

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE VILLAHERMOSA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“SOFTWARE PARA CÁLCULO DEL FACTOR DE ENCOGIMIENTO DEL
GAS HÚMEDO AMARGO EN REDES DE TRANSPORTE”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

MANUEL GUTIÉRREZ IBÁÑEZ

DIRECTORA DE TESIS:

Dra. ROCIO DEL CARMEN ANTONIO CRUZ

Villahermosa, Tabasco.

Noviembre 2018.

Dependencia: Div. De Estudios De Posgrado.
Oficio No.: DEP/484/2018.
Asunto: Autorización de impresión
Fecha: 05 Noviembre de 2018.

C. Manuel Gutiérrez Ibáñez

Estudiante de la Maestría en Ingeniería
PRESENTE.

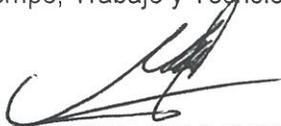
De acuerdo al fallo emitido por la comisión Revisora integrada por los CC. Dra. Rocío del Carmen Antonio Cruz, M.I.P.A. María Berzabé Vázquez González, M.C Zenaida Guerra Que, M.C Nora Alicia Purata Pérez y considerando que cubre con todos los requisitos del Reglamento de Titulación en vigor, damos a usted nuestra Autorización para que proceda a imprimir su Trabajo Profesional Titulado:

“SOFTWARE PARA CÁLCULO DEL FACTOR DE ENCOGIMIENTO DEL GAS HÚMEDO AMARGO EN REDES DE TRANSPORTE”.

Hago de su conocimiento lo anterior para los efectos y fines correspondientes.

ATENTAMENTE

Tierra, Tiempo, Trabajo y Tecnología.



M.T.I. MÁXIMILIANO SANTIAGO PÉREZ. DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN.
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN.



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE VILLAHERMOSA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

C.C.P: Archivo
A'MSP/RGD

Agradecimientos

A las siguientes personas e instituciones por su valioso apoyo.

**A mi asesora de tesis Dra. Rocío del Carmen Antonio Cruz
*Por dedicarme su valioso tiempo y orientarme en este proyecto.***

**Al Instituto Tecnológico de Villahermosa
*Por aceptarme como estudiante y aprender de su gran sabiduría.***

**A mis profesores
*Por compartirme su conocimiento y experiencia con profesionalismo.***

**Al Instituto Mexicano del Petróleo
*Por permitirme realizar una estancia en el laboratorio de cromatografía.***

**A mis compañeros de clase
*Por compartir esta aventura juntos.***

**A mis sinodales
*Por su dedicación en la revisión de este trabajo.***

**Al M.I. Mateo de la Cruz Mendez
*Por su apoyo en la programación de este software.***

Dedicatoria

A Dios

Porque nunca me he sentido solo, siempre me ha acompañado en mis noches de estudio.

A mi familia

Porque son lo más importante en mi vida.

A mi esposa Aurora, por todo su apoyo, cariño y comprensión.

A mis hijas Yatzil, Yelitza y Yereni y a mi hijo Manuel Gustavo, por el tiempo que deje de compartir con ustedes para dedicarme a realizar este trabajo; les agradezco sus valiosas palabras de ánimo para culminar con mi objetivo.

A mis hermanas Verónica y Teresita y mis hermanos Marcelino y Antonio por creer en mí y animarme en este proyecto.

A mi madre que me sigue bendiciendo desde el cielo

Porque usted me enseñó con mucho cariño y amor, que las cosas no son fáciles pero que: ¡cuando se quiere se puede!



ÍNDICE DE CONTENIDO

INDICE DE TABLAS	VI
INDICE DE FIGURAS.....	VII
SIMBOLOGIA.....	VIII
RESUMEN.....	X
ABSTRACT	XI
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVO GENERAL.....	7
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO.....	8
1.1. Fundamentos del comportamiento de fase.....	8
1.1.1.Composición química del gas	8
1.1.2.Gas ideal y gas real.	8
1.1.3.Comportamiento del componente puro.	10
1.1.4.Principio de los estados correspondientes.....	12
1.1.5.Mezclas multicomponentes.	14
1.2. Equilibrio de fase.....	15
1.2.1.Criterio para equilibrio.	15
1.2.2.Relación de equilibrio.	16
1.3. Ecuaciones de estado.	17
1.3.1.Historia de las ecuaciones de estado.	18
1.3.2.Selección de la ecuación cúbica de estado.	23
1.4. Reglas de mezclado.	23
1.5. Cálculo de equilibrio líquido-vapor (flash).	25
1.6. Factor de encogimiento por transporte.....	26
1.7. Cromatografía.....	26
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	35
2.1. Seleccionar red de transporte de gas hacia un Complejo Procesador.	35
2.2. Toma de muestras de gas, análisis y resultados cromatográficos.	36
2.3. Procedimiento de cálculo del factor de encogimiento de gas por transporte.	42
2.3.1.Cálculo de las relaciones de equilibrio.	44



2.3.2. Cálculo de la fracción de vapor.....	44
2.3.3. Cálculo de la fracción mol de líquido y de vapor.....	44
2.3.4. Cálculo del factor de compresibilidad mediante una ecuación de estado.	45
2.3.5. Cálculo de la fugacidad.	47
2.3.6. Verificar condición de equilibrio.	47
2.3.7. Cálculo del factor de encogimiento del gas por transporte.	48
2.4. Validar resultados de software.....	48
CAPITULO 3. RESULTADOS.....	50
3.1 Cálculo de FELT con el software desarrollado.....	50
3.2 Cálculo de FELT a diferentes condiciones.....	55
3.3 Validación de cálculo de FELT con otro software.....	55
3.4 Discusión de resultados.....	58
CONCLUSIONES.....	60
BIBLIOGRAFÍA.....	62



INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades de componentes puros.	14
Tabla 2 Modificaciones al término atractivo de la ecuación de Van Der Waals.....	19
Tabla 3 Modificaciones al término repulsivo de la ecuación de Van Der Waals.....	19
Tabla 4 Parámetros de interacción binaria para la EOS Peng-Robinson.	24
Tabla 5 Resultados de análisis cromatográficos	42
Tabla 6 Cálculo del factor de encogimiento a diferentes P y T	55
Tabla 7 Cálculo de FELT y comparativa con diferentes softwares.	57



INDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Yacimiento de petróleo volátil.</i>	<i>2</i>
<i>Figura 2. Transporte de hidrocarburos a centros de proceso.</i>	<i>2</i>
<i>Figura 3. Diagrama Presión-Temperatura para una sustancia pura.</i>	<i>11</i>
<i>Figura 4. Diagrama Presión-Volumen para una sustancia pura.</i>	<i>12</i>
<i>Figura 5. Diagrama de compresibilidad para gases a baja presión.</i>	<i>13</i>
<i>Figura 6. Árbol de las ecuaciones de estado y su interrelación.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 7. Tipos de cromatografía.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 8. Elementos de un cromatógrafo.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 9. Columnas empaquetadas.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 10. Tipos de columnas tubulares abiertas.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 11. Ejemplo de ajuste de la rampa de temperatura</i>	<i>31</i>
<i>Figura 12. Imagen y esquema de detector de ionización de llama.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 13. Detector de conductividad térmica.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 14. Cromatograma típico de una mezcla.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 15. Metodología para desarrollo de software para balance de gas por transporte</i>	<i>35</i>
<i>Figura 16. Red de transporte de gas.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 17. Toma de muestra de acuerdo a norma GPA-2166-05.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 18. Estancia en el Laboratorio de cromatografía del IMP.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 19. Acondicionamiento de temperatura de la muestra.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 20. Cromatógrafo de gas marca Varian modelo CP-3800.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 21. Ejemplo de Cromatograma.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 22. Reporte de análisis cromatográficos.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 23. Procedimiento de cálculo flash usando una ecuación de estado.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 24. Presentación de la herramienta de cálculo, FEGA-RT.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 25. Software de proceso.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 26. FEGA-RT, Identificación.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 27. FEGA-RT, condiciones de operación.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 28. FEGA-RT, componentes.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 29. FEGA-RT, parámetros K_{ij} para EOS Peng-Robinson.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 30. FEGA-RT, cromatografías.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 31. FEGA-RT, condiciones de recibo.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 32. FEGA-RT, resultados.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 33. COFE, resultados.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 34. ChemSep, resultados.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 35. Gráfico de FELT usando FEGA-RT y otras herramientas.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 36. Diferencia de FELT entre FEGA-RT y COFE.</i>	<i>58</i>



SIMBOLOGIA

γ_i	Coefficiente de actividad
Φ_i^L	Coefficiente de fugacidad del componente "i" en el líquido
Φ_i^V	Coefficiente de fugacidad del componente "i" en el vapor
K_i	Constante de equilibrio del componente "i".
R	Constante de los gases ideales (8.314 J/mol-K)
ω_i	Factor acéntrico del componente "i".
Z_{ci}	Factor de compresibilidad crítico del gas
Z	Factor de compresibilidad del gas
X_i	Fracción mol del componente "i" en la fase líquida.
y_i	Fracción mol del componente "i" en la fase vapor.
f_i	Fugacidad del componente "i".
n	Número de moles ó de partículas.
K_{ij}	Parámetro de interacción binaria.
P	Presión absoluta.
P_{ci}	Presión crítica del componente i, en unidades absolutas.
P_k	Presión de convergencia.
P_i	Presión de vapor del componente "i".
$p^{\ominus c}$	Propiedad pseudocrítica
T_b	Punto de ebullición.
T	Temperatura absoluta
T_{ci}	Temperatura crítica del componente i, en unidades absolutas.
a	Término atractivo en la ecuación de estado
b	Término repulsivo en la ecuación de estado
\bar{V}	Volumen molar
V	Volumen del sistema

Acrónimos

BWR	Benedict-Webb-Rubin
CF	Christoforakos-Franck
CPG's	Complejos Procesadores de Gas
EOS	Ecuación cúbica de estado
VLE	Equilibrio Líquido-Vapor
FEGA-RT	Factor de encogimiento de gas amargo en redes de transporte.
FELT	Factor de encogimiento por licuables en el transporte
HS-SAFT	Hard Sphere - Statistical Associating Fluid Theory (Teoría de fluidos asociados estadístico-Esfera rígida)



IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
LJ	Lennard-Jones
PR	Peng-Robinson
PHCT	Perturbed Hard Chain Theory (Teoría de cadena rígida perturbada)
PVT	Presión-Volumen-Temperatura
PEMEX	Petróleos Mexicanos
SRK	Soave-Redlich-Kwong
SW-TPT- D	Square-well-Thermodynamic Perturbation Theory-Dimer 1 (Teoría de la perturbación termodinámica-Pozo cuadrado).
TB	Trebble y Bishnoi
VDW	Van Der Waals



RESUMEN

Petróleos mexicanos cuenta con una amplia red de gasoductos por los que transporta gas húmedo amargo para su procesamiento en nueve complejos procesadores de gas en el país. Durante el transporte del gas húmedo amargo, en los ductos se presenta el fenómeno de la condensación (parte del gas pasa a fase líquida), lo cual se refleja en la diferencia de medición que existe entre el volumen de gas enviado menos el recibido. Los condensados generados afectan la integridad de los ductos, reducen la eficiencia del transporte, restan certidumbre a los equipos de medición, etc. Para la simulación de este fenómeno y optimizar los procesos que involucra, es necesario el entendimiento del comportamiento termodinámico de la mezcla de gas usando una ecuación de estado.

Las ecuaciones de estado definen los equilibrios termodinámicos que se presentan al variar las condiciones de presión y temperatura durante el transporte.

Existen muchas herramientas de cálculo comerciales que calculan el comportamiento termodinámico del gas, sin embargo el uso de este software implica el pago en ocasiones elevado y además no siempre existe personal capacitado en su uso por parte de la empresa, por lo que se tiene que contratar el servicio con una firma de ingeniería.

En el presente trabajo se muestra el desarrollo de una herramienta de cálculo personalizada para petróleos mexicanos con el fin de calcular en amplios rangos operativos la cantidad de condensados que se generan durante el transporte de gas hacia los complejos procesadores de gas, usando la ecuación de estado de Peng-Robinson.

Esta herramienta tiene una confiabilidad del 99.7 % al ser evaluada con otras herramientas usadas bajo las mismas condiciones de operación.

Este software libre permitirá coadyuvar a tomar oportunamente mejores decisiones operativas al estimar la cantidad de condensados generados por transporte, también servirá de soporte técnico para realizar los balances del transporte de gas.



ABSTRACT

Petróleos Mexicanos (the Mexican Petroleum Company) has an extensive network of gas pipelines through which it transports sour wet gas for processing in nine gas processing complexes around the country. During the transport of the sour wet gas in the ducts, the phenomenon of condensation occurs (part of the gas passes to a liquid state), which is reflected in the difference in measurement that exists between the volume of gas sent and that received. The condensates generated affect the integrity of the pipelines, reduce the efficiency of transport, reduce the certainty of measuring equipment, etc. For the simulation of this phenomenon and to optimize the processes involved, it is necessary to understand the thermodynamic behavior of the gas mixture using an equation of state.

The equations of state define the thermodynamic equilibrium that occurs when the pressure and temperature conditions change during transport.

There are many commercial calculation tools that calculate the thermodynamic behavior of the gas, however the use of this software sometimes requires high payment and there is not always personnel trained in its use in the company, so the service has to be hired out to an engineering firm.

In the present work the development of a customized calculation tool for the Mexican Petroleum Company is shown in order to calculate in large operating ranges the amount of condensates that are generated during gas transport to the gas processing complexes, using the Peng-Robinson equation of state.

This tool has a reliability of 99.7% when evaluated in comparison to other tools used under the same operating conditions.

This free software will help to make more opportune operational decisions when estimating the amount of condensate generated by transportation; it will also serve as technical support to carry out gas transportation balances.



INTRODUCCIÓN.

El petróleo (del latín, petro=roca y oleum=aceite) ha sido muy importante desde la antigüedad, la Biblia contiene referencias al petróleo (Génesis: VI-14, XI-3, XIV-10) y se le menciona como brea o alquitrán (E. Barberii, 1998).

Antes de la era cristiana, el petróleo ya se usaba como impermeabilizante y combustible. En Babilonia y Asiria recurrieron al hidrocarburo para el alumbrado; a los Árabes y los hebreos les era útil con fines medicinales, mientras que los egipcios lo empleaban en pinturas murales y para embalsamar a sus momias.

Los habitantes de Mesoamérica, por su parte, utilizaron el “chapopote” en su vida cotidiana (del náhuatl tzauchli=pegamento y popochtli= perfume), en esa época ya le daban diferentes usos: lo mismo podía ser aromatizante o limpiador de dientes, o ser parte fundamental en el tratamiento de enfermedades como el reumatismo. (IMP, 2015)

Desde entonces y hasta la actualidad sigue siendo una sustancia tan importante en nuestra vida cotidiana, por lo que se continúan investigando métodos más eficientes para su aprovechamiento.

Durante el proceso de explotación de los yacimientos petrolíferos (ver Figura 1); de los pozos productores se puede obtener una mezcla de agua, petróleo y/o gas, ya que existen yacimientos de gas y yacimientos de petróleo volátil.

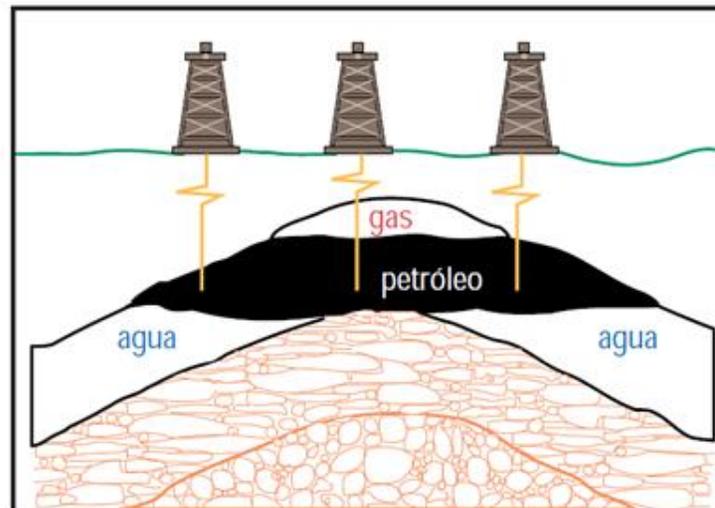


Figura 1. Yacimiento de petróleo volátil.

La mezcla que producen los pozos del yacimiento, es transportada hacia baterías de separación (ver Figura 2) estas instalaciones cuentan con equipo para separar la fase líquida (petróleo-agua) de la fase gas. El petróleo crudo o simplemente crudo, previo acondicionamiento, es transportado por oleoductos hacia una refinería para su procesamiento y respecto a la corriente de gas, una vez acondicionado, es transportado a través de gasoductos a un Complejo Procesador de Gas (CPG) para obtener gas seco, azufre, etano, gas licuado y naftas.

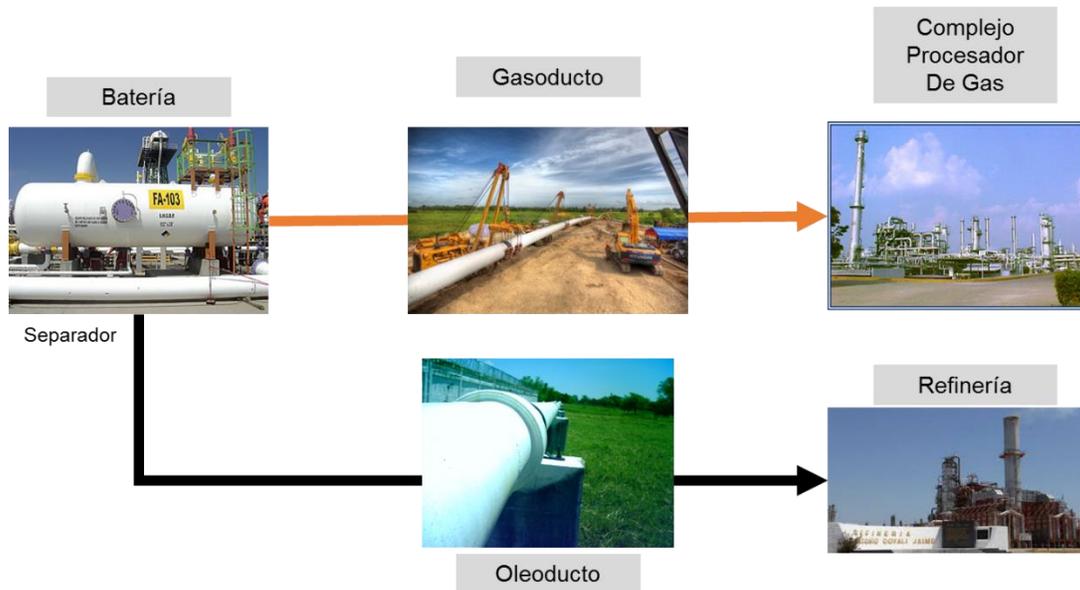


Figura 2. Transporte de hidrocarburos a centros de proceso.

Petróleos Mexicanos (PEMEX) cuenta con una amplia red de gasoductos por los que transporta gas húmedo amargo para su procesamiento en nueve Complejos Procesadores de Gas en el país, de los cuales los CPG's de Ciudad Pemex, Cactus y Nuevo Pemex son los más grandes de esta empresa; del total del gas, en ellos se lleva a cabo el 93 % del endulzamiento del gas amargo (Anuario PEMEX, 2017).

Este trabajo de tesis, se enfoca en el transporte de hidrocarburos en fase gas, específicamente al fenómeno de condensación que ocurre al cambiar la presión y temperatura durante el transporte.



La importancia de calcular el volumen de condensado por transporte es entre otras; para proponer maniobras operativas adecuadas, predecir cuándo realizar corrida de limpieza de ductos, medición correcta del gas, correcto diseño de separadores, realizar balance de gas, etc.

El grado de condensación del gas a condiciones reales se estima mediante el cálculo del equilibrio líquido-vapor (calculo flash) con una ecuación de estado seleccionada.

Los procesos de condensación de fluidos hidrocarburos se encuentran entre las variables que más pueden afectar la integridad de una red de transporte de gas natural, debido a la generación de problemas operacionales, entre los que se destacan la reducción en la eficiencia del transporte del gas, daños en los sistemas de medición, promueven los procesos de corrosión y el taponamiento parcial o total de las líneas.

Investigaciones previas han demostrado que la condensación de los componentes menos livianos en las tuberías que transportan gas natural es un fenómeno de común ocurrencia, llegando a variar entre 0% y 15% en volumen, dependiendo de las condiciones bajo las cuales sea transportado, contribuyendo significativamente a la caída de presión en el gasoducto (Adewumi, Mucharan, Watson, & Campbell, 1989).

La naturaleza multi-componente del gas natural y la variación en las condiciones registradas a lo largo del trazado de los gasoductos, proveen los ingredientes básicos para que el comportamiento termodinámico de fases en el gas natural exhiba condensación retrógrada, responsable principal de la formación de condensados en la tubería (Casares & Lanziani, 1997).

La industria del petróleo a menudo se basa en ecuaciones de estado cúbicas (EOS) para predecir los equilibrios vapor-líquido (VLE) de los sistemas multicomponentes. Estos sistemas consisten en una diversidad de componentes, lo que muestra un comportamiento de fase complejo. La popular ecuación de estado Peng-Robinson (PR) o Soave-Redlich-Kwong (SRK) se usa generalmente para predecir el comportamiento de fase de las mezclas de petróleo (Nasrifar & Moshfeghian, 2002).



Se ha logrado un progreso considerable en el desarrollo de ecuaciones de estado y se han propuesto muchas ecuaciones de estado empíricas de gran éxito que se pueden usar para calcular el comportamiento de fase de fluidos simples. Sin embargo, se requiere un enfoque más sofisticado para las moléculas complicadas. Para enfrentar el desafío las ecuaciones de estado se desarrollan cada vez más con una base teórica mejorada. Es probable que la simulación molecular tenga un papel continuo y crucial en la mejora de la precisión de las ecuaciones de estado (Son Wei & J. Sadus, 2000).

En 1989, Adewumi, Mucharan, Watson, & Campbell, realizaron un estudio de campo en un sistema de transporte que recolectaba el gas de 3 campos, el gasoducto de transporte fue de 6" de diámetro por 5.8 km y del cual obtuvieron mediciones de la cantidad de condensados generados, así mismo, desarrollaron un modelo hidrodinámico de dos fluidos para predecir la formación y comportamiento del sistema de gas condensado y demostraron la confiabilidad del modelo desarrollado.

Vasiliki, y otros, en 2012, realizaron mediciones de puntos de rocío de seis mezclas de gas natural sintetizadas, fueron tomadas usando un aparato para medir punto de rocío. Los datos experimentales cubrieron un rango de temperatura de 253 a 285 K y una presión de 3 a 105 bar. Vasiliki nos dice que para propósitos de diseño de las instalaciones de proceso y transporte del gas natural, es necesario tener un modelo termodinámico preciso, simple y robusto para la predicción de fases envolventes. Sin embargo, datos de punto de rocío experimentales son necesarios para la verificación de las predicciones del modelo.

Conocer el comportamiento de las fases de los fluidos petroleros es indispensable para poder realizar el diseño de instalaciones de producción, la estimación de los volúmenes originales de hidrocarburos en un campo, o la simulación del comportamiento de los yacimientos. Para obtener estas envolventes de fase es



necesario realizar mediciones costosas de laboratorio, empleando equipos para la realización de experimentos de presión–volumen–temperatura (PVT). Dadas las herramientas de cómputo actuales (una vez que se cuenta con los resultados de un experimento PVT representativo de los fluidos de los hidrocarburos del yacimiento), es posible, partiendo del análisis composicional de los fluidos y caracterizando a la fracción C7+, resolver las ecuaciones de equilibrio termodinámico y generar las envolventes P – T (Gallardo Herrera, León García, & Samaniego Verduzco, 2013).

En relación a la importancia de predecir el volumen de condensados, Pisoni en 2014, en su tesis doctoral, propuso e implementó algoritmos para desarrollar herramientas de software con el fin de simular y optimizar procesos que involucren equilibrios ternarios de fases fluidas en amplios rangos de condiciones.

Por su parte, el estudio realizado por Gammiero en el 2013, evaluó los principales modelos de cálculo flash basados en sustituciones sucesivas y las diferentes partes que conforman estos algoritmos, concluyendo que la mejor ecuación para estimar las relaciones de equilibrio al inicio del cálculo flash es la correlación de Wilson (1968) y para determinar la fracción de vapor la opción más eficiente es un método propuesto por Leibovici & Neoschil (1992) con el método Numérico de Newton-Raphson.

Actualmente en los CPG´s de la Región Sur de PEMEX, se recibe gran volumen de condensado, debido a que durante el transporte del gas húmedo amargo desde las baterías o estaciones de compresión una parte de este condensa; a la razón del gas recibido en el CPG entre el gas enviado de la batería/compresora se le llama **factor de encogimiento por licuables en el transporte (FELT)**.

Dicho factor adquiere importancia al realizar el **balance de gas y condensado**, donde se reconoce oficialmente la aportación de gas recibido por cada instalación y su correspondiente volumen de condensado.

Para realizar este balance aunque se cuenta con medidores en la corriente total recibida en el CPG del gas y condensado, se requiere realizar simulaciones de



transporte para estimar cuanto volumen de gas condensa por cada instalación, lo anterior se realiza mediante el uso de software comercial (Hysys, Pro-II, PipeSim, PipePhase, SimProc) mismos que están sujetos a la disponibilidad y a un costo por su uso. Otro factor importante es que no siempre existe presupuesto para contratar personal capacitado en el manejo del software comercial y al pago de la licencia del mismo.

Se ha observado que, los factores de encogimiento que se usan para realizar los balances, fueron calculados tiempo atrás cuando las características y condiciones de operación eran diferentes a lo actual, permaneciendo fijos durante un tiempo indeterminado, contribuyendo con la incertidumbre del cálculo.

En este trabajo se presenta el desarrollo de un software de cálculo que evalúa factores de encogimiento de gas en redes de transporte, para ser usado como apoyo en la elaboración del balance de gas y condensado por personal de PEMEX, reduciendo la incertidumbre en el balance debido a que diariamente se actualizaría el factor de encogimiento al incluir las variables diarias de flujo, presión, temperatura y el análisis cromatográfico del gas más reciente. Con esto también se reducen costos por uso de software comercial.



OBJETIVO GENERAL.

Desarrollar un software para cálculo de factores de encogimiento del gas húmedo amargo en redes de transporte mediante una ecuación de estado.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Revisar el estado del arte de las ecuaciones de estado para mezclas de gas natural
2. Calcular el factor de encogimiento en una red de transporte de gas, mediante programación de un algoritmo de solución de una ecuación de estado.
3. Desarrollar y programar un algoritmo para realizar balances de gas en redes de transporte.
4. Validar resultados del software desarrollado comparándolo con un software comercial.



CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO.

1.1. Fundamentos del comportamiento de fase.

1.1.1. Composición química del gas

El gas natural es una compleja mezcla de hidrocarburos y no hidrocarburos y existe en fase gas a condiciones atmosféricas. Virtualmente decenas de componentes pueden estar presentes en el gas en cantidades variables, incluso dos pozos productores del mismo yacimiento pueden producir gases de diferente composición en función de la explotación del yacimiento (GPSA, 2004).

El componente predominante del gas natural es el metano en proporciones desde 70 a 95 % mol de metano, y le sigue en concentraciones menores el etano, propano, butano, pentano, hexano y otros más pesados agrupados (C7+), contiene también cantidades mucho menores de componentes contaminantes como el CO₂, H₂S, N₂, H₂O.

1.1.2. Gas ideal y gas real.

Gas ideal

Los primeros investigadores que comenzaron a desarrollar las ecuaciones de estado, trabajaron a altas temperaturas y bajas presiones tales que el promedio de las distancias entre las moléculas era lo suficientemente grandes como para despreciar el efecto de las fuerzas intermoleculares, así como el volumen de la molécula en sí (condiciones ideales).

La primera ecuación de estado fue la de los gases ideales:

$$P V = n R T \quad \text{Ec. 1}$$

Esta ecuación no tiene en cuenta el tipo de gas con que se está trabajando.

Un gas ideal es un gas que tiene masa, pero que se consideró que sus moléculas no ocupan lugar y no existen fuerzas entre ellas. Cuando las presiones son altas o las temperaturas bajas, en donde las moléculas del gas están más cerca entre sí



comienzan a interactuar entre ellas, dando lugar a desviaciones bastante grandes con respecto a la ecuación del gas ideal. A raíz de estas desviaciones, se comenzaron a desarrollar otras ecuaciones de estado que se adaptaran más a la realidad, teniendo en cuenta las características de cada gas.

Gas real.

Comportamiento que tienen los gases a altas presiones y bajas temperaturas, donde las moléculas interactúan debido a su cercanía.

Para los gases ideales la ecuación de estado (Ec. 1), se puede poner de la siguiente manera:

$$\frac{P V}{n R T} = 1$$

Si se considera para un mol de gas tendremos volumen molar = \bar{V}

$$\frac{P \bar{V}}{R T} = 1 \quad \text{Ec. 2}$$

Para un gas real la Ec. 2, no se cumple, porque tendrá un valor distinto de la unidad, por lo cual esa ecuación se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{P \bar{V}}{R T} = z \quad \text{Ec. 3}$$

El coeficiente **Z** se denomina coeficiente de compresibilidad del gas y depende de la naturaleza del mismo y el estado en que se encuentre. Si se toma la presión y la temperatura como variables independientes: $z = f(P, T)$

Llamando \bar{V}_i al volumen que ocuparía un mol de un gas ideal a una presión **P** y una temperatura **T** determinada y \bar{V}_r al que ocuparía un gas real a la misma presión y temperatura y dividiendo miembro a miembro la Ecuación 1 y 3:



$$\frac{\frac{P \bar{V}_r}{RT}}{\frac{P \bar{V}_i}{RT}} = \frac{Z}{1} \quad \text{Ec. 4}$$

Simplificando:

$$\frac{\bar{V}_r}{\bar{V}_i} = Z \quad \text{Ec. 5}$$

A bajas presiones esta relación es igual a 1, pero cuando se aumenta la presión la relación para un gas real se aleja de uno ideal.

Por lo que es necesario alguna forma de calcular las propiedades **P-V-T** de un gas que no sea ideal.

1.1.3. Comportamiento del componente puro.

Una sustancia que tiene una composición química fija en cualquier parte se llama sustancia pura, ejemplo agua, nitrógeno, helio.

Una sustancia pura no tiene que estar conformada por un solo elemento o compuesto químico. Una mezcla de varios de éstos también puede ser una sustancia pura siempre y cuando la mezcla sea homogénea.

Una mezcla de dos o más fases de una sustancia pura se sigue considerando una sustancia pura siempre que la composición química de las fases sea la misma, por ejemplo una mezcla de hielo y agua líquida ya que ambas tienen la misma composición química (A. Cengel & A. Boles, 2012).

Una fase es un único medio continuo que contiene una o más sustancias en el que la relación entre temperatura, presión y volumen puede expresarse mediante una ecuación (GPSA, 2004).

El estado de una fase se define completamente cuando su composición, temperatura y presión son especificadas. En el equilibrio un sistema puede formar varias fases que coexisten.



El comportamiento de fase de un compuesto puro se muestra en un diagrama presión-temperatura (ver Figura 3), donde podemos distinguir las tres fases: sólido, líquido y gas.

El punto triple es donde pueden coexistir las tres fases para un sistema puro.

El punto crítico, es el conjunto de presión, temperatura y volumen donde el valor de la densidad se vuelve idéntica en el gas y líquido, estas propiedades críticas son únicas para cada sustancia y se usan para determinar otras propiedades de la sustancia.

Sin embargo el diagrama presión-temperatura no proporciona información sobre el volumen, solo muestra las fronteras de fase. El gráfico donde podemos observar las áreas que representan las fases para un compuesto puro se muestra en un diagrama presión-volumen (ver Figura 4).

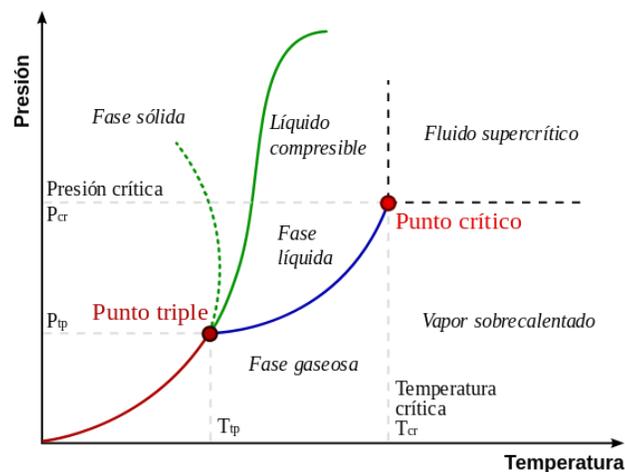


Figura 3. Diagrama Presión-Temperatura para una sustancia pura.
Fuente: (Smith, Van Ness, & Abbott, 1997)

En el diagrama presión-volumen, se observa la curva del punto de rocío y la curva del punto de burbuja los cuales se encuentran en el punto crítico y juntas definen la curva de fase envolvente, donde cualquier fluido con condiciones (P, T) dentro de la fase envolvente forma dos fases equilibradas.

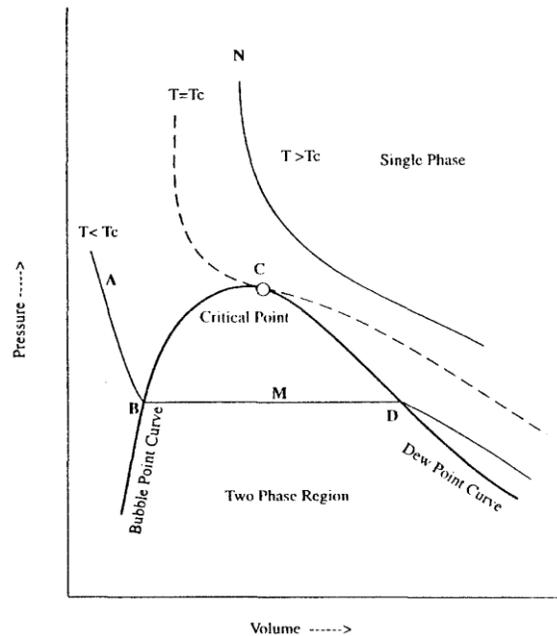


Figura 4. Diagrama Presión-Volumen para una sustancia pura.
Fuente: (Danesh, Ali, 1998)

1.1.4. Principio de los estados correspondientes.

Establecido por Van Der Waals en 1873, “Todos los fluidos cuando se les compara a la misma temperatura y presión reducidas, tienen aproximadamente el mismo factor de compresibilidad, y todos se desvían del comportamiento del gas ideal de manera semejante” (Smith, Van Ness, & Abbott, 1997).

El factor de compresibilidad, Z , de los gases reales, puede ser determinado por varias ecuaciones teóricas-empíricas de estado o determinado de una carta generalizada para gases (ver Figura 5), y depende de la Temperatura reducida (T/T_c) y de la presión reducida (P/P_c).

Las sustancias se comportan de forma similar cuando ellos están a la misma proximidad relativa a sus puntos críticos.

$$Z_C = \frac{P_C \cdot V_C}{R \cdot T_C} \quad \text{Ec. 6}$$

Aunque el empleo de una ecuación basada en el teorema de estados correspondientes con dos parámetros proporciona en general resultados mucho mejores que la ecuación



del gas ideal, siguen existiendo desviaciones importantes con respecto al comportamiento experimental para todos los fluidos, con excepción de los fluidos simples, como el argón, el kriptón y el xenón. Los resultados mejoran de manera apreciable si se introduce un tercer parámetro de estados correspondientes que es característico de la estructura molecular; el más popular de estos parámetros es el factor acéntrico ω , introducido por K. S. Pitzer y colaboradores en 1955.

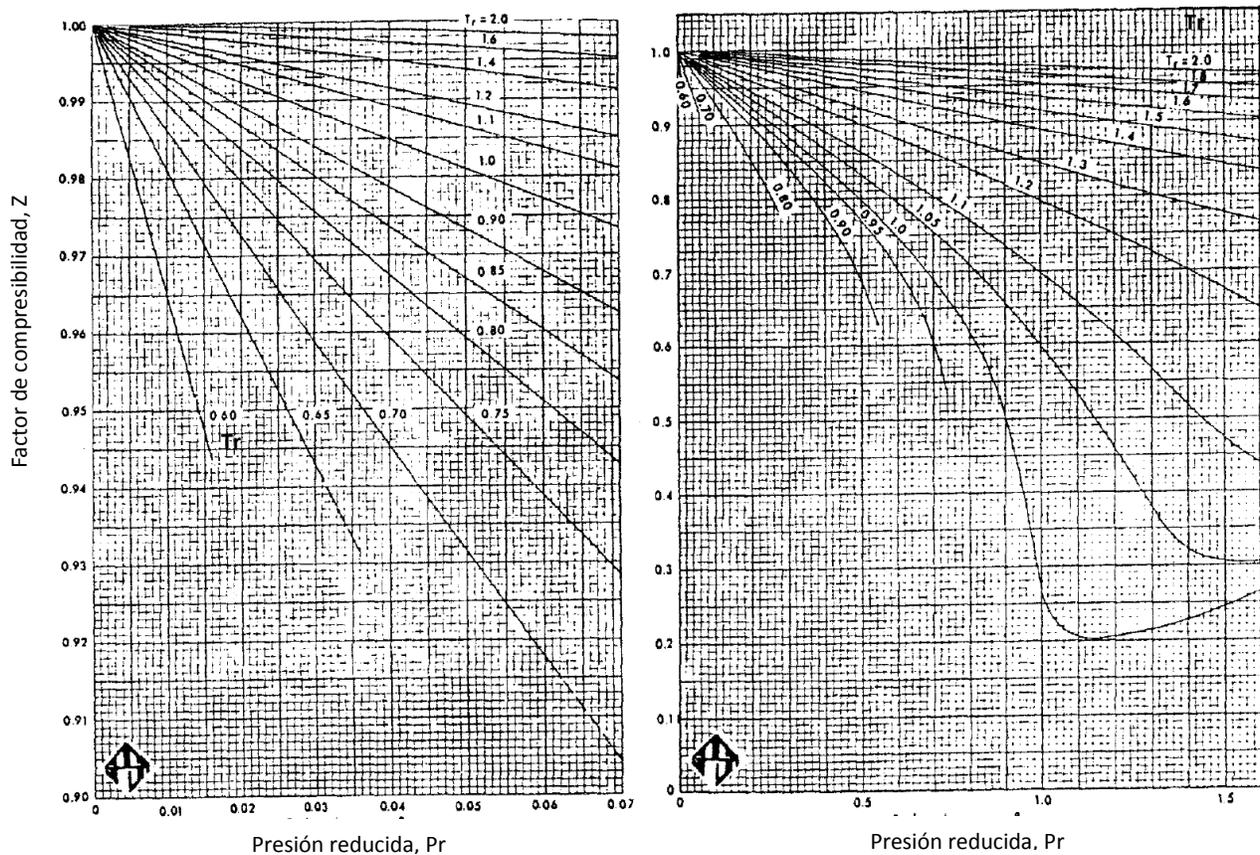


Figura 5. Diagrama de compresibilidad para gases a baja presión.

Fuente: (Danesh, Ali, 1998)

Las propiedades de los componentes usados en este trabajo (ver Tabla 1) se tomaron del apéndice B, del libro “Introducción a la termodinámica en ingeniería química” de Smith, Van Ness, & Abbott, 1997.



Tabla 1. Propiedades de componentes puros.

No.	Nombre	Simbología	PM	W_i (Factor acéntrico)	T_{c_i} (k) Temp. crítica	P_{c_i} (Mpa) Presión crítica	Z_c Factor de compresibilidad crítico
1	Water	H ₂ O	18.015	0.345	647.1	22.12	0.229
2	Nitrogen	N ₂	28.014	0.038	126.2	3.40	0.289
3	Oxygen	O ₂	31.999	0.022	154.6	5.04	0.288
4	Carbon Dioxide	CO ₂	44.01	0.224	304.2	7.38	0.275
5	Hydrogen sulfide	H ₂ S	34.082	0.094	373.5	8.96	0.284
6	Methane	C ₁	16.043	0.0115	190.6	4.60	0.286
7	ethane	C ₂	30.07	0.1	305.3	4.87	0.279
8	Propane	C ₃	44.097	0.152	369.8	4.25	0.276
9	Iso-Butane	i-C ₄	58.123	0.181	408.1	3.65	0.282
10	N-Butane	C ₄	58.123	0.2	425.1	3.80	0.274
11	Iso_Pentane	i-C ₅	72.15	0.23	460.4	3.38	0.268
12	N-Pentane	C ₅	72.15	0.252	469.7	3.38	0.270
13	N-Hexane	C ₆	86.177	0.301	507.6	3.03	0.266

Fuente: (Smith, Van Ness, & Abbott, 1997)

1.1.5. Mezclas multicomponentes.

El equilibrio entre fases en el caso de mezclas multicomponentes no puede resolverse mediante representaciones gráficas de las propiedades, como ocurre en el caso del equilibrio líquido-vapor en mezclas binarias. Por tanto, hay que aplicar procedimientos analíticos y representar las propiedades termodinámicas mediante ecuaciones algebraicas. Puesto que las propiedades de la mezcla dependen de la presión, de la temperatura y de las composiciones de las fases, tales ecuaciones tienden a ser complicadas.

El principio de los estados correspondientes descrito para sustancias puras también es aplicado para sistemas multi-componentes. Valores pseudocríticos son usados en lugar de las propiedades críticas verdaderas.

Las propiedades pseudocríticas de una mezcla son calculadas aplicando las **reglas de mezclado** a las propiedades críticas de sus constituyentes. De la variedad de



opciones para calcular estas propiedades, la regla de Kay (promedio molar) es la más usada.

$$p^{\ominus c} = \sum_i Z_i * \ominus c_i \quad \text{Ec. 7}$$

Donde Z_i = fracción mol del componente,

$p^{\ominus c}$ = Propiedad pseudocrítica (como presión, temperatura o volumen), y

$\ominus c_i$ = Propiedad crítica del componente i .

1.2. Equilibrio de fase.

La mayoría de los procesos de aplicaciones reales, involucran sistemas donde gases o líquidos de componentes múltiples experimentan cambios en su composición como resultado de mezcla o de separación, por la transferencia de especies de una fase a la otra. Las propiedades de tales sistemas dependen de la composición, presión y temperatura (Smith, Van Ness, & Abbott, 1997).

Propiedades importantes, debido a su aplicación en equilibrios de fase son el potencial químico y fugacidad.

1.2.1. Criterio para equilibrio.

En un sistema heterogéneo cerrado, formado por "F" fases y "C" componentes, cada fase puede considerarse como un sistema abierto con respecto al sistema global. Dicho sistema está en equilibrio si todas las fases se encuentran a la misma presión y temperatura y si para todos los componentes se cumple que el **potencial químico** es el mismo en todas las fases.

Con el fin de simplificar la ecuación abstracta de igualdad de potenciales químicos, Lewis definió en 1908 el concepto de **fugacidad "f"**, que permite transformar la condición de igualdad de potenciales químicos en igualdad de fugacidades, de esta manera, la aplicación de la condición de equilibrio entre las fases α y β , a P y T constantes es:

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} \quad \text{Ec. 8}$$



La fugacidad de un gas puede interpretarse como una “presión corregida”, siendo el **coeficiente de fugacidad**, Φ_i (Ec. 9), el factor de corrección que recoge la desviación del gas de la idealidad.

$$\Phi_i = \frac{f_i}{P_i} \quad \text{Ec. 9}$$

En el caso de gases ideales, el coeficiente de fugacidad es igual a la unidad y la fugacidad es igual a la presión parcial.

El cálculo de la fugacidad de la fase condensada, se define como:

$$f_i = a_i * f_i^0 = \gamma_i * X_i * f_i^0 \quad \text{Ec. 10}$$

Donde, γ_i = **coeficiente de actividad**, a_i = actividad del componente i, f_i^0 , fugacidad del componente i en el estado de referencia.

Utilizando los conceptos anteriores se define la relación de equilibrio entre fases como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde, y_i = fracción mol del componente i en la fase gas y X_i = fracción mol del componente i en la fase líquida, ambas en equilibrio.

1.2.2. Relación de equilibrio.

Algunos de los modelos para el cálculo de K_i en el equilibrio líquido-vapor son:

- 1) Ley de Raoult para mezclas ideales.

$$K_i = \frac{P_i^*}{P} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde, P_i^* = Presión de vapor del componente i, P = presión del sistema.

- 2) Correlaciones empíricas.

- a. La Asociación de Procesadores de Gas (GPA en 1957), presentó correlaciones gráficas para cálculo del equilibrio de algunos compuestos como el metano al decano, basado en el método de Hadden.
- b. Standing (1979) presenta una correlación construida con valores experimentales de K reportadas por Katz y Hachmuth (1937) del crudo de Oklahoma



$$\log(K_i * p) = f * \left[b \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad \text{Ec. 13}$$

Donde, T_b = Punto de ebullición del componente a 14.7 psia (°R),
 b = Pendiente de una recta que conecta el punto crítico y el punto de ebullición atmosférico en un gráfico.

- c. Wilson, en 1968 propone una ecuación, basado en la ley de Raoult con la presión de vapor relacionada a las propiedades críticas, usando la definición del factor acéntrico.

$$K_i = \left(\frac{P_{ci}}{P} \right) \left[5.37 * (1 + \omega_i) * \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \quad \text{Ec. 14}$$

Donde, i , se refiere a un componente, K = constante de equilibrio, P_c = Presión crítica (psia), P = Presión del sistema (psia), ω_i = factor acéntrico, T_c = Temperatura crítica (°R), T = Temperatura del sistema (°R).

- d. Whitson & Torp en 1981, proponen una modificación a la ley de Wilson, incluyendo la presión de convergencia para mejorar la predicción a altas presiones.

$$K_i = \left(\frac{P_{ci}}{P} \right)^{(A-1)} \left(\frac{P_{ci}}{P} \right) \left[5.37 * (1 + \omega_i) * \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \quad \text{Ec. 15}$$

Donde, $A = 1 - \left[\frac{p-14.7}{p_k-14.7} \right]^n$, n , generalmente = 6, P_k = presión de convergencia (psia).

En el desarrollo de este proyecto, siguiendo la recomendación del trabajo de Gammiero Morales, 2013, se usó la ecuación de Wilson para el cálculo de valores iniciales de equilibrio de fases.

1.3. Ecuaciones de estado.

El equilibrio en un sistema multicomponente, debe satisfacer la igualdad de fugacidad de cada componente. El coeficiente de fugacidad se relaciona con la presión, temperatura y volumen mediante la siguiente ecuación (Danesh, Ali, 1998),

$$\ln \phi_i = - \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[\left[\frac{\partial P}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln z \quad \text{Ec. 16}$$



De la ecuación anterior y con la ayuda de una **ecuación de estado** seleccionada, el coeficiente de fugacidad puede ser calculado.

En general, cualquier ecuación de estado que proporcione datos volumétricos confiables puede ser usada para describir el comportamiento de fase del fluido.

1.3.1. Historia de las ecuaciones de estado.

(1662) Ley de Boyle – Marriot: A temperatura y cantidad de gas constante, la presión de un gas es inversamente proporcional a su volumen.

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad \text{Ec. 17}$$

(1802) Ley de Charles: Presión y cantidad de gas constante.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{Ec. 18}$$

(1802) Ley de Gay Lussac: Volumen y cantidad de gas constante.

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \text{Ec. 19}$$

(1811) Ley de Amedeo Avogadro: Volúmenes iguales de distintas sustancias gaseosas, medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura, contienen el mismo número de partículas.

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} \quad \text{Ec. 20}$$

(1873) Ecuación de Van Der Waals: Fue la primera ecuación capaz de representar la coexistencia entre las fases líquido y vapor.

$$P = \frac{RT}{(\bar{V} - b)} - \frac{a}{\bar{V}^2}, \quad a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}, \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Ec. 21}$$

Donde "**a**" es una medida de las fuerzas de atracción entre las moléculas, y "**b**" es el covolumen ocupado por las moléculas y estos parámetros son obtenidos de las propiedades críticas del fluido.

Posteriormente, la ecuación de Van Der Waals, ha sido modificada tanto en su término atractivo (ver *Tabla 2*) como en su término repulsivo (ver *Tabla 3*).



Tabla 2. Modificaciones al término atractivo de la ecuación de Van Der Waals

Ecuación	Término atractivo ($-Z^{at}$)
Redlich-Kwong (RK) (1949)	$\frac{a}{RT^{1.5}(V+b)}$
Soave (SRK) (1972)	$\frac{a(T)}{RT(V+b)}$
Peng-Robinson (PR) (1976)	$\frac{a(T)V}{RT[V(V+b)+b(V-b)]}$
Fuller (1976)	$\frac{a(T)}{RT(V+cb)}$
Heyen (1980) (Sandler, 1994)	$\frac{a(T)V}{RT[V^2+(b(T)+c)V-b(T)c]}$
Schmidt-Wenzel (1980)	$\frac{a(T)V}{RT(V^2+ubV+wb^2)}$
Harmens-Knapp (1980)	$\frac{a(T)V}{RT[V^2+Vcb-(c-1)b^2]}$
Kubic (1982)	$\frac{a(T)V}{RT(V+c)^2}$
Patel-Teja (PT) (1982)	$\frac{a(T)V}{RT[V(V+b)+c(V-b)]}$
Adachi et al. (1983)	$\frac{a(T)V}{RT[(V-b_2)(V+b_3)]}$
Stryjek-Vera (SV) (1986a)	$\frac{a(T)V}{RT[(V^2+2bV-b^2)]}$
Yu and Lu (1987)	$\frac{a(T)V}{RT[V(V+c)+b(3V+c)]}$
Trebble and Bishnoi (TB) (1987)	$\frac{a(T)V}{RT[V^2+(b+c)V-(bc+d^2)]}$
Schwartzentruber and Renon (1989)	$\frac{a(T)V}{RT[(V+c)(V+2c+b)]}$

Fuente: (Son Wei & J. Sadus, 2000)

Tabla 3. Modificaciones al término repulsivo de la ecuación de Van Der Waals

Ecuación	Término repulsivo (Z^{hs})
Reiss et al. (1959)	$\frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}$
Thiele (1963)	$\frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}$
Guggenheim (1965)	$\frac{1}{(1 - \eta)^4}$
Carnahan-Starling (1969)	$\frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}$
Scott et al. (1971)	$\frac{RT(V+b)}{V(V-b)}$
Boublik (1981)	$\frac{1 + (3\alpha - 2)\eta + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\eta^2 - \alpha^2\eta^3}{(1 - \eta)^3}$

Fuente: (Son Wei & J. Sadus, 2000)



(1940) Ecuación de Benedict-Webb-Rubin: Introduce una ecuación de estado especialmente para hidrocarburos livianos y las mezclas de los mismos (BWR).

$$P = \frac{RT}{V} \left(N + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \frac{C''}{V^2} \left(1 + \frac{\gamma^2}{V^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma^2}{V^2} \right) \right) \quad \text{Ec. 22}$$

Donde:

$$B = B_0 - \frac{1}{RT} \left(A_0 + \frac{C_0}{T^2} - \frac{D_0}{T^3} + \frac{E_0}{T^4} \right), \quad C = b^3 - \frac{1}{RT} \left(a^3 + \frac{d^3}{T} \right), \quad D = \frac{\alpha^3}{RT} \left(a^3 + \frac{d^3}{T} \right), \quad C'' = \frac{c^3}{RT^3}$$

Donde A_0 , B_0 , C_0 , D_0 , E_0 , a , b , c , d , son valores establecidos recomendados en el libro "Propiedades de fluidos termodinámicos para sistemas de petróleo ligero", Gulf Publishing Co. Houston.

(1949) Ecuación de Redlich-Kwong (RK): Fue una mejora considerable sobre las otras ecuaciones de la época, deriva de la ecuación de estado térmico de Van Der Waals.

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} + \frac{\alpha}{\bar{V}(\bar{V}+b)} \quad \text{Ec. 23}$$

Donde:

$$\alpha = a \sqrt{\frac{T_c}{T}}, \quad a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad b = 0.08664 \frac{R T_c}{P_c}$$

(1972) Soave: Incluyó en la ecuación de Redlich-Kwong (SRK) una expresión en función del factor acéntrico (ω), que es una medida de la linealidad de la molécula.

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{\alpha}{\bar{V}(\bar{V}+b)} \quad \text{Ec. 24}$$

Donde: $\alpha = a \left(1 + K \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2$, $a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$, $b = 0.08664 \frac{R T_c}{P_c}$

$$K = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

(1976) Ecuación Peng-Robinson (PR):

La ecuación de Peng-Robinson da resultados similares a la de Soave, aunque es bastante mejor para predecir las densidades de muchos compuestos en fase líquida, especialmente los apolares.



$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{\alpha}{\bar{V}^2+2b\bar{V}-b^2} \quad \text{Ec. 25}$$

Donde:

$$\alpha = a \left(1 + K \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2$$
$$a = \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{P_c}, \quad b = \frac{0.07780 RT_c}{P_c}, \quad K = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2$$

(1990) Ecuación de Elliott, Suresh, y Donohue: Pretende corregir una desviación de la ecuación de estado de Peng-Robinson, en la cual existe una imprecisión en el término de repulsión de Van Der Waals. La ecuación tiene en cuenta el efecto de la forma de las moléculas apolares.

La ecuación fue desarrollada a partir de simulaciones informáticas y comprende la física esencial del tamaño, forma y puente de hidrógeno.

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = z = 1 + \frac{4(c\eta)}{1-1.9\eta} - \frac{9.5(qY\eta)}{(1+1.7745(Y\eta))} \quad \text{Ec. 26}$$

Donde:

$$c = \text{Factor de forma} \quad \eta = b\rho, \quad q = 1 + 1.90476(c - 1), \quad Y = 10^{(v/kT) - 1.0617}$$

Concluyendo, las ecuaciones de estado se forman combinando por separado contribuciones de interacciones repulsivas y atractivas, las interrelaciones entre varias ecuaciones de estado se pueden resumir convenientemente por un árbol de ecuaciones de estado, (ver Figura 6), el árbol crece a partir de nuestro conocimiento de las interacciones intermoleculares. Las ramas principales del árbol representan diferentes formas de representar la repulsión intermolecular. La adición de un término de atracción diferente a estas ramas da como resultado una ecuación de estado diferente capaz de predecir equilibrios de fase. La Figura 6 ilustra la dicotomía entre las ecuaciones de estado empíricas y teóricas. Las ecuaciones empíricas de estado provienen casi exclusivamente de la rama de repulsión de van der Waals. El diagrama de árbol ilustra la importancia de la ecuación de Redlich-Kwong como el precursor para el desarrollo de términos de atracción empírica. En contraste, las ecuaciones de estado de PHCT y SAFT son los precursores de muchos términos de atracción teórica (Son Wei & J. Sadus, 2000).



Importancia de las ecuaciones de estado.

Permiten predecir las propiedades termodinámicas del gas o líquidos (densidad, volumen molar), propiedades mecánicas (factor de compresibilidad, factor volumétrico, energía interna, energía libre de Gibbs) y propiedades residuales (energía libre de Helmholtz, entalpía, entropía y capacidad calórica).

Las ecuaciones cúbicas de estado pueden ser representadas en función del factor de compresibilidad, el cual en el punto crítico asume un valor constante debido a que el volumen crítico queda determinado con el cálculo de los términos “a” y “b”.

Donde, “a” es una medida de las fuerzas de atracción entre las moléculas, y “b” es el covolumen ocupado por las moléculas y estos parámetros son obtenidos de las propiedades críticas del fluido

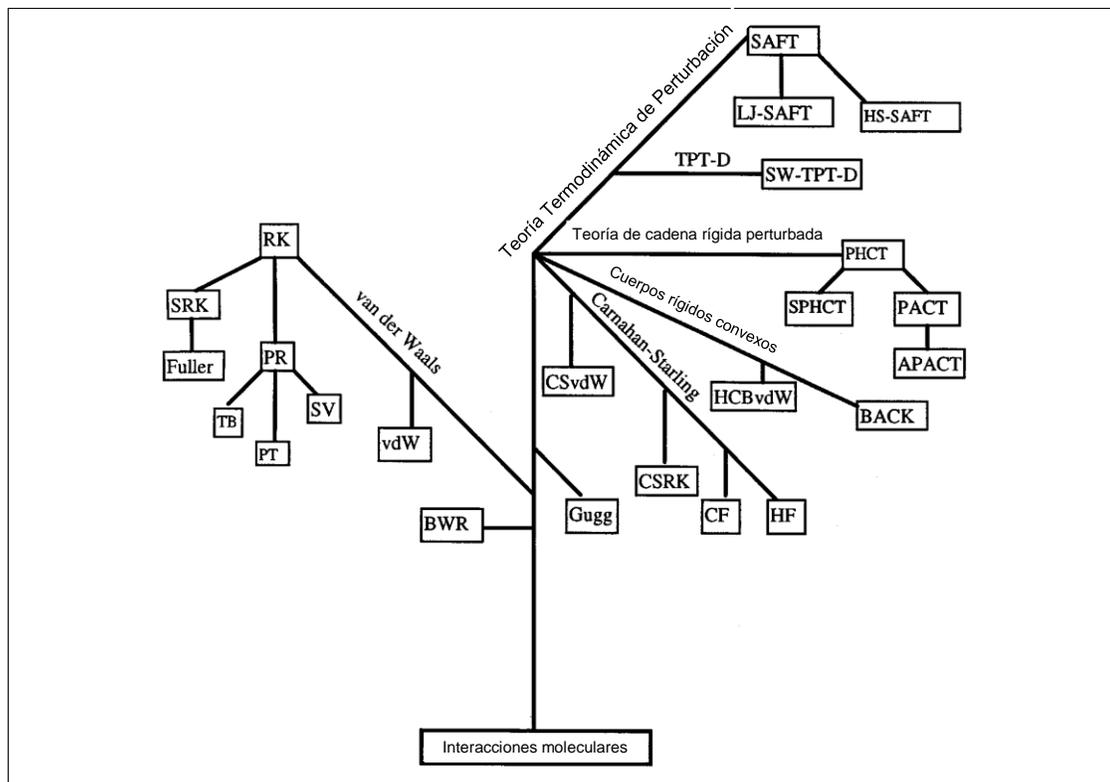


Figura 6. Árbol de las ecuaciones de estado y su interrelación.

Fuente: (Son Wei & J. Sadus, 2000)



1.3.2. Selección de la ecuación cúbica de estado.

Las ecuaciones cúbicas de estado, Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong, se utilizan ampliamente en los cálculos de ingeniería, suelen dar resultados muy similares, sin embargo hay algunas pruebas de que SRK calcula mejor las fugacidades y que PR estima mejor la densidad de líquidos, pero ambos se pueden mejorar si utilizan la corrección por temperatura de Peneloux.

En este proyecto usaremos la ecuación de estado desarrollada por Ding Yu Peng y Don Robinson (Peng-Robinson, 1976).

1.4. Reglas de mezclado.

Las ecuaciones de estado son básicamente desarrollados para componentes puros, pero se aplican a sistemas multicomponentes empleando reglas de mezclado para determinar sus parámetros para mezcla.

Aunque la termodinámica describe rigurosamente las condiciones de equilibrio y las relaciona con datos volumétricos, es la capacidad de las ecuaciones de estado y las reglas de mezclado asociadas las que determinan el éxito de la predicción del equilibrio de fase.

Los parámetros de las ecuaciones de estado son considerados para representar las fuerzas de atracción (a_{ij}) y repulsión (b_{ij}) entre las moléculas.

Reglas de mezclado cuadrático aleatorias:

Del término de atracción, es:

$$a_{ij} = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad \text{Ec. 27}$$

Donde, k_{ij} son los **parámetros de interacción binaria**.

Del término de repulsión, es:

$$b_{ij} = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} = \sum_i \sum_j \frac{x_i x_j (b_i + b_j)}{2} = \sum_i x_i b_i \quad \text{Ec. 28}$$

Los parámetros de interacción binaria (PIB) son generalmente determinados por minimizar la diferencia entre datos experimentales y predichos, principalmente la



presión de saturación de sistemas binarios. Los parámetros por lo tanto, deben ser considerados como un parámetro de ajuste y no un término físico riguroso. Por lo que los parámetros de interacción desarrollados para una ecuación de estado, debería ser usada solo para esa ecuación de estado.

En la mezcla de componentes no polares como los hidrocarburos los coeficientes de interacción binaria tiende a cero y en la mezcla de componentes polares como el CO₂ y el H₂S los coeficientes de interacción binaria es diferente de cero.

Los parámetros de interacción binaria para la ecuación de estado Peng-Robinson usados en este trabajo se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4. Parámetros de interacción binaria para la EOS Peng-Robinson.

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

From: Knapp, H. and Doring, R. : "Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances", Berhens, D. and Eckerman R., Eds(Dechema Chemistry Data Ser.), Part I- Binary System (1986).

Fuente: (Danesh, Ali, 1998)



1.5. Cálculo de equilibrio líquido-vapor (flash).

Si consideramos que una corriente de alimentación F , con componentes Z_i , se separa (flash) a una presión y temperatura, en una corriente de vapor V (con componentes y_i) y una corriente de líquido L (con componentes X_i), para cada uno de los componentes tendremos el siguiente balance de materia:

$$(F)(Z_i) = (L)(X_i) + (V)(y_i) \quad i=1,2,3\dots n \quad \text{Ec. 29}$$

Si asumimos que se encuentran en equilibrio, se debe cumplir:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad \text{Ec. 30}$$

Sustituyendo $y_i = (K_i)(X_i)$ en la ecuación del balance de materia se tiene,

$$(F)(Z_i) = (L)(X_i) + (V)(K_i * X_i)$$

Resolviendo con respecto a X_i ,

$$X_i = \frac{(F * Z_i)}{(L + (V * K_i))}$$

Dividiendo entre F ,

$$X_i = \frac{Z_i}{\frac{L}{F} + \left(\frac{V}{F} * K_i\right)} \quad \text{Ec. 31}$$

Considerando que $L = F - V$ y sustituyendo en la ecuación anterior se obtiene:

$$X_i = \frac{Z_i}{1 + (K_i - 1)\left(\frac{V}{F}\right)} \quad \text{Ec. 32}$$

Siguiendo un procedimiento similar pero ahora sustituyendo $X_i = Y_i / K_i$ en la ecuación 16 del balance de materia se obtiene una ecuación similar a la ecuación 19 pero en función de Y_i

$$Y_i = \frac{K_i * Z_i}{1 + (K_i - 1)\left(\frac{V}{F}\right)} \quad \text{Ec. 33}$$

En las ecuaciones Ec. 32 y Ec. 33 no podemos calcular X_i o Y_i , porque la fracción de vapor (V/F) no es conocida. Para resolver esto, se usan las siguientes afirmaciones:

$$\sum X_i = 1 \quad \text{Ec. 34}$$



$$\sum y_i = \sum K_i X_i = 1 \quad \text{Ec. 35}$$

$$\sum_i (y_i - X_i) = 0 \quad \text{Ec. 36}$$

Al sustituir las ecuaciones Ec. 32 y Ec. 33 en la Ec. 36 se obtiene una ecuación con buenas propiedades numéricas conocida como ecuación de Rachford & Rice.

$$\sum_i \frac{Z_i(K_i-1)}{1+(K_i-1)\left(\frac{V}{F}\right)} = 0 \quad \text{Ec. 37}$$

Para valores conocidos de K_i , esta ecuación se resuelve por métodos iterativos variando la fracción de vapor hasta cumplir la condición de igualdad a cero.

1.6. Factor de encogimiento por transporte.

La secretaria de energía a través de la Comisión Nacional de Hidrocarburos, en el Anexo I de la resolución CNH.08.001/12, define el término del factor de encogimiento mediante la siguiente ecuación:

Factor de encogimiento por licuables en el transporte, FELT

$$\text{FELT} = \frac{\text{Volumen de entrega al CPG}}{\text{Volumen enviado por instalación.}} \quad \text{Ec. 38}$$

En otros términos FELT es la disminución de volumen que experimenta una fase gaseosa por efecto de la liberación de compuestos condensables durante su transporte.

En este proyecto se realiza el cálculo del factor de encogimiento del gas debido al transporte, mediante la solución de la ecuación de estado Peng-Robinson.

1.7. Cromatografía.

La cromatografía es un método físico de separación, debido a procesos de adsorción - desorción durante el movimiento de componentes de la mezcla que son arrastrados por una fase móvil (gas o líquido) a lo largo de un lecho estacionario (elución),

produciéndose la separación debido a las diferencias en las constantes de distribución de los componentes de la mezcla.

1.11.1 Tipos de cromatografía.

Con base en la naturaleza del soporte en el que se aloja la fase estacionaria, se tiene la siguiente clasificación (ver Figura 7).

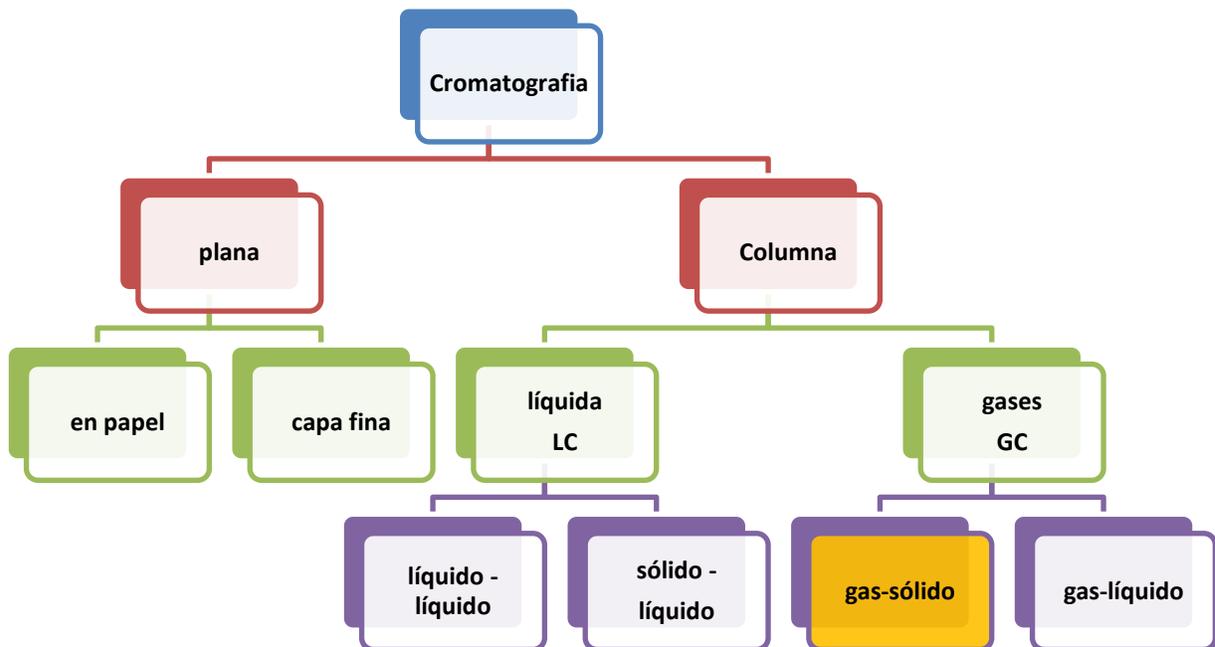


Figura 7. Tipos de cromatografía.

De la clasificación anterior, se usa el tipo de cromatografía en columna gas-sólido (GSC), para analizar a las muestras de gas del sistema de transporte; siendo la fase estacionaria sólida y la fase móvil es un gas y la retención de los compuestos se da por el principio de adsorción.

1.11.2 Cromatografía de gases (GC).

Un cromatógrafo de gases consta de componentes como: el gas portador, el sistema de inyección de muestra, la columna y el detector (ver Figura 8).

Gas portador.

Generalmente se emplean gases como el helio, argón, nitrógeno, hidrógeno o dióxido de carbono y tiene el propósito de transportar los componentes de la muestra y crear una matriz adecuada para el detector.

Un gas portador debe ser: inerte para evitar interacciones con la muestra o con la fase estacionaria, capaz de minimizar la difusión gaseosa, fácilmente disponible, pura, económica y adecuada al detector a utilizar. (El gas portador utilizado para el análisis de las muestras de gas de este trabajo es gas de helio).

Luego se tiene un sistema de manómetros y reguladores de flujo para garantizar un flujo estable y un sistema de deshidratación del gas, como puede ser un tamiz molecular.

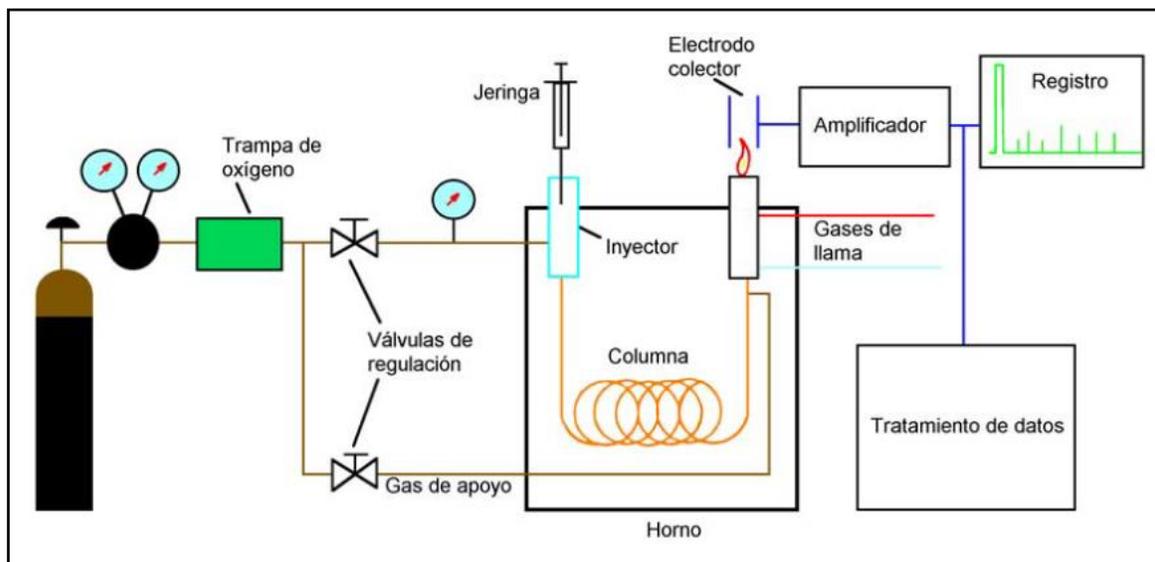


Figura 8. Elementos de un cromatógrafo.

Generalmente la regulación de la presión se hace a dos niveles: un primer manómetro se sitúa a la salida de la bala o generador del gas y el otro a la entrada del cromatógrafo, donde se regula el flujo. Las presiones de entrada varían entre 10 y 25 psi, lo que da lugar a caudales de 25 a 150 ml/min en columnas de relleno y de 1 a 25 ml/min en columnas capilares. Para comprobar el caudal se utiliza un rotámetro.



Sistema de inyección de muestra.

La inyección de muestra es un apartado crítico ya que se debe inyectar una cantidad adecuada. El método más utilizado emplea una microjeringa para introducir el analito en una cámara de vaporización instantánea. Esta cámara está a 50 °C por encima del punto de ebullición del componente menos volátil, y está sellada por una junta de goma de silicona septa o septum.

Para el caso de las muestras de gas la inyección de las muestras se realiza por una conexión lateral pero que igualmente pasan por la cámara de vaporización.

Columnas y sistemas de control de temperatura.

La columna es el corazón del cromatógrafo de gases ya que es el elemento de separación de los componentes de la muestra.

Una columna está formada por un tubo que puede ser de diversos materiales (inertes), dentro del cual se encuentra la fase estacionaria, la cual puede ser un sólido activo (cromatografía gas-sólido) o un líquido depositado sobre las partículas de un sólido portador (columnas empaquetadas) o sobre las propias paredes del tubo (columnas tubulares abiertas).

Columnas empaquetadas

Consisten en un tubo con un diámetro interno que varía de 2 a 5 mm y de una longitud que oscila entre 1 y 15 m (ver Figura 9).

La longitud y la eficacia de las columnas empaquetadas se encuentra limitada principalmente por la caída de presión del gas portador entre la cabeza y salida de la columna.

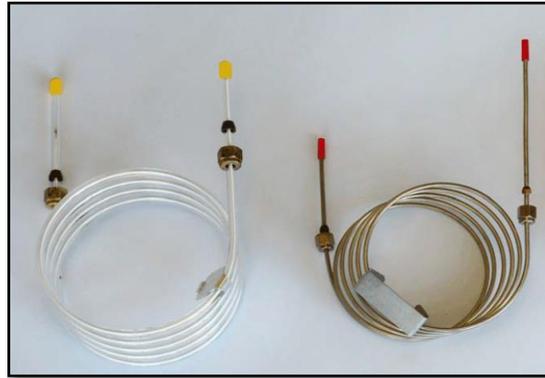


Figura 9. Columnas empaquetadas.

Columnas tubulares abiertas

Conocidas también como columnas capilares tienen gran eficacia de separación. Están formadas por un tubo de un diámetro comprendido entre 0.2 y 0.8 mm en cuya pared interna se dispone la fase estacionaria. Según sea la forma en que se dispone la fase estacionaria sobre la pared del tubo, se tienen dos tipos de columna:

- a) Columnas WCOT (Wall Coated Open Tubular), la fase estacionaria se encuentra depositada formando una película líquida directamente sobre las paredes del tubo.
- b) Columnas PLOT (Porous Layer Open Tubular), la pared interna del tubo está recubierta por una capa de un soporte adsorbente, si a su vez el soporte está impregnado con una fase estacionaria líquida, las columnas son denominadas SCOT (Support Coated Open Tubular).

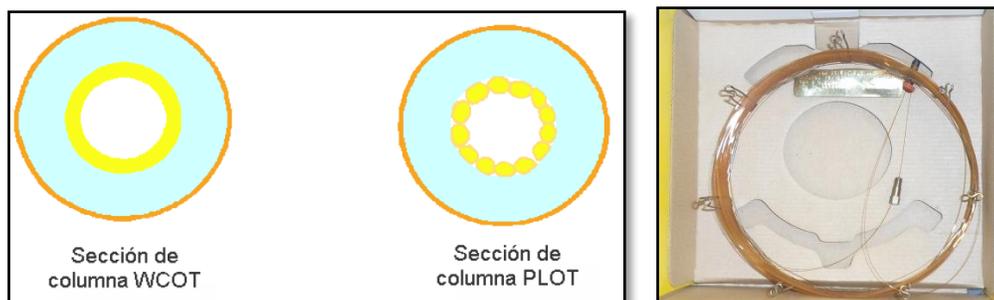


Figura 10. Tipos de columnas tubulares abiertas.

La permeabilidad de las columnas tubulares hacia los gases es mucho mayor que la de las columnas empaquetadas (de un orden 100 veces mayor), por lo que este tipo



de columnas pueden tener una longitud bastante grande (columnas de 50 m) sin provocar presiones excesivas en cabeza de columna.

Este tipo de columnas permite la separación de mezclas muy complejas con relativa facilidad.

La temperatura.

La temperatura es una variable importante, ya que de ella va a depender el grado de separación de los diferentes analitos. Para ello, debe ajustarse con una precisión de décimas de grado. Dicha temperatura depende del punto de ebullición de los analitos, como también la máxima temperatura de funcionamiento de la columna (fase estacionaria), y por lo general se ajusta a un valor igual o ligeramente superior a él. Para estos valores, el tiempo de elución va a oscilar entre 2 y 30-40 minutos. Si tenemos varios componentes con diferentes puntos de ebullición, se ajusta la llamada rampa de temperatura con lo cual ésta va aumentando ya sea de forma continua o por etapas. En muchas ocasiones, el ajustar correctamente la rampa puede significar separar bien o no los diferentes analitos (ver Figura 11).

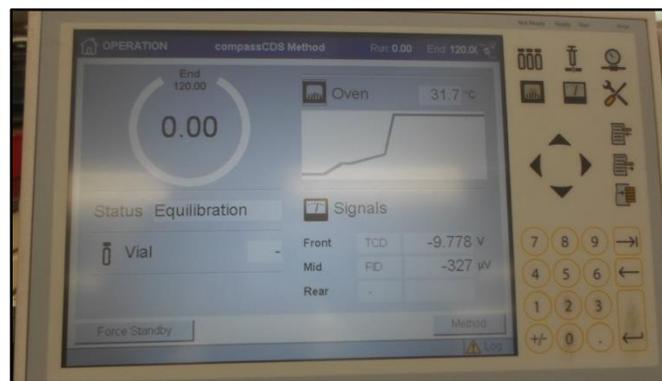


Figura 11. Ejemplo de ajuste de la rampa de temperatura

Detectores.

El detector es la parte del cromatógrafo que se encarga de determinar cuándo ha salido el analito por el final de la columna.

Las características de un detector ideal son: sensibilidad, respuesta lineal al analito con un rango de varios órdenes de magnitud, tiempo de respuesta corto, intervalo



amplio de temperatura de trabajo, estabilidad y reproducibilidad (a cantidades iguales de analito debe dar salidas de señal iguales), alta fiabilidad y manejo sencillo.

Algunos tipos de detectores son:

- a) Detector de ionización de llama (FID, Flame Ionization Detector).
- b) Detector de conductividad térmica (TCD, Thermal Conductivity Detector).
- c) Detector termoiónico (TID, Thermolonic Detector).
- d) Detector de captura de electrones (ECD, Electrón-Capture Detector).
- e) Detector de emisión atómica (AED, Atomic Emission Detector).

Detector de ionización de llama (FID)

Es de los detectores más usados, básicamente es un quemador de hidrógeno/oxígeno, donde se mezcla el efluente de la columna (gas portador y analito) con hidrógeno. Inmediatamente, este gas mezclado se enciende mediante una chispa eléctrica, produciéndose una llama de alta temperatura. La mayoría de compuestos orgánicos al someterse a altas temperaturas pirolizan y se producen iones y electrones, que son conductores eléctricos. Este hecho se aprovecha estableciendo una diferencia de potencial de unos centenares de voltios entre la parte inferior del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama. La corriente generada es baja (del orden de los 10-12 A), por lo tanto debe ser amplificada mediante un amplificador de alta impedancia (ver Figura 12).

El proceso de ionización que se da en la llama es complejo, pero se puede aproximar el número de iones producidos al número de átomos de carbono transformados en la llama. Esto produce que sea un detector sensible a la masa (al número de átomos de carbono que salen de la columna) más que a la concentración, por lo tanto no le afectan demasiado los cambios en el flujo de salida.

Existen algunos grupos funcionales que no dan respuesta en este detector, como el carbonilo, alcohol, halógeno o amina, y tampoco responden gases no inflamables como el CO₂, SO₂, agua y óxidos de nitrógeno.

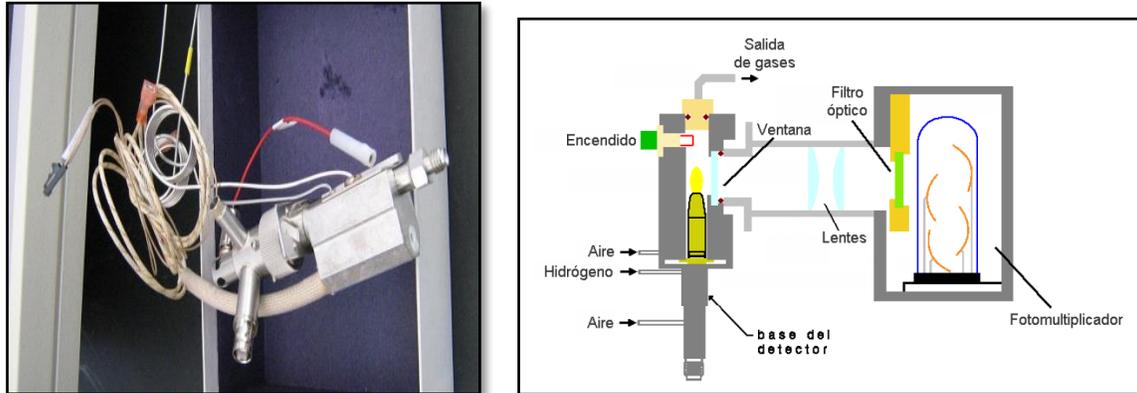


Figura 12. Imagen y esquema de detector de ionización de llama.

Detector de conductividad térmica.

También conocido como catarómetro, se basa en la diferencia de conductividad térmica del gas portador cuando circula también analito. El sensor de un catarómetro consiste en un elemento calentado eléctricamente (resistencia). Esta resistencia, para una potencia eléctrica constante, tiene una temperatura que depende del gas circundante (ver Figura 13).

Actualmente se utilizan sensores de filamento único (de platino, oro o tungsteno), los cuales se equilibran rápidamente y son muy sensibles. El funcionamiento de este sensor consiste en una cámara de 5 μl que contiene un pequeño filamento. Sobre él se hacen pasar alternativamente el gas de referencia y el de salida de la columna, con una frecuencia de 10 Hz, obteniéndose una señal eléctrica de 10 Hz cuya amplitud depende de la diferencia entre la conductividad térmica del gas de referencia y del gas de salida. Otra ventaja de usar una señal de 10 Hz es que de esta forma se elimina el ruido térmico del sistema.

Los gases empleados como portadores permiten distinguir con facilidad cuándo el gas lleva analito, dado que las conductividades del hidrógeno y helio son 6 a 10 veces mayores que la mayoría de compuestos orgánicos.

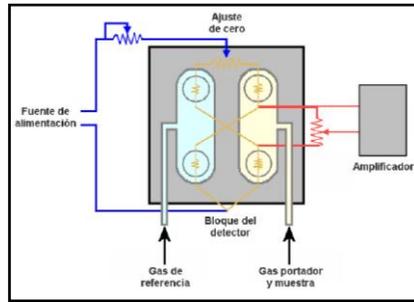


Figura 13. Detector de conductividad térmica.

Interpretación del cromatograma

En el cromatograma cada pico corresponde a la identificación de un compuesto. Los detectores que se usan en cromatografía ofrecen una respuesta muy fácil de relacionar con la cantidad de analito contenida en la disolución inyectada y con una alta sensibilidad (ver Figura 14).

La utilización del área debajo del pico es el procedimiento de uso más general, existen multitud de métodos que permiten medir el área bajo los picos cromatográficos, siendo la medida por medio de integración electrónica la más utilizada.

Una vez conocida el área o la altura del pico, es posible conocer su masa o su concentración en la muestra inyectada si se conoce la curva de calibración que relaciona la respuesta del detector con la cantidad de compuesto inyectada.

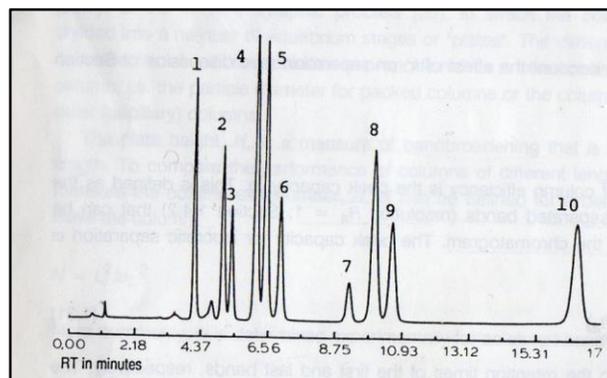


Figura 14. Cromatograma típico de una mezcla.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

Para cumplir el objetivo fijado en este tema de tesis se siguió la siguiente metodología (ver Figura 15).

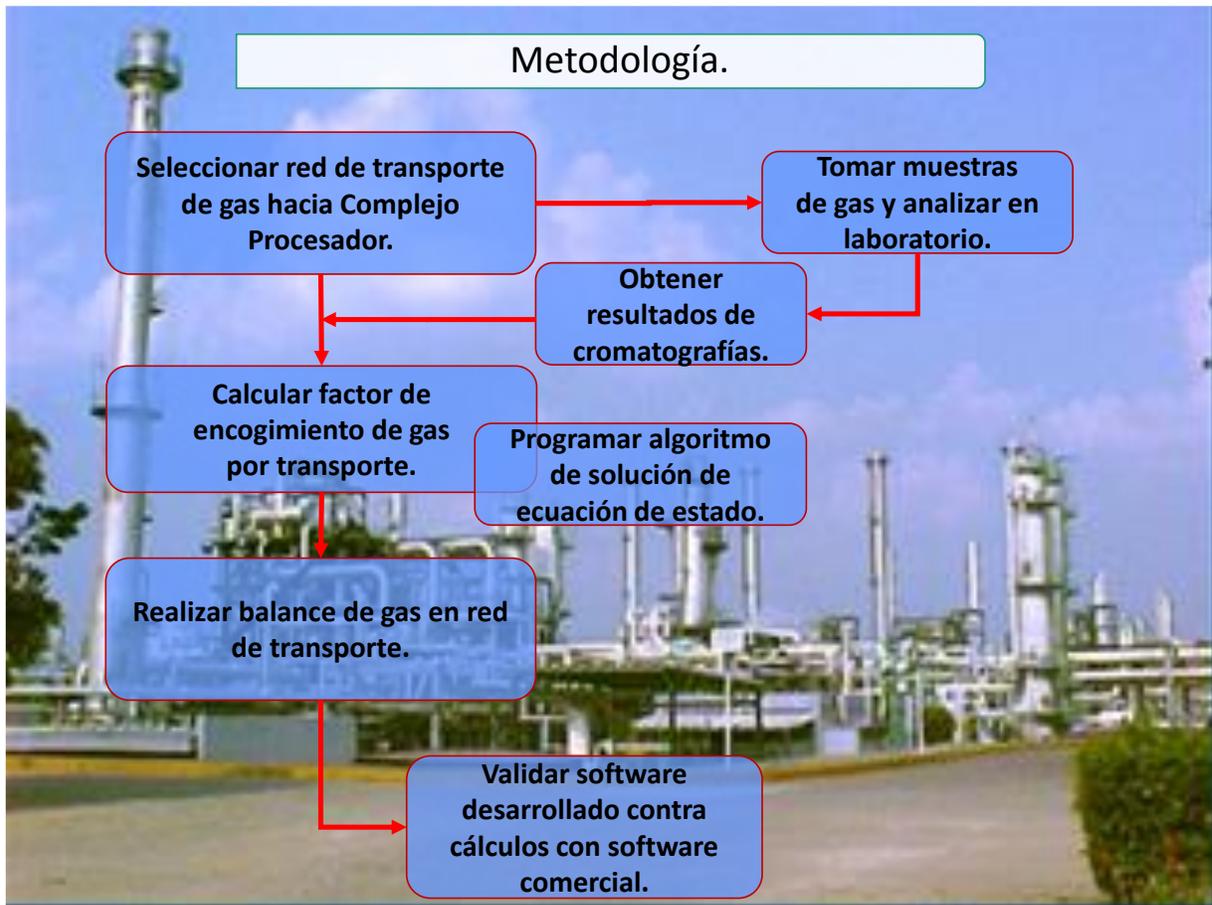


Figura 15. Metodología para desarrollo de software para balance de gas por transporte

2.1. Seleccionar red de transporte de gas hacia un Complejo Procesador.

Se seleccionó un corredor de transporte de gas integrado por 3 baterías de separación de hidrocarburos y 2 estaciones de compresión de gas, de los cuales el gas es enviado mediante un gasoducto de 36" de diámetro a un complejo procesador de gas (ver Figura 16).

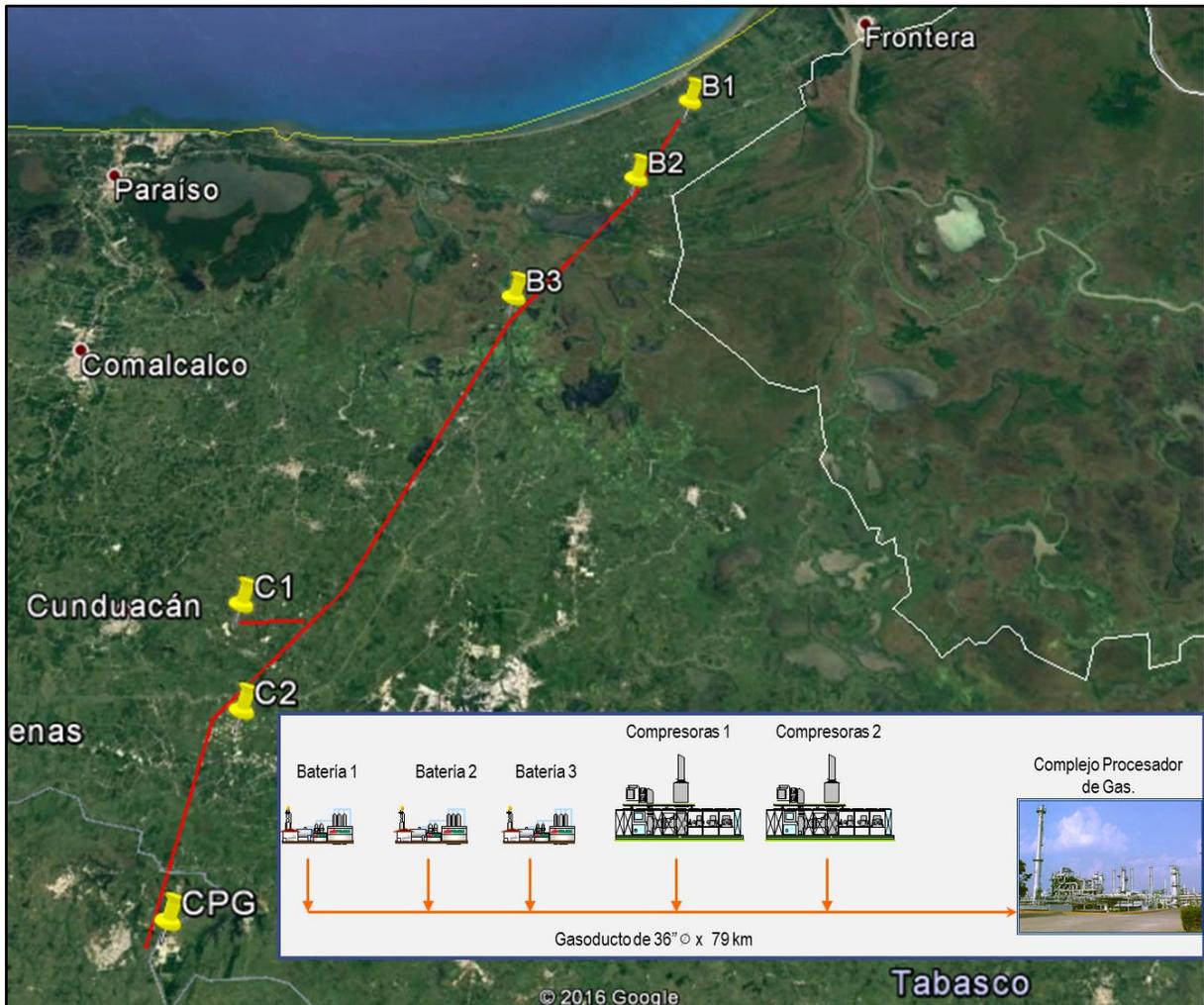


Figura 16. Red de transporte de gas.

2.2. Toma de muestras de gas, análisis y resultados cromatográficos.

2.2.1 Toma de muestras.

La red de gas fue seleccionada debido al apoyo de un departamento de PEMEX y en coordinación con el laboratorio del IMP se obtuvieron y analizaron muestras de gas en cada una de las instalaciones, lo cual fue muy importante debido al costo que representa realizar estos análisis.

La toma de muestras, fue realizada en la línea de descarga de gas de cada instalación, de acuerdo al procedimiento descrito por la norma internacional GPA-2166-05 "Toma

de muestras de gas natural para análisis por cromatografía de gas”. Esta norma describe el “método de purga-relleno y vacío” usando contenedores de acero inoxidable, los cuales cumplen con las recomendaciones de limpieza mediante vapor húmedo, descritas en el anexo “A” de la norma.

En la ilustración, se ejemplifica la toma de muestra de una de las 5 instalaciones que componen la red transporte de gas (ver Figura 17).

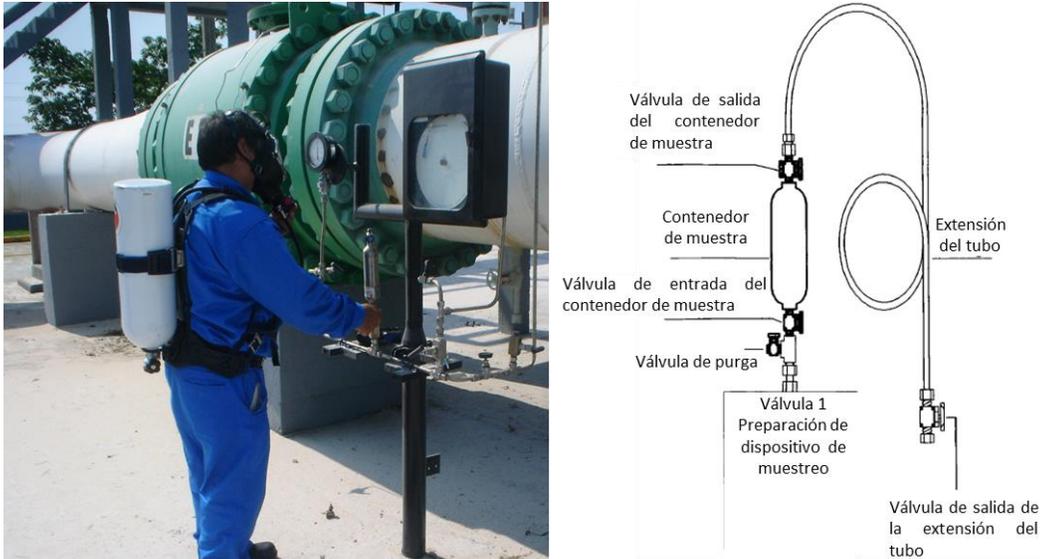


Figura 17. Toma de muestra de acuerdo a norma GPA-2166-05.

2.2.2 Análisis de muestras por cromatografía de gases.

Una vez tomadas las 5 muestras de gas, estas se transportaron a las instalaciones del laboratorio del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) en la ciudad de México para ser analizadas en el cromatógrafo de gases de acuerdo a los métodos siguientes:

GPA-2286-95, “Método tentativo de análisis extendido para gas natural y mezclas gaseosas similares mediante cromatografía de gases programada a temperatura”.

D-3588-98, “Práctica estándar para calcular el poder calorífico, el factor de compresibilidad y la densidad relativa de los combustibles gaseosos”.



Con el objetivo de conocer el procedimiento aplicado a las muestras de gas, para determinar su composición cromatográfica, se desarrolló una estancia en el laboratorio de análisis químicos, sección de cromatografía del IMP (ver Figura 18).

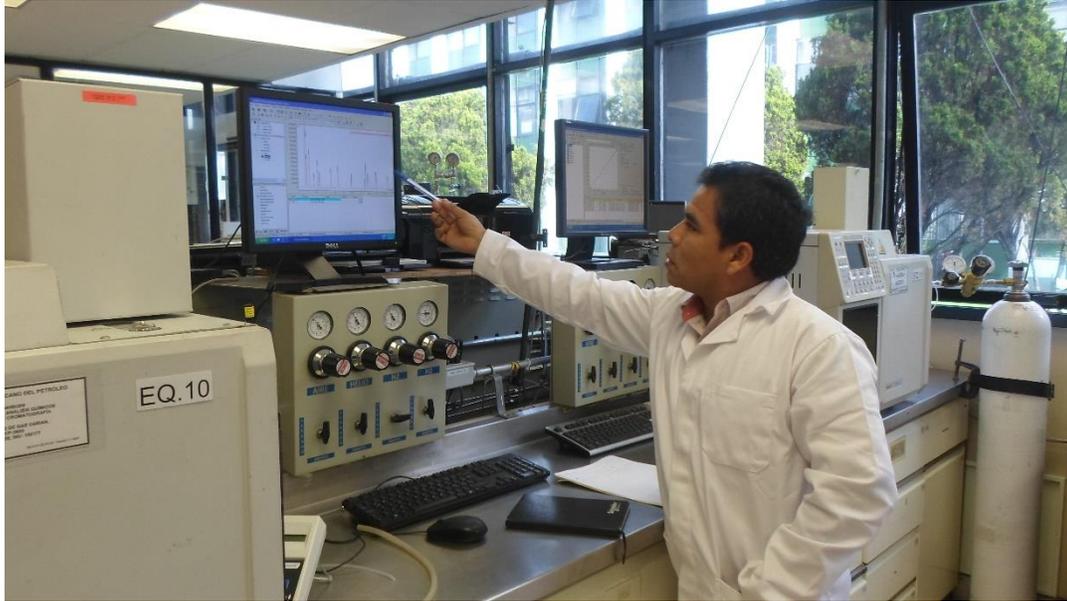


Figura 18. Estancia en el Laboratorio de cromatografía del IMP.

A continuación se describe el procedimiento interno.

El responsable del laboratorio de Análisis Químicos Sección Cromatografía, de acuerdo al procedimiento de calidad realiza lo siguiente:

- 1) Abre una orden de servicio, asignándole un consecutivo de entrada.
- 2) Realiza la recepción, verificando que las muestras vengán completamente identificadas con los datos de toma de muestras y del responsable del muestreo.
- 3) Asigna un código de identificación a cada muestra, con el cual se le dará seguimiento en cada etapa desde la recepción hasta la emisión de resultados.
- 4) Asigna un analista, el cual será el responsable de preparar y analizar la muestra hasta la emisión de los resultados.

El analista responsable identifica la muestra para análisis y procede a acondicionarlo a una temperatura de 10 °C por arriba de la temperatura de muestreo, asegurando con esto que el posible condensado que se hubiese formado pase nuevamente a fase gas. El acondicionamiento de la temperatura se realiza mediante una banda de termostato (ver Figura 19).

También se verifica mediante un manómetro que la presión en el interior de la muestra corresponda a la presión durante la toma de muestra, asegurando con ello que no hubo fuga de material.

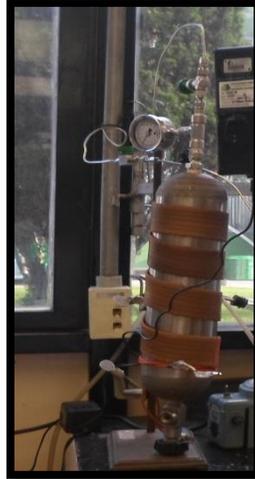


Figura 19. Acondicionamiento de temperatura de la muestra.

Para proceder al análisis de la muestra el laboratorio del IMP cuenta con 3 cromatógrafos de los cuales 2 son marca Varian, modelo CP-3800 (ver Figura 20) y 1 es marca BRUKER, modelo 450-GC en los cuáles se tiene montada la técnica de análisis de gas de acuerdo al método GPA-2286-95.

Cada uno de los cromatógrafos cuenta con un “certificado de calificación de desempeño” emitido por el proveedor después de realizar pruebas de análisis con un gas patrón, asegurando un nivel de confianza de al menos el 95 % para cada componente.

Una vez que el cromatógrafo está calibrado y en condiciones, se procede a la preparación de la muestra (pequeño cilindro con gas) que alimentará al equipo para realizar la prueba.

El especialista verifica, durante el análisis, el comportamiento de la muestra y posteriormente se obtiene el cromatograma (ver Figura 21), el cual indica la concentración de los componentes que contiene la muestra de gas.

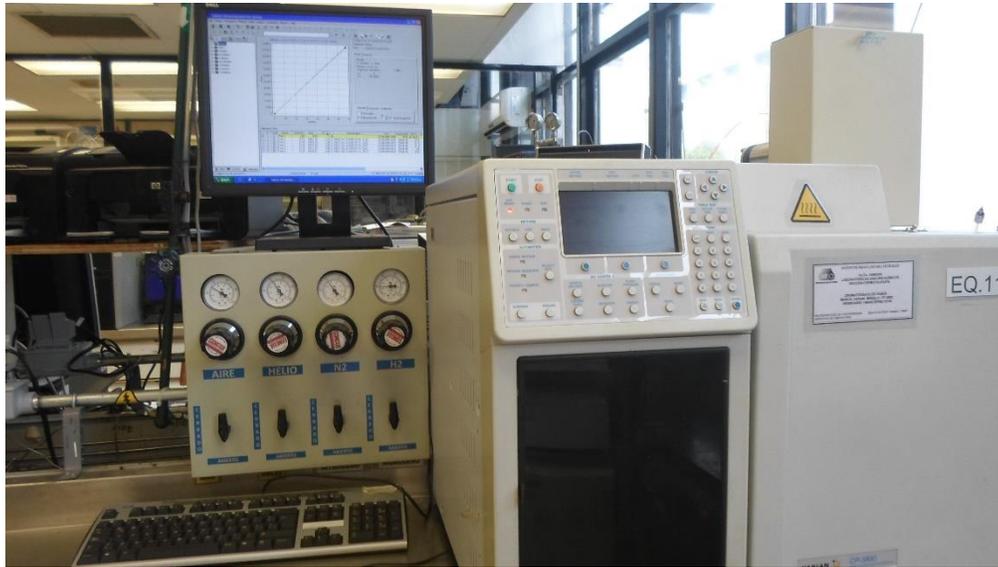


Figura 20. Cromatógrafo de gas marca Varian modelo CP-3800.

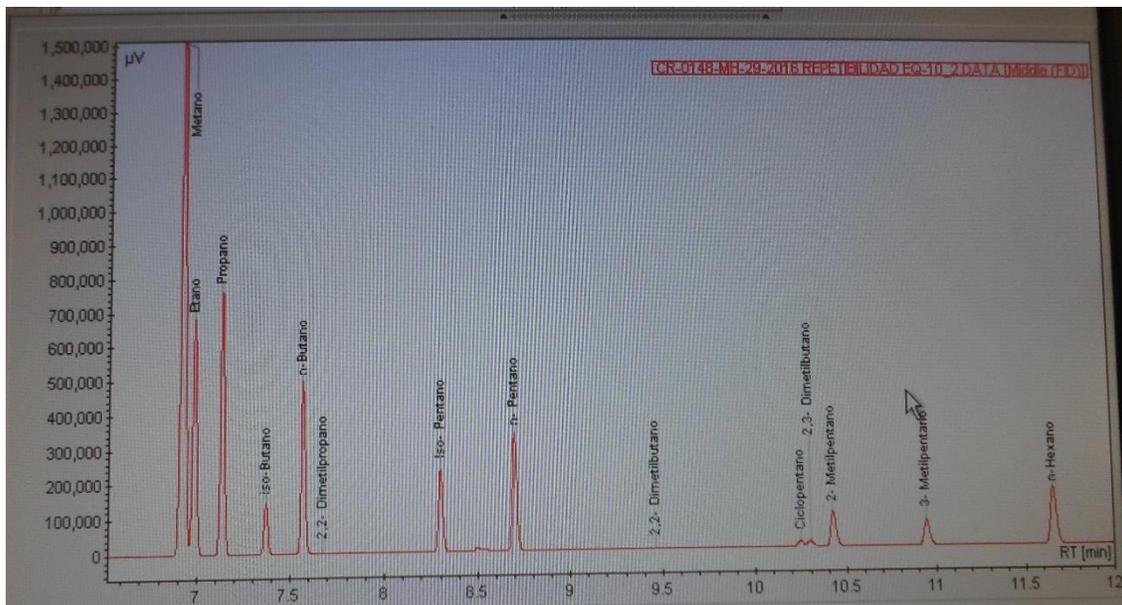


Figura 21. Ejemplo de Cromatograma.

Con los resultados obtenidos se realiza un informe de ensayo que debe de cumplir con los lineamientos del IMP (Modelo de Administración de Procesos) y con los lineamientos de la norma ISO/IEC-17025-2006, que establece los requisitos mínimos que deben cumplir los laboratorios de ensayo y calibración (ver Figura 22).



		INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO DIRECCIÓN DE PLANEACIÓN DE LA OPERACIÓN LABORATORIO DE ANÁLISIS QUÍMICOS CECO.	
INFORME DE ENSAYO			
CLAVE:	FECHA: 05/10/2015	HOJA 1 de 1	
DATOS DEL SOLICITANTE			
SOLICITANTE:		TEL. DIR:	
PROYECTO: F.60210.02.003		MICRO:	
DATOS DEL LABORATORIO			
MÉTODOS UTILIZADOS: GPA 2286-95 / D-3588-98 / ASTM D1142		EQUIPO UTILIZADO : CHANDLER ENGINEERING	
DATOS GENERALES DE MUESTRA			
INSTALACIÓN O PUNTO: Bateria Luna			
PUNTO DE MUESTREO: A.T. E. Gasoducto de 36"Ø Luna-Piye			
TIPO DE MUESTRA: GASEOSA		HUMEDAD ASTM D1142 PUNTO DE ROCÍO (mg/m ³): 399.450	
PRESIÓN DE LA LÍNEA EN Kg/cm ² man. (psig): 80 (1137.87)		TEMPERATURA DE LA MUESTRA °C (°F): 40.4 (104.72)	
COMPONENTES		PROPIEDADES	
	%MOL	P.M.	DENSIDAD Kg/m³
H ₂ O	0.050		
N ₂	0.524		
O ₂	0.046		
CO ₂	2.400		
H ₂ S	1.661		
C1	79.537		
C2	9.163		
C3	3.625		
i-C4	0.598		
C4	1.115		
i-C5	0.320		
C5	0.365		
C6	0.311	86	664
C7	0.195	96	738
C8	0.067	107	765
C9	0.024	121	781
C10	<0.0010*LD	134	792
C11	<0.0010*LD	147	796
C12	<0.0010*LD	161	810
TOTAL	100.000		
		PUNTO DE ROCÍO	
		HUMEDAD EN mg/m ³ (%MOL)	
		399.450 (0.050)	
* Límite de Detección			
OBSERVACIONES: FECHA DE MUESTRA: 18/08/2015. FECHA DE RECEPCIÓN: 27/08/2015. FECHA DE ANALISIS: 02/09/2015. MUESTRA CONTENIDA EN RECIPIENTE DE AC. INOX. DE 150 cc.			
DOCUMENTOS QUE SE ANEXAN: ANÁLISIS DETALLADO DE HIDROCARBUROS			
Realizó la Prueba:			
Supervisó		Aprueba	
<small>Este informe no debe ser reproducido, excepto en su totalidad, sin la autorización por escrito del laboratorio. Este informe solo aplica a las muestras reportadas y sometidas a prueba. El laboratorio cuenta con equipo verificado, un mantenimiento con estándares y personal calificado. El laboratorio está en la mejor disposición de recibir comentarios, quejas o sugerencias del servicio proporcionado. Las muestras reportadas en este informe permanecerán en el laboratorio 15 días más, después se desecharán.</small>			
MACROPROCESO OSLA PROPORCIONA SERVICIOS DE LABORATORIO		<small>INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO Eje Central (Libero Cárdenas Norte No. 152 Col. San Benito Nahuatlán, MÉXICO, D.F. C.P. 07730 (Para laboratorios con secciones foráneas acudir la dirección de la sección)</small> OSLA-03.05-FD-18 Versión 3 MAP/03	

Figura 22. Reporte de análisis cromatográficos.
Fuente: Laboratorio de cromatografía IMP

Estos resultados son los que finalmente se emiten al cliente con lo cual finaliza la solicitud de servicio.

2.2.3 Resultados cromatográficos.

Los resultados que emite el laboratorio de análisis químicos, sección de cromatografía del IMP tienen un nivel de confianza mayor al 95 %, por lo que se parte de una buena base para continuar con la siguiente etapa del trabajo que se plantea.



A continuación se muestran los resultados cromatográficos obtenidos y que fueron usados como referencia en el desarrollo de este trabajo (ver *Tabla 5*).

Tabla 5 Resultados de análisis cromatográficos

Instalación	Batería 1	Batería 2	Batería 3	Compresoras 1	Compresoras 2	
Condiciones de operación en punto de muestreo.						
P (kg/cm ²)	80	79	78	75	71	
T (°C)	40	34.4	32.1	36	45	
No.	Simbología	Resultados cromatográficos (% mol)				
1	H ₂ O	0.05	0.07	0.01	0.04	0.04
2	N ₂	0.52	0.73	0.75	23.58	8.08
3	O ₂	0.05	0.05	0.00	0.01	0.02
4	CO ₂	2.40	1.64	1.68	1.38	0.49
5	H ₂ S	1.66	0.00	0.00	0.92	0.00
6	C ₁	79.54	79.63	79.86	55.24	80.24
7	C ₂	9.16	10.87	10.13	9.87	7.10
8	C ₃	3.63	4.02	4.13	5.07	1.92
9	i-C ₄	0.60	0.55	0.61	0.80	0.28
10	C ₄	1.12	1.10	1.26	1.69	0.70
11	i-C ₅	0.32	0.30	0.36	0.45	0.23
12	C ₅	0.37	0.34	0.41	0.50	0.30
13	C ₆	0.31	0.32	0.35	0.32	0.29
14	C ₇	0.20	0.24	0.24	0.12	0.21
15	C ₈	0.07	0.09	0.12	0.03	0.08
16	C ₉	0.02	0.04	0.09	0.00	0.03
	Total=	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Propiedades del gas						
Peso Molecular	20.952	20.84	21.05	24.14	19.86	
Grav. Específica	0.722	0.7175	0.724	0.833	0.684	
Factor de compresibilidad	0.798	0.783	0.812	0.829	0.865	

2.3. Procedimiento de cálculo del factor de encogimiento de gas por transporte.

Cálculo del equilibrio líquido-vapor (cálculo flash).

Para calcular la cantidad de condensados que se forman durante el transporte del gas, es necesario realizar el cálculo del equilibrio líquido-vapor ($K_i = \Phi_L / \Phi_V$) a las condiciones de presión y temperatura medidas a la llegada al complejo procesador de



gas; a su vez para calcular los coeficientes de fugacidad de la fase líquido y vapor, se requiere evaluar el factor de compresibilidad por medio de una ecuación de estado.

En este proyecto para el cálculo del equilibrio líquido-vapor (cálculo flash), se siguió un procedimiento basado en sustituciones sucesivas como lo describe Danesh, Ali, 1998 (ver Figura 23).

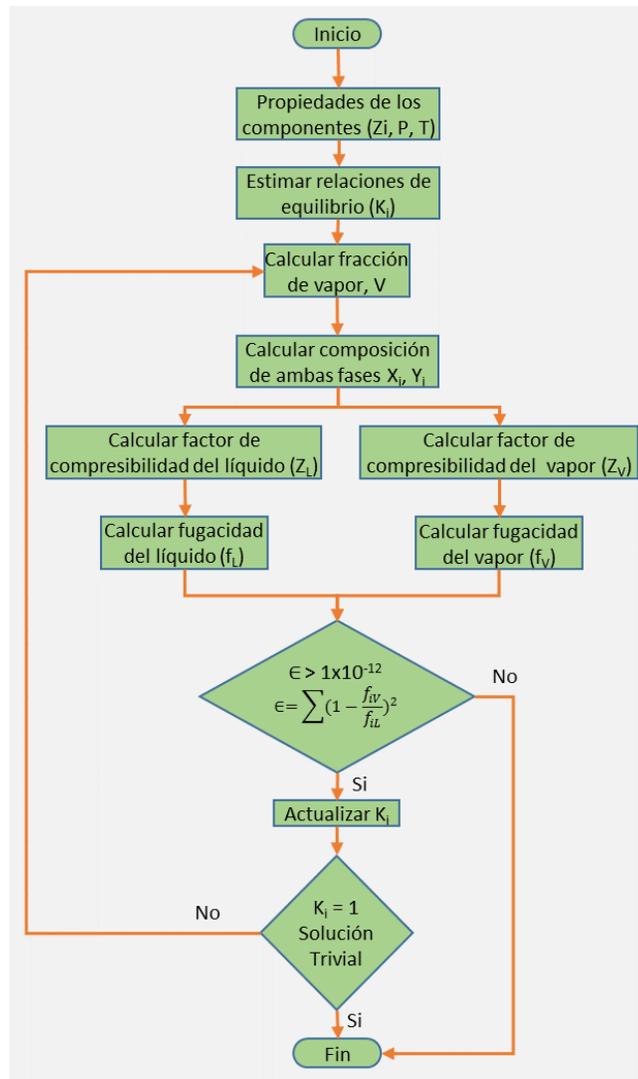


Figura 23. Procedimiento de cálculo flash usando una ecuación de estado.

A continuación se describe cada una de las partes del procedimiento, mismas que fueron evaluadas mediante su programación en lenguaje C#.



2.3.1. Cálculo de las relaciones de equilibrio.

El procedimiento inicia con el cálculo de las relaciones de equilibrio para cada uno de los componentes del gas, considerando las condiciones de presión y temperatura del gas a las que se desea el cálculo flash.

Las relaciones de equilibrio indican la fracción de cada componente que permanece en la fase gas y en la fase líquida (Ec. 30).

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad \text{Ec. 30}$$

Como se describió en el capítulo 1, existen múltiples correlaciones para estimar las relaciones de equilibrio, en este trabajo se usó la correlación de Wilson mostrada a continuación.

$$K_i = \left(\frac{P_{ci}}{P}\right) \left[5.37^{*(1+\omega_i)} \left(1 - \frac{T_{ci}}{T}\right)\right] \quad \text{Ec. 39}$$

El valor obtenido usando la ecuación anterior, es el valor inicial en el cálculo de las relaciones de equilibrio, posteriormente estos valores serán actualizados considerando el equilibrio calculado mediante los coeficientes de fugacidad.

2.3.2. Cálculo de la fracción de vapor.

La fracción de vapor se calcula por medio de la ecuación (Ec. 37) de Rachford & Rice (1952).

$$\sum_{i=1}^{nc} (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{(K_i-1)*z_i}{1+(K_i-1)V}\right) = 0 \quad \text{Ec. 37}$$

Como se puede observar en esta ecuación, la constante de equilibrio “ K_i ”, ya la hemos estimado, “ Z_i ”, es la fracción mol del componente “ i ” de la mezcla de gas y la única variable desconocida es la fracción de vapor “ V ”, por lo que para conocerla es necesario resolver la ecuación por métodos iterativos hasta cumplir la condición de igualdad a cero.

2.3.3. Cálculo de la fracción mol de líquido y de vapor.

Una vez que se ha estimado el primer valor de la fracción de vapor:

- a) Se calcula la composición de la fase líquida de acuerdo a la Ec. 31:

$$X_i = \frac{z_i}{1+(K_i-1)V} \quad \text{Ec. 31}$$



b) Se calcula la composición de la fase vapor de acuerdo a la Ec. 32:

$$Y_i = \frac{K_i * z_i}{1 + (K_i - 1)V} = K_i * X_i \quad \text{Ec. 32}$$

2.3.4. Cálculo del factor de compresibilidad mediante una ecuación de estado.

Para el cálculo del factor de compresibilidad se usó la ecuación de estado de Peng-Robinson (Ec. 25):

$$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{\alpha}{\bar{v}^2 + 2b\bar{v} - b^2} \quad \text{Ec. 25}$$

Donde,

$$\alpha = a \left(1 + K \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2$$

$$a = \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{P_c}, \quad b = \frac{0.07780 RT_c}{P_c}, \quad K = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2$$

La ecuación de Peng-Robinson, en términos del factor de compresibilidad queda como una función de tercer grado (Ec. 40) que se resolvió por el método de Cardano.

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad \text{Ec. 40}$$

Donde, los parámetros A y B son definidos como:

$$A = \frac{a_{ij}P}{(RT)^2}, \quad B = \frac{b_{ij}P}{RT}$$

Siendo, P= presión de llegada al complejo, R= constante de los gases, T= temperatura de llegada al complejo.

Los términos a y b representan los términos de atracción y repulsión para sistemas multicomponentes. Aplicando las reglas de mezclado cuadrático aleatorias definidas en el capítulo 1, como:

$$a_{ij} = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad \text{Ec. 27}$$

$$b_{ij} = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} = \sum_i \sum_j \frac{x_i x_j (b_i + b_j)}{2} = \sum_i x_i b_i \quad \text{Ec. 28}$$



Donde X_i , es la fracción mol del componente i de la cromatografía obtenida de la muestra de gas.

a_i , b_i se definen para cada componente como:

$$a_i = \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{P_c}, \quad b_i = \frac{0.07780 R T_c}{P_c}$$

Siendo k_{ij} los parámetros de interacción binaria (ver Tabla 4).

Una vez que tenemos calculados todos los términos de la ecuación de Peng-Robinson en términos del factor de compresibilidad (Ec. 40) resolvemos la ecuación cúbica por el **método de Cardano**, haciendo la siguiente comparación de términos.

$$Z^3 + a_1 Z^2 + a_2 Z + a_3 = 0 \quad \text{Ec. 41}$$

Donde,

$$a_1 = B - 1, \quad a_2 = A - 2B - 3B^2, \quad a_3 = B^3 + B^2 - AB$$

Y estableciendo que:

$$Q = \frac{3a_2 - a_1^2}{9}, \quad J = \frac{9a_1 a_2 - 27a_3 - 2a_1^3}{54}, \quad D = Q^3 + J^2$$

La solución se obtiene mediante las siguientes ecuaciones:

Si $D > 0$, la ecuación solo tiene una raíz real, definida por:

$$Z_1 = (J + \sqrt{D})^{\frac{1}{3}} + (J - \sqrt{D})^{\frac{1}{3}} - \frac{a_1}{3} \quad \text{Ec. 42}$$

Si $D < 0$, la ecuación tiene tres raíces reales, definida por:

$$Z_1 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{a_1}{3} \quad \text{Ec. 43}$$

$$Z_2 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3} + 120^\circ\right) - \frac{a_1}{3} \quad \text{Ec. 44}$$

$$Z_3 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3} + 240^\circ\right) - \frac{a_1}{3} \quad \text{Ec. 45}$$

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

Si $D = 0$, la ecuación tiene tres raíces reales y al menos dos de ellas son iguales y están definidas por:

$$Z_1 = 2J^{\frac{1}{3}} - \frac{a_1}{3} \quad \text{Ec. 46}$$



$$Z_{2,3} = -J^{\frac{1}{3}} - \frac{a_1}{3} \quad \text{Ec. 47}$$

2.3.5. Cálculo de la fugacidad.

Una vez que se ha calculado el factor de compresibilidad, Z, procedemos a calcular el coeficiente de fugacidad mediante la ecuación Ec. 16.

$$\ln \Phi_i = -\frac{1}{RT} \int_v^{\infty} \left[\left[\frac{\partial P}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln z \quad \text{Ec. 16}$$

La cual, aplicada a la ecuación de estado de Peng-Robinson, se define mediante la Ec. 48:

$$\ln \Phi_i = \frac{b_i}{b_{ij}} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B(-2\sqrt{2})} \left\{ \frac{2 * \sum_{j=1}^n X_j * a}{a_{ij}} * \frac{b_i}{b_{ij}} \right\} \ln \left(\frac{Z + (1 - \sqrt{2})B}{Z + (1 + \sqrt{2})B} \right) \quad \text{Ec. 48}$$

Donde,

“Z” es la solución de la ecuación de estado cúbica, resuelta por el método de Cardano.

$$a = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$$

$$a_i = \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b_i = \frac{0.07780 RT_c}{P_c} ,$$

$$a_{ij} = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad \text{Ec. 27}$$

$$b_{ij} = \sum_i x_i b_i \quad \text{Ec. 28}$$

$$A = \frac{a_{ij} P}{(RT)^2} , \quad \text{Parámetro A}$$

$$B = \frac{b_{ij} P}{RT} , \quad \text{Parámetro B}$$

2.3.6. Verificar condición de equilibrio.

Con el valor del coeficiente de actividad (Φ_i) calculado mediante la ecuación Ec. 48, obtenemos el valor de la fugacidad para cada componente " f_i ", de la fase vapor, mediante:



$$f_i^l = \Phi_i X_i P \quad \text{Ec. 49}$$

Y para la fase líquida, mediante:

$$f_i^v = \Phi_i y_i P \quad \text{Ec. 50}$$

y procedemos a verificar si cumple la condición de equilibrio, mediante la siguiente condición:

$$\sum (1 - \left(\frac{f_i^L}{f_i^V} \right))^2 < 1 * 10^{-12} \quad \text{Ec. 51}$$

Si no se cumple la condición anterior, esto indica que el error aun es grande para la tolerancia fijada y por lo tanto se deben actualizar los valores de la constante de equilibrio K_i para cada compuesto, mediante:

$$K_{i+1} = K_i * \frac{f_i^L}{f_i^V} \quad \text{Ec. 52}$$

Con esta nueva constante de equilibrio se repite el procedimiento desde el cálculo de la fracción de vapor y así sucesivamente. Terminando el procedimiento de cálculo del equilibrio líquido-vapor (calculo flash) hasta que se cumpla la condición de la Ec. 51.

2.3.7. Calculo del factor de encogimiento del gas por transporte.

Una vez finalizado el cálculo flash de la corriente transportada al complejo procesador de gas, se obtiene la fracción de vapor de la ecuación de Rachford & Rice, Ec. 37. Con este valor se procede a realizar un balance de materia para conocer la cantidad que permanece en fase gas y la cantidad de condensado que se formó durante el transporte.

2.4. Validar resultados de software.

En este proyecto el procedimiento de cálculo referido en la Figura 23, se desarrolló en el lenguaje de programación C# el cual es utilizado para crear aplicaciones en sistemas operativos Windows de uso común. Dicho lenguaje brinda la fácil integración utilizando los recursos necesarios que el programa necesita para ejecutarse y poder realizar el cálculo en el menor tiempo posible.

Como resultado de esta programación, se obtuvo el software al que se le llamó

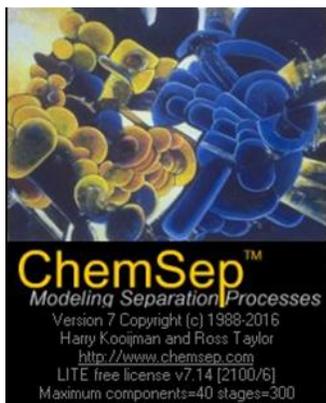
“FEGA-RT”

Factor de Encogimiento de **G**as **A**rnago en **R**edes de **T**ransporte, el cual permitirá al usuario estimar la cantidad de condensados generados en el transporte, así como la composición y densidad de cada fase (ver Figura 24).

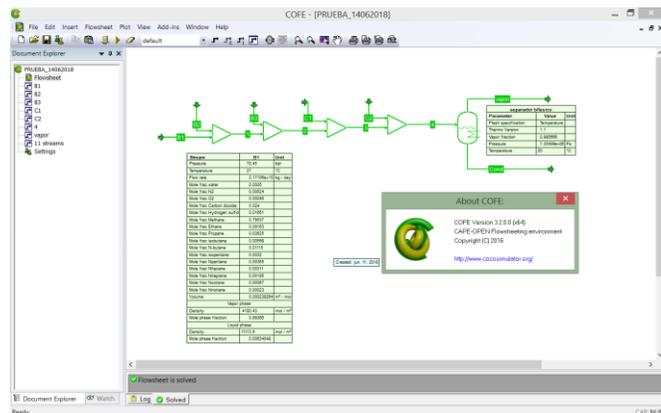


Figura 24. Presentación de la herramienta de cálculo, FEGA-RT.

Los resultados obtenidos con esta herramienta fueron validados comparándolo con dos herramientas de modelado de procesos de separación: “ChemSep” y COFE (ver Figura 25).



a) ChemSep.



b) COFE.

Figura 25. Software de proceso.

CAPITULO 3. RESULTADOS.

3.1 Cálculo de FELT con el software desarrollado.

En este apartado se muestra el uso del software desarrollado, como es el ingreso de datos y los resultados obtenidos, así como una tabla comparativa de los valores obtenidos usando “FEGA-RT” con los resultados usando las herramientas “ChemSep” y “COFE” indicadas en la Figura 25.

La herramienta inicia con el ingreso de datos que identifiquen el cálculo a realizar, indicando el título y en comentarios ingresar la fecha, lugar y objetivo del cálculo (ver Figura 26).



Figura 26. FEGA-RT, Identificación.

Posteriormente en la sección de “condiciones de operación” se ingresa el número de instalaciones que aportan gas a la red de transporte, en este caso tenemos 3 baterías y dos estaciones de compresión. Así mismo se identifica el diámetro y longitud del gasoducto principal (ver Figura 27).



Para cada instalación se ingresa el flujo de gas (MMpcsd) y las condiciones de presión (kg/cm²) y temperatura (°C) a las que se envía el gas, en este ejemplo se consideraron los siguientes datos de la tabla 5:

Instalación	Batería A	Batería B	Batería C	Compresora A	Compresora B
P, kg/cm ²	80	78	75	72	71
T, °C	27	40	32	36	45
Flujo, MMpcsd	294	110	142	360	250

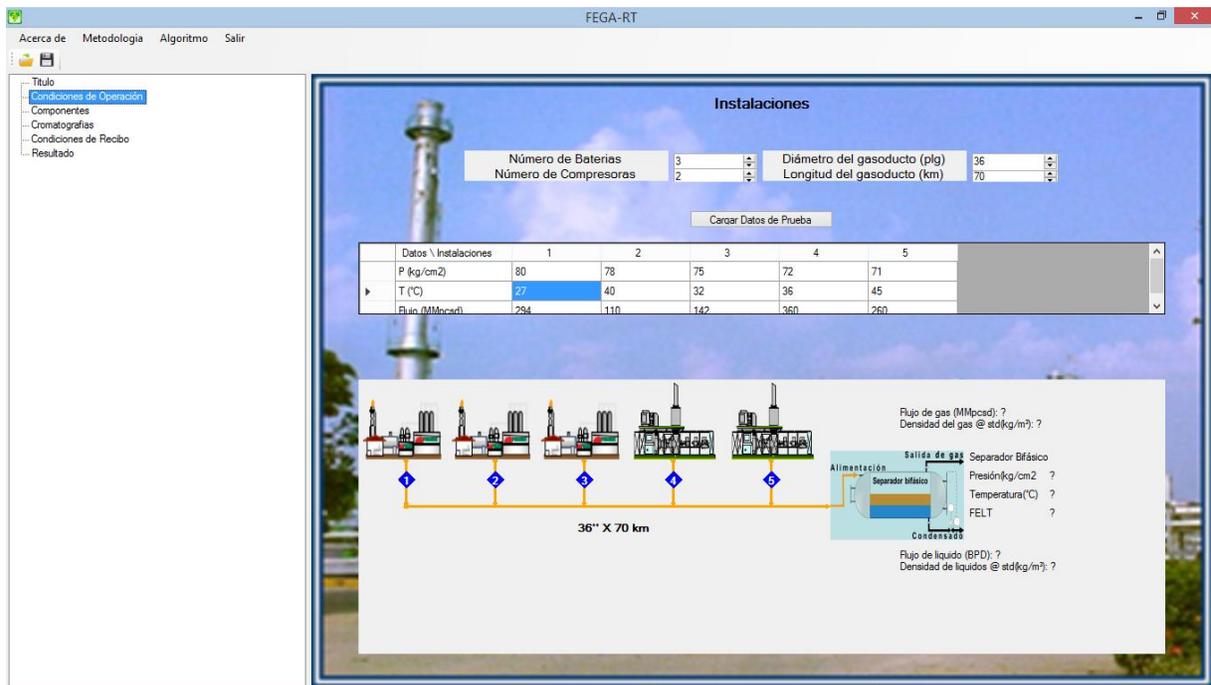


Figura 27. FEGA-RT, condiciones de operación.

En la sección de "componentes" seleccionamos aquellos elementos que se identificaron por cromatografía en la muestra de gas de cada instalación (ver Figura 28). Al seleccionar los componentes se muestran sus propiedades como son: peso molecular, factor acéntrico, temperatura crítica, presión crítica y el factor de compresibilidad crítico; estos datos se muestran en la "Tabla 1. Propiedades de componentes puros.

En la misma sección, al seleccionar la pestaña "parámetros K_{ij} Ec. Peng Robinson", se muestran los parámetros de interacción binaria correspondientes con la ecuación de



estado seleccionada, que es Peng-Robinson (ver Figura 29). Los valores usados se muestran en la “Tabla 4. Parámetros de interacción binaria para la EOS Peng-Robinson. Así también se indica que para calcular los valores de equilibrio inicial, se usó la ecuación de Wilson.

$$K_i = \left(\frac{P_{ci}}{P_c}\right) \left[5.37 * (1 + \omega_i) * \left(1 - \frac{T_{ci}}{T}\right)\right] \quad \text{Ec. 39}$$

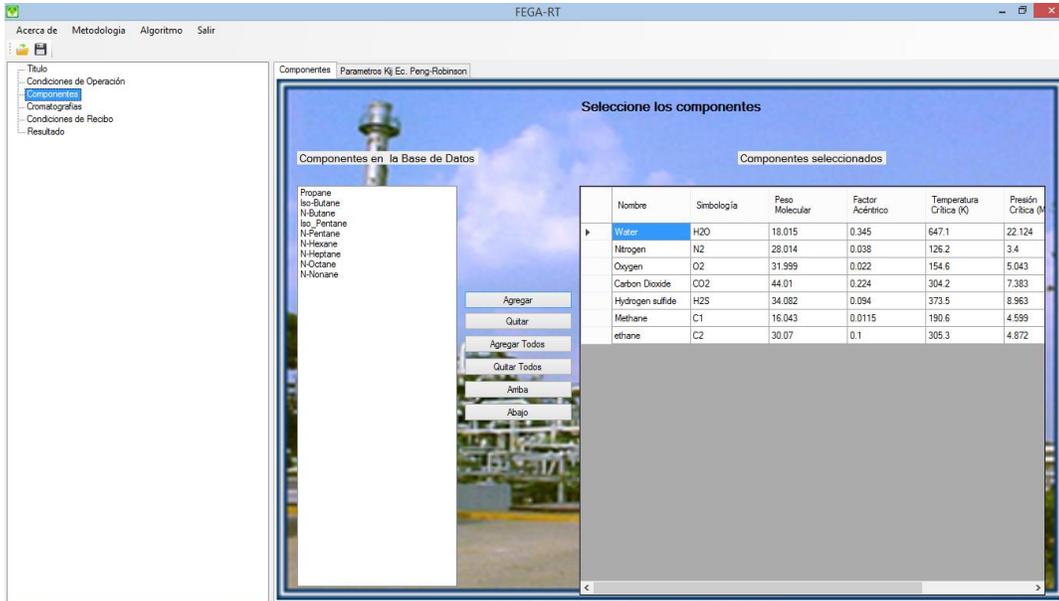


Figura 28. FEGA-RT, componentes.

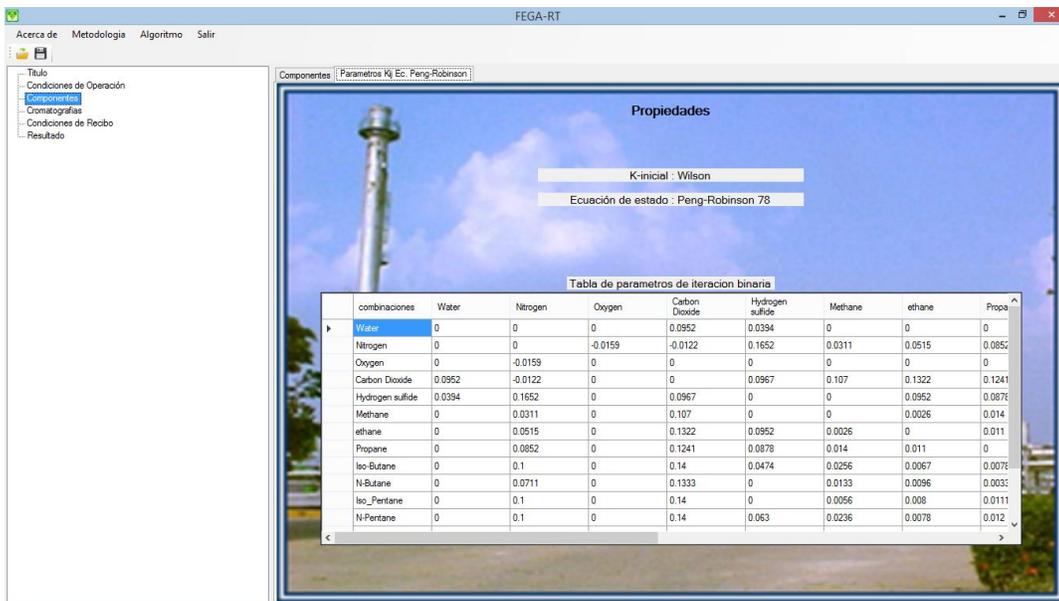


Figura 29. FEGA-RT, parámetros K_{ij} para EOS Peng-Robinson.



Una vez que se han seleccionado los componentes, en la sección de “cromatografías” se cargan las composiciones en unidades de fracción mol correspondientes a cada instalación (Figura 30). En este ejercicio se ingresan los datos mostrados en la “Tabla 5 Resultados de análisis cromatográficos”.

Acercar de Metodología Algoritmo Salir

FECA-RT

Titulo
Condiciones de Operación
Componentes
Cromatografías
Condiciones de Recibo
Resultado

Ingreso de Cromatografías

Cargar datos de prueba.

Fracción mol

Componente\Datos	1	2	3	4	5
Water	0.0005	0.0007	0.0001	0.0004	0.0004
Nitrogen	0.0052	0.0073	0.0075	0.2358	0.0808
Oxygen	0.0005	0.0005	0.0000	0.0001	0.0002
Carbon Dioxide	0.0240	0.0164	0.0168	0.0138	0.0049
Hydrogen sulfide	0.0166	0.0000	0.0000	0.0092	0.0000
Methane	0.7954	0.7963	0.7986	0.5524	0.8024
ethane	0.0916	0.1087	0.1013	0.0987	0.0710
Propane	0.0363	0.0402	0.0413	0.0507	0.0192
Iso-Butane	0.0060	0.0055	0.0061	0.0080	0.0028
N-Butane	0.0112	0.0110	0.0126	0.0169	0.0070
Iso_Pentane	0.0032	0.0030	0.0036	0.0045	0.0023
N-Pentane	0.0037	0.0034	0.0041	0.0050	0.0030
N-Hexane	0.0031	0.0032	0.0035	0.0032	0.0029
N-Heptane	0.0020	0.0024	0.0024	0.0012	0.0021
N-Octane	0.0007	0.0009	0.0012	0.0003	0.0008
N-Nonane	0.0002	0.0004	0.0009	0.0000	0.0003
Total	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Figura 30. FEGA-RT, cromatografías.

En la siguiente sección “condiciones de recibo” (ver Figura 31) se indica la presión (kg/cm^2) y temperatura ($^{\circ}\text{C}$) a la que llega la corriente total de gas al centro procesador de gas “A”.

En este ejemplo se ingresa una presión de $70 \text{ kg}/\text{cm}^2$ y $32 \text{ }^{\circ}\text{C}$ debido a que el corredor que se está analizando, opera en promedio a estas condiciones de operación.

Una vez que se han ingresado los datos, se oprime el botón calcular.



Figura 31. FEGA-RT, condiciones de recibo.

La última sección “resultados” muestra el factor de encogimiento del gas debido al cambio en las condiciones operativas durante el transporte (ver Figura 32).

En este ejemplo muestra un factor de encogimiento de 0.9964, el cual indica que de los 1,166.0 MMpcsd que enviaron las cinco instalaciones, llegaron 1,161.76 MMpcsd, teniendo una diferencia de 4.24 MMpcsd. Los 4.24 MMpcsd de gas se condensaron durante el transporte, por lo que al complejo procesador de gas llegaron 3,949.9 BPD de condensados.

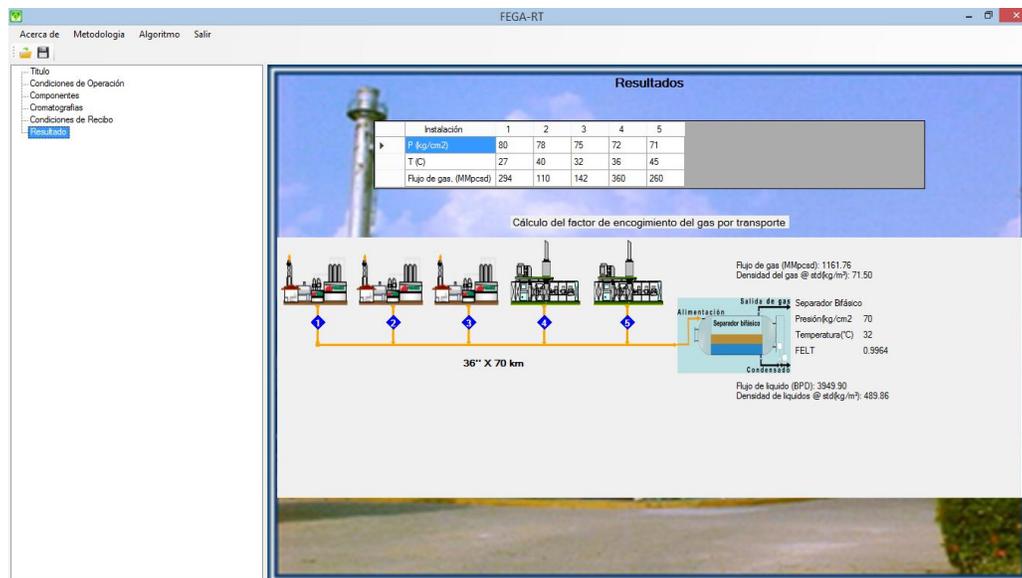


Figura 32. FEGA-RT, resultados.



3.2 Cálculo de FELT a diferentes condiciones.

El ejercicio anterior fue para mostrar el resultado del cálculo del factor de encogimiento del gas, sin embargo las condiciones operativas cambian diariamente en un rango de presión y temperatura amplio, por lo que el factor de encogimiento variará en la misma razón.

En la Tabla 6 se muestran los datos calculados del factor de encogimiento, manteniendo los flujos indicados en el ejemplo anterior pero variando la presión en un rango de 60 a 75 kg/cm² y la temperatura de 20 a 40 °C.

Tabla 6. Cálculo del factor de encogimiento a diferentes P y T

		P (kg/cm ²)				
		60	65	70	75	
T e m p e r a t u r a (°C)	20	FELT	0.9884	0.9881	0.9880	0.9881
		Q _g	1,152.50	1,152.10	1,151.90	1,152.13
		Q _c	11,438.70	11,695.40	11,754.20	11,584.10
	25	FELT	0.9921	0.9920	0.9920	0.9923
		Q _g	1,156.78	1,156.63	1,156.69	1,157.00
		Q _c	8,130.30	8,208.97	8,115.70	7,819.80
	30	FELT	0.9951	0.9951	0.9953	0.9956
		Q _g	1,160.25	1,160.27	1,160.48	1,160.89
		Q _c	5,306.23	5,250.03	5,036.57	4,655.74
	35	FELT	0.9974	0.9976	0.9978	0.9983
		Q _g	1,163.02	1,163.18	1,163.49	1,163.97
		Q _c	2,908.82	2,741.14	2,446.71	1,999.47
40	FELT	0.9993	0.9996	0.9999	1.0000	
	Q _g	1,165.24	1,165.48	1,165.85	1,166.00	
	Q _c	877.18	636.92	277.90	0.00	

Q_g = Flujo de gas recibido en el CPG, MMpcsd
 Q_c = Flujo de condensado recibido en el CPG, BPD.
 FELT = Factor de encogimiento por licuables en el transporte.

3.3 Validación de cálculo de FELT con otro software.

Para validar los resultados del software desarrollado se realizaron cálculos con COFE (ver Figura 33) y ChemSep (ver Figura 34) con las mismas cromatografías y condiciones de operación (flujo, P y T) en el rango del caso que se acaba de describir. Los resultados obtenidos se comparan en la Tabla 7.

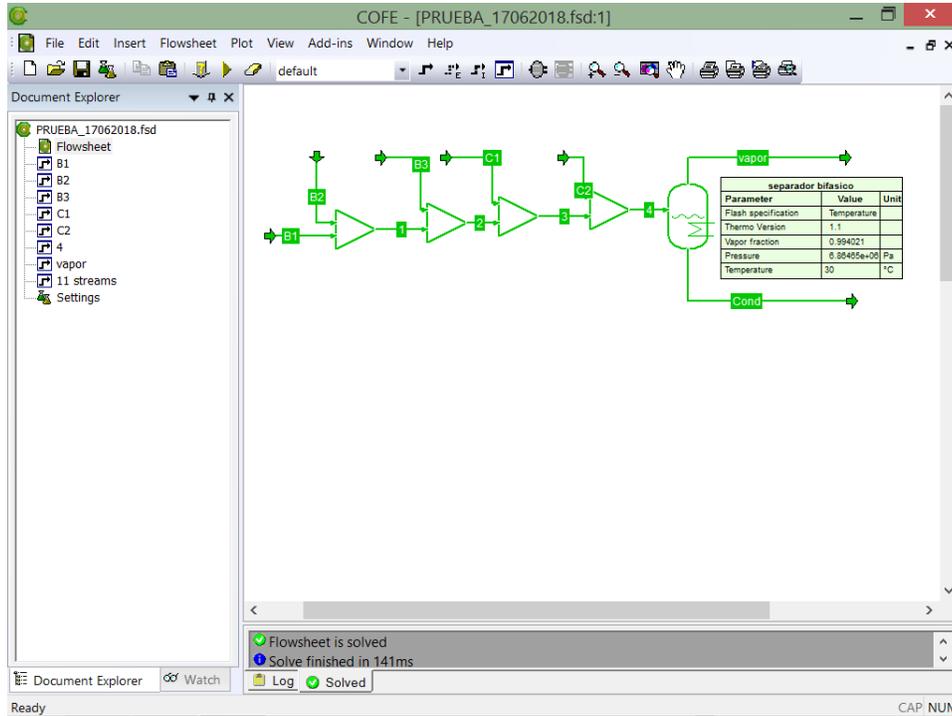


Figura 33. COFE, resultados.

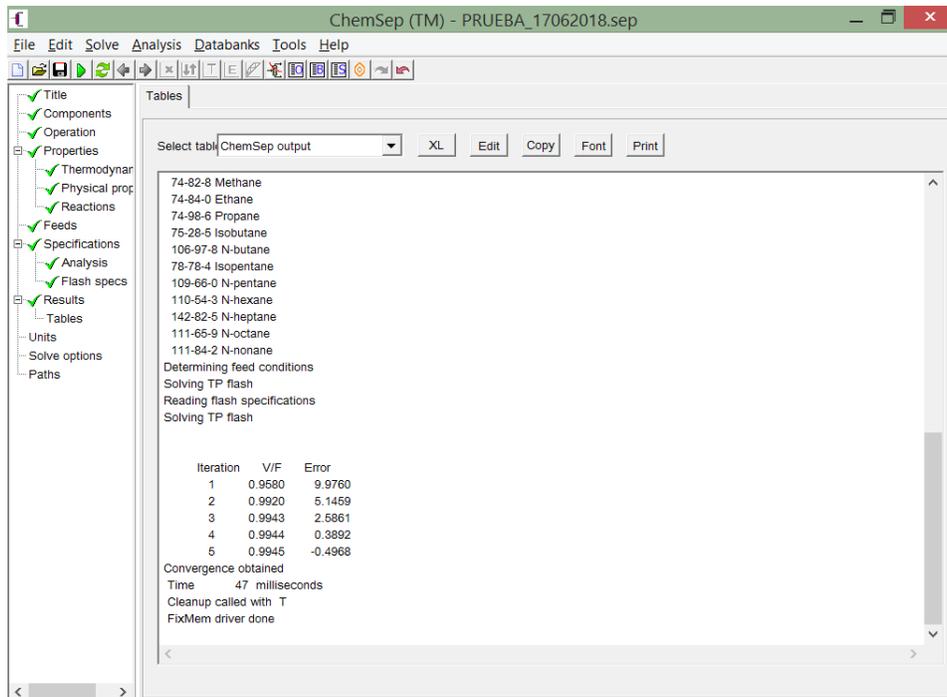


Figura 34. ChemSep, resultados.



Resultados obtenidos del cálculo de FELT usando FEGA-RT, ChemSep y COFE.

Tabla 7 Cálculo de FELT y comparativa con diferentes softwares.

T(°C)	Presión de recibo (kg/cm ²)											
	60			65			70			75		
	F	Ch	C	F	Ch	C	F	Ch	C	F	Ch	C
20	0.9884	0.9863	0.9860	0.9881	0.9859	0.9854	0.9880	0.9856	0.9852	0.9881	0.9857	0.9852
25	0.9921	0.9907	0.9903	0.9920	0.9905	0.9901	0.9920	0.9905	0.9900	0.9923	0.9908	0.9903
30	0.9951	0.9943	0.9939	0.9951	0.9943	0.9938	0.9953	0.9945	0.9940	0.9956	0.9949	0.9943
35	0.9974	0.9972	0.9967	0.9976	0.9973	0.9968	0.9978	0.9976	0.9971	0.9983	0.9981	0.9976
40	0.9993	0.9994	0.9990	0.9996	0.9997	0.9992	0.9999	1.0000	0.9996	1.0000	1.0000	1.0000

F= FEGA-RT Ch= ChemSep C= COFE

Los resultados mostrados en la tabla anterior son muy similares entre sí, para visualizar mejor el comportamiento, los datos se ilustran en los gráficos de la Figura 35.

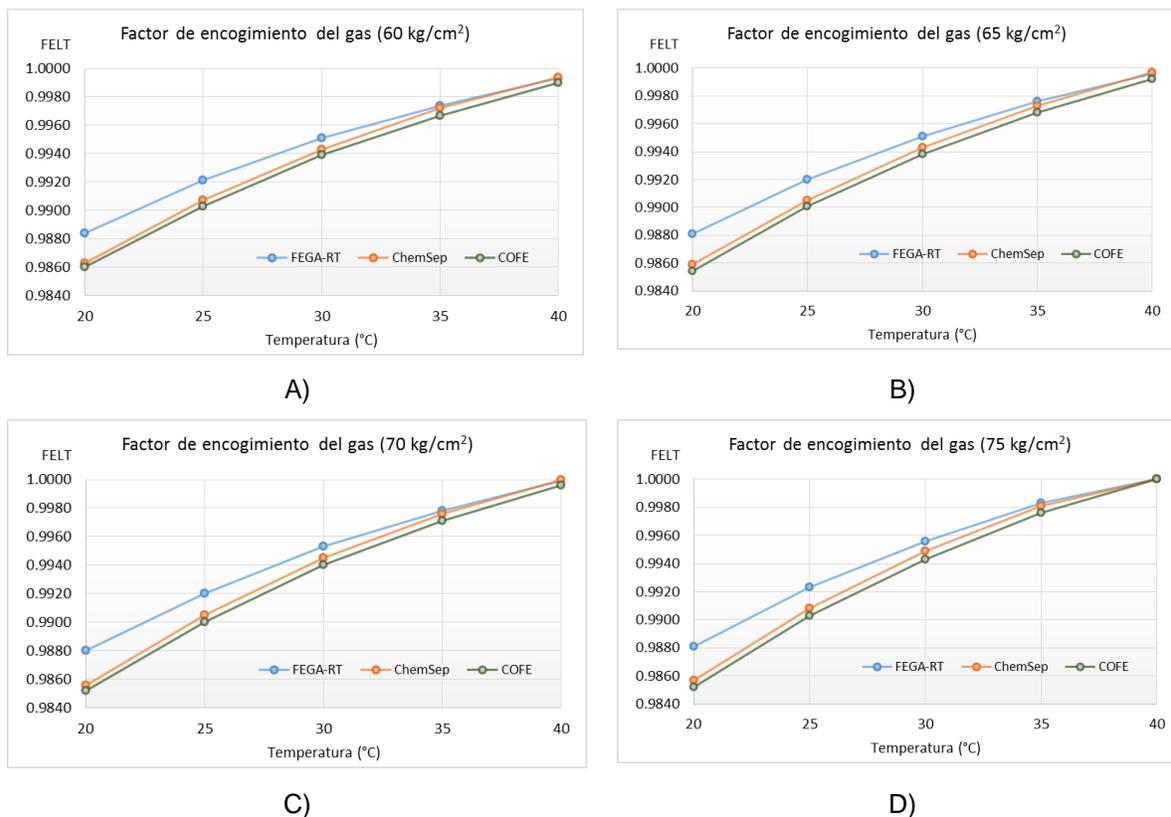


Figura 35. Gráfico de FELT usando FEGA-RT y otras herramientas.



La diferencia de los valores calculados del factor de encogimiento del gas usando FEGA-RT contra los valores calculados usando COFE, se muestra en la Figura 36, donde aprecia que la diferencia máxima no rebasa el 0.3 % a una temperatura de 20°C y una presión de 70 kg/cm².

Lo anterior indica una confiabilidad del 99.7 % de los resultados obtenidos usando FEGA-RT.

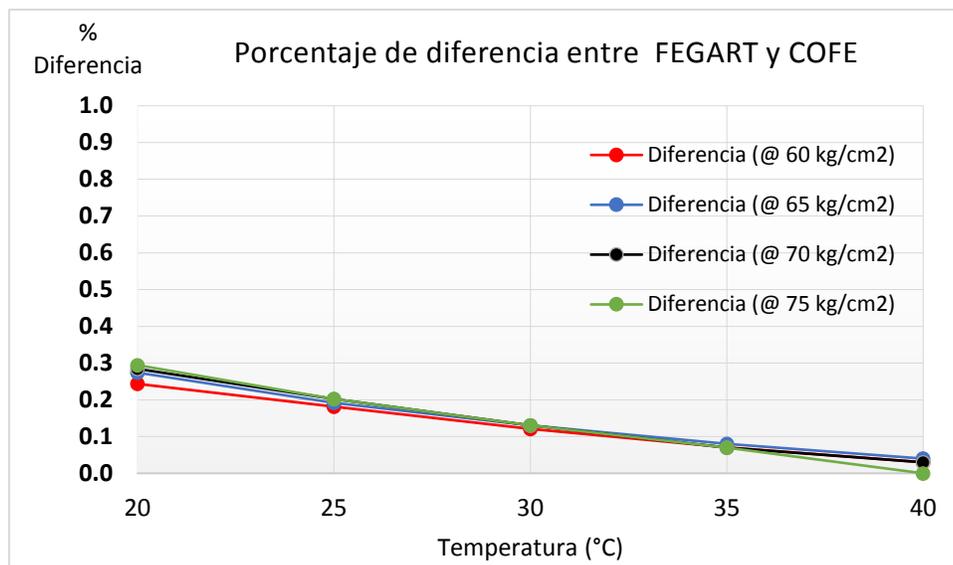


Figura 36. Diferencia de FELT entre FEGA-RT y COFE.

3.4 Discusión de resultados.

- La herramienta desarrollada permite principalmente el cálculo de la cantidad de condensados que se generan durante el transporte del gas húmedo hacia las baterías y los centros procesadores de gas.
- Los resultados obtenidos usando la herramienta desarrollada, toma relevancia dado que se ha comprobado la confiabilidad de los resultados y considerando que en el país se transportan más de 5 mil millones de pies cúbicos de gas (anuario Pemex-2016) que se extraen desde los pozos petroleros y que son transportados por miles de kilómetros de ductos que los transportan a las baterías de separación, estaciones de compresión y posteriormente a los



complejos procesadores de gas, donde son acondicionados para su distribución y uso en diversos sectores de la industria y para uso doméstico.

- En cada gasoducto de transporte es necesario predecir la cantidad de condensados que generarán ya que en función de esto se dimensionan los equipos como son separadores, bombas, tanques de almacenamiento, etc. Así mismo, en función de la cantidad de condensados generados, se afecta la capacidad de transporte de los gasoductos al ir acumulando condensados que después de cierto tiempo obstruyen el área transversal del ducto y que demandarán limpieza interior con equipos instrumentados.
- El uso de las ecuaciones de estado son de uso común en los simuladores comerciales, sin embargo debido al costo de las licencias para su uso, no se les ha aprovechado al máximo tanto a niveles educativos como en aplicaciones industriales. Otro factor muy importante es que no se profundiza en el entendimiento de las ecuaciones de estado debido a que se dificulta entender términos como equilibrio, fugacidad, reglas de mezclado, etc.
- Como se ha revisado en el capítulo I, hay numerosos esfuerzos de investigadores que han mejorado las ecuaciones de estado desde que Van Der Waals presentó su ecuación de los gases ideales, estas mejoras han sido aprovechadas gracias a que los cálculos ahora son mucho más rápidos haciendo uso de procesadores de cálculo cada vez más rápidos.
- Con el objetivo de aprovechar que las ecuaciones de estado tienen un alto grado de confiabilidad, es que surgió el proyecto de desarrollar una herramienta personalizada para la industria petrolera y, así en esta primera etapa, poder calcular los factores de encogimiento del gas en las redes de transporte mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson.



CONCLUSIONES.

1. En este trabajo se cumplió el objetivo de desarrollar un software para cálculo de factores de encogimiento del gas húmedo amargo en redes de transporte mediante una ecuación de estado, a esta herramienta se le denominó FEGA_RT.
2. Para operar de la mejor manera el transporte de gas es necesario conocer su comportamiento termodinámico y para ello se cuenta con esta herramienta que nos permite visualizar de manera clara las fases presentes en función de las condiciones de operación.
3. La ecuación de estado de Peng-Robinson es de las de mayor aplicación y confiabilidad en las herramientas de simulación de procesos por lo cual fue usada en el desarrollo de este software.
4. La cromatografía es el insumo más importante y de ésta depende la confiabilidad de los resultados, por lo que las muestras de gas deben ser representativas y tener adecuado tratamiento desde el muestreo hasta el análisis en el laboratorio.
5. El procedimiento basado en sustituciones sucesivas como lo describe Danesh, Ali, 1998, demostró su eficacia para el cálculo del equilibrio líquido-vapor (cálculo flash).
6. La ecuación de Rachford & Rice, es clave para el cálculo de la fracción de vapor, usando constantes de equilibrio adecuados.
7. El método de Cardano es muy útil y sencillo de aplicar para la solución de la ecuación cúbica de estado.



8. La plataforma de programación C# confirmó ser de sintaxis sencilla para la programación del algoritmo y desarrollo de la interface de esta herramienta.
9. Se comprobó que la herramienta de cálculo, FEGA-RT, tiene una confiabilidad del 99.7 % al compararla con las herramientas de modelado de procesos de separación “ChemSep” y “COFE”.

Se puede continuar este trabajo implementando el cálculo con otras ecuaciones de estado como la de Soave-Redlich-Kwong y generar la curva de la fase envolvente.



BIBLIOGRAFÍA

- A. Cengel, Y., & A. Boles, M. (2012). *Termodinámica* (7 ed.). México: McGrawHill.
- Adewumi, M., Mucharan, L., Watson, R., & Campbell, L. D. (Octubre de 1989). Field Study and Modelling of Condensation in a Gas Distribution Pipeline. *Society of Petroleum Engineers*.
- Anuario PEMEX. (2017). *www.pemex.com*. Recuperado el 16 de Mayo de 2018, de <http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Anuario%20Estadistico%20Archivos/anuario-estadistico-2016.pdf>
- CALSEP. (2011). *Method documentation, PVT sim 20*.
- Casares, C., & Lanziani, J. (1997). The natural gas composition in transport by pipelines. *Society of Petroleum Engineers*, 128.
- Danesh, Ali. (1998). *PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids*. Edinburgh, SCOTLAND: ELSEVIER.
- E. Barberii, E. (1998). *El pozo ilustrado*. Caracas: PDVSA.
- Gallardo Herrera, H. E., León García, A., & Samaniego Verduzco, F. (2013). Método para elaborar una envolvente de fases para mezclas multicomponente optimizando las solución en la cercanía del punto crítico. *Ingeniería Petrolera*, 53(11).
- Gammiero Morales, A. J. (2013). *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.*, 28(2), 101-116. Recuperado el 17 de Noviembre de 2015, de <http://revistadelafacultaddeingenieria.com/index.php/ingenieria/article/view/210/210>
- GPSA. (2004). *Engineering Data Book* (Twelfth ed., Vol. I & II). Tulsa, OKLAHOMA, EEUU: GPSA.
- HARRY , A., & TAYLOR, R. (2007). THE CHEMSEP BOOK. AMSTERDAN .
- IMP. (2015). *Biblioteca visual del petróleo*. Ciudad de México.
- INFOCHEM/KBC ADVANCED TECHNOLOGIES PLC. (2014). *USER GUIDE FOR MODELS AND PHYSICAL PROPERTIES*. LONDON.
- MICHELSEN, M. (DECEMBER de 1982). THE ISOTHERMAL FLASH PROBLEM, PART I. STABILITY. *FLUID PHASE EQUILIBRIA*, 9(1), 1-19. doi:doi.org/10.1016/0378-3812(82)85001-2
- MICHELSEN, M. (1982). THE ISOTHERMAL FLASH PROBLEM. PART II. PHASE SPLIT CALCULATION. *FLUID PHASE EQUILIBRIA*, 9, 21-40. doi:10.1016/0378-3812(82)85002-4



Nasrifar, K., & Moshfeghian, M. (2002). Vapor–liquid equilibria of LNG and gas condensate mixtures by the Nasrifar–Moshfeghian equation of state. *Fluid Phase Equilibria*(200), 203-216.

PENELOUX, A., JAIN, C., & BEHAR, E. (JANUARY de 1979). APPLICATION OF THE DEVELOPED REDLICH-KWONG EQUATION OF STATE TO PREDICT THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CONDENSATE GASES. *SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS*. doi:10.2118/8287-MS

PENG, D. Y., ROBINSON, D. B., & BISHNOI, P. R. (1 de JANUARY de 1975). THE USE OF THE SOAVE-REDLICH-KWONG EQUATION OF STATE FOR PREDICTING CONDENSATE FLUID BEHAVIOUR. *WORLD PETROLEUM CONGRESS*.

Smith, J., Van Ness, H., & Abbott, M. (1997). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. (5 ed.). México: Mc Graw Hill /InterAmericana Editores SA de CV.

Son Wei, Y., & J. Sadus, R. (2000). Equation of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria. *AIChE Journal*, 46(1).

Vasiliki, L., Pappa, G., Boukouvalas, C., Stathis, S., Even, S., Kjersti, C., & Epaminondas, V. (2012). Measurement and prediction of dew point curves of natural gas mixtures. *Fluid Phase Equilibria*(334), 1-9. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2012.07.028

YOUNGER, A., & ENG, P. (APRIL 2004). *NATURAL GAS PROCESSING PRINCIPLES AND TECHNOLOGY PART I* (Vol. 1). CALGARY, ALBERTA, CANADA.