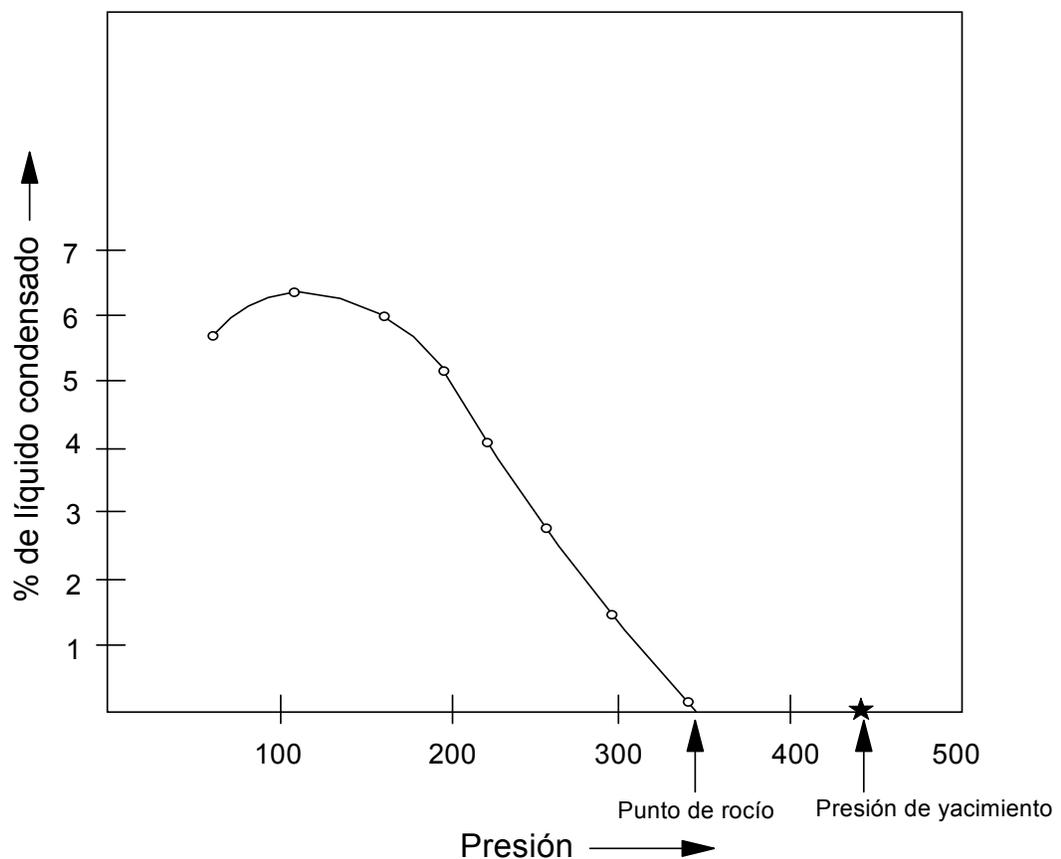
El número de reducciones y el rango de presión que se va a cubrir, generalmente se decide consultando con el ingeniero que solicita el estudio.

La expansión a masa constante puede realizarse además a otras temperaturas para

ayudar a modelar las condiciones de producción para procesos futuros.

Para muestras de aceite, la expansión volumétrica por debajo del punto de burbuja es mayor que por encima de este. Esto permite determinar fácilmente dicho punto en la gráfica, el cual será aquel en donde la pendiente de la curva cambia. El gran cambio en expansión se debe a la presencia de vapor, el cual es mucho más compresible que la fase líquida.

Figura 11. Curva de volumen de líquido condensado en función de la presión.

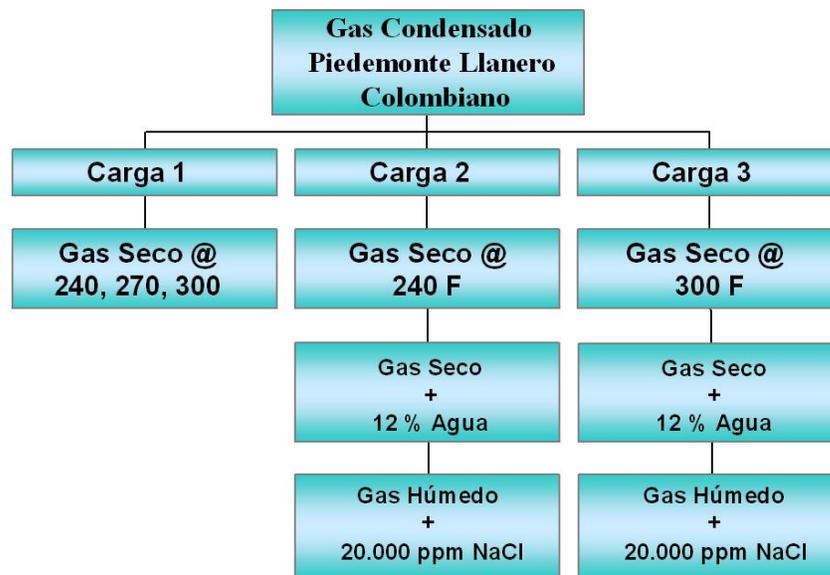


Es importante anotar que el volumen que se registra en las gráficas es un volumen relativo al volumen medido en el punto de saturación, aunque algunos laboratorios lo definen como la relación del volumen de líquido condensado sobre el volumen de fluido total.

2.2 ESTUDIO PVT 1. ECC FLUIDO PIEDEMONTE LLANERO COLOMBIANO

En la Figura 12 se presenta un diagrama esquemático en el cual se puede observar la forma en que se estructuró el desarrollo de las pruebas PVT de expansión a composición constante aplicadas sobre el fluido tipo gas condensado de uno de los yacimientos del Piedemonte Colombiano. Este estudio experimental fue desarrollado en las instalaciones del laboratorio PVT del Instituto Colombiano del Petróleo, ICP – ECOPETROL S.A. El objetivo principal fue el de evaluar experimentalmente el efecto de la presencia del agua y sales sobre el comportamiento de fases de un fluido composicional cercano al punto crítico. La efectividad de las rutinas desarrolladas en esta investigación será validada con esta información experimental.

Figura 12. Diagrama Esquemático del Desarrollo de las pruebas PVT para el Gas Condensado del Piedemonte Colombiano para Evaluar el Efecto del Agua y las Sales sobre el Comportamiento de Fases de este Fluido.



A continuación se relacionan los datos obtenidos para las pruebas de expansión a composición constante en base seca (sin agua) y base húmeda (con agua) respectivamente para las temperaturas de 240 °F y 300 °F

Tabla 5. Prueba ECC, Gas Condensado Piedemonte Colombiano, Base Seca @ 240 °F

Pressure (psig)	Relative Volume (V/Vsat)	Volume of Liquid Phase as % Total Volume
7500	0.92024	
7250	0.92558	
7000	0.93119	
6800	0.93715	
6600	0.94347	
6400	0.9497	
6200	0.95674	
6000	0.96439	
5800	0.97276	
5600	0.98095	
5400	0.99101	
5356	0.99332	
5268	1.00000	0.00
5234	1.00267	23.95
5199	1.00516	31.18
5101	1.01228	38.11
5001	1.02003	41.01
4899	1.02795	42.23
4799	1.0365	42.86
4701	1.04611	43.12
4600	1.05608	43.14
4501	1.0665	42.95
4300	1.09009	42.32

Fluid Density at Reference Pressure (7000 psig) : 0.4969 g/cc

Fluid Density at Reference Pressure (6015 psig) : 0.4769 g/cc

Fluid Density at Reference Pressure (5268 psig) : 0.4599 g/cc

Tabla 6. Prueba ECC, Gas Condensado Piedemonte Colombiano, Base Húmeda @ 240 °F

Pressure (psig)	Relative Volume (V/V sat)	Volume of liquid Phase as % Total Volume	
		Without water	Including water
7500	0.9285		
7250	0.93289		
7000	0.93875		
6500	0.95193		
6250	0.95977		
6000	0.96821		
5750	0.97717		
5500	0.98777		
5400	0.99311		
5300	0.99871		
5272	1.00000	0.00	0.00
5200	1.00500	30.57	27.10
5100	1.01129	37.20	32.99
5000	1.01835	39.75	35.18
4900	1.02636	40.95	36.25
4800	1.03351	41.65	36.98
4700	1.04256	42.07	37.45
4600	1.05135	42.03	37.49
4500	1.06143	41.90	37.36
4300	1.08245	41.22	36.82
4000	1.11871	39.81	35.68

Fluid Density at Reference Pressure (7000 psig) : 0.49758 g/cc
 Fluid Density at Reference Pressure (6015 psig) : 0.47717 g/cc
 Fluid Density at Reference Pressure (2568 psig) : 0.46200 g/cc

Tabla 7. Prueba ECC, Gas Condensado Piedemonte Colombiano, Base Seca @ 300 °F

Pressure (psig)	Relative Volume (V/Vsat)	Volume of Liquid Phase as % Total Volume
7500	0.90686	
7250	0.91213	
7000	0.92019	
6750	0.92875	
6500	0.93829	
6250	0.94858	
6000	0.96018	
5750	0.9726	
5500	0.98684	
5400	0.99301	
5300	0.99942	
5281	1.00000	0.00
5200	1.00741	19.24
5100	1.01547	27.47
5000	1.02460	31.48
4900	1.03415	33.71
4800	1.04427	34.85
4700	1.05505	35.50
4600	1.06640	35.88
4500	1.07850	35.95
4300	1.10606	35.62
4000	1.15403	34.52

Fluid Density at Reference Pressure (7000 psig) : 0.47329 g/cc
 Fluid Density at Reference Pressure (6015 psig) : 0.45358 g/cc
 Fluid Density at Reference Pressure (5281 psig) : 0.43552 g/cc

Tabla 8. Prueba ECC, Gas Condensado Piedemonte Colombiano, Base Húmeda @ 300 °F

Pressure (psig)	Relative Volume (V/V sat)	Volume of liquid Phase as % Total Volume	
		Without water	Including water
7500	0.91173		
7250	0.91639		
7000	0.92389		
6750	0.93213		
6500	0.94038		
6250	0.95020		
6000	0.96011		
5750	0.9721		
5500	0.98459		
5400	0.99042		
5300	0.99792		
5268	1.00000	0.00	0.00
5200	1.00466	16.30	14.43
5100	1.01299	25.68	22.79
5000	1.02107	30.20	26.82
4900	1.0973	32.47	28.89
4800	1.03972	33.65	29.94
4700	1.04955	34.28	30.52
4600	1.06029	34.73	30.99
4500	1.07211	34.86	31.13
4300	1.09718	34.68	31.11
4000	1.1399	33.43	30.06

Fluid Density at Reference Pressure (7000 psig) : 0.4717 g/cc

Fluid Density at Reference Pressure (6015 psig) : 0.4539 g/cc

Fluid Density at Reference Pressure (2568 psig) : 0.4358 g/cc

2.3 ESTUDIO PVT 2. ECC FLUIDO KHUFF – GHAWAR (ARABIA SAUDITA)

La información presentada a continuación corresponde al estudio experimental “Phase Behavior of Gas Condensate/Water System” presentado en el Congreso 2000 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, de la Sociedad Internacional de Ingenieros de Petróleos (SPE), sostenido en Texas (USA) en Octubre del 2000, y realizado por los doctores en ingeniería Sunil Kokal, Mohammad Al-Dokhi y Selim Sayegh, funcionarios de la SAUDI ARAMCO PETROLEUM Co.

El estudio experimental en mención, se encuentra consignado en el artículo técnico SPE 62931. Los datos experimentales, correspondientes a las pruebas PVT del tipo ECC involucradas en su desarrollo, fueron suministrados vía correo electrónico por el Doctor Sunil Kokal.

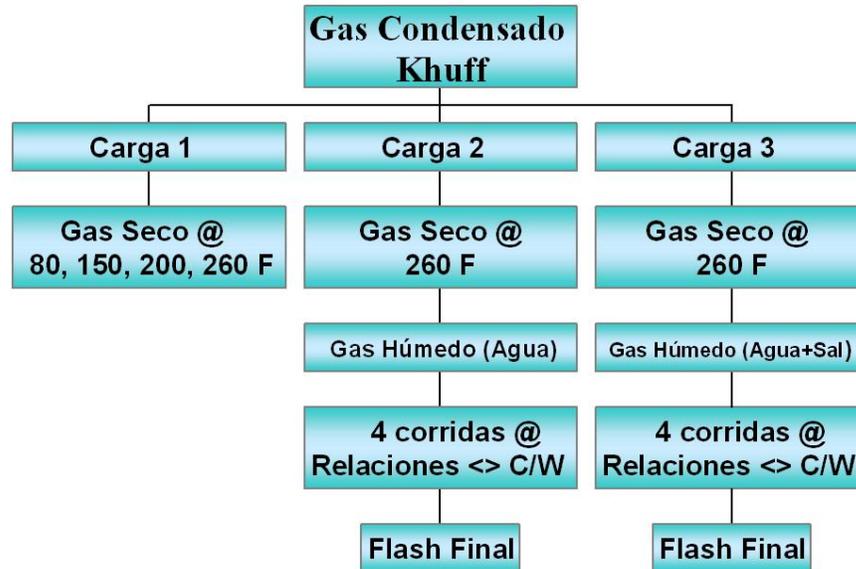
Según los autores, la precisión reportada para las mediciones experimentales ejecutadas en este estudio, es la siguiente:

Tabla 9. *Presición de la Medición de Variables*

Variable	Precisión
Temperatura	$\pm 1^{\circ}\text{F}$
Presión	$\pm 0.2 \text{ psi}$
Volumen	$\pm 0.2 \text{ cc}$

En la Figura 13 se presenta un diagrama esquemático en el cual se puede observar la forma en que se estructuró el desarrollo de las pruebas PVT de Expansión a Composición Constante aplicadas sobre el fluido tipo Gas Condensado de uno del yacimiento Khuff de la península de Ghawar en Arabia Saudita.

Figura 13. Diagrama Esquemático del Desarrollo de las pruebas PVT para el Gas Condensado del Yacimiento Khuff de Arabia Saudita para Evaluar el Efecto del Agua y las Sales sobre el Comportamiento de Fases de este Fluido.



A continuación se relacionan los datos obtenidos para las pruebas de expansión a composición constante en base seca (sin agua) y base húmeda (con agua) respectivamente para las temperaturas de 80 °F, 150 °F, 200 °F, 260 °F y 300 °F.

Tabla 10. Composición del Fluido del Yacimiento Khuff

Componente	Gas del Separador (% Molar)	Líquido del Separador (% Molar)	Fluido de Yacimiento (% Molar)
N₂	8.41	0.33	7.79
CO₂	0.96	0.12	0.90
C₁	76.08	9.25	70.98
C₂	8.29	3.93	7.96
C₃	3.52	4.42	3.59
iC₄	0.59	1.49	0.66
nC₄	1.18	4.07	1.40
iC₅	0.34	2.45	0.50
nC₅	0.33	3.18	0.55
C₆	0.21	8.25	0.82
C₇	0.07	12.62	1.03
C₈	0.02	13.76	1.07
C₉	0.00	9.59	0.73
C₁₀	0.00	6.08	0.46
C₁₁	0.00	3.26	0.25
C₁₂₊	0.00	17.20	1.31
Relación Gas Condensado	GCR		9985 scf/bbl @ 383 psig/135F
Densidad del C ₁₂₊ (@ 60°F)	(g/cc)		0.8433
API del C ₁₂₊			36.1
MW del C ₁₂₊			246

Tabla 11. Prueba ECC, Gas Condensado Khuff, Base Seca @ 80 °F

Presión	Vr	FL
psia	V/V sat	Fracción
8660.7	0.923224843	
8270.7	0.938084551	
7790.7	0.950467641	
7360.7	0.957897495	
6960.7	0.985140292	
6550.7	1	0
6140.7	1.034672651	0.0026
5570.7	1.094111482	0.0102
5360.7	1.104017954	0.0204
5130.7	1.123830898	0.0358
4710.7	1.165933403	0.0639
4275.7	1.240231942	0.0971
3865.7	1.329390188	0.115
3450.7	1.443314614	0.1431
2970.7	1.614201253	0.1585
1250.7	3.719326515	0.1917
1030.7	4.501937789	0.1892
840.7	5.4826785	0.1866
610.7	7.540748021	0.1789
550.7	8.293639879	0.1713
490.7	9.239707939	0.1661

Tabla 12. Prueba ECC, Gas Condensado Khuff, Base Seca @ 150 °F

Presión	Vr	FL
psia	V/V sat	Fracción
8290.7	0.96754796	
7815.7	0.98377398	
7390.7	0.989182653	
6915.7	0.994591327	
6300.7	1	0
6120.7	1.013521683	0.004470811
5880.7	1.021634693	0.005006978
5420.7	1.043269386	0.009831945
4990.7	1.094651783	0.029052145
4590.7	1.116286476	0.047449399
4130.7	1.154147189	0.080943093
3705.7	1.194712239	0.09768994
3240.7	1.273138002	0.120019069
2815.7	1.381311468	0.139557057
2360.7	1.567910697	0.145139339
1975.7	1.841048699	0.14793048
905.7	4.155960873	0.150721622
745.7	4.980783551	0.150721622
645.7	5.856988627	0.14793048
455.7	8.336865336	0.136765916
395.7	9.816137485	0.131183634

Tabla 13. Prueba ECC, Gas Condensado Khuff, Base Seca @ 200 °F

Presión	Vr	FL
psia	V/V sat	Fracción
8350.7	0.922635838	
7940.7	0.930372254	
7630.7	0.93810867	
7140.7	0.953581503	
6700.7	0.969054335	
6090.7	1	0
5780.7	1.018051638	0.004774561
5340.7	1.041260887	0.007670675
5040.7	1.069627746	0.018733785
4620.7	1.113467438	0.039923708
4200.7	1.15730713	0.058554772
3725.7	1.234671292	0.074524256
3280.7	1.350717536	0.087832159
2810.7	1.518339887	0.098478481
2405.7	1.727223125	0.111786384
1055.7	3.942416971	0.119771125
860.7	4.82436842	0.119771125
740.7	5.667637789	0.117109545
520.7	8.081399651	0.109124803
445.7	9.283122971	0.103801642

Tabla 14. Prueba ECC, Gas Condensado Khuff, Base Seca @ 260 °F, Carga 1

Presión	Vr	FL
psia	V/V sat	Fracción
8550.7	0.906199593	
8115.7	0.915820148	
7515.7	0.939871534	
7000.7	0.954302366	
6460.7	0.98316403	
5940.7	1	0
5640.7	1.033671941	0.004628709
5315.7	1.05291305	0.005944274
4990.7	1.076964437	0.009367872
4590.7	1.117851793	0.01524703
4130.7	1.185195675	0.027305733
3690.7	1.271780666	0.03971743
3215.7	1.392037599	0.052129127
2705.7	1.603689799	0.071987842
1165.7	3.652867921	0.0819172
955.7	4.405676316	0.0819172
805.7	5.235449147	0.079434861
560.7	7.368807122	0.074470182
515.7	7.982117475	0.071987842
470.7	8.888854743	0.067023164

3. METODOLOGÍA DE AJUSTE DEL MODELO TERMODINÁMICO

3.1 ANTECEDENTES

El proceso de ajuste de parámetros de modelos termodinámicos ha sido utilizado con anterioridad para mejorar las predicciones realizadas con ecuaciones de estado y lograr reproducir el comportamiento real de mezclas de hidrocarburos de yacimiento. Aunque los trabajos son diversos, la mayoría se fundamenta en la minimización de una función error aplicando métodos numéricos y estadísticos para variar propiedades de componentes como la fracción pesada, coeficientes de interacción binaria o parámetros propios de las ecuaciones de estado.

Entre estos trabajos se encuentra el realizado por Coats y Smart [6] donde se presenta un programa de ajuste de parámetros Ω_a y Ω_b de cualquier componente así como los CIB y se busca reproducir simultáneamente los diferentes tipos de información experimental disponible para un fluido. Se utilizan las EDE de Zudkevitch-Joffe-Redlich-Kwong y la de Peng-Robinson. En este caso la función a minimizar E viene dada por:

$$E(\vec{\lambda}) = \sum_{i=1}^{ND} W_i \left| \frac{(d_i - dc_i)}{d_i} \right| \quad (3.1)$$

Donde $\vec{\lambda}$ el conjunto de variables de regresión, d_i es el dato experimental, dc_i el dato calculado y W_i el factor de peso que se asigna a la propiedad a la cual se esté aplicando la ecuación y ND el número de datos experimentales con que se cuenta. El método de minimización que se usa es una extensión de la técnica de mínimos cuadrados, donde se definen regiones o rangos para cada variable y a cada iteración estas se acotan en subregiones cada vez más pequeñas hasta lograr que todas las variables alcancen un valor estable permaneciendo en la última subregión alcanzada. Es importante anotar que

Coats y Smart concluyen que los parámetros que son más importantes y deben estar presentes en cualquier ajuste son: Ω_a y Ω_b del metano y la fracción pesada junto con el CIB entre estos componentes.

Otro estudio realizado acerca de técnicas de regresión para representar el comportamiento de fases por Agarwal, Li y Nghiem [2] utiliza un proceso de selección y descarte de variables, que les permite ser tenidas en cuenta o no como parámetros de ajuste dependiendo de la sensibilidad que a éstas presente la función objetivo, - función a minimizar -, durante el ajuste. Dentro del conjunto de posibles parámetros de regresión se encuentran las propiedades críticas de los componentes y los CIB. La función objetivo utilizada es:

$$E(\bar{\lambda}) = \sum_{i=1}^{ND} \left[W_i \frac{(dc_i - d_i)}{d_i} \right]^2 \quad (3.2)$$

Para minimizar la función objetivo se utiliza una modificación del algoritmo de mínimos cuadrados de Dennis y colaboradores que trabaja con conceptos de optimización no lineal para seleccionar la dirección y el incremento de las variables. La EDE utilizada para realizar los cálculos fue la de Peng-Robinson.

Da Silva y Rodríguez [7] realizan un estudio donde se presenta una metodología diferente para hacer el ajuste. Se divide el proceso en dos partes, una inicial donde mediante la variación del CIB entre el metano y la fracción pesada se reproduce la presión de saturación y posteriormente se aplica un proceso de regresión no lineal utilizando la técnica de mínimos cuadrados ajustando los valores de Ω_a y Ω_b del metano y la fracción pesada hasta lograr reproducir con el menor error posible los datos experimentales de una fase. La función objetivo en este caso es:

$$E(\bar{\lambda}) = \sum_{i=1}^{ND} \left[\frac{(dc_i - d_i)}{d_i} \right]^2 \quad (3.3)$$

Los calculados se llevan a cabo con la EDE de Peng-Robinson. Mediante esta técnica se logran reproducir los datos experimentales satisfactoriamente pero se presentan desviaciones en el cálculo de la presión de saturación.

Este inconveniente fue posteriormente superado por Trujillo [40] que utiliza en su metodología el mismo esquema de Da Silva y Rodríguez [7] para llevar a cabo el ajuste, pero lo hace en forma iterativa. Incluye además un conjunto alterno de variables de regresión conformado por las propiedades críticas, - P_c y T_c -, y el factor acéntrico de la fracción pesada. Sin embargo Trujillo trabaja con la siguiente función objetivo:

$$E(\vec{\lambda}) = \sum_{i=1}^{ND} (dc_i - d_i)^2 \quad (3.4)$$

En este trabajo se utilizan datos experimentales de las regiones monofásica y bifásica obteniéndose resultados similares. Es importante apuntar que el tiempo de cómputo empleado al utilizar datos de la región bifásica se incrementa notablemente debido a complejidad de los cálculos de equilibrio.

En un estudio posterior San Miguel [33] retoma la metodología de Da Silva y Rodríguez aplicándola en forma iterativa pero utilizando técnicas de minimización diferentes a la de mínimos cuadrados, como son: mínimo valor absoluto (LAV) y mínimo valor absoluto modificado (MLAV), para cada una de las cuales utiliza una función objetivo diferente. Para la técnica LAV se minimiza la sumatoria de las desviaciones de los valores absolutos:

$$E(\vec{\lambda}) = \sum_{i=1}^{ND} |d_i - dc_i| \quad (3.5)$$

Mientras que para la técnica MLAV se minimiza

$$E(\vec{\lambda}) = \sum_{i=1}^{ND} W_i (d_i - dc_i)^2 \quad (3.6)$$

$$W_i = \frac{1}{|d_i - dc_i|} \quad (3.7)$$

El ajuste se lleva a cabo con datos experimentales de la región monofásica y bifásica alcanzando resultados satisfactorios con pequeñas desviaciones y reduciendo el tiempo de cómputo empleado cuando se trabaja en la zona de dos fases.

Niz y Castiblanco [26] tomaron como punto de partida el esquema utilizado por Da Silva y Rodríguez, efectuando las modificaciones necesarias para optimizar y aplicar el método cuando se trabaja con fluidos cercanos al punto crítico. El proceso consta de dos partes claramente definidas e importantes, una donde se busca el conjunto de CIB que conducen a reproducir con la menor desviación posible la presión de saturación de la mezcla en estudio y otra en la que se modifican los valores de Ω_a y Ω_b para el metano (C_1) y la fracción pesada (C_{n+}) mediante regresión múltiple, de tal forma que se minimice la desviación de los valores calculados de una propiedad del fluido con la EDE respecto a los datos experimentales. En su trabajo, la propiedad con la que se realiza el proceso de regresión es el factor de compresibilidad Z de la región monofásica con datos obtenidos de pruebas PVT de Expansión a Composición Constante.

La principal característica de esta metodología y que la diferencia de las anteriores, es que para lograr reproducir la presión de saturación, no se emplea tan solo el CIB entre el C_1 y el C_{n+} sino la totalidad de los coeficientes, lo cual se hace posible mediante la búsqueda de un parámetro óptimo θ , al cual están sujetos los valores de todos los CIB. La forma por medio de la cual se hacen depender los CIB de este parámetro puede estar dada tanto por el esquema desarrollado por Slot-Petersen, basado en pesos moleculares, como por el esquema de Chueh-Prausnitz, - basado en volúmenes críticos (ver sección 2.1.5)

3.2 METODOLOGÍA PROPUESTA

Debido a que el modelo termodinámico empleado en este trabajo involucra la inclusión del modelo de exceso UNIQUAC al interior de la ecuación de estado de Peng & Robinson [1975] mediante el empleo de la regla de mezcla de Wong & Sandler, es necesario desarrollar una metodología que garantice el ajuste simultáneo de los parámetros de la EDE y del modelo de exceso, a partir de información experimental PVT del fluido evaluado.

El proceso de ajuste planteado consta de dos partes claramente definidas e importantes, una en la cual se busca el conjunto de CIB de la Regla de Mezcla de Wong & Sandler que conducen a reproducir con la menor desviación posible la presión de saturación de la mezcla en estudio y otra en la que se modifican los valores de las constantes energéticas (τ) del modelo de exceso UNIQUAC mediante regresión múltiple, de tal forma que se minimice la desviación de los valores calculados de la fracción de líquido con el modelo Ecuación de Estado – Regla de Mezcla no Convencional – Modelo de Exceso respecto a los datos experimentales obtenidos de pruebas PVT EMC.

En el desarrollo del procedimiento de ajuste que se presenta en este trabajo se toma como punto de partida el esquema utilizado por Niz y Castiblanco [26] en lo que respecta al ajuste de la presión de saturación a partir de la modificación de los CIB de todos los compuestos del sistema hidrocarburo evaluado.

La metodología planteada en este trabajo difiere de la desarrollada por Niz y Castiblanco en la segunda fase del proceso de ajuste, dado que ellos plantean la modificación de los parámetros Ω_a y Ω_b para el metano (C_1) y la fracción pesada (C_{n+}) mediante regresión múltiple, de tal forma que se minimice la desviación de los valores calculados del factor de compresibilidad Z de la región monofásica con datos obtenidos de pruebas PVT de Expansión a Composición Constante, mientras en este trabajo se aprovecha la presencia del modelo de exceso UNIQUAC para mejorar las capacidades predictivas volumétricas de la EDE de Peng & Robinson, modificando las constantes energéticas de UNIQUAC hasta ajustar los valores de la fracción de líquido experimental. Termodinámicamente la

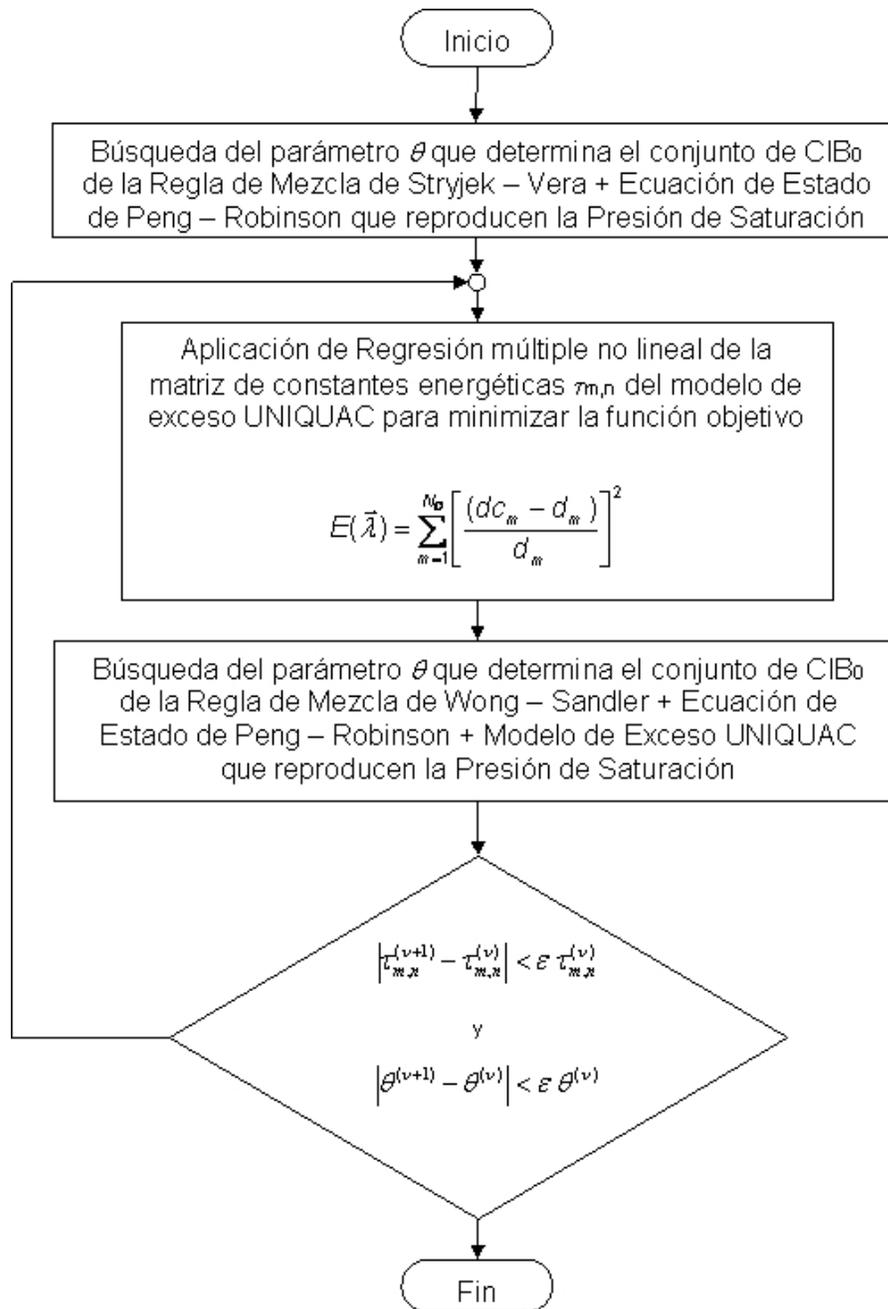
metodología planteada es una forma de trabajo más consistente debido a que los autores modifican Ω_a y Ω_b para el metano (C_1) y la fracción pesada (C_{n+}) para ajustar una propiedad de la región monofásica, mientras en este trabajo se realiza el ajuste de las constantes del modelo de exceso a partir de una propiedad de la región bifásica. En este trabajo se toman los valores reportados en el trabajo de Twu, Coon y Cunnigham [41] para las constantes Ω_a y Ω_b :

$$\Omega_a = 0.457235528921 \quad \text{Y} \quad \Omega_b = 0.0777960739039$$

El procedimiento descrito anteriormente se realiza en forma repetitiva hasta lograr que todas las variables utilizadas alcancen un valor estable, es decir que su variación no exceda cierta tolerancia, definida como un valor proporcional ε de la variable, - se sugiere para ε un valor de $5 \cdot 10^{-4}$. Esta tolerancia es generalmente alcanzada con suficiencia cuando se termina el ajuste y al ser dependiente del valor que tenga la variable en la iteración inmediatamente anterior garantiza que estas en realidad se hayan estabilizado, lo cual puede no ocurrir al asignar a esta tolerancia un valor fijo. En la figura 14 se presenta el diagrama de flujo del proceso.

Se recomienda también que el proceso termine con el procedimiento de ajuste de la presión de saturación para asegurar una desviación mínima en su cálculo, ya que es de vital importancia al momento de hacer predicciones de las demás propiedades del fluido en la zona de dos fases con la EDE.

Figura 14. Diagrama de flujo del proceso de ajuste del modelo EDE de Peng-Robinson + Regla de Mezcla de Wong – Sandler + Modelo de Exceso UNIQUAC



3.2.1 Modelamiento termodinámico de la presión de saturación. La fase presente en la presión de saturación debe tener la misma composición global del fluido, razón por la cual el número de incógnitas en el cálculo se reduce en comparación al flash. La fracción molar de vapor, n_v es también conocida, dado que si el fluido es un líquido por encima de la presión de saturación, esta toma un valor de cero; de otra forma, su valor es uno. Bajo estas circunstancias, las incógnitas a resolver son:

N_c fracciones molares de la fase no presente

La presión a la cual se alcanza el equilibrio (presión de saturación).

Partiendo del equilibrio termodinámico se tienen N_c ecuaciones de igualdad de fugacidades y se añade una relación adicional, extraída del balance de masa.

La suma de las fracciones molares de cada una de las fases debe ser la unidad, al conocerse la composición de la fase presente, interesa la restricción de la otra fase, la cual no debe aparecer explícita, sino en función de las constantes de equilibrio, K_i , tal y como se define en la ecuación 3.8.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.8)$$

De esta forma, se diferencia:

➤ Para el cálculo de la presión de rocío:

$$\sum_i x_i = \sum_i \frac{z_i}{K_i} = 1 \quad (3.9)$$

➤ Y para el caso de presión de burbuja:

$$\sum_i y_i = \sum_i z_i K_i = 1 \quad (3.10)$$

Las constantes de equilibrio pueden definirse de manera correspondiente a la expresión 4.8 en función de los coeficientes de fugacidad:

$$K_i = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V} \quad (3.11)$$

Al reemplazar la definición del coeficiente de fugacidad en función de la fugacidad, la presión y la fracción molar de la fase presente en cada uno de los casos (líquido, presión de burbuja; gas, rocío), se logra la siguiente expresión para los K_i :

➤ Presión de rocío:

$$K_i = \frac{\Phi_i^L}{f_i^V} y_i P \quad (3.12)$$

➤ Presión de burbuja:

$$K_i = \frac{f_i^L}{x_i P \Phi_i^V} \quad (3.13)$$

De tal manera que en el punto de saturación, como $y_i = z_i$ en el caso de presión de rocío y $x_i = z_i$ en la presión de burbuja, se obtiene, respectivamente:

$$K_i = \frac{\Phi_i^L}{f_i^V} z_i P_{sat}$$

$$K_i = \frac{f_i^L}{z_i P_{sat} \Phi_i^V} \quad (3.15)$$

Al sustituir la ecuación 3.14 en la 3.9 y la 3.15 en la 3.10 y haciendo el producto de toda la expresión con P_{sat} , se llega a las siguientes expresiones:

$$\sum_i \left(\frac{f_i^V}{\Phi_i^L} \right) - P_{\text{sat}} = 0 \quad (3.16)$$

$$\sum_i \left(\frac{f_i^L}{\Phi_i^V} \right) - P_{\text{sat}} = 0 \quad (3.17)$$

Las dos expresiones anteriores tienen la misma forma, y por lo tanto, se puede definir una función de residuos adicional para el cálculo de la presión de saturación, que, en términos generales, llamando P a la fase presente y N a la no presente, se establece de la siguiente forma:

$$\sum_i \left(\frac{f_i^P}{\Phi_i^N} \right) - P_{\text{sat}} = 0 \quad (3.18)$$

Adicionando la expresión anterior a las expresiones de igualdad de fugacidades, ya se tienen las N_c+1 ecuaciones requeridas para solucionar las incógnitas asociadas a la presión de saturación.

Los esquemas iterativos para el cálculo de la presión de saturación son:

- **Esquema de sustituciones sucesivas (SS).** De forma análoga a un cálculo flash, para determinar la presión de saturación es posible utilizar un esquema de sustituciones que se divide en dos partes esenciales:

1. Con unas K_i constantes, se encuentra la presión que cumpla con la condición expresa en la ecuación 3.18
2. Con la presión calculada en el numeral uno, se calculan las relaciones de fugacidad para renovar las constantes de equilibrio.

Estos pasos se repiten sucesivamente hasta que se alcance la norma euclidiana requerida. Una condición adicional que involucre la variación de la presión de saturación a medida que se suceden las iteraciones puede ser establecida.

Definiendo una función $G(P_{sat})$ que está dada por la parte izquierda de la ecuación 3.18, un esquema de Newton-Raphson en una variable puede ser acondicionado con el fin de encontrar P_{sat} para cada conjunto de K_i proporcionado (numeral 1). Las iteraciones de dicho esquema deben obedecer la expresión de recurrencia

$$P_{sat}^{v+1} = P_{sat}^v - \frac{G(P_{sat}^v)}{G'(P_{sat}^v)} \quad (3.19)$$

Donde v representa el nivel de iteración actual y $G'(P_{sat})$, la primera derivada de la ecuación 3.18 con respecto a la presión de saturación, la cual se expresa así:

$$G'(P_{sat}) = \sum_i \left[\frac{\Phi_i^N \frac{\partial f_i^P}{\partial P_{sat}} - f_i^L \frac{\partial \Phi_i^N}{\partial P_{sat}}}{(\Phi_i^V)^2} \right] - 1 \quad (3.20)$$

La fugacidad y coeficientes de fugacidad se calculan a la presión resultante de cada iteración.

Se tiene como criterio de parada suficiente el hecho de que la diferencia entre las presiones de saturación calculadas en dos niveles de iteración consecutivos sea lo suficientemente pequeña, es decir:

$$|P_{sat}^v - P_{sat}^{v-1}| < \varepsilon_P \quad (3.21)$$

El valor de ε_P puede ser de unos cuantos psi (1-10), aunque se ha encontrado un valor de 2 lo suficientemente bueno para la convergencia general.

Una vez se ha logrado convergencia para P_{sat} , llamando χ a una fracción molar general, la composición de la fase no presente se renueva de acuerdo con la expresión

$$\chi_i^N = \frac{1}{P_{sat}^{v+1}} \left(\frac{f_i^L}{\Phi_i^V} \right)^v \quad (3.22)$$

Que en caso de presión de rocío se obtiene al combinar la ecuación 3.12 con

$$y_i = K_i z_i$$

O en el caso de presión de burbuja la ecuación 3.13 con

$$x_i = \frac{y_i}{K_i}$$

Las iteraciones finalizan cuando se ha encontrado un conjunto de variables lo suficientemente cercanas al punto de equilibrio y que satisfagan el balance en la presión de saturación. Un criterio utilizado para detener el proceso es el de norma euclidiana, tomando la misma tolerancia que en el flash. Adicionalmente, se considera que si el valor de P_{sat} calculado aún difiere en una cantidad significativa entre dos iteraciones consecutivas, debe iterarse nuevamente hasta que se satisfaga un criterio del tipo de la expresión 3.21, pero con un valor menor de ε_p , garantizando así la precisión en el cómputo de la presión de saturación. El algoritmo que se usa en este trabajo para la determinación de P_{sat} tolera diferencias de hasta 0.5 psi en dos cálculos contiguos.

Como estimados iniciales se pueden tomar las constantes de equilibrio correlacionadas a partir de la ecuación 3.23. El estimado de la presión depende del ambiente en el que se desenvuelva el algoritmo de cálculo de la presión de saturación. Para el caso particular de este trabajo, dado que se conocen datos experimentales y entre ellos se encuentra la presión de saturación experimental, el esquema comienza iterando en ese valor; de lo contrario se puede tomar, por ejemplo, la presión del yacimiento o la calculada mediante alguna correlación empírica.

$$K_i = \frac{\exp\left(5.37(1-\omega_i)\left(1-\frac{1}{T_{ri}}\right)\right)}{P_{ri}} \quad (3.23)$$

- **Esquema de Newton-Raphson (NR).** Trujillo [40] presenta un esquema iterativo con el método de NR, utilizando para ello N_c ecuaciones en el mismo número de incógnitas. Las ecuaciones involucradas son las igualdades de la fugacidad de los N_c componentes. Una de las fracciones molares de la fase no presente es eliminada debido a la restricción de que la suma debe ser la unidad.

En este trabajo se estimó conveniente utilizar un esquema de orden N_c+1 debido a la menor dificultad para la determinación de las derivadas analíticas.

Si se define un vector de funciones de residuo F_i de la siguiente forma:

$$F_i = f_i^L - f_i^V; \quad i=1, 2, 3, \dots, N_c \quad (3.24)$$

$$F_i = \sum_j \left(\frac{f_j^P}{\psi_j^N} \right) - P_{sat}; \quad i= N_c+1 \quad (3.25)$$

que cuente con el siguiente conjunto de variables para su solución:

$$\lambda_i = \chi_i^N; \quad i=1, 2, 3, \dots, N_c \quad (3.26)$$

$$\lambda_i = P_{sat}; \quad i= N_c+1 \quad (3.27)$$

Es posible plantear un esquema iterativo que provea un vector $\Delta\lambda$ que se renueve a cada iteración hasta alcanzar convergencia a un objetivo. En cada iteración, tal vector puede ser hallado solucionando el sistema de ecuaciones que se muestra a continuación:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial F_1}{\partial \lambda_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial \lambda_{N_c+1}} \\ \frac{\partial F_2}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial F_2}{\partial \lambda_2} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial \lambda_{N_c+1}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_{N_c+1}}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial F_{N_c+1}}{\partial \lambda_2} & \dots & \frac{\partial F_{N_c+1}}{\partial \lambda_{N_c+1}} \end{bmatrix}^v \begin{bmatrix} \Delta \lambda_1 \\ \Delta \lambda_2 \\ \vdots \\ \Delta \lambda_{N_c+1} \end{bmatrix}^{v+1} = - \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \vdots \\ F_{N_c+1} \end{bmatrix}^v \quad (3.28)$$

Se considera que el esquema iterativo finaliza cuando se satisface la norma euclidiana (3.25).

$$\sum_i (\varphi_i - 1)^2 < \varepsilon \quad (3.29)$$

Donde ε es la tolerancia especificada para la convergencia, la cual, dependiendo del tipo de fluido y de la región en la que se encuentre puede variar entre 10^{-5} y 10^{-8} , encontrándose el valor de 10^{-6} suficientemente bueno para todo tipo de fluido.

Los estimados iniciales para las variables involucradas se toman de la misma forma que en el esquema SS.

De manera análoga a un cálculo flash, es posible conformar un método híbrido para el cálculo de la presión de saturación entre las sustituciones sucesivas y un newton con el fin de minimizar el tiempo computacional y asegurar convergencia.

En este trabajo se adopta el método SS, dado que esta rutina se emplea pocas veces en el algoritmo de ajuste y converge satisfactoriamente con las estimaciones iniciales proporcionadas, no obstante su sencillez.

3.2.2 Planteamiento del ajuste de los CIB. En la presión de saturación, hablando en términos prácticos, existe una sola fase; pero de manera más formal debe establecerse que en dicho punto, la fase mayoritaria gas, si es punto de rocío; líquido si es punto de

burbuja se encuentra en equilibrio termodinámico con una cantidad infinitesimal de la fase opuesta.

Teniendo en cuenta las expresiones contenidas en el numeral anterior para el cálculo de la presión de saturación de un fluido, donde se tiene un conjunto de N_c+1 incógnitas conformado por fracción molar de cada uno de los componentes en la fase infinitesimal y la presión de saturación del fluido, se plantea un esquema similar del tipo Newton-Raphson, donde se reemplaza la variable presión de saturación, por el parámetro θ , que regula el comportamiento de los CIB, ya que la presión de saturación es un dato experimental conocido y necesario para desarrollar el ajuste.

Como en todo proceso iterativo se necesitan unos estimados iniciales para cada variable, en el caso de las composiciones de la fase infinitesimal, estos se obtienen a partir de la composición original de la muestra y usando las constantes de equilibrio correlacionadas mediante el método de Wilson o el método de Varotsis [43].

El valor estimado inicial de θ se obtiene a partir de un valor correlacionado para el CIB entre el C_1 y C_{n+} . En la literatura se encuentran expresiones desarrolladas para tal fin por diversos autores, Amhed [3] propone una expresión basado en la temperatura del sistema,

$$\delta_{C_1-C_{n+}} = 0.00189(T - 460) - 0.297659 \quad (3.30)$$

Mientras que Katz y Firoozabadi presentan en su trabajo [18] una correlación para estimarlo a partir de la densidad de la fracción pesada a 60 °F.

$$\delta_{C_1-C_{n+}} = 0.1275 \rho_{C_{n+}} - 0.0579 \quad (3.31)$$

Debido a que la diferencia entre valores al utilizar una u otra correlación puede ser grande, se adoptó en este trabajo tomar como valor inicial de $\delta_{C_1-C_{n+}}$ un promedio entre los dos valores.

El parámetro θ tiene un significado diferente dependiendo del esquema de cálculo de CIB que se utilice. Si se trabaja con el esquema de Slot-Petersen θ representará el valor del CIB entre el metano y la fracción pesada δ_{C1-Cn+} , - del cual dependen los demás CIB -, mientras que si se prefiere el método de Chueh-Prausnitz, θ representa el valor del factor A en la expresión (ecuación 3.30).

Una vez determinado δ_{C1-Cn+} el valor inicial del parámetro θ se obtiene para cada esquema de cálculo de CIB en forma diferente. Para Slot-Petersen se tiene:

$$\theta^{(0)} = \delta_{C1-Cn+} \quad (3.32)$$

Por otra parte para Chueh-Prausnitz se tiene:

$$\theta^{(0)} = \frac{\delta_{C1-Cn+}}{\left[1 - \left(\frac{2(V_{C_{C1}} - V_{C_{Cn+}})^{1/6}}{V_{C_{C1}}^{1/3} - V_{C_{Cn+}}^{1/3}} \right)^B \right]} \quad (3.33)$$

De esta forma, con los valores iniciales de cada variable se aplica el siguiente esquema iterativo de solución para N_{c+1} variables, donde a cada iteración se debe resolver el siguiente sistema lineal de ecuaciones.

$$[J]^v [\Delta\lambda]^{v+1} = -[F]^v \quad (3.34)$$

Donde J es la matriz jacobiana, F el vector de funciones de residuos y $\Delta\lambda$ el vector de incógnitas que representa el incremento correspondiente a cada variable. A cada iteración se resuelve el siguiente sistema:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial x_1} & \frac{\partial F_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial x_n} & \frac{\partial F_1}{\partial \theta} \\ \frac{\partial F_2}{\partial x_1} & \frac{\partial F_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial x_n} & \frac{\partial F_2}{\partial \theta} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial F_n}{\partial x_1} & \frac{\partial F_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial x_n} & \frac{\partial F_n}{\partial \theta} \\ \frac{\partial F_{n+1}}{\partial x_1} & \frac{\partial F_{n+1}}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_{n+1}}{\partial x_n} & \frac{\partial F_{n+1}}{\partial \theta} \end{bmatrix}^v \begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \vdots \\ \Delta x_n \\ \Delta \theta \end{bmatrix}^{v+1} = - \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \vdots \\ F_n \\ F_{n+1} \end{bmatrix}^v \quad (3.35)$$

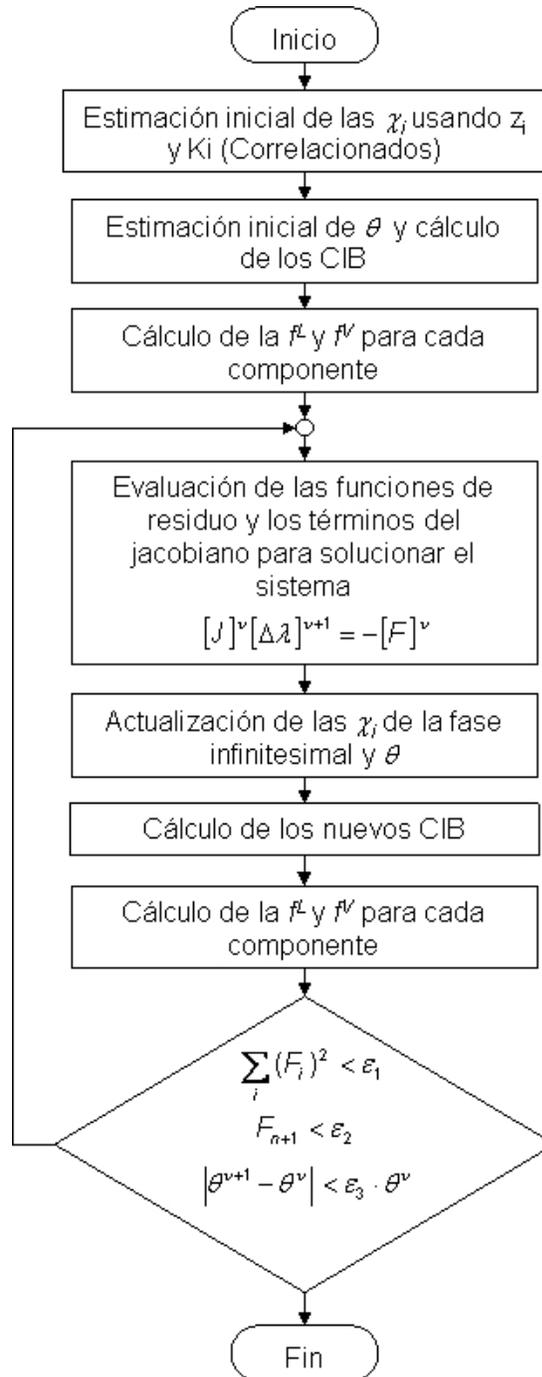
Donde las N_c primeras funciones de residuo están dadas por la diferencia de las fugacidades entre el líquido y vapor para cada componente y como función de residuo N_{c+1} se utiliza la ecuación 3.18. Las derivadas de las funciones de residuo respecto al parámetro θ se evalúan numéricamente, las demás en forma analítica.

De igual manera que en el proceso del cálculo de la presión de saturación, cada χ_i representa la fracción molar de los componentes en la fase infinitesimal y mediante el proceso iterativo se busca aquellos valores que satisfacen la condición termodinámica de equilibrio. Por otra parte el parámetro θ determina a cada iteración un nuevo conjunto de CIB entre parejas de hidrocarburos. Al finalizar el proceso iterativo se han determinado las composiciones y los CIB que satisfacen el equilibrio y además permiten reproducir la presión de saturación.

Este proceso iterativo termina cuando se cumplen 3 condiciones simultáneamente:

- Norma euclidiana de las funciones de residuo menor que una tolerancia ε_1 . Se utiliza un valor de 10^{-6} .
- Valor de la función de residuo N_{c+1} (ecuación 3.18) menor que una tolerancia ε_2 . Se utiliza un valor de 10^{-2} .
- Porcentaje de variación del valor del parámetro θ inferior a una tolerancia ε_3 . Se utiliza un 2%.

Figura 15. Diagrama del proceso de búsqueda de los CIB que ajustan la Presión de Saturación



De igual manera que en el proceso del cálculo de la presión de saturación, cada χ_i representa la fracción molar de los componentes en la fase infinitesimal y mediante el proceso iterativo se busca aquellos valores que satisfacen la condición termodinámica de equilibrio. Por otra parte el parámetro θ determina a cada iteración un nuevo conjunto de CIB entre parejas de hidrocarburos. Al finalizar el proceso iterativo se han determinado las composiciones y los CIB que satisfacen el equilibrio y además permiten reproducir la presión de saturación.

Este proceso iterativo termina cuando se cumplen 3 condiciones simultáneamente:

- Norma euclidiana de las funciones de residuo menor que una tolerancia ε_1 . Se utiliza un valor de 10^{-6} .
- Valor de la función de residuo $Nc+1$ (ecuación 3.18) menor que una tolerancia ε_2 . Se utiliza un valor de 10^{-2} .
- Porcentaje de variación del valor del parámetro θ inferior a una tolerancia ε_3 . Se utiliza un 2%.

La imposición de las tres condiciones garantiza en la mayoría de los casos encontrar soluciones adecuadas, ya que pueden hallarse soluciones triviales en las que las K_i y las relaciones de fugacidad tienden a la unidad. En este caso aunque la primera condición se cumple la variación del parámetro no es uniforme.

En la figura 17 se presenta el diagrama de flujo del proceso de ajuste de los CIB para reproducir la presión de saturación.

3.2.3 Obtención de una expresión para el ajuste simultáneo de los coeficientes energéticos τ_{ij} del modelo de exceso UNIQUAC en sistemas hidrocarburos multicomponentes. La energía de Gibbs en exceso calculada a partir del modelo de exceso UNIQUAC está conformada por dos aportes tal y como se muestra en la ecuación 3.36:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G^E_{\text{combinatorial}}}{RT} + \frac{G^E_{\text{residual}}}{RT} \quad (3.36)$$

La parte combinatorial describe la contribución entrópica dominante, la cual está determinada únicamente por la composición y la diferencia en el tamaño y forma de las moléculas del fluido. Este término se calcula a partir de las propiedades de los componentes puros y no requiere de ajuste alguno.

$$\frac{G^E \text{combinatorial}}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} * \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (3.37)$$

Por su parte la contribución residual se debe principalmente a las fuerzas intermoleculares o contribución entálpica dominante, la cual está determinada únicamente por la composición y la diferencia en las características químicas de las moléculas del fluido, es precisamente esta parte la que requiere del proceso de ajuste (comúnmente denominado reducción de datos experimentales) con el fin de calcular un par de constantes energéticas τ_{ij} y τ_{ji} por cada par de moléculas del sistema analizado.

$$\frac{G^E \text{residual}}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (3.38)$$

$$\tau_{ij} \equiv \exp - \left\{ \left[\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right] \right\} \equiv \exp - \left\{ \left[\frac{a_{ji}}{RT} \right] \right\} \quad (3.39)$$

De la ecuación 3.39 se puede observar como la matriz de constantes energéticas no es simétrica como la de los CIB, dado que $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$ debido a que $a_{ji} = (U_{ji} - U_{ii}) \neq (U_{ij} - U_{jj}) = a_{ij}$, aún cuando $U_{ij} = U_{ji}$, razón por la cual para un sistema de N compuestos se tendrán N * N incógnitas respectivamente.

Los sistemas hidrocarburos se encuentran conformados por un gran número de compuestos y los reportes de pruebas experimentales cuentan con cromatografías extendidas de hasta 35 componentes hidrocarburos y algunos compuestos no hidrocarburos adicionales (CO₂, N₂, H₂S, H₂O, etc.). Si se recuerda que el número de incógnitas en la matriz de constantes energéticas es igual a N², donde N es el número de compuestos del sistema (hidrocarburos + no hidrocarburos), se entiende el porqué es

estrictamente necesario desarrollar una expresión que permita llevar a cabo el ajuste simultáneo de todos los parámetros energéticos a través de un número reducido de variables.

Con el fin de resolver este inconveniente se exploraron teorías termodinámicas que permitieron encontrar un vínculo entre los diferentes compuestos que conforman un sistema hidrocarburo típico. El resultado: Una expresión termodinámica basada en teorías de contribución de grupos que permite reducir el número de incógnitas a $\{(N_{no\ HC})^2 + N_{no\ HC}\}$, donde $N_{no\ HC}$ es el número de componentes no hidrocarburos presentes en el sistema en estudio.

A continuación se presenta un ejemplo de la forma en que se puede comprobar la validez de esta expresión.

1. Asumir que se tiene un sistema hidrocarburo de seis componentes, conformado de la siguiente manera:

Metano (C_1), Etano (C_2), Propano (C_3), Butano (C_4), Dióxido de Carbono (CO_2), Nitrógeno (N_2) y Agua (H_2O)

2. Las incógnitas propias de dicho sistema estarían conformando la siguiente matriz de parámetros energéticos τ .

$$\begin{array}{cccccccc}
 \tau_{C_1,C_1} & \tau_{C_2,C_1} & \tau_{C_3,C_1} & \tau_{C_4,C_1} & \tau_{CO_2,C_1} & \tau_{N_2,C_1} & \tau_{H_2O,C_1} & \\
 \tau_{C_1,C_2} & \tau_{C_2,C_2} & \tau_{C_3,C_2} & \tau_{C_4,C_2} & \tau_{CO_2,C_2} & \tau_{N_2,C_2} & \tau_{H_2O,C_2} & \\
 \tau_{C_1,C_3} & \tau_{C_2,C_3} & \tau_{C_3,C_3} & \tau_{C_4,C_3} & \tau_{CO_2,C_3} & \tau_{N_2,C_3} & \tau_{H_2O,C_3} & \\
 \tau_{C_1,C_4} & \tau_{C_2,C_4} & \tau_{C_3,C_4} & \tau_{C_4,C_4} & \tau_{CO_2,C_4} & \tau_{N_2,C_4} & \tau_{H_2O,C_4} & \\
 \tau_{C_1,CO_2} & \tau_{C_2,CO_2} & \tau_{C_3,CO_2} & \tau_{C_4,CO_2} & \tau_{CO_2,CO_2} & \tau_{N_2,CO_2} & \tau_{H_2O,CO_2} & \\
 \tau_{C_1,N_2} & \tau_{C_2,N_2} & \tau_{C_3,N_2} & \tau_{C_4,N_2} & \tau_{CO_2,N_2} & \tau_{N_2,N_2} & \tau_{N_2,H_2O} & \\
 \tau_{C_1,H_2O} & \tau_{C_2,H_2O} & \tau_{C_3,H_2O} & \tau_{C_4,H_2O} & \tau_{CO_2,H_2O} & \tau_{N_2,H_2O} & \tau_{H_2O,H_2O} &
 \end{array}$$

3. Para interacciones HC-HC se encontró que según las teorías de contribución de grupos, y debido a que los grupos funcionales que conforman los compuestos hidrocarburos (CH₄, CH₃, CH₂, CH) pertenecen al mismo macrogrupo funcional (CH₂), las interacciones energéticas entre ellos son mínimas y se igualan a cero.

$$a_{C1,C1} \cong 0, a_{C1,C2} \cong 0, a_{C1,C4} \cong 0, \text{ etc}$$

4. Para interacciones HC-H₂O, la interacción energética depende directamente del tamaño de la molécula de hidrocarburo y un valor inicial se puede calcular a partir de las siguientes expresiones:

Para UNIQUAC

Para UNIFAC

$$\tau_{mn} = \exp\left[-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right]; \quad \Psi_{mn} = \exp\left[-\frac{a_{mn}}{T}\right] \quad (3.40)$$

Por analogía

$$a_{mn}^* = \frac{U_{mn} - U_{nn}}{R} \quad (3.41)$$

De la ecuación (3.41), es claro que si a_{mn}^* es igual a cero, será porque $(U_{mn} - U_{nn}) = 0$.

5. Si se desea encontrar el valor de τ_{mn} para un par de moléculas con las anteriores características, basta con observar lo siguiente:

El término a_{mn} corresponde a la interacción entre grupos funcionales y no entre moléculas. Por lo tanto, es necesario encontrar la expresión que permita calcular dicha interacción entre moléculas (a_{mn}^*).

$$a_{mn}^* = \sum_{K=1}^{Gn} \left(n_K \sum_{T=1}^{Gn} n_T a_{KT} \right) \quad (3.42)$$

Al aplicar la ecuación (3.37) al sistema hidrocarburo en estudio se obtiene que:

n-C3 Molécula m m = 2 CH₃, 1 CH₂

H₂O Molécula n n = 1 H₂O

$$a_{C_3,H_2O} = 2 \times a_{CH_3,H_2O} + 1 \times a_{CH_2,H_2O} \quad (3.43)$$

n-C4 Molécula m m = 2 CH₃, 2 CH₂

H₂O Molécula n n = 1 H₂O

$$a_{C_4,H_2O} = 2 \times a_{CH_3,H_2O} + 2 \times a_{CH_2,H_2O} \quad (3.44)$$

n-C1 Molécula m m = 1 CH₄

H₂O Molécula n n = 1 H₂O

$$a_{C_1,H_2O} = 1 \times a_{CH_4,H_2O} \quad (3.45)$$

Observando los ejemplos anteriores y teniendo en cuenta que todos los grupos funcionales que componen las moléculas de hidrocarburo pertenecen a un mismo grupo principal (CH₂), se puede concluir lo siguiente:

$$a_{CH_2,*} = a_{CH_3,*} = a_{CH_4,*} = a_{CH_2,*} \quad (3.46)$$

De forma equivalente se puede deducir que:

$$a_{*,CH_2} = a_{*,CH_3} = a_{*,CH_4} = a_{*,CH_2} \quad (3.47)$$

Aplicando las igualdades planteadas en las ecuaciones (3.43) a (3.47), se generan las siguientes expresiones:

$$a_{C_1,H_2O} = 1 \times a_{CH_2,H_2O} \quad (3.48)$$

$$a_{C_3,H_2O} = 3 \times a_{CH_2,H_2O} \quad (3.49)$$

$$a_{C_4,H_2O} = 4 \times a_{CH_2,H_2O} \quad (3.50)$$

De las ecuaciones (3.43) a (3.45) se puede deducir la ecuación general para la interacción entre una molécula de hidrocarburo con n átomos de carbono y una molécula de agua.

$$a_{C_n,H_2O} = n \times a_{CH_2,H_2O} \quad (3.51)$$

De manera semejante se puede realizar la deducción de la ecuación general para la interacción entre una molécula de agua y otra molécula de hidrocarburo con n átomos de carbono:

$$a_{H_2O,C_n} = n \times a_{H_2O,CH_2} \quad (3.52)$$

De información de los parámetros de interacción entre grupos funcionales del modelo termodinámico UNIFAC (Fredenslund, Jones y Prausnitz²¹) se pueden obtener valores que sirven como estimativos iniciales de las ecuaciones (3.51) y (3.52) en el proceso de ajuste de la matriz de constantes energéticas τ_{ij} en sistemas agua – hidrocarburos.

Para Hidrocarburo-Hidrocarburo, a partir de la expresión general a_{mn}^* expresada en la ecuación (3.42) se puede llegar a la siguiente deducción para el término de interacción energética entre moléculas de este tipo:

$$a_{m,n} = 0 \quad (3.53)$$

$$\tau_{m,n} = 1 \quad (3.54)$$

Donde m y n son moléculas de alcanos iguales o diferentes en tamaño.

Realizando un análisis estructural se puede deducir que para cualquier molécula diferente a los compuestos hidrocarburos se deben ajustar las siguientes expresiones:

$$a_{C_n,*} = n \times a_{CH_2} \quad \text{y} \quad a_{*,C_n} = n \times a_{*,CH_2} \quad (3.55)$$

Donde (*) es el nombre de la molécula de naturaleza química diferente

Con lo cual se puede concluir que la adición de cada molécula de tipo no-hidrocarburo genera la aparición de dos nuevos parámetros de ajuste:

$$a_{CH_2,*} \quad (3.56)$$

$$a_{*,CH_2} \quad (3.57)$$

Donde (*) es el nombre de la molécula de naturaleza química diferente

Debido a lo anterior el número de incógnitas se reduce notablemente y se convierte en $\{(N_{no\ HC})^2 + N_{no\ HC}\}$ tal y como se puede observar en la siguiente matriz para el caso analizado, en el cual, y gracias a la existencia de 3 compuestos no hidrocarburos (CO_2 , N_2 y H_2O), se encuentran 12 incógnitas a resolver tal y como se puede observar en la siguiente matriz:

1	1	1	1	X_4	X_5	X_6
1	1	1	1	$2X_4$	$2X_5$	$2X_6$
1	1	1	1	$3X_4$	$3X_5$	$3X_6$
1	1	1	1	$4X_4$	$4X_5$	$4X_6$
X_1	$2X_1$	$3X_1$	$4X_1$	1	X_{10}	X_{11}
X_2	$2X_2$	$3X_2$	$4X_2$	X_7	1	X_{12}
X_3	$2X_3$	$3X_3$	$4X_3$	X_8	X_9	1

Para el ejemplo evaluado en este caso se obtiene una reducción en el número de incógnitas desde 49 a 12 al aplicar las expresiones desarrolladas, lo anterior debido a que solo se consideró la presencia de 4 compuestos hidrocarburos, pero en un reporte cromatográfico normal para un fluido de yacimiento se presentan normalmente más de 30 compuestos hidrocarburos, con lo cual se obtendrían reducciones desde 999 a solo 12

variables ó menos dependiendo del número de compuestos hidrocarburos presentes en el sistema evaluado, siguiendo la expresión:

$$\text{Número de Incógnitas} = \{(N_{\text{no HC}})^2 + N_{\text{no HC}}\} \quad (3.58)$$

3.2.4 Ajuste de la Fracción de Líquido. Los modelos termodinámicos de exceso surgieron ante la incapacidad de las ecuaciones de estado de predecir las propiedades de la fase líquida en una mezcla determinada. El modelo matemático tiene como objetivo expresar la energía libre de Gibbs en exceso como una función de la composición de los diferentes componentes del sistema.

Los modelos termodinámicos deben ser ajustados para cada una de las mezclas con las cuales se pretende llevar a cabo un análisis de estabilidad, dicho ajuste tradicionalmente se realizaba a través de un proceso de regresión que involucraba principios y definiciones termodinámicas para calcular las constantes del modelo a partir de un conjunto de datos de presión, composición de la fase líquida y composición de la fase vapor a una determinada temperatura (caso isotérmico), a este procedimiento se le denomina reducción de datos experimentales, y su aplicación está bastante desarrollada hacia mezclas binarias e incluso ternarias, pero .

El procedimiento de ajuste de la fracción de líquido mediante el empleo de la técnica de mínimos cuadrados no lineal, donde se busca minimizar la sumatoria de las diferencias al cuadrado entre los valores calculados por el modelo termodinámico planteado (Peng-Robinson + Wong-Sandler + UNIQUAC) y los datos experimentales. Siguiendo la anterior definición la función a minimizar $E(\vec{\lambda})$ es:

$$E(\vec{\lambda}) = \sum_{m=1}^{ND} \frac{1}{2} \left[\frac{(FL_{EXP} - FL_{CALC})}{FL_{EXP}} \right]^2 \quad (3.59)$$

Donde FL_{CALC} es el valor de la propiedad calculado con el modelo termodinámico planteado (Peng-Robinson + Wong-Sandler + UNIQUAC), FL_{EXP} es el dato experimental,

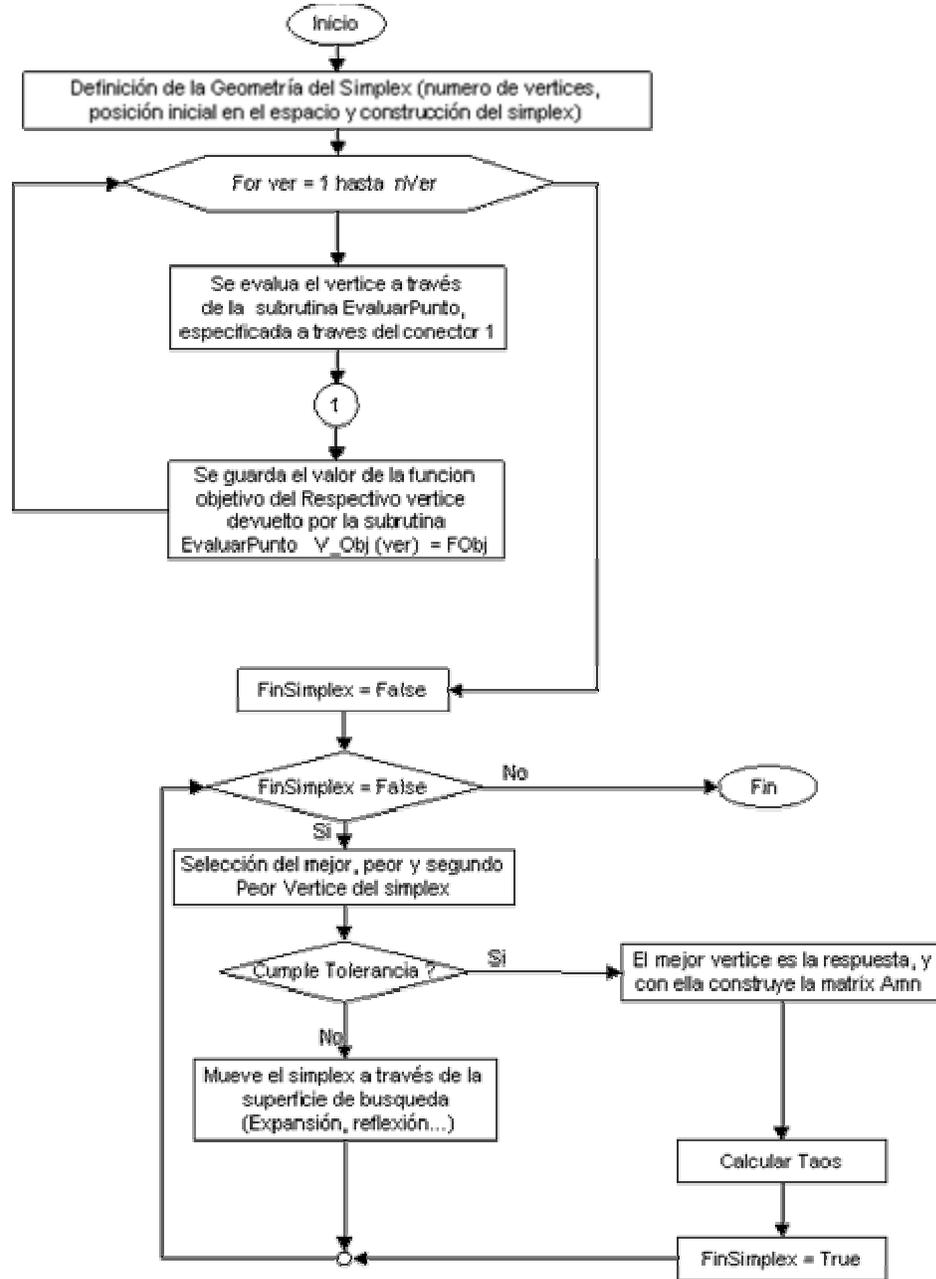
N_D el número de datos de presión menores e iguales a la presión de saturación experimental y el vector $\vec{\lambda}$ está conformado por las variables de regresión:

$$a_{CH_2,*} \text{ y } a_{*,CH_2} \quad (3.60)$$

Siendo importante aclarar que por cada compuesto no hidrocarburo presente en el fluido de yacimiento será necesario incorporar un par de variables adicionales, tal y como se definió en la ecuación 3.58.

El esquema de optimización empleado se basa en 2 partes principales: Un algoritmo tipo Nelder & Mead [25] mediante el cual se garantiza una convergencia de la función objetivo hacia un mínimo global y el desarrollo de cálculos de equilibrio de fases a través de los cuales se puede identificar la composición de las fases presentes en cada punto de presión evaluado y su respectivo valor para la fracción de líquido calculada, valor que al compararlo con el definido experimentalmente, permite evaluar la función objetivo expresada en la ecuación 3.59.

Figura 16. Diagrama del proceso de búsqueda de los τ_{ij} que ajustan la Fracción de Líquido Experimental obtenida a partir de una prueba PVT de Expansión a Composición Constante



La figura 18 presenta el diagrama de flujo del proceso de ajuste mediante Nelder & Mead de las constantes τ_{ij} del modelo de exceso UNIQUAC que ajustan la Fracción de Líquido

experimental obtenida a partir de una prueba PVT de Expansión a Composición Constante. Por su parte la figura 10 presenta el diagrama de flujo del proceso de evaluación de la función objetivo para cada vértice del Simplex de Nelder & Mead, y finalmente la figura 11 muestra el esquema de solución del flash isotérmico empleado para calcular las composiciones de las fases y la fracción de líquido hidrocarburo, calculadas a partir del modelo termodinámico planteado en este trabajo.

Figura 17. Diagrama del proceso de evaluación de la función objetivo para cada vértice del simplex del Nelder & Mead, definida por la ecuación 3.54

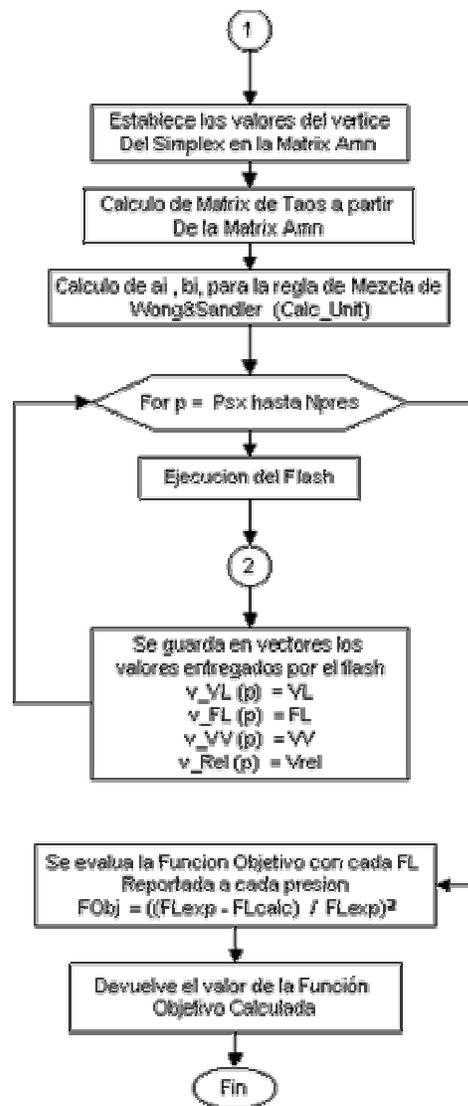
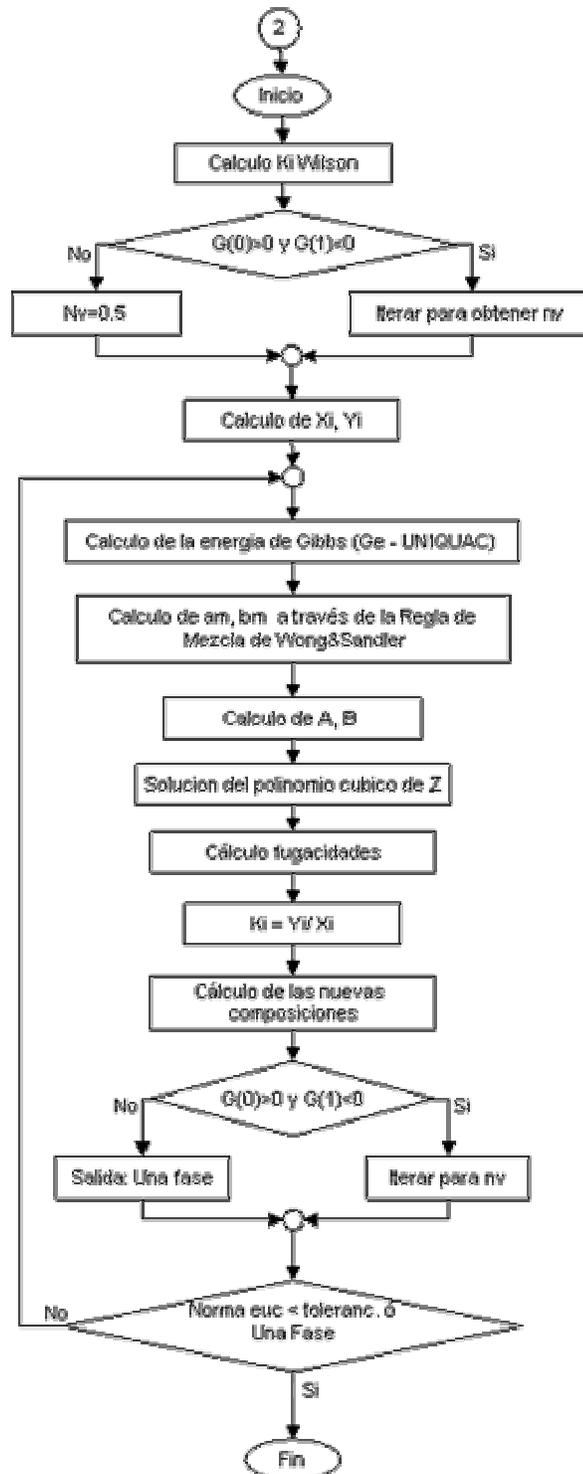


Figura 18. Diagrama del proceso de cálculo del flash implementado en las rutinas de ajuste para cada punto de presión, temperatura y matrices de CIBs y TAOS definidos.



4. RESULTADOS DEL PROCESO DE AJUSTE

4.1 FLUIDOS UTILIZADOS

Con la finalidad de validar los algoritmos desarrollados para el ajuste del modelo termodinámico EDE + Regla de Mezcla + Modelo de Exceso se tomaron datos experimentales de los fluidos ICP Gas Condensado, Khuff Gas Condensado y algunos reportados en la literatura de pruebas EMC – volumen relativo, factor de compresibilidad y fracción de líquido – realizadas a fluidos del tipo aceite volátil y gas y condensado. La calidad del ajuste puede medirse con relación a las desviaciones o errores de los valores calculados por el modelo una vez sus parámetros han sido ajustados.

A continuación se presenta una breve reseña de los cinco fluidos empleados en este trabajo, de los cuales cuatro corresponden a muestras de gas condensado y el último corresponde a un aceite volátil.

- **Gas A.** Fluido proveniente de un yacimiento de gas condensado del piedemonte colombiano y empleado para realizar el estudio de sensibilidad del comportamiento composicional debido a la presencia de agua y sales. El estudio se realizó en el Instituto Colombiano del Petróleo. Este gas condensado exhibe una notable cercanía a su punto crítico, su presión de saturación es 5293 psia a la temperatura de yacimiento de 694°R (270°F). La fracción pesada se agrupa en el pseudocomponente C₃₀₊.

Tabla 15. Composición global del Gas A

Componente	Fracción molar
C1	0.597039
C2	0.086595
C3	0.062866
iC4	0.018281
nC4	0.023905
iC5	0.013349
nC5	0.009214
C6	0.014243
C7	0.014440
C8	0.018002
C9	0.014476
C10	0.010574
C11	0.007386
C12	0.006319
C13	0.005355
C14	0.005772
C15	0.005536
C16	0.004353
C17	0.003162
C18	0.003645
C19	0.003140
C20	0.002415
C21	0.002271
C22	0.002002
C23	0.001942
C24	0.001719
C25	0.001580
C26	0.001423
C27	0.001318
C28	0.001095
C29	0.001048
C30+*	0.003450
Benceno	0.003447
Tolueno	0.005345
N2	0.004036
CO2	0.039273

* $MW_{C30+} = 550 \text{ lb/lbmol}$

$\gamma_{C30+} = 0.9371$

- **Gas B.** Fluido proveniente del yacimiento de gas condensado Khuff, ubicado en la provincia de Ghawar en Arabia Saudita, corresponde al fluido cercano al punto crítico examinado por Kokal, Al-Dokhi y Sayegh a la temperatura de 703.6°R (260°F).

Tabla 16. Composición global del Gas B

Componente	Fracción molar
C1	0.709800
C2	0.079600
C3	0.035900
iC4	0.006600
nC4	0.014000
iC5	0.005000
nC5	0.005500
C6	0.008200
C7	0.010300
C8	0.010700
C9	0.007300
C10	0.004600
C11	0.002500
C12+*	0.013100
N2	0.077900
CO2	0.009000

* $MW_{C12+} = 246 \text{ b/lbmol}$

$\gamma_{C12+} = 0.8433$

En dicho estudio se reportan resultados completos de la muestra a distintas temperaturas en las regiones de una y dos fases. El fluido presentó una Relación Gas/Condensado (GCR) de 9985 scf/bbl @ las condiciones de separador de 383 psig y 135 °F.

- **Gas C.** Es el gas denominado “mezcla 4” por Da Silva y Rodríguez. Corresponde a una muestra representativa del pozo 7-PE1D-RNS de Petrobrás, siendo para este fluido 4774.7 psia la presión de saturación a la temperatura del yacimiento de 761.4°R (301°F). La fracción pesada está representada por el pseudocomponente C12+. Su comportamiento es típico de un gas cercano al punto crítico.

Tabla 17. Composición global del Gas C

Componente	Fracción molar
C1	0.5183500
C2	0.123500
C3	0.078800
C4	0.042800
C5	0.020800
C6	0.016100
C7	0.018600
C8	0.020300
C9	0.013300
C10	0.010400
C11	0.006800
C12+ *	0.050500
N2	0.013100
CO2	0.001500

* $MW_{C_{12+}} = 259 \text{ lb/lbmol}$

$\gamma_{C_{12+}} = 0.8530$

- **Gas D.** Corresponde al fluido cercano al punto crítico examinado por Yang, Cheng y Guo a la temperatura de 703.6°R (244°F) tomado del campo Xinjiang en China. En dicho estudio se reportan resultados completos de la muestra a distintas temperaturas en las regiones de una y dos fases. En este punto el fluido se encuentra a tan sólo 5°R de la temperatura crítica, exhibiendo una presión de saturación de 6681.9 psia.

Tabla 18. Composición global del Gas D

Componente	Fracción molar
C1	0.702030
C2	0.092200
C3	0.027590
iC4	0.006620
nC4	0.009810
iC5	0.004020
nC5	0.004220
C6	0.008160
C7	0.014140
C8	0.018170
C9	0.009470
C10	0.007300
C11+ *	0.049650
N2	0.039120
CO2	0.007500

* $MW_{C11+} = 262 \text{ lb/lbmol}$

$\gamma_{C11+} = 0.8590$

- **Aceite A.** El mismo fluido presentado con anterioridad como Gas D, a una temperatura de 668.9°R (209°F) a la cual se comporta como aceite volátil, exhibiendo una presión de burbuja de 6770.4 psia. Este aceite se encuentra a una temperatura 30°F por debajo de la crítica y su fracción pesada se agrupa como C11+.

Tabla 19. Composición global del Aceite A

Componente	Fracción molar
C1	0.702030
C2	0.092200
C3	0.027590
iC4	0.006620
nC4	0.009810
iC5	0.004020
nC5	0.004220
C6	0.008160
C7	0.014140
C8	0.018170
C9	0.009470
C10	0.007300
C11+ *	0.049650
N2	0.039120
CO2	0.007500

* $MW_{C11+} = 262 \text{ lb/lbmol}$

$\gamma_{C11+} = 0.8590$

4.2 RESULTADOS DEL AJUSTE

A continuación se presentan los resultados obtenidos para los fluidos descritos anteriormente al ajustar el modelo termodinámico propuesto (EDE de Peng-Robinson + Regla de Mezcla de Wong – Sandler + Modelo de Exceso UNIQUAC) a datos de la Fracción de líquido y Presión de saturación reportados de pruebas PVT de Expansión a Composición Constante (ECC). Para los fluidos Gas A y B se reportan los valores experimentales y aquellos calculados a partir del modelo planteado para las propiedades fracción de líquido y presión de saturación. Para las muestras Gas C, D y Aceite A se presentan en forma adicional valores para el factor de compresibilidad del gas y líquido respectivamente. Estos resultados se encuentran consignados en las tablas 20 a la 43 y en las figuras 12 a la 35.

Tabla 20. Volumen Relativo (Vr) del Gas A @ 240 °F sin Agua

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Propuesto
7500	0,92024	0,91924
7250	0,92558	0,92458
7000	0,93119	0,93019
6800	0,93715	0,93615
6600	0,94347	0,94247
6400	0,9497	0,9487
6200	0,95674	0,95574
6000	0,96439	0,96339
5800	0,97276	0,97176
5600	0,98095	0,97995
5400	0,99101	0,99001
5356	0,99332	0,99232
5268	1,00000	1,00000
5234	1,00267	1,00007
5199	1,00516	1,00256
5101	1,01228	1,00968
5001	1,02003	1,01743
4899	1,02795	1,02535
4799	1,0365	1,0339
4701	1,04611	1,04351
4600	1,05608	1,05348
4501	1,0665	1,0639
4300	1,09009	1,08749

Figura 19. Volumen Relativo (V_r) del Gas A @ 240 °F sin Agua.

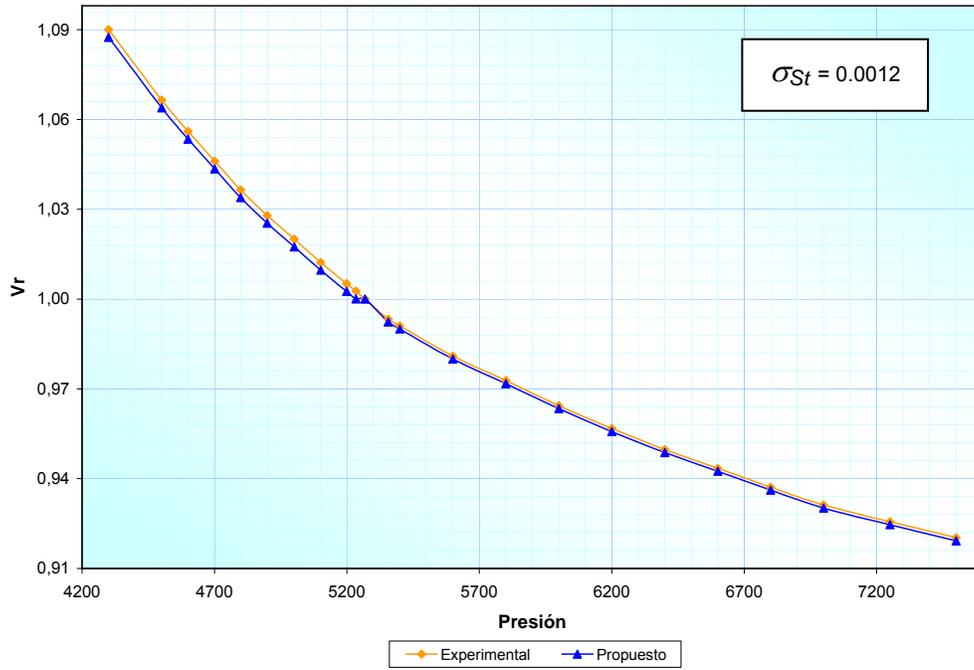


Tabla 21. Volumen Relativo (V_r) del Gas A @ 240 °F con Agua

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Propuesto
7500	0,92024	0,91926
7250	0,92558	0,9246
7000	0,93119	0,93021
6800	0,93715	0,93617
6600	0,94347	0,94249
6400	0,9497	0,94872
6200	0,95674	0,95576
6000	0,96439	0,96341
5800	0,97276	0,97178
5600	0,98095	0,97997
5400	0,99101	0,99003
5356	0,99332	0,99234
5268	1,00000	1,00000
5234	1,00267	1,00211
5199	1,00516	1,0046
5101	1,01228	1,01172
5001	1,02003	1,01947
4899	1,02795	1,02739
4799	1,0365	1,03594
4701	1,04611	1,04555
4600	1,05608	1,05552
4501	1,0665	1,06594
4300	1,09009	1,08953

Figura 20. Volumen Relativo (V_r) del Gas A @ 240 °F con Agua.

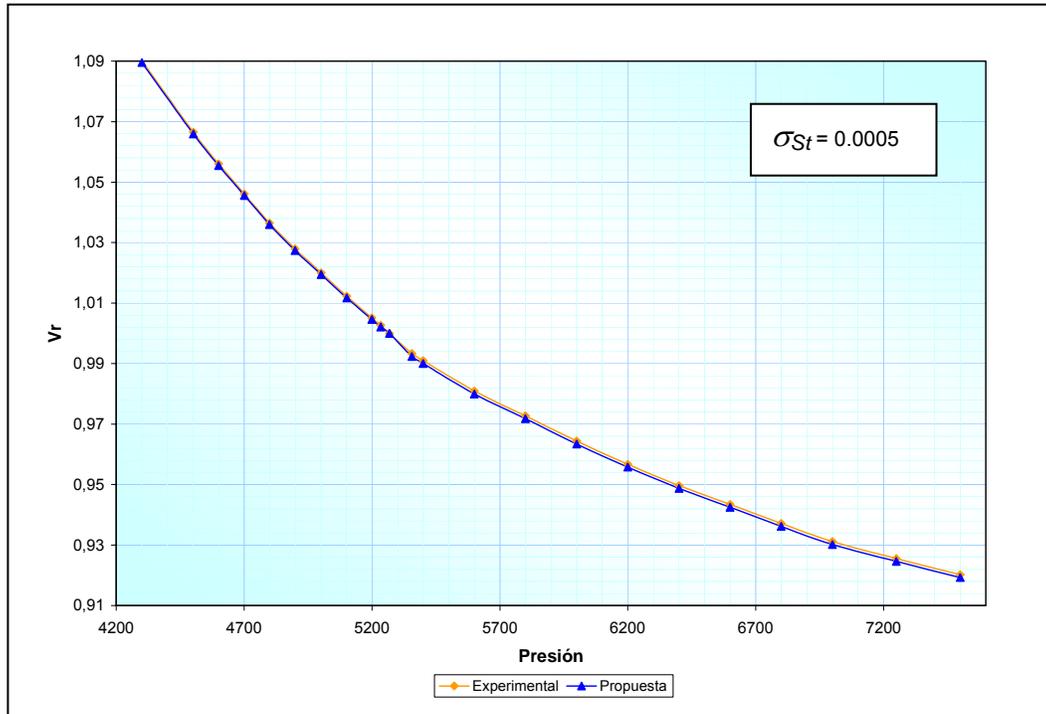


Tabla 22. Volumen Relativo (Vr) del Gas A @ 270 °F sin Agua

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Propuesto
7500	0,91165	0,91045
7250	0,91768	0,91648
7000	0,92518	0,92398
6800	0,93165	0,93045
6600	0,93846	0,93726
6400	0,94578	0,94458
6200	0,95830	0,95710
6000	0,96199	0,96079
5800	0,97078	0,96958
5600	0,98052	0,97932
5400	0,99164	0,99044
5356	0,99440	0,99320
5278	1,00000	1,00000
5260	1,00198	1,00113
5196	1,00767	1,00682
5098	1,01552	1,01467
5001	1,02396	1,02311
4710	1,05198	1,05113
4606	1,06413	1,06328
4504	1,07620	1,07535
4306	1,10231	1,10146

Figura 21. Volumen Relativo (V_r) del Gas A @ 270 °F sin Agua.

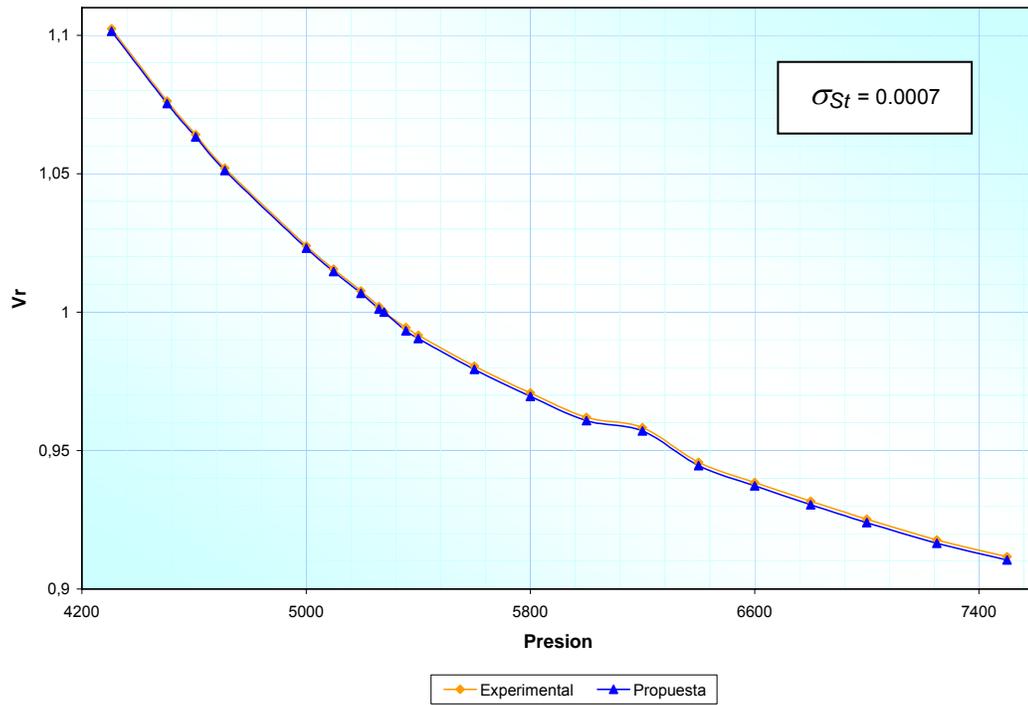


Tabla 23. Volumen Relativo (Vr) del Gas A @ 300 °F sin Agua

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Propuesto
7500	0,90686	0,90501
7000	0,92019	0,91834
6750	0,92875	0,9269
6500	0,93829	0,93644
6250	0,94858	0,94673
6000	0,96018	0,95833
5750	0,9726	0,97075
5500	0,98684	0,98499
5400	0,99301	0,99116
5300	0,99942	0,99732
5281	1,00000	1,00000
5200	1,00741	1,00738
5100	1,01547	1,01544
5000	1,0264	1,02637
4900	1,03415	1,03404
4800	1,04427	1,04416
4700	1,05505	1,05494
4600	1,0664	1,06629
4500	1,0785	1,07839
4300	1,10606	1,10595
4000	1,15403	1,15392

Figura 22. Volumen Relativo (V_r) del Gas A @ 300 °F sin Agua.

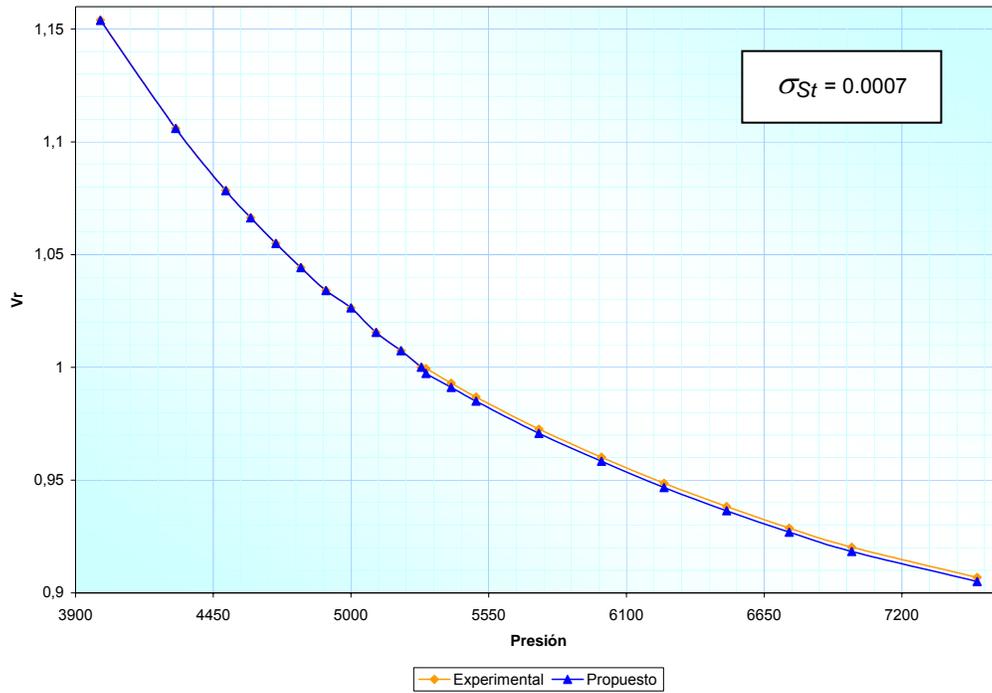


Tabla 24. Volumen Relativo (V_r) del Gas A @ 300 °F con Agua

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Propuesto
7500	0,9285	0,9273
7250	0,93289	0,93169
7000	0,93875	0,93755
6500	0,95193	0,95073
6250	0,95977	0,95857
6000	0,96821	0,96701
5750	0,97717	0,97597
5500	0,98777	0,98657
5400	0,99331	0,99211
5300	0,99871	0,99751
5272	1	1
5200	1,005	1,00351
5100	1,01129	1,00989
5000	1,01835	1,01695
4900	1,02636	1,02496
4800	1,03351	1,03211
4700	1,04256	1,04116
4600	1,05135	1,04995
4500	1,06143	1,06003
4300	1,08245	1,08105
4000	1,11871	1,11731

Figura 23. Volumen Relativo (V_r) del Gas A @ 300 °F con Agua.

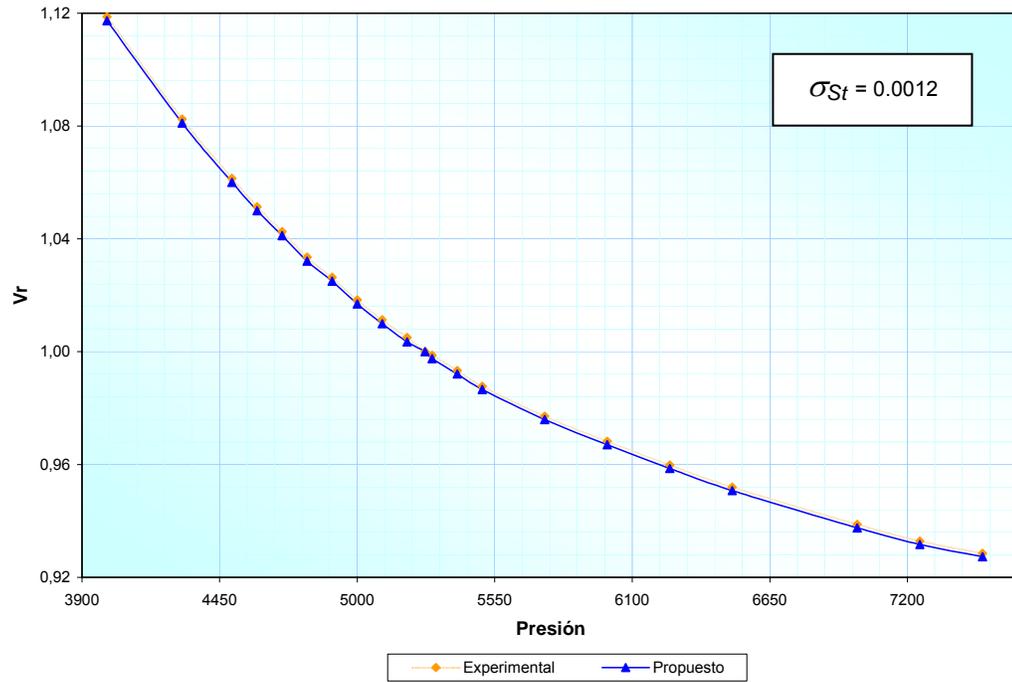


Tabla 25. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 240 °F sin Agua

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Propuesto
5268	0,00	0,00000
5234	23,95	24,26404
5199	31,18	31,49194
5101	38,11	38,41606
5001	41,01	41,31006
4899	42,23	42,52394
4799	42,86	43,14794
4701	43,12	43,40206
4600	43,14	43,41600
4501	42,95	43,22006
4300	42,32	42,57800

Figura 24. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 240 °F sin Agua.

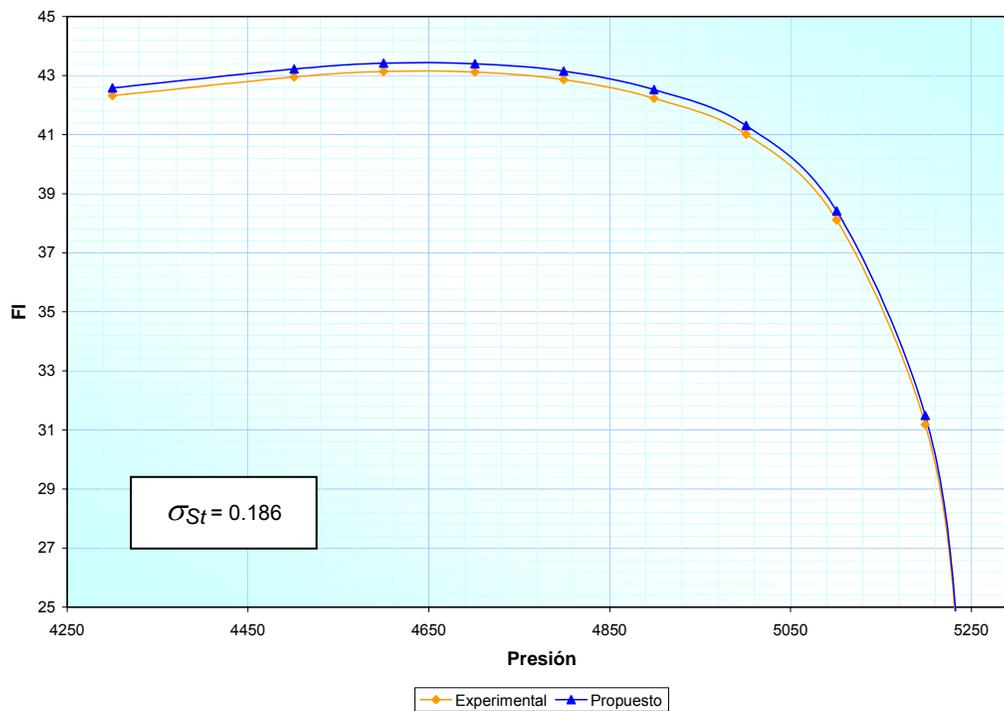


Tabla 26. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 240 °F con Agua

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Propuesto
5272	0,00	0,000
5200	30,57	30,986
5100	37,20	37,659
5000	39,75	40,050
4900	40,95	41,244
4800	41,65	41,890
4700	42,07	42,305
4600	42,03	42,260
4500	41,90	42,125
4300	41,22	41,435
4000	39,81	39,890

Figura 25. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 240 °F con Agua.

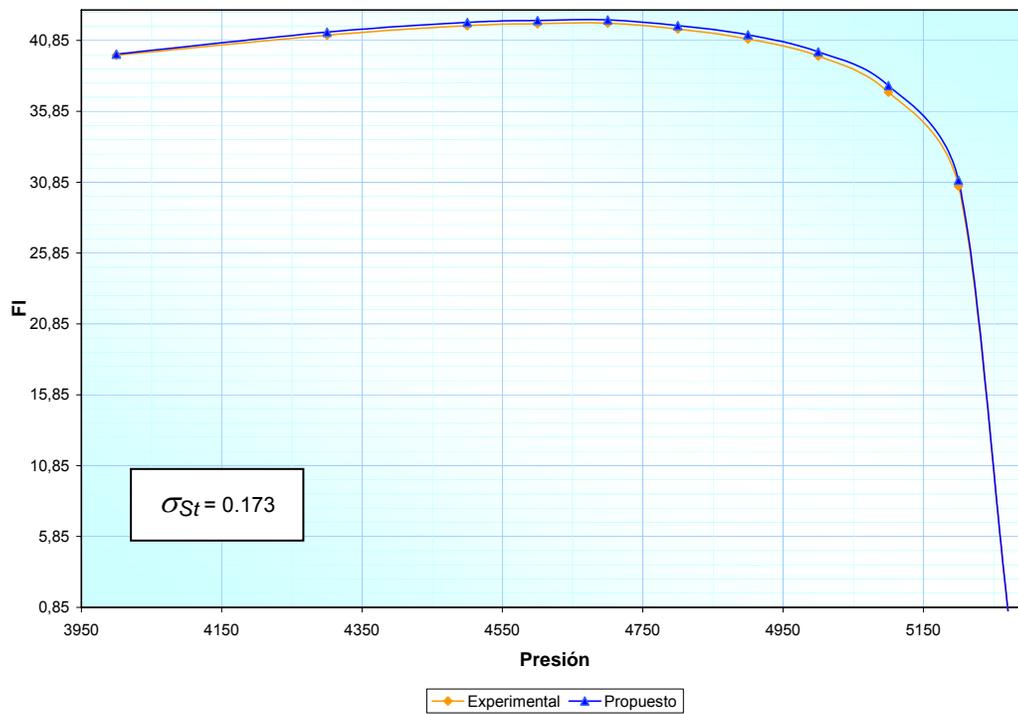


Tabla 27. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 270 °F sin Agua

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Propuesto
5278	0,00	0,0000
5260	10,86	11,1230
5196	25,71	25,9698
5098	32,94	33,1949
5001	36,17	36,42005
4710	39,25	39,4855
4606	39,38	39,6103
4504	39,32	39,5452
4306	38,61	38,8253

Figura 26. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 270 °F sin Agua.

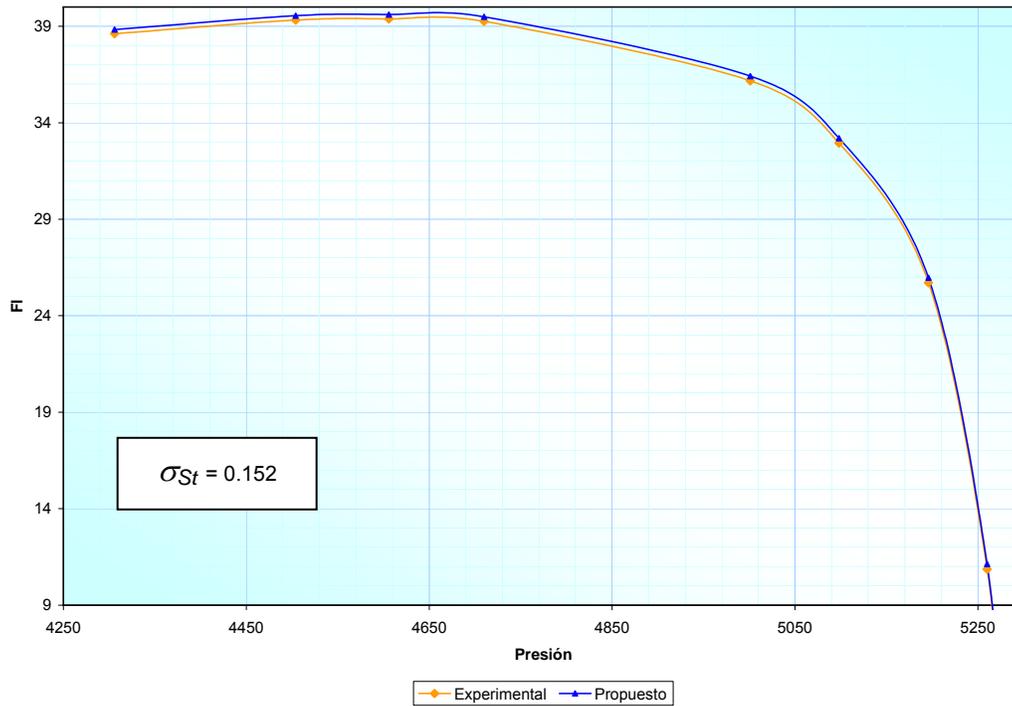


Tabla 28. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 300 °F sin Agua

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Propuesto
5281	0,00	0,000
5200	19,24	19,500
5100	27,47	27,725
5000	31,48	31,730
4900	33,71	33,955
4800	34,85	35,090
4700	35,50	35,735
4600	35,88	36,110
4500	35,95	36,175
4300	35,62	35,835
4000	34,52	34,720

Figura 27. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 300 °F sin Agua.

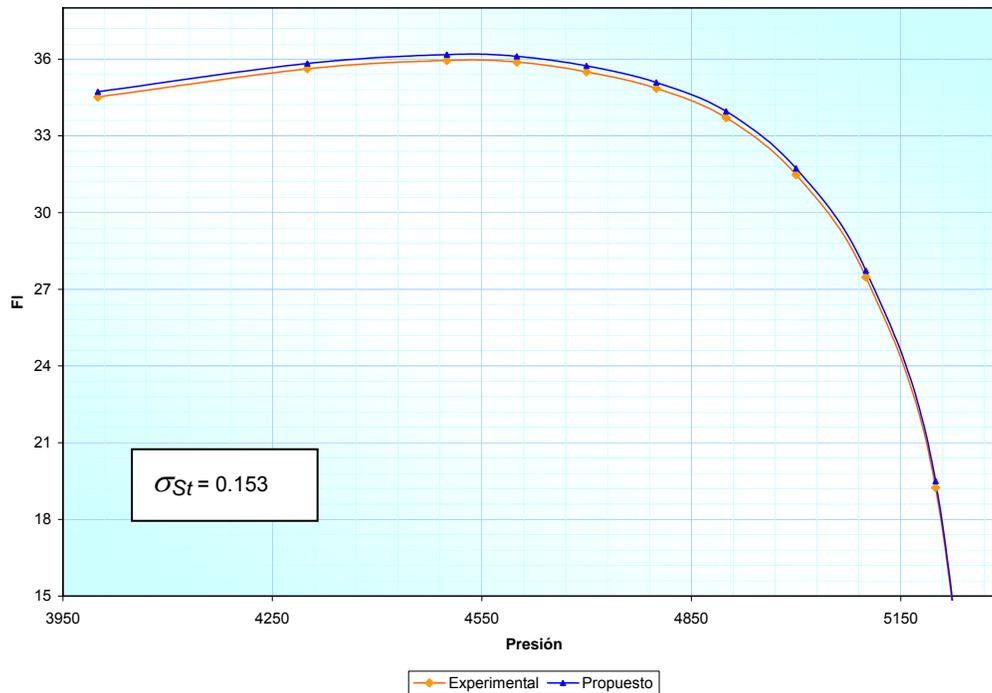


Tabla 29. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 300 °F con Agua

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Propuesto
5268	0,00	0,000
5200	16,30	16,560
5100	25,68	25,935
5000	30,20	30,450
4900	32,47	32,715
4800	33,65	33,890
4700	34,28	34,515
4600	34,73	34,960
4500	34,86	35,085
4300	34,68	34,895
4000	33,43	33,630

Figura 28. Fracción de Líquido (FI) del Gas A @ 300 °F con Agua.

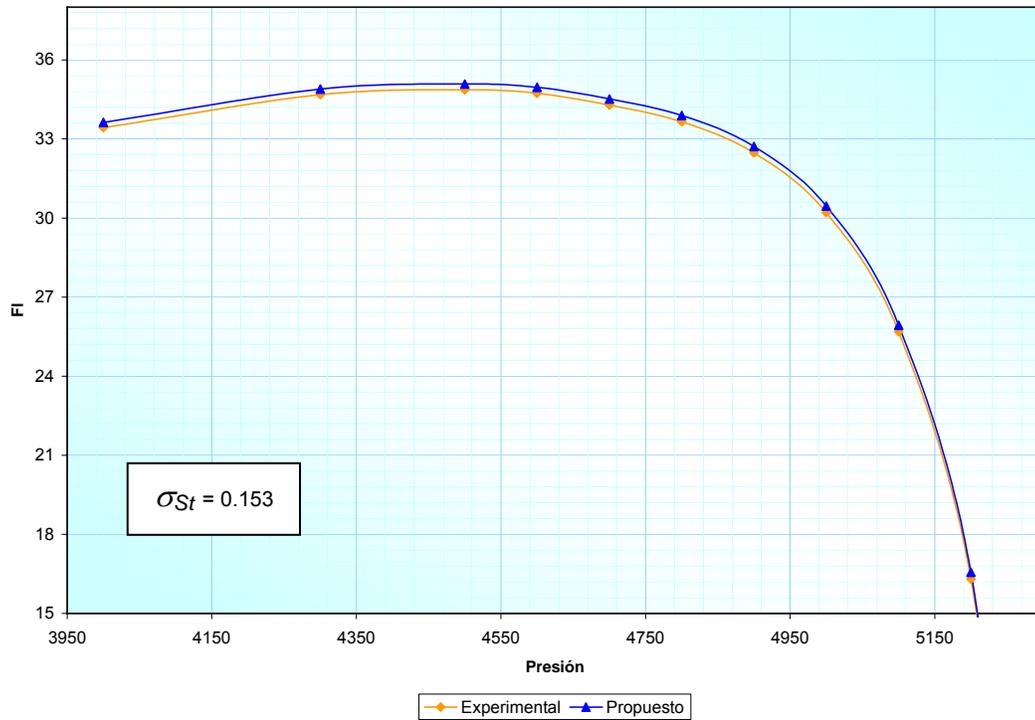


Tabla 30. Fracción de Líquido (F_l) del Gas B @ 80 °F

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Propuesto
6550.7	0.0000	0.0000
6140.7	0.0026	0.0034
5570.7	0.0102	0.0130
5360.7	0.0204	0.0229
5130.7	0.0358	0.0376
4710.7	0.0639	0.0647
4275.7	0.0971	0.0979
3865.7	0.1150	0.1188
3450.7	0.1431	0.1439
2970.7	0.1585	0.1593
1250.7	0.1917	0.1925
1030.7	0.1892	0.1910
840.7	0.1866	0.1874
610.7	0.1789	0.1797
550.7	0.1713	0.1721
490.7	0.1664	0.1672

Figura 29. Fracción de Líquido (F_l) del Gas B @ 80 °F.

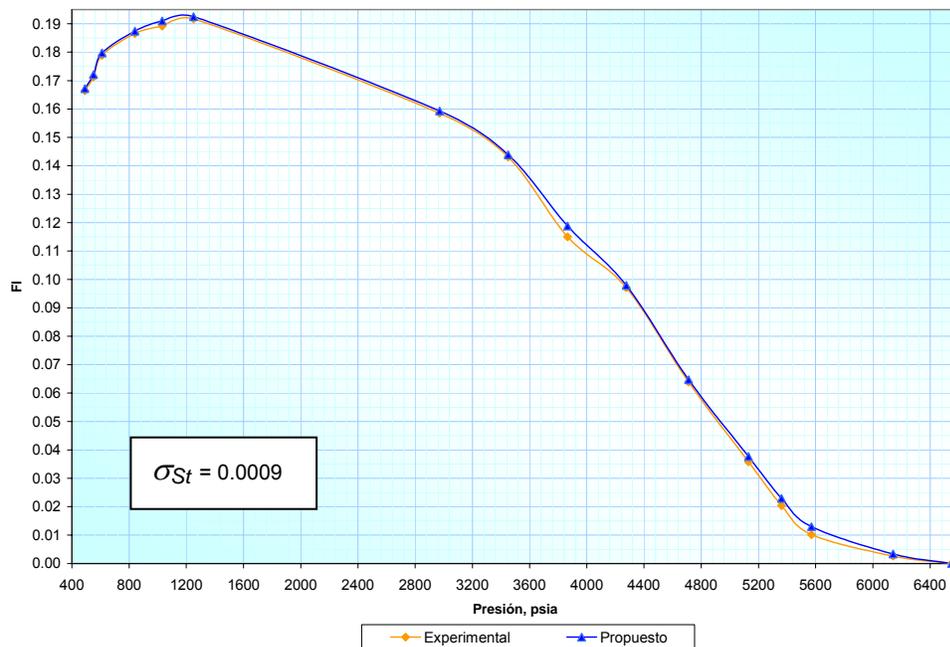


Tabla 31. Fracción de Líquido (FI) del Gas B @ 150 °F

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Propuesto
6300.7	0.0000000	0.000000
6120.7	0.0044708	0.005221
5880.7	0.0050069	0.006255
5420.7	0.0099831	0.010737
4990.7	0.0187337	0.019480
4590.7	0.0290521	0.029809
4130.7	0.0474493	0.048196
3705.7	0.0809430	0.081698
3240.7	0.0976899	0.100332
2815.7	0.1200190	0.120769
2360.7	0.1395570	0.140300
1975.7	0.1451393	0.145882
905.7	0.1479300	0.149630
745.7	0.1507216	0.151475
645.7	0.1507216	0.151312
455.7	0.1479308	0.148686
395.7	0.1311836	0.131934

Figura 30. Fracción de Líquido (FI) del Gas B @ 150 °F.

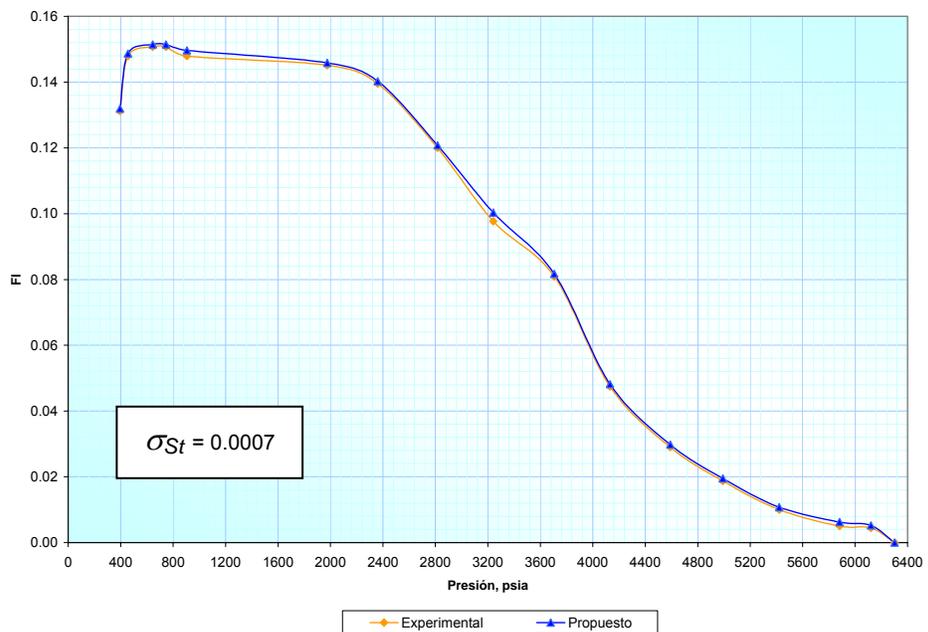


Tabla 32. Fracción de Líquido (FI) del Gas B @ 200 °F

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Propuesto
6090.7	0.00000000	0.000000000
5780.7	0.00477456	0.006031461
5340.7	0.00767068	0.010027575
5040.7	0.01873379	0.020490685
4620.7	0.03992371	0.041480608
4200.7	0.05855477	0.059811674
3725.7	0.07452426	0.075581156
3280.7	0.08783216	0.088789059
2810.7	0.09847848	0.101335381
2405.7	0.11178638	0.112641384
1055.7	0.11977113	0.120626125
860.7	0.11977113	0.120626125
740.7	0.11710995	0.117764955
520.7	0.1091248	0.109679803
445.7	0.10380164	0.105156642

Figura 31. Fracción de Líquido (FI) del Gas B @ 200 °F.

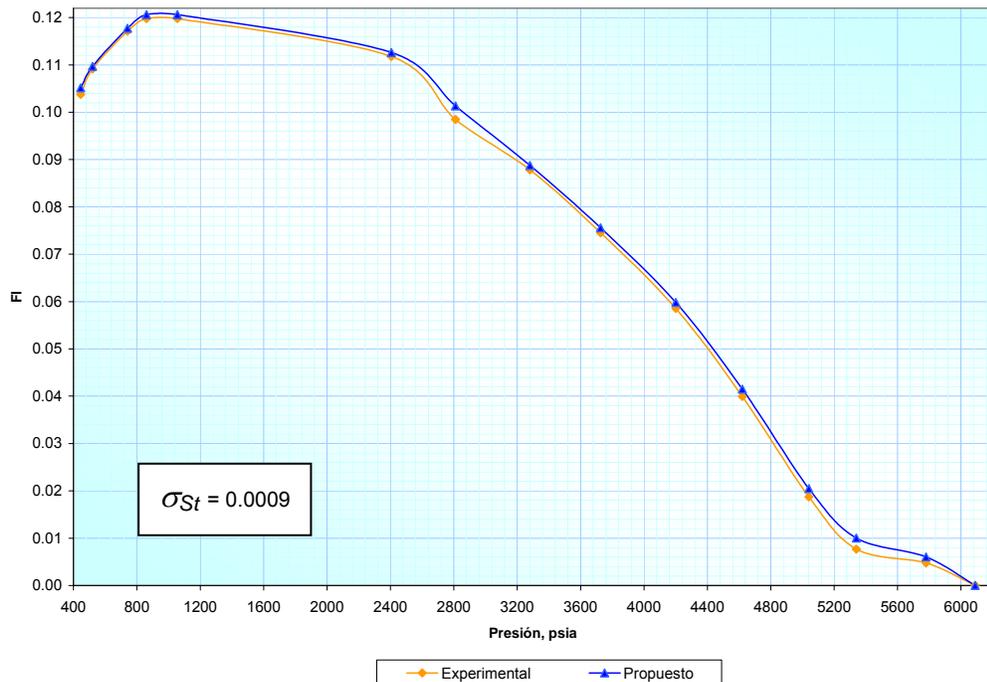


Tabla 33. Fracción de Líquido (FI) del Gas B @ 260 °F

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Propuesto
5940.7	0.000000000	0.000000000
5640.7	0.004628709	0.005940510
5315.7	0.005944274	0.007180493
4990.7	0.009367872	0.010528509
4590.7	0.015247030	0.015583326
4130.7	0.027305733	0.027608332
3690.7	0.039717430	0.039987796
3215.7	0.052129127	0.053683133
2705.7	0.071987842	0.072186051
1165.7	0.081917200	0.082002595
955.7	0.081917200	0.082082781
805.7	0.079434861	0.079574453
560.7	0.074470182	0.074567327
515.7	0.071987842	0.072077190
470.7	0.067023164	0.067029404

Figura 32. Fracción de Líquido (FI) del Gas B @ 260 °F.

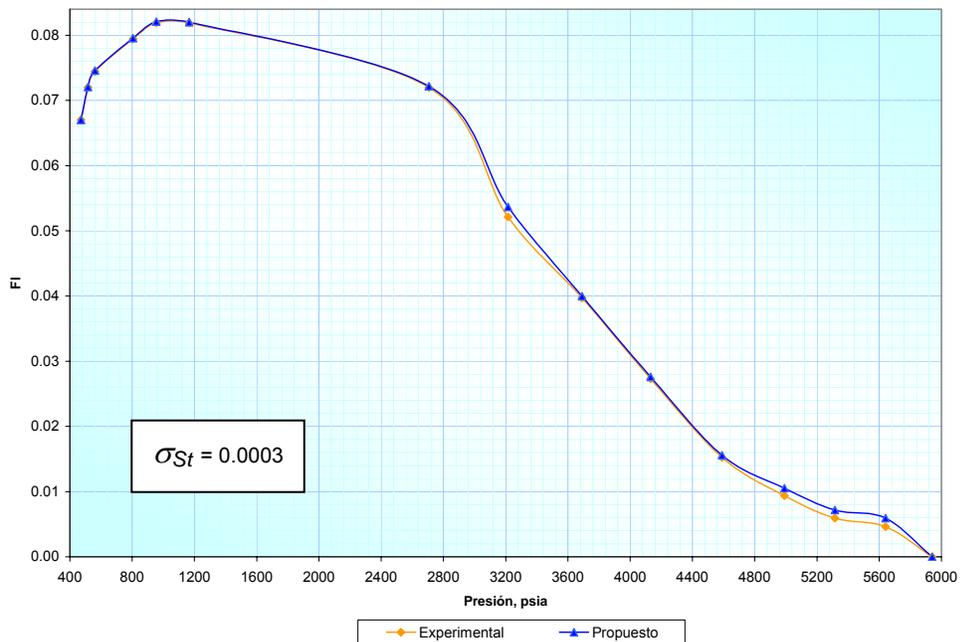


Tabla 34. Factor de Compresibilidad (Z_g) del Gas C

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo convencional	Predicho Modelo Propuesto
4774,7	1,032	1,0325	1,0295
4814,7	1,037	1,0375	1,0345
5014,7	1,062	1,0626	1,0595
5204,7	1,086	1,0864	1,0835

Tabla 35. Volumen Relativo (V_r) del Gas C

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo convencional	Ajustado Modelo Propuesto
1164,7	3,2669	3,2613	3,2667
1334,7	2,8273	2,8288	2,8271
1574,7	2,3881	2,3862	2,3879
1874,7	2,0227	2,0036	2,0224
2214,7	1,7308	1,7076	1,7305
2564,7	1,5125	1,4961	1,5121
2964,7	1,3384	1,3276	1,3379
3314,7	1,2228	1,2228	1,2223
3614,7	1,1510	1,1548	1,1505
3924,7	1,0939	1,1001	1,0933
4144,7	1,0657	1,0684	1,0651
4234,7	1,0515	1,0567	1,0509
4314,7	1,0422	1,0470	1,0415
4414,7	1,0322	1,0355	1,0315
4464,7	1,0264	1,0300	1,0257
4514,7	1,0223	1,0248	1,0216
4564,7	1,0180	1,0198	1,0173
4614,7	1,0140	1,0144	1,0133
4664,7	1,0093	1,0096	1,0086
4714,7	1,0050	1,0050	0,9898
4774,7	1,0000	1,0000	1,0000
4814,7	0,9967	0,9956	0,9963
5014,7	0,9800	0,9790	0,9800

Figura 33. Factor de Compresibilidad (Z_g) del Gas C.

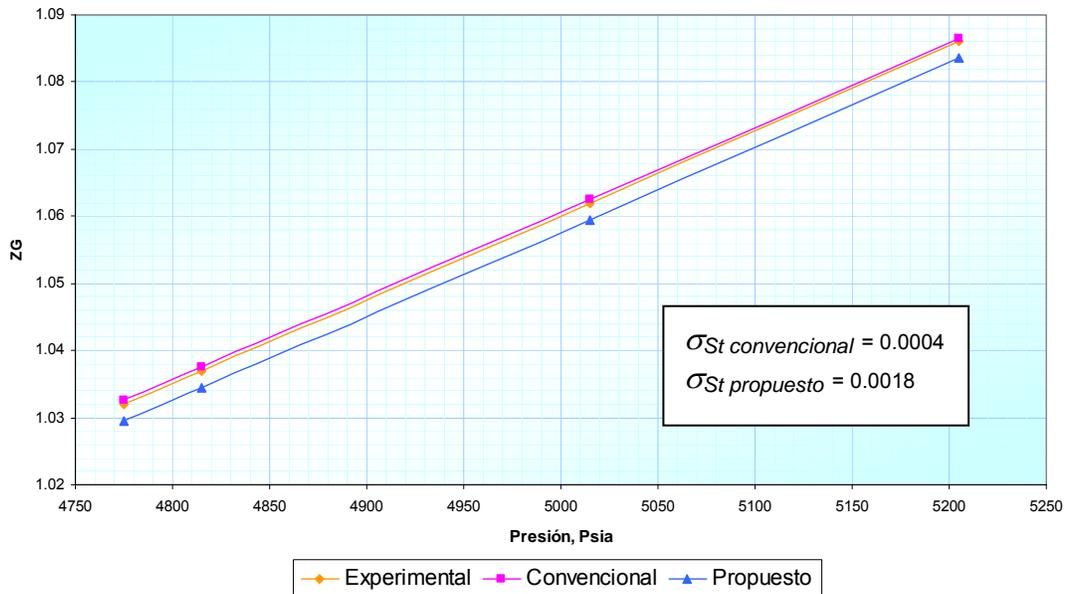


Figura 34. Volumen Relativo (V_r) del Gas C.

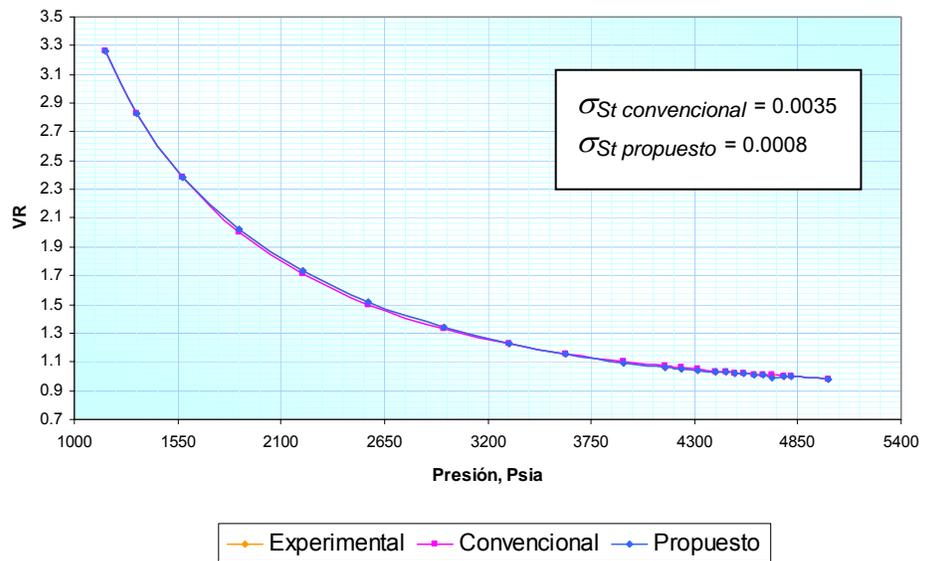


Tabla 36. Resultados de Fracción de Líquido (FI) para el Gas C

Presión, psia	Experimental	Predicho Modelo convencional	Ajustado Modelo Propuesto
1164,7	0,0981	0,1031	0,0987
1334,7	0,1158	0,1218	0,1165
1574,7	0,1412	0,1486	0,1420
1874,7	0,1730	0,1820	0,1739
2214,7	0,2085	0,2185	0,2096
2564,7	0,2464	0,2567	0,2477
2964,7	0,2866	0,2953	0,2881
3314,7	0,3192	0,3404	0,3291
3614,7	0,3448	0,3815	0,3629
3924,7	0,3688	0,4168	0,3845
4144,7	0,3788	0,4416	0,3995
4234,7	0,3799	0,4489	0,3990
4314,7	0,3824	0,4594	0,3997
4464,7	0,3743	0,4632	0,3966
4514,7	0,3640	0,4556	0,3866
4614,7	0,3125	0,4209	0,3356
4664,7	0,2630	0,3627	0,2863
4714,7	0,1540	0,2643	0,1776
4774,7	0,0000	0,0627	0,0000
4794,7		0,0000	

Figura 35. Resultados de Fracción de Líquido (FL) para el Gas C.

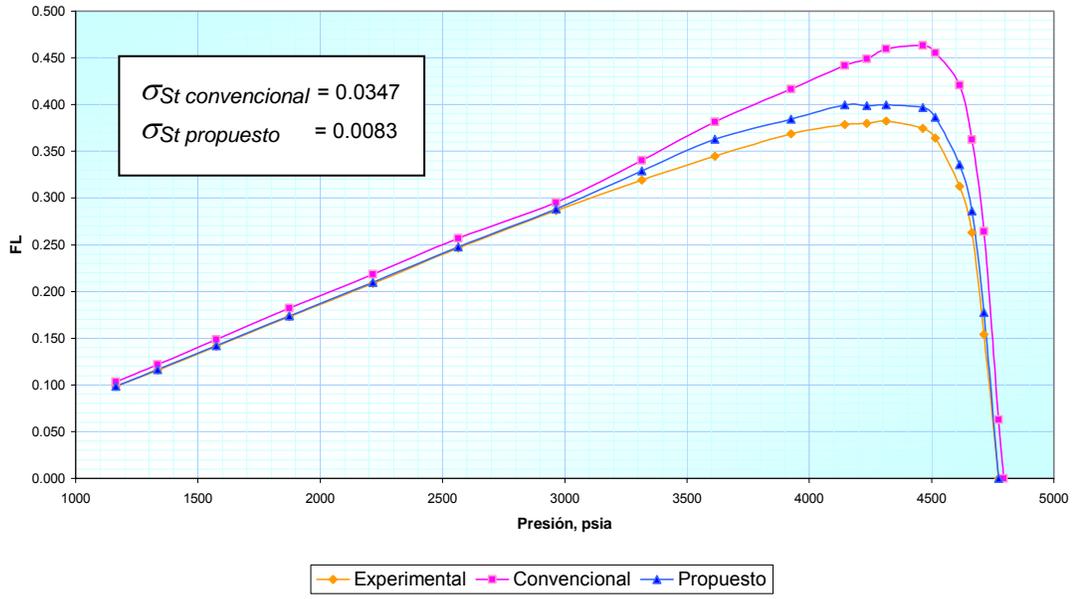


Tabla 37. Factor de Compresibilidad (Z_g) del Gas D

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Convencional	Predicho Modelo Propuesto
6681,88	1,348	1,3474	1,3405
6755,86	1,358	1,3577	1,3505
7028,53	1,396	1,3959	1,3882
7391,12	1,446	1,4465	1,4378
7746,47	1,496	1,4960	1,4874
8113,41	1,548	1,5469	1,5389
8481,81	1,599	1,5978	1,5895
8835,7	1,647	1,6466	1,6371
9196,84	1,696	1,6963	1,6857

Tabla 38. Volumen Relativo (V_r) del Gas D

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Convencional	Ajustado Modelo Propuesto
764,35	5,625	5,6782	5,6230
1757,86	2,5828	2,4861	2,5808
2423,58	1,9371	1,8704	1,9351
3222,74	1,5312	1,4943	1,5292
3891,36	1,3408	1,3173	1,3388
4570,14	1,2104	1,1944	1,2084
5292,43	1,1189	1,1061	1,1169
5714,49	1,0748	1,0671	1,0728
6077,08	1,0464	1,0388	1,0444
6296,08	1,0297	1,0237	1,0277
6458,53	1,0191	1,0132	1,0171
6681,88	1,0000	1,0000	0,9980
6755,86	0,9964	0,9967	0,9944
7028,53	0,9845	0,9849	0,9825
7391,12	0,9697	0,9706	0,9677
7746,47	0,9573	0,9577	0,9553
8113,41	0,9457	0,9455	0,9437
8481,81	0,9345	0,9342	0,9325
8835,7	0,9239	0,9242	0,9219
9196,84	0,9141	0,9147	0,9121

Figura 36. Factor de Compresibilidad (Z_g) del Gas D.

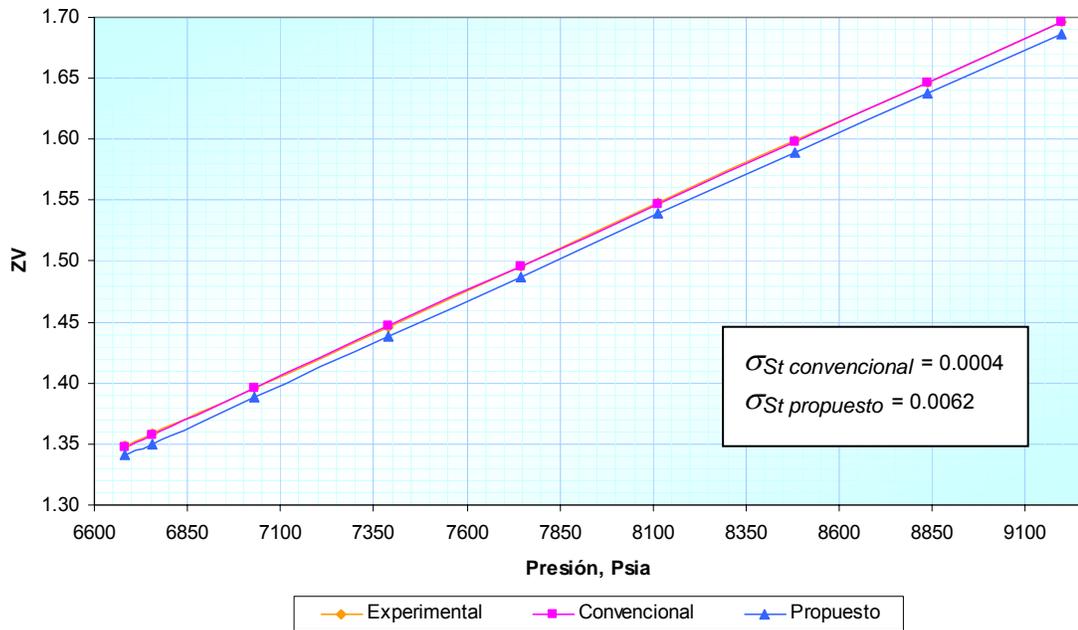


Figura 37. Volumen Relativo (V_r) del Gas D.

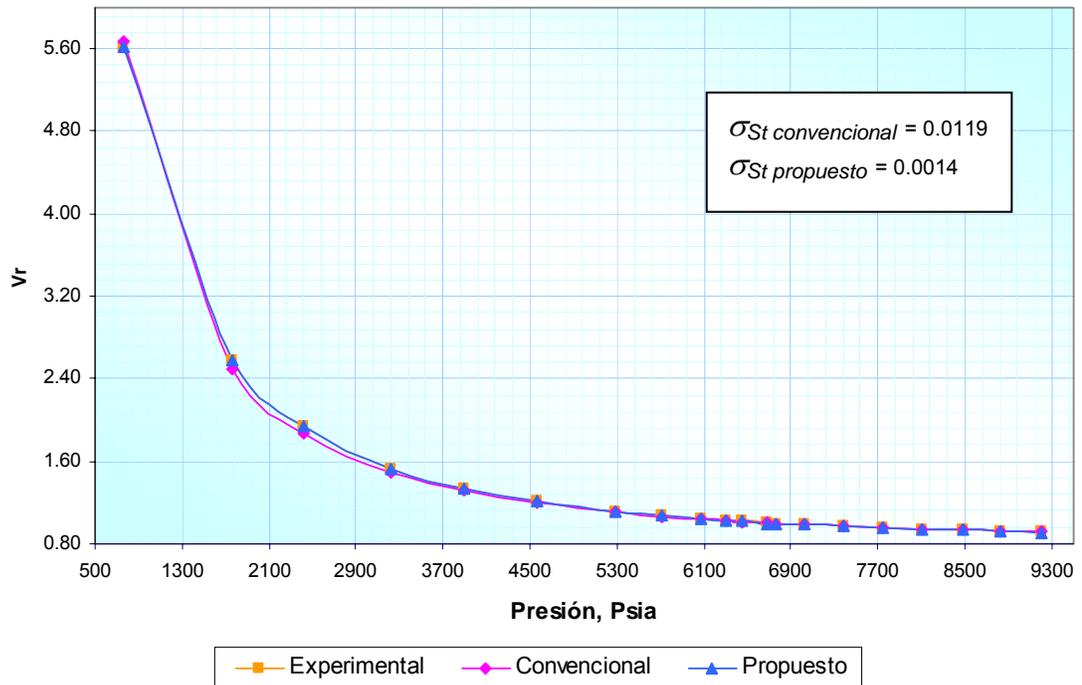


Tabla 39. Fracción de Líquido (FL) del Gas D.

Presión, psia	Experimental	Predicho Modelo Convencional	Ajustado Modelo Propuesto
764,35	0,0581	0,0595	0,05886435
1757,86	0,1379	0,1493	0,14141572
2423,58	0,1907	0,2048	0,19554716
3222,74	0,2497	0,2672	0,2571123
3891,36	0,2922	0,2993	0,30037186
4570,14	0,3277	0,3498	0,3340982
5292,43	0,3622	0,3926	0,37013865
5714,49	0,3729	0,416	0,38318608
6077,08	0,3721	0,4321	0,38668499
6296,08	0,3497	0,4312	0,36355138
6458,53	0,3091	0,3896	0,32330877
6681,88	0,0000	0,0000	0,02338658

Figura 38. Fracción de Líquido (FL) del Gas D.

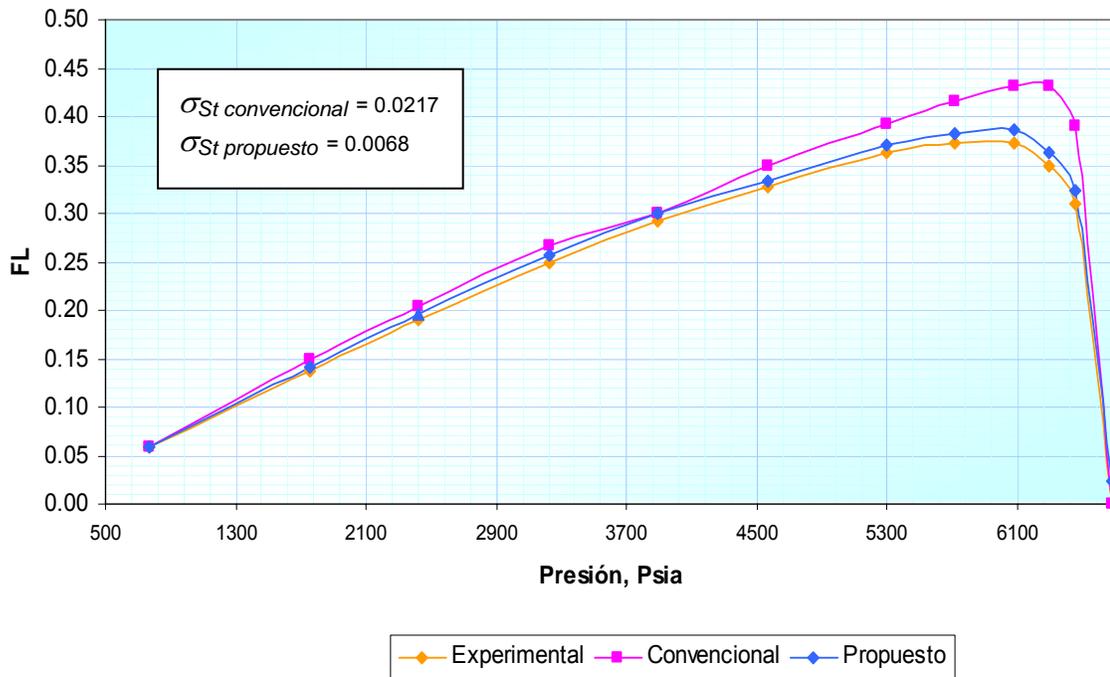


Tabla 40. Factor de Compresibilidad (Zl) del Aceite A

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Convencional	Predicho Modelo Propuesto
6,770,36	1,382	1,3789	1,357
6,779,06	1,383	1,3802	1,3585
7,024,18	1,419	1,4163	1,3939
7,414,33	1,476	1,4735	1,4512
7,804,48	1,533	1,5306	1,5095
8,172,88	1,588	1,5842	1,5631
8,602,19	1,651	1,6465	1,62575
9,067,76	1,715	1,7138	1,6904

Tabla 41. Volumen Relativo (Vr) del Aceite A

Presión, psia	Experimental	Ajustado Modelo Convencional	Ajustado Modelo Propuesto
735,34	5,7189	5,7650	5,72060967
1,328,55	3,2619	3,1830	3,26366033
2,110,30	2,1225	2,0768	2,12529615
2,747,01	1,6916	1,6762	1,69523979
3,427,24	1,4172	1,4369	1,42174109
4,120,52	1,2695	1,2751	1,27908021
4,818,15	1,1602	1,1677	1,1714022
5,454,87	1,0946	1,0973	1,10728257
5,887,08	1,0572	1,0595	1,07088746
6,198,91	1,0358	1,0361	1,05021247
6,268,53	1,0304	1,0313	1,04497433
6,532,50	1,0169	1,0143	1,03208806
6,581,81	1,0125	1,0114	1,01463909
6,626,77	1,0093	1,0086	1,0114537
6,770,36	1,0000	1,0000	1,00220037
6,779,06	0,9994	0,9996	1,00160319
7,024,18	0,9897	0,9900	0,99198286
7,414,33	0,9753	0,9758	0,97770966
7,804,48	0,9623	0,9629	0,96483646
8,172,88	0,9519	0,9518	0,95455619
8,602,19	0,9402	0,9398	0,94299571
9,067,76	0,9265	0,9280	0,92944702

Figura 39. Factor de Compresibilidad del Líquido (ZL) del Aceite A.

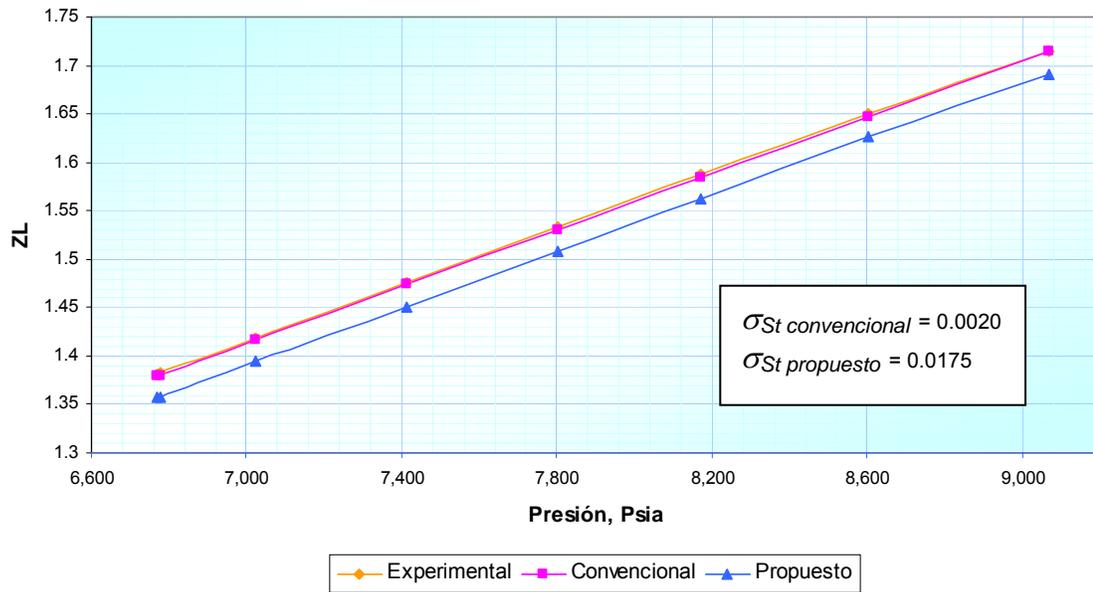


Figura 40. Volumen Relativo (Vr) del Aceite A.

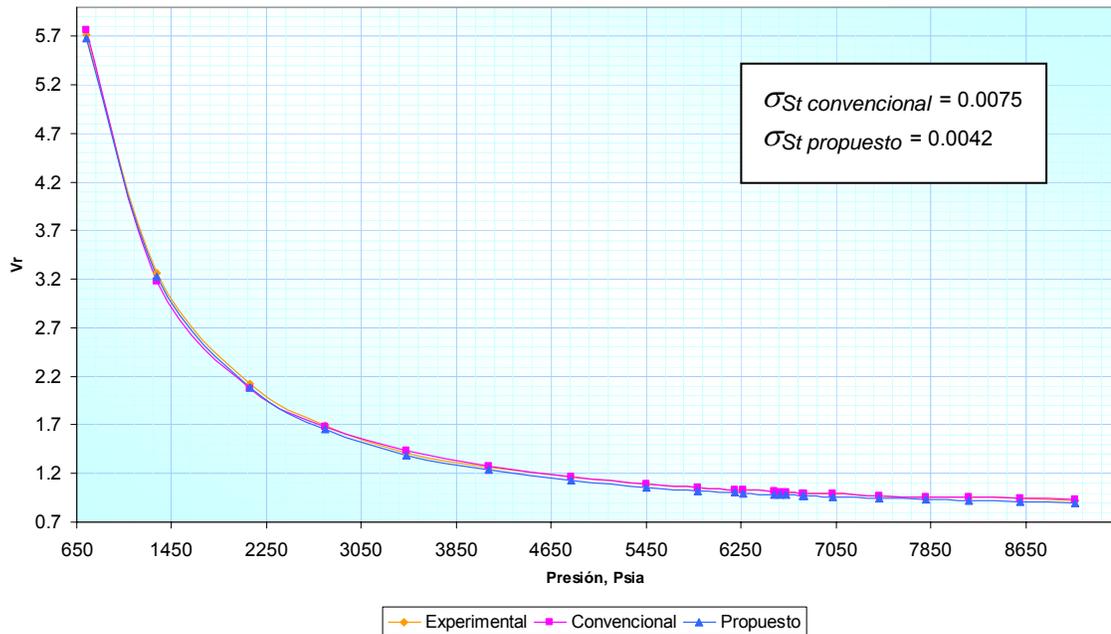
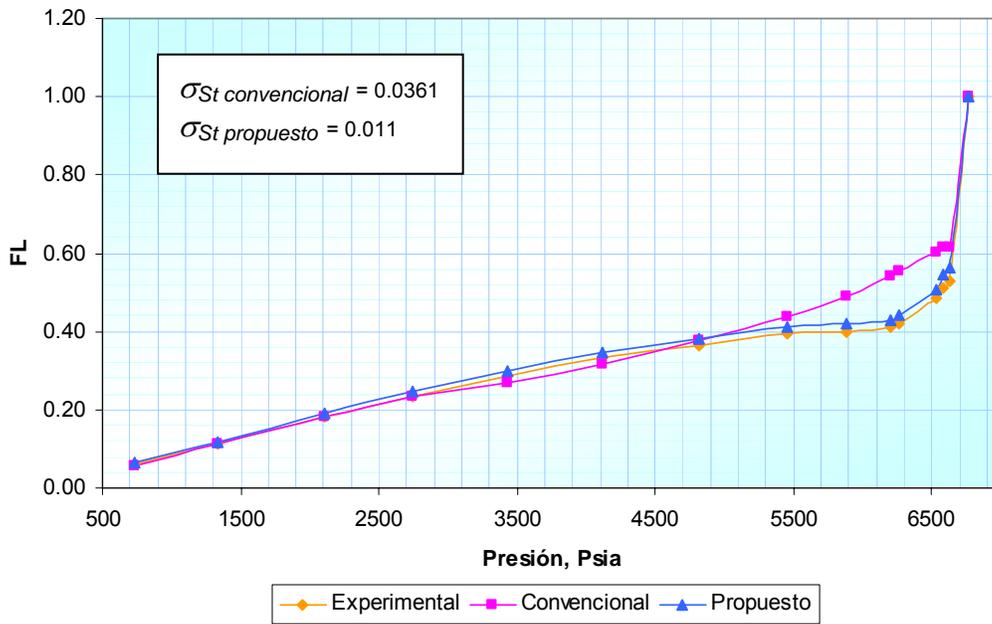


Tabla 42. Fracción de Líquido (FL) del Aceite A

Presión, psia	Experimental	Predicho Modelo Convencional	Ajustado Modelo Propuesto
735,34	0,0606	0,0579	0,0630
1,328,55	0,1123	0,1116	0,1167
2,110,30	0,1825	0,1807	0,1895
2,747,01	0,2358	0,2318	0,2449
3,427,24	0,2871	0,2673	0,2984
4,120,52	0,3336	0,3181	0,3472
4,818,15	0,3647	0,3759	0,3806
5,454,87	0,3935	0,4370	0,4115
5,887,08	0,3993	0,4894	0,4187
6,198,91	0,4101	0,5426	0,4306
6,268,53	0,4206	0,5560	0,4413
6,532,50	0,4848	0,6037	0,5064
6,581,81	0,5120	0,6152	0,5469
6,626,77	0,5282	0,6141	0,5633
6,770,36	1,0000	1,0000	1,0000

Figura 41. Fracción de Líquido (FL) del Aceite A.



4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Al realizar el proceso de ajuste de los coeficientes de interacción binaria CIB y de las constantes energéticas τ de UNIQUAC del modelo planteado (EDE + Regla de Mezcla + Modelo de Exceso) a información experimental PVT de pruebas de expansión a composición constante ECC para los cinco fluidos bajo estudio, se pudo observar para todos los casos, que el modelo obtenido representa satisfactoriamente su comportamiento composicional como se puede observar en las tablas 20 a 43 y figuras 12 a 35.

El gas B del yacimiento Khuff es un gas condensado pobre, lo cual se ve reflejado en su baja condensación de líquidos y su lejanía del punto crítico se evidencia en la notable diferencia en el comportamiento de sus curvas de fracción de líquido con respecto a las de los gases A, C y D.

En el análisis de los resultados obtenidos para los fluidos Gas C, D y el Aceite A se logra observar un mejor desempeño predictivo del modelo propuesto con respecto al presentado por el modelo convencional, esta diferencia se debe a una mayor consistencia en la selección de las variables de ajuste y a los conceptos termodinámicos involucrados en el desarrollo del modelo empleado.

Con respecto a las técnicas de regresión basadas en el ajuste del factor de compresibilidad de la región monofásica es necesario puntualizar lo siguiente:

- Tal y como se puede observar en las figuras 34 y 35, la variación del factor de compresibilidad con respecto a la presión tanto para fluidos gas condensado como aceites volátiles es lineal, por lo tanto, se podría desarrollar una rutina de ajuste basada únicamente en dos puntos de esta “recta” que permitiera desplazar los valores calculados y acercarlos hacia los experimentales tal y como se puede observar en la figura 36, en lugar de aplicar el ajuste sobre todo el rango de presiones de la región monofásica lo que podría incrementar el tiempo de cómputo de una manera considerable.

Figura 42. Tendencia del Factor de Compresibilidad Z para el Gas C.

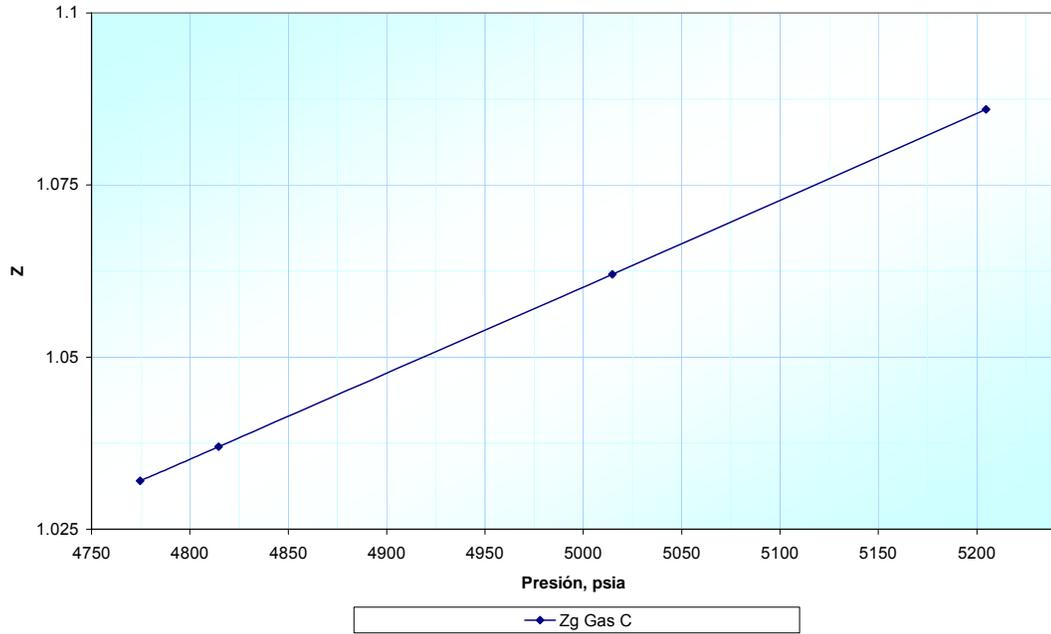


Figura 43. Tendencia del Factor de Compresibilidad Z para el Gas D y el Aceite A.

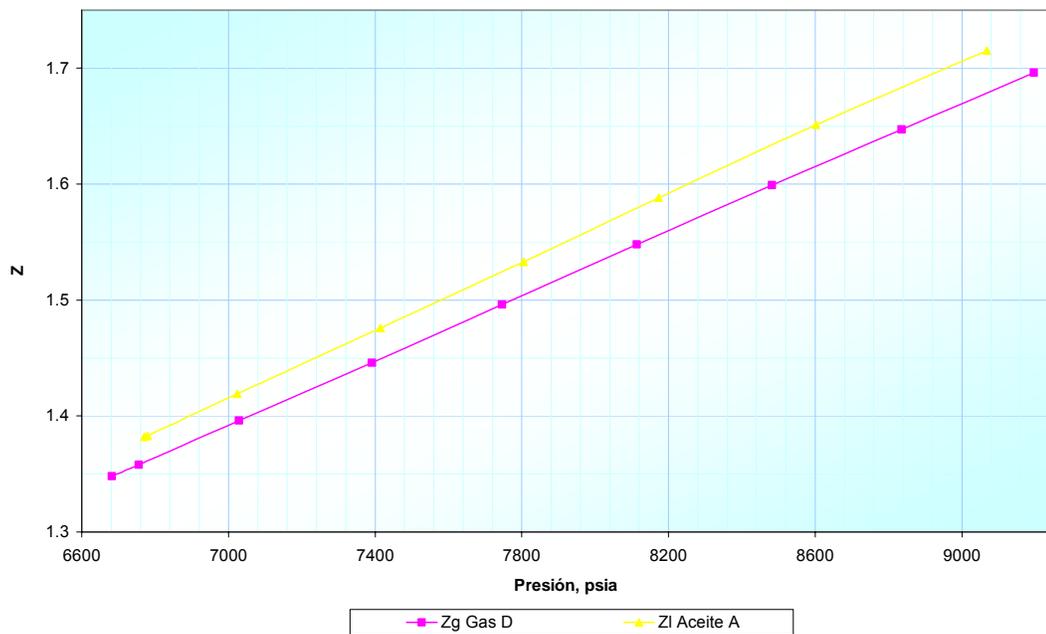
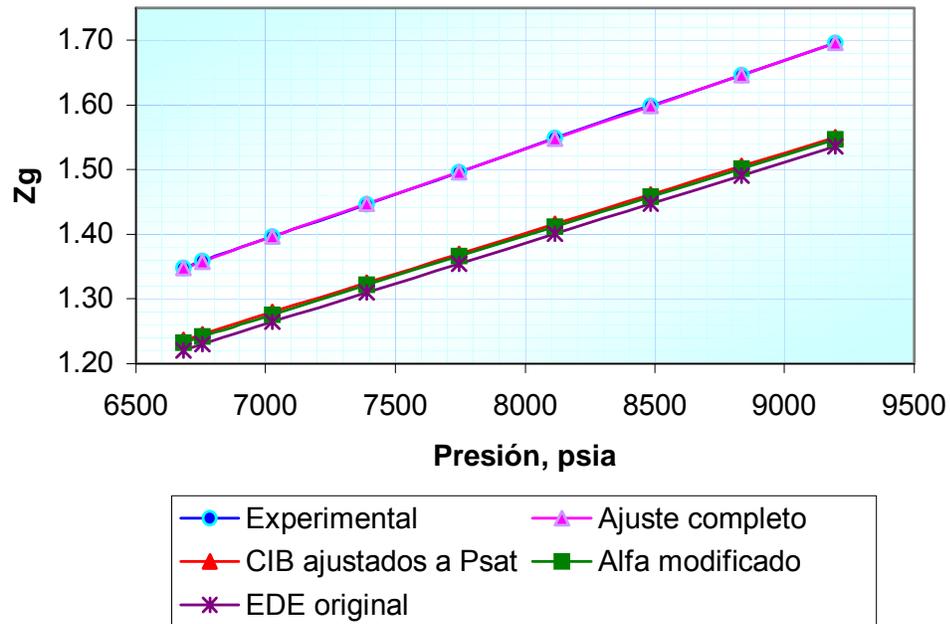
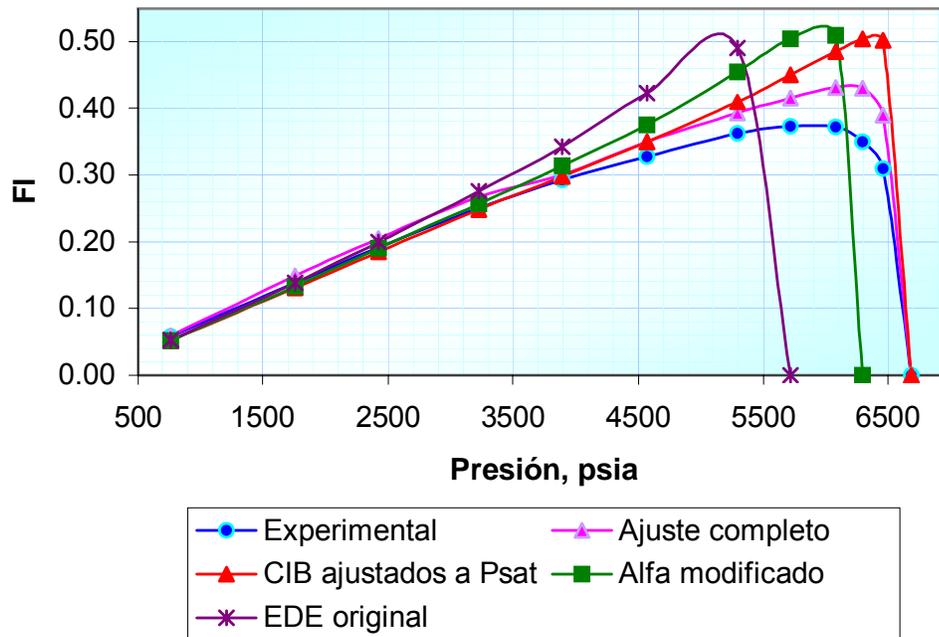


Figura 44. Variación en la predicción de Z del Gas D bajo diferentes esquemas de trabajo para el modelo tradicional.



- Este comportamiento lineal del factor de compresibilidad con respecto a la presión es el mayor inconveniente que se presenta al tratar de emplear esta propiedad dentro de un esquema de ajuste del modelo termodinámico, y posteriormente realizar predicciones sobre propiedades que presentan un comportamiento de mayor complejidad con respecto a variaciones de la presión, como es el caso de la curva de fracción de líquido. La figura 37 presenta el comportamiento de la fracción de líquidos bajo los mismos ambientes evaluados en la figura 36 con un modelo convencional

Figura 45. Variación en la predicción de FI del Gas D bajo diferentes esquemas de trabajo para el modelo tradicional.

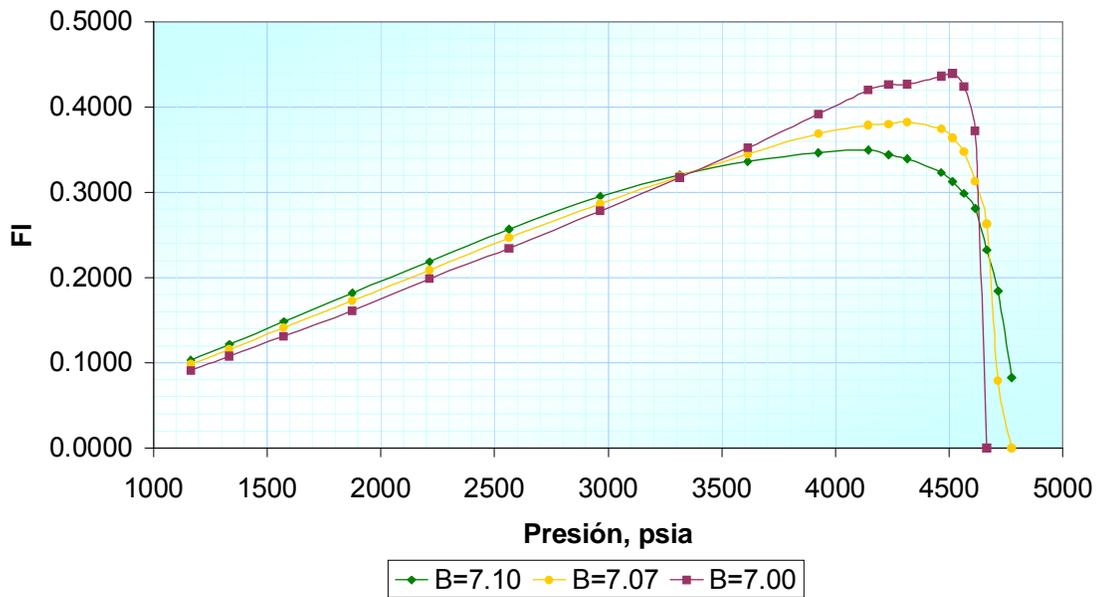


- Es posible encontrar diferentes ajustes para un fluido empleando el mismo esquema de cálculo de la matriz de CIB. Por ejemplo en la figura 38 para el Gas C se observa que la fracción de líquido obtenida a partir del esquema de Chueh-Prausnitz, el cual presenta como variables principales los parámetros B y θ , varía notoriamente con pequeñas oscilaciones del exponente B de esta ecuación.

Tabla 43. Variables pertenecientes a tres ajustes del Gas C

B	θ (A)
7	0.22264397
7.07	0.59552228
7.1	0.78951511

Figura 46. Variación en la predicción de FI del Gas C bajo diferentes esquemas de trabajo para el modelo tradicional.



CONCLUSIONES

- Se desarrolló una metodología de ajuste secuencial de los parámetros del modelo de exceso UNIQUAC integrado a la EDE de Peng & Robinson mediante la regla de mezcla no convencional de Wong & Sandler, a partir de información experimental PVT de pruebas de Expansión a Composición Constante (ECC), generando de esta forma un modelo termodinámico integral, capaz de representar el comportamiento complejo de mezclas de hidrocarburos cercanos al punto crítico sobre amplios rangos de presión y temperatura.
- Las expresiones desarrolladas a partir del análisis de teorías termodinámicas de contribución de grupos para el ajuste de la matriz de constantes energéticas τ del modelo termodinámico UNIQUAC, permiten reducir el número de incógnitas de $N_c * N_c$ (N_c es el número total de compuestos de la mezcla) a un valor de $\{(N_{no_HC})^2 + N_{no_HC}\}$, donde N_{no_HC} es el número de componentes no hidrocarburos presentes en el sistema en estudio, sin afectar el desempeño predictivo del modelo termodinámico obtenido.
- El ajuste simultáneo de las matrices de los coeficientes de interacción binaria CIB y de las constantes energéticas τ (entre los compuestos hidrocarburos y no hidrocarburos) mediante la inclusión de los parámetros θ y $a_{n,m}$ respectivamente, con base en pruebas experimentales ECC e involucrando todos los compuestos presentes en el yacimiento, es lo que permite mejorar la capacidad predictiva del modelo con respecto al convencional.
- La selección de la fracción de líquido como variable de ajuste dentro de la metodología planteada en este trabajo, en lugar del factor de compresibilidad de la región monofásica, permite aprovechar la incorporación del modelo de exceso UNIQUAC al interior de la ecuación de estado de Peng & Robinson, a través de la

reducción de las constantes de energéticas τ de UNIQUAC.

- Gracias a las restricciones planteadas al interior de los métodos numéricos empleados en el proceso de ajuste de cualquier modelo termodinámico, es posible obtener ajustes que matemáticamente puedan cumplir satisfactoriamente la función objetivo, pero que físicamente no tienen validez. Esto se debe a las limitaciones termodinámicas y físico-químicas del modelo empleado, y se ve reflejado posteriormente en la incapacidad del mismo para predecir el comportamiento de otras propiedades del fluido.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda generar información experimental adicional correspondiente al análisis cromatográfico de las diferentes fases presentes a la presión final de la prueba, y la determinación del factor de compresibilidad, que permitan verificar la capacidad predictiva del modelo ajustado, debido a que en este estudio fue necesario recurrir a pruebas PVT convencionales para comparar las capacidades del modelo planteado con respecto al tradicional.
- Se recomienda desarrollar pruebas PVT de Agotamiento a Volumen Constante, AVC, que permitan generar rutinas de ajuste de los parámetros τ de UNIQUAC y simular las condiciones de agotamiento del yacimiento.
- Se recomienda extender el alcance del modelo hacia sistemas hidrocarburos con presencia de sales mediante la incorporación del término Debye – Huckel del modelo termodinámico LIQUAC, que permita aplicar posteriormente el modelo ajustado a la predicción de fenómenos de depositación de escamas de origen orgánico e inorgánico teniendo en cuenta todos los compuestos e iones presentes al interior del yacimiento.

BIBLIOGRAFIA

1. ABRAMS, Denis; PRAUSNITZ, John, "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems". AIChE Journal v 21 n 1 1975, p 116-128.
2. AGARWAL, Rajeev K., LI, Yau-Kun, NGHIEM, Long., A regression technique with dynamic parameter selection for phase-behavior matching, En: SPE Reservoir Engineering. (Febrero, 1990); p.115 – 120
3. AHMED, Tarek. A Practical Equation of State. En: SPE Reservoir Engineering. (Febrero, 1991); p. 137-146
4. BENAVIDES, Sandra; GARCÍA, Gloria; PEÑA, Hermes; ROMÁN, Silvia., "Análisis Comparativo de la Aplicación de Reglas de Mezcla en el Cálculo de Equilibrio de Fases para Sistemas Agua-Hidrocarburos". Biblioteca Central UIS, 2000, p 165-166.
5. CHAWLA, I. S.; BARRUFET, María., "Influence of Temperature, Pressure and Molecular Weight of Hydrocarbon Components on The Multi-Phase Equilibria of Hydrocarbon/Water Systems". SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, 22-25 October 1995.
6. COATS, K.H. y SMART, G.T. Application of a regression based EOS PVT program to laboratory data. En: SPE Reservoir Engineering. (Mayo, 1986); p. 277 - 299
7. DA SILVA M. B., RODRIGUEZ, F. "Automatic Fitting of Equation of State for Phase Behavior Matching". En: SPE 23703. (1992); p. 1 - 12
8. EUBANK, Philip; HANIF, Nishawn, S; SHYU, Guor-Shiarn., "New Procedures for Application of the Wong-Sandler Mixing Rules to the Prediction of Vapor-Liquid Equilibria". Ind. Eng. Chem. Research v 34 n 5 1995, p 314-323.
9. FIROOZABADI, A. "Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs". McGraw-Hill, 1999, p 51-165.
10. FOWLER, R. H.; GUGGEMHEIM, E. A., "Statistical Thermodynamics, Chapter 9". Cambridge University Press, 1949.
11. FRANCO, C.A., LEAL, J.A. and SMITH, P.S. Identification of Downhole Scales Using a Multi-stage Stimulation Treatment, paper SPE 68306, 2001.

12. FREDENSLUND, Aage; JONES, Russell; PRAUSNITZ, John, "Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures". *AIChE Journal* v 21 n 6 1975, p 1086-1099.
13. GHOST, Pallab., "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria Using Peng-Robinson and Soave-Redlich-Kwong Equations of State; *Chemical Engineering and Technology* v 22 n 5 1999 Willey-VCH p 379-399.
14. GUGGENHEIM, E. A., "Mixtures". Clarendon Press, Oxford 1952.
15. HEMPTINNE, J; DHIMA, A., "The Importance of Water-Hydrocarbon Phase Equilibria During Reservoir Production and Drilling Operations". *Revue de L'Institut Francais du Petrole* v 53 n 3 1998, p 283-301.
16. JHAVERY Bharat S. y YOUNGREN Gary K. Three-parameter Modification of the Peng-Robinson Equation of State to Improve Volumetric Predictions. En: SPE 13118 (1984)
17. KABIR, C.S., LIN, D. and WANG, X., An Approach to Mitigating Wellbore Solids Deposition, paper SPE 71558, 2001.
18. KATZ, D. L., FIROOZABADI, A. Predicting phase behavior or condensate/crude-oil systems using methane interactions coefficients. En: *Journal of Petroleum Technology*. (Agosto, 1987); p.185 - 191
19. KHAN, M.S. HATAMIAN, H. y ABRISHAMI, Y. Validity of equations of state in the prediction of gas condensate phase behavior. En: SPE 24492
20. KOKAL, Sunil; AL-DOKHI, Mohammad., "Phase Behavior of Gas Condensate/Water System ". SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Texas, 1-4 October 2000.
21. LI, Jiding; POLKA, Hans-Martin; GMEHLING, Juergen., "G^E Model for Single and Mixed Solvent Electrolyte Systems. 1. Model and Results for Strong Electrolytes". *Fluid Phase Equilibria* v 94 March 15 1994, p 89-115.
22. MERRILL, R. C., HARTMAN, K. J., CREEK, J. L. A Comparison of Equation of State Tuning Methods. SPE 28598. (1994); p. 5
23. MOGHADASI, J., JAMIALAHMADI, M., MOTAIE, E., "Scale Formation in Iranian Oil Reservoir and Production Equipment during Water Injection", paper SPE 80406, 2003.
24. MORIN, E.; MONTEL, F; "Accurate Predictions for The Production of Vaporized Water", SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, 22-25 October 1995.

25. NELDER, J. A; MEAD, R., "A Simplex Method for Function Minimization", Computer Journal. Vol 7 (1965), p. 308-313
26. NIZ, Eider; CASTIBLANCO, Iowany., "Ajuste de la Ecuación de Estado de Peng-Robinson a Datos Experimentales PVT de Yacimientos Cercanos al Punto Crítico mediante Regresión Múltiple", Biblioteca Central UIS, 1999, p 137.
27. NISHAUWN, S; HALL, Keneth; EUBANK, Philip., "Calculation of Multi-Phase Equilibria Using the Equal Area Rule with Application to Hydrocarbon/Water Systems". Fluid Phase Equilibria v 126 n 5 1996, p 53-70.
28. PEDERSEN, K. S., THOMASSEN, P. y FREDENSLUND, Aa. On the Dangers of Tuning Equations of State Parameters. En: Chem. Eng. Sci. (1988); p. 269 - 278
29. PEDERSEN, K. S.; FREDENSLUND, Aa. y THOMASSEN, P. Properties of Oil and Natural Gases. Gulf Publishing Company (1989); p. 155 -171
30. PENG, Ding-Yu; ROBINSON, Donald., "A New two Constant Equation of State". Ind. Eng. Chem. Fundamentals v 15 n 1 1976, p 59-66.
31. PLATA, E. y PEREZ, R. Evaluación del comportamiento de fases en yacimientos de gas condensados y aceite volátil sometidos a inyección de gas. Bucaramanga, 1994. Proyecto de grado (Ingeniero de Petróleos) UIS. p.4
32. POLKA, Hans-Martin; LI, Jiding; GMEHLING, Juergen., "G^E Model for Single and Mixed Solvent Electrolyte Systems. 2.Results and Comparison with Other Models". Fluid Phase Equilibria v 94 Mar 15 1994, p 115-127.
33. SAN MIGUEL, Luis Alberto. Métodos alternos para el ajuste automático de las ecuaciones de estado. Tesis de Maestría UNAM. México (1998)
34. SHINTA, A; FIROOZABADI, Abbas., "Predicting Phase Behavior of Water/Reservoir Crude Systems Using the Association Concept".; SPE Western Regional Meeting, Long Beach, 23-25 March 1994.
35. SLOT-PETERSEN, C. "A Systematic and Consistent Approach to Determine Binary Interaction Coefficients for the Peng – Robinson Equation of State". En: SPE Reservoir Engineering. Noviembre 1989; p.488 - 494
36. SOREIDE, Ingolf; WHITSON, Curtis., "Peng-Robinson Predictions For Hydrocarbons, CO₂, N₂, and H₂S with Pure Water and NaCl"., Fluid Phase Equilibria v 77 n 4 1992, p 165-173.
37. STAVERMAN, G. M., "The Entropy of High Polymer Solutions". Rec. Trav. Chim. 1950, v 69, p. 163.

38. STRYJEK, R. y VERA, J. H. An Improved Equation of State, citado por TWU, COON y CUNNINGHAM. Ibid p. 51
39. THOMASSEN, Kaj; RASMUSSEN, Peter., "Modelling of Vapor-Liquid-Solid Equilibrium in Gas-Aqueous Electrolyte Systems". Chem. Eng. Science v 54 n 10 1999, p 1787-1802.
40. TRUJILLO, C. W. Ajuste automático de la ecuación de estado de Peng-Robinson a mezclas de hidrocarburos. Tesis de Maestría UNAM. México (1996)
41. TWU, Chornng H., COON, John E. y CUNNINGHAM, John R. A New Generalized Alpha Function for a Cubic Equation of State. Part 1. Peng-Robinson Equation. En: Fluid Phase Equilibria. Vol 105. (1995); p. 49 - 59
42. VAN DER WAALS, J. D. Doctoral Dissertation, Leiden, The Netherlands, (1873).
43. VAROTSIS, N. A Robust Prediction Method for Rapid Phase-Behavior Calculations. En: SPE Reservoir Engineering. (Mayo, 1989); p. 237 – 243.
44. VAROTSIS, Nikos, STEWART, George, TODD, A. C., CLANCY, Michael. Phase Behavior of Systems Comprising North Sea Reservoir Fluids and Injection Gases. En: Journal of Petroleum Technology. (Noviembre, 1986); p. 1221 - 1233
45. WHITSON, Curtis H. Effect of C₇₊ properties on equation of state predictions. En: SPE Journal, (Diciembre, 1984); p.685 - 696
46. WILLIAMS, G.D. and COLLINS, I.R. Enhancing Mineral Scale Dissolution in the Near Wellbore Region. Paper SPE 56774, 1999.
47. WILSON, G., "Vapor-Liquid Equilibrium XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing". Journal of American Chemical Society, 1962, v 86, p. 127.
48. WONG, D; SANDLER, S., "A Theoretically Correct New Mixing Rule for Cubic Equations of State for both Highly and Slightly Non-ideal Mixtures". AIChE Journal, 1992, v 38, p. 671.
49. WU, J; PRAUSNITZ, J.M., "Phase Equilibria for Systems Containing Hydrocarbons, Water and Salt". Ind. Eng. Chem. Res. v 37 n 5 1998, p 1634-1643.
50. ZHAO, Ensheng; LU, Benjamin C.-Y., "Representation of Electrolyte Solution Properties by Means of The Peng-Robinson-Stryjek-Vera Equation of State". Ind. & Eng. Chem. Res. v 37 n5 May 1998 ACS Washington DC USA p 1619 – 1624.

Anexo A. Modelo de energía de Gibbs - UNIQUAC y sus primera y segunda derivadas con respecto al parámetro binario de ajuste λ para reducción de datos experimentales

De acuerdo con UNIQUAC:

$$g = RT \left\{ \sum_i X_i \ln \frac{\phi_i}{X_i} + \frac{Z}{2} * \sum_i q_i X_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} - \sum_i q_i X_i \ln \left(\sum_j \theta_j Z_{ji} \right) \right\} \quad (\text{A.1})$$

Donde a su vez:

$$\phi_i = \frac{r_i X_i}{\sum_j r_j X_j}; \theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_j q_j X_j}, \quad Z = 10$$

Y τ_{ij} es un parámetro que puede ser ajustado para reproducir datos experimentales. i y j se refieren a componentes en la mezcla. τ_{ij} es siempre un número positivo, ya que se define como:

$$\tau_{ij} = \exp \left\{ - \frac{U_{ij} - U_{ii}}{RT} \right\} \quad (\text{A.2})$$

De tal forma que $\tau_{ii} = 0$, Haciendo.

$$\lambda_{ij} = U_{ij} - U_{ii} \quad (\text{A.3})$$

Es posible designar todos los λ_{ij} ($j \neq i$) como variables de ajuste del modelo UNIQUAC a los datos experimentales. Para llevar a cabo un procedimiento de ajuste es imprescindible calcular la primera y segunda derivadas de la propiedad a ajustar con respecto a tales variables de ajuste; se hace necesario entonces contar con expresiones para las derivadas de la energía en exceso de Gibbs (g) con respecto a los λ_{ij} .

A.1 Primera derivada

Se calculará la primera derivada de g con respecto a un parámetro de ajuste entre dos componentes cualesquiera de la mezcla m y n (λ_{mn}) con $m \neq n$.

En la ecuación A.1 solo el último sumando depende de λ , se tiene entonces que:

$$\frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}} = -RT \frac{\partial}{\partial \lambda_{mn}} \left\{ \sum_{i=1}^{NC} q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ij} \right) \right\} \quad (\text{A.4})$$

Resolviendo la derivada dentro de la sumatoria:

$$\frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}} = -RT \left\{ \sum_{i=1}^{NC} \frac{q_i x_i}{\sum_j \theta_j \tau_{ij}} \frac{\partial}{\partial \lambda_{mn}} \left(\sum_j \theta_j \tau_{ij} \right) \right\} \quad (\text{A.5})$$

Expresando la derivada en 5 mediante regla de la cadena de una forma más conveniente:

$$\frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}} = -RT \left\{ \sum_{i=1}^{NC} \frac{q_i x_i}{\sum_j \theta_j \tau_{ij}} \frac{\partial}{\partial \lambda_{mn}} \left(\sum_j \theta_j \tau_{ij} \right) \frac{\partial \tau_{mn}}{\partial \lambda_{mn}} \right\} \quad (\text{A.6})$$

En la primera de las derivadas, la sumatoria varía j y no i, por consiguiente la derivada depende de si el valor de i es igual o no al de n:

$$\frac{\partial}{\partial \tau_{mn}} \left(\sum_j \theta_j \tau_{ij} \right) = \begin{cases} \theta_m & \text{si } i=n, \\ 0 & \text{si } i \neq n \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

Y partiendo de la ecuación A.2 y A.3 se calcula la última derivada en A.6 como:

$$\frac{\partial \tau_{mn}}{\partial \lambda_{mn}} = \frac{\partial}{\partial \lambda_{mn}} \left[\exp \left\{ - \frac{\lambda_{mn}}{RT} \right\} \right] \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial \tau_{mn}}{\partial \lambda_{mn}} = \frac{-1}{RT} \exp \left\{ - \frac{\lambda_{mn}}{RT} \right\} = \frac{-\tau_{mn}}{RT} \quad (\text{A.9})$$

Al reemplazar la ecuación A.9 y A.7 en A.6 se tiene ya la expresión para la primera derivada de g; en resumidas cuentas:

$$\frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}} = \left[\frac{q_n x_n \theta_m}{\sum_j \theta_j \tau_{jn}} \right] \tau_{mn} \quad (\text{A.10})$$

A.2 Segunda derivada

Se calculará de la ecuación A.10 con respecto al parámetro de ajuste entre dos componentes de la mezcla p y q cualesquiera (λ_{pq}) con $p \neq q$.

Partiendo de la ecuación A.10:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 g}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} &= \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left[\frac{q_n x_n \theta_m}{\sum_j \theta_j \tau_{jn}} \tau_{mn} \right]; \\ \frac{\partial^2 g}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} &= q_n x_n \theta_m \left\{ \frac{\left(\sum_j \theta_j \tau_{jn} \right) \frac{\partial \tau_{mn}}{\partial \lambda_{pq}} - \tau_{mn} \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left(\sum_j \theta_j \tau_{jn} \right)}{\left(\sum_j \theta_j \tau_{jn} \right)^2} \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Donde:

$$\frac{\partial \tau_{mn}}{\partial \lambda_{pq}} = \frac{\partial \tau_{mn}}{\partial \lambda_{mn}} \frac{\partial \lambda_{mn}}{\partial \lambda_{pq}} \quad (\text{A.12})$$

Y donde la primera de las derivadas esta calculada en la ecuación A.9; ahora:

$$\frac{\partial \tau_{mn}}{\partial \lambda_{pq}} = \left\{ 1 \text{ si } (m=p \wedge n=q) \quad 0 \text{ si } \approx (m=p \wedge n=q) \right\} \quad (\text{A.13})$$

Quedando la ecuación A.12 como:

$$\frac{\partial \tau_{mn}}{\partial \lambda_{pq}} = \frac{-1}{RT} \left\{ \tau_{pq} \text{ si } (m=p \wedge n=q) \quad 0 \text{ si } \approx (m=p \wedge n=q) \right\} \quad (\text{A.14})$$

Volviendo a la ecuación A.11 hace falta:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left(\sum_j \theta_j \tau_{jn} \right) = \frac{\partial}{\partial \tau_{pq}} \left(\sum_j \theta_j \tau_{jn} \right) \frac{\partial \tau_{pq}}{\partial \lambda_{pq}} \quad (\text{A.15})$$

Y como en la ecuación A.7:

$$\frac{\partial}{\partial \tau_{pq}} \left(\sum_j \theta_j \tau_{jn} \right) = \left\{ \theta_p \text{ si } n=q, \quad 0 \text{ si } n \neq q \right\} \quad (\text{A.16})$$

Ahora reemplazando la ecuación A.16 y A.9 en la A.15:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left(\sum_j \theta_j \tau_{jn} \right) = \frac{-1}{RT} \left\{ \theta_p \tau_{pq} \text{ si } n=q, \quad 0 \text{ si } n \neq q \right\} \quad (\text{A.17})$$

Finalmente, al reemplazar en la ecuación A.11 queda la expresión:

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \frac{-q_n \times n \theta_m}{RT} \left\{ \frac{T_0(m) \sum_j \theta_j \tau_{jn} - T_1 \tau_{mn}}{\left(\sum_j \theta_j \tau_{jn} \right)^2} \right\} \quad (\text{A.18})$$

Donde:

$$T_0(r) = \left\{ \tau_{pq} \text{ si } (r=p \wedge n=q) \quad 0 \text{ si } \approx (r=p \wedge n=q) \right\} \quad (\text{A.19})$$

$$T_1 = \left\{ \tau_{pq} \theta_p \text{ si } n=q \quad 0 \text{ si } n \neq q \right\} \quad (\text{A.20})$$

Anexo B. Ajuste de parámetros de la fase líquida a datos experimentales de pruebas ECC

B.1 Función objetivo

$$F = \sum_{i=1}^{NP-1} \frac{1}{2} \left(\frac{Z_{L_i}^x - Z_{L_i}}{Z_{L_i}^x} \right)^2 \quad (\text{B.1})$$

$$Z_L^x = \frac{F_L Z_v n_v}{(1 - n_v)(1 - F_l)} \quad (\text{B.2})$$

De la EDE de Pr se tiene que:

$$Z_L^3 - (1 - B)Z_L^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z_L - (AB - B^2 - B^3) = 0; \quad (\text{B.3})$$

$$A = \frac{ap}{R^2 T^2} \quad (\text{B.4})$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad (\text{B.5})$$

Utilizando la regla de mezcla de Wong-Sandler para la dependencia del modelo termodinámico:

$$a = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G^E}{C} \right]}{RT - \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G^E}{C} \right]} \quad (\text{B.6})$$

$$a = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right)}{RT - \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G^E}{C} \right]}; \quad (\text{B.7})$$

$$\left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) = \frac{1}{2} \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - \delta_{ij}) \quad (\text{B.8})$$

a_i y b_i son tal como se definen por la EDE

$$G^E = gRT \quad (\text{B.9})$$

Y g se tomará del modelo UNIQUAC, el cual contiene parámetros λ_{ij} ajustables que son los que se usarán para minimizar la función objetivo escrita arriba.

Para llevar a cabo el proceso de ajuste es necesario tener expresiones para la primera y segunda derivada de la propiedad a ajustar (Z_L) con respecto a los parámetros de ajuste (λ_{ij}).

B.2 Primera derivada

Se calculará $\frac{\partial F}{\partial \lambda_{mn}}$, para $m, n = 1, 2, 3, \dots, NC$

Partiendo de la ecuación B.1:

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_{mn}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NP-1} 2 \left(\frac{Z_{L_i}^x - Z_{L_i}}{Z_{L_i}^x} \right) \frac{1}{Z_{L_i}^x} \left(\frac{-\partial Z_{L_i}}{\partial \lambda_{mn}} \right)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_{mn}} = \sum_{i=1}^{NP-1} \frac{Z_{L_i}^x - Z_{L_i}}{(Z_{L_i}^x)^2} \left(\frac{\partial Z_{L_i}}{\partial \lambda_{mn}} \right) \quad (\text{B.10})$$

La derivada en la ecuación B.10 puede hallarse partiendo de la ecuación B.3; implícitamente:

$$3Z_L^2 \left(\frac{\partial Z_L}{\partial \lambda mn} \right) - \left[2Z_L(1-B) \frac{\partial Z_L}{\partial \lambda mn} + Z_L^2 \left(\frac{-\partial B}{\partial \lambda mn} \right) \right] + \left[(A - 3B^2 - 2B) \frac{\partial Z_L}{\partial \lambda mn} + Z_L \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda mn} - (6B+2) \frac{\partial B}{\partial \lambda mn} \right) \right] - \left[A \frac{\partial B}{\partial \lambda mn} + B \frac{\partial A}{\partial \lambda mn} - (2B + 3B^2) \frac{\partial B}{\partial \lambda mn} \right] = 0$$

Ordenando:

$$\frac{\partial Z_L}{\partial \lambda mn} \left[3Z_L^2 - 2Z_L(1-B) + (A - 3B^2 - 2B) \right] + \frac{\partial B}{\partial \lambda mn} \left[Z_L^2 - Z_L(6B+2) - A + 2B + 3B^2 \right] + \frac{\partial A}{\partial \lambda mn} [Z_L - B] = 0 \quad (B.11)$$

Despejando:

$$\frac{\partial Z_L}{\partial \lambda mn} = \frac{\frac{\partial B}{\partial \lambda mn} \left[Z_L^2 - Z_L(6B+2) - A + 2B + 3B^2 \right] + \frac{\partial A}{\partial \lambda mn} [Z_L - B]}{-3Z_L^2 + 2Z_L(1-B) - A + 2B + 3B^2} \quad (B.12)$$

De acuerdo con la ecuación B.4 y B.5:

$$\frac{\partial A}{\partial \lambda mn} = \frac{P}{R^2 T^2} \frac{\partial a}{\partial \lambda mn} \quad (B.13)$$

$$\frac{\partial B}{\partial \lambda mn} = \frac{P}{RT} \frac{\partial b}{\partial \lambda mn} \quad (B.14)$$

Ahora, para el cálculo de las derivadas en la ecuación B.13 y B.14 se invocan la ecuación B.6 y B.7 según Wong & Sandler, que al combinarlas resulta la siguiente expresión:

$$a = b \left[\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G^E}{C} \right] \quad (B.15)$$

Por lo anterior, se empezará calculando $\frac{\partial b}{\partial \lambda_{ij}}$ partiendo de la ecuación B.7:

$$\frac{\partial b}{\partial \lambda_{mn}} = \sum_i \sum_j X_i X_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) \frac{\partial}{\partial \lambda_{mn}} \left[\frac{1}{RT - \left[\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} R \right]} \right] \quad (\text{B.16})$$

Ahora:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_{mn}} \left[\frac{1}{RT - \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} RT \right)} \right] = \frac{-RT}{C \left[RT - \sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} RT \right]^2} \frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}} \quad (\text{B.17})$$

Y $\frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}}$ ya fue calculado en un apartado anterior para UNIQUAC. Entonces, combinando la ecuación B.16 y B.17:

$$\frac{\partial b}{\partial \lambda_{mn}} = \frac{-\sum_i \sum_j X_i X_j (b_{ij} RT - a_{ij})}{C \left[RT - \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} RT \right) \right]^2} \frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}} \quad (\text{B.18})$$

Ahora, según la ecuación B.15

$$\frac{\partial a}{\partial \lambda_{mn}} = \frac{\partial b}{\partial \lambda_{mn}} \left[\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{b_E}{C} \right] + b \frac{\partial}{\partial \lambda_{mn}} \left[\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G_E}{C} \right] \quad (\text{B.19})$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_{mn}} \left[\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{b_E}{C} \right] = \frac{1}{C} \frac{\partial G_E}{\partial \lambda_{mn}} = \frac{RT}{C} \frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}} \quad (\text{B.20})$$

Y reemplazando la ecuación B.20 en B.19 resulta:

$$\frac{\partial a}{\partial \lambda_{mn}} = \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + g \frac{RT}{C} \right) \frac{\partial b}{\partial \lambda_{mn}} + RT \frac{b}{C} \frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}} \quad (\text{B.21})$$

En resumidas cuentas, para la primera derivada se tiene:

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_{mn}} = \sum_{i=1}^{NP-1} \frac{Z_{L_i} - Z_{L_i}^x}{(Z_{L_i}^x)^2} \left(\frac{\partial Z_{L_i}}{\partial \lambda_{mn}} \right);$$

$$\frac{\partial Z_L}{\partial \lambda_{mn}} = \frac{\frac{\partial B}{\partial \lambda_{mn}} (Z_L^2 - 2Z_L(3B+1) - A + 2B + 3B^2) + \frac{\partial A}{\partial \lambda_{mn}} (Z_L - B)}{-3Z_L^2 + 2Z_L(1-B) - A + 2B + 3B^2};$$

$$\frac{\partial A}{\partial \lambda_{mn}} = \frac{P}{R^2 T^2} \frac{\partial a}{\partial \lambda_{mn}} \quad , \quad \frac{\partial B}{\partial \lambda_{mn}} = \frac{P}{RT} \sum_{ij} \frac{\partial b}{\partial \lambda_{mn}};$$

$$\frac{\partial a}{\partial \lambda_{mn}} = \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + g \frac{RT}{C} \right) \frac{\partial b}{\partial \lambda_{mn}} + RT \frac{b}{c} \frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}};$$

$$\frac{\partial b}{\partial \lambda_{mn}} = \frac{-RT \sum_i \sum_j X_i X_j \left(b_{ij} - \frac{a}{RT} \right)}{C \left[RT - \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} RT \right) \right]^2} \frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}};$$

$$\frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}} = \frac{q_n X_n \theta_m}{\sum_j \theta_j \tau_{jn}} \tau_{mn};$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{-\lambda_{ij}}{RT}\right);$$

$$\theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_j q_j X_j};$$

$$\left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) = \frac{1}{2} \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - \delta_{ij});$$

$$b_i = 0.0778 \frac{RT C_i}{P C_i};$$

$$a_i = \left[0.45724 \frac{R^2 T C_i^2}{P C_i^2} \right] \alpha_i ;$$

α : Hay varios modelos
 δ_{ij} : Coeficiente de interacción binaria

B.3 Segunda derivada

Se calculará $\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}}$ para $p, q = 1, 2, \dots, NC$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda_{mn}} \right) = \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left[\sum_{i=1}^{NP-1} \frac{Z_{L_i} - Z_{L_i}^x}{(Z_{L_i}^x)^2} \frac{\partial Z_{L_i}}{\partial \lambda_{mn}} \right] \quad (B.22)$$

Dentro de la sumatoria se deriva el producto:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \sum_{i=1}^{NP-1} \frac{1}{(Z_{L_i}^x)^2} \left[\frac{\partial Z_{L_i}}{\partial \lambda_{pq}} \frac{\partial Z_{L_i}}{\partial \lambda_{mn}} + (Z_{L_i} + Z_{L_i}^x) \frac{\partial^2 Z_{L_i}}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} \right] \quad (B.23)$$

Donde ya están definidos todos los términos excepto la segunda derivada de Z; entonces:

$$\frac{\partial^2 Z_L}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left(\frac{\partial Z_L}{\partial \lambda_{mn}} \right) = \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left\{ \frac{\frac{\partial B}{\partial \lambda_{mn}} [Z_L^2 - 2Z_L(3B+1) - A + 2B + 3B^2] + \frac{\partial A}{\partial \lambda_{mn}} [Z_L - B]}{-3Z_L^2 + 2Z_L(1-B) - A + 2B + 3B^2} \right\} \quad (B.24)$$

Sea:

$$S_1 = \frac{\partial B}{\partial \lambda_{mn}} [Z_L^2 - 2Z_L(3B+1) - A + 2B + 3B^2] \quad (B.25)$$

$$S_2 = \frac{\partial A}{\partial \lambda_{mn}} [Z_L - B], \quad (B.26)$$

$$S_3 = -3Z_L^2 + 2Z_L(1-B) - A + 2B + 3B^2 \quad (B.27)$$

La ecuación B.24 se convierte es:

$$\frac{\partial^2 Z_L}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \frac{S_3 \left(\frac{\partial S_1}{\partial \lambda_{pq}} + \frac{\partial S_2}{\partial \lambda_{pq}} \right) - \frac{\partial S_3}{\partial \lambda_{pq}} (S_1 + S_2)}{S_3^2} \quad (B.28)$$

Ahora; de la ecuación B.25 se tiene que:

$$\frac{\partial S_1}{\partial \lambda_{pq}} = \frac{\partial B}{\partial \lambda_{mn}} \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left[Z_L^2 - 2Z_L(3B+1) - A + 2B + 3B^2 \right] + \frac{\partial^2 B}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} \left[Z_L^2 - 2Z_L(3B+1) - A + 2B + 3B^2 \right] \quad (B.29)$$

De donde:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left[Z_L^2 - 2Z_L(3B+1) - A + 2B + 3B^2 \right] = 2Z_L \frac{\partial Z_L}{\partial \lambda_{pq}} - 2 \frac{\partial Z_L}{\partial \lambda_{pq}} (3B+1) - 2Z_L \left(3 \frac{\partial B}{\partial \lambda_{pq}} \right) - \frac{\partial A}{\partial \lambda_{pq}} + 2 \frac{\partial B}{\partial \lambda_{pq}} + 6B \frac{\partial B}{\partial \lambda_{pq}} \quad (B.30)$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left[Z_L^2 - 2Z_L(3B+1) - A + 2B + 3B^2 \right] = \frac{\partial Z_L}{\partial \lambda_{pq}} \left[2(Z_L - (3B+1)) \right] + \frac{\partial B}{\partial \lambda_{pq}} \left[2 - 6Z_L + 6B \right] - \frac{\partial A}{\partial \lambda_{pq}} \quad (B.31)$$

Cuyas derivadas ya han sido calculadas antes. Ahora:

$$\frac{\partial^2 B}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left(\frac{\partial B}{\partial \lambda_{mn}} \right) = \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left(\frac{P}{RT} \frac{\partial b}{\partial \lambda_{mn}} \right) \quad (B.32)$$

$$\frac{\partial^2 B}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \frac{P}{RT} \frac{\partial^2 b}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} \quad (B.33)$$

Haciendo uso de la ecuación B.18 para calcular la segunda derivada en B.33:

$$\frac{\partial^2 B}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left[\frac{-RT \sum_i \sum_j X_i X_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right)}{\left[C \left[RT - \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} RT \right) \right]^2} \frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}} \right] \quad (B.34)$$

Derivando el producto anterior, se tiene que:

$$\frac{\partial^2 B}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left\{ \frac{-RT \sum_i \sum_j X_i X_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right)}{\left[C \left[RT - \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} RT \right) \right] \right]^2} \right\} \frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}} + \left[\frac{-RT \sum_i \sum_j X_i X_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right)}{\left[C \left[RT - \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} RT \right) \right] \right]^2} \right] \frac{\partial^2 g}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} \quad (B.35)$$

Donde a su vez:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} = \left\{ \frac{-RT \sum_i \sum_j X_i X_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right)}{\left[C \left[RT - \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} RT \right) \right] \right]^2} \right\} = \frac{-RT \sum_i \sum_j X_i X_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right)}{C^2 \left[RT - \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} RT \right) \right]^4} \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left\{ C \left[RT - \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} RT \right) \right]^2 \right\} \quad (B.36)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left\{ C \left[RT - \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} RT \right) \right]^2 \right\} &= 2C \left[RT - \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} RT \right) \right]^2 \left(\frac{-RT}{C} \right) \frac{\partial g}{\partial \lambda_{pq}} = \\ &-2RT \left[RT - \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} RT \right) \right]^2 \frac{\partial g}{\partial \lambda_{pq}} \end{aligned} \quad (B.37)$$

Ahora, tomando la segunda derivada de g:

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left(\frac{\partial}{\partial \lambda_{mn}} \right) = \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left[\frac{q_n \times n \theta_m}{\sum_j \theta_j \tau_{jn}} \right] \tau_{mn} \quad (B.38)$$

Cuyo cálculo se realizó en un apartado anterior como:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left[\frac{q_n \times n \theta_m \tau_{mn}}{\sum_j \theta_j \tau_{jn}} \right] = \frac{-q_n \times n \theta_m}{RT} \left\{ \frac{T_0(m) \sum_j \theta_j \tau_{jn} - T_1 \tau_{mn}}{\left(\sum_j \theta_j \tau_{jn} \right)^2} \right\} \quad (\text{B.39})$$

Teniendo en cuenta que:

$$T_0(r) = \left\{ \tau_{pq} \text{ si } (r=p \wedge n=q) \quad 0 \text{ si } \approx (r=p \wedge n=q) \right\} \quad (\text{B.40})$$

$$T_1 = \left\{ \tau_{pq} \theta_p \text{ si } n=q \wedge 0 \text{ si } n \neq q \right\} \quad (\text{B.41})$$

Con eso quedaría definida la derivada en la ecuación B.35, por ende en B.33 y finalmente con B.29, teniendo la derivada de S_1 ; a continuación se calcula la derivada de S_2 :

$$\frac{\partial S_2}{\partial \lambda_{pq}} = \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left[\frac{\partial A}{\partial \lambda_{mn}} (Z_L - B) \right] = \frac{\partial A}{\partial \lambda_{mn}} \left(\frac{\partial Z_L}{\partial \lambda_{pq}} - \frac{\partial B}{\partial \lambda_{pq}} \right) + \frac{\partial^2 A}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} (Z_L - B) \quad (\text{B.42})$$

Todas las primeras derivadas están ya definidas. Se calculará ahora:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left(\frac{P}{R^2 T^2} \frac{\partial a}{\partial \lambda_{mn}} \right) = \frac{P}{R^2 T^2} \frac{\partial^2 a}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} \quad (\text{B.43})$$

Retomando la ecuación B.21:

$$\frac{\partial^2 a}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left[\left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + g \frac{RT}{C} \right) \frac{\partial b}{\partial \lambda_{mn}} + RT \frac{b}{c} \frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}} \right] \quad (\text{B.44})$$

$$\frac{\partial^2 a}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \left\{ \frac{RT}{C} \frac{\partial g}{\partial \lambda_{pq}} \frac{\partial b}{\partial \lambda_{mn}} + \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + g \frac{RT}{C} \right) \frac{\partial^2 b}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} + \frac{RT}{C} \left[\frac{\partial b}{\partial \lambda_{pq}} \frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}} + b \frac{\partial^2 g}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} \right] \right\} \quad (\text{B.45})$$

Donde cada una de las derivadas ya ha sido determinada previamente. Trabajado con S_3 :

$$\frac{\partial S_3}{\partial \lambda_{pq}} = \frac{\partial}{\partial \lambda_{pq}} \left[-3Z_L^2 + 2Z_L(1-B) - A + 2B + 3B^2 \right] \quad (B.46)$$

$$\frac{\partial S_3}{\partial \lambda_{pq}} = -6Z_L \frac{\partial Z_L}{\partial \lambda_{pq}} + 2Z_L \left(\frac{-\partial B}{\partial \lambda_{pq}} \right) + 2(1-B) \frac{\partial Z_L}{\partial \lambda_{pq}} - \frac{A}{\partial \lambda_{pq}} + 6B \frac{\partial B}{\partial \lambda_{pq}}$$

$$\frac{\partial S_3}{\partial \lambda_{pq}} = \frac{\partial Z_L}{\partial \lambda_{pq}} [2(1-B) - 6Z_L] + \frac{\partial B}{\partial \lambda_{pq}} [2(3B+1) - 2Z_L] - \frac{A}{\partial \lambda_{pq}} \quad (B.47)$$

Con las derivadas de S_1 , S_2 , S_3 en la ecuación B.28 queda definida la segunda derivada de Z_L que al reemplazarla en la ecuación B.23 de una expresión para la segunda derivada de la función objetivo.

Resumiendo para la segunda derivada:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \sum_{i=1}^{NP-1} \frac{1}{(Z_{L_i}^x)^2} \left[\frac{\partial Z_{L_i}}{\partial \lambda_{pq}} \frac{\partial Z_{L_i}}{\partial \lambda_{mn}} + (Z_{L_i} - Z_{L_i}^x) \frac{\partial^2 Z_{L_i}}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} \right];$$

$$\frac{\partial^2 Z_L}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \frac{S_3 \left(\frac{\partial S_1}{\partial \lambda_{pq}} + \frac{\partial S_2}{\partial \lambda_{pq}} \right) - \frac{\partial S_3}{\partial \lambda_{pq}} (S_1 + S_2)}{S_3^2};$$

$$S_1 = \frac{\partial B}{\partial \lambda_{mn}} [Z_L^2 - 2Z_L(3B+1) - A + 2B + 3B^2];$$

$$S_2 = \frac{\partial A}{\partial \lambda_{mn}} [Z_L - B];$$

$$S_3 = -3Z_L^2 + 2Z_L(1-B) - A + 2B + 3B^2;$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial \lambda_{pq}} = \frac{\partial B}{\partial \lambda_{mn}} \left\{ \frac{\partial Z_L}{\partial \lambda_{pq}} [2(Z_L - (3B+1))] + \frac{\partial B}{\partial \lambda_{pq}} [2 - 6Z_L + 6B] - \frac{\partial A}{\partial \lambda_{pq}} \right\} +$$

$$\frac{P}{RT} \frac{\partial^2 b}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} [Z_L^2 - 2Z_L(3B+1) - A + 2B + 3B^2];$$

$$\frac{\partial^2 b}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \frac{\partial S_4}{\partial \lambda_{pq}} \frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}} + S_4 \frac{\partial^2 g}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}};$$

$$S_4 = \frac{-RT \sum_i \sum_j X_i X_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right)}{\left[RT - \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} RT \right) \right]^2};$$

$$\frac{\partial S_4}{\partial \lambda_{pq}} = \frac{2R^2 T^2 \sum_i \sum_j X_i X_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right)}{\left\{ \left[RT - \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} RT \right) \right] \right\}^2} \frac{\partial g}{\partial \lambda_{pq}};$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \frac{-q_n X_n \theta_m}{RT} \left\{ \frac{T_0(m) \sum_j \theta_j \tau_{jn} - T_1 \tau_{mn}}{\left(\sum_j \theta_j \tau_{jn} \right)^2} \right\};$$

$$T_0(r) = \left\{ \tau_{pq} \text{ si } (r=p \wedge n=q) \quad 0 \text{ si } \approx (r=p \wedge n=q) \right\}$$

$$T_1 = \left\{ \tau_{pq} \quad \theta_p \text{ si } n=q \quad 0 \text{ si } n \neq q \right\}$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial \lambda_{pq}} = \frac{\partial A}{\partial \lambda_{mn}} \left(\frac{\partial Z_L}{\partial \lambda_{pq}} - \frac{\partial B}{\partial \lambda_{pq}} \right) + \frac{\partial^2 A}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}};$$

$$\frac{\partial^2 A}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} = \frac{P}{R^2 T^2} \left\{ \frac{RT}{C} \frac{\partial g}{\partial \lambda_{pq}} \frac{\partial b}{\partial \lambda_{mn}} + \left(\sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g}{C} RT \right) \frac{\partial^2 b}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} + \frac{RT}{C} \left[\frac{\partial b}{\partial \lambda_{pq}} \frac{\partial g}{\partial \lambda_{mn}} + b \frac{\partial^2 g}{\partial \lambda_{pq} \partial \lambda_{mn}} \right] \right\};$$

$$\frac{\partial S_3}{\partial \lambda_{pq}} = \frac{\partial Z_L}{\partial \lambda_{pq}} [2(1-B) - 6Z_L] + \frac{\partial B}{\partial \lambda_{pq}} [2(3B+1) - 2Z_L] - \frac{\partial A}{\partial \lambda_{pq}}$$