



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**ESTIMACIÓN DE LA PRESIÓN MÍNIMA DE
MISCIBILIDAD (PMM) MEDIANTE LA
TEORÍA DEL GRADIENTE**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

EN INGENIERÍA QUÍMICA

P R E S E N T A :

Ing. Víctor Chávez Bonilla

Director Interno:

Dr. Ricardo Macías Salinas

Director Externo:

Dr. Simón López Ramírez



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 16:00 horas del día 4 del mes de Junio del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

“ESTIMACIÓN DE LA PRESIÓN MÍNIMA DE MISCIBILIDAD (PMM) MEDIANTE LA TEORÍA DEL GRADIENTE”

Presentada por el alumno:

CHÁVEZ

BONILLA

VÍCTOR

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

A	1	0	0	0	5	1
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR. RICARDO MACÍAS SALINAS

DR. SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ

DR. CHRISTIAN BOUCHOT



DR. BENJAMÍN MARCO MARÍN SANTIBÁÑEZ

DR. OCTAVIO ELIZALDE SOLÍS

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
MEXICO, D.F.
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México D.F. el día 21 del mes Junio del año 2012, el (la) que suscribe Víctor Chávez Bonilla alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química con número de registro A100051, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Ricardo Macías Salinas y el Dr. Simón López Ramírez y cede los derechos del trabajo intitulado "Estimación de la Presión Mínima de Miscibilidad (PMM) mediante la Teoría del Gradiente", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección vchavezb0900@alumno.ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Víctor Chávez Bonilla

Estimación de la presión mínima de miscibilidad (PMM) mediante la teoría del gradiente.

Víctor Chávez Bonilla.

Agradecimientos

Estas líneas que escribo a continuación es para agradecer a quienes me apoyaron en la realización de esta tesis.

Agradezco a Dios por mi existencia en este mundo, por ser mi tranquilidad y esperanza al permitirme llegar hasta este punto.

A mis Padres Cesar y Yolanda quienes son el faro que alumbra mi camino, agradezco el apoyo incondicional y su paciencia; a mis hermanos Luisa, Lucia, Carmen, Roció, César, Alfonso, Vianey y Francisco quienes han estado siempre a mi lado, gracias por sus consejos y su confianza por este esfuerzo realizado.

Agradezco al Dr. Ricardo Macías Salinas y al Dr. Simón López Ramírez, por la dirección de esta tesis digna de un trabajo de posgrado. Al Dr. Christian Bouchot por sus pacientes asesorías para trasmitirme su conocimiento. A la Dr. Cecilia Durán por su valioso apoyo y por hacer amena la estancia dentro del instituto.

Agradezco a mis incontables amigos quienes han compartido parte de su tiempo conmigo, a mis amigos con quien compartí mi estancia en el posgrado Lau, Benji, Ale, Irán, Aimee y Adrián quienes en todas las ocasiones hicieron días memorables en el posgrado.

Agradezco a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, al Instituto Mexicano del Petróleo y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por brindarme sus instalaciones y apoyo económico para el desarrollo y culminación de esta trabajo.

Víctor Chávez Bonilla

Resumen

Un procedimiento para determinar la presión mínima de miscibilidad en crudos petroleros consiste en estimar (experimentalmente o mediante un modelo) la tensión interfacial de la mezcla resultante entre el gas de inyección y el aceite petrolero. El valor de presión mínima de miscibilidad corresponde a la presión a la cual la tensión extrapola a cero al ser graficada *versus* la presión. Por lo tanto, la estimación de la tensión interfacial juega un papel importante para la determinación del valor de presión mínima de miscibilidad. El procedimiento para esta determinación se discute empleando el modelado formal de la tensión interfacial (para compuestos puros, mezclas binarias y ternarias) por medio de la teoría del gradiente. Los compuestos que se consideran en el presente estudio son hidrocarburos como el metano hasta el eicosano, el dióxido de carbono y el nitrógeno, se requiere de un conocimiento certero del valor de la tensión interfacial. El modelo desarrollado en el presente trabajo está basado en la teoría del gradiente de van der Waals para fluidos heterogéneos, donde se presenta nuevas expresiones del parámetro de influencia tanto para fluidos puros como para mezclas. El valor local de las propiedades como las densidades en el equilibrio de las fases existentes, el potencial químico y la energía libre de Helmholtz en la interfaz, son calculadas a partir de las ecuaciones de estado cúbicas de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson.

Abstract

A known procedure to determine the minimum miscibility pressure in crude oils consists in estimating (either experimentally or through the use of a model) the interfacial tension of the mixture resulting between the injection gas and the oil. The minimum miscibility pressure value corresponds to the pressure at which the interfacial tension extrapolates to zero when plotted against pressure. Therefore, a reasonable estimation of the interfacial tension plays a paramount role in the correct determination of the minimum miscibility pressure. The procedure for this determination, the present work presents the formal modeling of the interfacial tension applied to binary and ternary mixtures. The binary and ternary mixtures chosen for such a purpose comprise the most representative compounds typically encountered in common gas-oil mixtures for which a precise knowledge of the minimum miscibility pressure values is needed. The model developed in this work is based on van der Waals gradient theory for non-homogeneous fluids for which new expressions of the influence parameter are presented both for pure fluids and their mixtures. The local values of the model properties such as equilibrium densities of the existing phases and the interface Helmholtz free energy are calculated via the cubic equations of state: Soave-Redlich-Kwong & Peng-Robinson.

Índice general

Resumen	VI
Abstract	VII
Índice General	VIII
Nomenclatura	XIV
Introducción	XVII
1. Generalidades	1
1.1. Recuperación Mejorada	5
1.2. Procesos de Miscibilidad	6
2. Presión Mínima de Miscibilidad	10
2.1. Métodos Experimentales	11
2.1.1. Determinación Directa	11
2.1.1.1. Tubo delgado	11
2.1.1.2. Burbuja Ascendente	13
2.1.2. Determinación Indirecta	15
2.1.2.1. Teoría de la Tensión interfacial	15
2.1.2.2. Método de Desaparición de la Tensión Interfacial	18
2.1.3. Experimentos PvT	20
2.2. Modelos Matemáticos	20
2.2.1. Ecuaciones de Estado	21
2.2.2. Correlaciones y Métodos Analíticos	22
2.2.3. Métodos Predictivos	25
2.2.3.1. Modelo del Paracoro	25
2.2.3.2. Teoría de los Estados Correspondientes	27
2.2.3.3. Correlaciones Termodinámicas	28
2.2.3.4. Teoría del Gradiente	30

3. Descripción del Modelo Desarrollado	34
3.1. Teoría del Gradiente	34
3.1.1. Nueva Funcionalidad del Parámetro de Influencia	35
3.1.2. Gran Potencial Termodinámico	36
3.2. Ecuaciones de estado empleadas	37
3.2.1. EdE Soave-Redlich-Kwong	37
3.2.2. EdE Peng-Robinson	38
3.2.3. Generalización	38
3.3. Mezclas Binarias y Ternarias	40
3.3.1. Teoría del Gradiente Lineal	40
3.3.2. Gran Potencial Termodinámico	41
3.3.3. Reglas de Mezclado	42
3.4. Cálculo de la Presión Mínima de Miscibilidad	43
4. Aplicación y Validación del Modelo	45
4.1. Datos Experimentales	46
4.2. Fluidos Puros	49
4.2.1. Parámetros Optimizados	50
4.2.2. Hidrocarburos Considerados	57
4.3. Mezclas Binarias y Ternarias	65
4.3.1. Parámetros contenidos en el Modelo	65
4.3.2. Desviación absoluta promedio en el valor de σ para mezclas	71
4.3.3. Tensión Interfacial de Mezclas Binarias	72
4.3.4. Tensión Interfacial de Sistemas Ternarios	77
4.4. Aplicación de la PMM	79
Conclusiones y recomendaciones	84
Bibliografía	92
Apéndices	94
Índice de Tablas	XI
Índice de Figuras	XIII

Nomenclatura

Letras Latinas

A	Área de la superficie
a	Parámetro de atracción de la ecuación de estado
a_{ij}	Regla de combinación
b	Parámetro de covolumen de la ecuación de estado
b_{ij}	Regla de combinación
c_0	Parámetro de ajuste 0 del parámetro de influencia
c_1	Parámetro de ajuste 1 del parámetro de influencia
F	Energía libre de Helmholtz
f^0	Densidad libre de Helmholtz
G	Energía libre Gibbs
IFT	Tensión Interfacial
h	Altura
k	Constante de Boltzman
k_{ij}	Parámetro de interacción binaria
l_{ij}	Parámetro de ajuste
N_c	Número de componentes
N	Número de Avogadro
n	Número de moles
PMM	Presión mínima de miscibilidad
PM	Peso molecular
P	Parámetro de Paracoro
q	Función de partición
R	Constante de los gases ideales
S	Desviación estándar
T	Temperatura absoluta
T_0	Temperatura del yacimiento
U	Energía interna
v	Volumen molar
x	Fracción molar en el líquido

y	Fracción molar en el vapor
w	Área superficial por molécula
Z	Factor de compresibilidad
z	Coordenada de ubicación en la interfaz
$\%DAP$	Por ciento de desviación absoluta promedio

Letras Griegas

α	Parámetro de la EdEC dependiente de la temperatura
κ	Parámetro generalizado para la EdE en función del factor acéntrico
ω	Factor acéntrico
ξ	Fracción de área superficial
μ	Potencial químico
μ^0	Potencial químico del seno del líquido puro
μ_c	Energía configuracional molar de la superficie
ρ	Densidad del fluido
σ	Tensión interfacial
Ω	Área superficial
Ω_0	Gran potencial termodinámico
γ	Coefficiente de actividad
Φ	Potencial termodinámico
δ_1	Constante generalizada de la EdEC
δ_2	Constante generalizada de la EdEC

Superíndices

cal	Punto calculado
Ex	Propiedad en exceso
exp	Punto experimental
k	k -ésimo exponente
L	Fase líquida
l	Fase líquida
np	Número de puntos
r	Término residual
s	Punto de saturación
V	Fase vapor
v	Fase vapor
∞	Dilución infinita

Subíndices

<i>c</i>	Punto crítico
<i>cal</i>	Calculado
<i>exp</i>	Punto experimental
<i>i</i>	Componente <i>i</i>
<i>j</i>	Componente <i>j</i>
<i>M</i>	Mezcla
<i>res</i>	Residual

Introducción

Actualmente para la recuperación mejorada del petróleo se necesitan procesos capaces de obtener mayor porcentaje de crudo. Una tecnología muy prometedora son los procesos miscibles donde se requiere un gas de inyección puro o en mezcla para obtener altos rendimientos en la extracción terciaria del petróleo y el valor de la Presión Mínima de Miscibilidad (PMM) es un parámetro clave de este tipo de procesos. La PMM es la menor presión a la cual el gas de inyección y el crudo de un yacimiento llegan a ser miscibles a través de procesos por múltiples contactos, existiendo transferencia de masa entre la fase líquida (crudo) y la fase gaseosa (gas de inyección) a una temperatura específica; esta presión se obtendrá cuando la tensión interfacial es igual con cero. La presión mínima de miscibilidad depende de la temperatura, composición tanto del gas de inyección como del crudo.

El conocimiento de las tensiones interfaciales de hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos son parámetros termofísicos necesarios para procesos de extracción así como para el diseño de nuevas operaciones que tienen lugar en refinerías. Sin embargo, los datos experimentales correspondientes a compuestos puros son escasos en la literatura, particularmente cerca del punto crítico. Por lo tanto, las estimaciones teóricas de tensiones interfaciales son de particular importancia obteniéndose parámetros generalizados que abarcan amplios rangos de temperatura.

Varios procedimientos han sido propuestos para el modelo de tensiones interfaciales. Estos procedimientos pueden ser divididos en dos categorías: correlaciones empíricas y métodos basados en la termodinámica estadística donde se toma en cuenta el gradiente de la densidad entre los senos de las fases líquido-gas. Las correlaciones empíricas son: método del paracoro y correlación basada en el principio de los estados correspondientes, estas correlaciones exhiben comportamientos no satisfactorio para el cálculo de tensiones interfaciales de compuestos donde tiene fuerte presencia el hidrógeno. En los métodos basados en la termodinámica estadística encontramos la teoría de la perturbación, la teoría de la función de densidad y la teoría del gradiente donde se observa buen comportamiento para compuestos polares y no polares.

Con base a lo anteriormente expuesto, el propósito de este trabajo es estimar la tensión interfacial a partir de la teoría del gradiente de van der Waals para fluidos no homogéneos donde se involucra el uso de un parámetro de influencia tanto para fluidos puros como para mezclas; este parámetro lleva la información de la estructura molecular de la interfaz. El parámetro de influencia es obtenido vía la correlación de los datos experimentales de tensión superficial de fluidos puros y el parámetro de influencia de mezclas es obtenido usando una regla de mezclado.

El valor local de las propiedades como la densidad en equilibrio de las fases coexistentes y la energía libre de Helmholtz en la interfaz, son calculadas a partir de ecuaciones de estado cúbicas de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson utilizando reglas de mezclado simples.

En el presente trabajo se presenta el modelo matemático basado en la teoría del gradiente para estimar tensiones interfaciales (IFT) de compuestos puros, mezclas binarias y ternarias de hidrocarburos que contempla desde el metano hasta el eicosano tomando en cuenta el dióxido de carbono y el nitrógeno, y así finalmente determinar la presión mínima de miscibilidad de mezclas representativas del crudo.

Estructura de la Tesis

El resto de esta tesis ha sido dividido en 4 capítulos. En el capítulo 1 se presenta la importancia de la recuperación mejorada del crudo así como los diversos procesos de miscibilidad. En el capítulo 2 se proporcionan los métodos empleados por diversos autores hasta ahora publicados para determinar la presión mínima de miscibilidad. En el capítulo 3 se describen detalladamente el modelo matemático propuesto así como la nueva funcionalidad del parámetro de influencia presentando todas las ecuaciones involucradas para la estimación de la tensión interfacial y el método propuesto para estimar la presión mínima de miscibilidad. En el capítulo 4 proporciona la aplicación y validación del modelo desarrollado en el presente trabajo para compuestos puros, mezclas binarias y ternarias consideradas de forma tabulada como gráfica así como el análisis de los resultados obtenidos y la obtención de la presión mínima de miscibilidad. Finalmente se concluye y se incluyen recomendaciones derivadas a partir de este trabajo.

Capítulo 1

Generalidades

El presente trabajo se centra en el modelado matemático para el cálculo de la presión mínima de miscibilidad la cual es de suma importancia en la recuperación mejorada de crudos petroleros. En este capítulo se describen los procesos de recuperación, para concentrarse específicamente en los procesos de desplazamiento miscible; de esta forma se describen los métodos experimentales empleados con mayor frecuencia para determinar la PMM.

El petróleo es un recurso no renovable al menos en el corto tiempo y está claro que se agotará algún día; en la comunidad científica y en los círculos petroleros hay una teoría conocida como el cenit del petróleo o “pico de Hubbert” en la que establece que la producción mundial del petróleo llegará a su nivel máximo y después declinará tal como creció; esta teoría depende de muchos factores entre los que se encuentran posibles descubrimientos de nuevas reservas, aumento de eficiencias en yacimientos actuales, extracción profunda, nuevas tecnologías y mecanismos de extracción como la recuperación mejorada de petróleo secundaria o terciaria [1].

Se ha alcanzado cerca de 25,000 millones de barriles anuales de consumo a nivel mundial y nuevos descubrimientos de petróleo están alrededor de 8,000 millones de barriles anuales que de continuar con esta tendencia no tardará mucho en comprobar que se ha alcanzado la producción máxima de petróleo y a partir de entonces el precio podría alcanzar niveles inimaginables hasta ahora [2].

En México en la década de los 90, se hablaba de reservas petrolíferas para 40 años y con el tiempo este número al parecer a cambiado, debido a la declinación de la producción de Cantarell y la cada vez mayor demanda energética y dependencia de crudos petroleros en la que vivimos, cambiando el pronóstico a números que van desde los 10 a los 20 años como máximo de producción; entre menor es el número, el escenario parece catastrófico para el país [2].

El año 2007 será recordado como un año verdaderamente especial para la industria petrolera donde se alcanzó el precio mas alto por barril de crudo en la historia mundial [2] por arriba de los 100 dólares, para México esto ha representado ventajas económicas como país productor pero también grandes desventajas pues semejantes alzas provocan un incremento en todo lo relacionado directamente o indirectamente con el petróleo y sus derivados.

Las repercusiones de los precios impactan desde la agricultura y ganadería hasta la industria de servicios, turismo o entretenimiento por mencionar tan solo algunos ejemplos pues prácticamente en todos los ámbitos de nuestra vida somos impactados por el precio del energético que, hasta hace algunos años, era el suministro de energía mas barato y disponible y que gracias a ello debemos el enorme crecimiento industrial y económico del siglo XX, pero esta prosperidad del primer mundo a partir de la revolución industrial se ha pagado con combustibles fósiles que tarde o temprano se han de terminar.

Las técnicas de recuperación de crudo o petróleo han sido clasificadas en primaria, secundaria y terciaria [3], de acuerdo a la dificultad de obtención de crudo. Entre el 30 % y el 45 % del aceite de un pozo es recuperado actualmente por métodos tradicionales (recuperación primaria y secundaria) se estima que con el uso de nuevas tecnologías se pueda alcanzar un 65 % de recuperación [4], estos datos nos dicen que la disminución de la producción mundial del crudo se debe a que se han terminado la forma “fácil” para su obtención y ahora se investigan procesos tecnológicos para obtener cantidades de petróleo por recuperar en los puntos de extracción conocidos e incluso hasta abandonados.

En la recuperación primaria la extracción depende de la presión natural del yacimiento bajo el efecto del gradiente de presión existente entre el fondo de los pozos y el seno del yacimiento. La presión del yacimiento se origina por el deposito de diversas fuerzas: la expansión del gas natural, la fuerza gravitacional, la fuerza de flotación de la invasión de agua y una fuerza de expulsión debido a la compactación de las rocas de la reserva poco consolidadas [3].

En la recuperación secundaria se emplea para aumentar la presión necesaria para conducir al crudo a los pozos de producción. Los métodos de recuperación secundarios consisten en inyectar al yacimiento un fluido menos costoso para que el crudo mantenga el gradiente de presión. Estos fluidos se inyectan por ciertos pozos (inyectores), y desplazan o arrastran una parte del petróleo hacia los otros

pozos (productores). La inyección de agua permite elevar la recuperación del aceite originándose en sitio hasta un promedio del 25-30 %, con variaciones desde 15 hasta 40 % según el yacimiento [3].

En los procesos de recuperación terciaria o mejorada del crudo (EOR por sus siglas en inglés “Enhanced Oil Recovery”) existen métodos en los que se encuentran el uso de agentes químicos (polímeros, surfactantes), térmicos (estimulación con vapor y combustión en sitio), miscibles (inyección de solventes), y otros materiales eléctricos, microbianos, vibraciones, perforación horizontal, etc.

La inyección de gas es uno de los métodos más prometedores para programas de recuperación mejorada de crudo bajo condiciones económicamente dominantes. Una variedad de gases como nitrógeno, aire, gas natural, dióxido de carbono e hidrógeno, pueden ser utilizados en diferentes aceites según sean las características del yacimiento, naturaleza del gas y duración del proyecto.

La recuperación mejorada o terciaria (EOR) por inyección del gas ha sido empleada alrededor del mundo por décadas, tan solo en Estados Unidos en el 2004 alrededor de 130 proyectos activos alcanzaron más de 317,000 BPD (barriles por día) de crudo [5] como lo muestran la Figura 1.1 y 1.2. Los principales proyectos están implementados en Estados Unidos de América, Canadá, Venezuela, México, Trinidad, Libia y Turquía; de los cuales 80 proyectos conciernen a la inyección del CO_2 .

Históricamente la EOR muestra que el número de proyectos de inyección con gas se ha incrementado y ciertamente continuará haciéndolo. Esta tendencia indica que la inyección de gas cada vez es más conocida para emplearla en procesos de recuperación mejorada.

Estos gases pueden ser inyectados de manera continua, o bien por lotes alternados con inyección de agua. En el caso de aceites ligeros y medianos se pueden obtener tasas elevadas de recuperación por mecanismo de miscibilidad termodinámica. En lo general, un gas disuelto en el crudo tiene un efecto directo sobre las propiedades reológicas de la mezcla, la movilidad del crudo a través de la reducción de la viscosidad dinámica.

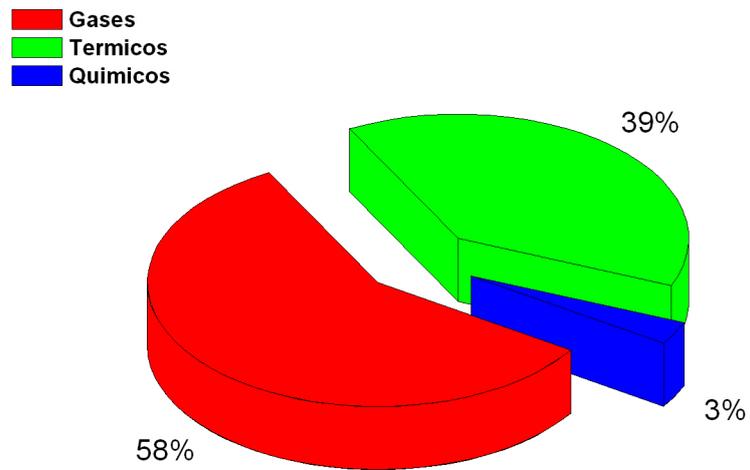


Figura 1.1: Proyectos activos con recuperación mejorada en EUA, 2004. [5]

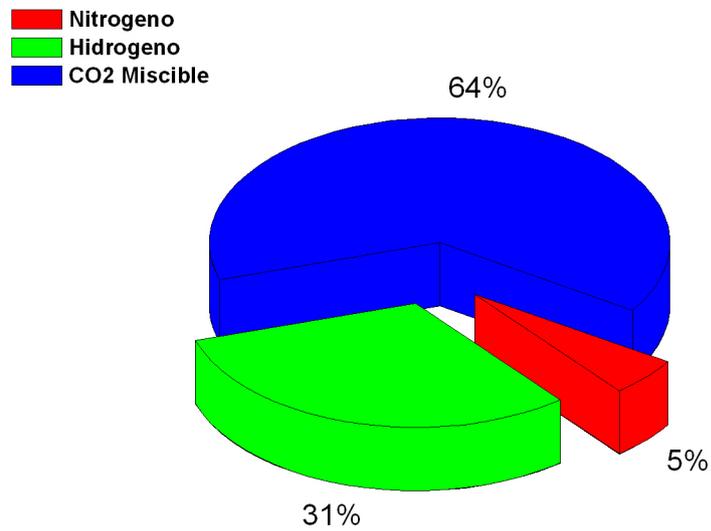


Figura 1.2: Producciones atribuidas por procesos de recuperación mejorada en EUA, 2004. [5]

La miscibilidad entre un gas y un crudo es considerada el mecanismo más importante y esto ocurre en sistemas cuando la presión es muy alta 450 bar [6] y varía de acuerdo a las características de cada yacimiento. En general, la presión requerida a la cual el gas es miscible con el crudo se denomina presión mínima de miscibilidad (PMM) y depende de la composición del gas y de la temperatura y composición del yacimiento.

1.1. Recuperación Mejorada

De acuerdo a la revisión de la literatura, una clasificación de los procesos EOR [3], las técnicas EOR se dividen en tres categorías: químicas, térmicas y de desplazamiento miscible como lo muestra la Figura 1.3.

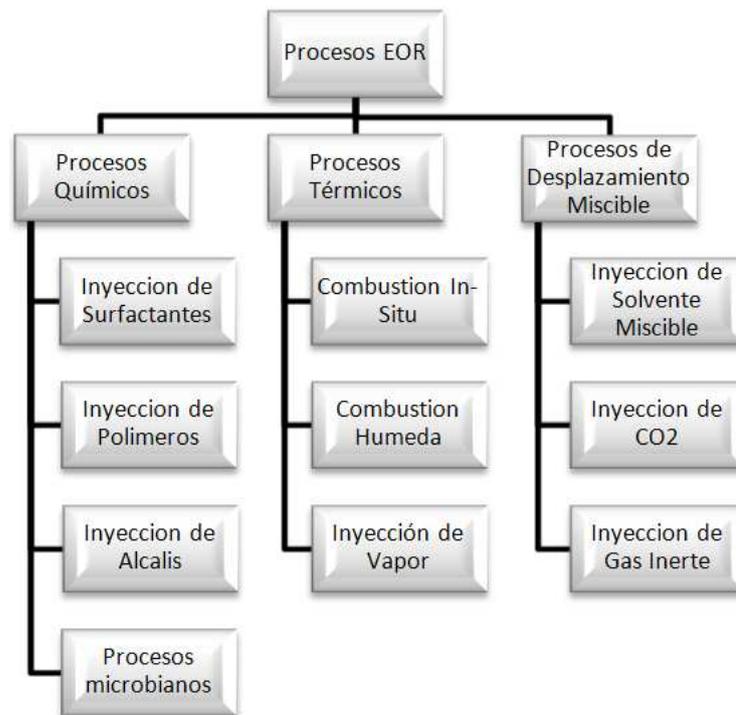


Figura 1.3: Clasificación de procesos EOR. [3]

Los procesos químicos involucran la inyección de un agente químico líquido, específicamente surfactantes o polímeros que pueden ser muy efectivos en el desplazamiento del crudo mediante la reducción de la tensión interfacial entre el líquido de desplazamiento y el crudo [7]. Estos procesos químicos se emplean fuertemente en la recuperación de crudos ligeros; aún cuando la inyección de agentes químicos es el más complejo por el diseño, formulación y tiempo que debe ser controlado el yacimiento [3, 8, 6].

La inundación microbiana es realizada inyectando una solución de microorganismos y sus nutrientes como el alcohol o la melaza industrial hasta los pozos de inyección en un yacimiento. Los microorganismos elaboran productos tales como ácidos, surfactantes, dióxido de carbono e hidrógeno al ingerir los nutrientes. Estos productos actúan sobre el crudo, lo que hace que mueva el aceite desde el yacimiento hasta los pozos de producción. La solución microbiana, los nutrientes, el banco resultante de aceite y los productos se mueven a través del depósito por medio de inyección de agua detrás de ellos [3, 8, 6].

Los procesos térmicos han sido utilizados extensivamente para el desplazamiento de crudos pesados, y consisten esencialmente en inyectar energía calorífica y agua en el yacimiento, con el fin de reducir notablemente la viscosidad del crudo. Los procesos térmicos involucran el uso de vapor, la combustión *in situ* y combustión húmeda para recuperar crudos pesados. Estos procesos ofrecen un enfoque prometedor de la recuperación mejorada del 70 % de la producción del mundo [3].

Los procesos de desplazamiento miscible involucran una tecnología moderada comparada con otros procesos de recuperación mejorada. Estos procesos implican la inyección de un disolvente como alcohol, hidrocarburos refinados, hidrocarburos gaseosos condensados, gases licuados de petróleo, dióxido de carbono o nitrógeno, que pueda disolverse en el aceite del yacimiento de crudo.

1.2. Procesos de Miscibilidad

Esta investigación se centra en el proceso de desplazamiento miscible que implica la inyección de un disolvente, para reducir las fuerzas capilares que causan la retención del aceite en los espacios del poro de las rocas del yacimiento. Este proceso es seguido por la inyección de un líquido o de un gas para arrastrar con mayor eficiencia la mezcla del disolvente-aceite hacia la superficie.

En los procesos miscibles (Figura 1.4), la eficiencia local del desplazamiento es afectada por los fuerzas de tensión superficial e interfacial, mojabilidad, presión capilar, y permeabilidad relativa [8]. Cuando una gota de un fluido inmisible es inmersa en otro fluido y estos descansan sobre una superficie sólida, el área superficial de la gota tomará un valor mínimo obedeciendo a una medida de las fuerzas que actúan en las interfaces fluido-fluido y roca-fluido. La medida de la fuerza de atracción hacia el seno del fluido por unidad de longitud que actúan sobre las interfaces mencionadas se les denomina tensión interfacial. La tensión interfacial entre dos fluidos represen-

ta la cantidad de trabajo requerido para crear una nueva unidad de superficie en la interfaz. La tensión interfacial también puede ser concebida como la medida de la no-miscibilidad de dos fluidos.

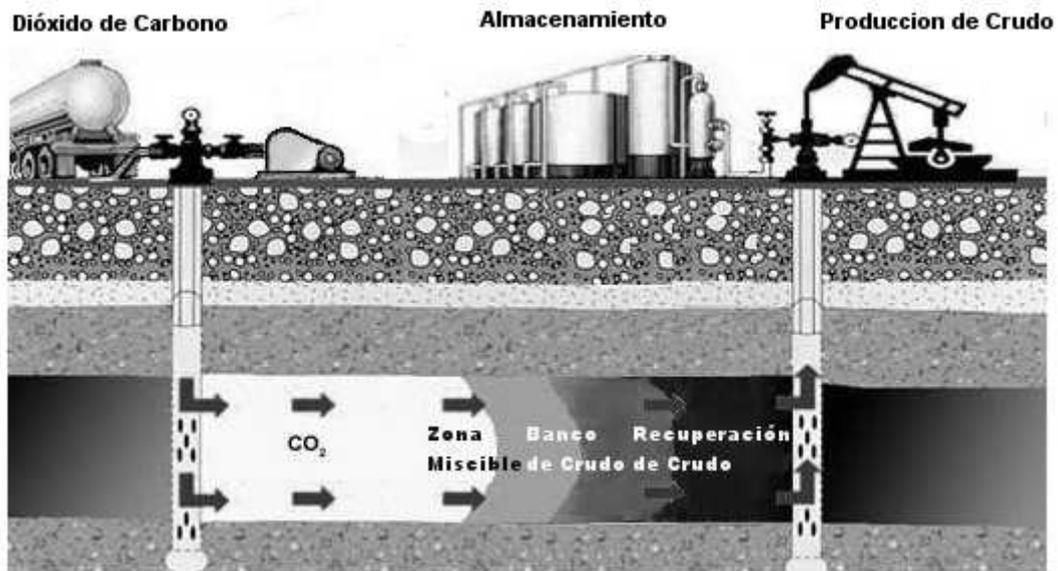


Figura 1.4: Recuperación mejorada con CO_2 .

La miscibilidad existe cuando dos fluidos son capaces de mezclarse en cualquier proporción sin formar una interfaz entre ellos [3, 9]. La miscibilidad es controlada por la presión, temperatura, composición del crudo en el yacimiento y la composición del fluido que desplaza al crudo [10]. Aunque muchos procesos miscibles han sido probados en campo, aún queda por determinar la composición para mantener la miscibilidad en el yacimiento y obtener un mayor rendimiento en la recuperación.

Los disolventes utilizados para el desplazamiento miscible son: nitrógeno, dióxido de carbón, gases de combustión (CO , CO_2 , H_2S), gas natural o gas natural enriquecido; estos fluidos a ciertas condiciones de presión, temperatura y composición del yacimiento pueden ser miscibles en el crudo.

El diagrama pseudoternario mostrado en la Figura 1.5 se utiliza a menudo para comprender el proceso de miscibilidad de mezclas complejas de hidrocarburos [11]. Sin embargo, este diagrama no debe ser utilizado para hacer predicciones cuantitativas. En este diagrama muestra un proceso de miscibilidad gas-aceite donde el gas de inyección es el metano (C_1), el crudo contiene hidrocarburos de peso molecular intermedios ($C_2 - C_6$) y los hidrocarburos más pesados representado por C_{7+} .

El diagrama de fases muestra las fases existente gas, líquido o gas-líquido para varias mezclas de componentes a una temperatura y presión. La región **A** representa

la fase gas (gas de inyección), mientras que la región **D** es la región líquida (aceite). En las regiones supercríticas **B** y **C**, se encuentra el gas denso y el líquido comprimido respectivamente. La región **B** muestra el intervalo de composiciones para una determinada temperatura y presión para que sea miscible la mezcla (gas-aceite) en la región del gas de inyección. La región **C** contiene las mezclas (gas-aceite) que son miscibles en la región líquida (en el crudo). Los puntos extremos de la línea de unión indican el vapor y líquido saturado que representan al gas de inyección y aceite en equilibrio. La línea de unión límite pasa a través del punto crítico. Si los fluidos tienen una composición intermedia igual o mayor que el de la composición crítica son inmediatamente miscibles o son capaces de llegar a ser miscibles con el crudo en la región **D** [11].

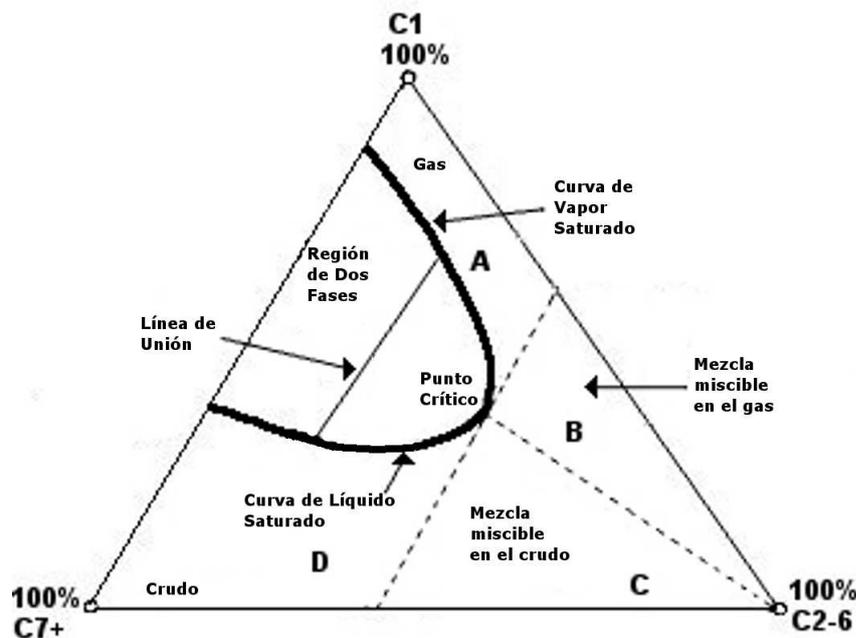


Figura 1.5: Diagrama pseudoternario. Condiciones físicas de sistemas de hidrocarburos a temperatura y presión fijas. [11].

Los procesos de miscibilidad al primer contacto entre el gas de inyección y el crudo se mezclan en todas las proporciones sin que se observe una interfaz entre ellos al ponerse en contacto. Es el método más simple y rápido para obtener un desplazamiento miscible entre el crudo y el disolvente para esto las composiciones de ambos fluidos deben ser muy parecidas. Los disolventes más comúnmente utilizados en este tipo de procesos son: butano, propano, y mezclas LPG (Liquefied Petroleum Gas) [12].

Los procesos de miscibilidad multicontacto son procesos mediante los cuales se pone en contacto el crudo con un gas de inyección que puede ser nitrógeno, dióxido de carbono o gas natural para que exista una transferencia de masa entre ambos fluidos y con esto crear el desplazamiento del crudo retenido en el yacimiento. Existen dos mecanismos para obtener la miscibilidad por múltiples contactos los cuales son: condensación del gas de inyección y vaporización del crudo [12].

El proceso de miscibilidad multicontacto por condensación del gas de inyección se presenta cuando existe la transferencia de compuestos presentes en el gas de inyección hacia el crudo y este proceso se conoce como unidad de condensación de gas. Si la transferencia de masa ocurre del crudo hacia el gas de inyección, desprendiéndose del crudo compuestos como el metano y el nitrógeno y se transferirse al gas de inyección junto con algunos hidrocarburos intermedios corresponde al proceso de vaporización de crudo.

Este capítulo aporta un panorama general de la situación actual en los procesos de extracción del petróleo, y la necesidad de procesos de recuperación mejorada capaces de obtener mayores porcentajes de extracción del crudo; y tal es el caso del tema de estudio, el cálculo de la presión mínima de miscibilidad pertenece a los procesos de desplazamiento miscible en la recuperación mejorada del petróleo.

Capítulo 2

Presión Mínima de Miscibilidad

La presión mínima de miscibilidad, es la menor presión a la cual el gas de inyección y el crudo de un yacimiento pueden llegar a ser miscibles a través de procesos por múltiples contactos, existiendo transferencia de masa entre la fase líquida (crudo) y la fase gaseosa (gas de inyección) a una temperatura específica [13].

La PMM es un parámetro clave en los procesos de desplazamiento miscible de recuperación mejorada del petróleo. Depende fundamentalmente de la temperatura, composición del gas de inyección y composición del crudo en el yacimiento.

Los parámetros que tienen efecto sobre la PMM [6] son los siguientes:

- La temperatura del yacimiento tiene efecto sobre la presión necesaria para lograr que la densidad del gas de inyección sea la necesaria para desplazamiento miscible.
- La PMM es inversamente proporcional a la cantidad total de componentes de hidrocarburos del C_5 al C_{30} presente en el yacimiento del crudo. Cuando estén presentes en mayor proporción estos hidrocarburos, menor será la PMM.
- La PMM se ve afectada por la distribución del peso molecular de los hidrocarburos del C_5 al C_{30} en el yacimiento del crudo. La presencia de componentes de bajo peso molecular promueven la miscibilidad y dan lugar a una menor PMM.
- La PMM se ve afectada en menor medida por diferentes hidrocarburos presentes en el yacimiento. Por ejemplo, la presencia de aromáticos resulta en una menor PMM en comparación con parafinas de similar puntos de ebullición.
- La PMM no se ve afectada por la presencia de hidrocarburos del C_2 al C_4 que pudieran estar contenidos en el crudo.

Los métodos de estimación de la PMM que a continuación se describen se dividen en métodos experimentales y modelos matemáticos. En los métodos experimentales se encuentran los de determinación directa e indirecta de la PMM. En los modelos matemáticos se encuentran las ecuaciones de estado (EdE), correlaciones empíricas y los modelos predictivos.

2.1. Métodos Experimentales

En los métodos experimentales para determinar la PMM se utilizan muestras de crudo y gas de inyección para realizar pruebas a nivel laboratorio. En estas pruebas se trabaja a temperatura constante y similar a la temperatura del yacimiento en estudio. Estas pruebas son costosas ya que, además de las muestras de fluidos y personal técnico especializado, demanda equipos especializados que trabajen a alta presión y consumen una apreciable cantidad de tiempo para la obtención de datos.

2.1.1. Determinación Directa

Los métodos mencionados en este apartado establecen el conocimiento para determinar directamente la PMM a través de criterios de miscibilidad observados en el procedimiento experimental.

2.1.1.1. Tubo delgado

En esta técnica el equipo consta principalmente de un tubo delgado enrollado en forma de espiral con una longitud que varía entre 7 y 23 m de longitud y con un diámetro capilar que se encuentra al rededor de 6.3 mm; este tubo está empacado con esferas de vidrio o con arena de 0.074 a 0.147 mm de diámetro [14]. El diagrama del equipo se muestra en la Figura 2.1, el equipo esta constituido por tres celdas de volumen variable para almacenar fluidos, una bomba de desplazamiento positivo, un transductor de presión, un regulador de contrapresión BPR (Back Pressure Regulator) y una celda donde se puede observar los cambios de color indicativos de la formación del frente miscible. Todo el equipo se coloca dentro de un baño con regulación de temperatura.

El tubo inicialmente se satura con el crudo a temperatura del yacimiento por encima de la presión de burbuja del aceite. El CO_2 a la temperatura del yacimiento y presión de desplazamiento es inyectado al tubo saturado de crudo por la parte superior. Este gas inicialmente se inyecta a una velocidad muy lenta de $1.2-2.5^m/hr$ para incrementarse gradualmente después de que 0.6 volúmenes de poro de gas hayan

sidio inyectados, el desplazamiento miscible termina cuando se hayan inyectado 1.2 volúmenes de poro de gas [14].

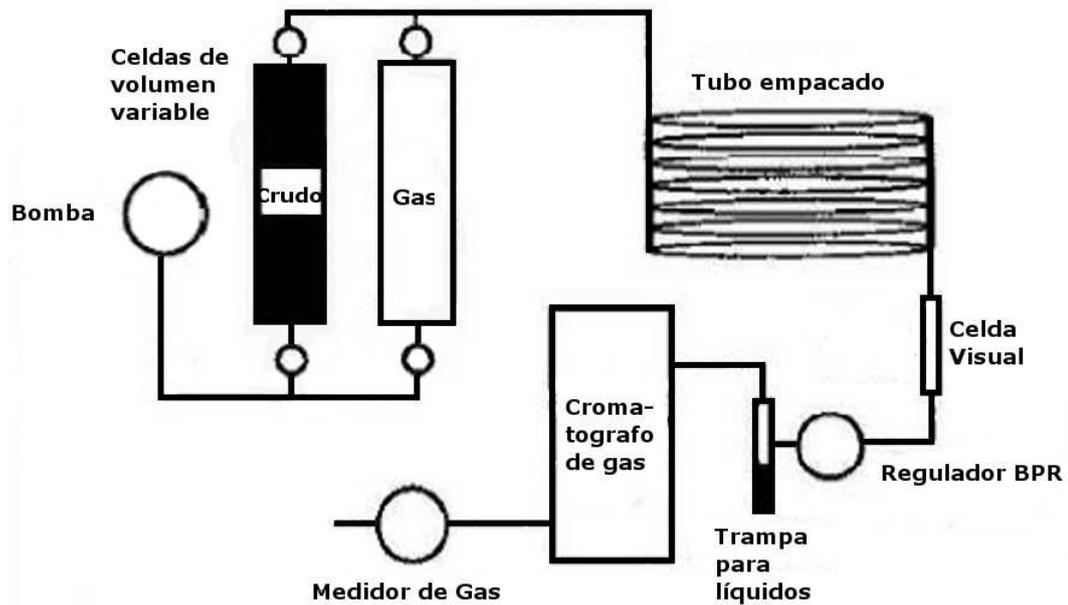


Figura 2.1: Diagrama experimental de la Técnica de Tubo Delgado. [14]

Para estimar la PMM mediante la técnica de Tubo Delgado es necesario realizar mínimo 5 pruebas de desplazamiento a distintas presiones y a temperatura constante utilizando el mismo gas de inyección durante estas pruebas para obtener una gráfica como se muestra en la Figura 2.2.

El criterio para elegir la PMM es mediante el cambio de pendiente de los puntos experimentales graficados, cuando cambia de pendiente la tendencia de dichos puntos se dice que la recuperación del crudo comienza a ser constante y que es donde se obtiene la PMM.

Cada punto representa una prueba realizada a una presión diferente con su respectiva recuperación de petróleo original en sitio (POES). A medida de que aumenta la presión se incrementa la recuperación hasta llegar a un punto en donde se mantiene constante. La presión donde comienza a ser constante la recuperación es la PMM. Para obtener cada punto se necesita un tiempo aproximado de una semana, por lo tanto para estimar la PMM por esta técnica es necesario contar con 5 semanas de arduo trabajo.

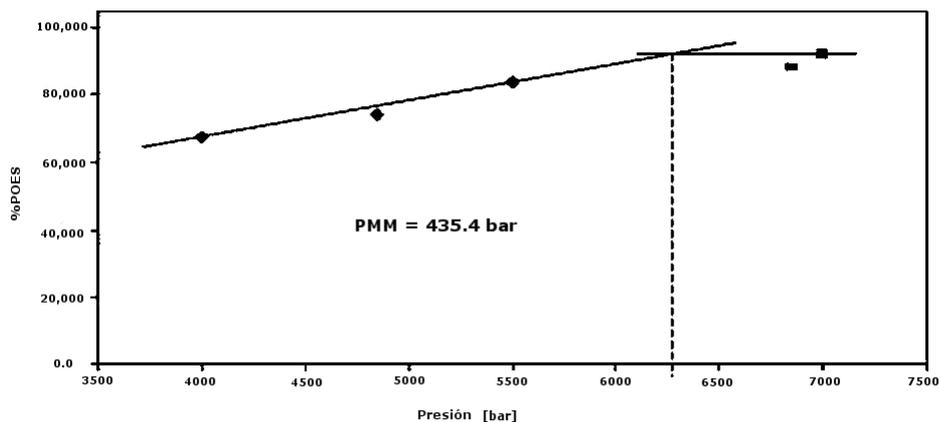


Figura 2.2: Determinación de PMM para el Ful FS/gas natural a 145°C. [15]

Las desventajas de este método experimental para determinar la PMM son:

- Consumen bastante tiempo experimental para llevar a cabo un dato de presión de desplazamiento entre la ejecución de la prueba, limpieza del equipo e inicio de la siguiente, por lo tanto es costosa esta prueba.
- La falta de un diseño y el procedimiento adecuado de funcionamiento del equipo debido a las excesivas caídas de presión al presentarse depositación de asfaltenos hasta tapan el tubo delgado.
- Falta de criterios precisos de miscibilidad, dando lugar a la interpretación errónea de la miscibilidad, tal como la predicción de la PMM a partir de las curvas de recuperación de crudo.

2.1.1.2. Burbuja Ascendente

En este método experimental el aparato consiste principalmente en un tubo transparente, montado verticalmente que trabaja a altas presiones dentro de un horno con regulador de temperatura [16], como se observa en la Figura 2.3. Para obtener un mejor registro del proceso de miscibilidad el equipo cuenta con una cámara que graba el proceso de evolución de la burbuja.

El procedimiento para determinar la PMM consiste en 4 pasos generales que se describen a continuación:

1. Se satura el tubo delgado con agua desionizada y destilada.
2. El crudo es inyectado por la parte superior con el fin de desplazar el agua, la presión del equipo puede ser regulada añadiendo o quitando agua.

- En la parte inferior del tubo se inyecta el gas a la temperatura y presión de trabajo, con una aguja de 2.5 a 5.0 cm de longitud. El diámetro de la aguja puede variar con el fin de controlar el tamaño de la burbuja.

El método de la burbuja ascendente permite una observación directa de la miscibilidad y requiere aproximadamente dos horas para obtener la PMM. Si la burbuja llega al tope de la columna a esas condiciones el gas de inyección no es miscible en el crudo, por lo que hay que aumentar la presión de trabajo hasta que la burbuja no llegue al tope de la columna; el criterio para obtener la PMM es cuando se está trabajado a las condiciones de miscibilidad entre el crudo y el gas de inyección.

Las principales desventajas de este modelo son:

- El método no puede proporcionar información cuantitativa de la composición del aceite que es miscible con el gas de inyección.
- El método depende de la interpretación de la miscibilidad por medio de la observación de las formas de las burbujas de gas.
- A medida que el crudo es mas pesado el método no funciona adecuadamente ya que incrementa su opacidad y no permite ver la burbuja de gas inyectado.

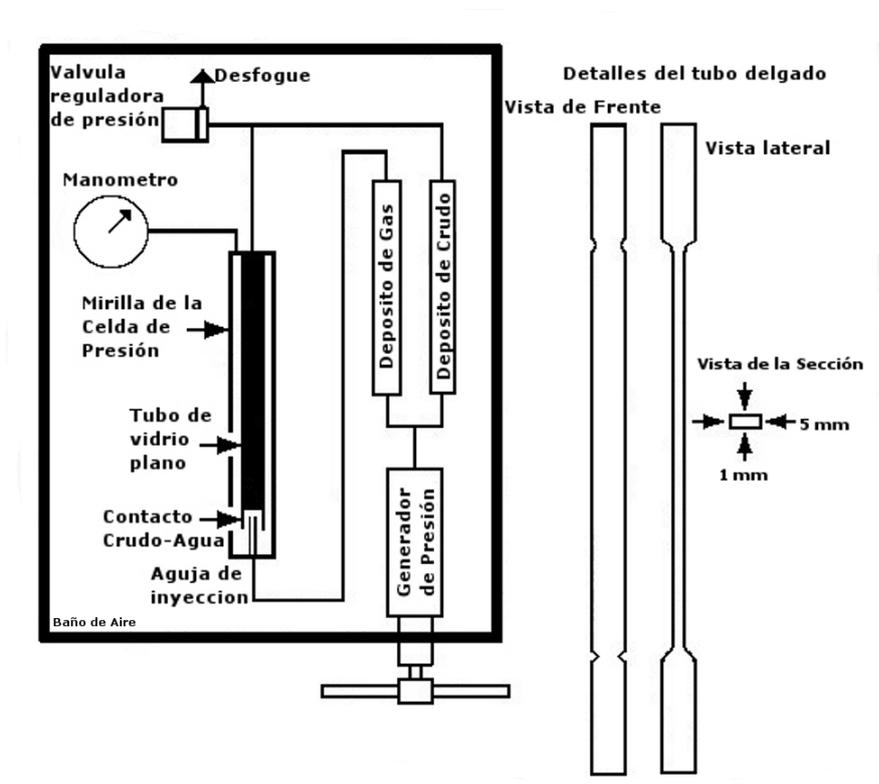


Figura 2.3: Diagrama experimental de la Técnica de Burbuja Ascendente. [16]

2.1.2. Determinación Indirecta

Existen métodos indirectos para determinar la presión mínima de miscibilidad, estos métodos consisten en conocer propiedades de los fluidos como lo es la tensión interfacial (IFT) y a medida que incrementa la presión la IFT disminuye hasta que es igual con cero; a este ultimo valor de tensión interfacial le corresponde una presión que le llamaremos PMM.

2.1.2.1. Teoría de la Tensión interfacial¹

En el seno de la fase líquida de un sistema, cada molécula es rodeada por moléculas de la misma especie, por lo tanto la fuerza neta de las moléculas es igual a cero. Las moléculas de la zona superficial no están rodeadas completamente por otras moléculas del líquido y por lo tanto estas moléculas están desequilibradas con un efecto neto hacia el seno del líquido. Esta medida de fuerza neta es normal a la superficie y será más baja mientras más pequeña sea dicha superficie. Esto es, que para una superficie mínima se cumple una energía mínima y por lo tanto se puede decir que la superficie de un líquido tiende a contraerse, el efecto resultante de estas fuerzas de contracción es lo que da origen a la tensión interfacial, permitiendo además que la superficie sea estable como se observa en la Figura 2.4.

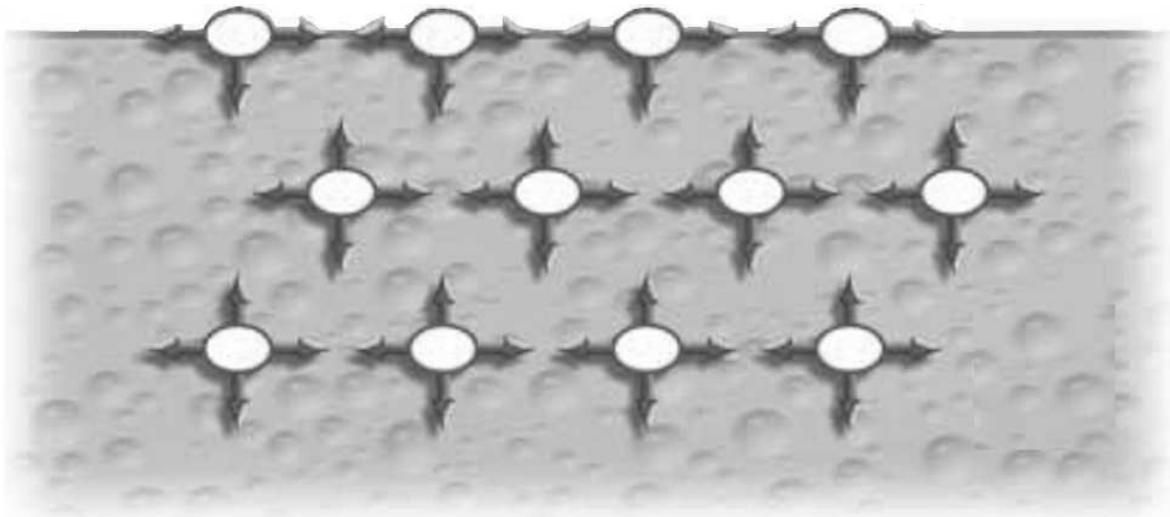


Figura 2.4: Fuerzas que interactúan en la fase líquida.

En *termodinámica* [17] la IFT es interpretada como el incremento en la Energía de Helmholtz (F) o Gibbs (G) del sistema cuando el área de la interfaz considerada

¹Recordando los términos *interfacial* y *superficial*, el termino *Interfacial* se utiliza como termino genérico para cualquier sistema que involucre dos o mas fases y la palabra *Superficial* se restringe para aquellos sistemas en donde algunas de las fases es gaseosa o indica específicamente la parte de una fase condensada bajo consideración por ejemplo: “la superficie de una gota de aceite en una emulsión agua-aceite” [FICS]

es aumentada reversiblemente en una cantidad infinitesimal dA a una temperatura, composición y volumen o presión constante, respectivamente. Esto se puede expresar en la Ecuación 2.1. Donde n es el número de moles que define la composición del sistema y σ es la tensión interfacial dada en ($\text{Energía}/\text{Área}$), F y G son la energía libre de Helmholtz y Gibbs, respectivamente.

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V,T,n} \quad (a) \qquad \sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T,n} \quad (b) \qquad (2.1)$$

En *mecánica* [17] la tensión interfacial es la fuerza de contracción por unidad de longitud, que actúa en la interfaz y es paralela a ella. Las dimensiones son Fuerza por unidad de longitud y usualmente tiene las unidades de $mN m^{-1} = mJ m^{-2}$.

La tensión interfacial es definida como la medida de la fuerza de atracción hacia dentro ejercida sobre las moléculas de la superficie de un líquido. Es la energía libre existente en la zona de contacto entre dos fases inmiscibles. Esta tensión interfacial tiene como consecuencia la contracción de la superficie. Cuando se ponen en contacto dos fases inmiscibles el sistema considerado estará formado por las dos fases y la interfaz de contacto entre ellas. Las moléculas de la interfaz estarán sometidas a diferentes magnitudes a las que están sometidas las moléculas en el seno de cada uno de las fases como lo presenta la Figura 2.5. Además se tendrán también interacciones de tipo van der Waals con las moléculas de la otra fase, lo que conduce a que la tensión de la interfaz tenga un valor intermedio entre las tensiones superficiales de los dos fluidos.

La interfaz consiste de una región delgada de espesor infinito que incluye las características de los respectivos senos de fluidos que están en contacto. La tensión interfacial es fuertemente afectada por variables termodinámicas tal como es la presión, temperatura y la composición en el seno de cada fase. La tensión interfacial es la resultante de las diferentes fuerzas en la interfaz, esto es un buen indicador de las diferencias de dos fases en contacto. Un valor alto de tensión interfacial, concierne a la gran diferencia que hay entre las fases. Si las propiedades (composición, densidad y viscosidad) de las dos fases en contacto son similares, la tensión interfacial disminuye[10].

En un sistema gas-aceite a determinadas condiciones de presión y temperatura, la tensión interfacial de las fases involucradas (gas de inyección-aceite) comienza a disminuir presentándose un desplazamiento de miscibilidad por múltiple contacto

dando origen a la disminución del crudo retenido en el medio poroso del yacimiento, obteniéndose con esto mayores recuperaciones del crudo residual.

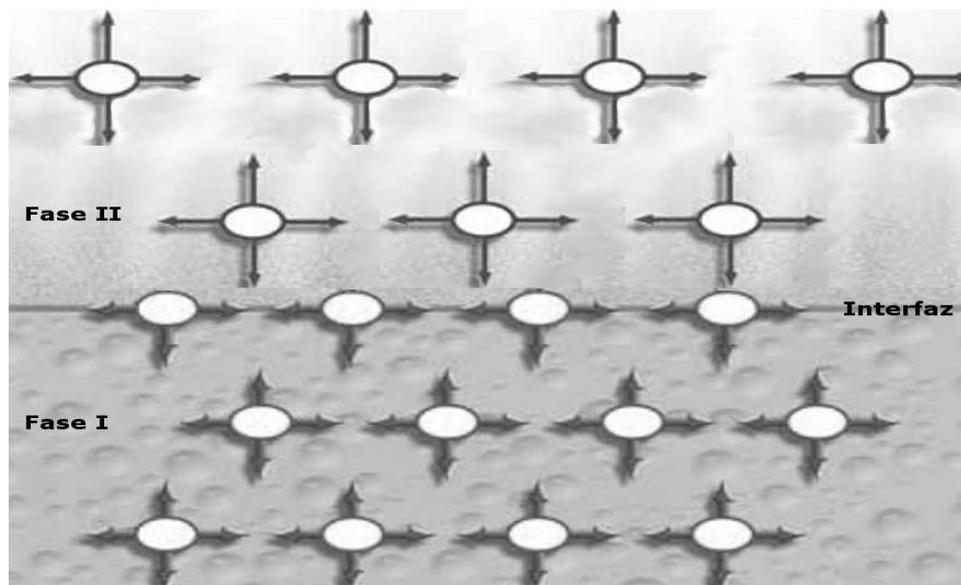


Figura 2.5: Sistema de dos fases inmiscibles.

Cuando se ponen en contacto dos fases líquidas inmiscibles que contienen múltiples componentes, empieza a ocurrir diversas interacciones de transferencia de masa que tiene lugar en la interfaz para alcanzar el equilibrio termodinámico. Estas interacciones incluyen simultáneamente la vaporización y condensación de los componentes entre las dos fases, principalmente por difusión debido a los gradientes de concentración y dispersión. Por lo tanto, en la tensión interfacial que es una propiedad específicamente de la interfaz, podrían reflejarse estas interacciones dinámicas que ocurren entre las dos fases gracias a las variaciones de las condiciones termodinámicas. Por consiguiente, el comportamiento dinámico de la tensión interfacial refleja todos los efectos de transferencia de masa en su valor instantáneo y que puede ser usado para caracterizar los mecanismos de transferencia de masa en la vaporización y/o condensación.

Los términos miscibilidad, solubilidad y tensión interfacial, son comúnmente usados en estudios de equilibrios entre fases. Una revisión de la literatura muestra que la tensión interfacial igual a cero es una condición necesaria y suficiente para la miscibilidad [10]. Blanco *et al.* [18] reportó mediciones del equilibrio líquido-vapor a 1.41 bar para la mezcla de metanol con *n*-pentano y *n*-hexano y determina la solubilidad en el punto crítico para la mezcla metanol/*n*-hexano a partir de los datos de miscibilidad medidos.

Lee [19] modificó el modelo de adsorción para el cálculo de tensiones interfaciales propuesto por van Oss *et al.* [20] incluyendo la difusión de la presión de equilibrio para calcular la tensión interfacial líquido-líquido. Este estudio relaciona la presión de equilibrio de la película interfacial y la tensión interfacial para predecir la miscibilidad de líquidos y reporta que la teoría de miscibilidad de líquidos puede ser aplicable a la solubilidad de un soluto en un disolvente. Por lo tanto, las propiedades termodinámicas de miscibilidad, solubilidad y tensión interfacial aparecen de alguna manera correlacionadas para un sistema ternario [10].

Simon *et al.* [21] midieron la IFT de un aceite en varias relaciones disolvente-crudo en la alimentación y utilizan un tensiometro interfacial a alta presión. Los resultados a partir de estos experimentos indican la dependencia de la IFT en la relación de disolvente-crudo en la alimentación. Se observó un incremento de la IFT al aumentar la concentración de CO_2 en la alimentación. La dependencia que existe de la IFT con la relación de disolvente-crudo en la alimentación indica la influencia de la transferencia de masa en las variaciones de la IFT. Existe una amplia variedad de técnicas de medición de tensión interfacial entre dos fases líquidas inmiscibles que han sido reportadas en la literatura durante el siglo pasado. La elección particular del método para la medición de la tensión interfacial depende en gran medida del propósito y de la adaptabilidad de la técnica para las condiciones de experimentación.

Los métodos ampliamente utilizados para la medición de la IFT puede ser dividida en tres grupos [17, 22]:

- Métodos basados en la medición de una fuerza: Método del anillo, Método del Plato (Wilhelmy)
- Métodos basados en la medición de la presión: método de elevación capilar, método de presión de burbuja.
- Métodos basados en la medida geométrica o de deformación de una interfaz en un campo gravitacional: método de la gota pendiente, método de la gota colocada, método de la ruptura de menisco, método de la gota giratoria y método de desaparición de la tensión interfacial (VIT).

2.1.2.2. Método de Desaparición de la Tensión Interfacial

Para superar las desventajas de los métodos experimentales convencionales para la determinación de la miscibilidad, una nueva técnica consiste en la desaparición de la tensión superficial (por sus siglas en inglés Vanishing Interfacial Tensión VIT) la cual se ha divulgado recientemente para la evaluación de la miscibilidad del crudo

[23, 24, 25]. Este método se basa en el echo de cuando se alcanzan la condiciones de miscibilidad se tiene un valor en la tensión interfacial igual a cero.

Esta nueva técnica de desaparición de la tensión interfacial es descrita por Rao [23], para determinar la miscibilidad de gas-aceite y consiste en medir la tensión interfacial entre el gas inyectado y el crudo a temperatura del yacimiento y a presiones resultantes de diferentes enriquecimientos del gas inyectado.

El montaje experimental utilizado para medir la tensión interfacial se muestra en la Figura 2.6 y consiste en una celda de alta presión de Hastelloy con ventanas de cristal de zafiro. Cuenta con un tubo capilar en la parte superior a través del cual las gotas de aceite pasan dentro de la fase gas de los alrededores. Un sistema de conducción de fluidos consiste en una celda de presión, bombas de alta presión y un regulador de contrapresión que alcanza presiones elevadas. Todo el sistema se encuentra en un horno a temperatura constante. Las ventanas de vidrio permiten la captura de imágenes del perfil de la gota utilizando una fuente de luz de un lado y un sistema de cámaras en el lado opuesto.

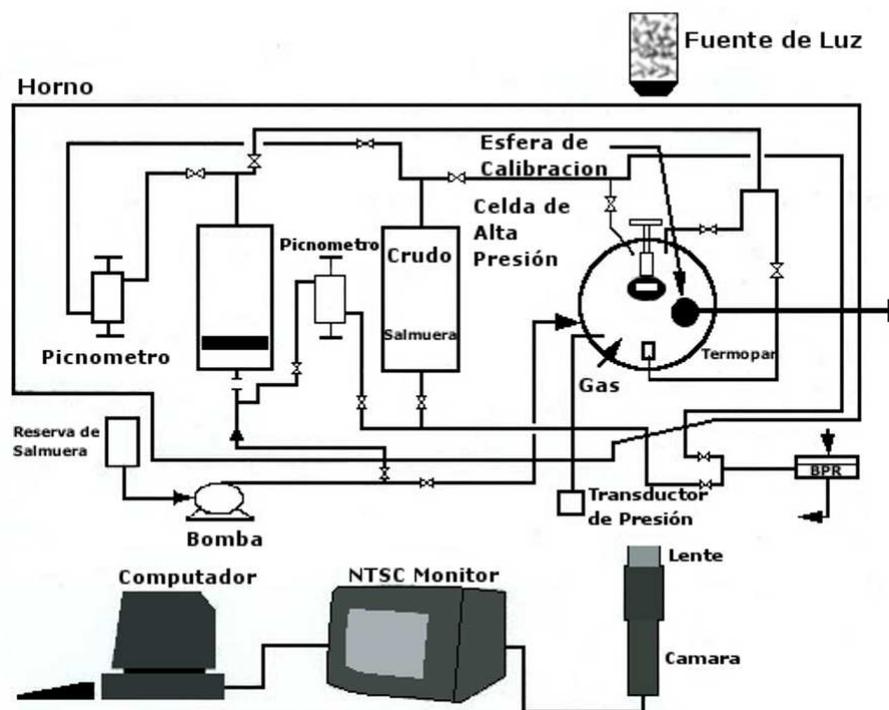


Figura 2.6: Sistema de alta presión y temperatura. [23]

En éste método, la tensión interfacial del crudo se mide a temperatura de yacimiento en función de la presión y del gas de enriquecimiento. La miscibilidad del crudo se determina extrapolando la tensión interfacial a cero en el diagrama de

tensión interfacial *versus* presión. Además de ser cuantitativa por naturaleza, esta técnica es relativamente rápida (1-2 días) y así como rentable.

2.1.3. Experimentos PvT

Las pruebas PVT son análisis de presión (P), volumen (v) y temperatura (T) que se realizan al nivel de laboratorio para determinar propiedades termodinámicas del crudo; con el propósito de analizar los yacimientos partiendo de los resultados de estos estudios para determinar los diversos parámetros y metodologías que se desarrollarán para que el yacimiento sea productivo, ya que al saber cuál será el comportamiento del fluido se buscará la manera de obtener una mayor recuperación. Se puede evitar producir de una manera ineficiente, alargando la vida del yacimiento.

Los experimentos PVT soportan los cálculos que permiten determinar las reservas del yacimiento y predecir el comportamiento de producción a medida que el yacimiento se va explotando.

Un punto clave en estos experimentos es obtener una muestra representativa del crudo. La muestra proveniente del separador (muestra en superficie) donde se toman muestras de gas y líquido simultáneamente y posteriormente es recombinada en el laboratorio. El otro tipo de muestra es tomada en el fondo del yacimiento (muestra de fondo), es el tipo de muestra recomendada para realizar los experimentos PVT ya que representa las condiciones más representativas del yacimiento. Las pruebas que se realizan en estos experimentos PVT son: volumen relativo, densidad del líquido, experimentos de liberación diferencial, prueba de hinchamiento [14].

Los métodos experimentales descritos anteriormente aportan una base de datos que una vez conociendo la incertidumbre de los mismos permitirán ser comparados con los estimados en este trabajo.

2.2. Modelos Matemáticos

Un modelo matemático es uno de los tipos de modelos científicos que emplean un formalismo matemático para expresar en este caso, un valor estimado del valor real de la PMM. Estos modelos generalmente tienen parámetros ajustables de acuerdo a datos experimentales, haciendo dependiente el modelo a estos datos experimentales para poder generar nuevos valores y al mismo tiempo minimiza los posibles errores de medición.

2.2.1. Ecuaciones de Estado

Una ecuación de estado (EdE) es una expresión analítica que relaciona la presión, temperatura y el volumen molar de sustancias puras o mezclas por medio de relaciones semiteóricas o empíricas. Las ecuaciones de estado deben cumplir una serie de requisitos tales como:

- Ser válida en un amplio intervalo de densidades y temperaturas. Esto es importante en los cálculos de equilibrio entre fases de mezclas constituidas por especies moleculares distintas.
- Aplicable a una variedad de mezclas.
- Poseer el mínimo de parámetros ajustables.

Las ecuaciones de estado se pueden clasificar como: teóricas, empíricas y semi-empíricas. Las ecuaciones teóricas pueden ser sencillas o muy complejas. En el primer caso suelen sufrir limitaciones inherentes del modelo que emplean. En el segundo caso, su complejidad es tal que impide su manejo aún con la ayuda de un computador como las ecuaciones basadas en la teoría de la perturbación y la teoría de la perturbación de cadena dura.

Las ecuaciones de estado empíricas por el contrario, proporcionan una vía rápida y comparativamente simple para el cálculo de propiedades termodinámicas. Sin embargo, las ecuaciones de alta precisión están a menudo limitadas a conjuntos reducidos de sustancias y hacen uso de un gran número de parámetros.

En la Tabla 2.1 se enlistan diversas Ecuaciones de Estado que han sido publicadas por diversos autores [26].

Los cálculos del comportamiento entre fases de crudos del yacimiento son rutinariamente realizados utilizando Ecuaciones de Estado en la industria del petróleo. La ecuación ampliamente utilizadas son la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) [27] y de Peng-Robinson (PR) [28], debido a que tienen pocos parámetros ajustables a partir de datos experimentales y son sencillas para el manejo computacional.

Antes de usar cualquier ecuación de estado para el cálculo del comportamiento de las fases, es necesario calibrar la ecuación de estado con datos experimentales ajustando parámetros para minimizar la diferencia entre la predicción y los valores medidos.

Tabla 2.1: Ecuaciones de Estado (EdE). [26]

<i>Ecuación de Estado</i>	<i>Año</i>
Redlich-Kwong (RK)	1949
Prigogine	1957
Reiss et al.	1959
Thiele	1963
Guggenheim	1965
Flory	1965
Carnahan-Starling	1969
Scott et al.	1971
Soave Redlich Kwong (SRK)	1972
Beret & Prausnitz (PHCT)	1975
Fuller	1976
Peng-Robinson (PR)	1976
Chen & Kreglewski	1977
Boublik	1981
Patel-Teja (PT)	1982
Adachi et al.	1983
Kim (SPHCT)	1986
PACT	1986
Stryjek-Vera (SV)	1986
Wertheim (TPT)	1987
Trebble & Bishnoi (TB)	1987
Yu & Lu	1987
Wertheim & Chapman (SAFT)	1988
Schwartzentruber & Renon	1989
Helling & Franck	1990
Banaszak et al.	1994
Flory-Dimer (GF-D)	1994
Shah et al.	1994
Kontogeorgis et al.	1996

2.2.2. Correlaciones y Métodos Analíticos

Las correlaciones que se encuentran en la literatura se desarrollaron a partir de valores experimentales de PMM obtenidos por la técnica de tubo delgado para tipos de crudos en donde se involucran las variables de las cuales depende la PMM como son: composición, temperatura, peso molecular del crudo y composición del gas. Estas correlaciones se han presentado para distintos gases de inyección como el CO_2 , N_2 y gas natural. A continuación se presentan algunas correlaciones [29, 30] con Inyección de CO_2 y N_2 .

National Petroleum Council [31]

Proponen una correlación empírica que puede estimar la PMM, esta correlación usa como parámetros principales la gravedad °API y la temperatura del yacimiento como se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Corrección de la PMM por la temperatura del yacimiento.

°API	PMM [bar]	T [°C]	Presión Adicional [bar]
<27	275.8	<49	0
27 - 30	206.8	49 - 65.5	13.8
>30	82.7	65.5 - 93	24.1
>30	82.7	93 - 121	34.4

Las limitaciones de esta correlación es: temperatura del yacimiento menor a 121°C.

Pretroleum Recovery Institute [31]

Proponen una correlación para el cálculo de la PMM (Ecuación 2.2) , sólo toma en cuenta la temperatura del yacimiento mayor que la temperatura crítica del gas de inyección.

$$PMM = 1071.82893 \times 10^{\left(2.772 - \frac{1519}{T_o + 460}\right)} \quad (2.2)$$

Yelling W.F, Metcalfe R.S [32]

Para esta correlación se toma en cuenta la temperatura del yacimiento T_0 (Ecuación 2.3), con respecto a la composición del crudo, tiene poco efecto sobre la PMM. las limitaciones de esta correlación es la temperatura del yacimiento de 35 a 89°C.

$$PMM = 1833.7217 + 2.251805 \times T_0 + 0.1800674 \times T_0^2 - \frac{103949.93}{T_0} \quad (2.3)$$

Glaso [30]

En estas correlaciones (Ecuación 2.4 y 2.5) se toman en cuenta el peso molecular (PM) de la fracción pesada C_{7+} , la fracción de los componentes intermedios en el crudo y la temperatura del yacimiento T_0 .

Para $PM_{C_{7+}} > 160$

$$PMM = 6364.0 - 12.090 PM_{C_{7+}} \left(1.127 \times 10^{-12} \times PM_{C_{7+}}^{5.258} \times e^{23025 \times PM_{C_{7+}}^{1.703}} - 20.80 \right) \times T_0 \quad (2.4)$$

Para $PM_{C_{7+}} < 160$

$$PMM = 7695.0 - 12.090 PM_{C_{7+}} \left(1.127 \times 10^{-12} \times PM_{C_{7+}}^{5.258} \times e^{23025 \times PM_{C_{7+}}^{1.703}} - 39.77 \right) \times T_0 \quad (2.5)$$

Hansen [30]

Proponen una correlación que toma en cuenta el peso molecular (PM) de los componentes intermedios en el crudo hasta la fracción de C_6 (Ecuación 2.6), de los componentes pesados y la temperatura del yacimiento.

$$PMM = 0.5216 \left(\frac{Z_{C_2-C_6}}{PM_{C_{7+}} \times (T_0 + 460)} \right) + 14.5 \quad (2.6)$$

Sus limitaciones son: PMM de 317 bar a 550 bar

Debido a que las correlaciones analíticas se derivan a partir de datos experimentales estas contiene muchas desventajas como: intervalos de temperatura, presión de saturación, peso molecular promedio y propiedades críticas de la mezcla muy estrechos, así como aplicados a ciertos tipos de crudos (liviano, ligero y pesado), lo anterior expuesto hace que las correlaciones sean muy específicas y difícilmente empleadas.

Los métodos analíticos han sido ampliamente utilizados en los últimos años para calcular la presión mínima de miscibilidad y el enriquecimiento mínimo de miscibilidad (EMM) para sistemas reales [33]. El principio de aplicación, implica estimaciones en las que todas las líneas de unión dominantes se intersecan en un sistema multicomponente y por lo tanto estas líneas de enlace o líneas de unión clave pueden ser utilizadas para la determinación de la PMM. Las líneas de unión clave son primero determinadas por varios incrementos de presión. La PMM es definida como la presión a la cual una de las principales líneas se convierte en una línea de enlace crítica, esto es, la línea de unión tangencial de longitud cero en el punto crítico. La mezcla de aceite-gas debido a efectos de dispersión afecta la eficiencia y por lo tanto, la recuperación del aceite. Los efectos de dispersión son mucho más propensos en campo que la observada en laboratorio debido a que en este último se tiene mayor control en un volumen pequeño de mezcla a analizar. Las principales desventajas de la técnica analítica es que es necesaria una buena ecuación de caracterización del estado líquido para obtener una buena estimación.

2.2.3. Métodos Predictivos

La tensión interfacial es una importante propiedad para muchos procesos como el de la recuperación mejorada del petróleo por inyección de gas y de químicos ocurriendo fenómenos de transferencia de masa. Sin embargo, los datos experimentales de la tensión interfacial para sistemas de fluidos complejos que involucran sistemas multicomponentes en ambas fases son escasos.

Por lo anterior expuesto, se requiere de un modelo computacional simple y preciso para la estimación y/o predicción de la tensión interfacial en sistemas multicomponentes de hidrocarburos. Han sido propuestos varios modelos en la última década para el cálculo de tensión interfacial de fluidos simples y mezclas.

Los modelos más importantes son: modelo de Paracoro [34, 35], la teoría de los estados correspondientes [36], correlaciones termodinámicas [37] y la teoría del gradiente [38]. Aunque todos estos modelos están basados en antecedentes teóricos, requieren de parámetros determinados experimentalmente para estimar y/o predecir la tensión interfacial. Las bases de los antecedentes y los procedimientos relacionados en estos modelos son discutidos a continuación.

2.2.3.1. Modelo del Paracoro

Este modelo es el más antiguo de todos los modelos de estimación y/o predicción de la IFT y por su simplicidad es aún más utilizado en la industria del petróleo para estimar la tensión interfacial entre fluidos. Las densidades correlacionadas empíricamente son utilizadas para estimar la tensión interfacial.

Macleod-Sundge [34, 35] relaciona la tensión superficial de un compuesto puro con la diferencia de densidad entre las fases representados en la Ecuación 2.7 :

$$\sigma^{\frac{1}{4}} = P (\rho_M^L - \rho_M^V) \quad (2.7)$$

donde σ es la tensión superficial en mN/m , ρ_M^L y ρ_M^V son las densidades molares de la fase líquida y vapor, respectivamente, en $gmol/cm^3$ y la constante de proporcionalidad entre IFT y $\Delta\rho$, P es conocido como el Paracoro. Los valores del Paracoro de varios compuestos puros fueron determinados a partir de datos experimentales de tensión superficial usando la Ecuación 2.7.

La ecuación propuesta por Macleod-Sudgen [34, 35] fue después extendida para mezclas de hidrocarburos multicomponente utilizando la técnica simple del promedio molar de Weinaug *et al.* [39] para el Paracoro de la mezcla (Ecuación 2.8).

$$\sigma^{\frac{1}{4}} = \rho_M^L \sum x_i P_i - \rho_M^V \sum y_i P_i \quad (2.8)$$

donde x_i y y_i son las fracciones molares de equilibrio del componente i en la fase líquida y vapor respectivamente, y P_i es el Paracoro del componente i . Los valores del Paracoro de compuestos puros son utilizados en la Ecuación 2.8 para calcular la tensión interfacial de las mezclas, considerando que los valores del Paracoro de un componente en la mezcla son lo mismo que cuando es puro [14].

Este modelo fue extensamente utilizado para la estimación de tensiones superficiales de compuestos puros y mezclas binarias. Sin embargo, el modelo da pobres predicciones de IFT en mezclas complejas multicomponentes de hidrocarburos [40]. Varios intentos fueron propuestos para mejorar las estimaciones del modelo de Paracoro para sistemas multicomponente. Estos intentos son en su mayoría dirigidos a la mejora de la técnica de Weinaug *et al.* [39] del promedio molar para la determinación del Paracoro de la mezcla. Otros utilizaron reglas complejas de mezclado para sistemas multicomponentes incorporando parámetros que dependen de la diferencia de la densidad entre las fases de los fluidos [40]. Todas estas modificaciones están destinadas a reproducir los datos experimentales basados en las correlaciones empíricas y parece que no hay una sólida fundamentación teórica asociada con ellos.

En la aplicación del modelo de Paracoro para mezclas multicomponentes, los valores de Paracoro de componentes puros son utilizados en estimaciones de IFT, considerando cada componente de la mezcla como si los otros no estuvieran. Las interacciones que tienen lugar entre los diversos componentes en una mezcla multicomponente son significativas y por lo tanto el Paracoro del componente puro es incapaz de tener en cuenta las interacciones de cada componente en la mezcla, a esto se le atribuyen las estimaciones pobres de la IFT con el Modelo del Paracoro en sistemas multicomponentes de hidrocarburos.

El valor del Paracoro de algunos compuestos está relacionado con su peso molecular. Firoozabadi *et al.* [41] muestran la relación de la línea recta entre el Paracoro y el peso molecular para los n -alcanos. También estos autores calculan el Paracoro de varios cortes de destilación de algunos crudos con el fin de medir la tensión superficial y mostraron una relación cuadrática entre el Paracoro y el peso molecular para todos los cortes de los crudos, excepto para los residuos. Esto lo atribuyen a la discontinuidad para fracciones de residuos pesados en gran parte debido a la presencia de asfaltenos.

La gráfica de Firoozabadi *et al.* [41] muestra el efecto del peso molecular en el Paracoro para los cortes de crudo y *n*-parafinas en la Figura 2.7.

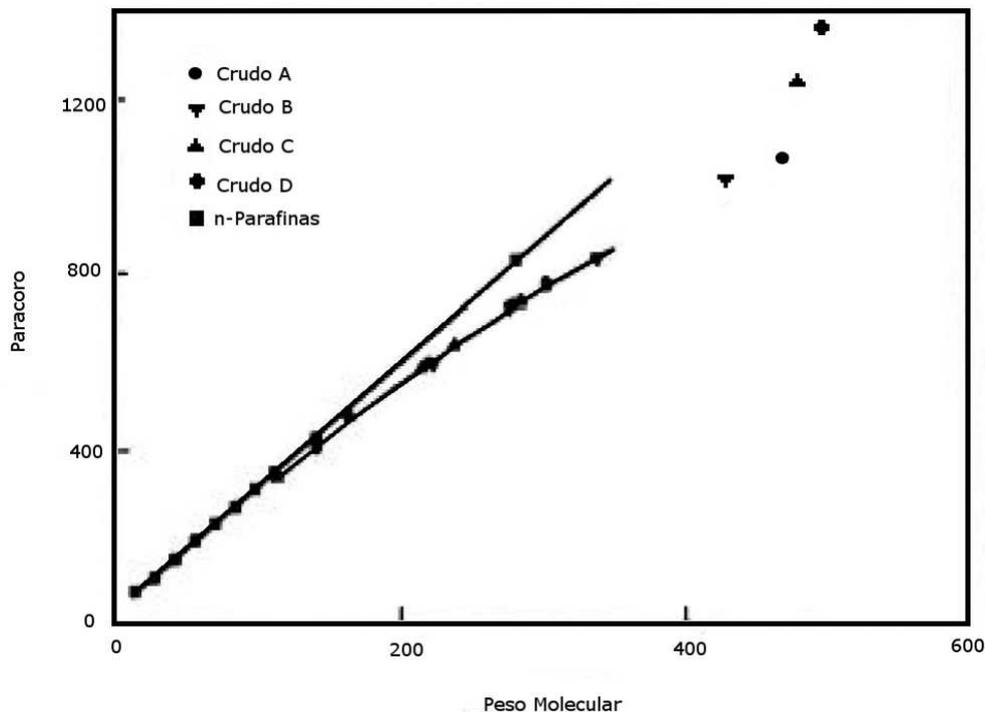


Figura 2.7: Paracoro *vs* Peso Molecular para crudos y *n*-Parafinas [41].

Firoozabadi *et al.* [41] determinaron el Paracoro de diversos crudos a diferentes presiones y reportaron valores similares de Paracoro para cortes individuales de crudo en todas las pruebas de presión. Los datos muestran que el Paracoro es independiente de la presión tal y como se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Efecto de la Presión en el Paracoro.[41]

<i>Crudo</i>	<i>PM</i> [g/gmol]	<i>P</i> [MPa]	σ [mN/m]	<i>Paracoro</i>
A	303.0	13.88	13.9±0.3	772
A	303.0	6.98	17.5±0.6	777
A	303.0	0.09	27.6	780
B	338.5	6.98	16.2±0.5	826
B	338.5	3.5	19.2±0.4	828
C	285.0	6.98	19.1±0.4	738
C	285.0	3.5	20.4±0.4	729
C	285.0	0.09	30.2	750

2.2.3.2. Teoría de los Estados Correspondientes

La teoría de los estados correspondientes utilizada para aproximar la IFT está basada en el principio de que en un líquido puro, la tensión interfacial vapor-líquido

se reduce gradualmente con la temperatura y desaparece en el punto crítico. Van der Waals [42] propuso una ecuación que correlaciona la tensión interfacial utilizando la ley de los estados correspondientes (Ecuación 2.9):

$$\sigma = \sigma_0 (1 - T_r)^\beta \quad (2.9)$$

donde T_r es la temperatura reducida, los parámetros σ_0 y β son parámetros arbitrarios. Van der Waals sugirió que β sea considerado como un parámetro universal.

Ferguson [43] mostró posteriormente que la tensión superficial puede ser representada considerando β como un parámetro específico y sugiere un valor de 1.21 para cuando los datos sean limitados. Guggenheim recomienda un valor de 1.22 basado en un estudio teórico. Wright [44] determinó β experimentalmente para 14 diferentes compuestos y reportó variaciones entre 0.994 y 1.23.

Brock y Bird [36] obtuvieron el parámetro σ_0 a partir de las propiedades críticas utilizando un valor empírico $\beta = 11/9$ reportado por Guggenheim [45] y propusieron la Ecuación 2.10 para la tensión interfacial:

$$\sigma = A_c (1 - T_r)^{11/9} \quad (2.10)$$

donde A_c es determinado por la Ecuación 2.11:

$$A_c = (0.132\beta_c - 0.279) \left(\frac{P_c^{2/3}}{T_c^{1/3}} \right) \quad (2.11)$$

El parámetro β_c es la pendiente de la gráfica de la presión de vapor reducida *versus* temperatura reducida para el punto crítico y es determinado por la Ecuación 2.12:

$$\beta_c = 0.9076 \left(\frac{1 + (T_b/T_c) \ln(P_c/P_a)}{1 - \frac{T_b}{T_c}} \right) \quad (2.12)$$

donde T_b es la temperatura de ebullición de las sustancia y P_a es la presión atmosférica.

Sin embargo, las principales desventajas de las correlaciones a partir de la teoría de los estados correspondientes solo son aplicables para fluidos puros.

2.2.3.3. Correlaciones Termodinámicas

Existen modelos para estimar y/o predecir la tensión superficial con correlaciones termodinámicas (Ecuación 2.13) para fluidos puros. Ecker *et al.* [46] consideró la

superficie y el seno de la especie pura con en N' y N moléculas, respectivamente. La tensión superficial σ de la superficie del sistema es definida como la diferencia entre la energía libre de Gibbs G para el sistema de un área superficial Ω y la energía libre del mismo sistema con área superficial cero.

$$\sigma\Omega = G - (N - N') \mu^0 \quad (2.13)$$

donde μ^0 es el potencial químico del seno del líquido puro.

Las funciones de partición del modelo fueron aplicadas para llegar a la Ecuación 2.14 para la energía libre de Helmholtz F del sistema.

$$F = -NkT \ln \left[q e^{\frac{u_c}{RT}} \right] - N'kT \ln \left[q' e^{\frac{u'_c}{RT}} \right] \quad (2.14)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, q es la función de partición para el seno del líquido, u_c es la energía configuracional molar para el seno del líquido, R es la constante de los gases, q' es la función de partición de la superficie y u'_c es la energía configuracional molar de la superficie.

Para obtener el potencial químico del seno de la fase líquida se asume que a presiones bajas a moderadas, el término PV para líquidos puede ser no considerado y por lo tanto es razonable asumir que la Energía libre de Helmholtz y Gibbs son iguales. Entonces, el potencial químico puede determinarse utilizando la Ecuación 2.15.

$$\mu^0 = -kT \ln \left[q e^{\frac{u_c}{RT}} \right] \quad (2.15)$$

Considerando la equivalencia de energía de Helmholtz y Gibbs, las Ecuaciones 2.13 a 2.15, al ser igualadas y acomodando términos, permite obtener una relación para tensiones superficiales para líquidos puros mediante la Ecuación 2.16:

$$-\frac{\sigma w}{kT} = \ln q' + \frac{u'_c}{RT} + \frac{\mu^0}{RT} \quad (2.16)$$

donde w es la área superficial por molécula y es dado por $\frac{\Omega}{N'}$

La Ecuación 2.15 es la ecuación de la termodinámica básica que puede ser utilizada para determinar tensiones superficiales de líquidos puros a partir de propiedades termodinámicas de las moléculas. El estado termodinámico de referencia utilizado en esta ecuación es el de gas ideal a la misma temperatura.

Esta correlación (Ecuación 2.17) fue extendida posteriormente por Ecker *et al.* para calcular tensiones interfaciales de mezclas binarias líquidas, en la mayoría mezclas orgánicas. Mostrando una buena estimación a los datos experimentales con desviaciones del orden de 0.1 a 0.2 mN/m [46].

$$\sigma = \xi_1\sigma_1 + \xi_2\sigma_2 + \xi_2\sigma_2\eta + \frac{kT}{x'_1w_1 + x'_2w_2} \left[x'_1 \ln \left(\frac{x'_1}{x'_1\gamma_1} \right) + x'_2 \ln \left(\frac{x'_2}{x'_2\gamma_2} \right) \right] \quad (2.17)$$

donde ξ_1 y ξ_2 son las fracciones del área superficial del componente 1 y 2, σ_1 y σ_2 son las tensiones superficiales de cada componente, η es la diferencia de densidad de la energía configuracional de la superficie, x'_1 y x'_2 son las fracciones molares de cada componente en la superficie, x_1 y x_2 son las fracciones molares en el seno del líquido correspondiente a cada componente, γ_1 y γ_2 es el coeficiente de actividad de cada compuesto en el seno del líquido. Las desviaciones que obtiene en esta correlación según Eckert *et al.*, se le atribuyen al procedimiento de cálculo y a los errores experimentales en la medición de los coeficientes de actividad y la tensión superficial del componente puro [46].

Por otro lado fue Clever *et al.* [37] quienes propusieron otra correlación termodinámica para estimar la IFT entre mezclas binarias a partir de valores de componentes puros mediante la Ecuación 2.18:

$$e^{(41.74\frac{\sigma}{T})} = x_1 e^{(41.74\frac{\sigma_1}{T})} + x_2 e^{(41.74\frac{\sigma_2}{T})} \quad (2.18)$$

donde σ es la tensión superficial de la mezcla, σ_1 y σ_2 son las tensiones superficiales de los componentes, x_1 y x_2 son las respectivas fracciones molares y T es la temperatura absoluta. Se han reproducido datos con esta correlación para mezclas de *n*-hexano/ciclo-hexano con desviaciones promedio de $\pm 0.05 mN/m$ [37].

2.2.3.4. Teoría del Gradiente

La expresión general de la teoría de gradiente es la integral de las dos contribuciones, la primer contribución del valor local de las propiedades (líquido homogéneo) y segundo es el valor del gradiente de las propiedades [9]. El valor del gradiente de las propiedades se puede derivar de las propiedades de los fluidos homogéneos, aplicando los parámetros de influencia, que están relacionados con el intervalo medio cuadrado de las funciones de correlación directa de los fluidos homogéneos. El mínimo de esta integral con respecto a un componente corresponde a las variaciones de densidad para la energía libre de la interfaz plana.

La teoría del gradiente para estimar y/o predecir la tensión interfacial basado principalmente en la energía libre en el seno del líquido y del parámetro de influencia de la interfaz. El parámetro de influencia representa la información de la estructura molecular de la interfaz, esencialmente determina el gradiente de densidad con respuesta a la desviación local de los valores en el seno de cada fase.

El parámetro de influencia es determinado utilizando la teoría del gradiente y estos parámetros junto con la ecuación de estado para un fluido homogéneo, se utilizan para caracterizar la interfaz no homogénea.

La teoría del gradiente de van der Waals para Fluidos No-Homogéneos (TGFI) Bongiorno *et al.* [47] es representada por la Ecuación 2.19.

$$\frac{d}{dz} \left[\frac{1}{2} c \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 \right] = \frac{d\Omega}{dz} \quad (2.19)$$

donde z es la coordenada de ubicación de la interfaz plana, c es el parámetro de influencia, ρ es la densidad del líquido (L) y del vapor (V), Ω es el potencial termodinámico, F es la energía libre de Helmholtz y G es la energía libre de Gibbs.

Cuando la altura de la interfaz z tiende a $-\infty$, la densidad de la interfaz se aproxima a la densidad del vapor, y viceversa cuando la altura de la interfaz tiende a ∞ , la densidad se aproxima a la densidad del líquido como se observa en la Figura 2.8.



Figura 2.8: Representación de la interfaz plana.

El potencial termodinámico es la diferencia de la densidad de energía entre la energía de Helmholtz y la de Gibbs.

Urlic *et al.* [48] deriva la Ecuación 2.20 para la tensión interfacial:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\Delta w(\rho(z), T) + c(\rho(z), T) \left(\frac{d\rho(z)}{dz} \right) \right] dz \quad (2.20)$$

donde la función $\Delta w(\rho(z), T)$ es la distancia entre dos tangentes para encontrar la densidad de un líquido puro en una posición z y es determinada por la Ecuación 2.21:

$$\Delta w(\rho(z), T) = f(\rho(z), T) - \mu(z) + \frac{P}{\rho} \quad (2.21)$$

donde f es la densidad de energía relacionada con la energía libre de Helmholtz, T es la temperatura, μ es el potencial químico y P es la presión de equilibrio.

Existe un desarrollo en el Apéndice A, para obtener el parámetro de influencia c a partir de su definición teórica molecular desarrollado por Bongiorno *et al.* [47] y debido a que involucra funciones de correlación directa que no están disponibles, se dificulta su uso dentro de la teoría del gradiente. Además de la magnitud del cálculo numérico necesario para la obtención de estas funciones, impide utilizarla en un contexto industrial. Por lo tanto es necesario desarrollar modelos empíricos para estimar los parámetros de influencia a partir de ecuaciones que involucren datos sencillos de obtener.

Carey [38] propuso la Ecuación 2.22 para el parámetro de influencia que fue obtenida a partir de datos experimentales de tensiones superficiales de n-alcános desde el C_6 hasta el $n - C_{16}$.

$$c = 0.27 (ab^{2/3}) + 2 \times 10^{-67} \quad (2.22)$$

Carey[38] utilizó un intervalo estrecho de temperaturas con valores de tensiones superficiales mayores a $14^{mN/m}$. Por lo tanto la aplicación de esta ecuación del parámetro de influencia es dudosa para regiones de IFT bajas. Sin embargo hasta el momento todas las expresiones propuestas para el parámetro de influencia en la literatura no son plenamente satisfactorias.

Miqueu *et al.* [49] discute a fondo las deficiencias de varias ecuaciones para el parámetro de influencia y presenta una correlación donde se calcula el parámetro para cada fluido fuera de la región crítica. Los resultados asumen que existe una dependencia de la densidad con el parámetro de influencia mientras que la dependencia de la temperatura necesita ser conservada.

En este capítulo se abordaron los métodos experimentales y los modelos matemáticos para determinar la Presión Mínima de Miscibilidad donde se expusieron sus ventajas y desventajas, encontrando una oportunidad para proponer un modelo teórico eficaz que prediga la PMM utilizando una propiedad característica de cada fluido como es la tensión interfacial. El estudio de la tensión interfacial será base fundamental para para predecir la PMM.

Capítulo 3

Descripción del Modelo Desarrollado

En este capítulo se detallan las ecuaciones empleadas en el presente modelo basado en la teoría del gradiente tanto para fluidos puros como para mezclas binarias y ternarias. Este modelo permitirá obtener la variación de la tensión interfacial con respecto a la presión y temperatura para fluidos de gran interés industrial como lo son los hidrocarburos. En el Apéndice E se encuentra el diagrama de bloques correspondiente a la secuencia de cálculo del modelo propuesto.

3.1. Teoría del Gradiente

La teoría del gradiente (TG) para fluidos puros ha sido descrita a detalle por varios investigadores: Carey *et al.* [50], Davis *et al.* [51], Sahimi *et al.* [52], Gupta *et al.* [53], Cornelisse *et al.* [54] y Zuo *et al.* [55]. A diferencia de otros métodos, la TG permite el acceso a la estructura de la interfaz conociendo el perfil de densidades a través de ella.

Para estimar la tensión interfacial de compuestos puros a través de la solución de la teoría del gradiente para *fluidos puros heterogéneos* se emplea la siguiente expresión formal a partir de la Ecuación 2.21:

$$\sigma = \sqrt{2c} \int_{\rho_v}^{\rho_l} [\Phi(\rho) - \Phi_B]^{1/2} d\rho \quad (3.1)$$

La expresión 3.1 es la integral de dos contribuciones para el cálculo de la tensión interfacial: la primera contribución es el valor local de las propiedades (líquido homogéneo) y la segunda es el valor del gradiente de las propiedades del líquido homogéneo [9].

El mínimo de esta integral con respecto a un componente corresponde a las variaciones de densidad para la energía libre de la interfaz plana.

En la Ecuación (3.1) σ es la tensión interfacial, c es el parámetro de influencia, $[\Phi(\rho) - \Phi_B]$ es el gran potencial termodinámico en función de la densidad ρ . Esta expresión es válida para una interfaz plana vapor-líquido y el parámetro de influencia no depende de la densidad a través de la interfaz.

3.1.1. Nueva Funcionalidad del Parámetro de Influencia

Para caracterizar la interfaz no homogénea es necesario utilizar la teoría del gradiente junto con el parámetro de influencia y una ecuación de estado (EdE) para un fluido homogéneo.

El parámetro de influencia puede depender de la concentración y de la temperatura local y puede influir en la estabilidad y las longitudes de la interfaz. La importancia de este parámetro en la teoría del gradiente no debe subestimarse, ya que contiene la información de la estructura molecular de la interfaz que determina el gradiente de densidad del valor local del potencial químico en el seno de las fases. El estudio de dicho parámetro desarrollado por Bongiorno *et al.* [47] presenta la formula exacta del parámetro de influencia (Ver Apéndice A):

$$c(n) = \frac{kT}{6} \int s^2 C_o(s; n) ds \quad (3.2)$$

Donde C_o es la función de correlación directa del fluido homogéneo a la concentración n y describe los efectos en la interfaz. Sin embargo, la formula de Bongiorno no es tan práctica en una aplicación directa, ya que las funciones de correlación directa no están disponibles para la mayoría de los sistemas de interés. Por otra parte cuando están disponibles, la magnitud de los cálculos numéricos necesarios impiden cualquier uso en un contexto industrial.

Con base a lo anterior es necesario desarrollar modelos con el fin de estimar los parámetros de influencia a partir de cantidades medibles o calculables. En general, el parámetro de influencia se calcula a partir de una definición teórica molecular específica, tratado como un parámetro característicos del fluido [55, 56, 57].

La presente aportación que se realiza a la TG es el de presentar una nueva funcionalidad del parámetro de influencia que contempla o toma en cuenta la tem-

peratura del fluido, así como la temperatura y presión crítica y el factor acéntrico del compuesto de interés.

Considerando la parte que representa el fluido no-homogéneo en la TG (Ecuación 3.1) el parámetro de influencia se obtiene a partir de la siguiente expresión.

$$\frac{c}{ab^{2/3}} = \left(C_0 + C_1 \sqrt{\frac{T}{T_c - T}} \right) \quad (3.3)$$

donde c es el parámetro de influencia y los parámetros C_0 y C_1 son parámetros característicos del modelo desarrollado, los cuales se ajustan a partir de datos experimentales de tensión interfacial, a es el parámetro de cohesión y b es el co-volumen de la Ecuación de Estado correspondiente.

En la Sección 4.2.1 se presenta un análisis detallado de como la Ecuación (3.3) fue derivada.

3.1.2. Gran Potencial Termodinámico

La integral de la Ecuación (3.1) representa al fluido homogéneo involucrando el gran potencial termodinámico $\Phi(\rho)$, que se define como la densidad de energía libre en la interfaz. Dicha integral puede ser resuelta numéricamente mediante el uso de las reglas de cuadratura de Gauss-Kronrod [58]. El gran potencial termodinámico se calcula mediante la siguiente expresión.

$$[\Phi(\rho) - \Phi_B] = \rho A(T, \rho) - \rho \mu(T, \rho_{v,l}) + P \quad (3.4)$$

En la ecuación anterior, Φ_B representa el negativo de la presión de saturación del fluido, ρ es la densidad y μ es el potencial químico. Las cantidades termodinámicas P , $\rho_{v,l}$, y μ del fluido puro en el punto de saturación, así como el residual de la energía de Helmholtz $A(T, \rho)$ pueden ser manipuladas para obtener expresiones a partir de una ecuación de estado.

La Ecuación de Estado (EdE) puede ser transformada en una expresión para la energía de Helmholtz y el potencial químico para el compuesto puro requeridas en la Ecuación (3.4).

3.2. Ecuaciones de estado empleadas

El criterio para elegir una Ecuación de Estado (EdE) apropiada para el cálculo de propiedades de los fluidos en equilibrio se basa en su practicidad y fácil uso sin depender de varios parámetros específicos para cada compuesto. Es por esto que se decidió utilizar en este trabajo las ecuaciones de estado cubicas (EdEC) de Soave-Redlich-Kwong y de Peng-Robinson en la teoría del gradiente ya que son las EdECs más utilizadas actualmente en la industria del petróleo, debido a la no complejidad de sus cálculos.

3.2.1. EdE Soave-Redlich-Kwong

La ecuación propuesta por Soave [27] presenta el desarrollo de una nueva constante en la ecuación de estado, para expresar la dependencia adecuada de la temperatura, este nuevo método tuvo aceptación debido a su simplicidad donde Soave fuerza la ecuación a reproducir presiones de vapor a $T_r = 0.7$ para sustancias no-polares. El cambio más radical de la ecuación SRK, es que el término a/\sqrt{T} en la ecuación de Redlich-Kwong fue remplazado por $a(T)$ [59]. La función de Soave fue empleada por muchos investigadores quienes cambiaron solo la función $\kappa = \kappa(w)$ para extender la correlación a otras familias de fluidos puros.

Las expresiones que conforman la ecuación de estado de SRK son las siguientes:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (3.5)$$

$$a(T) = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (3.6)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.7)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (3.8)$$

$$\kappa = 0.480 + 1.574w - 0.176w^2 \quad (3.9)$$

Sin embargo, la Ecuación 3.8 es incorrecta a altas temperaturas ya que no siempre decrece monótonicamente produciendo un valor de cero a altas temperaturas y con un subsecuente incremento. La estimación de un gas real al comportamiento de un gas ideal requiere que a altas temperaturas $a \rightarrow 0$ cuando $T_r \rightarrow \infty$.

3.2.2. EdE Peng-Robinson

Una dependencia adecuada en temperatura del parámetro a es suficiente para representar la presión de vapor. Por otro lado, la modificación sobre la forma funcional $P = P(v)$ es necesaria para mejorar la predicción de propiedades volumétricas. El enfoque más simple es cambiar la forma del término de la EdE Redlich-Kwong sin introducir algún parámetro adicional. Peng y Robinson [28], observaron que el factor de compresibilidad crítico de la ecuación de Redlich-Kwong está sobrestimado y obteniendo resultados erróneos en el volumen de líquidos. La Ecuación de Estado Peng-Robinson se expresan a través de:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (3.10)$$

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (3.11)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.12)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (3.13)$$

El parámetro κ en la Ecuación 3.13 es un parámetro generalizado en función del factor acéntrico w característico para cada compuesto que se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226 w - 0.26992 w^2 \quad (3.14)$$

Se ha desarrollado una corrección a la Ecuación (3.14) del parámetro generalizado, para determinar con mayor precisión la presión de vapor para compuestos puros de hidrocarburos, no-hidrocarburo, y especialmente compuestos pesados; esta corrección se presenta para factores acéntricos mayores a 0.49 propuesta por Peng y Robinson [60] (Ecuación 3.15).

$$\kappa = 0.3796 + 1.485w - 0.1644w^2 + 0.01667w^3 \quad (3.15)$$

3.2.3. Generalización

Para todas las ecuaciones de EdECs que contienen dos parámetros pueden ser generalizadas en una sola ecuación. Para tratamientos posteriores, se proporciona la siguiente ecuación:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)} \quad (3.16)$$

En la Ecuación anterior R es la constante universal de los gases, v es el volumen molar. Los parámetros δ_1 y δ_2 son las constantes características de cada ecuación como se presenta en la Tabla 3.1. $a(T)$ es el parámetro de cohesión correspondiente a la ecuación de estado y b es el co-volumen para cada ecuación.

Tabla 3.1: Parámetros δ 's característicos de las EdE.

EdE	δ_1	δ_2
RKS	0	-1
PR	$-1 - \sqrt{2}$	$-1 + \sqrt{2}$

La energía libre de Helmholtz para un compuesto puro requerida en la Ecuación (3.4):

$$A(T, \rho) = \frac{a \ln \left(\frac{1-\delta_1 \rho b}{1-\delta_2 \rho b} \right)}{b (\delta_1 - \delta_2)} - RT \ln \left(\frac{1}{\rho} - b \right) + 1 \quad (3.17)$$

El potencial químico para una especie pura:

$$\mu(T, \rho_{v,l}) = A(T, \rho) + \frac{P}{\rho_l} \quad (3.18)$$

Las ecuaciones 3.17 y 3.18 funcionan correctamente para las ecuaciones de estado SRK y PR introduciendo sus respectivos parámetros.

La ecuación de estado se extiende para mezclas utilizando reglas de mezclado simples tipo van der Waals donde el parámetro de cohesión y co-volumen se presentan en las siguientes expresiones:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.19)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (3.20)$$

El parámetro de interacción binaria k_{ij} involucrado en la Ecuación 3.21 se determina empíricamente a partir de datos experimentales de equilibrio. Para el caso en este estudio se tomaron en cuenta los datos ya reportados en la literatura.

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2} \quad (3.21)$$

Se decide utilizar estas reglas de mezclado simples, debido a que involucra solo un parámetro de ajuste que es el de interacción binaria, de este modo contribuye a la practicidad del modelo.

3.3. Mezclas Binarias y Ternarias

Muchas investigaciones se han realizado con el modelo de la teoría del gradiente, con una ecuación de estado para determinar la tensión interfacial de compuestos puros y mezclas. En el caso de la estimación de mezclas, la teoría del gradiente requiere de la solución de las ecuaciones del perfil de densidades; el análisis numérico para resolver el perfil de densidades ha sido descrito a detalle en trabajos de Carey [50], Cornelisse [61] y Miqueu [62], convirtiéndose en una teoría compleja cuando se trata de modelar mezclas multicomponente. Para facilitar y minimizar el esfuerzo computacional, Zuo y Stenby proponen la teoría del gradiente Lineal [30].

En las mezclas binarias y ternarias utilizadas para estimar la tensión interfacial a través de este modelo, se decide utilizar la teoría del gradiente lineal donde el componente más ligero tendrá mayor presencia en la interfaz [57].

3.3.1. Teoría del Gradiente Lineal

La teoría del gradiente lineal (TGL) combinada con la ecuaciones de estado de SRK y PR, ha sido usada para correlacionar la tensión interfacial de muchos sistemas como por ejemplo el sistema metano-agua [57], donde el modelo empleado obtuvo desviaciones aceptables del 2.3 % con SRK y 2.5 % con PR.

En la TGL la densidad de cada componente en la mezcla se considera como una distribución lineal a través de la interfaz en el equilibrio. Esta consideración, elimina la necesidad de resolver las ecuaciones diferenciales ordinarias del perfil de densidades, sobre el cálculo del procedimiento sin perder exactitud para este tipo de mezclas.

De acuerdo con la teoría del gradiente lineal, la densidad molar ρ_i del componente i en la mezcla, es distribuida a través de una interfaz plana de altura h . La relación de la densidad de componente i y la posición z en la interfaz, es una constante para cada componente (D_i). Las densidades de cada fase (liquido - gas) representan las condiciones límite en la interfaz.

$$\frac{d\rho_i(z)}{dz} = D_i \quad (3.22)$$

$$D_i = \frac{\Delta\rho_i}{h} = \frac{\rho_i^l - \rho_i^v}{h} \quad (3.23)$$

Basado en esta consideración, la densidad de cada compuesto en la mezcla puede ser determinada en toda la interfaz cuando D_i es conocida. Estas consideraciones son necesarias para resolver las ecuaciones inherentes del perfil de densidades en la teoría del gradiente, usadas para determinar la densidad a través de la interfaz.

Una vez que el perfil de densidades se establece, la tensión interfacial para la TGL se determina con la siguiente ecuación:

$$\sigma = \int_{\rho_1^v}^{\rho_1^l} \sqrt{2c [\Phi(\rho) - \Phi_B]} d\rho_1 \quad (3.24)$$

El término c es el parámetro de influencia de la mezcla, $\Phi(\rho)$ es el gran potencial termodinámico y por ultimo Φ_B es el negativo de la Presión de saturación. El subíndice 1 representa el componente con el máximo valor de la diferencia entre las densidades de las fases homogéneas (líquido - gas) entre todos los compuestos involucrados en la mezcla N_c :

$$\Delta\rho_1 = \max(\rho_i^l - \rho_i^v) \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (3.25)$$

3.3.2. Gran Potencial Termodinámico

La densidad de energía del gran potencial termodinámico, en la teoría del gradiente lineal (TGL), se determina a partir de una ecuación de estado (EdE) usando la representación de la energía libre de Helmholtz, y el potencial químico de cada especie.

El gran potencial termodinámico está definido por la siguiente expresión:

$$\Phi(\rho) = f^0(\rho) - \sum_{i=1}^{N_c} \rho_i \mu_i \quad (3.26)$$

El potencial termodinámico está en función de la densidad de Energía libre de Helmholtz (Ecuación 3.27) y del potencial químico (Ecuación 3.28) reportado en las siguientes expresiones (para una EdEC con reglas de mezclado simples):

$$f^0(\rho) = RT \sum_{i=1} \rho_i \ln \frac{\rho_i}{\rho} - \rho RT \ln(1 - \rho b) - \frac{\rho a}{(\delta_2 - \delta_1)b} \ln \left[\frac{1 - \delta_1 \rho b}{1 - \delta_2 \rho b} \right] - \rho RT \ln \frac{P}{\rho RT} \quad (3.27)$$

$$\mu_i = \text{term I} + \text{term II} \quad (3.28)$$

$$\text{term I} = -RT \ln(1 - \rho b) - \frac{2 \sum_j a_{ij} \rho_j}{(\delta_2 - \delta_1)b} \ln \left[\frac{1 - \delta_1 \rho b}{1 - \delta_2 \rho b} \right] + \frac{ab_i}{(\delta_2 - \delta_1)b^2} \ln \left[\frac{1 - \delta_1 \rho b}{1 - \delta_2 \rho b} \right]$$

$$\text{term II} = \frac{\rho RT b_i}{1 - \rho b} - \frac{ab_i}{b(1 - \delta_1 \rho b)(1 - \delta_2 \rho b)} + RT \left[1 - \ln \left(\frac{p}{\rho_i RT} \right) \right]$$

3.3.3. Reglas de Mezclado

Para estimar el parámetro de influencia en la teoría del gradiente lineal (Ecuación 3.24) se debe utilizar una regla de mezclado adecuada que involucre a los parámetros de influencia de los compuestos puros al mismo tiempo afectados por la densidad de saturación en la interfaz, a continuación se muestran dos expresiones reportadas en la literatura considerando la presión para su aplicación.

A bajas presiones, la regla de mezclado para el parámetro de influencia se representa por:

$$c = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} c_{ij} \left(\frac{\Delta \rho_i}{\Delta \rho_1} \right) \left(\frac{\Delta \rho_j}{\Delta \rho_1} \right) \quad (3.29)$$

La diferencia de densidades del compuesto i está denotado por $\Delta \rho_i$ entre las fases coexistentes líquido y vapor. Esta regla de mezclado es derivada directamente de la teoría del gradiente considerando la distribución lineal de la densidad a través de la interfaz. Sin embargo, esta regla de mezclado para el parámetro de influencia derivada de la Ecuación 3.24 no es adecuada para altas presiones, ya que la consideración de distribución lineal de densidades es inadecuada [55]. Por lo tanto, se utiliza una regla de mezclado del parámetro de influencia para altas presiones representada en la siguiente ecuación:

$$c = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} x_i x_j c_{ij} \quad (3.30)$$

donde x_i es la fracción molar de la fase líquida del compuesto i en el equilibrio.

La relación entre el parámetro de influencia del compuesto puro c_{ii} y el termino cruzado c_{ij} es calculando mediante la siguiente regla de combinación:

$$c_{ij} = \sqrt{c_i c_j} (1 - l_{ij}) \quad (3.31)$$

El parámetro de interacción binaria es denotado por l_{ij} para un mejor ajuste del parámetro de influencia.

3.4. Cálculo de la Presión Mínima de Miscibilidad

El criterio en el que se basa la determinación de la presión mínima de miscibilidad a través de la teoría de la tensión interfacial. En una mezcla de hidrocarburos que contiene dos fases (líquido - vapor) la PMM se obtendrá cuando desaparezca la interfaz (líquido-vapor), cuando la tensión interfacial sea igual con cero.

El procedimiento a realizar para obtener la Presión, en la cual la tensión interfacial es igual con cero, se describe a continuación. Se obtienen los datos de presión y tensión interfacial de la mezcla a diferentes concentraciones con la metodología propuesta en este trabajo de investigación, con estos datos obtenidos se gráfica la presión *versus* la Tensión Interfacial.

Debido al comportamiento de la tensión interfacial *versus* la presión, que dibuja una asintota, se debe fijar un criterio para que sea considerada la tensión interfacial como cero debido a que esta extrapolación difícilmente alcanzará el cero. La tendencia de los puntos obtenidos de TIF *versus* la presión se extrapola hasta que la tensión interfacial sea igual a cero es ahí donde se obtiene el valor de la PMM.

A continuación se muestra el algoritmo de cálculo para obtener la presión mínima de miscibilidad.

1. Es necesario conocer la composición de la mezcla de hidrocarburos, la composición del gas de inyección, temperatura, la presión y los incrementos de presión para proporcionar estos datos de entrada.
2. El cálculo flash se realiza con la mezcla de alimentación a la temperatura del yacimiento y la presión especificada a la entrada.
3. Se obtienen los datos de composición en el equilibrio para las fases coexistentes (líquido-vapor).
4. La temperatura y las composiciones en el equilibrio son alimentadas al programa computacional que calcula la tensión interfacial.

5. La presión se incrementa y los pasos 2, 3 y 4 se repiten.
6. En la región de baja tensión interfacial, la presión se incrementa con pequeños incrementos con el fin de detectar con precisión su disminución.
7. La presión a la que la tensión interfacial desaparece se conoce como la PMM.

En este capítulo, se presentó la metodología para realizar los cálculos necesarios que involucran las ecuaciones en el modelo propuesto; en el apéndice E se presenta un diagrama de bloques de la metodología.

Se emplea la teoría del gradiente para compuestos puros que a diferencia de otras teorías con esta se puede obtener el perfil de densidades a través de la interfaz lo que representa una ventaja sobre las demás (ver Apéndice G). La consideración que se tomó para emplear la teoría del gradiente lineal en mezclas es para facilitar y ahorrar esfuerzo computacional sobre los cálculos para obtener el perfil de densidades considerando que varía linealmente a través de la interfaz.

La importancia que tiene el cálculo de la tensión interfacial es base fundamental de este trabajo ya que al emplear el criterio de la tensión interfacial igual a cero podremos obtener la presión mínima de miscibilidad siguiendo el algoritmo de cálculo presentado.

En el siguiente capítulo se reportan los resultados obtenidos del modelo empleado.

Capítulo 4

Aplicación y Validación del Modelo

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la predicción y/o estimación de tensiones interfaciales. La estimación para fluidos puros se emplea la teoría del gradiente en intervalos de temperatura desde muy cerca del punto de fusión hasta el punto crítico. Para la predicción de tensiones interfaciales de mezclas binarias y ternarias se emplea la teoría del gradiente lineal con diversas composiciones y temperaturas. Es importante resaltar que la nueva función del parámetro de influencia propuesta en este trabajo se compara con otras referencias donde se reportan diferencias amplias en la desviación absoluta promedio, número de puntos experimentales considerados así como los intervalos de temperatura empleados.

Una forma útil y explícita de comparar las modificaciones propuestas es la definición de porcentaje de desviación absoluta promedio (%DAP), el valor resultante del porcentaje de desviación absoluta promedio cuantifica el desempeño del modelo propuesto. Entre menor sea este valor mejor será la correlación y/o predicción de los datos experimentales:

$$\%DAP = \frac{100}{np} \sum_i^{np} \left| 1 - \frac{\sigma_i^{cal}}{\sigma_i^{exp}} \right| \quad (4.1)$$

El valor calculado de la tensión interfacial con el modelo propuesto es σ_i^{cal} , el valor experimental de la tensión interfacial σ_i^{exp} y np es el número de puntos experimentales que se tomaron en cuenta para la correlación.

Para profundizar sobre el desempeño del modelo propuesto, en algunas tablas se reporta la Error Relativo %Er, refiriéndose al porcentaje de desviación en cada punto calculado respecto al experimental teniendo una mayor precisión sobre el comportamiento del modelo al correlacionar y/o predecir cada punto experimental.

$$\%Er = 1 - \frac{\sigma_i^{cal}}{\sigma_i^{exp}} \quad (4.2)$$

Para conocer a detalle un conjunto de datos obtenidos, no basta con conocer las medidas de tendencia central, sino que se necesita conocer la desviación que presentan los datos de distribución respecto de la media aritmética de dicha distribución, con objeto de tener una visión de los mismos mas acorde con la realidad al momento de describirlos e interpretarlos para la toma de decisiones, es necesario conocer la desviación estándar (S). La S es una medida de dispersión usada en estadística que nos dice cuanto tienden a alejarse los valores concretos del promedio en una distribución, esta es expresada en las mismas unidades que la variable. La S se define como la raíz cuadrada de la varianza, la varianza es la medida de los cuadrados de las diferencias entre cada valor de la variable y la media aritmética de la distribución.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (4.3)$$

4.1. Datos Experimentales

Los datos experimentales de tensión interfacial son la base esencial para determinar los parámetros característicos del modelo para el cálculo de tensión interfacial; es también indispensable conocer la incertidumbre con que se midieron dichos datos experimentales.

En la Tabla 4.1 se encuentran enlistados los componentes más representativos del crudo petrolero comenzando por los componentes mas volátiles (desde metano, hasta el heptano) donde abundan los datos de tensión interfacial, y a partir de parafinas superiores a nueve carbonos los datos experimentales comienzan a ser escasos. Adicionalmente, se consideraron el dióxido de carbono y al nitrógeno ya que son fluidos típicamente utilizados como gases de inyección.

Los datos experimentales de la Tabla 4.1 abarcan intervalos amplios de temperatura, desde el punto de fusión hasta muy cerca del punto crítico (ver Apéndice F), de los diferentes compuestos obtenidos a partir de tres bancos de datos originales, los cuales reportan su incertidumbre experimental inherente Landolt-Börnstein [63], Jasper [64], Vargartif [65].

Tabla 4.1: Hidrocarburos estudiados.

Compuestos	T_f [K]	T_c [K]	T [K]	N_p
Metano	90.67	190.58	95 -185	50
Etano	90.35	305.42	95 - 295	80
Propano	85.46	369.82	105-360	76
<i>n</i> -Butano	134.86	425.18	135-415	77
<i>Iso</i> -Butano	113.54	408.14	120-395	66
Pentano	143.42	469.65	144-440	29
Hexano	117.84	507.43	177-493	45
Ciclohexano	279.69	553.54	280-553	35
Heptano	182.57	540.26	193-513	46
Octano	216.38	568.83	233-555	59
<i>Iso</i> -octano	165.78	543.96	183-540	29
Nonano	219.63	595.65	273-575	38
Decano	243.49	618.45	273-600	39
Undecano	247.57	638.00	247-623	37
Dodecano	263.57	658.20	264-643	36
Tridecano	267.76	675.80	268-663	37
Tetradecano	279.01	692.40	280-683	40
Pentadecano	283.11	706.80	284-683	34
Hexadecano	291.34	720.60	293-683	37
Heptadecano	295.13	733.37	298-693	30
Octadecano	301.33	745.26	303-723	29
Nonadecano	305.33	755.93	323-723	32
Eicosano	309.59	767.04	313-753	32
CO_2	216.58	304.19	217-304	44
Nitrógeno	63.15	126.10	64-120	40

$T_f =$ Temperatura de fusión, $T_c =$ Temperatura crítica

$N_p =$ Número de puntos analizados, $T =$ Intervalo de Temperatura analizada

La preparación de la base de datos Landolt-Börnstein revela que las mediciones de tensión superficial para un gran número de líquidos se ha reportado solo una vez, volviéndose complicado la comparación y evaluación de los datos obtenidos. Cuando se han medido más de una vez también existen complicaciones al comparar los resultados obtenidos, ya que la pureza de las sustancias que se analizan no es la misma, especialmente en las mediciones con varios años de antigüedad cuando las sustancias de muy alta pureza no estaban disponibles. En este sentido los investigadores debían de preparar sus propios compuestos. Por lo tanto en este trabajo, se eligieron en medida de lo posible, datos de los publicados mas recientemente, presentándose datos originales hasta antes de 1996.

Landolt-Börnstein seleccionó los datos conforme a los siguientes aspectos: se comprobó la dependencia de la temperatura (si se disponían sobre un cierto intervalo de temperatura), se compararon la pureza de los compuestos, los métodos de medición

utilizados, la calidad de los aparatos y del equipo así como de las mediciones del compuesto a condiciones ortobáricas (en equilibrio con el vapor), la experiencia de los autores (donde se consideró un historial de mediciones realizadas durante varios años). La dispersión de datos es realmente buena menor al 1%, el error común es de aproximadamente ± 0.5 mN/m pero los errores pueden llegar a ser del 10% especialmente en mediciones con mayores años de antigüedad. Sin embargo, en algunos casos no es posible elegir entre varios conjuntos de datos por que solo se midió una sola vez.

Por su parte Jasper reportó tablas de tensión superficial como resultado de un estudio de la literatura donde recopila 2200 compuestos, de los cuales en 226 solo se reportan a una sola temperatura. Estos datos se disponen de manera creciente conforme a su peso molecular y se detalla en medida de lo posible el método de medición, naturaleza de la atmósfera a la que se expuso el líquido durante las mediciones y la precisión estimada para cada compuesto siendo predominante el método experimental de elevación capilar en los hidrocarburos. Los resultados de las cantidades medidas directamente de literatura datan de 1874 hasta 1969. Los resultados obtenidos proporcionan una clara respuesta de que la tensión superficial de líquidos son funciones lineales de la temperatura reportados en el intervalo considerado. También se reportan las desviaciones estándar para cada compuesto y en lo que se refiere a hidrocarburos, la desviación es de $\pm 0.10 - 0.12$ mN/m. Los criterios que seleccionó Jasper para recopilar datos de calidad de tensión superficial son: método de medición, pureza del compuesto, calidad de los aparatos y el montaje, procedimiento experimental, fiabilidad de las mediciones (valores mas probables), experiencia del investigador y la disponibilidad de datos teniendo 274 referencias.

Con el fin de obtener una base de datos confiable en este trabajo, primero se llevó a cabo una revisión de la literatura (contemplando los bancos de datos ya mencionados) en relación a las publicaciones de datos experimentales de compuestos puros. Se realizó un estudio crítico (ver Apéndice F) de los datos experimentales de tensión interfacial comparando estos datos cuando se referían a las mismas condiciones de temperatura como principal condición. Cuando los datos experimentales de ambos autores concordaban, dadas las incertidumbres en el intervalo de temperaturas donde se superponen, estos conjuntos de datos fueron seleccionados. Cuando los datos experimentales no eran comparables debido a distintas temperaturas, así como métodos experimentales, se decidió graficar los datos (IFT *versus* temperatura) junto con la correlación reportada por Yaws, la cual permitió analizar las tendencias de los datos reportados (tomando en cuenta su incertidumbre reportada) así como la correlación mencionada donde existe una buena concordancia, considerando la

incertidumbre reportada por los autores.

4.2. Fluidos Puros

Los compuestos puros seleccionados para el modelado de la tensión interfacial son 23 hidrocarburos lineales desde el metano hasta el eicosano (esto se debe a la disponibilidad de datos experimentales en la literatura), como lo muestra la Tabla 4.2 más el dióxido de carbono y el nitrógeno, siendo los compuestos más representativos típicamente presentes en una mezcla de crudo petrolero. El valor de tensión interfacial de estos compuestos fueron modelados con la teoría del gradiente, donde se consideraron fundamentalmente las propiedades del compuesto puro en la Tabla 4.2, propias para el uso de una ecuación de estado.

Tabla 4.2: Propiedades de compuestos puros. [66]

Compuestos	PM [g/gmol]	T_c [K]	P_c [bar]	w
Metano	16.043	190.58	46.04	0.011
Etano	30.070	305.42	48.8	0.099
Propano	44.096	369.82	42.49	0.152
<i>n</i> -Butano	58.123	425.18	34.97	0.199
<i>Iso</i> -Butano	58.123	408.14	36.48	0.177
Pentano	72.150	469.65	33.69	0.249
Hexano	86.177	507.43	30.12	0.305
Ciclohexano	81.161	553.54	40.75	0.212
Heptano	100.204	540.26	27.36	0.351
Octano	114.231	568.83	24.86	0.396
Iso octano	114.231	543.96	25.68	0.303
Nonano	128.258	595.65	23.06	0.438
Decano	142.285	618.45	21.23	0.484
Undecano	154.296	638.00	20.3	0.517
Dodecano	170.338	658.20	18.24	0.573
Tridecano	184.365	675.80	17.23	0.619
Tetradecano	198.392	692.40	16.21	0.662
Pentadecano	212.419	706.80	15.2	0.705
Hexadecano	226.446	720.60	14.19	0.747
Heptadecano	240.473	733.37	13.17	0.768
Octadecano	254.500	745.26	12.14	0.795
Nonadecano	268.527	755.93	11.17	0.820
Eicosano	282.553	767.04	10.4	0.876
CO_2	44.010	304.19	73.82	0.228
Nitrógeno	28.013	126.10	33.94	0.040

$T_c =$ Temperatura Crítica, $PM =$ Peso Molecular

$P_c =$ Presión Crítica, $w =$ Factor acéntrico

4.2.1. Parámetros Optimizados

Para analizar los parámetros a optimizar primero se obtuvo el parámetro de influencia experimental para conocer su comportamiento con respecto a la temperatura (como se muestra en la Figura 4.1 y 4.2), de compuestos con características diferentes (polares y no polares). Una vez conocido este comportamiento se proponen las siguientes expresiones analíticas que pueden representar el parámetro de influencia:

Función 1

$$\frac{c}{ab^{2/3}} = \left(C_0 + C_1 \sqrt{\frac{T}{T_c - T}} \right) \quad (4.4)$$

Función 2

$$c = C_0 + C_1 \left(\sqrt{\frac{T}{T_c}} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_l - \rho_c} \right) \quad (4.5)$$

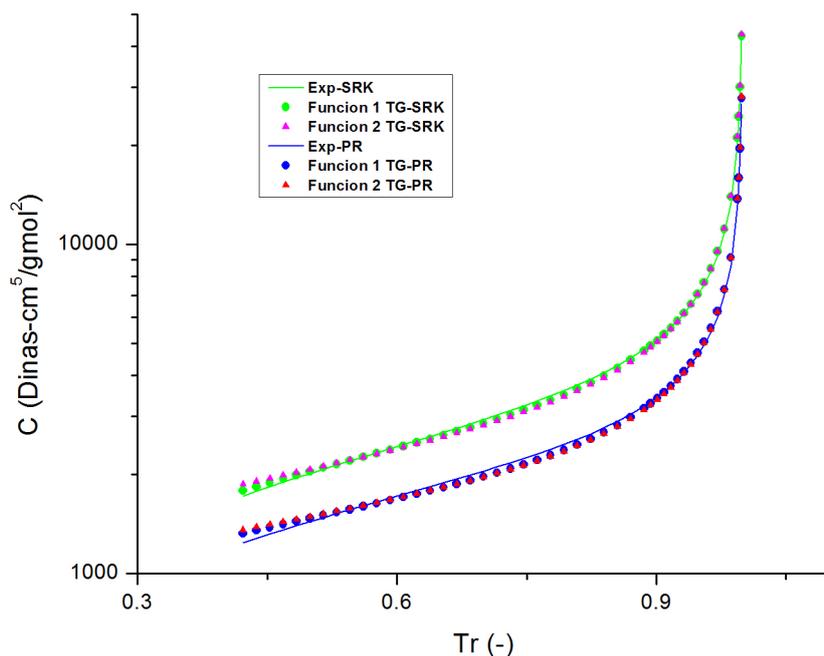


Figura 4.1: Funcionalidad del parámetro de influencia para el Agua.

Los parámetros característicos para la expresión del parámetro de influencia (C_0 y C_1 en la Ecuación 4.4 y 4.5), son obtenidos mediante la subrutina ZXSSQ de IMSL (International Mathematics and Statistics Library), basada en el algoritmo

de mínimos cuadrados no lineales de Levenberg-Marquardt¹(L-M) y aritmética de doble precisión, el lenguaje de programación fue FORTRAN 77. El método L-M tiene como objetivo encontrar el mejor ajuste para un conjunto de datos, de tal modo que la suma de los cuadrados de las distancias entre el modelo y cada uno de los puntos experimentales sean las menores posibles.

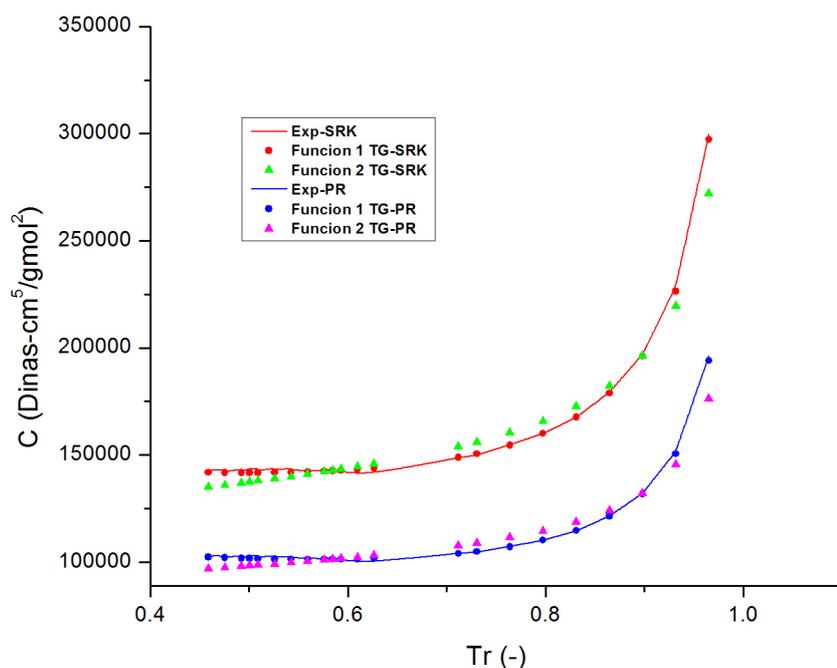


Figura 4.2: Funcionalidad del parámetro de influencia para el Nonano.

En las figuras 4.1 y 4.2 se graficaron los parámetros de influencia de las dos expresiones propuestas (Ecuación 4.4 y 4.5). La elección de la expresión del parámetro de influencia fue con base al mejor ajuste respecto al parámetro de influencia experimental, en estas figuras se aprecia que la Ecuación 4.4 es la que mejor representa el parámetro de influencia ya que la Ecuación 4.5 a bajas temperaturas tiene mayores desviaciones. Las desviaciones absolutas promedio de los parámetros de influencia calculados se presentan en la Tabla 4.4, la primera conclusión es que las dos funciones propuestas tiene menor %DAP para compuestos polares, aunque se esperaba

¹El método Levenberg-Marquardt es una técnica iterativa que encuentra un mínimo local de una función que es expresada como la suma de los cuadrados de funciones no lineales. Es un algoritmo de optimización en el que el método de iteración presenta una ligera modificación sobre el método tradicional de Newton. Este algoritmo está diseñado especialmente para resolver problemas de regresión en los que se considera la suma de residuos al cuadrado como función de error (Bishop, 1995; Levenberg, 1944; Marquardt, 1963). Esta clase de algoritmos de tipo gradiente tiene la ventaja de que son fáciles de implementar y que con su utilización se obtienen modelos muy buenos en entrenamiento, aunque a veces esta bondad en entrenamiento reduzca su capacidad de generalización.

lo contrario; la segunda conclusión es que con la Ecuación 4.5 se obtiene errores relativos hasta del 9.5 % para el H_2O y del 5.6 % para el C_9 con PR, lo que hace que optemos por la ecuación 4.4 para el cálculo del parámetro de influencia en el modelo propuesto.

Tabla 4.3: Constantes optimizadas del parámetro de influencia para PR.

<i>Compuesto</i>	<i>Peng-Robinson</i>						
	C_0	S_{C_0}	Limite de confianza 95 %	C_1	S_{C_1}	Limite de confianza 95 %	$r_{C_0C_1}$
<i>Metano</i>	2.401	0.047	+/-0.093	2.850	0.027	+/-0.053	-0.9153
<i>Etano</i>	2.539	0.022	+/-0.042	2.372	0.016	+/-0.031	-0.8906
<i>Propano</i>	2.203	0.029	+/-0.057	2.545	0.018	+/-0.035	-0.8654
<i>n-Butano</i>	2.734	0.020	+/-0.040	1.987	0.015	+/-0.028	-0.8930
<i>Iso-Butano</i>	2.653	0.041	+/-0.080	2.141	0.028	+/-0.056	-0.8775
<i>Pentano</i>	2.538	0.084	+/-0.174	1.852	0.064	+/-0.130	-0.9126
<i>Hexano</i>	2.860	0.040	+/-0.080	1.593	0.024	+/-0.047	-0.9048
<i>Ciclohexano</i>	2.670	0.034	+/-0.069	2.174	0.021	+/-0.043	-0.9052
<i>Heptano</i>	2.210	0.028	+/-0.056	2.043	0.020	+/-0.040	-0.9354
<i>Octano</i>	1.979	0.036	+/-0.071	2.227	0.026	+/-0.051	-0.9322
<i>Iso octano</i>	1.514	0.063	+/-0.129	2.742	0.051	+/-0.106	-0.9120
<i>Nonano</i>	2.123	0.026	+/-0.053	2.006	0.018	+/-0.036	-0.9197
<i>Decano</i>	2.095	0.024	+/-0.048	1.981	0.016	+/-0.032	-0.8964
<i>Undecano</i>	2.851	0.033	+/-0.066	1.1151	0.024	+/-0.047	-0.8888
<i>Dodecano</i>	3.119	0.036	+/-0.074	0.938	0.025	+/-0.051	-0.8739
<i>Tridecano</i>	3.061	0.0362	+/-0.073	0.879	0.025	+/-0.050	-0.8612
<i>Tetradecano</i>	3.289	0.035	+/-0.069	0.599	0.022	+/-0.044	-0.8321
<i>Pentadecano</i>	3.186	0.041	+/-0.084	0.602	0.030	+/-0.060	-0.8780
<i>Hexadecano</i>	3.360	0.52	+/-0.104	0.542	0.041	+/-0.082	-0.9393
<i>Heptadecano</i>	3.663	0.047	+/-0.096	0.449	0.034	+/-0.068	-0.8908
<i>Octadecano</i>	3.990	0.047	+/-0.095	0.355	0.30	+/-0.060	-0.8417
<i>Nonadecano</i>	3.899	0.0674	+/-0.137	0.737	0.054	+/-0.109	-0.9186
<i>Eicosano</i>	4.087	0.055	+/-0.113	0.591	0.036	+/-0.073	-0.8240
CO_2	3.109	0.112	+/-0.223	1.904	0.043	+/-0.087	-0.9014
<i>Nitrógeno</i>	2.632	0.039	+/-0.079	2.655	0.021	+/-0.042	-0.9352

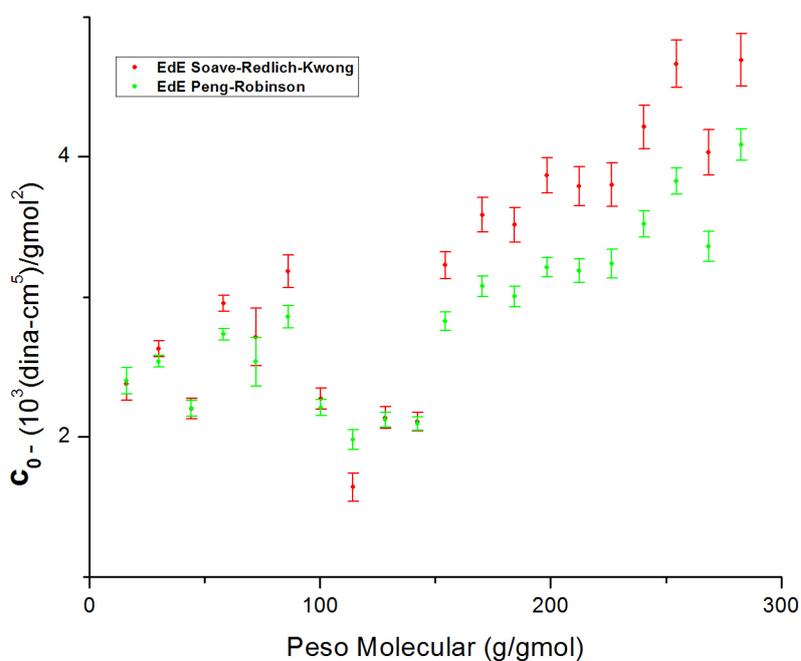
$$C_0, C_1 [=] \frac{dina - cm^5}{gmol^2} \cdot 10^3, \quad r = \text{coeficiente de correlación}$$

Tabla 4.4: %DAP para el parámetro de influencia calculado.

EdE	H_2O		C_9	
	<i>Ec.4.4</i>	<i>Ec.4.5</i>	<i>Ec. 4.4</i>	<i>Ec. 4.5</i>
<i>SRK</i>	0.0116	0.0297	0.3182	0.5223
<i>PR</i>	0.0256	0.0372	0.3027	0.5266

En la Tabla 4.3 se presentan los parámetros ajustables C_0 y C_1 de la Ecuación 4.4 para obtener el parámetro de influencia en el intervalo de temperaturas que va desde cerca del punto de fusión hasta el punto crítico para la ecuación de estado Peng-Robinson (ver Apéndice para la ecuación SRK).

En la Tabla 4.3 se presenta la desviación estándar S , para conocer cuanto tienden a alejarse los parámetros ajustables del valor promedio y de este modo tener una visión de los mismos, mas acorde con la realidad al momento de interpretarlos y tomar decisiones. El factor de cobertura que utilizo para obtener el 95 % del limite de confianza fue de 1.96. En la última columna se presenta el factor de correlación ($r_{C_0C_1}$), este dato nos permite saber que tanto le afecta a C_0 al modificar C_1 y viceversa.

Figura 4.3: Relación entre C_0 y el peso molecular.

Para conocer la relación que tienen los parámetros ajustables (C_0 y C_1) de la Ecuación 4.4 con las propiedades características correspondientes de cada fluido (como peso molecular y factor acéntrico), se graficaron estos parámetros en el intervalo de confianza del 95 %, para conocer la posibilidad de generalizar estos parámetros en función de alguna de sus propiedades. Las Figuras 4.3 y 4.4 muestran el comportamiento, donde no existen una tendencia que permita generalizar estos parámetros.

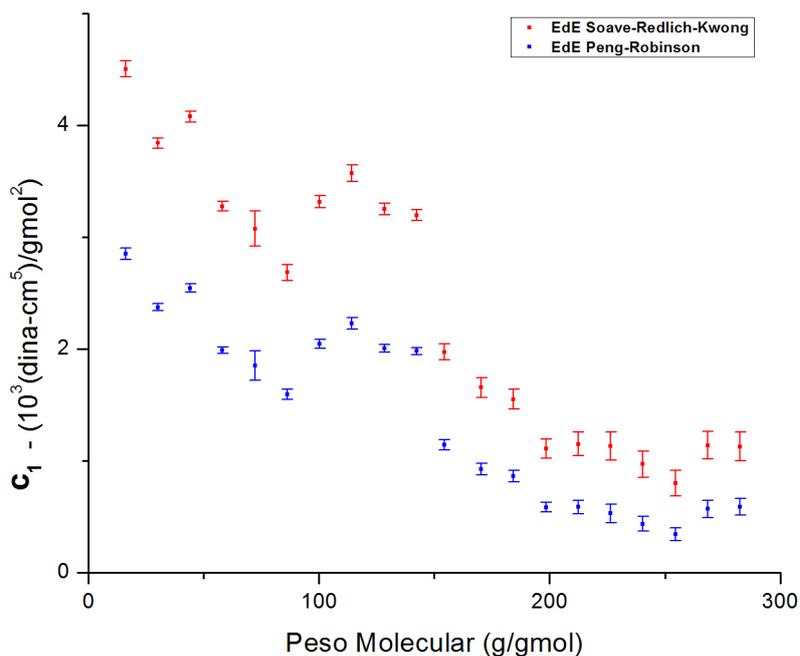


Figura 4.4: Relación entre C_1 y el peso molecular.

Considerando que la optimización de los parámetros C_0 y C_1 de la Ecuación 4.4 funcionan con sus respectivas desviaciones en un amplio intervalo de temperatura mostrado en la Tabla 4.1. La Figura 4.5 muestra una comparación en los intervalos de temperatura empleados en este modelo, para cada compuesto, con los reportados por Zuo *et al.* [67]. Se observa que hay gran diferencia en los intervalos de temperatura considerados en este modelo comparados con Zuo *et al.*, especialmente en hidrocarburos de mayor peso molecular como lo es a partir del C_9 el intervalo que ocupa Zuo *et al.*, es muy reducido. Para mayor detalle ver Apéndice B.

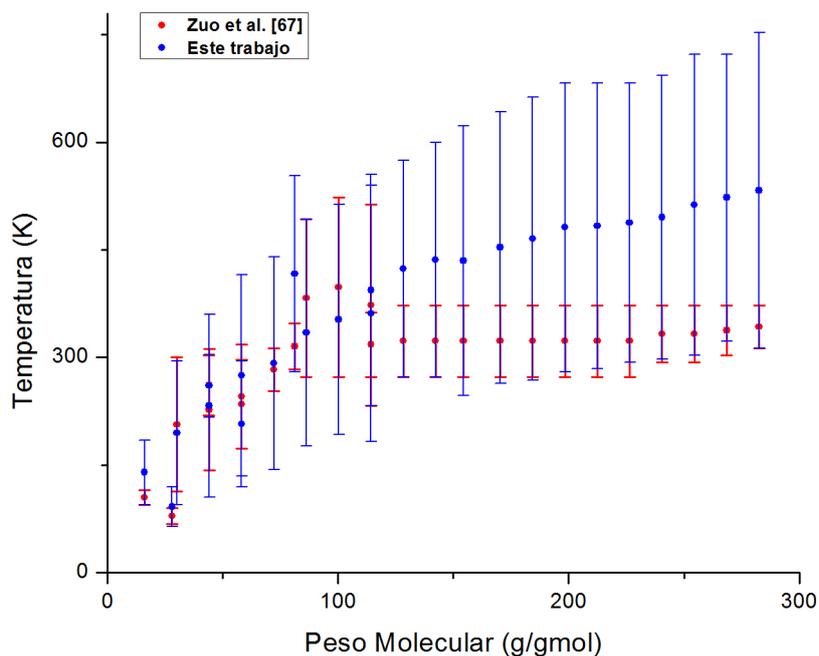


Figura 4.5: Intervalo de temperaturas empleadas en el modelo.

En la Figura 4.6 se muestra la desviación absoluta promedio (%DAP) (que es el único dato con el que se puede comparar hablando de desviaciones) de los parámetros obtenidos por Zuo *et al.* [67] y el presente trabajo para ambas ecuaciones SRK y PR. En esta figura muestra amplias diferencias en %DAP de los dos trabajos comparados, los resultados de Zuo *et al.* presentan amplios %DAP considerado que estos se obtienen en un intervalo muy corto de temperatura. (ver Apéndice B).

Para optimizar los parámetros ajustables C_0 y C_1 se tomaron en cuenta un número importante de datos experimentales. En la Figura 4.7 se muestran el número de puntos experimentales que conforman la base de datos del presente trabajo y el de Zuo *et al.*, (utilizada para validar el modelo propuesto durante el cálculo de la tensión interfacial). Estos puntos experimentales se seleccionaron de acuerdo a los criterios indicados en la Sección 4.1 para obtener la base de datos.

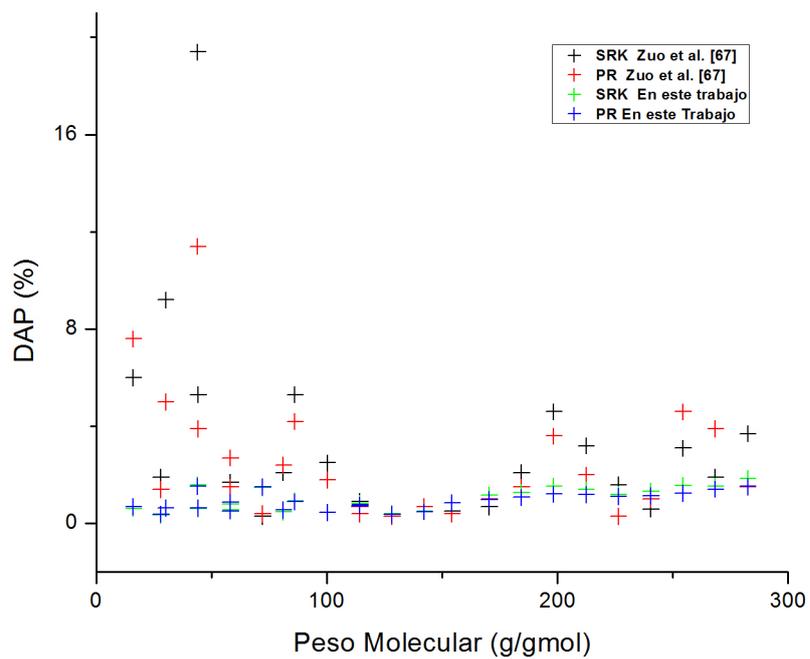


Figura 4.6: Desviaciones absolutas promedio (DAP).

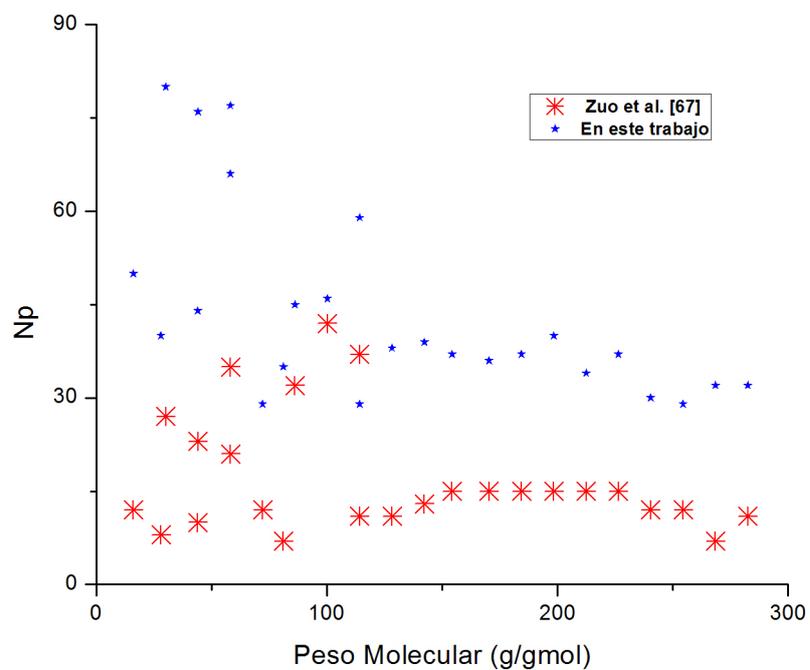


Figura 4.7: Numero de puntos experimentales de compuestos puros.

4.2.2. Hidrocarburos Considerados

Una vez obtenidos los parámetros C_0 y C_1 para los compuestos estudiados se procede a realizar el cálculo del parámetro de influencia y por consiguiente el de la tensión interfacial. En la Tabla 4.5 se muestran las desviaciones absolutas promedio obtenidas para dicho modelo donde se obtuvo la máxima DAP de 1.84 % empleando la EdE de SRK, esta desviación se obtuvo al correlacionar el compuesto estudiado de mayor peso molecular que es el eicosano. Aunque la DAP es un parámetro muy general, con la ayuda de este parámetro, se decide reportar los resultados en las siguientes figuras sólo con la ecuación de Peng-Robinson, por obtener una menor desviación absoluta promedio.

Tabla 4.5: Valores del %DAP en la representación de las tensiones interfaciales.

Compuesto	DAP (%)	
	SRK	PR
<i>Metano</i>	0.62	0.69
<i>Etano</i>	0.64	0.64
<i>Propano</i>	0.61	0.65
<i>n-Butano</i>	0.56	0.52
<i>Iso-Butano</i>	0.81	0.89
<i>Pentano</i>	1.48	1.51
<i>Hexano</i>	0.93	0.90
<i>Ciclohexano</i>	0.48	0.56
<i>Heptano</i>	0.45	0.46
<i>Octano</i>	0.76	0.73
<i>Iso octano</i>	0.84	0.77
<i>Nonano</i>	0.40	0.38
<i>Decano</i>	0.51	0.49
<i>Undecano</i>	0.87	0.85
<i>Dodecano</i>	1.17	0.99
<i>Tridecano</i>	1.29	1.08
<i>Tetradecano</i>	1.55	1.21
<i>Pentadecano</i>	1.40	1.19
<i>Hexadecano</i>	1.20	1.11
<i>Heptadecano</i>	1.32	1.14
<i>Octadecano</i>	1.57	1.24
<i>Nonadecano</i>	1.54	1.41
<i>Eicosano</i>	1.84	1.52
CO_2	1.60	1.54
<i>Nitrógeno</i>	0.35	0.39

Para conocer específicamente la calidad de los datos calculados de la tensión interfacial de los compuestos estudiados con el modelo propuesto, al emplear la teoría del gradiente, se opta por presentar la desviación relativa de cada temperatura a

analizar; las desviaciones que se presentan son obtenidas cuando se utiliza la ecuación de estado PR (ver Apéndice C para SRK) mostrándose en la Tabla 4.5.

Los máximos errores relativos obtenidos fueron mayores al $\pm 5\%$ para tres puntos, correspondientes al dióxido de carbono, *iso*-butano, propano. Estos errores relativos se obtuvieron cuando la temperatura es muy cerca a la temperatura crítica, correspondiente de cada compuesto. El resto de los puntos experimentales estudiados al ser estimados con el modelo caen dentro del $\pm 5\%$, mayormente en desviaciones de $\pm 2.5\%$.

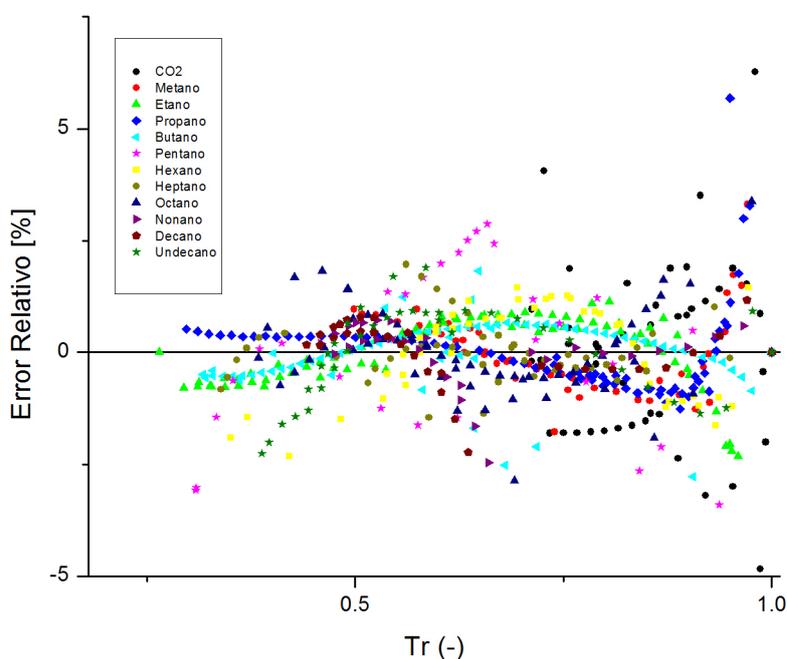


Figura 4.8: Desviación Relativa del C_1 hasta C_{11} y CO_2 con la EdE-PR.

El comportamiento del error relativo de los compuestos involucrados en este modelo y graficados en la Figuras 4.8 y 4.9, se debe a varias razones, la primera es que el comportamiento se debe propiamente a la ecuación de estado PR, ya que esta ecuación tiene buena predicción de temperaturas bajas a moderadas y conforme la temperatura aumenta y se acerca al punto crítico del compuesto, la predicción comienza a diverger y lo mismo pasa a temperaturas muy cercanas a la temperatura de fusión, la predicción diverge para la mayoría de los compuestos. Este error relativo se debe también a la deficiencia que tiene la EdE Peng-Robinson para la predicción de la fase líquida, debido que en este modelo no se toman coeficiente de actividad que impliquen una mejor estimación de dicha fase.

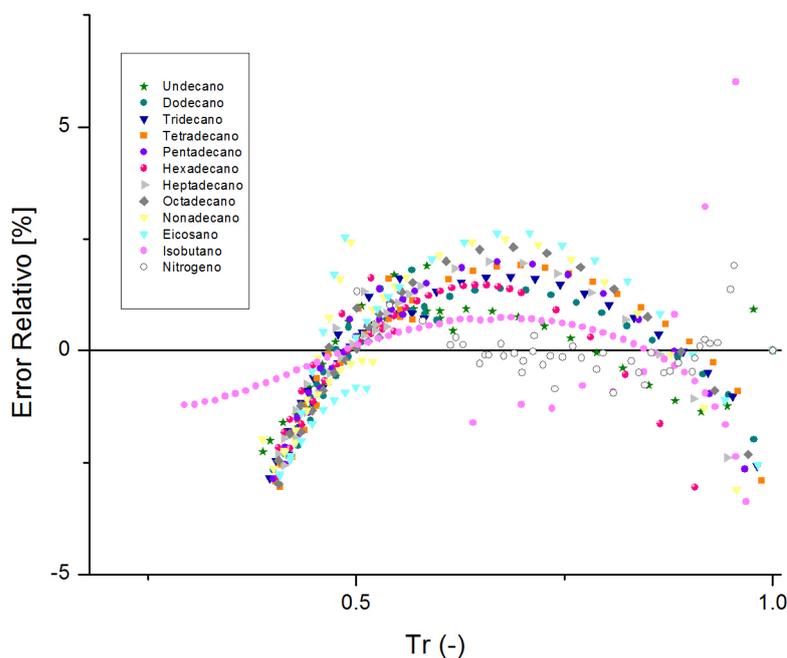


Figura 4.9: Desviación relativa del C_{11} hasta C_{20} y N_2 con la EdE-PR.

Representaciones Gráficas de Tensión interfacial para hidrocarburos desde el Metano hasta el Eicosano, Nitrógeno y CO_2 .

La representación de la tensión interfacial a partir del modelo propuesto, empleando la teoría del gradiente para compuestos puros (Ecuación 3.1) se muestran gráficamente en las siguientes figuras. Los puntos representan los datos experimentales, mientras que las líneas continuas, representan los resultados obtenidos con el modelo propuesto, estos resultados son modelados con la ecuación de Peng-Robinson (ver Apéndice C para la ecuación de SRK). en general se observó que para todos los hidrocarburos, así como para el dióxido de carbono y el nitrógeno, se obtuvo un excelente desempeño del modelo al correlacionarlo con los datos experimentales, en un intervalo amplio de temperaturas ($T_r \sim 0.30$ hasta $T_r \sim 1.0$).

Las referencias de los puntos experimentales, se encuentran en el Apéndice F, en el cuál están tabulados los datos de temperatura y tensión interfacial correspondiente a cada compuesto. Esta base de datos es nutrida por diversos autores, es por esto cada punto tiene su correspondiente autor de donde provino dicho dato.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de tensión interfacial (TIF) en las Figuras 4.10 a 4.16, donde se puede observar un excelente ajuste de los datos

obtenidos por la teoría del gradiente con respecto a los datos experimentales.

En la Figura 4.10 se muestra la TIF de los compuestos utilizados como gases de inyección en la recuperación mejorada del petróleo, como lo es el dióxido de carbono y nitrógeno. Se obtuvo una desviación absoluta de 1.54 % y 0.3898 % correspondientemente. La desviación relativa máxima que se obtuvo fue de 4.84 % para el CO_2 a una temperatura de 300 K, para el N_2 se obtuvo una desviación relativa máxima de 1.90 % a 120.24 K. Estas desviaciones se obtuvieron a temperaturas muy cerca de la temperatura crítica de su correspondiente compuesto según la Tabla 4.1. Debido al buen ajuste, los parámetros de influencia optimizados, para el cálculo de la tensión interfacial serán considerados mas adelante cuando se trate de una mezcla para el cálculo correspondiente de tensión interfacial entre mezclas.

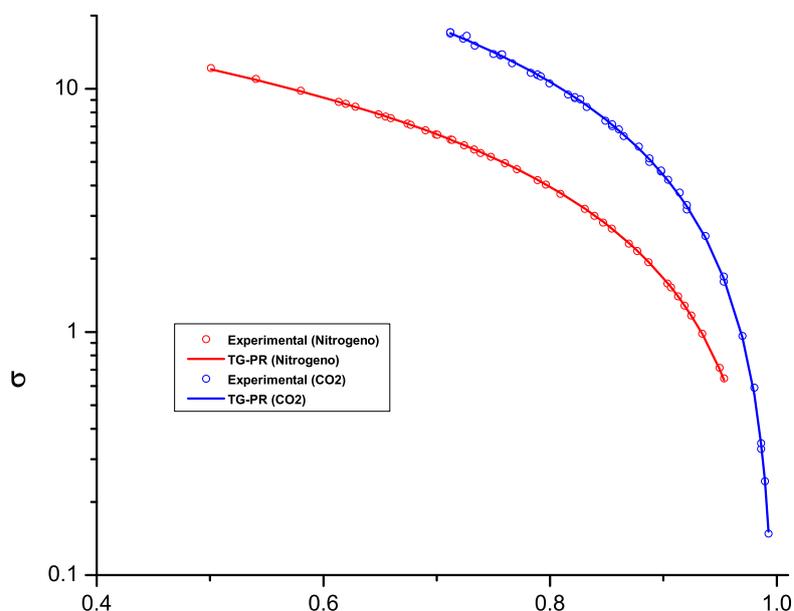


Figura 4.10: Tensión interfacial para el CO_2 y el Nitrógeno.

Los valores calculados de tensión interfacial utilizando la ecuación 3.1, para compuestos volátiles contenidos en crudos petroleros del C_1 al C_4 , son comparados con datos experimentales en la Figura 4.11. La mayor desviación absoluta que se obtuvo al correlacionar estos compuestos fue de 0.69 % para el metano. Como se puede observar en la Figura 4.11, hay una cantidad mayor a 50 puntos experimentales por compuesto, esto quiere decir que son compuestos muy estudiados en un intervalos de temperatura desde el punto de fusión hasta la temperatura crítica. Los datos calculados de tensión interfacial, tienen confiabilidad para su uso, debido al número

importante de datos experimentales que se tomaron en cuenta para la estimación. La desviación relativa máxima fue de 3.31 % y se obtuvo a una temperatura de 185 K para metano.

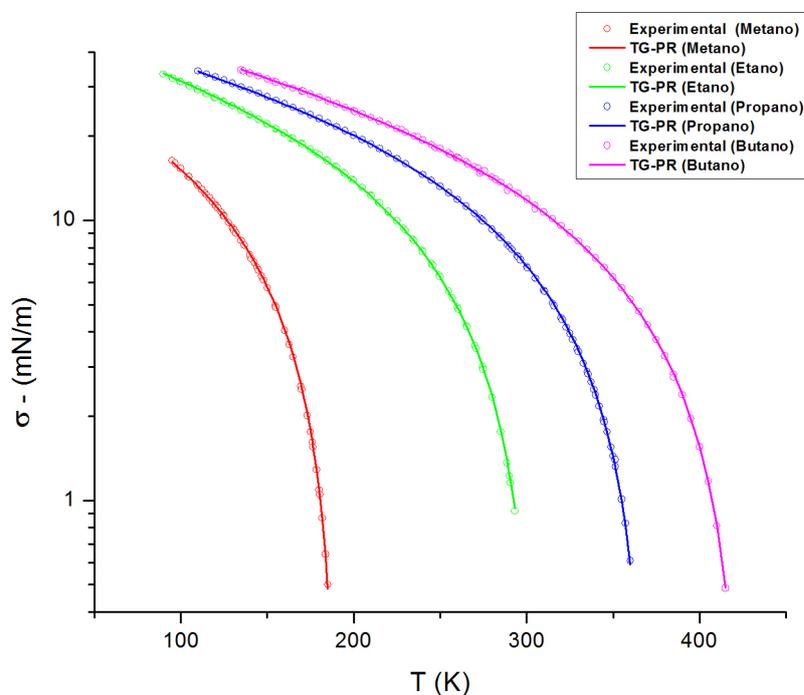


Figura 4.11: Tensión interfacial de hidrocarburos del C_1 al C_4 .

Se consideró la tensión interfacial experimental para los isómeros como el *iso*-butano e *iso*-octano que se representan en la 4.12; también se presenta la respectiva estimación realizada para esto isómeros involucrados en el petróleo. En esta figura se observa estimaciones de TIF muy precisas que se obtiene en amplios rangos de temperatura y por lo tanto una amplia gama de tensiones interfaciales de estos compuestos.

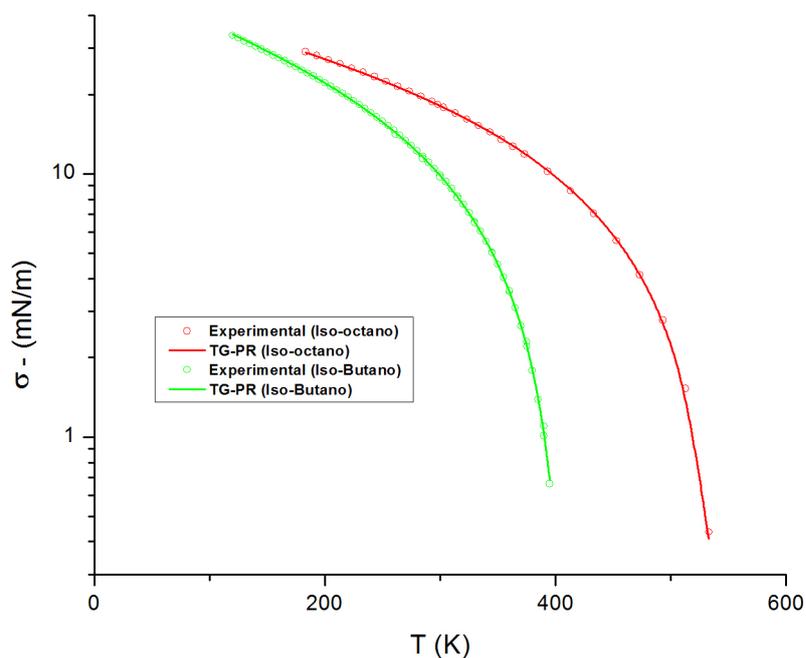


Figura 4.12: Tensión interfacial de hidrocarburos del iC_4 al iC_8 .

Se observa que en las figuras anteriores y en la Figura 4.13 que abarcan compuestos desde el metano hasta el octano, numerosos datos experimentales están disponibles hasta cerca del punto crítico. En la Figura 4.13 se muestra gráficamente los valores de tensión interfacial de los compuestos correspondientes a la fracción intermedia de crudos petroleros. La mayor desviación absoluta promedio referente a la estimación de los compuestos pertenecientes a la fracción intermedia de crudos petroleros fue de 1.51% para el pentano, esto se debe posiblemente a la carencia de datos experimentales, contando con solo 30 puntos experimentales que no son suficientes para obtener una buena correlación con base al parámetro de influencia.

Conforme aumenta el peso molecular de los hidrocarburos, los datos experimentales disponibles en la literatura se vuelven mas escasos, debido posiblemente al costo de estos compuestos y la dificultad para obtener experimentalmente datos de tensión interfacial, especialmente a altas temperaturas o temperaturas cercanas al punto crítico; revisando el apéndice F, observamos que muchos de los datos tomados como referencia, son provenientes de una correlación propuesta por Yaws [66]. Fueron tomadas como referencia debido a que primero se analizaron respecto a la tendencia con los datos experimentales disponibles y recordando también el objetivo del parámetro de influencia que se propone en este trabajo debe ser aplicable desde el punto de fusión hasta el punto crítico.

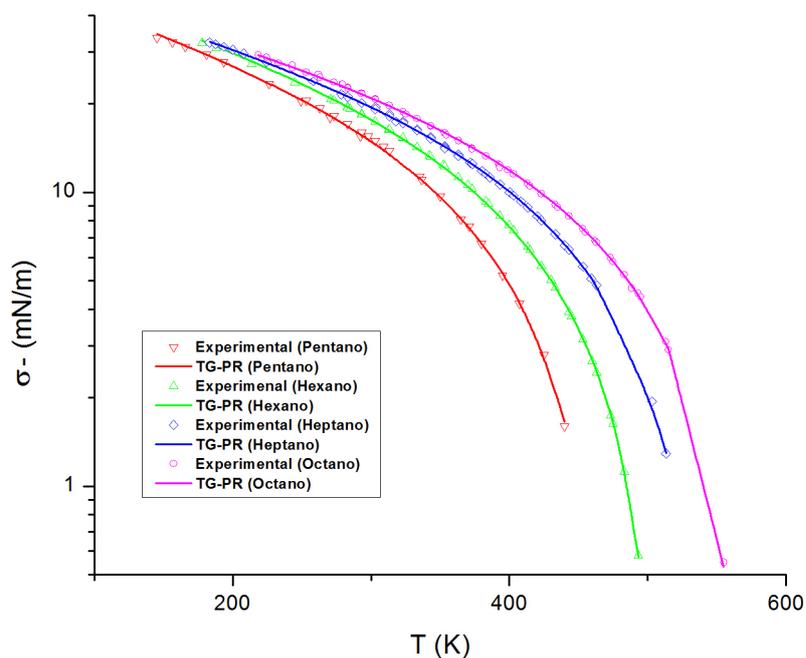


Figura 4.13: Tensión interfacial de hidrocarburos del C_5 al C_8 .

En las Figuras 4.14, 4.15 y 4.16 se presentan datos experimentales y estimados de tensión interfacial para compuestos pesados comúnmente encontrados en crudos petroleros. En la estimación de estos hidrocarburos pesados se puede observar en la Tabla 4.5 que conforme aumenta el número de carbonos en los compuestos, incrementa su desviación absoluta promedio, obteniendo esta mayor desviación el eicosano con el 1.52%.

Lo anterior se puede deber a que no existen muchos datos experimentales comparados con los compuestos de menor peso molecular y la ecuación de estado con que se modelan estos parámetros (EdE Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson) puede verse afectada por los pesos moleculares altos.

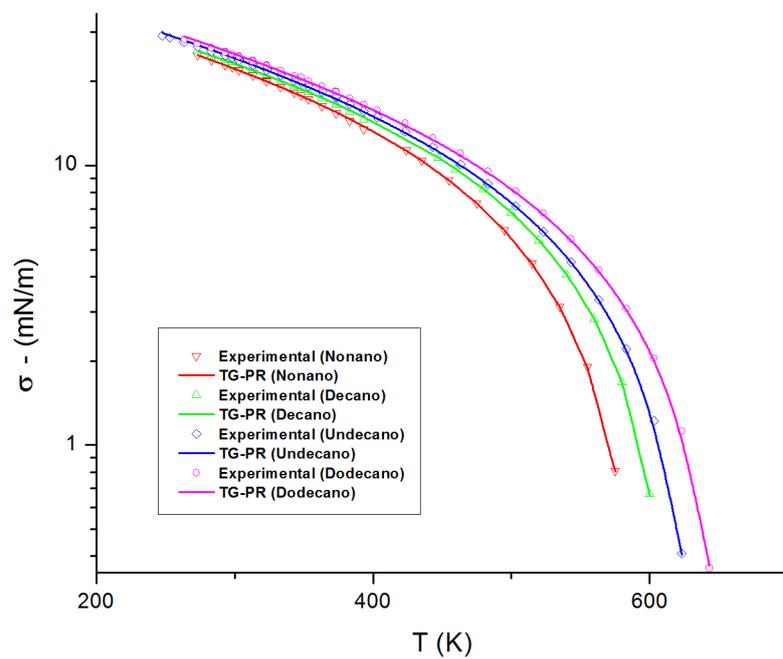


Figura 4.14: Tensión interfacial de hidrocarburos del C_9 al C_{12} .

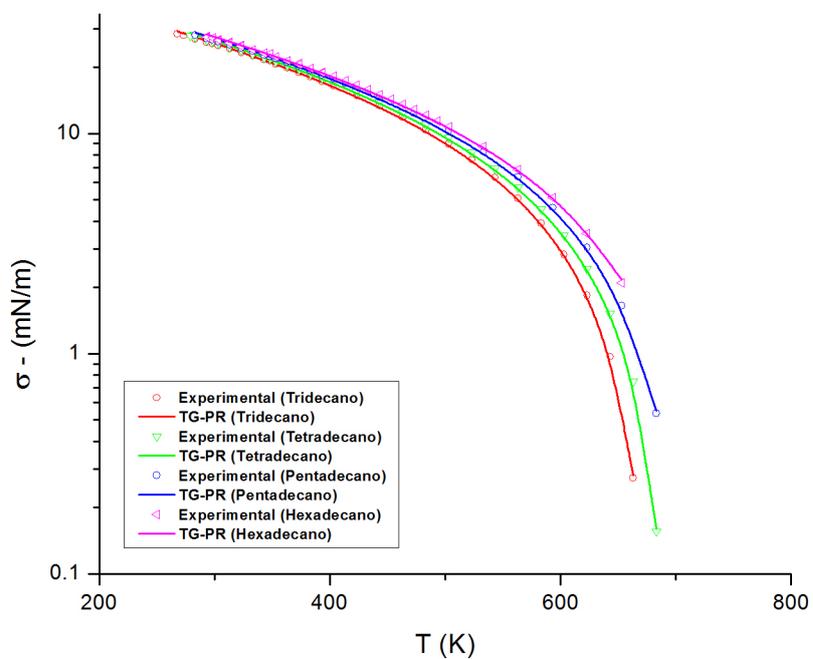


Figura 4.15: Tensión interfacial de hidrocarburos del C_{13} al C_{16} .

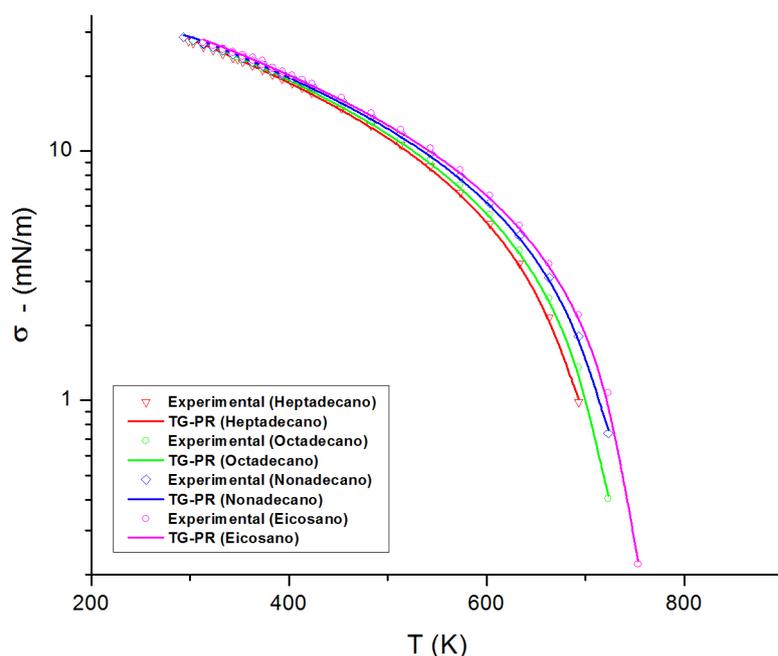


Figura 4.16: Tensión interfacial de hidrocarburos del C_{17} al C_{20} .

4.3. Mezclas Binarias y Ternarias

Las mezclas seleccionadas para validar el modelo propuesto en este trabajo se seleccionaron con base a los compuestos más representativos que conforman los crudos petroleros. A continuación se presentan mezclas binarias y ternarias así como los parámetros optimizados para su estimación y/o predicción. Se analizaron 59 mezclas binarias (tomando en cuenta las mezclas a diferente temperatura, conteniendo los mismos compuestos) que contienen dióxido de carbono o nitrógeno con hidrocarburos (desde el Etano hasta el Eicosano) o la mezcla entre estos últimos.

4.3.1. Parámetros contenidos en el Modelo

Los parámetros que afectan la estimación y/o predicción de tensión interfacial de mezclas, son los parámetros de interacción binaria que corresponden al cálculo del equilibrio representados por k_{ij} involucrado en la ecuación de estado (SRK o PR) y los parámetros de ajuste que impactan directamente en el cálculo de la tensión interfacial representado por l_{ij} en la ecuación 3.24.

Parámetros de Interacción Binaria

Los parámetros de interacción binaria, pueden ser calculados a través de un ajuste que se realiza con datos de equilibrio (presión, temperatura, y composición), empleando una ecuación de estado. En este caso los parámetros de interacción no se pudieron obtener debido a que los datos necesarios del equilibrio, para el cálculo de estos parámetros no fueron disponibles en la literatura; lo que imposibilita su cálculo. Las referencias disponibles donde se extrajeron la base de datos experimentales, solo contaban con datos de temperatura y tensión interfacial para mezclas y carecían de los demás datos de equilibrio necesarios para el cálculo de los parámetros de interacción binaria correspondiente.

Tabla 4.6: Parámetros de interacción binaria k_{ij} .

Mezcla		$k_{ij} - SRK$	$k_{ij} - PR$	Referencia
Metano	Propano	0.009	0.014	[68]
	<i>iso</i> -Pentano	-0.0078	-0.0056	[68]
	Decano	0.0411	0.0422	[68]
	Nitrógeno	0.0278	0.0311	[68]
Etano	Eicosano	0.03	0.03	[69]
<i>iso</i> -Butano	Dióxido de Carbono	0.1285	0.012	[68]
n-Butano	Decano	0.0067	0.0078	[68]
<i>n</i> -Pentano	Benceno	0.0222	0.0174	[68]
	Nitrógeno	0.0878	0.10	[68]
	Dióxido de Carbono	0.1311	0.1222	[68]
Hexano	Heptano	-0.0014	-0.0078	[68]
Benceno	Hexano	0.014	0.0093	[68]
	Heptano	0.0059	0.001	[68]
	<i>iso</i> -Octano	0.0048	0.004	[68]
	Dióxido de Carbono	0.0767	0.0774	[68]
Ciclohexano	Dióxido de Carbono	0.1289	0.1052	[68, 70]
Decano	Dióxido de Carbono	0.1304	0.1141	[68, 70]

Debido a la restricción en cuanto a este parámetro, se decidió realizar una búsqueda en la literatura reportada del parámetro de interacción binaria. De las 59 mezclas analizadas en lo que se refiere a los parámetros de interacción binaria, para el cálculo del equilibrio, solo se pudieron obtener el 25% de estos datos reportados por otros autores (ver Tabla 4.6). Para el resto de estos parámetros se asumieron como $k_{ij} = 0.0$.

El parámetro de interacción binaria oscila entre 1 y -1, este valor difiere de acuerdo los compuestos involucrados en la mezcla, si el k_{ij} es diferente de cero, indica que existe una mayor diferencia entre la estructura molecular del par de compuestos al que se refiera, si este parámetro es igual con cero, significa que no hay diferencias entre el tipo de moléculas su estructura y su peso molecular.

Parámetros de Ajuste

En lo que concierne a los parámetros de ajuste l_{ij} que impactan directamente en la tensión superficial como lo muestra la Ecuación 3.31, se obtuvieron a partir un ajuste no lineal (empleando el método Levenberg-Marquardt). Estos parámetros, al igual que la tensión interfacial, son dependientes de la temperatura, como se observa las figuras donde representación de la tensión interfacial versus temperatura. En las tablas siguientes se presentan los parámetros de ajuste necesarios para estimar la tensión interfacial de mezclas.

Los parámetros de ajuste obtenidos para el cálculo de la tensión interfacial, se muestran en las Tablas 4.7 a 4.15 para las mezclas binarias consideradas en este trabajo.

El parámetro de ajuste de mezclas binarias con dióxido de carbono e hidrocarburos se presentan en la Tabla 4.7, donde se puede observar que el parámetro l_{ij} es mayor a la unidad debido a la asimetría en tamaño entre los compuestos de la mezcla y se debe también a la temperatura de la mezcla, esta temperatura rebasa a la temperatura crítica del del CO_2 . Estas implicaciones traen en consecuencia, parámetros de ajuste por arriba de la unidad.

Tabla 4.7: Parámetro de ajuste l_{ij} para la mezcla con dióxido de carbono.

Mezcla	Temperatura [K]	$l_{ij} - SRK$	$l_{ij} - PR$	
Dióxido de Carbono	Decano	378	2.594	2.287
		344	1.283	1.025
	Ciclohexano	344	1.986	1.822
	Benceno	344	1.651	1.493

En la Tabla 4.8 encontramos mezclas con benceno, donde se puede observar que el menor parámetro de ajuste se obtuvo con el compuesto de mayor peso molecular, que es el dodecano a 298 K. Este parámetro fue menor al del compuesto mas similar al benceno que es el ciclohexano a 293 K. Este comportamiento puede deberse a la calidad de datos experimentales que se decidieron tomar para formar la base de

datos, desconociendo en algunos casos sus desviaciones, y lo que hace realmente l_{ij} es corregir la tensión interfacial en la Ecuación 3.31.

Tabla 4.8: Parámetro de ajuste l_{ij} para mezclas con benceno.

Mezcla		Temperatura [K]	$l_{ij} - SRK$	$l_{ij} - PR$
	Pentano	298	-0.147	-0.153
	Hexano	293	0.196	0.191
		298	0.124	0.118
Benceno	Ciclohexano	293	0.113	0.108
	Heptano	293	0.211	0.205
	iso-Octano	303	0.024	0.013
	Dodecano	298	0.007	0.006

En la Tabla 4.9 se obtienen parámetros de ajuste de mezclas binarias de hidrocarburos con hexano cuyos valores son pequeños debido a la similitud en sus pesos moleculares de los compuestos involucrados. En esta tabla, se observa que conforme aumenta la temperatura, el parámetro de ajuste disminuye. En la Tabla 4.10 se muestran las 5 mezclas conteniendo ciclohexano, donde se muestran parámetros de ajuste pequeños debido a la similitud en las estructuras moleculares de los demás compuestos.

Las diversas mezclas de hidrocarburos con heptano, se encuentran en la Tabla 4.11. El parámetro de ajuste se obtiene a diferentes temperaturas, se observa claramente que la tendencia del parámetro de ajuste al aumentar la temperatura, tiende a disminuir.

Tabla 4.9: Parámetro de ajuste l_{ij} para mezclas con hexano.

Mezcla		Temperatura [K]	$l_{ij} - SRK$	$l_{ij} - PR$
	Heptano	303	0.035	0.039
	Octano	328	0.011	0.044
Hexano		313	-0.088	-0.010
	Decano	313	0.119	0.110
		303	-0.005	-0.002
	Dodecano	313	0.027	0.018
		298	0.033	0.033

Tabla 4.10: Parámetro de ajuste l_{ij} para mezclas con ciclohexano.

Mezcla		Temperatura [K]	$l_{ij} - SRK$	$l_{ij} - PR$
Ciclohexano	Decano	298	0.047	0.041
		293	0.042	0.037
	<i>iso</i> -octano	302	0.073	0.064
	Heptano	298	-0.098	-0.104
		293	0.050	0.045

Tabla 4.11: Parámetro de ajuste l_{ij} para mezclas con heptano.

Mezcla		Temperatura [K]	$l_{ij} - SRK$	$l_{ij} - PR$	
Heptano	Decano	333.15	-0.137	-0.142	
		323.15	-0.123	-0.122	
		313.15	-0.105	-0.101	
		303.15	-0.098	-0.092	
		293.15	-0.110	-0.104	
	Undecano	303.15	0.091	0.093	
	Hexadecano	333.15	-0.050	-0.053	
		323.15	0.004	0.007	
		313.15	0.029	0.035	
	Eicosano	303.15	0.072	0.078	
		343.15	0.126	0.198	
		333.15	0.137	0.208	
		323.15	0.178	0.249	
			313.15	0.190	0.285

En la Tabla 4.12 se observa que en las mezclas con dodecano, se obtiene un mayor parámetro de ajuste en las mezclas que contienen isómeros como lo es el *iso*-octano.

Tabla 4.12: Parámetro de ajuste l_{ij} para mezclas con dodecano.

Mezcla		Temperatura [K]	$l_{ij} - SRK$	$l_{ij} - PR$
Dodecano	<i>iso</i> -octano	303	0.135	0.136
	Decano	303.15	0.031	0.020

En la Tabla 4.13 se muestran parámetros de ajuste l_{ij} para la mezcla nitrógeno-metano donde se puede apreciar que conforme disminuye la temperatura el parámetro de ajuste tiende a aumentar. Esto nos indica una fuerte dependencia de temperatura en el parámetro de ajuste, empleado en el modelo de la teoría del gradiente lineal.

Tabla 4.13: Parámetro de ajuste l_{ij} para la mezcla nitrógeno-metano.

Temperatura [K]	$l_{ij} - SRK$	$l_{ij} - PR$
150	0.549	0.554
140	-1.579	-1.343
130	-2.222	-1.657
105	-1.149	-1.174
95	-1.248	-1.259

Los parámetros de ajuste de una mezcla totalmente asimétrica (entre el metano y el eicosano) se observan en la Tabla 4.14, donde se obtienen parámetros de ajuste altos para las dos ecuaciones de estado empleadas en el modelo. Esto se debe a gran diferencia en pesos moleculares de los compuestos involucrados.

Tabla 4.14: Parámetro de ajuste l_{ij} para la mezcla metano-eicosano.

Temperatura [K]	$l_{ij} - SRK$	$l_{ij} - PR$
300	-2.375	-2.305

En la Tabla 4.15 se presenta una mezcla hexano-decano a diferentes temperaturas donde se observa que el parámetro de ajuste l_{ij} aumenta conforme la temperatura disminuye.

Tabla 4.15: Parámetro de ajuste l_{ij} para la mezcla hexadecano-decano

Temperatura [K]	$l_{ij} - SRK$	$l_{ij} - PR$
333.15	-0.068	-0.070
323.12	-0.056	-0.065
313.15	-0.052	-0.066
303.15	-0.008	-0.019
293.15	0.018	0.010

4.3.2. Desviación absoluta promedio en el valor de σ para mezclas

La desviación absoluta promedio de la tensión interfacial obtenida, empleando el parámetro de ajuste l_{ij} , así como el parámetro de interacción k_{ij} , se encuentran enlistados en la Tabla 4.16, en esta tabla involucra mezclas binarias de heptano con hidrocarburos a diferentes temperaturas. Se observa que las desviaciones obtenidas son muy similares para las ecuaciones de estado empleadas en este modelo. Para las mezclas heptano-decano y heptano-eicosano a diferentes temperaturas, se obtiene una mayor desviación cuando la temperatura disminuye, caso contrario a lo que sucede en la mezcla heptano-hexadecano.

Tabla 4.16: Desviación absoluta promedio de las mezclas con heptano.

Mezcla	Temperatura [K]	%DAP SRK	%DAP PR
Decano	333.15	1.006	1.048
	323.15	0.978	0.990
	313.15	1.008	1.018
	303.15	1.087	1.085
	293.15	1.126	1.121
Undecano	303.15	0.333	0.234
Heptano	333.15	1.148	1.181
	323.15	0.949	0.991
	313.15	0.834	0.800
	303.15	0.832	0.893
Eicosano	343.15	0.297	0.816
	333.15	0.826	1.931
	323.15	1.370	2.473
	313.15	1.490	2.588

La desviación absoluta promedio obtenida al correlacionar el modelo empleando la teoría del gradiente lineal, se obtuvo para todas las mezclas binarias involucradas en este análisis mostrándose en el Apéndice D para mayor análisis. En la Figura 4.17 se encuentran graficados las desviaciones absolutas promedio obtenidas de las diferentes mezclas al emplear la TGL, donde se observa que la mayoría de las mezclas caen dentro de una DAP menor al 4%. Con esta desviación se obtiene buen ajuste a las temperaturas reportadas.

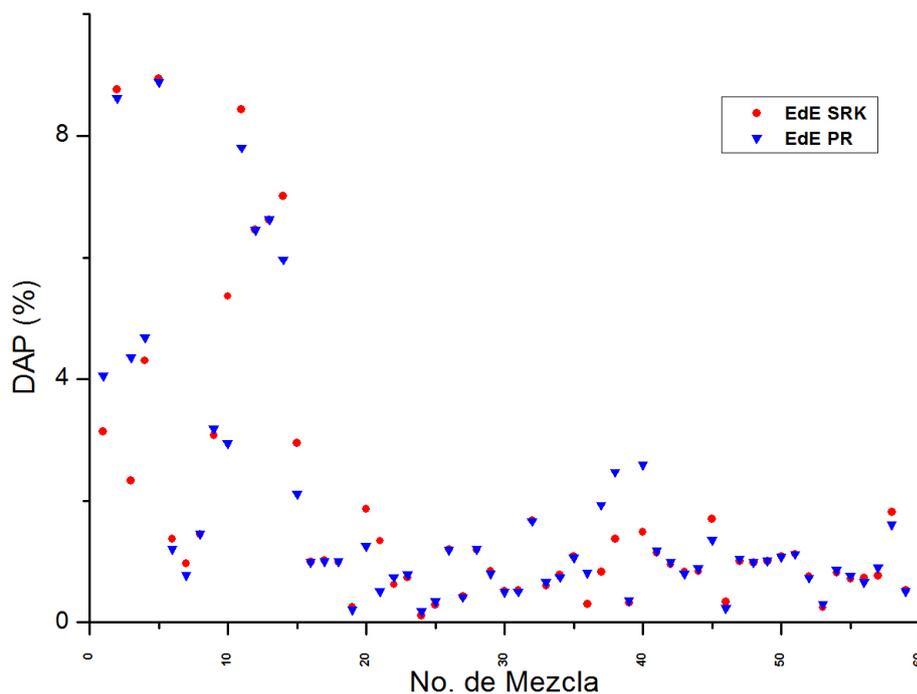


Figura 4.17: Desviaciones absolutas promedio de mezclas binarias.

4.3.3. Tensión Interfacial de Mezclas Binarias

Debido a la escasez de datos experimentales reportados en la literatura de tensión interfacial, los criterios que se tomaron en cuenta para seleccionar las mezclas a analizar fueron las siguientes. La selección de mezclas se realizó con base a los compuestos representativos del crudo, así como la disponibilidad de estos datos donde se puede encontrar mezclas a una sola temperatura o mezclas a diferentes temperaturas.

En las Figuras 4.18 y 4.19 se puede observar el ajuste realizado con el modelo propuesto utilizando la teoría del gradiente lineal, con respecto a los datos experimentales para diferentes mezclas (conteniendo dióxido de carbono o nitrógeno a diferentes temperaturas). En estas figuras se obtiene un buen ajuste de acuerdo al comportamiento de los datos experimentales que se tomaron como referencia [63, 71, 72, 73, 74], en especial para el comportamiento de la mezcla nitrógeno - metano a 95 K y 105 K presentados en la Figura 4.19.

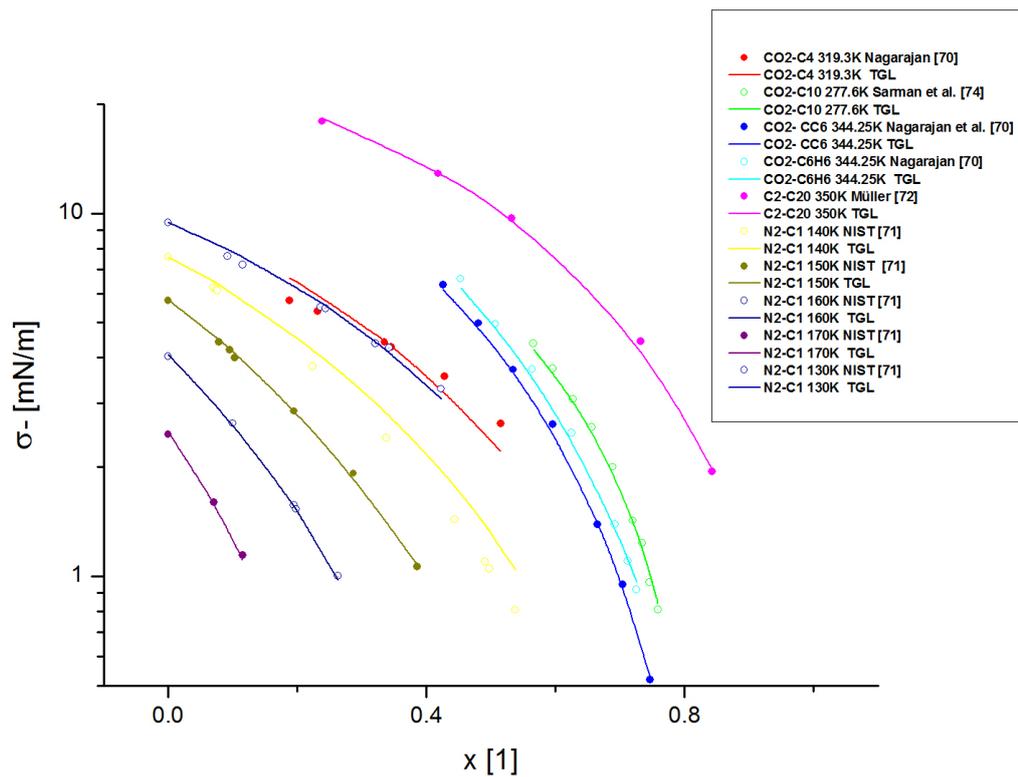


Figura 4.18: Tensión interfacial de mezclas binarias con dióxido de carbono y nitrógeno.

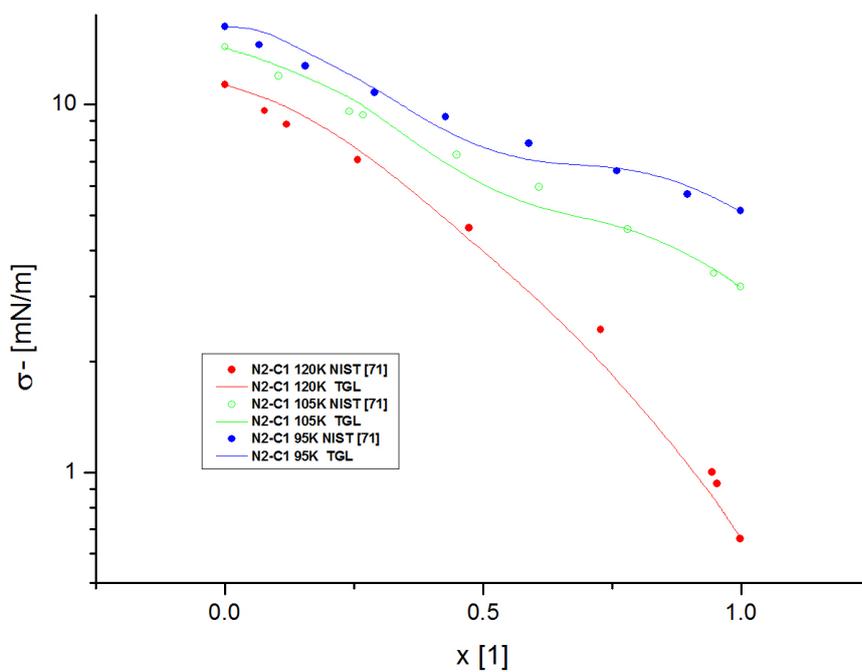


Figura 4.19: Tensión interfacial de mezclas binarias con nitrógeno.

El ajuste que se realizó con el modelo TGL para mezclas asimétricas, como lo es para la mezcla dióxido de carbono-decano y etano eicosano [75, 70, 76, 77], se muestra en la Figura 4.20 a altas temperaturas evidenciando una buena representación de los datos experimentales.

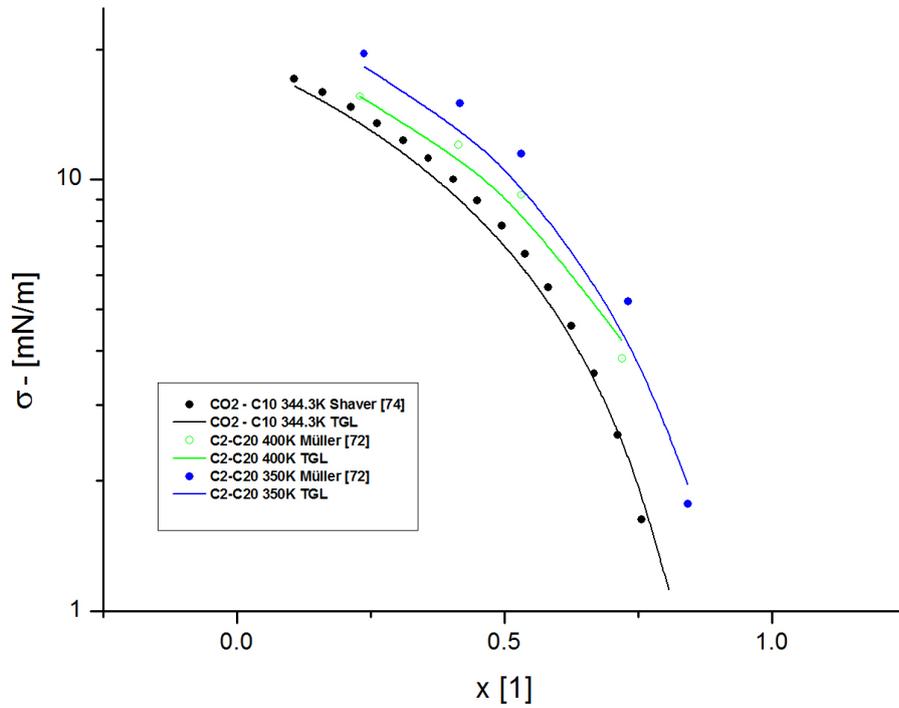


Figura 4.20: Tensión interfacial de mezclas binarias con CO_2 y metano.

Las mezclas binarias que contienen hidrocarburos ligeros, también fueron tomadas en cuenta para analizar la correlación que tiene en cuanto a los datos experimentales. La Figura 4.21 y 4.22 se muestra el ajuste que se obtiene al emplear el modelo TGL.

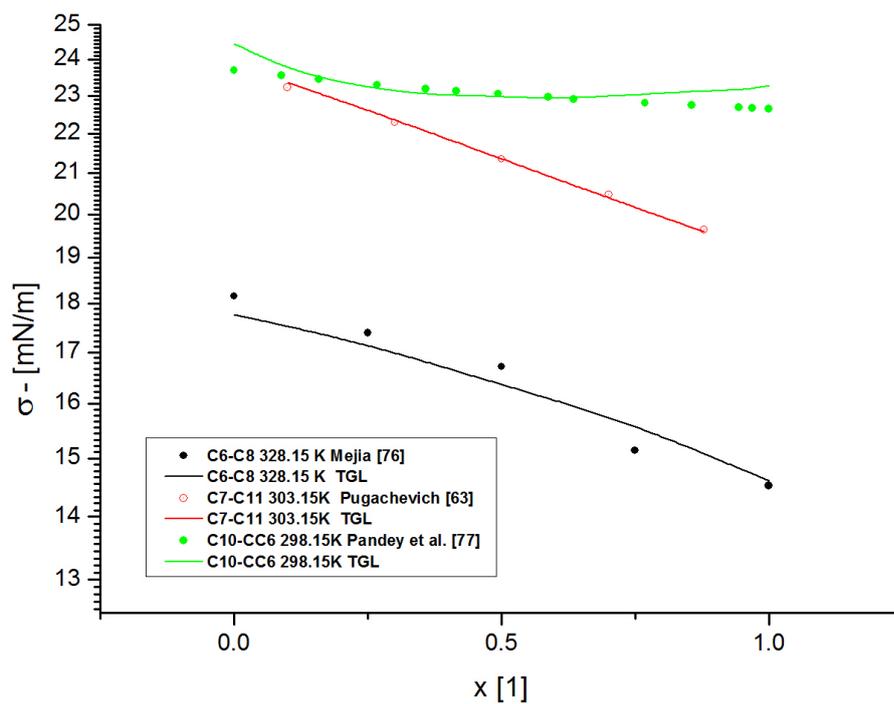


Figura 4.21: Tensión interfacial de mezclas binarias de hidrocarburos intermedios.

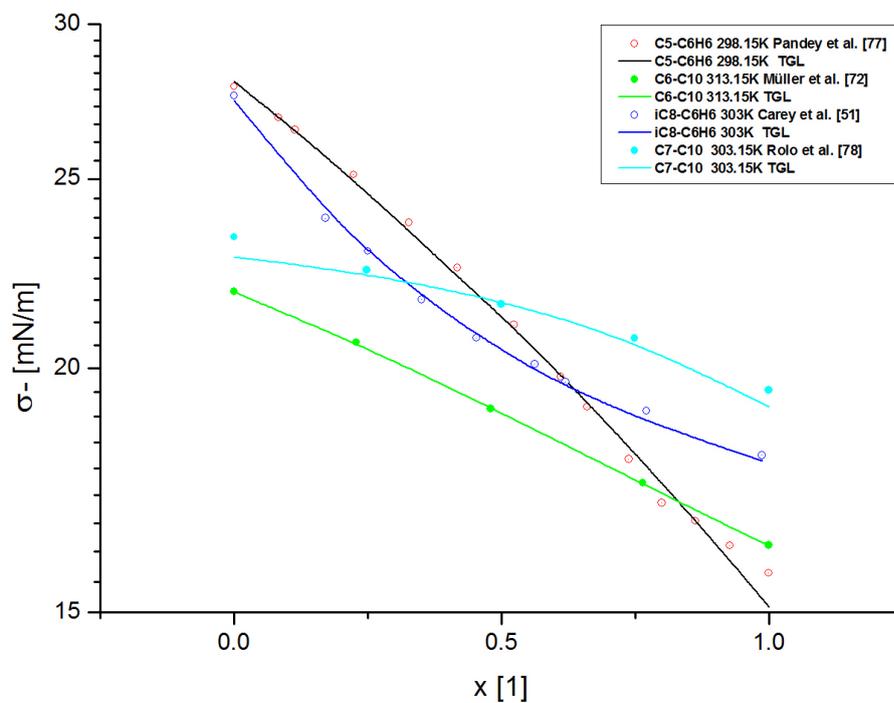


Figura 4.22: Tensión interfacial de mezclas binarias de hidrocarburos intermedios.

Varios datos experimentales fueron obtenidos para mezclas binarias por Carey *et al.* [51] (Figura 4.22 y 4.23), y al mismo tiempo también predijo la tensión interfacial con la teoría del gradiente para fluidos heterogéneos, utilizando parámetros de influencia obtenidos a partir de reglas de mezclado y tensiones interfaciales de fluidos puros. Carey *et al.* realizó una comparación de la dependencia composicional de la tensión interfacial y obtuvo resultados para hidrocarburos no polares. Las desviaciones que reportaron se sitúan en $\pm 2\%$ con respecto a datos experimentales. Cabe destacar que para estas mismas mezclas en el presente trabajo, empleando la metodología ya expuesta, se obtuvo una mejor estimación de los datos de TIF, esto se observa en las desviaciones reportadas en la Sección 4.3.2.

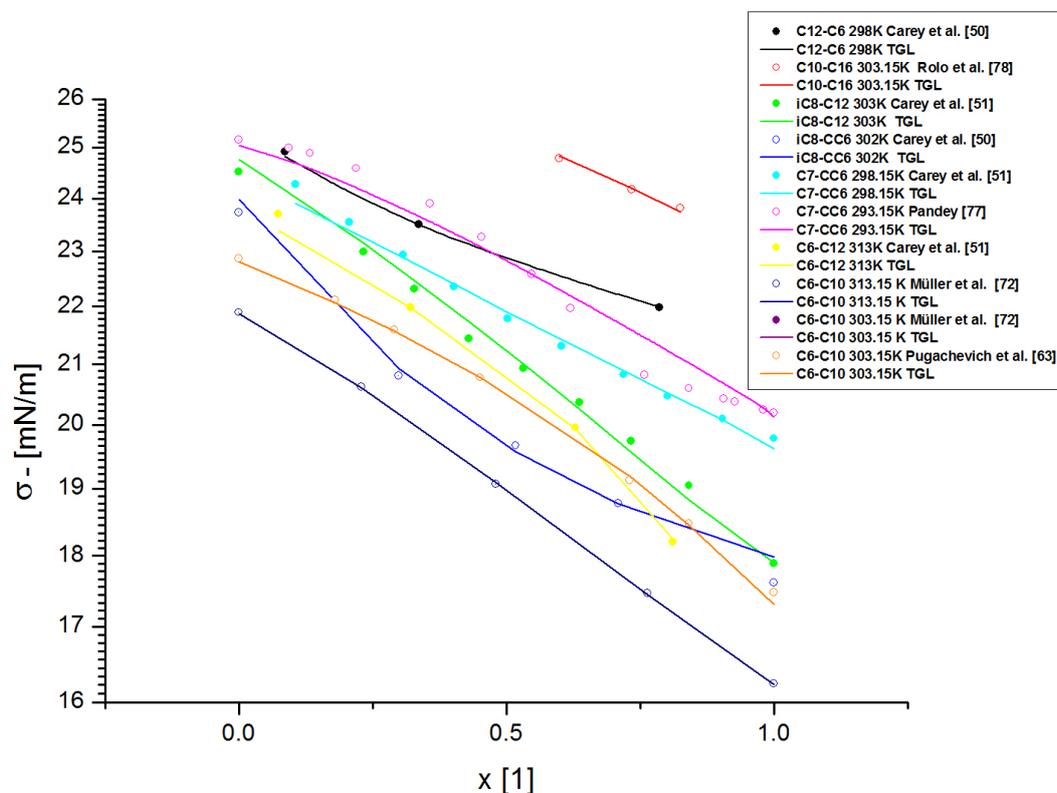


Figura 4.23: Tensión interfacial de mezclas binarias con hidrocarburos intermedios.

En la Figura 4.24 se muestran datos de tensión interfacial de mezclas binarias con hidrocarburos de alto peso molecular, obtenidas experimentalmente por Rolo *et al.* [78] a diferentes temperaturas, donde se observa que al incrementar la fracción molar del compuesto de mayor peso molecular, la tensión interfacial aumenta y conforme aumenta la temperatura la tensión interfacial disminuye. Se observa que se obtiene un buen ajuste con los datos experimentales y el modelo propuesto empleando la teoría del gradiente lineal.

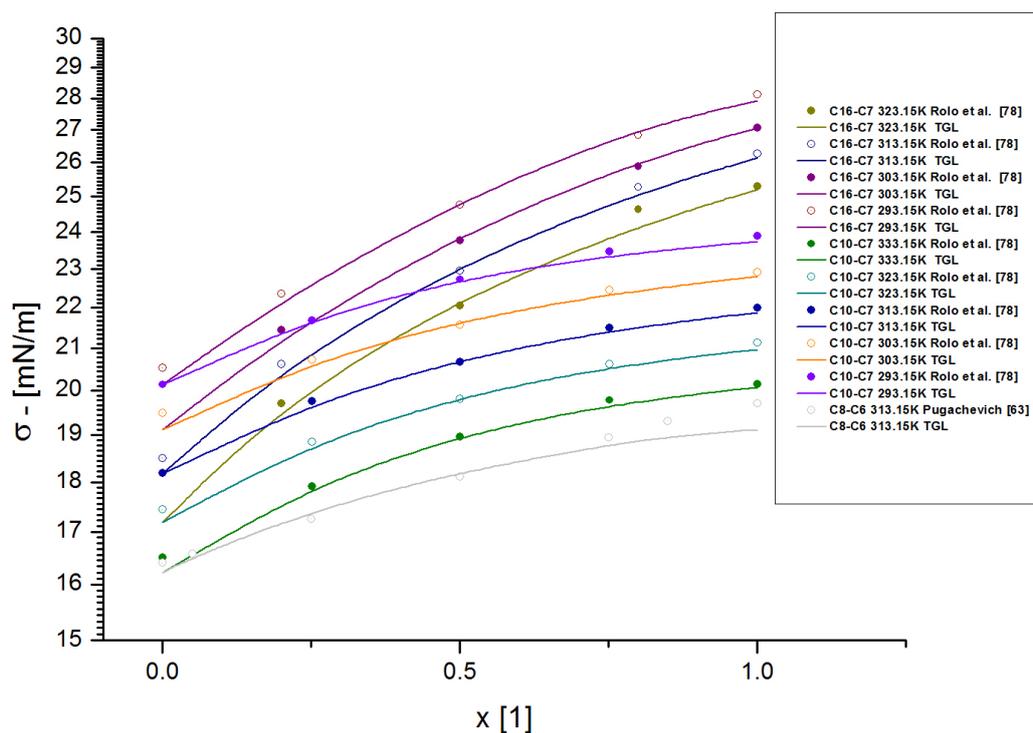


Figura 4.24: Tensión interfacial de mezclas binarias con compuestos pesados.

4.3.4. Tensión Interfacial de Sistemas Ternarios

Conforme aumenta el número de compuestos en la mezcla, los datos experimentales disponibles en la literatura se vuelven más escasos. Se seleccionaron dos mezclas para validar el modelo que calcula la tensión interfacial con la reportada en la literatura. El primer sistema contiene hidrocarburos ligeros y el segundo sistema contiene un gas (dióxido de carbono), un hidrocarburo volátil (butano) y un hidrocarburo con peso molecular alto (decano). Esta última mezcla puede tomarse como una mezcla típica de un crudo petrolero, ya que contiene compuestos que representan las fracciones del petróleo. Para estos sistemas ternarios se sigue la misma metodología utilizada para el cálculo de tensiones interfaciales de sistemas binarios, empleando la teoría del gradiente lineal donde es importante recordar el criterio de la densidad, que varía linealmente a través de la interfaz.

En la Figura 4.25 se presentan datos experimentales de un sistema ternario pentano-hexano-benceno obtenidos por Sanguri et al.[79]. Cambien en esta figura se presentan los resultados obtenidos, al estimar los valores de tensión interfacial con el modelo propuesto. La desviación absoluta promedio que se obtuvo en esta correlación con datos experimentales fue del 0.74%. Con esta desviación obteni-

da se concluye que el modelo propuesto es válido para los sistemas que contienen hidrocarburos de peso molecular intermedio.

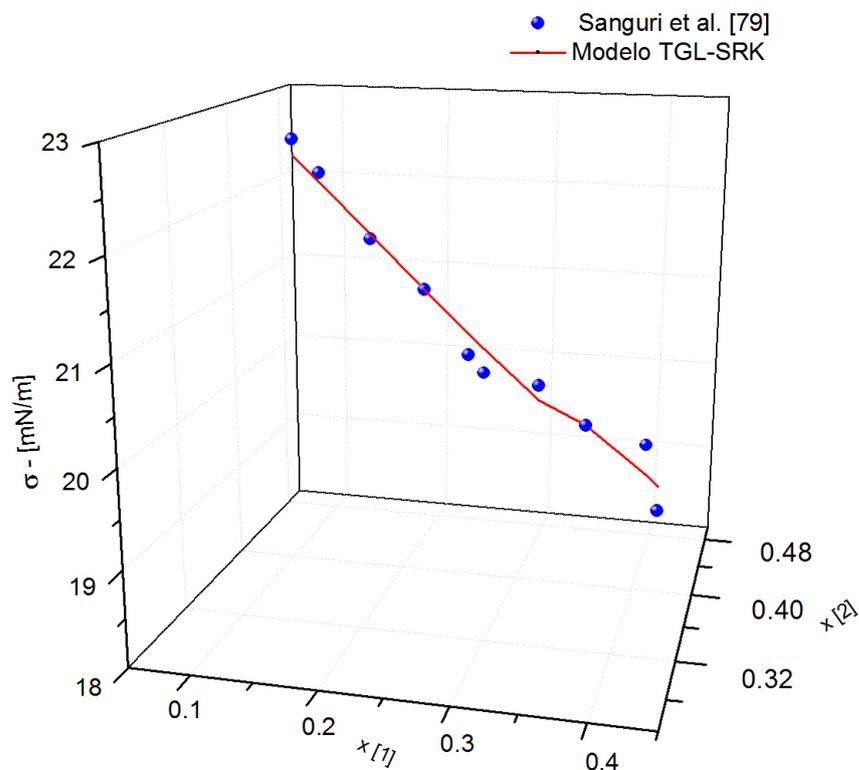


Figura 4.25: Tensión interfacial del sistema ternario pentano-hexano-benceno a 298K.

En la Figura 4.26 se muestra datos experimentales de tensión interfacial para una mezcla que contiene dióxido de carbono, butano y decano obtenidas por Nagarajan [73]. Estas mediciones fueron realizadas para una mezcla de composición molar global constante de 90.2% CO_2 , 5.9% butano y 3.9% decano desde 0.09 MPa hasta muy cerca del punto crítico de la mezcla. La predicción de este sistema ternario mostrada en la 4.26 se observa que la desviación aumenta conforme se aproxima al punto crítico, debido a que la ecuación de estado comienza a ser deficiente cuando se acerca al punto crítico. La desviación absoluta que se tiene con respecto a los datos experimentales fueron del 3.2%. La desviación obtenida es menor a la desviación absoluta promedio reportada por Weinaug-Katz [39] la cual es del 10% para esta mezcla en particular.

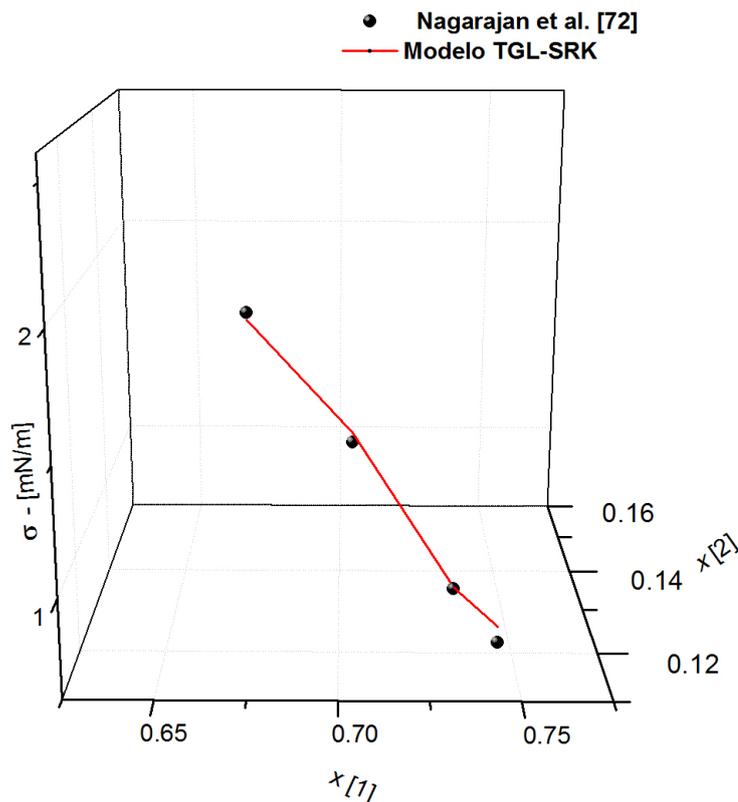


Figura 4.26: Tensión interfacial de mezcla ternaria $CO_2(1)$ -butano (2) - decano(3) a 344.5K.

4.4. Aplicación de la PMM

La finalidad del modelo propuesto es predecir la presión mínima de miscibilidad, esta determinación se realizó en sistemas ternarias que reporten en la literatura datos de la PMM. Los sistemas considerados contienen gas de inyección, hidrocarburos ligeros, intermedios y pesados en diferente proporción. De esta forma se simula una mezcla representativa de crudos petroleros. El algoritmo propuesto para realizar este cálculo, se encuentra en el apartado 3.4. Los resultados que se obtuvieron fueron comparados con datos obtenidos experimentalmente y reportados por Orr *et al.* [80] para los dos sistemas analizados. Los datos de tensión interfacial y presión, fueron obtenidos por medio de la técnica de desaparición de la tensión interfacial.

Orr *et al.* [80] obtiene datos de tensión interfacial y presión a través de la técnica de la desaparición de la tensión interfacial, estos datos son graficados (σ vs. P), también muestra este comportamiento por el método del paracoro. Para determinar la presión mínima de miscibilidad, Orr *et al.* realiza una extrapolación lineal de los últimos dos puntos y extrapola esta curva a una tensión interfacial igual con cero.

Sistema I

El primer sistema contiene un aceite compuesto por 25 %mol del metano (C_1) y 75 %mol de decano (C_{10}), desplazado por dióxido de carbono (CO_2) puro a la temperatura de 71.1 °C. La composición del equilibrio de fases, así como las densidades y la presión, fueron calculadas por la ecuación de Peng-Robinson [28] para cuatro mezclas de gas-aceite conteniendo 20 %, 50 %, 80 % y 95 % mol de gas de inyección (dióxido de carbono). La tensión interfacial fue calculada con la teoría del gradiente lineal a diferentes presiones en cada proporción de mezcla (gas-aceite) como se observa en la tabla siguiente.

Tabla 4.17: Tensión interfacial estimada a diferentes presiones para el sistema I.

20-80		50-50		80-20		95-5	
P [bar]	σ mN/m						
70.0	11.929	70.0	9.202	70	7.852	70	7.452
80.0	11.193	80.0	8.184	80	6.657	80	6.208
87.4	10.684	90.0	7.254	90	5.556	90	5.057
90.0	10.506	100.0	6.405	100	4.547	100	4.000
		110.0	5.625	110	3.620	110	3.020
		120.0	4.910	120	2.764	120	2.112
		121.0	4.839	130	1.964	130	1.243
		122.0	4.775	140	1.202	132	1.074
				150	0.438		

En la Figura 4.27 se muestran los resultados obtenidos de tensión interfacial *versus* presión para las cuatro mezclas del primer sistema, y como se puede apreciar para este sistema, la tensión interfacial disminuye conforme aumenta la fracción de gas de inyección.

Tabla 4.18: Presión mínima de miscibilidad para un aceite conteniendo 25 %mol C_1 y 75 %mol C_{10} y desplazado por CO_2 .

Mezcla	PMM estimada (MPa)
20-80	24.27
50-50	19.06
80-20	15.53
95-05	14.35

Al realizar la extrapolación del comportamiento mostrado de la tensión interfacial igual a cero, se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 4.18, donde se observa que la estimación de la PMM depende de la composición inicial.

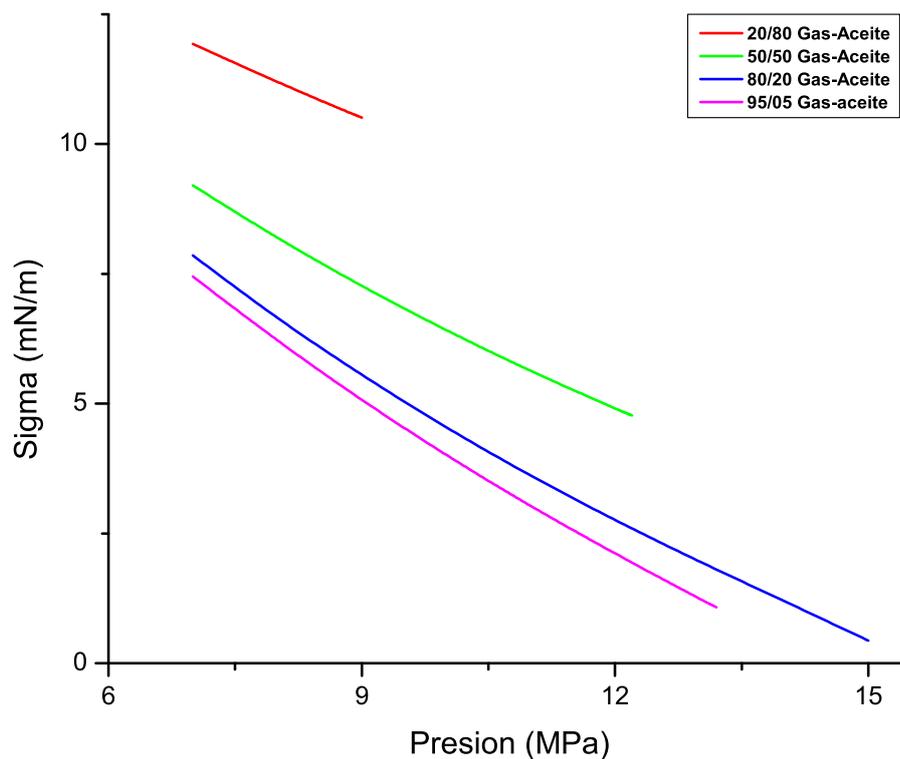


Figura 4.27: Tensión interfacial calculada para un aceite conteniendo 25 %mol C_1 y 75 %mol C_{10} y desplazado por CO_2 .

Sistema II

El segundo sistema considera un aceite compuesto por 25 %mol de metano (C_1), 50 %mol de butano (C_4) y 25 %mol de decano (C_{10}) y como gas de desplazamiento metano (C_1) puro a la temperatura de 71.1 °C. El equilibrio de fases se calcula con la ecuación de estado Peng-Robinson para conocer la presión, composiciones y densidades de las fases líquido-vapor.

Para realizar la estimación de este sistema se consideran cuatro mezclas en diferentes proporciones de gas-aceite, conteniendo 20 %, 50 %, 80 % y 95 % mol de gas de inyección. El metano está involucrado ahora tanto en el gas de inyección como en el aceite es decir, el comportamiento de este sistema está influenciado por este compuesto ya que va incrementando su porcentaje en cada mezcla. Los resultados obtenidos de tensión interfacial a diferentes presiones se presentan en la Tabla

Tabla 4.19: Tensión interfacial estimada a diferentes presiones para el sistema II.

20-80		50-50		80-20		95-5	
P [bar]	σ mN/m						
50.0	6.469	50.0	6.137	50.0	9.040	60.0	13.031
80.0	5.187	80.0	5.062	80.0	6.998	80.0	11.702
110.0	3.898	120.0	3.509	120.0	5.333	120.0	9.548
115.0	3.687	150.0	2.398	150.0	4.370	150.0	8.192
116.0	3.645	180.0	1.392	180.0	3.482	180.0	6.949
117.0	3.602	200.0	0.804	200.0	2.900	200.0	6.162
				250.0	1.369		
				270.0	0.694		

Los datos de la tabla anterior se representan en la Figura 4.28, el análisis de este gráfico permite mostrar el comportamiento de la tensión interfacial con respecto a la presión y también permite conocer la influencia que tiene el metano por estar en mayor proporción en la mezcla. Como se observa en esta figura conforme aumenta la fracción de gas (metano), la tensión interfacial lo hace también.

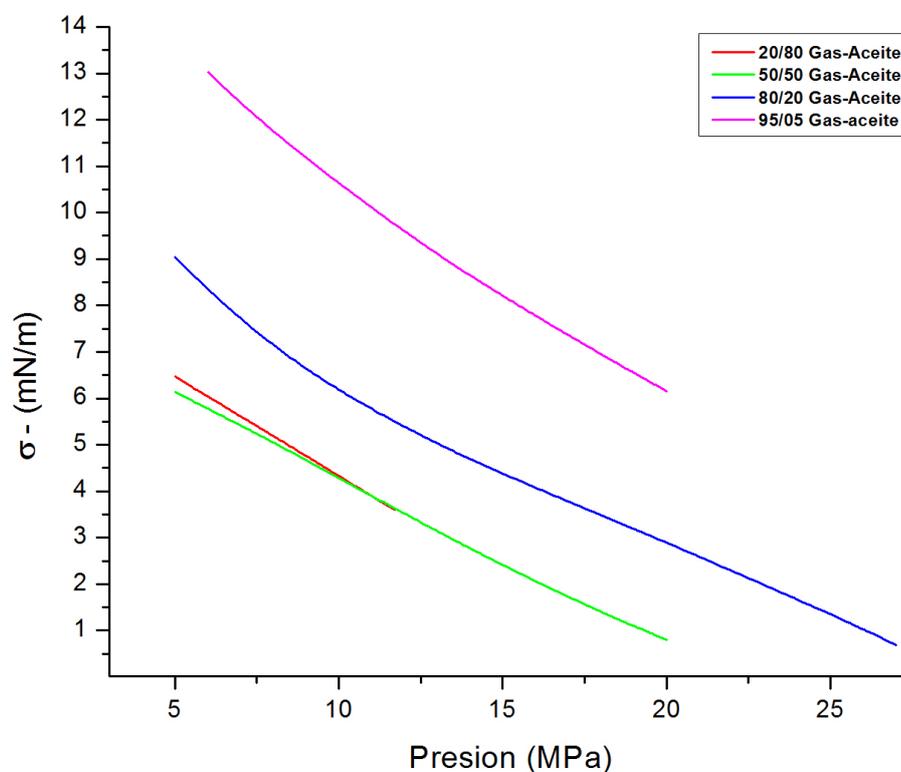


Figura 4.28: Tensión interfacial calculada para un aceite conteniendo 25%mol C_1 , 50%mol C_4 y 25%mol C_{10} desplazado por C_1 .

La presencia y el aumento de la proporción del metano hace que se obtenga una presión mayor al extrapolar la tensión interfacial igual a cero, como se muestra en los resultados presentados en la Tabla 4.20, en dicha tabla se observa al igual que en el sistema I, la dependencia que tiene la presión con la composición inicial para desarrollar un proceso de miscibilidad.

Tabla 4.20: Presión mínima de miscibilidad para un aceite conteniendo 25 %mol C_1 , 50 %mol C_4 y 25 %mol C_{10} desplazado por metano C_1 .

Mezcla	Presión de saturación (MPa)	PMM estimada (MPa)
20-80	11.89	20.00
50-50	20.51	22.68
80-20	27.94	28.99
95-05	21.45	35.53

Los resultados obtenidos de presión mínima de miscibilidad, se comparan con los obtenidos por Orr *et al.* [80], en los cuales muestra el comportamiento de la tensión interfacial como función de la presión, empleando el método del Paracoro. En este caso Orr *et al.* estima la PMM por el método experimental de desaparición interfacial VIT (por sus siglas en inglés Vanishing Interfacial Tension Technique). Este autor considera solo los dos últimos puntos medidos de tensión interfacial y realiza una extrapolación lineal para obtener la presión a la cual la tensión interfacial es igual a cero.

El modelo propuesto en este trabajo sobrepredice los resultados de presión mínima de miscibilidad reportados por Orr *et al.* [80]. En este caso no se pueden obtener desviaciones de los valores obtenidos con respecto a los referenciados, ya que el autor no reporta desviaciones que se pudieron obtener al extrapolar linealmente solo los dos últimos puntos experimentales medidos, para obtener la PMM. Esta comparación se muestra en la tabla siguiente.

Tabla 4.21: Resultados de PMM obtenida comparadas con Orr *et al.* [80]

Mezcla	Sistema I (MPa)		Sistema II (MPa)	
	PMM [80]	TGL	PMM [80]	TGL
20-80	17.88	24.27	16.60	20.00
50-50	15.78	16.06	21.98	22.68
80-20	14.02	15.53	28.32	28.99
95-05	12.94	14.35	27.56	35.53

Conclusiones y recomendaciones

Este trabajo presenta el modelado para el cálculo de tensiones interfaciales de compuestos puros, mezclas binarias y ternarias. Se llevo a cabo una revisión exhaustiva de la literatura para obtener la base de datos experimentales. Los datos necesarios como presión, densidad, potencial químico, energía libre de Helmholtz fueron estimados con las ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong (por la practicidad y su buen desempeño para el calculo del equilibrio en hidrocarburos) para obtener los parámetros de influencia que son base fundamental en este modelado. Con base a los resultados se presentan las siguientes conclusiones.

- Las ecuaciones de estado que se utilizan en esta investigación (SRK y PR) no reportaron deficiencias importantes para calcular las propiedades del fluido homogéneo al compararse con datos experimentales. La principal deficiencia que tienen estas ecuaciones, se presentan en el cálculo de la densidad del líquido y al trabajar con temperaturas muy cercanas al punto crítico. Debido al parámetro de influencia propuesto, estas deficiencias parecen ser minimizadas ya que este parámetro absorbe las deficiencias de la ecuación de estado, incorporando la información faltante en los valores de C_0 y C_1 .
- Se obtuvieron valores de calidad de los parámetros ajustables C_0 y C_1 , para comprobar esto, podemos recurrir a la desviación estándar, que permite saber a detalle cuanto se pueden alejar estos valores del promedio y así conocer el desempeño del modelo.
- Se observo que al emplear la teoría del gradiente para fluidos puros, se obtienen excelentes resultados desde el punto de fusión hasta el punto crítico del compuesto de interés, conociendo el perfil de densidades a través de la interfaz.
- Con base a los datos experimentales recopilados de diversas fuentes a diferentes temperaturas, se obtuvieron desviaciones absolutas promedio dentro de la incertidumbre experimental máxima reportada del 10 %, aunque la mayoría de los resultados obtenidos están dentro del error experimental menor al 5 % .

- Para mezclas binarias y ternarias se optó por utilizar la teoría del gradiente lineal que proporciona excelente ajuste. Se considera que la densidad de cada mezcla se distribuye linealmente a través de la interfaz y se presentaron las reglas de mezclado para baja y alta presión. Con estos argumentos, ya no es necesario resolver las complejas ecuaciones diferenciales que consumen bastante tiempo.
- Se analizaron 59 mezclas que contienen compuestos representativos de crudos petroleros así como mezclas que contenían dióxido de carbono y nitrógeno. El parámetro de interacción binaria k_{ij} se obtuvo de la literatura reportada debido a la falta de datos experimentales de equilibrio de las mezclas analizadas.
- Se observó que el parámetro k_{ij} tiene muy poca influencia para el cálculo de la tensión interfacial, así que para los pares binarios que no se pudieron obtener de la literatura, se decidió asignarles un valor igual a cero. Y como se pudo observar en estas mezclas, presentaron un buen ajuste.
- Se observó que este parámetro l_{ij} , es un parámetro de ajuste directamente con la tensión interfacial, y es el que tiene mayor presencia para obtener una mejor estimación en mezclas.
- Dada la naturaleza compleja de las moléculas estudiadas y la dependencia de los parámetros obtenidos para compuestos puros, la estimación de tensiones interfaciales obtenida con ayuda de las reglas de mezclado presentadas se obtuvo un excelente ajuste de acuerdo a los datos experimentales. Los sistemas de hidrocarburos estudiados, donde se componen de moléculas de tamaño y forma similar, obtuvieron una mejor predicción entre los datos calculados y los experimentales. Caso contrario presentan los sistemas que contiene mayor disparidad correspondiente al tamaño de la molécula fue donde disminuye la calidad del valor de tensión interfacial estimado, obteniéndose en la mayoría de los casos parámetros l_{ij} mayores a la unidad.
- La PMM depende de la composición de la mezcla que se elija para realizar su correspondiente investigación.

En general el modelo presentado con la teoría del gradiente para fluidos puros y la teoría del gradiente lineal para mezclas fueron capaces de estimar exitosamente la tensión interfacial con desviaciones absolutas promedio aceptables según la incertidumbre experimental.

Bibliografía

- [1] Kenneth D. Hubbert's Peak: The Impending World Oil Shortage. Press PU, editor; 2002.
- [2] Zapata RP. Energia Global. PetroQuiMex, editor. Revista de la Industria Petrolera; Edición No. 30 2007.
- [3] Donaldson EC, Chilingarian GV, Yen TF, Sharma MK. Enhanced Oil Recovery: Processes and operations. Sevier E, editor. Developments in Petroleum Science; 1989.
- [4] Gerencia, de Explotación de Yacimientos. Recuperación Secundaria y Mejorada en México Informe Anual. SCTET,PEP-PEMEX; 2007.
- [5] Gachuz H. Exposición Internacional de Tecnología Petrolera. 2005;Cuarto E-Exitep.
- [6] Sequeira DS. Compositional Effects on Gas-Oil Interfacial Tension and Miscibility at Reservoir Conditions. Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College; 2006.
- [7] el Sevier, editor. Interfacial Tension. Development in Petroleum Science; 1998.
- [8] Morrow NR, Heller JP. Fundamentals of Enhanced Recovery. Developments in Petroleum Science. 1985;17:47–74.
- [9] Sharma MK, Shah DO. Use of surfactants in oil recovery. Developments in Petroleum Science. 1989;17:255–315.
- [10] Ayirala S. Measurement and Modeling of Fluid-Fluid Miscibility in Multicomponent Hydrocarbon Systems. Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College; 2005.
- [11] Mehdizadeh A, Langnes G, Robertson J. Miscible Flooding. Developments in Petroleum Science. 1989;17:107–128.

- [12] Stalkup FI. Miscible Displacement: Monograph Volume 8. Society of Petroleum Engineers Journal. 1985;.
- [13] Hagoort J, Dumore JM. Determination of Minimum Miscibility Pressures with an Equation of State Program. In: 3rd European Meeting on Improved Oil Recovery; 1985. .
- [14] Danesh A. PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids. Elsevier Science. 1998;.
- [15] Fadiño J. Estimación de PMM para el crudo perteneciente del campo el Furrial. In: PDVSA-INTEVEP; 2001. .
- [16] Elsharkawy AM, Poettmann RL. Measuring Minimum Miscibility Pressure: Slim Tube or Rising Bubble Method? In: This paper was prepared for presentation at the SPE / DOE Eighth Symposium on Enhanced Oil Recovery; Tulsa, Oklahoma, 1992.. .
- [17] el Sevier, editor. Interfacial tension: Measurement. Fundamentals of Interface and Colloid Science; 2000.
- [18] Blanco AM, Ortega J. Experimental Study of Miscibility, Density and Isobaric Vapor Liquid Equilibrium Values for Mixtures of Methanol in Hydrocarbons (C5, C6). Fluid Phase Equilibria. 1996;122:207–222.
- [19] Lee LH. Relevance of Film Pressures to Interfacial Tension, Miscibility of Liquids, and Lewis Acid Base Approach. Journal of Colloid and Interface Science. 1999;214:64–78.
- [20] van Oss, Chaudhury C, Good R. Monopolar Surfaces. Advances in Colloid and Interface Science. 1987;28:35.
- [21] Simon R, Rosman A, Zana E. Phase-Behavior Properties of CO₂-Reservoir Oil Systems. Society of Petroleum Engineers Journal. 1978;p. 20–26.
- [22] el Sevier, editor. PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids. Developments in Petroleum Science; 1998.
- [23] Rao DN. A New Technique of Vanishing Interfacial Tension for Miscibility Determination. Fluid Phase Equilibria. 1997;139:311–324.
- [24] Rao DN, Lee JI. Application of the New Vanishing Interfacial Tension Technique to Evaluate Miscibility Conditions for the Terra Nova Offshore Project. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2002;35:247–262.

- [25] Rao DN, Lee JI. Determination of Gas-Oil Miscibility Conditions by Interfacial Tension Measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003;262:474–482.
- [26] Wei YS, Sadus RJ. Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria. *AIChE Journal*. 2000;46:169–196.
- [27] Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*. 1972;27:1197–1203.
- [28] Peng DY, Robinson DB. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1976;15.
- [29] González JEM. Metodología para estimar Presión Mínima de Miscibilidad mediante una ecuación de estado. Universidad Metropolitana Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química; Caracas, Abril 2002.
- [30] xiang Zuo Y, zheng Chu J, lin Ke S, min Guo T. A study on the minimum miscibility pressure for miscible flooding systems. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1993;8:315–328.
- [31] Lee JL. Effectiveness of carbon dioxide displacement under miscible and immiscible conditions. *Petroleum Recovery Institute*; 1979.
- [32] Metcalfe RS, Yarborough L. The Effect of Phase Equilibria on the CO₂ Displacement Mechanism. *Society of Petroleum Engineers Journal*. 1979;p. 242–252.
- [33] Wang Y, Orr FM. Calculation of Minimum Miscibility Pressure. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2000;27:151 – 164.
- [34] Macleod DB. On a Relation between Surface Tension and Density. *Transactions of the Faraday Society*. 1923;19:38–42.
- [35] Sudgen S. The Variation of Surface Tension with Temperature and Some Related Functions. *Journal of Chemical Society*. 1924;125:32–41.
- [36] Brock HL, Bird RB. Surface Tension and Principle of Corresponding States. *AIChE Journal*. 1955;1:174–177.
- [37] Clever HL, Chase WE. Thermodynamics of Liquid Surfaces, Surface Tension of n-hexane-cyclohexane mixtures at 25, 30 and 35°C. *Journal of Chemical Engineering Data*. 1963;8:174–177.
- [38] Carey BS, Scriven LE, Davis HT. On Gradient Theory of Fluid Interfacial Stress and Structure. *Journal of Chemical Physics*. 1978;69:5040–5049.

- [39] Weinaug CF, Katz DL. Surface Tensions of Methane-Propane Mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1943;34:239–246.
- [40] Danesh AS, Dandekar AY, Todd AC, Sarkar R. A Modified Scaling Law and Parachor Method Approach for Improved Prediction of Interfacial Tension of Gas-Condensate Systems. In: Paper SPE 22710 presented at the 66th SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, TX; October 6-9 1991. .
- [41] Firoozabadi A, Katz DL, Saroosh H, Sajjadian VA. Surface Tension of Reservoir Crude Oil/Gas Systems Recognizing the Asphalt in the Heavy Fraction. *SPE Reservoir Engineering Journal*. 1988;p. 265–272.
- [42] van Der Waals J D. Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung. *Physical chemical*. 1894;13:716–721.
- [43] Ferguson A. *Philosophical Magazine Journal of Science*. 1916;31:37.
- [44] Wright FJ. *Journal of Applied Chemistry*. 1961;11:193.
- [45] Guggenheim EA. The Principle of Corresponding States. *Journal of Chemical Physics*. 1945;13:253–161.
- [46] Eckert CA, Prausnitz JM. Statistical Surface Thermodynamics of Simple Liquid Mixtures. *AIChE Journal*. 1964;10:677–683.
- [47] Bongiorno V, Scriven LE. Molecular Theory of Fluid Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1976;57:462–475.
- [48] Urlic LE, Florusse LJ, Straver EJM, Degrange S, Peters CJ. Phase and Interfacial Tension Behavior of Certain Model Gas Condensates: Measurements and Modeling. *Transport in Porous Media*. 2003;52:141–157.
- [49] Miqueu C, Mendiboure B, Graciaa A, Lachaise J. Modelling of the Surface Tension of pure components with the Gradient Theory of Fluid Interfaces: a simple and accurate expression for the Influence Parameters. *Fluid Phase Equilibria*. 2003;207:225–246.
- [50] Carey BS. *The Gradient Theory of Fluid Interfaces*. University of Minnesota, Minnesota,; U.S.A., 1979.
- [51] Carey BS, Scriven LE, Davis HT. Semiempirical Theory of Surface Tension of Binary Systems. *AIChE Journal*. 1980;26-5:705–711.
- [52] Sahimi M, Davis HT, Scriven LE. Thermodynamic Modeling of Phase and Tension behavior of CO₂ Hydrocarbon Systems. *Society of Petroleum Engineers Journal*. 1985;p. 235–254.

- [53] Gupta MK, Robinson RL. Application of Gradient Theory of Inhomogeneous Fluid to Prediction of Low Interfacial Tensions in CO₂ Hydrocarbon Systems. *Society of Petroleum Engineers Journal*. 1987;p. 528–530.
- [54] Cornelisse PMW, Peters CJ, de Swaan Arons J. Application of the Peng-Robinson Equation of State to Calculate Interfacial Tensions and Profiles at Vapor-Liquid Interfaces. *Fluid Phase Equilibria*. 1993;82:119–129.
- [55] Zuo YX, Stenby EH. A linear Gradient Theory Model for Calculating Interfacial Tensions of Mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1996;182:126–132.
- [56] Miqueu C, Mendiboure B, Graciaa A, Lachaise J. Modelling of the surface tension of binary and ternary mixtures with the gradient theory of fluid interfaces. *Fluid Phase Equilibria*. 2004;218:180–203.
- [57] Schmidt KAG, Folas GK, Kvamme B. Calculation of the interfacial tension of the methane water system with the linear Gradient Theory. *Fluid Phase Equilibria*. 2007;261:230–237.
- [58] Ehrich S. Gauss Kronrod quadrature formula. 978-1556080104 SI, editor. *Encyclopedia of Mathematics*; 2001.
- [59] Anderko A. Equation-of-state Methods for the Modelling of Phase Equilibria. *Fluid Phase Equilibria*. 1990;61:145–225.
- [60] Li H, Yang D. Modified Function for the Peng-Robinson Equation of State To Improve the Vapor Pressure Prediction of Non-hydrocarbon and Hydrocarbon Compounds. *Energy Fuels*. 2011;25:215–223.
- [61] Cornelisse PMW. *The Square Gradient Theory Applied: Simultaneous Modelling of Interfacial Tension and Phase Behaviour*. Technische Universiteit Delft, Delft; The Netherlands, 1997.
- [62] Miqueu C. *Modélisation á Température et Pression Elevées de la Tension Superficielle de Composants des Fluides Pétroliers et de Leurs Mélanges Synthétiques ou Réels*,. Université de Pau, Pau, France,; 2001.
- [63] Landolt-Bornstein. *Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*. Springer, editor. Wohlfarth, Christian, Wohlfarth, B. Lechner, M.D; 1997.
- [64] Jasper JJ. The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. *Journal of Chemical Physics*. 1972;1:170.

- [65] Vargaftik NB, Vinog YK. Handbook of Physical Properties of Liquids y Gases: Pure Substances and Mixtures; 1983.
- [66] Yaws CL. Chemical properties Handbook. Hill MG, editor; 1999.
- [67] Zuo YX, Stenby EH. Calculation of interfacial tensions with gradient theory. *Fluid Phase Equilibria*. 1997;132:139–158.
- [68] Döring HKR, Oellrich L, Plöcker U, Prausnitz JM. Vapor-Liquid Equilibria for mixtures of Low-Boiling Swubstances. Frankfurt/Main SVV, editor. DECHEMA Chemistry Data; 1982.
- [69] Peters CJ, de Roo JL, Lichtenthaler RN. Measurements and calculations of Phase Equilibria of binary mixtures of Ethane + Eicosane. *Fluid Phase Equilibria*. 1987;34:287–308.
- [70] Nagarajan N, Robinson RL. Equilibrium Phase Compositions, Phase Densities, and Interfacial Tensions for CO₂ + Hydrocarbon Systems, CO₂ + n-Decane. *Journal of Chemical Engineering Data*. 1986;31:168–171.
- [71] Standart Reference Database 23, Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties. National Institute of Standards of Technology.;
- [72] Müller EA, Mejía A. Interfacial properties of selected binary mixtures containing n-alkanes. *Fluid Phase Equilibria*. 2009;282:68–81.
- [73] Nagarajan N, Gasem KAM, Robinson RL. Equilibrium Phase Compositions, Phase Densities and Interfacial Tension for CO₂ + Hydrocarbon Systems CO₂ + Butane + Decane. *Journal of Chemical Engineering Data*. 1990;35:228–231.
- [74] Sarman S, Greberg H, Satherley J, Penfold R, Nordholm S. Effective potential approach to bulk thermodynamic properties and surface tension of molecular fluids: II. Binary mixtures of n-alkanes and miscible gas. *Fluid Phase Equilibria*. 2000;172:145–167.
- [75] Shaver RD, Robinson RL, Gasem KAM. An automated apparatus for equilibrium phase compositions, densities, and interfacial tensions: data for carbon dioxide + decane. *Fluid Phase Equilibria*. 2001;179:43–66.
- [76] Mejia A, Segura H, Vega L, Wisniak J. Simultaneous prediction of interfacial tension and phase equilibria in binary mixtures: An approach based on cubic equations of state with improved mixing rules. *Fluid Phase Equilibria*. 2005;227:225–238.

- [77] Pandey JD, Chandran P, Soni TSNK, Singh AK. Estimation of surface tension of ternary liquid systems by corresponding-states group-contributions method and Flory theory. *Fluid Phase Equilibria*. 2008;273:44–51.
- [78] Rolo LI, Caco AI, Queimada AJ, Marrucho IM, Coutinho JAP. Surface Tension of Heptane, Decane, Hexadecane, Eicosane, and Some of Their Binary Mixtures. *Journal of Chemical Engineering Data*. 2002;47:1442–1445.
- [79] Dey R, Soni NK, Mishra RK, Sanguri V, Pandey JD. Thermal conductivity of ternary liquid mixtures: Application of modified Flory statistical theory and uniform gaseous model. *Journal of Molecular Liquids*. 2006;124:102–105.
- [80] Orr FM, Jessen K. An analysis of the vanishing interfacial tension technique for determination of minimum miscibility pressure. *Fluid Phase Equilibria*. 2007;255:99–109.
- [81] Cahn JW, Hilliard JE. Free energy of a nonuniform system. Interfacial free energy. *Journal of Chemical Physics*. 1958;28(2):258–267.
- [82] Yang AJM, Flemming PD, Gibbs JH. Molecular Theory of Surface Tension. *Journal of Chemical Physics*. 1976;64:3732–3747.
- [83] Percus JK, Yevick GJ. Hard spheres correlation functions. *Journal Physical Review*. 1958;1:110–110.
- [84] Beaton CF, Hewitt GF. *Physical Property Data for the Design Engineer*. Hemisphere Publishing Corp.; 1989.

Apéndice

Apéndice A

El Parámetro de Influencia

La teoría del gradiente basada en la suposición de que la densidad de la energía libre de Helmholtz en un sistema heterogéneo $f(\vec{r})$ es función de la concentración local $n(\vec{r})$ y todas sus derivadas con respecto a \vec{r} . Suponiendo que los gradientes de concentración son pequeños en comparación con la inversa de la distancia molecular, se pueden tratar la concentración y sus derivadas como variables independientes. La densidad de energía libre de Helmholtz está dada por:

$$F\{n(\vec{r})\} = \int_V f(n, \nabla n, \nabla \nabla n, \nabla \nabla \nabla n, \dots) dV \quad (4.6)$$

La integral de esta función puede ser desarrollada en series de Taylor a partir de $f_0(n)$, la densidad de energía libre de Helmholtz de un fluido homogéneo a la concentración n , y truncada hasta el tercer orden para obtener los resultados de Cahn e Hilliard [81]:

$$F\{n(\vec{r})\} = \int_V \left[f_0(n) + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} A_{\alpha} \nabla^2 n_{\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{2} B_{\alpha\beta} \nabla n_{\alpha} \nabla n_{\beta} + 0(\nabla^4) \right] dV \quad (4.7)$$

donde A_{α} y $B_{\alpha\beta}$ son dos parámetros del fluido homogéneo. Los términos del tercer orden se anulan después de una integración por partes debido a la isotropía del fluido homogéneo. La energía libre obtenida es comúnmente escrita como :

$$F = \int_V \left[f_0(n) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{2} c_{\alpha\beta} \nabla n_{\alpha} \nabla n_{\beta} \right] dV \quad (4.8)$$

donde $c_{\alpha\beta}$ es llamado el parámetro de influencia y esta dado por:

$$c_{\alpha\beta} = B - \frac{\partial A_{\alpha}}{\partial n_{\beta}} \quad (4.9)$$

La ecuación 4.9 se obtuvo mediante la integración por partes con la condición

de que todos los gradientes de concentración desaparecen en las fronteras del sistema (en las fases homogéneas). El parámetro de influencia puede depender de las concentraciones locales y la temperatura. La ecuación 4.8 muestra que en primera aproximación, la energía libre de un elemento de volumen de un líquido heterogéneo puede expresarse como la suma de dos contribuciones, la primera es la energía libre que tendría un elemento de volumen en el fluido homogéneo a la concentración local n ; la segunda contribución es la de una energía proveniente del fluido heterogéneo, la concentración y sus gradientes locales.

El parámetro c es conocido por influir en la estabilidad y las características de la interfaz. La importancia de este parámetro en la teoría del gradiente no debe ser subestimada ya que contiene información de la estructura de la interfaz. Para generar un parámetro mas interesante de influencia Bongiorno *et al.*[47] y Yang *et al.*[82] aplicaron el método de las funciones de la expansión en series de Taylor sobre las funciones derivadas de los resultados exactos de la mecánica estadística de sistemas heterogéneos. Por lo tanto, se aplica sobre el enfoque de Cahn e Hilliard [81] a la función de correlación directa del líquido heterogéneo:

$$C(r, r + s) = C(s; n, \nabla n, \nabla \nabla n, \dots) \quad (4.10)$$

La función de correlación directa $C(r, r + s)$ es muy bien representada por un desarrollo en series de Taylor a partir del estado homogéneo y truncado al tercer orden. Este análisis condujo a la expresión que representa la formula exacta del parámetro de influencia de un componente puro con la siguiente ecuación:

$$c(n) = \frac{kT}{6} \int s^2 C_0(s; n) ds \quad (4.11)$$

donde C_0 es la función de correlación directa del fluido homogéneo a la concentración n ; que describe los efectos de las interacciones a corto alcance.

Para una mezcla, el parámetro $c_{\alpha\beta}$ esta dado por:

$$c_{\alpha\beta} = \frac{kT}{6} \int s^2 C_0^{\alpha\beta}(s; n) d^3s \quad (4.12)$$

donde $C_0^{\alpha\beta}$ es la función de correlación directa entre un par de moléculas α y β en un fluido homogéneo.

Una estimación propuesta para la función de correlación directa de un fluido homogéneo expresada por Percus y Yevick [83], se relaciona con la función de distribución g y la contribución atractiva u del potencial de interacción entre dos partículas

conforme la siguiente ecuación:

$$C_0(s) = g(s) \left[1 - \exp\left(-\frac{u(s)}{kT}\right) \right] \quad (4.13)$$

La linealización de esta ecuación y la aproximación del campo medio $g(s) = 1$, conduce a la aproximación esférica:

$$kT C_0(s) \approx -u(s) \quad (4.14)$$

Reemplazando la Ecuación 4.14 por la función de correlación directa de la Ecuación 4.11 se obtiene la siguiente relación aproximada para el parámetro de influencia:

$$c = -\frac{1}{6} \int_{s>d} s^2 u(s) ds \quad (4.15)$$

donde d es interpretada como la distancia mínima de la interacción entre dos moléculas de tipo esfera dura. En esta última expresión, el parámetro de influencia es proporcional al momento de orden 2 de $u(s)$, por lo tanto, representa el alcance de $u(s)$. La expresión 4.15 en realidad la expresión obtenida por Rayleigh y van der Waals para el parámetro de influencia. La principal diferencia entre las Ecuaciones 4.12 y 4.15 es que Bongiorno *et al.* [47] no utiliza la simplificación de la aproximación al campo medio y por lo tanto el parámetro de influencia se define por la Ecuación 4.11 donde puede ser dependiente de la concentración.

Sin embargo, la fórmula de Bongiorno *et al.* [47] es difícil de explotar, debido a que las funciones de correlación directa no están disponibles y la magnitud del cálculo numérico necesario para la obtención de ellas impide utilizarlo en un contexto industrial. Por lo tanto es necesario desarrollar modelos para estimar los parámetros de influencia a partir de ecuaciones que involucren datos sencillos de obtener.

En general, el parámetro de influencia se calcula a partir de su definición teórica molecular, pero se trata como un parámetro característico del fluido, siguiendo el mismo concepto de los parámetros de los modelos empíricos.

Modelos empíricos para el parámetro de influencia

Considerando primero el caso de fluidos para el cual la función de distribución directa es iguala a 1 (hipótesis del campo medio) para una distancia de separación entre las moléculas s superiores a d y mayor que cero ($s < d$). En estas condiciones, el parámetro de energía a de la ecuación de van der Waals y el parámetro de influencia esta dado por:

$$a = -\frac{1}{2} \int_{|s|>d} u(s) d^3s \quad (4.16)$$

$$c = -\frac{1}{6} \int_{|s|>d} s^2 u(s) d^3s \quad (4.17)$$

Si se utiliza la aproximación del covolumen $b = 2\pi d^3/3$ y por la parte atractiva del potencial de interacción $u(s) = -4\epsilon (d/s)^v$, el modelo de van der Waals conduce a la siguiente relación:

$$\frac{c}{ab^{2/3}} = 0.61 \frac{v-3}{3(v-5)} \quad (4.18)$$

En el caso de las fuerzas de dispersión de London, $v = 6$ y $c/ab^{2/3} = 0.61$. Este valor es una aproximación ya que el modelo de van der Waals no es cuantitativamente correcto para moléculas no esféricas, este resultado indica que, para sistemas de hidrocarburos, $c/ab^{2/3}$ puede variar principalmente con la temperatura y la concentración.

Después de estos argumentos teóricos y consideraciones dimensionales, se puede relacionar el parámetro de influencia con los parámetros de energía y el parámetro de volumen de las ecuaciones de estado con la siguiente relación:

$$\frac{c}{ab^{2/3}} = K \quad (4.19)$$

donde K es una constante en función de la temperatura.

El primero en utilizar estos argumentos fue Carey *et al.* [38, 50], expresando el parámetro de influencia de los parámetros de la ecuación de estado de Peng-Robinson [28]. Realizó un ajuste de los datos experimentales de tensión interfacial entre alcanos comprendiendo entre el hexano y hexadecano, ellos obtuvieron la relación siguiente:

$$c = 0.27 (ab^{2/3}) + 2 \times 10^{-67} J.m^5 \quad (4.20)$$

Esta correlación permitió obtener valores de tensión interfacial con error máximo de ± 0.07 mN/m.

Cornelisse [61] propuso por primera vez la siguiente expresión:

$$c = P_1 + P_2 T \quad (4.21)$$

Los parámetros P_1 y P_2 fueron obtenidos por ajuste de las tensiones superficiales

calculadas por la teoría del gradiente con datos de tensión interfacial experimental para 50 substancias involucrado hidrocarburos y alcoholes.

Zuo y Stenby [67] propusieron una relación general para el parámetro de influencia que obtuvieron a partir de datos experimentales de 86 substancias polares y no polares, la expresión es la siguiente:

$$\frac{c}{ab^{2/3}} = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^B \quad (4.22)$$

$$A = e_1 + e_2w \quad (4.23)$$

$$A = e_3 + e_4w + e_5w^2 \quad (4.24)$$

Los coeficientes e_1 se obtuvieron por tres ecuaciones de estado diferentes: Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson y Patel-Teja. Los datos experimentales son reproducidos con error de 2.34 %, 2.10 % y 2.29 % respectivamente. Pero la Ecuación 4.22 no puede ser aplicado para mezclas donde la temperatura es mayor que la temperatura crítica del compuesto puro.

Apéndice B

Tabla 4.22: Constantes optimizadas del parámetro de influencia para SRK.

<i>Compuesto</i>	<i>Soave-Redlich-Kwong</i>						
	C_0	S_{C_0}	Limite de confianza 95 %	C_1	S_{C_1}	Limite de confianza 95 %	$r_{C_0C_1}$
<i>Metano</i>	2.378	0.060	+/-0.118	4.504	0.035	+/-0.070	-0.9201
<i>Etano</i>	2.630	0.030	+/-0.059	3.841	0.024	+/-0.046	-0.8957
<i>Propano</i>	2.201	0.038	+/-0.074	4.078	0.025	+/-0.048	-0.8666
<i>n-Butano</i>	2.956	0.029	+/-0.057	3.275	0.022	+/-0.043	-0.8995
<i>Iso-Butano</i>	2.787	0.048	+/-0.094	3.524	0.035	+/-0.069	-0.8816
<i>Pentano</i>	2.713	0.112	+/-0.206	3.075	0.088	+/-0.158	-0.9151
<i>Hexano</i>	3.183	0.058	+/-0.115	2.685	0.036	+/-0.071	-0.9086
<i>Ciclohexano</i>	2.853	0.042	+/-0.086	3.546	0.027	+/-0.055	-0.9126
<i>Heptano</i>	2.274	0.038	+/-0.075	3.314	0.028	+/-0.055	-0.9369
<i>Octano</i>	1.641	0.051	+/-0.100	3.569	0.038	+/-0.075	-0.9360
<i>Iso octano</i>	1.279	0.092	+/-0.190	4.335	0.078	+/-0.161	-0.9200
<i>Nonano</i>	2.137	0.038	+/-0.077	3.251	0.026	+/-0.053	-0.9254
<i>Decano</i>	2.109	0.034	+/-0.068	3.195	0.023	+/-0.047	-0.9045
<i>Undecano</i>	3.227	0.047	+/-0.095	1.972	0.036	+/-0.072	-0.9010
<i>Dodecano</i>	3.586	0.06	+/-0.122	1.655	0.044	+/-0.089	-0.8875
<i>Tridecano</i>	3.515	0.061	+/-0.124	1.551	0.044	+/-0.089	-0.8765
<i>Tetradecano</i>	3.868	0.063	+/-0.127	1.111	0.043	+/-0.086	-0.8514
<i>Pentadecano</i>	3.790	0.068	+/-0.140	1.151	0.052	+/-0.106	-0.8925
<i>Hexadecano</i>	3.801	0.077	+/-0.156	1.133	0.062	+/-0.127	-0.9442
<i>Heptadecano</i>	4.214	0.076	+/-0.156	0.972	0.057	+/-0.117	-0.9010
<i>Octadecano</i>	4.665	0.082	+/-0.168	0.802	0.056	+/-0.114	-0.8572
<i>Nonadecano</i>	4.364	0.093	+/-0.162	1.441	0.077	+/-0.123	-0.9258
<i>Eicosano</i>	4.692	0.091	+/-0.186	1.127	0.063	+/-0.129	-0.8446
CO_2	3.677	0.169	+/-0.337	3.077	0.067	+/-0.135	-0.9074
<i>Nitrógeno</i>	2.695	0.049	+/-0.099	4.251	0.027	+/-0.054	-0.9372

$$C_0, C_1 [=] \frac{\text{dina} - \text{cm}^5}{\text{gmol}^2} \cdot 10^3, \quad r = \text{coeficiente de correlación}$$

En la Tabla 4.22, se presenta los parámetros C_0 y C_1 con sus respectivas desviaciones estándar, el límite de confianza del 95 % y su factor de correlación para la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong.

En la Tabla 4.23 se muestra a detalle el rango de temperaturas empleadas en el modelo comparado con otros autores.

Tabla 4.23: Intervalo de temperaturas empleadas en el modelo.

Compuesto	Zuo <i>et al.</i> [67]		En este trabajo	
	T_{min}	T_{max}	T_{min}	T_{max}
<i>Metano</i>	95	115	95	185
<i>Etano</i>	113	300	95	295
<i>Propano</i>	143	312	105	360
<i>n-Butano</i>	173	318	135	415
<i>Iso-Butano</i>	173	297	120	295
<i>Pentano</i>	253	313	144	440
<i>Hexano</i>	273	493	177	493
<i>Ciclohexano</i>	283	348	280	553
<i>Heptano</i>	273	523	193	513
<i>Octano</i>	233	513	233	555
<i>Iso octano</i>	273	363	183	540
<i>Nonano</i>	273	373	273	575
<i>Decano</i>	273	373	273	600
<i>Undecano</i>	273	373	247	623
<i>Dodecano</i>	273	373	264	643
<i>Tridecano</i>	273	373	268	663
<i>Tetradecano</i>	273	373	280	683
<i>Pentadecano</i>	273	373	284	683
<i>Hexadecano</i>	273	373	293	683
<i>Heptadecano</i>	293	373	298	693
<i>Octadecano</i>	293	373	303	723
<i>Nonadecano</i>	303	373	323	723
<i>Eicosano</i>	313	373	313	753
CO_2	219	303	217	304
<i>Nitrógeno</i>	68	90	64	120

En la Tabla 4.24 se muestra la desviación absoluta promedio (%DAP) de los parámetros obtenidos por *Zuo et al.* [67] y en este trabajo para ambas ecuaciones SRK y PR.

Tabla 4.24: Desviaciones absolutas promedio (DAP).

Compuesto	% DAP <i>Zuo et al.</i> [67]		% DAP En este trabajo	
	SRK	PR	SRK	PR
<i>Metano</i>	6.0	7.6	0.625	0.693
<i>Etano</i>	9.2	5.0	0.637	0.641
<i>Propano</i>	5.3	3.9	0.614	0.649
<i>n-Butano</i>	2.7	2.7	0.563	0.519
<i>Iso-Butano</i>	1.7	1.5	0.812	0.891
<i>Pentano</i>	0.3	0.4	1.481	1.511
<i>Hexano</i>	5.3	4.2	0.927	0.898
<i>Ciclohexano</i>	2.1	2.4	0.484	0.559
<i>Heptano</i>	2.5	1.8	0.450	0.462
<i>Octano</i>	0.9	0.7	0.757	0.733
<i>Iso octano</i>	0.4	0.4	0.839	0.766
<i>Nonano</i>	0.3	0.3	0.404	0.376
<i>Decano</i>	0.7	0.7	0.509	0.493
<i>Undecano</i>	0.5	0.4	0.865	0.847
<i>Dodecano</i>	0.7	1.0	1.166	0.989
<i>Tridecano</i>	2.1	1.5	1.285	1.078
<i>Tetradecano</i>	4.6	3.6	1.547	1.208
<i>Pentadecano</i>	3.2	2.0	1.397	1.190
<i>Hexadecano</i>	1.6	0.3	1.205	1.112
<i>Heptadecano</i>	0.6	1.0	1.325	1.142
<i>Octadecano</i>	3.1	4.6	1.570	1.243
<i>Nonadecano</i>	1.9	3.9	1.537	1.415
<i>Eicosano</i>	3.7	1.5	1.845	1.524
<i>CO₂</i>	19.4	11.4	1.600	1.538
<i>Nitrógeno</i>	1.9	1.4	0.347	0.390

En la Tabla 4.29 y 4.30 se muestra el comportamiento de los parámetros ajustables C_0 y C_1 con respecto al factor acéntrico de cada compuesto.

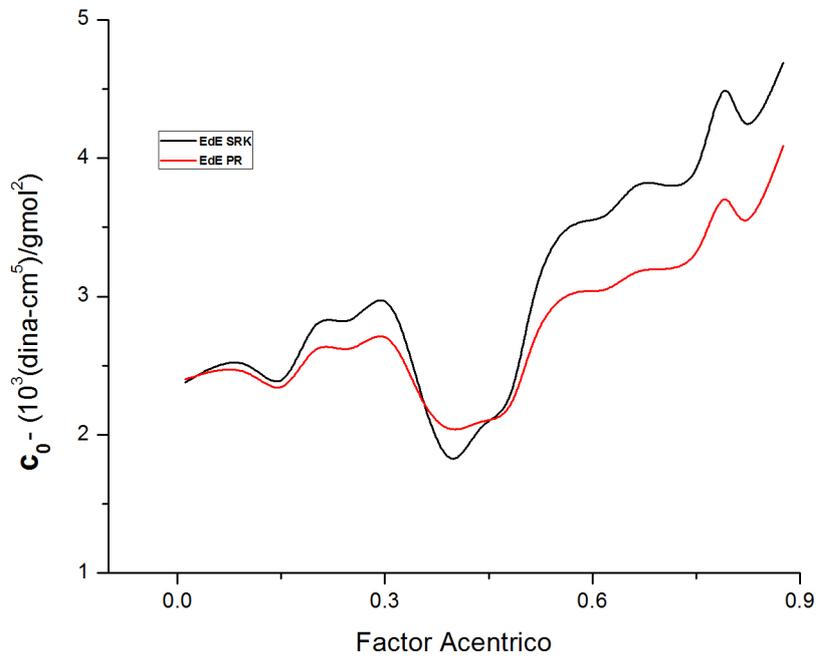


Figura 4.29: Relación entre C_0 y el factor acéntrico .

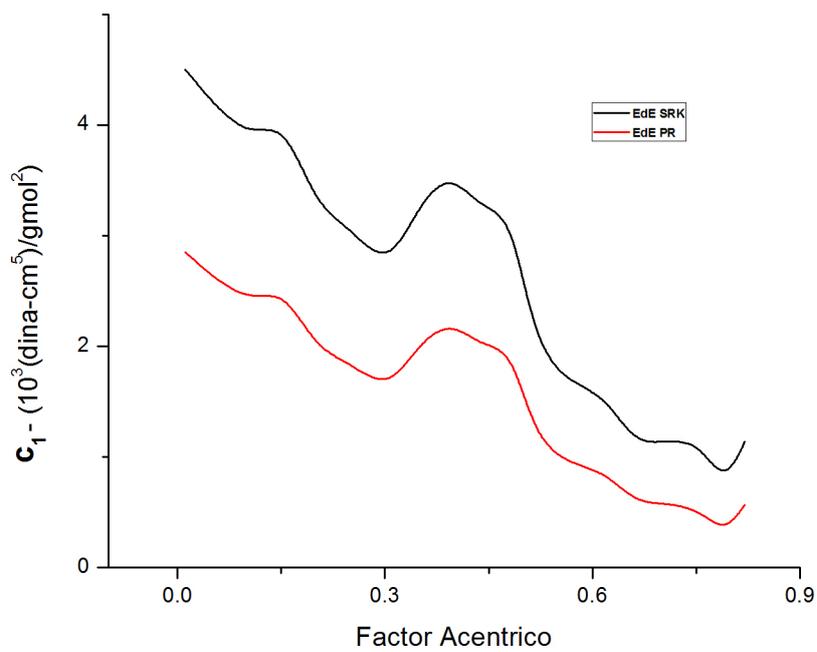


Figura 4.30: Relación entre C_1 y el factor acéntrico.

Apéndice C

En las siguiente Figura se muestran los errores relativos del cálculo de la tensión interfacial (TIF) para compuestos puros empleando la teoría del gradiente con la Ecuación de Estado de Soave - Redlich-Kwong.

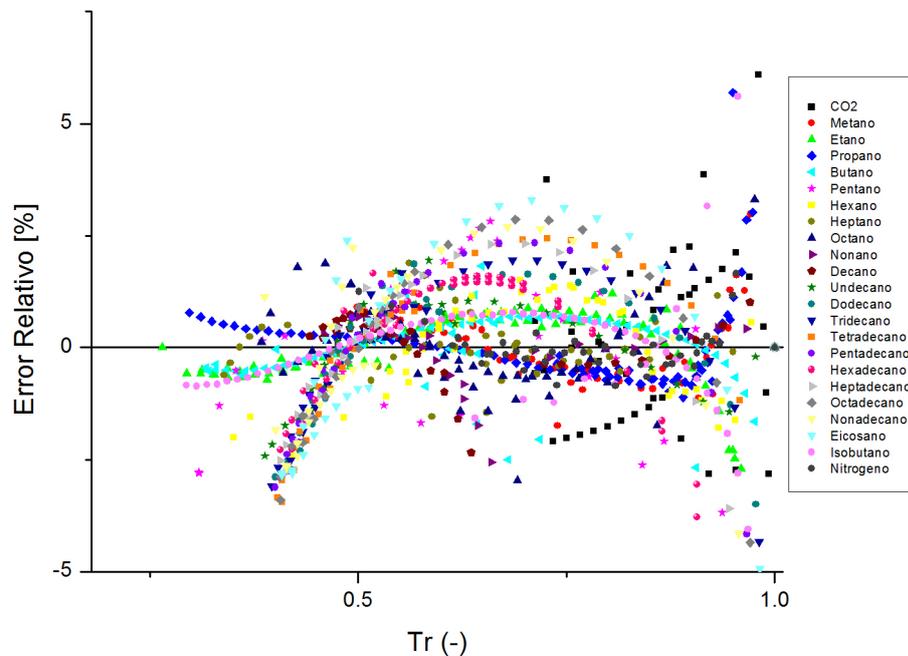


Figura 4.31: Desviación relativa con la EdE-SRK.

Los resultados obtenidos a partir del modelo propuesto empleando la teoría del gradiente (Ecuación 3.1) para el cálculo de la tensión interfacial se muestran en las siguientes figuras donde los puntos representan los datos experimentales mientras que las líneas continuas representan los resultados obtenidos del modelo propuesto utilizando la EdE de SRK, observando para todos los hidrocarburos así como el CO_2 y el Nitrógeno un excelente desempeño del modelo en un amplio intervalo de temperaturas ($T_r \sim 0.30$ hasta $T_r \sim 1.0$).

A continuación se presentan los resultados obtenidos de tensión interfacial (TIF) en las Figuras 4.32 a 4.38, donde se puede ver un excelente ajuste de los datos obtenidos por la teoría del gradiente con respecto a los datos experimentales.

En la Figura 4.32 se representa la TIF de los compuestos utilizados como gases de inyección que es el Dióxido de Carbono y el Nitrógeno en Recuperación Mejorada o Terciaria del Petróleo.

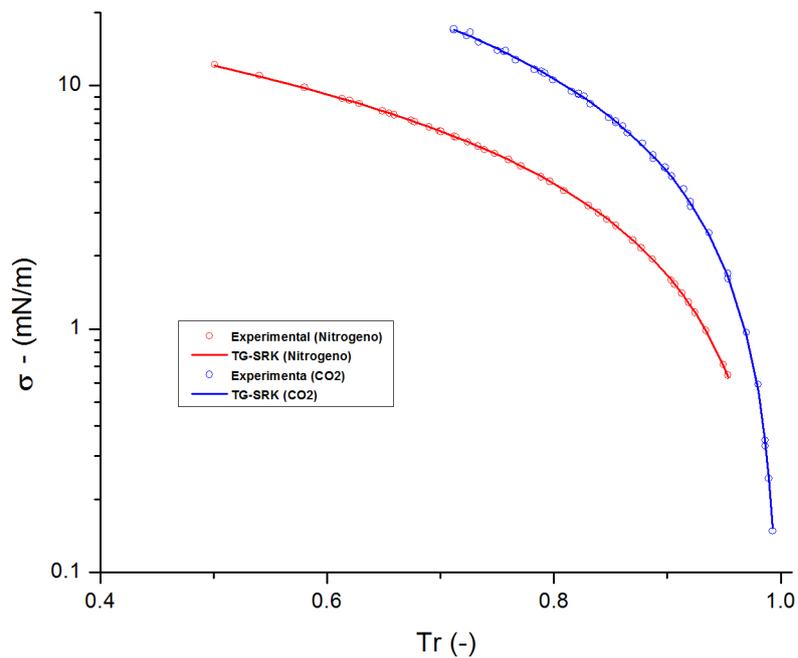


Figura 4.32: Tensión interfacial para el CO_2 y el nitrógeno .

En la Figura 4.33 se representa los compuestos volátiles de crudos petroleros, donde se observa una excelente acuerdo respecto a los datos experimentales.

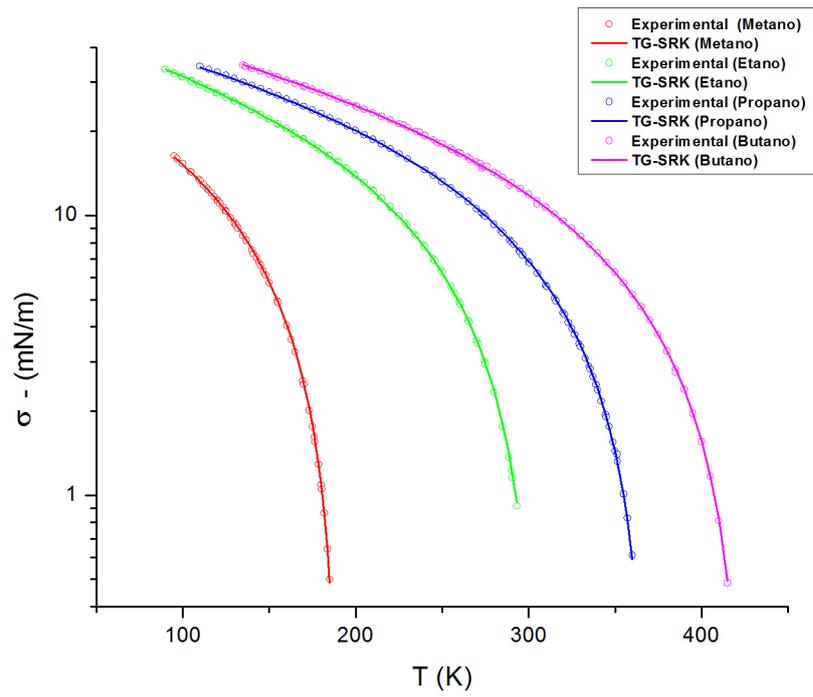


Figura 4.33: Tensión interfacial de hidrocarburos del C_1 al C_4 .

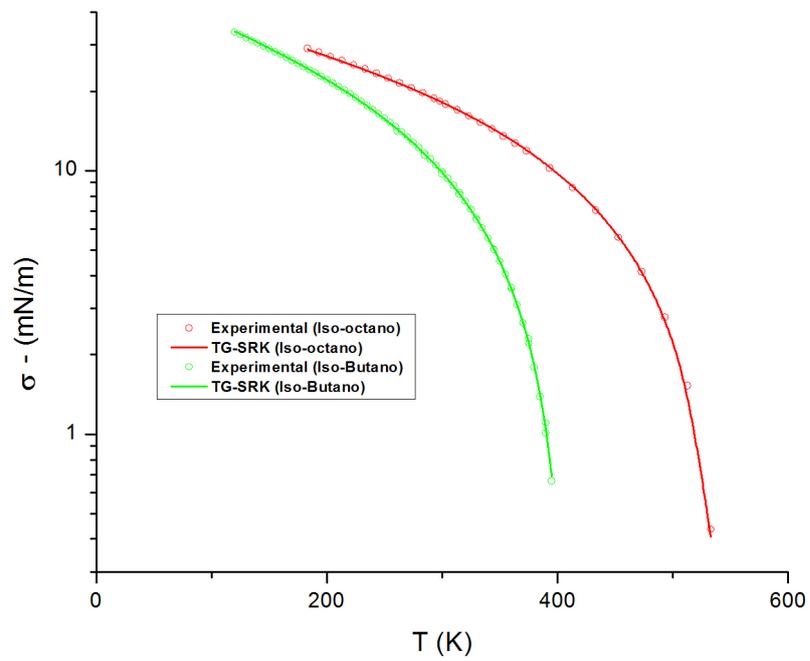


Figura 4.34: Tensión interfacial de hidrocarburos del iC_4 al iC_8 .

En la Figura 4.35 contiene graficados los compuestos de la fracción intermedios de crudos petroleros.

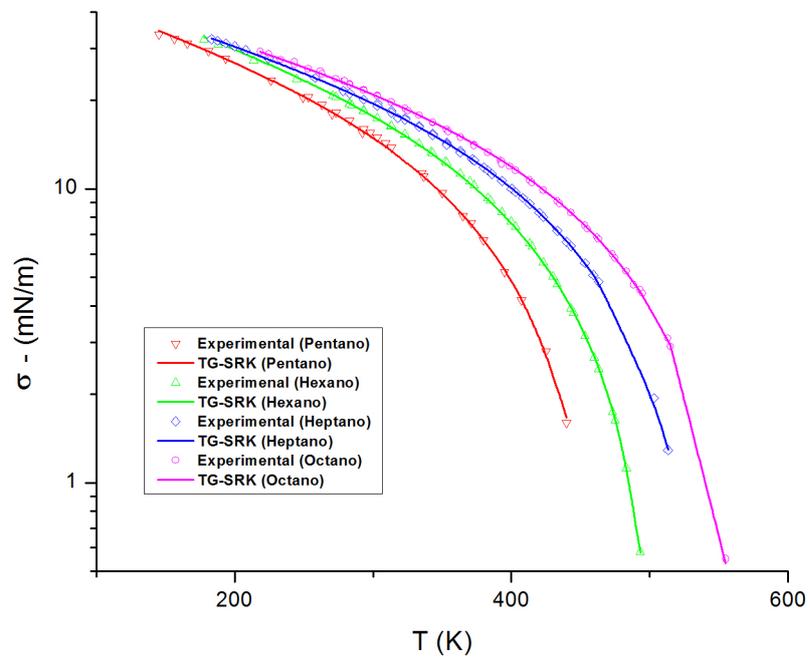


Figura 4.35: Tensión interfacial de hidrocarburos del C_5 al C_8 .

En las Figuras 4.36, 4.37 y 4.38 se muestra los datos correlacionados de Tensión Interfacial para compuestos pesados de crudos petroleros.

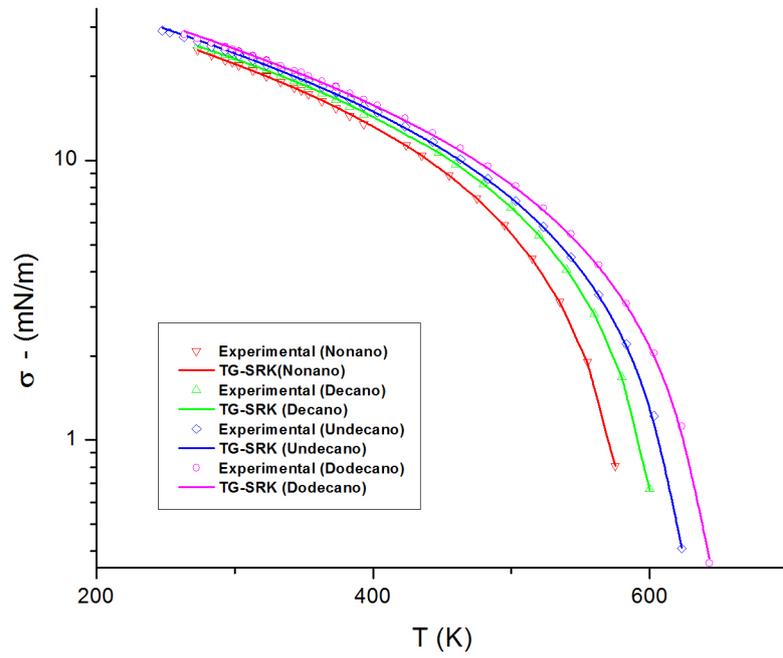


Figura 4.36: Tensión Interfacial de hidrocarburos del C_9 al C_{12} .

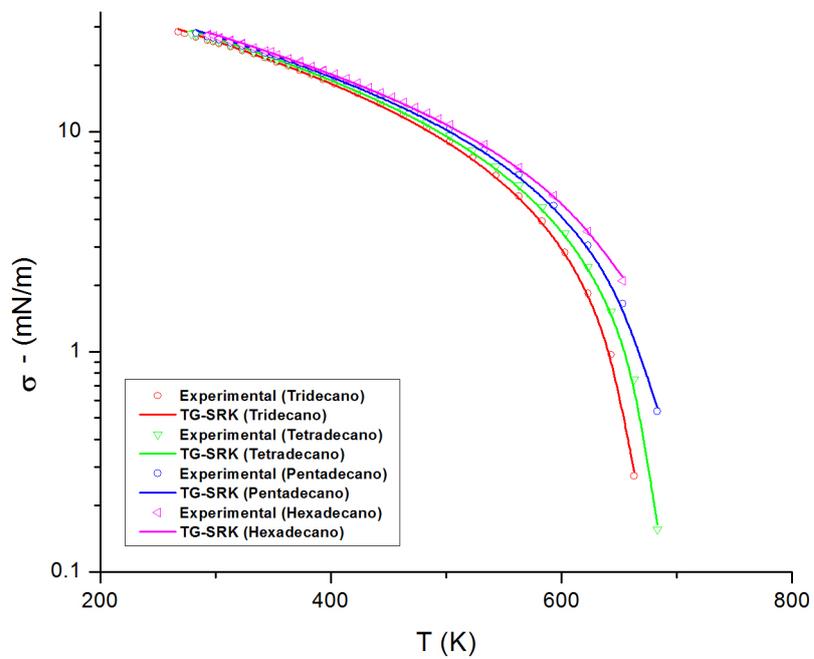


Figura 4.37: Tensión interfacial de hidrocarburos del C_{13} al C_{16} .

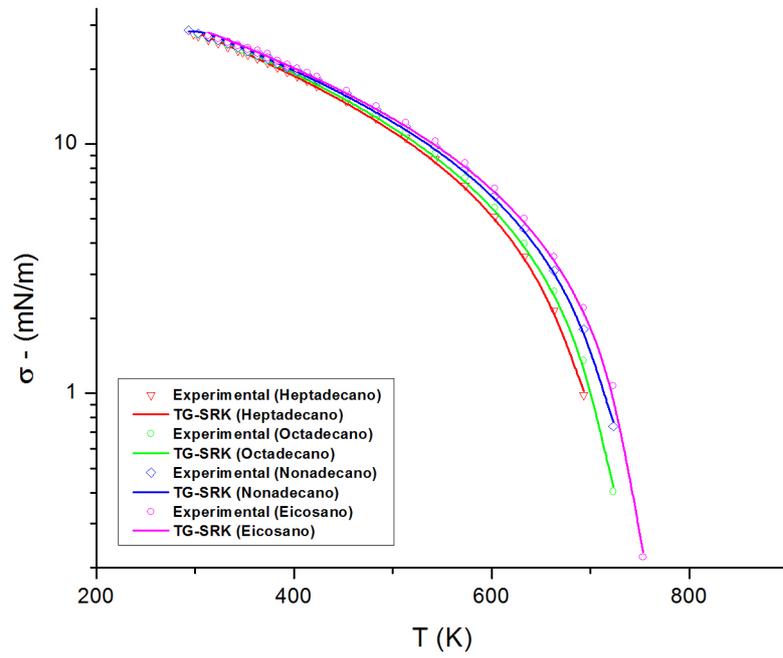


Figura 4.38: Tensión interfacial de hidrocarburos del C_{17} al C_{20} .

Apéndice D

En las siguientes tablas se muestra la desviación absoluta promedio para mezclas binarias correlacionadas con el modelo propuesto empleando la teoría del gradiente lineal para el cálculo de la tensión interfacial (TIF).

Tabla 4.25: Desviación absoluta promedio de las mezclas con dióxido de carbono.

Mezcla		T [K]	%DAP SRK	%DAP PR
Dióxido de Carbono	Decano	378	3.132	4.052
		344	8.762	8.62
	Ciclohexano	344	2.324	4.362
		Benceno	344	4.303

Tabla 4.26: Desviación absoluta promedio de las mezclas con benceno.

Mezcla		Temperatura [K]	%DAP SRK	%DAP PR
Benceno	Pentano	298	0.991	0.985
	Hexano	293	1.015	1.000
		298	0.988	1.007
	Ciclohexano	293	0.423	0.419
	Heptano	293	1.674	1.666
	<i>iso</i> -Octano	303	0.596	0.663
	Dodecano	298	0.784	0.744

Tabla 4.27: Desviación absoluta promedio de las mezclas con hexano.

Mezcla		Temperatura [K]	%DAP SRK	%DAP PR
Hexano	Heptano	303	0.249	0.205
		328	1.859	1.257
	Octano	313	1.337	0.513
		313	0.113	0.189
	Decano	303	0.289	0.353
		313	0.623	0.746
	Dodecano	298	0.731	0.792

Tabla 4.28: Desviación absoluta promedio de las mezclas con ciclohexano.

Mezcla		Temperatura [K]	%DAP SRK	%DAP PR
	Decano	293	1.199	1.191
	Decano	298	1.19	1.210
Ciclohexano	<i>iso</i> -Octano	302	0.845	0.798
	Heptano	298	0.509	0.500
		293	0.531	0.507

Tabla 4.29: Desviación absoluta promedio de las mezclas con dodecano.

Mezcla		Temperatura [K]	%DAP SRK	%DAP PR
Dodecano	Iso octano	303	0.755	0.730
	Decano	303.15	0.527	0.516

Tabla 4.30: Desviación absoluta promedio de la mezcla nitrógeno - metano

T [K]	%DAP SRK	%DAP PR
170	1.371	1.207
160	0.968	0.776
150	1.449	1.454
140	3.074	3.185
130	5.362	2.945
105	6.452	6.458
95	6.622	6.631

Tabla 4.31: Desviación absoluta promedio de la mezcla metano - eicosano.

T [K]	%DAP SRK	%DAP PR
400	7.009	5.964
300	2.95	2.113

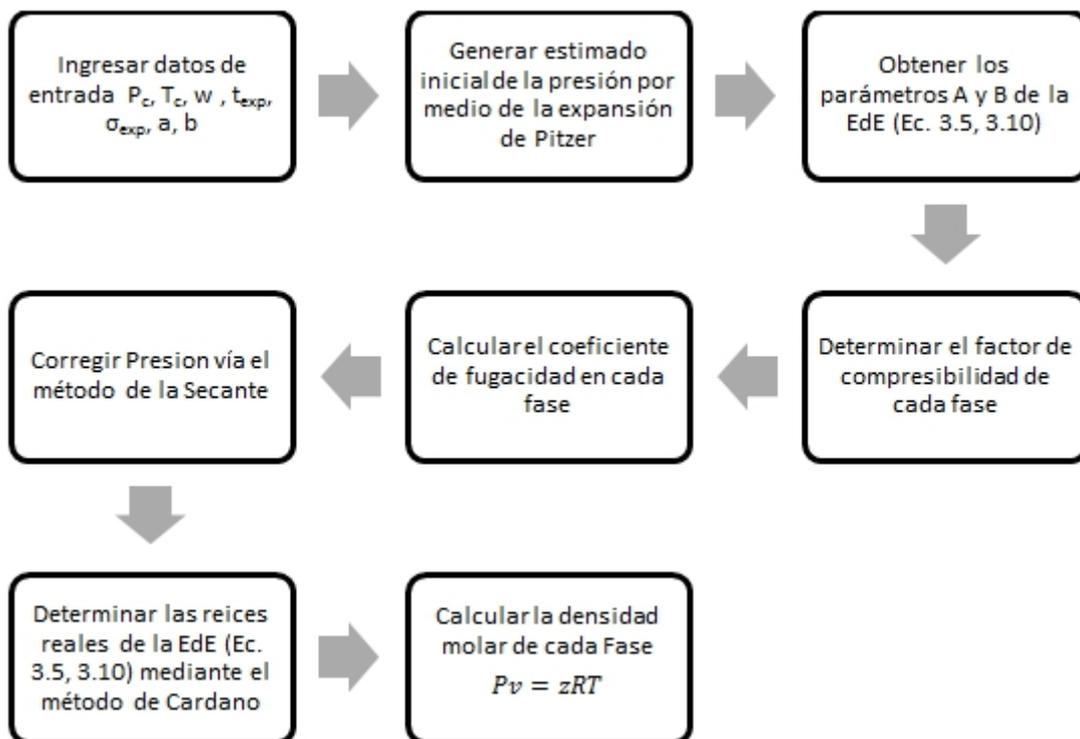
Tabla 4.32: Desviación absoluta promedio de la mezcla hexadecano - decano.

Temperatura [K]	%DAP SRK	%DAP PR
333.15	0.812	0.861
323.12	0.714	0.769
313.15	0.734	0.659
303.15	0.767	0.904
293.15	1.814	1.612

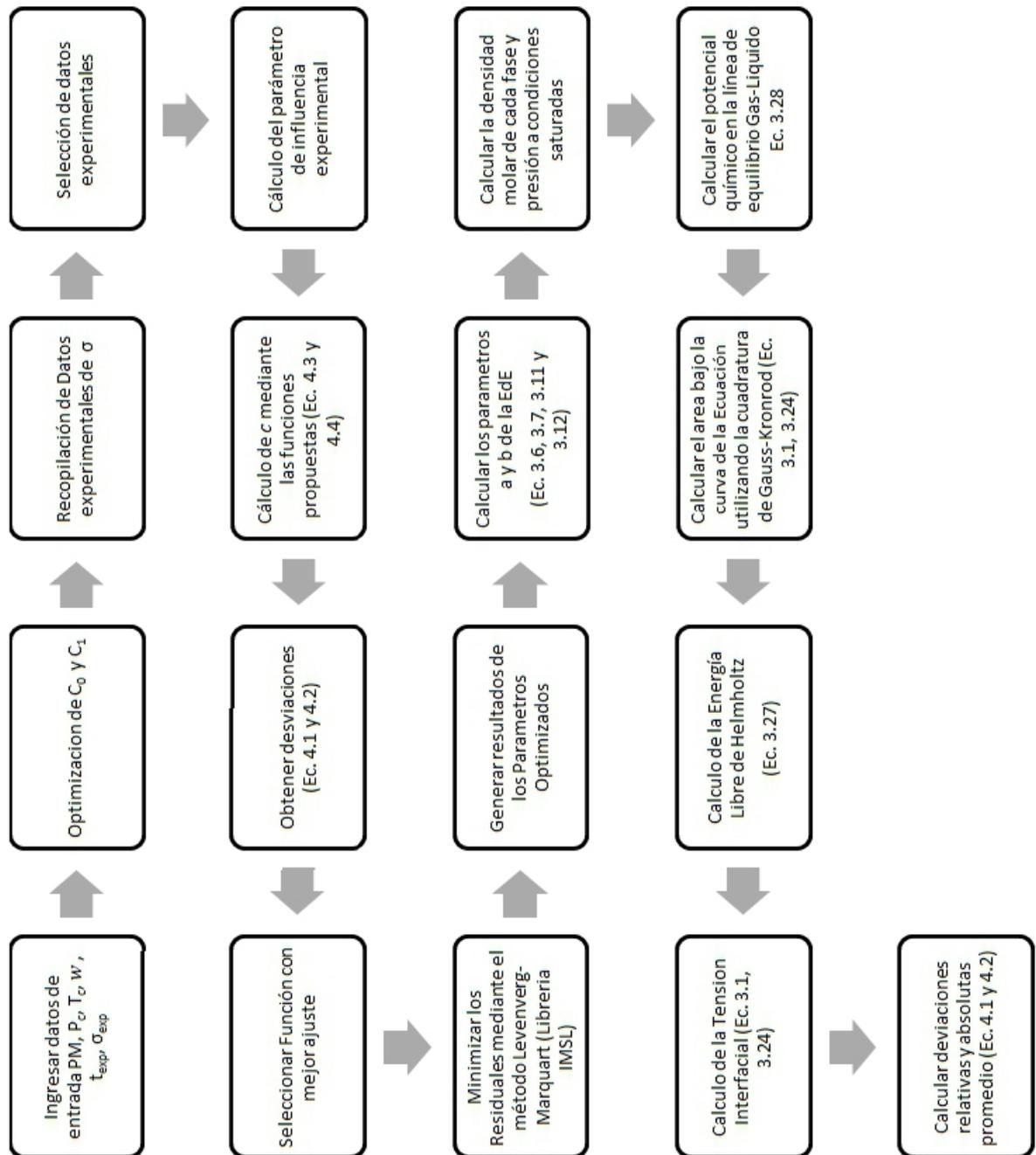
Apéndice E

Diagrama de bloques del modelo propuesto

Diagrama de la secuencia de cálculo para obtener la presión de saturación y las correspondientes densidades de las fases.



En este diagrama se muestra la secuencia de cálculos que requiere el modelo para estimar la tensión interfacial.



Apéndice F

En este apéndice se muestran los datos experimentales de tensión interfacial, reportados en la literatura que después de analizarlos se emplean en el modelo para el ajuste de parámetros.

Metano			
Tc[K], Pc[bar]	190.58	76.04	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	95.00	16.37	[65]
2	96.84	15.98	[63]
3	100.00	15.34	[65]
4	104.50	14.36	[63]
5	105.00	14.32	[65]
6	109.39	13.49	[63]
7	110.00	13.32	[65]
8	112.16	12.88	[63]
9	114.34	12.47	[63]
10	115.00	12.32	[65]
11	116.65	12.03	[63]
12	118.38	11.65	[63]
13	120.00	11.34	[65]
14	120.26	11.26	[63]
15	121.62	11.06	[63]
16	123.61	10.67	[63]
17	124.81	10.39	[63]
18	125.00	10.36	[65]
19	127.68	9.83	[63]
20	130.00	9.40	[65]
21	130.88	9.24	[63]
22	131.97	9.00	[63]
23	135.00	8.47	[65]
24	136.75	8.14	[63]
25	140.00	7.54	[65]
26	140.93	7.28	[63]
27	142.62	7.07	[63]
28	144.00	6.80	[63]

Metano (*Cont..*)

Tc[K], Pc[bar] 190.58 76.04

Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
29	145.00	6.64	[65]
30	146.60	6.33	[63]
31	147.94	6.12	[63]
32	150.00	5.75	[65]
33	154.69	4.95	[63]
34	155.00	4.89	[65]
35	160.00	4.05	[65]
36	162.71	3.61	[63]
37	165.00	3.26	[65]
38	169.46	2.56	[63]
39	170.00	2.49	[65]
40	173.13	2.01	[63]
41	175.00	1.76	[65]
42	176.10	1.61	[63]
43	176.41	1.55	[63]
44	178.48	1.29	[63]
45	180.00	1.09	[65]
46	180.38	1.05	[63]
47	181.86	0.87	[63]
48	183.68	0.64	[63]
49	185.00	0.50	[65]

Etano			
Tc[K], Pc[bar]	305.42	48.08	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	89.87	33.27	[63]
2	95.00	32.24	[65]
3	95.45	32.18	[63]
4	99.62	31.32	[63]
5	100.00	31.24	[65]
6	104.69	30.37	[63]
7	105.00	30.25	[65]
8	109.36	29.45	[63]
9	110.00	29.29	[65]
10	114.38	28.53	[63]
11	115.00	28.36	[65]
12	119.37	27.51	[63]
13	120.00	27.43	[65]
14	124.63	26.66	[63]
15	125.00	26.52	[65]
16	129.48	25.72	[63]
17	130.00	25.63	[65]
18	134.98	24.79	[63]
19	135.00	24.75	[65]
20	139.96	23.80	[63]
21	140.00	23.88	[65]
22	144.76	23.00	[63]
23	145.00	23.01	[65]
24	149.73	22.12	[63]
25	150.00	22.16	[65]
26	154.94	21.24	[63]
27	155.00	21.31	[65]
28	159.80	20.40	[63]
29	160.00	20.47	[65]
30	164.04	19.65	[63]
31	165.00	19.63	[65]
32	170.00	18.80	[65]
33	170.17	18.76	[63]
34	175.00	17.97	[65]
35	178.20	17.42	[63]
36	180.00	17.15	[65]
37	184.42	16.45	[63]
38	185.00	16.33	[65]
39	189.42	15.62	[63]
40	190.00	15.52	[65]

Etano (<i>Cont.</i>)			
Tc[K], Pc[bar]	305.42	48.08	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
41	194.42	14.79	[63]
42	195.00	14.71	[65]
43	198.97	14.07	[63]
44	200.00	13.91	[65]
45	204.72	13.13	[63]
46	205.00	13.11	[65]
47	210.00	12.32	[65]
48	210.15	12.26	[63]
49	214.66	11.56	[63]
50	215.00	11.54	[65]
51	219.97	10.72	[63]
52	220.00	10.76	[65]
53	225.00	9.99	[65]
54	225.05	9.95	[63]
55	228.98	9.36	[63]
56	230.00	9.23	[65]
57	234.24	8.57	[63]
58	235.00	8.48	[65]
59	239.50	7.84	[63]
60	240.00	7.73	[65]
61	245.00	7.00	[65]
62	245.91	6.91	[63]
63	249.47	6.37	[63]
64	250.00	6.28	[65]
65	255.00	5.58	[65]
66	257.21	5.28	[63]
67	260.00	4.89	[65]
68	260.68	4.82	[63]
69	265.00	4.22	[65]
70	265.62	4.17	[63]
71	270.00	3.57	[65]
72	270.76	3.49	[63]
73	274.49	3.00	[63]
74	275.00	2.94	[65]
75	280.00	2.33	[84]
76	285.00	1.76	[65]
77	288.62	1.36	[63]
78	290.00	1.22	[65]
79	290.67	1.16	[63]
80	293.11	0.92	[63]

Propano			
Tc[K], Pc[bar]	369.82	42.49	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	110.00	34.21	[65]
2	115.00	33.34	[65]
3	120.00	32.48	[65]
4	125.00	31.64	[65]
5	130.00	30.82	[65]
6	135.00	30.00	[65]
7	140.00	29.20	[65]
8	145.00	28.41	[65]
9	150.00	27.62	[65]
10	155.00	26.85	[65]
11	160.00	26.08	[65]
12	165.00	25.32	[65]
13	170.00	24.57	[65]
14	175.00	23.82	[65]
15	180.00	23.08	[65]
16	185.00	22.34	[65]
17	190.00	21.61	[65]
18	195.00	20.89	[65]
19	200.00	20.17	[65]
20	205.00	19.45	[65]
21	210.00	18.74	[65]
22	215.00	18.03	[65]
23	220.00	17.33	[65]
24	225.00	16.63	[65]
25	230.00	15.94	[65]
26	240.00	14.57	[65]
27	245.00	13.89	[65]
28	250.00	13.21	[65]
29	255.00	12.54	[65]
30	260.00	11.88	[65]
31	265.00	11.22	[65]
32	270.00	10.57	[65]
33	273.15	10.18	[63]
34	274.23	10.06	[63]
35	275.00	9.93	[65]
36	280.00	9.29	[65]
37	283.98	8.80	[63]
38	285.00	8.66	[65]
39	289.01	8.17	[63]
40	290.00	8.04	[65]

Propano (*Cont.*)

Tc[K], Pc[bar] 369.82 42.49

Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
41	291.47	7.87	[63]
42	294.71	7.47	[63]
43	295.00	7.42	[65]
44	296.61	7.23	[63]
45	300.00	6.82	[65]
46	300.53	6.77	[63]
47	305.00	6.22	[65]
48	305.12	6.22	[63]
49	310.00	5.63	[65]
50	310.60	5.56	[63]
51	315.00	5.06	[65]
52	315.97	4.95	[63]
53	320.00	4.49	[65]
54	320.67	4.42	[63]
55	323.00	4.15	[63]
56	325.00	3.94	[65]
57	326.78	3.75	[63]
58	329.14	3.48	[63]
59	330.00	3.40	[65]
60	332.92	3.09	[84]
61	335.00	2.88	[65]
62	335.65	2.82	[63]
63	337.28	2.65	[63]
64	338.97	2.49	[63]
65	340.00	2.38	[65]
66	342.03	2.17	[63]
67	344.64	1.94	[63]
68	345.00	1.90	[65]
69	346.55	1.76	[63]
70	348.82	1.55	[63]
71	350.00	1.44	[65]
72	351.23	1.40	[84]
73	351.40	1.32	[63]
74	355.00	1.01	[65]
75	357.26	0.83	[63]
76	360.00	0.61	[65]

<i>n</i> -Butano			
Tc[K], Pc[bar]	425.18	37.97	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	135.00	34.43	[65]
2	136.19	34.21	[63]
3	139.82	33.67	[63]
4	140.00	33.60	[65]
5	145.00	32.79	[65]
6	150.00	31.99	[65]
7	153.65	31.39	[63]
8	155.00	31.21	[65]
9	160.00	30.44	[65]
10	165.00	29.69	[65]
11	170.00	28.94	[65]
12	170.65	28.96	[63]
13	175.00	28.21	[65]
14	180.00	27.48	[65]
15	185.00	26.77	[65]
16	190.00	26.06	[65]
17	195.00	25.36	[65]
18	200.00	24.67	[65]
19	200.58	24.48	[63]
20	205.00	23.98	[65]
21	210.00	23.30	[65]
22	215.00	22.63	[65]
23	220.00	21.96	[65]
24	225.00	21.29	[65]
25	227.81	21.08	[63]
26	230.00	20.64	[65]
27	235.00	19.98	[65]
28	237.14	19.88	[63]
29	240.00	19.33	[65]
30	245.00	18.69	[65]
31	247.15	18.18	[63]
32	250.00	18.05	[65]
33	255.00	17.41	[65]
34	256.03	17.17	[63]
35	259.54	16.75	[63]
36	260.00	16.78	[65]
37	260.94	16.63	[63]
38	265.00	16.15	[65]
39	266.15	15.91	[63]
40	270.00	15.53	[65]

n-Butano (*Cont.*)

Tc[K], Pc[bar] 425.18 37.97

Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
41	272.04	15.37	[63]
42	273.15	14.80	[84]
43	273.64	14.97	[63]
44	275.00	14.91	[65]
45	275.70	15.01	[63]
46	280.00	14.30	[65]
47	282.27	14.01	[63]
48	285.00	13.69	[65]
49	289.00	12.80	[84]
50	290.00	13.09	[65]
51	295.00	12.49	[65]
52	300.00	11.89	[65]
53	305.00	11.30	[65]
54	305.00	11.00	[84]
55	310.00	10.72	[65]
56	315.00	10.14	[65]
57	320.00	9.56	[65]
58	325.00	9.00	[65]
59	330.00	8.44	[65]
60	335.00	7.88	[65]
61	340.00	7.34	[65]
62	345.00	6.80	[65]
63	350.00	6.27	[65]
64	355.00	5.74	[65]
65	360.00	5.23	[65]
66	365.00	4.73	[65]
67	370.00	4.23	[65]
68	375.00	3.75	[65]
69	380.00	3.28	[65]
70	385.00	2.83	[65]
71	385.00	2.75	[84]
72	390.00	2.38	[65]
73	395.00	1.96	[65]
74	400.00	1.55	[65]
75	405.00	1.17	[65]
76	410.00	0.81	[65]
77	415.00	0.49	[65]

<i>iso</i> -Butano			
Tc[K], Pc[bar]	408.14	36.48	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	115.00	34.31	[65]
2	120.00	33.50	[65]
3	125.00	32.70	[65]
4	130.00	31.93	[65]
5	135.00	31.16	[65]
6	140.00	30.42	[65]
7	145.00	29.68	[65]
8	150.00	28.95	[65]
9	155.00	28.24	[65]
10	160.00	27.53	[65]
11	165.00	26.83	[65]
12	170.00	26.14	[65]
13	175.00	25.46	[65]
14	180.00	24.78	[65]
15	185.00	24.11	[65]
16	190.00	23.45	[65]
17	195.00	22.79	[65]
18	200.00	22.14	[65]
19	205.00	21.49	[65]
20	210.00	20.84	[65]
21	215.00	20.20	[65]
22	220.00	19.56	[65]
23	225.00	18.93	[65]
24	230.00	18.30	[65]
25	235.00	17.67	[65]
26	240.00	17.05	[65]
27	245.00	16.43	[65]
28	250.00	15.82	[65]
29	255.00	15.21	[65]
30	260.00	14.60	[65]
31	261.40	14.10	[84]
32	265.00	13.99	[65]
33	270.00	13.39	[65]
34	275.00	12.80	[65]
35	280.00	12.21	[65]
36	285.00	11.62	[65]
37	285.00	11.40	[84]
38	290.00	11.04	[65]
39	295.00	10.46	[65]
40	300.00	9.89	[65]

iso-Butano (*Cont.*)

Tc[K], Pc[bar] 408.14 36.48

Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
41	300.00	9.70	[84]
42	305.00	9.32	[65]
43	310.00	8.76	[65]
44	315.00	8.21	[65]
45	315.00	8.10	[84]
46	320.00	7.66	[65]
47	325.00	7.12	[65]
48	330.00	6.58	[65]
49	330.00	6.50	[84]
50	335.00	6.06	[65]
51	340.00	5.54	[65]
52	345.00	5.03	[65]
53	345.00	5.00	[84]
54	350.00	4.53	[65]
55	355.00	4.04	[65]
56	360.00	3.56	[65]
57	360.00	3.60	[84]
58	365.00	3.09	[65]
59	370.00	2.64	[65]
60	375.00	2.21	[65]
61	375.00	2.30	[84]
62	380.00	1.79	[65]
63	385.00	1.39	[65]
64	390.00	1.01	[65]
65	390.00	1.10	[84]
66	395.00	0.66	[65]

<i>n</i> -Pentano			
Tc[K], Pc[bar]	469.65	33.69	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	145.08	33.54	[63]
2	145.23	33.53	[63]
3	156.53	32.40	[63]
4	165.87	31.32	[63]
5	181.01	29.42	[63]
6	193.45	27.77	[63]
7	226.09	23.38	[63]
8	249.34	20.42	[63]
9	253.15	20.50	[65]
10	263.15	19.30	[65]
11	270.21	17.94	[63]
12	273.15	18.20	[65]
13	283.15	17.10	[65]
14	292.49	15.49	[63]
15	293.15	16.00	[65]
16	298.15	15.48	[65]
17	303.15	14.95	[65]
18	309.20	14.30	[65]
19	313.15	13.80	[65]
20	335.00	11.30	[65]
21	336.52	11.04	[63]
22	350.00	9.70	[65]
23	365.00	8.10	[65]
24	371.17	7.65	[63]
25	380.00	6.70	[65]
26	395.00	5.20	[65]
27	407.25	4.17	[63]
28	425.00	2.80	[84]
29	440.00	1.60	[65]

<i>iso</i> -Pentano			
Tc[K], Pc[bar]	460.43	33.81	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	133.15	33.72	[66]
2	143.15	32.48	[66]
3	153.15	31.25	[66]
4	163.15	30.02	[66]
5	173.15	28.81	[66]
6	183.15	27.60	[66]
7	193.15	26.40	[66]
8	203.15	25.21	[66]
9	213.15	24.04	[66]
10	223.15	22.87	[66]
11	233.15	21.71	[66]
12	243.15	20.56	[66]
13	253.15	19.40	[65]
14	263.15	18.27	[65]
15	273.15	17.17	[65]
16	283.15	16.08	[65]
17	293.15	15.00	[65]
18	298.15	14.46	[65]
19	301.00	14.00	[65]
20	303.15	13.93	[65]
21	325.00	11.50	[65]
22	340.00	9.90	[65]
23	355.00	8.40	[65]
24	370.00	7.00	[65]
25	385.00	5.60	[65]
26	400.00	4.30	[65]
27	415.00	3.00	[65]
28	430.00	1.90	[65]

<i>n</i> -Hexano			
Tc[K], Pc[bar]	507.43	30.12	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	177.84	32.22	[63]
2	188.15	30.93	[63]
3	213.54	27.32	[63]
4	244.81	23.66	[63]
5	270.93	20.70	[63]
6	273.15	20.56	[65]
7	283.15	19.51	[65]
8	283.15	19.42	[64]
9	284.72	19.20	[63]
10	293.15	18.46	[65]
11	293.15	18.40	[64]
12	303.15	17.40	[65]
13	303.15	17.38	[64]
14	312.58	16.28	[63]
15	313.15	16.31	[65]
16	313.15	16.36	[64]
17	323.15	15.26	[65]
18	323.15	15.34	[64]
19	333.15	14.23	[65]
20	341.88	13.33	[84]
21	343.15	13.20	[65]
22	352.49	12.34	[63]
23	353.15	12.24	[65]
25	370.00	10.57	[84]
26	373.15	10.27	[65]
27	383.15	9.31	[65]
28	385.00	9.13	[84]
29	393.15	8.34	[65]
31	403.15	7.42	[65]
32	413.15	6.51	[65]
33	415.00	6.35	[84]
34	423.15	5.62	[65]
35	430.00	5.02	[84]
36	433.15	4.74	[65]
37	443.15	3.92	[65]
38	445.00	3.78	[84]
40	460.00	2.66	[84]
41	463.15	2.43	[65]
42	473.15	1.74	[65]
43	475.00	1.63	[84]
44	483.15	1.12	[65]
45	493.15	0.58	[65]

Ciclohexano			
Tc[K], Pc[bar]	553.54	40.75	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	278.15	27.13	[84]
2	283.15	26.43	[84]
3	283.15	26.15	[84]
4	293.15	25.24	[84]
5	293.15	24.95	[64]
6	298.15	24.35	[64]
7	303.15	24.06	[84]
8	303.15	23.75	[64]
9	313.15	22.87	[84]
10	313.15	22.45	[64]
11	323.15	21.68	[84]
12	323.15	21.35	[64]
13	333.15	20.49	[84]
14	343.15	19.30	[84]
15	348.15	18.35	[64]
16	353.87	18.00	[84]
17	360.00	17.20	[84]
18	373.15	15.93	[65]
19	383.15	14.83	[65]
20	393.15	13.75	[65]
21	403.15	12.68	[65]
22	413.15	11.63	[65]
23	423.15	10.60	[65]
24	433.15	9.59	[65]
25	443.15	8.60	[65]
26	453.15	7.63	[65]
27	463.15	6.69	[65]
28	473.15	5.78	[65]
29	483.15	4.89	[65]
30	493.15	4.03	[65]
31	503.15	3.21	[65]
32	513.15	2.43	[65]
33	523.15	1.70	[65]
34	533.15	1.03	[65]
35	543.15	0.44	[65]

<i>n</i> -Heptano			
Tc[K], Pc[bar]	540.26	27.36	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	183.25	32.28	[63]
2	187.45	31.85	[63]
3	193.45	31.23	[63]
4	199.95	30.52	[63]
5	207.85	29.64	[63]
6	224.55	27.71	[63]
7	258.15	23.82	[63]
8	278.55	21.53	[63]
9	283.15	21.12	[64]
10	293.15	20.14	[64]
11	303.15	19.54	[65]
12	303.15	19.17	[64]
13	313.15	18.47	[65]
15	318.05	17.42	[63]
16	323.15	17.42	[65]
17	323.15	17.20	[64]
18	333.15	16.39	[65]
19	333.15	16.22	[64]
20	343.15	15.38	[65]
21	343.15	15.24	[64]
23	353.15	14.26	[64]
24	353.45	14.08	[63]
25	363.15	13.42	[65]
26	363.15	13.28	[64]
27	371.65	12.60	[84]
28	373.15	12.47	[65]
29	380.05	11.80	[84]
31	385.95	11.23	[63]
32	393.15	10.63	[65]
33	400.05	10.00	[84]
34	403.15	9.74	[65]
35	408.35	9.31	[63]
36	413.15	8.87	[65]
37	420.05	8.30	[84]
38	423.15	8.02	[65]
40	440.05	6.60	[84]
41	443.15	6.38	[65]
42	453.15	5.59	[65]
43	459.15	5.09	[63]
44	463.15	4.82	[65]
45	503.15	1.94	[65]
46	513.15	1.29	[84]

<i>n</i> -Octano			
Tc[K], Pc[bar]	568.83	24.86	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	218.51	29.26	[63]
2	224.58	28.79	[63]
3	233.15	27.50	[65]
4	243.15	26.52	[65]
5	243.18	27.09	[63]
6	253.15	25.55	[65]
7	261.92	25.15	[63]
8	263.15	24.59	[65]
9	273.15	23.70	[65]
10	279.19	23.28	[63]
11	279.52	23.25	[63]
12	283.15	22.73	[65]
13	283.15	22.57	[64]
14	293.15	21.76	[65]
15	293.15	21.62	[64]
16	303.15	20.79	[65]
17	303.15	20.67	[64]
18	313.15	19.78	[65]
19	313.15	19.71	[64]
20	323.15	18.79	[65]
21	323.15	18.77	[64]
22	325.37	18.42	[63]
23	333.15	17.82	[65]
24	333.15	17.81	[64]
25	343.15	16.78	[65]
26	343.15	16.86	[64]
27	353.15	15.94	[65]
28	353.15	15.91	[64]
29	354.31	15.66	[63]
30	363.15	15.03	[65]
31	363.15	14.96	[64]
32	373.15	14.13	[65]
33	373.15	14.01	[64]
34	383.15	13.25	[65]
35	392.04	12.42	[63]
36	393.15	12.39	[65]
37	393.15	12.11	[64]
38	398.80	11.90	[64]
39	403.15	11.54	[65]
40	413.15	10.70	[65]

<i>n</i> -Octano (Cont..)			
Tc[K], Pc[bar]	568.83	24.86	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
41	415.00	10.50	[65]
42	423.15	9.88	[65]
43	433.15	9.07	[65]
44	435.00	8.90	[65]
45	443.15	8.28	[65]
46	453.15	7.50	[65]
47	455.00	7.30	[65]
48	461.92	6.83	[63]
49	463.15	6.74	[65]
50	473.15	5.99	[65]
51	475.00	5.80	[65]
52	483.15	5.25	[65]
53	488.54	4.71	[63]
54	493.15	4.52	[65]
55	495.00	4.40	[65]
56	513.15	3.10	[65]
57	515.00	2.90	[65]
58	515.00	2.90	[64]
59	555.00	0.55	[64]

<i>iso</i> -Octano			
Tc[K], Pc[bar]	543.96	25.68	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	183.15	29.01	[66]
2	193.15	28.05	[66]
3	203.15	27.10	[66]
4	213.15	26.15	[66]
5	223.15	25.21	[66]
6	233.15	24.27	[66]
7	243.15	23.34	[66]
8	253.15	22.41	[66]
9	263.15	21.49	[66]
10	273.15	20.58	[65]
11	283.15	19.67	[65]
12	293.15	18.77	[65]
13	298.15	18.32	[65]
14	303.15	17.88	[65]
15	313.15	16.99	[65]
16	323.15	16.11	[65]
17	333.15	15.24	[65]
18	343.15	14.40	[65]
19	353.15	13.50	[65]
20	363.15	12.70	[65]
21	373.15	11.85	[66]
22	393.15	10.21	[66]
23	413.15	8.61	[66]
24	433.15	7.06	[66]
25	453.15	5.56	[66]
26	473.15	4.13	[66]
27	493.15	2.77	[66]
28	513.15	1.52	[66]
29	533.15	0.44	[66]

Nonano			
Tc[K], Pc[bar]	595.65	23.06	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	273.15	24.84	[65]
2	283.15	23.90	[65]
3	283.15	23.79	[64]
4	293.15	22.96	[65]
5	293.15	22.85	[64]
6	298.15	22.49	[65]
7	303.15	22.01	[65]
8	303.15	21.92	[64]
9	313.15	21.07	[65]
10	313.15	20.98	[64]
11	323.15	20.13	[65]
12	323.15	20.05	[64]
13	333.15	19.12	[64]
14	343.15	18.18	[64]
15	348.15	17.78	[65]
16	353.15	17.24	[64]
17	363.15	16.31	[64]
18	373.15	15.42	[65]
19	373.15	15.37	[64]
20	383.15	14.44	[64]
21	393.15	13.50	[64]
22	423.97	11.30	[65]
23	423.97	11.30	[84]
24	435.00	10.40	[65]
25	435.00	10.40	[84]
26	455.00	8.86	[65]
27	455.00	8.86	[84]
28	475.00	7.33	[65]
29	475.00	7.33	[84]
30	495.00	5.86	[65]
31	495.00	5.86	[84]
32	515.00	4.46	[65]
33	515.00	4.46	[84]
34	535.00	3.13	[65]
35	535.00	3.13	[84]
36	555.00	1.90	[65]
37	555.00	1.90	[84]
38	575.00	0.81	[65]

<i>n</i> -Decano			
Tc[K], Pc[bar]	618.45	21.23	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	273.15	25.73	[65]
2	283.15	24.81	[65]
3	283.15	24.75	[64]
4	293.15	23.89	[65]
5	293.15	23.83	[64]
6	298.15	23.43	[65]
7	303.15	22.98	[65]
8	303.15	22.91	[64]
9	313.15	22.06	[65]
10	313.15	21.99	[64]
11	323.15	21.14	[65]
12	323.15	21.07	[64]
13	333.15	20.15	[64]
14	343.15	19.23	[64]
15	348.15	18.84	[65]
16	353.15	18.31	[64]
17	363.15	17.39	[64]
18	373.15	16.54	[65]
19	373.15	16.47	[64]
20	383.15	15.55	[64]
21	393.15	14.63	[64]
22	447.31	10.64	[65]
23	447.31	10.64	[84]
24	460.00	9.68	[65]
25	460.00	9.68	[84]
26	480.00	8.20	[65]
27	480.00	8.20	[84]
28	500.00	6.77	[65]
29	500.00	6.77	[84]
30	520.00	5.39	[65]
31	520.00	5.39	[84]
32	540.00	4.07	[65]
33	540.00	4.07	[84]
34	560.00	2.83	[65]
35	560.00	2.83	[84]
36	580.00	1.68	[65]
37	580.00	1.68	[84]
38	600.00	0.67	[65]
39	600.00	0.67	[84]

<i>n</i> -Undecano			
Tc[K], Pc[bar]	638.00	20.03	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	247.57	29.12	[66]
2	253.15	28.57	[66]
3	263.15	27.59	[66]
4	273.15	26.57	[65]
5	283.15	25.68	[65]
6	283.15	25.56	[64]
7	293.15	24.78	[65]
8	293.15	24.66	[64]
9	298.15	24.34	[65]
10	303.15	23.89	[65]
11	303.15	23.76	[64]
12	313.15	23.00	[65]
13	313.15	22.86	[64]
14	323.15	22.10	[65]
15	323.15	21.96	[64]
16	333.15	21.05	[64]
17	343.15	20.15	[64]
18	348.15	19.87	[65]
19	353.15	19.25	[64]
20	363.15	18.35	[64]
21	373.15	17.45	[64]
22	373.15	17.63	[66]
23	383.15	16.55	[64]
24	383.15	16.58	[66]
25	393.15	15.65	[64]
26	403.15	14.88	[66]
27	423.15	13.23	[66]
28	443.15	11.63	[66]
29	463.15	10.09	[66]
30	483.15	8.59	[66]
31	503.15	7.16	[66]
32	523.15	5.80	[66]
33	543.15	4.51	[66]
34	563.15	3.31	[66]
35	583.15	2.20	[66]
36	603.15	1.22	[66]
37	623.15	0.41	[66]

<i>n</i> -Dodecano			
Tc[K], Pc[bar]	658.20	18.24	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	263.57	28.18	[64]
2	273.15	27.24	[65]
3	283.15	26.34	[65]
4	283.15	26.24	[66]
5	293.15	25.48	[65]
6	293.15	25.35	[66]
7	298.15	25.04	[65]
8	303.15	24.60	[65]
9	303.15	24.47	[66]
10	313.15	23.72	[65]
11	313.15	23.58	[66]
12	323.15	22.85	[65]
13	323.15	22.70	[66]
14	333.15	21.81	[66]
15	343.15	20.93	[66]
16	348.15	20.65	[65]
17	353.15	20.05	[66]
18	363.15	19.16	[66]
19	373.15	18.45	[65]
20	373.15	18.28	[66]
21	383.15	17.42	[64]
22	383.15	17.39	[66]
23	393.15	16.51	[66]
24	403.15	15.75	[64]
25	423.15	14.13	[64]
26	443.15	12.55	[64]
27	463.15	11.02	[64]
28	483.15	9.54	[64]
29	503.15	8.12	[64]
30	523.15	6.75	[64]
31	543.15	5.45	[64]
32	563.15	4.23	[64]
33	583.15	3.09	[64]
34	603.15	2.04	[64]
35	623.15	1.12	[64]
36	643.15	0.36	[64]

<i>n</i> -Tridecano			
Tc[K], Pc[bar]	675.80	17.23	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	267.76	28.34	[66]
2	273.15	27.87	[65]
3	283.15	27.00	[65]
4	283.15	26.86	[64]
5	293.15	26.13	[65]
6	293.15	25.99	[64]
7	298.15	25.69	[65]
8	303.15	25.26	[65]
9	303.15	25.11	[64]
10	313.15	24.39	[65]
11	313.15	24.24	[64]
12	323.15	23.52	[65]
13	323.15	23.37	[64]
14	333.15	22.50	[64]
15	343.15	21.63	[64]
16	348.15	21.34	[65]
17	353.15	20.75	[64]
18	363.15	19.88	[64]
19	373.15	19.16	[65]
20	373.15	19.01	[64]
21	383.15	18.14	[64]
22	393.15	17.27	[64]
23	393.15	17.27	[64]
24	403.15	16.53	[66]
25	423.15	14.93	[66]
26	443.15	13.38	[66]
27	463.15	11.86	[66]
28	483.15	10.40	[66]
29	503.15	8.98	[66]
30	523.15	7.62	[66]
31	543.15	6.31	[66]
32	563.15	5.08	[66]
33	583.15	3.91	[66]
34	603.15	2.82	[66]
35	623.15	1.84	[66]
36	643.15	0.97	[66]
37	663.15	0.27	[66]

Tetradecano			
Tc[K], Pc[bar]	692.4	16.21	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	279.01	27.90	[66]
2	283.15	27.56	[65]
3	283.15	27.43	[64]
4	293.15	26.69	[65]
5	293.15	26.56	[64]
6	298.15	26.26	[65]
7	303.15	25.83	[65]
8	303.15	25.69	[64]
9	313.15	24.97	[65]
10	313.15	24.82	[64]
11	323.15	24.11	[65]
12	323.15	23.96	[64]
13	333.15	23.09	[64]
14	343.15	22.22	[64]
15	348.15	21.94	[65]
16	353.15	21.35	[64]
17	363.15	20.48	[64]
18	373.15	19.79	[65]
19	373.15	19.61	[64]
20	373.15	19.61	[63]
21	383.15	18.74	[64]
22	383.15	18.77	[66]
23	383.15	18.74	[63]
24	393.15	17.87	[64]
25	393.15	17.95	[66]
26	393.15	17.87	[63]
27	423.15	15.54	[66]
28	443.15	13.98	[66]
29	463.15	12.47	[66]
30	483.15	11.01	[66]
31	503.15	9.60	[66]
32	523.15	8.24	[66]
33	543.15	6.94	[66]
34	563.15	5.70	[66]
35	583.15	4.53	[66]
36	603.15	3.44	[66]
37	623.15	2.43	[66]
38	643.15	1.53	[66]
39	663.15	0.75	[66]
40	683.15	0.16	[66]

<i>n</i> -Pentadecano			
Tc[K], Pc[bar]	706.80	15.20	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	283.15	28.02	[65]
2	293.15	27.17	[65]
3	293.15	27.07	[64]
4	298.15	26.74	[65]
5	303.15	26.32	[65]
6	303.15	26.21	[64]
7	313.15	25.46	[65]
8	313.15	25.35	[64]
9	323.15	24.61	[65]
10	323.15	24.50	[64]
11	333.15	23.64	[64]
12	343.15	22.78	[64]
13	348.15	22.48	[65]
14	353.15	21.93	[64]
15	363.15	21.07	[64]
16	373.15	20.35	[65]
17	373.15	20.21	[64]
18	383.15	19.36	[64]
19	383.15	19.38	[66]
20	393.15	18.50	[64]
21	393.15	18.50	[64]
22	393.15	18.56	[66]
23	393.15	18.50	[84]
24	403.15	17.76	[66]
25	413.15	16.96	[66]
26	443.15	14.63	[66]
27	473.15	12.40	[66]
28	503.15	10.27	[66]
29	533.15	8.25	[66]
30	563.15	6.36	[66]
31	593.15	4.62	[66]
32	623.15	3.03	[66]
33	653.15	1.65	[66]
34	683.15	0.54	[66]

<i>n</i> -Hexadecano			
Tc[K], Pc[bar]	720.60	14.19	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	293.15	27.64	[65]
2	293.15	27.47	[64]
3	298.15	27.22	[65]
4	303.15	26.79	[65]
5	303.15	26.62	[64]
6	313.15	25.95	[65]
7	313.15	25.76	[64]
8	323.15	25.11	[65]
9	323.15	24.91	[64]
10	333.15	24.06	[64]
11	343.15	23.20	[64]
12	348.15	23.00	[65]
13	353.15	22.35	[64]
14	363.15	21.49	[64]
15	373.15	20.90	[65]
16	373.15	20.64	[64]
17	383.15	19.79	[64]
18	383.15	19.81	[66]
19	393.15	18.93	[64]
20	393.15	19.00	[66]
21	393.15	18.93	[63]
22	403.15	18.19	[66]
23	413.15	17.40	[66]
24	423.15	16.62	[66]
25	433.15	15.84	[66]
26	443.15	15.08	[66]
27	453.15	14.33	[66]
28	463.15	13.59	[66]
29	473.15	12.86	[66]
30	483.15	12.14	[66]
31	493.15	11.44	[66]
32	503.15	10.74	[66]
33	533.15	8.73	[66]
34	563.15	6.85	[66]
35	593.15	5.10	[66]
36	623.15	3.51	[66]
37	653.15	2.10	[66]

<i>n</i> -Heptadecano			
Tc[K], Pc[bar]	733.37	13.17	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	298.15	27.64	[65]
2	303.15	27.22	[65]
3	303.15	27.06	[64]
4	313.15	26.38	[65]
5	313.15	26.22	[64]
6	323.15	25.54	[65]
7	323.15	25.38	[64]
8	333.15	24.52	[64]
9	343.15	23.68	[64]
10	348.15	23.45	[65]
11	353.15	22.83	[64]
12	363.15	21.99	[64]
13	373.15	21.35	[65]
14	373.15	21.14	[64]
15	383.15	20.29	[64]
16	383.15	20.32	[66]
17	393.15	19.45	[64]
18	393.15	19.51	[66]
19	403.15	18.71	[66]
20	413.15	17.93	[66]
21	423.15	17.15	[66]
22	453.15	14.88	[66]
23	483.15	12.70	[66]
24	513.15	10.62	[66]
25	543.15	8.66	[66]
26	573.15	6.81	[66]
27	603.15	5.10	[66]
28	633.15	3.53	[66]
29	663.15	2.15	[66]
30	693.15	0.99	[66]

<i>n</i> -Octadecano			
Tc[K], Pc[bar]	745.26	12.14	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	303.15	27.59	[65]
2	303.15	27.45	[64]
3	313.15	26.75	[65]
4	313.15	26.61	[64]
5	323.15	25.92	[65]
6	323.15	25.77	[64]
7	333.15	24.92	[64]
8	343.15	24.08	[64]
9	348.15	23.84	[65]
10	353.15	23.24	[64]
11	363.15	22.39	[64]
12	373.15	21.75	[65]
13	373.15	21.55	[64]
14	383.15	20.71	[64]
15	383.15	20.78	[66]
16	393.15	19.87	[64]
17	393.15	19.98	[66]
18	403.15	19.18	[66]
19	413.15	18.40	[66]
20	423.15	17.62	[66]
21	453.15	15.35	[66]
22	483.15	13.18	[66]
23	513.15	11.10	[66]
24	543.15	9.14	[66]
25	573.15	7.29	[66]
26	603.15	5.56	[66]
27	633.15	3.98	[66]
28	663.15	2.57	[66]
29	693.15	1.35	[66]
30	723.15	0.40	[66]

<i>n</i> -Nonadecano			
Tc[K], Pc[bar]	755.93	11.17	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	293.15	28.59	[64]
2	303.15	27.75	[64]
3	313.15	26.90	[65]
4	313.15	26.91	[64]
5	323.15	26.00	[65]
6	323.15	26.07	[64]
7	333.15	25.30	[65]
8	333.15	25.24	[64]
9	343.15	24.60	[65]
10	343.15	24.40	[64]
11	353.15	23.90	[65]
12	353.15	23.56	[64]
13	363.15	23.20	[65]
14	363.15	22.73	[64]
15	373.15	22.50	[65]
16	373.15	21.89	[64]
17	383.15	21.05	[64]
18	393.15	20.21	[64]
19	393.15	20.45	[66]
20	403.15	19.68	[66]
21	413.15	18.91	[66]
22	423.15	18.15	[66]
23	453.15	15.93	[66]
24	483.15	13.79	[66]
25	513.15	11.74	[66]
26	543.15	9.78	[66]
27	573.15	7.93	[66]
28	603.15	6.19	[66]
29	633.15	4.57	[66]
30	663.15	3.10	[66]
31	693.15	1.81	[66]
32	723.15	0.74	[66]

n-Eicosano			
Tc[K], Pc[bar]	767.06	10.40	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	313.15	27.20	[65]
2	313.15	27.21	[64]
3	323.15	26.40	[65]
4	323.15	26.38	[64]
5	333.15	25.70	[65]
6	333.15	25.54	[64]
7	343.15	25.00	[65]
8	343.15	24.71	[64]
9	353.15	24.30	[65]
10	353.15	23.88	[64]
11	363.15	23.70	[65]
12	363.15	23.04	[64]
13	373.15	23.00	[65]
14	373.15	22.21	[64]
15	383.15	21.38	[64]
16	383.15	21.62	[66]
17	393.15	20.54	[64]
18	393.15	20.85	[66]
19	403.15	20.08	[66]
20	413.15	19.32	[66]
21	423.15	18.56	[66]
22	453.15	16.36	[66]
23	483.15	14.23	[66]
24	513.15	12.19	[66]
25	543.15	10.24	[66]
26	573.15	8.38	[66]
27	603.15	6.64	[66]
28	633.15	5.02	[66]
29	663.15	3.53	[66]
30	693.15	2.20	[66]
31	723.15	1.07	[66]
32	753.15	0.22	[66]

Dióxido de Carbono			
Tc[K], Pc[bar]	304.19	73.82	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	216.55	17.10	[64]
2	216.55	16.90	[63]
3	216.55	17.10	[84]
4	220.00	16.07	[63]
5	220.95	16.54	[65]
6	223.15	15.07	[64]
7	228.15	13.91	[64]
8	230.00	13.75	[63]
9	230.00	13.80	[64]
10	230.45	13.88	[65]
11	233.15	12.76	[64]
12	238.15	11.64	[64]
13	240.00	11.40	[64]
14	240.00	11.45	[63]
15	240.85	11.25	[65]
16	243.15	10.54	[64]
18	250.00	9.16	[64]
19	250.00	9.26	[63]
20	251.45	9.05	[65]
21	253.15	8.41	[64]
22	258.15	7.38	[64]
23	260.00	7.02	[64]
24	260.00	7.16	[63]
26	263.15	6.39	[64]
27	267.15	5.79	[65]
28	270.00	5.01	[64]
29	270.00	5.17	[63]
30	273.15	4.57	[63]
31	273.15	4.62	[65]
32	275.00	4.23	[63]
33	278.15	3.75	[65]
34	280.00	3.19	[64]
35	280.00	3.33	[63]
36	285.00	2.48	[63]
37	290.00	1.61	[64]
38	290.00	1.69	[63]
39	295.00	0.96	[63]
40	298.15	0.59	[65]
41	300.00	0.33	[64]
42	300.00	0.35	[63]
43	301.00	0.24	[63]
44	302.00	0.15	[63]

Nitrógeno			
Tc[K], Pc[bar]	126.10	33.94	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	63.15	12.20	[65]
2	68.15	11.00	[65]
3	73.15	9.83	[65]
4	77.35	8.85	[65]
5	78.15	8.69	[65]
6	79.23	8.44	[63]
7	81.80	7.85	[63]
8	82.57	7.70	[63]
9	83.15	7.58	[65]
10	85.00	7.20	[65]
11	85.38	7.10	[63]
12	87.01	6.76	[63]
13	88.15	6.49	[65]
14	88.34	6.47	[63]
15	89.80	6.18	[63]
16	90.00	6.16	[65]
17	91.31	5.85	[63]
18	92.44	5.63	[63]
19	93.15	5.45	[65]
20	94.30	5.25	[63]
21	95.85	4.95	[63]
22	97.19	4.67	[63]
23	99.47	4.21	[63]
24	100.42	4.04	[63]
25	102.01	3.70	[63]
26	104.74	3.21	[63]
27	105.83	3.00	[63]
28	106.77	2.82	[63]
29	107.76	2.66	[63]
30	109.66	2.31	[63]
31	110.58	2.15	[63]
32	111.84	1.94	[63]
33	113.93	1.58	[63]
34	114.32	1.53	[63]
35	115.11	1.40	[63]
36	115.85	1.29	[63]
37	116.59	1.17	[63]
38	117.79	0.99	[63]
39	119.73	0.71	[63]
40	120.24	0.64	[63]

Benceno			
Tc[K], Pc[bar]	562.16	48.98	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
1	278.68	30.81	[65]
2	288.15	29.54	[65]
3	293.15	28.89	[63]
4	298.15	28.21	[65]
5	303.15	27.55	[63]
6	308.15	26.89	[65]
7	313.15	26.22	[63]
8	318.15	25.59	[65]
9	323.15	24.90	[63]
10	328.15	24.29	[65]
11	333.15	23.61	[63]
12	338.15	23.01	[65]
13	343.15	22.32	[63]
14	348.15	21.75	[65]
15	353.15	21.07	[63]
16	358.15	20.50	[65]
17	363.15	19.84	[63]
18	368.15	19.26	[65]
19	373.15	18.61	[63]
20	378.15	18.04	[65]
21	383.15	17.38	[63]
22	388.15	16.83	[65]
23	393.15	16.18	[63]
24	398.15	15.64	[65]
25	403.15	14.99	[63]
26	408.15	14.47	[65]
27	413.15	13.83	[63]
28	418.15	13.31	[65]
29	423.15	12.68	[63]
30	428.15	12.18	[65]
31	433.15	11.57	[63]
32	438.15	11.06	[63]
33	443.15	10.46	[63]
34	448.15	9.97	[65]
35	453.15	9.39	[63]
36	458.15	8.90	[65]
37	463.15	8.34	[63]
38	468.15	7.85	[65]
39	473.15	7.31	[63]
40	478.15	6.83	[65]

Benceno			
Tc[K], Pc[bar]	562.16	48.98	
Item	$T_{exp}[K]$	$\sigma_{exp}[K]$	Referencia
41	488.15	5.84	[65]
42	493.15	5.32	[63]
43	498.15	4.88	[65]
44	508.15	3.95	[65]
45	513.15	3.45	[63]
46	518.15	3.07	[65]
47	528.15	2.23	[65]
48	533.15	1.75	[63]
49	538.15	1.45	[65]
50	543.15	1.01	[63]
51	548.15	0.74	[65]
52	553.15	0.37	[63]

Apéndice G

Perfil de Densidades

Una de las ventajas de utilizar la teoría del gradiente sobre las demás teorías (teoría de la perturbación y la teoría de la función de densidad), es que con la teoría del gradiente se puede conocer el perfil de densidades a través de la interfaz. Con esta teoría podremos conocer la evolución o el gradiente de la densidad en cada nanómetro que compone la interfaz. Para comprobar tal aseveración a continuación se presenta un desarrollo analítico.

El perfil de densidades en la interface puede ser determinado por la integración de la siguiente ecuación Euler-Lagrange que proviene de la Ecuación 3.1, donde z_0 es la coordenada de ubicación en la interfaz escogida de forma arbitraria, el intervalo de densidad puede ir desde la fase gas hasta la líquida.

$$z - z_0 = \int_{\rho_0}^{\rho} \sqrt{\frac{c}{2(\Phi(\rho) - \Phi_B)}} d\rho \quad (4.25)$$

En la Figura 4.39 se presenta el perfil de densidades del decano a través de la interfaz gas-líquido a diferentes temperaturas. En la representación de el perfil de densidades, se observa que el espesor de la interfaz disminuye conforme aumenta la temperatura. En la Figura 4.39 el perfil de densidades empieza desde la densidad del vapor y finaliza en la densidad del liquido, que son las condiciones frontera de la interfaz.

Observamos también que a cada temperatura le corresponde una densidad, aunque gráficamente se ve que la densidad del vapor es la misma para las tres temperaturas, esto se debe que son valores muy pequeños y debido al intervalo graficado, estos valores parecieran ser iguales.

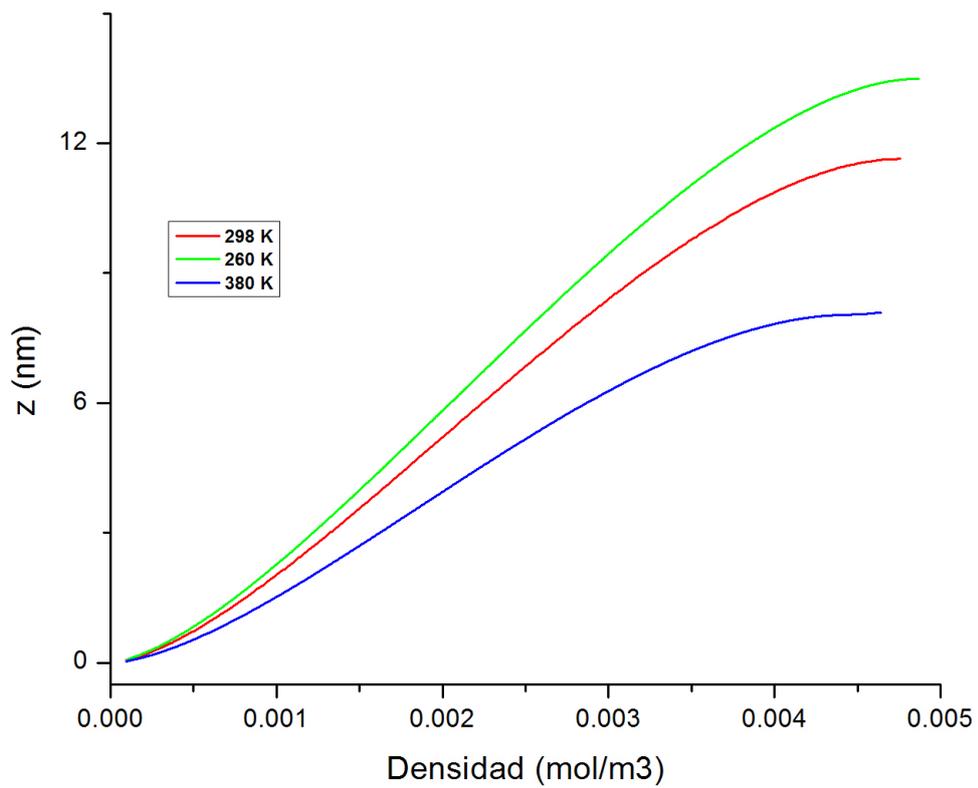


Figura 4.39: Perfil de densidades a través de la interfaz para el decano.

Índice de tablas

2.1. Ecuaciones de Estado (EdE). [26]	22
2.2. Corrección de la PMM por la temperatura del yacimiento.	23
2.3. Efecto de la Presión en el Paracoro.[41]	27
3.1. Parámetros δ' s característicos de las EdE.	39
4.1. Hidrocarburos estudiados.	47
4.2. Propiedades de compuestos puros. [66]	49
4.3. Constantes optimizadas del parámetro de influencia para PR.	52
4.4. %DAP para el parámetro de influencia calculado.	53
4.5. Valores del %DAP en la representación de las tensiones interfaciales.	57
4.6. Parámetros de interacción binaria k_{ij}	66
4.7. Parámetro de ajuste l_{ij} para la mezcla con dióxido de carbono.	67
4.8. Parámetro de ajuste l_{ij} para mezclas con benceno.	68
4.9. Parámetro de ajuste l_{ij} para mezclas con hexano.	68
4.10. Parámetro de ajuste l_{ij} para mezclas con ciclohexano.	69
4.11. Parámetro de ajuste l_{ij} para mezclas con heptano.	69
4.12. Parámetro de ajuste l_{ij} para mezclas con dodecano.	69
4.13. Parámetro de ajuste l_{ij} para la mezcla nitrógeno-metano.	70
4.14. Parámetro de ajuste l_{ij} para la mezcla metano-eicosano.	70
4.15. Parámetro de ajuste l_{ij} para la mezcla hexadecano-decano	70
4.16. Desviación absoluta promedio de las mezclas con heptano.	71
4.17. Tensión interfacial estimada a diferentes presiones para el sistema I.	80
4.18. Presión mínima de miscibilidad para un aceite conteniendo 25 %mol C_1 y 75 %mol C_{10} y desplazado por CO_2	80
4.19. Tensión interfacial estimada a diferentes presiones para el sistema II.	82
4.20. Presión mínima de miscibilidad para un aceite conteniendo 25 %mol C_1 , 50 %mol C_4 y 25 %mol C_{10} desplazado por metano C_1	83
4.21. Resultados de PMM obtenida comparadas con Orr <i>et al.</i> [80]	83
4.22. Constantes optimizadas del parámetro de influencia para SRK.	99
4.23. Intervalo de temperaturas empleadas en el modelo.	100

4.24. Desviaciones absolutas promedio (DAP).	101
4.25. Desviación absoluta promedio de las mezclas con dióxido de carbono.	109
4.26. Desviación absoluta promedio de las mezclas con benceno.	109
4.27. Desviación absoluta promedio de las mezclas con hexano.	109
4.28. Desviación absoluta promedio de las mezclas con ciclohexano.	110
4.29. Desviación absoluta promedio de las mezclas con dodecano.	110
4.30. Desviación absoluta promedio de la mezcla nitrógeno - metano	110
4.31. Desviación absoluta promedio de la mezcla metano - eicosano.	110
4.32. Desviación absoluta promedio de la mezcla hexadecano - decano.	111

Índice de figuras

1.1. Proyectos activos con recuperación mejorada en EUA, 2004. [5]	4
1.2. Producciones atribuidas por procesos de recuperación mejorada en EUA, 2004. [5]	4
1.3. Clasificación de procesos EOR. [3]	5
1.4. Recuperación mejorada con CO_2	7
1.5. Diagrama pseudoternario. Condiciones físicas de sistemas de hidro- carburos a temperatura y presión fijas. [11].	8
2.1. Diagrama experimental de la Técnica de Tubo Delgado. [14]	12
2.2. Determinación de PMM para el Ful FS/gas natural a 145°C. [15]	13
2.3. Diagrama experimental de la Técnica de Burbuja Ascendente. [16]	14
2.4. Fuerzas que interactúan en la fase líquida.	15
2.5. Sistema de dos fases inmiscibles.	17
2.6. Sistema de alta presión y temperatura. [23]	19
2.7. Paracoro <i>vs</i> Peso Molecular para crudos y <i>n</i> -Parafinas [41].	27
2.8. Representación de la interfaz plana.	31
4.1. Funcionalidad del parámetro de influencia para el Agua.	50
4.2. Funcionalidad del parámetro de influencia para el Nonano.	51
4.3. Relación entre C_0 y el peso molecular.	53
4.4. Relación entre C_1 y el peso molecular.	54
4.5. Intervalo de temperaturas empleadas en el modelo.	55
4.6. Desviaciones absolutas promedio (DAP).	56
4.7. Numero de puntos experimentales de compuestos puros.	56
4.8. Desviación Relativa del C_1 hasta C_{11} y CO_2 con la EdE-PR.	58
4.9. Desviación relativa del C_{11} hasta C_{20} y N_2 con la EdE-PR.	59
4.10. Tensión interfacial para el CO_2 y el Nitrógeno.	60
4.11. Tensión interfacial de hidrocarburos del C_1 al C_4	61
4.12. Tensión interfacial de hidrocarburos del iC_4 al iC_8	62
4.13. Tensión interfacial de hidrocarburos del C_5 al C_8	63
4.14. Tensión interfacial de hidrocarburos del C_9 al C_{12}	64

4.15. Tensión interfacial de hidrocarburos del C_{13} al C_{16}	64
4.16. Tensión interfacial de hidrocarburos del C_{17} al C_{20}	65
4.17. Desviaciones absolutas promedio de mezclas binarias.	72
4.18. Tensión interfacial de mezclas binarias con dióxido de carbono y ni- trógeno.	73
4.19. Tensión interfacial de mezclas binarias con nitrógeno.	73
4.20. Tensión interfacial de mezclas binarias con CO_2 y metano.	74
4.21. Tensión interfacial de mezclas binarias de hidrocarburos intermedios.	75
4.22. Tensión interfacial de mezclas binarias de hidrocarburos intermedios.	75
4.23. Tensión interfacial de mezclas binarias con hidrocarburos intermedios.	76
4.24. Tensión interfacial de mezclas binarias con compuestos pesados.	77
4.25. Tensión interfacial del sistema ternario pentano-hexano-benceno a 298K.	78
4.26. Tensión interfacial de mezcla ternaria $CO_2(1)$ -butano (2) - decano(3) a 344.5K.	79
4.27. Tensión interfacial calculada para un aceite conteniendo 25 %mol C_1 y 75 %mol C_{10} y desplazado por CO_2	81
4.28. Tensión interfacial calculada para un aceite conteniendo 25 %mol C_1 , 50 %mol C_4 y 25 %mol C_{10} desplazado por C_1	82
4.29. Relación entre C_0 y el factor acéntrico	102
4.30. Relación entre C_1 y el factor acéntrico.	102
4.31. Desviación relativa con la EdE-SRK.	103
4.32. Tensión interfacial para el CO_2 y el nitrógeno	104
4.33. Tensión interfacial de hidrocarburos del C_1 al C_4	105
4.34. Tensión interfacial de hidrocarburos del iC_4 al iC_8	105
4.35. Tensión interfacial de hidrocarburos del C_5 al C_8	106
4.36. Tensión Interfacial de hidrocarburos del C_9 al C_{12}	107
4.37. Tensión interfacial de hidrocarburos del C_{13} al C_{16}	107
4.38. Tensión interfacial de hidrocarburos del C_{17} al C_{20}	108
4.39. Perfil de densidades a través de la interfaz para el decano.	149