



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE UN MÓDULO COMPUTACIONAL
PARA REPRESENTAR LOS EXPERIMENTOS PVT DE
SISTEMAS ACEITE - GAS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

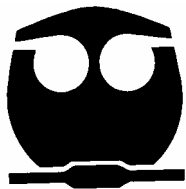
INGENIERIA QUÍMICA - PROCESOS

P R E S E N T A:

ING. HUMBERTO HINOJOSA GÓMEZ

TUTOR:

DR. ENRIQUE R. BAZÚA RUEDA



2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. REYNALDO SANDOVAL GONZÁLEZ.
VOCAL: DR. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE.
SECRETARIO: DR. YURI FAIRUZOV.
PRIMER SUPLENTE: DR. FERNANDO RODRÍGUEZ DE LA GARZA.
SEGUNDO SUPLENTE: DR. ENRIQUE R. BAZÚA RUEDA.

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA.
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO.
FACULTAD DE QUÍMICA.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

TUTOR DE TESIS:

DR. ENRIQUE R. BAZÚA RUEDA

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A mi tutor, el Dr. Enrique Bazúa.

Al Dr. Fernando Barragán.

A la Facultad de Química.

A la UNAM.

A CONACyT y DGEP por la beca otorgada durante
la maestría.

A todos, gracias.

Rainbow In The Dark

by Dio

When there's lightning - it always bring me down
Cause it's free and I see that it's me
Who's lost and never found
I cry for magic - I feel it dancing in the light
But it was cold - I lost my hold
To the shadows of the night

There's no sign of the morning coming
You've been left on your own
Like a Rainbow in the Dark

Do your demons - do they ever let you go
When you've tried - do they hide -deep inside
Is it someone that you know
You're a picture - just an image caught in time
We're a lie - you and I
We're words without a rhyme

There's no sign of the morning coming
You've been left on your own
Like a Rainbow in the Dark

When there's lightning - it always brings me down
Cause it's free and I see that it's me
Who's lost and never found
Feel the magic -feel it dancing in the air
But it's fear - and you'll hear
It calling you beware

There's no sign of the morning coming
There's no sight of the day
You've been left on your own
Like a Rainbow in the Dark
(Look up for the hidden song in the CD)





ÍNDICE:

Introducción.	1
Objetivo.	5
Capítulo 1: Caracterización de la Fracción pesada.	6
1.1.- Análisis experimental de la fracción C ₇₊ .	7
1.1.1.- Destilación TBP.	7
1.1.2.- Cromatografía.	8
1.2.- Distribución Molar.	9
1.3.- Estimación de las propiedades de inspección.	15
1.3.1.-Factores de Caracterización.	15
1.3.1.1.- Factor de caracterización de Watson.	15
1.3.1.2.- Factor de Aromaticidad de Jacoby.	16
1.3.1.3.- Factor de Aromaticidad de Yarborough.	16
1.3.1.3.- Factor de Aromaticidad de Søreide.	17
1.3.2.- Temperatura Normal de Ebullición.	18
1.4.- Propiedades Críticas.	19
1.4.1.- Temperatura Crítica.	20
1.4.2.- Presión Crítica.	20
1.4.3.- Factor Acéntrico.	21
1.4.4.- Correlación basada en expansión por medio de perturbaciones.	22



Capítulo 2: Experimentos PVT.	25
2.1.- Composición del fluido de yacimiento.	26
2.1.1.- Muestras del fondo del pozo.	26
2.1.2.- Muestras recombinadas.	29
2.2.- Experimento de Expansión a Composición Constante. (CCE, Constant Composition Expansion)	30
2.3.- Experimento de Expansión de Liberación Diferencial. (DLE, Differential Liberation Expansion)	34
2.4.- Experimento de Agotamiento a Volumen Constante. (CVD, Constant Volume Depletion)	38
Capítulo 3: Módulo Computacional.	41
3.1.- Programas para la caracterización de la fracción pesada C_{7+} .	42
3.2.- Reproducción de los experimentos PVT.	47
3.2.1.- Subrutina para la envolvente de fases P – T.	50
3.2.2.- Subrutina par obtener las propiedades de la envolvente de fases P – T.	52
3.2.3.- Algoritmo para la reproducción del experimento de Expansión a Composición Constante. (CCE – Constant Composition Expansion).	54
3.2.4.- Algoritmo para la reproducción del experimento de Agotamiento a Volumen Constante. (CVD – Constant Volume Depletion).	61



3.2.5.- Algoritmo para la reproducción del experimento de Expansión de Liberación Diferencial. (DEL – Differential Liberation Expansion).	65
3.3.- Comentarios sobre los programas para simular los experimentos PVT.	74
Capítulo 4: Ajuste de Parámetros del Experimento CCE.	75
4.1.- Análisis de Sensibilidad.	77
4.2.- Ajuste de Parámetros.	82
Conclusiones.	87
Contribuciones.	88
Recomendaciones para trabajos futuros.	89
Referencias.	90
Apéndice A: Módulo BASICAS	93
Apéndice B: Descripción de las Rutinas.	97
B.1.- Rutinas de la caracterización de la fracción pesada C_{7+} .	99
B.2.- Rutinas de los experimentos PVT.	109
B.3.- Ejemplo del programa MAIN para ejecutar el experimento CCE.	130



INTRODUCCIÓN

En el campo de la explotación de yacimientos de petróleo los datos volumétricos y de comportamiento de fases correspondientes al fluido del yacimiento son de esencial importancia para el manejo apropiado de los pozos petroleros. La información del comportamiento del fluido es utilizada para evaluar las reservas de un yacimiento, para generar su plan óptimo de desarrollo y explotación y para determinar la cantidad y la calidad de los fluidos producidos.

También hay que mencionar que la mayoría de los yacimientos de petróleo son explotados mediante una disminución progresiva de la presión con una temperatura de yacimiento prácticamente constante durante el proceso de extracción; como consecuencia, la presión es la principal variable que determina el comportamiento de los fluidos a las condiciones de yacimiento. Entonces, para obtener datos volumétricos confiables, una serie de pruebas relativamente simples que simulan los procesos de recuperación de petróleo son llevadas a cabo en un laboratorio al variar la presión del fluido con un especial énfasis en la determinación de datos volumétricos Presión – Volumen – Temperatura; de ahí que estos experimentos reciban el nombre de *experimentos PVT*.¹

No obstante, los datos obtenidos de los *experimentos PVT* son de poca utilidad sin la existencia de una ecuación de estado (EOS) que los reproduzca razonablemente bien. Entonces, el uso de una EOS para predecir el comportamiento de fluidos de yacimientos de petróleo es de fundamental importancia. Sin embargo, las propiedades críticas y los parámetros específicos de cada uno de los componentes en una mezcla son necesarios para realizar los cálculos mediante una EOS. En este apartado cabe mencionar que los fluidos de yacimiento contienen cientos de especies químicas distintas que difícilmente pueden ser cuantificadas con exactitud y, aunque una separación y cuantificación química fuese posible, las propiedades críticas y los parámetros de la EOS para compuestos pesados no se conocen con exactitud. Además, los cálculos para sistemas definidos por un número grande de componentes utilizando una EOS consumen mucho tiempo de cómputo y son particularmente imprácticos en la simulación composicional de yacimientos.²

En forma general, la composición de los fluidos de yacimiento es descrita por un número de componentes conocidos y por una fracción que representa a los componentes más pesados, los



cuales pueden ser compuestos orgánicos con naturaleza parafínica, nafténica y/o aromática. Esta fracción es comúnmente denominada *fracción pesada* y su cantidad en un fluido de yacimiento va desde 1 % mol para petróleos ligeros hasta más de 50 % mol para aceites pesados³. Los pesos moleculares promedio de la fracción pesada pueden variar desde 110 hasta más de 400⁴.

En la práctica, el problema de desconocer la composición química de la *fracción pesada* y la incertidumbre asociada a las propiedades termodinámicas de cada componente que la conforma puede ser resuelto a través de una caracterización aproximada mediante el uso conjunto de métodos experimentales y matemáticos. Esta caracterización aproximada puede ser agrupada en tres tareas principales⁵:

1. Dividir la *fracción pesada* en un número definido de fracciones o pseudocomponentes con composiciones molares conocidas
2. Definir el peso molecular, gravedad específica y punto normal de ebullición para cada pseudocomponente
3. Estimar las propiedades críticas y factor acéntrico para cada pseudocomponente.

No obstante, las tareas anteriores no garantizan una buena representación de los experimentos PVT, hecho que ocasiona que algunos parámetros de la caracterización estén sujetos a una posterior optimización al comparar los datos de los experimentos PVT con los resultados obtenidos con la EOS y la caracterización de la *fracción pesada*.

En la *figura 1* se muestra un diagrama del proceso de caracterización termodinámica del fluido de yacimiento. El primer bloque contiene la información composicional del fluido en cuestión, la cual se divide en la información de los componentes definidos y la fracción pesada. Las propiedades de los componentes definidos han de ser obtenidas de tablas de propiedades³⁵. La fracción pesada ha de ser caracterizada para obtener así la composición y propiedades globales del sistema. El segundo bloque contiene la información experimental disponible sobre el comportamiento PVT del fluido de yacimiento. Para poder hacer uso de esta información, es necesario un módulo computacional que reproduzca los experimentos PVT utilizando la información composicional del fluido ya caracterizado. La reproducción de los experimentos está

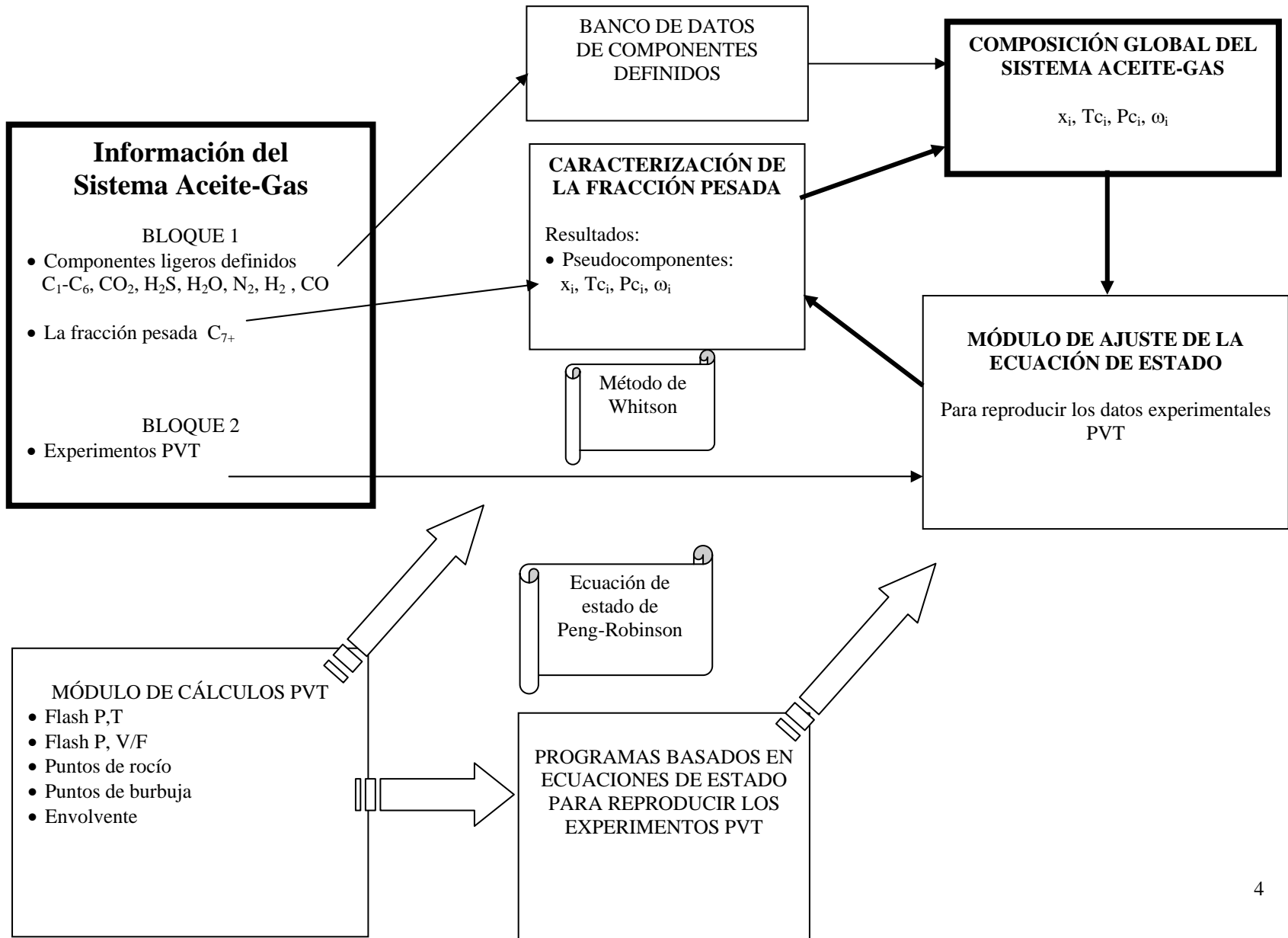


basada en un módulo de cálculos de equilibrio de fases que hace uso de una ecuación de estado para el cálculo de propiedades. Este módulo de reproducción de los experimentos PVT es utilizado para poder evaluar la calidad de la caracterización mediante una comparación del comportamiento predicho con la ecuación de estado con los datos PVT experimentales. Finalmente, una caracterización dada puede ser sujeta a una optimización mediante un ajuste de parámetros^{1, 2} para mejorar la predicción realizada con la ecuación de estado.

En el *capítulo 1* de este trabajo se discuten las principales técnicas de caracterización de la fracción pesada. En el *capítulo 2* se explica con detalle los principales experimentos PVT llevados a cabo sobre un fluido de yacimiento. En el *capítulo 3* se describe el módulo computacional para simular tres de los experimentos PVT más importantes, el Experimento de Expansión a Composición Constante (Constant Composition Expansion – CCE), el Experimento de Agotamiento a Volumen Constante (Constant Volume Depletion – CVD) y el Experimento de Expansión de Liberación Diferencial (Differential Liberation Expansion – DLE). Finalmente, en el *capítulo 4* se muestra un análisis de sensibilidad y un ajuste de parámetros para el experimento de Expansión a Composición Constante (CCE).



FIGURA No. 1: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL MODELADO TERMODINÁMICO





OBJETIVOS

1.- Desarrollar un programa que permita la caracterización de la fracción pesada C_{n+} de fracciones de petróleo mediante el uso de correlaciones. La caracterización tendrá el fin de estimar las propiedades críticas de un número definido de pseudocomponentes obtenidos a partir de la fracción pesada para posteriormente ser utilizadas en la simulación de los experimentos PVT.

2.- Desarrollar los algoritmos y los programas para la predicción de tres de los experimentos PVT a partir de una caracterización de la fracción pesada del fluido de yacimiento. Estos programas harán uso de una ecuación de estado cúbica para el cálculo de propiedades y la resolución de problemas de equilibrio de fases.



CAPÍTULO 1

CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PESADA

La predicción de propiedades y del comportamiento del equilibrio de fases en la ingeniería de yacimientos petroleros requiere del uso de una ecuación de estado (EOS). Como consecuencia, las propiedades críticas, factor acéntrico, peso molecular y los parámetros de interacción binarios (PIB) de todos los componentes de la mezcla son necesarios para efectuar los cálculos numéricos con la ecuación de estado. Sin embargo, con las técnicas existentes de separación química, usualmente no se pueden identificar los cientos e incluso miles de compuestos encontrados en yacimientos de petróleo y, aunque fuese posible, las propiedades críticas y otros parámetros de la ecuación de estado de los componentes más pesados no se conocen con exactitud.

Para resolver este problema en forma práctica se hace una caracterización aproximada de los componentes pesados mediante el uso conjunto de procedimientos y de información experimental del fluido en cuestión. Cabe destacar que no existe una caracterización única para el fluido de un yacimiento determinado. Por ejemplo, diferentes propiedades son requeridas para diferentes ecuaciones de estado, por lo tanto se tiene que determinar la calidad de una caracterización específica al comparar las predicciones del comportamiento de fases del fluido en cuestión con datos medidos de presión/volumen/temperatura (PVT). La descripción de los métodos de obtención de datos PVT se discutirá en el capítulo 2.

La caracterización de la fracción pesada puede ser dividida en tres tareas consecutivas⁵:

- 1- Dividir la fracción pesada en un número definido de fracciones (pseudocomponentes) con composiciones molares conocidas.
- 2- Definir el peso molecular, gravedad específica y punto de ebullición de cada fracción (pseudocomponente).
- 3- Estimar las propiedades críticas y el factor acéntrico de cada fracción (pseudocomponente).

Entonces, la cuestión más importante es cómo caracterizar la fracción pesada, *la cual de aquí en adelante será denotada por el símbolo C_{7+}* , cuando solamente son conocidas la fracción mol ($z_{C_{7+}}$), el peso molecular promedio ($M_{C_{7+}}$) y la gravedad específica ($\gamma_{C_{7+}}$) de la misma. Este capítulo presenta algunos métodos para llevar a cabo estas tareas. El símbolo que será utilizado en el resto de este trabajo para referirse a la fracción pesada es (C_{7+}) e indica que ésta fracción agrupa



a todos los compuestos que destilan a una temperatura mayor o igual que la del heptano en una destilación TBP⁷. Este símbolo dependerá del nivel de análisis composicional del fluido de yacimiento, es decir, si el análisis composicional se llevó a cabo hasta los compuestos que destilan en el intervalo del decano al undecano, la fracción pesada será referida con el símbolo C₁₁₊ y corresponderá a aquella fracción pesada en la que sus constituyentes destilan a una temperatura mayor o igual a la temperatura de ebullición del undecano.

1.1.- Análisis experimental de la fracción C₇₊

La base más confiable para la caracterización de la fracción C₇₊ son los datos experimentales obtenidos de destilación a alta temperatura o a partir de métodos cromatográficos.

La destilación TBP (*true boiling point*) provee los datos clave para la caracterización de C₇₊, incluyendo cantidades másicas y molares, gravedad específica, peso molecular y punto de ebullición de cada corte de la destilación. Otras propiedades como viscosidad e índice de refracción también pueden ser medidas para cada corte de destilación. La destilación simulada por cromatografía de gases requiere muestras más pequeñas que una destilación TBP. Sin embargo, el análisis cromatográfico solamente permite la determinación de la masa de los cortes⁶.

1.1.1.- Destilación TBP

En la destilación TBP, el líquido del tanque de almacenamiento (aceite o condensado) es separado en fracciones o cortes por intervalos de puntos de ebullición, donde el estándar más utilizado es el de los puntos de ebullición de las n-parafinas. El análisis TBP requiere un alto grado de separación, el cual usualmente es controlado mediante el número de etapas teóricas y la relación de reflujo del aparato utilizado. Las fracciones obtenidas del TBP frecuentemente son tratadas como componentes teniendo puntos de ebullición y propiedades críticas únicas.

En la norma ASTM D-2892⁷ se tiene el procedimiento utilizado para análisis TBP de líquidos provenientes del tanque de almacenaje. Esta norma especifica el procedimiento general para la destilación TBP, incluyendo las especificaciones del equipo, relación de reflujo, tamaño de



la muestra y los cálculos necesarios para obtener la gráfica de volumen de destilado acumulado vs. presión.

En la práctica, para evitar la descomposición térmica (*cracking*), la destilación empieza a presión atmosférica y es cambiada a destilación a presión reducida después de alcanzar cierta temperatura. Las temperaturas de ebullición a presión reducida son convertidas a temperaturas normales de ebullición mediante una correlación de la presión de vapor que corrige por la presión y la composición química de la fracción.

La masa, m_i , de cada corte de destilación es medida directamente durante el análisis TBP, y es convertida a moles, n_i , a través del peso molecular M_i . El volumen de la fracción V_i es calculado a partir de la masa m_i y la densidad ρ_i (o gravedad específica γ_i). M_i es medida por el método de disminución del punto de congelación y ρ_i mediante un picnómetro o un densímetro. Las propiedades promedio de la fracción C_{7+} están dadas por:

$$M_{C_{7+}} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (1.1)$$

$$\rho_{C_{7+}} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N V_i} \quad (1.2)$$

donde $\rho_{C_{7+}} = \gamma_{C_{7+}} \rho_w$ y ρ_w es la densidad del agua a condiciones estándar.

1.1.2.- Cromatografía

La cromatografía de gases y en menor medida la cromatografía de líquidos son utilizadas para cuantificar la cantidad relativa de los compuestos encontrados en sistemas de gas y aceite. La aplicación más importante de la cromatografía en la caracterización de C_{7+} es la destilación simulada.



La mayor desventaja de la destilación simulada es que los parámetros de cada corte no son determinados directamente, si no que tienen que ser correlacionados a partir de datos TBP o ser estimados a partir de correlaciones.

1.2.- Distribución Molar

La distribución molar es la relación que guardan la fracción mol y el peso molecular; aunque no existe una relación única entre las dos variables. Por ejemplo, los datos de los cortes de una muestra de la fracción C_{7+} destilada en 10 cortes separados por los puntos normales de ebullición de las n-parafinas serán diferentes si se comparan con los datos obtenidos de la muestra si ésta es destilada en cortes constantes de 10% de volumen.

Existen diversos modelos para la distribución molar, donde el modelo de la Distribución Gamma de tres parámetros es un modelo general que ha sido aplicado para describir a dicha distribución⁸.

La función de densidad de probabilidad gamma es:

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp\{-(M - \eta) / \beta\}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad (1.3)$$

donde $\Gamma(\alpha)$ es la función gamma y el parámetro β está dado por:

$$\beta = \frac{M_{C_{7+}} - \eta}{\alpha} \quad (1.4)$$

Los tres parámetros de la función gamma son $M_{C_{7+}}$ (el peso molecular promedio de la fracción pesada) α y η . El parámetro clave es α , el cual define la forma de la distribución y η puede ser interpretado como el peso molecular mínimo encontrado en la fracción C_{7+} . En la *figura 1.1* se muestra la forma de la distribución $p(M)$ para distintos valores del parámetro α .

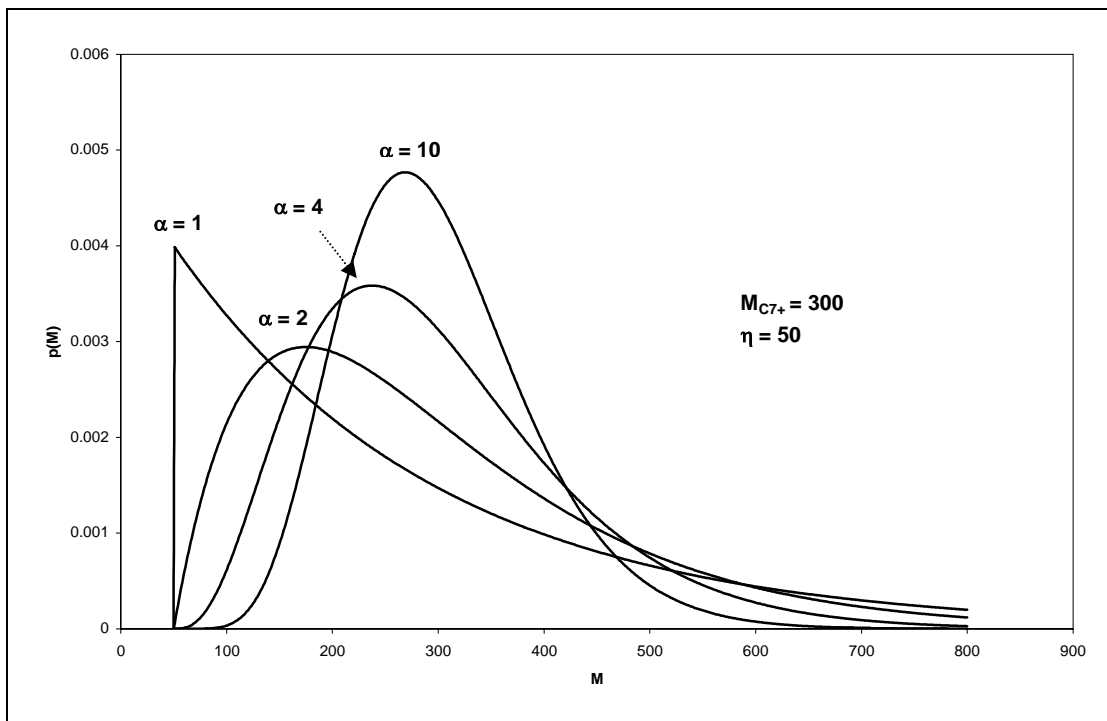


Figura 1.1.- Distribuciones Gamma para diferentes valores del parámetro α .

Por definición, la función gamma está normalizada para que el área bajo su curva, integrada desde el valor de η hasta infinito sea igual a la unidad; esto es:

$$\int_{\eta}^{\infty} p(M) dM = 1 \quad (1.5)$$

La distribución continua $\mathbf{p(M)}$ es aplicada a la fracción C_{7+} al dividir el área bajo la curva en un número definido de secciones, conocidos como pseudocomponentes. Entonces, el área de una sección asociada a un pseudocomponente será la fracción mol normalizada z_i/z_{C7+} para el intervalo de pesos moleculares $M_{b_{i-1}}$ a M_{b_i} , donde z_i es la fracción mol del pseudocomponente y z_{C7+} es la fracción mol de la fracción pesada dentro de la mezcla total.



Para llevar a cabo el fraccionamiento del área total bajo la curva en i áreas asociadas y obtener la fracción mol de cada pseudocomponente se utilizan dos enfoques distintos, el método de los intervalos y el método de la cuadratura. De la fracción pesada se tiene la siguiente información:

z_{C7+} : la fracción mol de la fracción pesada

M_{C7+} : Peso molecular promedio de la fracción pesada.

En primer lugar se especifican los valores de η y α , cuando no son conocidos para un fluido específico, los valores recomendados son $\eta = 90$ y $\alpha = 1^8$. El valor de β se obtiene con la ecuación (1.4).

A) El método de los intervalos²: En este enfoque, el área asociada al pseudocomponente i está limitada por los pesos moleculares Mb_{i-1} y Mb_i con incrementos constantes, esto es:

$$Mb_i - Mb_{i-1} = \Delta M \quad (1.6)$$

Si el área desde η hasta el peso molecular Mb_i es definida como $P_0(Mb_i)$, entonces el área de la sección i puede ser escrita como:

$$z_i = z_{C7+} [P_0(Mb_i) - P_0(Mb_{i-1})] \quad (1.7)$$

El peso molecular promedio también puede ser calculado para el mismo intervalo como:

$$M_i = \eta + \alpha \beta \frac{[P_1(Mb_i) - P_1(Mb_{i-1})]}{[P_0(Mb_i) - P_0(Mb_{i-1})]} \quad (1.8)$$

donde

$$P_0 = QS \quad (1.9)$$

$$P_1 = Q \left(S - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (1.10)$$



Los parámetros Q y S se calculan como sigue:

$$Q = \exp(-y)y^\alpha / \Gamma(\alpha) \quad (1.11)$$

$$S = \sum_{j=0}^{\infty} y^j \left[\prod_{k=0}^j (\alpha + k) \right]^{-1} \quad (1.12)$$

$$y = \frac{Mb - \eta}{\beta} \quad (1.13)$$

Para calcular S con la ecuación (1.12) se utiliza un número suficiente de términos de la sumatoria para obtener un valor apropiado. En este trabajo se encontró que con 25 términos era suficiente. Cuando se selecciona el número de pseudocomponentes N , las ecuaciones (1.7) a (1.11) son aplicadas para los primeros $N-1$ pseudocomponentes y el último es calculado de tal forma que M_N y z_N cumplan con las siguientes restricciones:

$$z_{C7+} = \sum_{j=1}^N z_j \quad (1.14)$$

$$M_{C7+} z_{C7+} = \sum_{j=1}^N M_j z_j$$

(1.15)

B) El método de la cuadratura⁸: Este método utiliza la cuadratura *Gausiana* para evaluar la integral bajo la curva de la función $\mathbf{p}(\mathbf{M})$. El siguiente procedimiento describe la aplicación de este método a la función de distribución gamma:

A) Especificar el número de pseudocomponentes o fracciones N requeridas y obtener los valores de cuadratura X_i y W_i a partir de tablas matemáticas*. Los valores de X_i definen los pesos moleculares de los pseudocomponentes (ecuación (1.19)) y el peso W_i determina la

* Abramowitz, M., Stegun, I.A.: Handbook of Mathematical Functions, Dover Publications Inc., New York City (1972), pp 923.



fracción mol (ecuación (1.18)) de los pseudocomponentes. Los valores de X_i están entre cero y uno.

B) Especificar η y α . Cuando no son conocidos para un fluido específico, los valores recomendados son $\eta = 90$ y $\alpha = 1$.

C) Especificar el peso molecular más grande que corresponde a la última fracción. El valor recomendado es $M_N = 2.5M_{C7+}$, y después calcular el término modificado β^* como sigue:

$$\beta^* = \frac{M_N - \eta}{X_N} \quad (1.16)$$

Este término se utiliza para calcular el peso molecular de cada pseudocomponente (ver ecuación (1.19)).

D) Calcular el parámetro δ :

$$\delta = \exp\left(\frac{\alpha \beta^*}{M_{C7+} - \eta} - 1\right) \quad (1.17)$$

E) Calcular la fracción mol (z_i) y el peso molecular promedio de cada pseudocomponente (M_i) como:

$$z_i = z_{C7+} [W_i f(X_i)] \quad (1.18)$$

$$M_i = \eta + \beta^* X_i \quad (1.19)$$



donde:

$$f(X) = \frac{(X)^{\alpha-1} (1 + \ln \delta)^\alpha}{\Gamma(\alpha) \delta^X} \quad (1.20)$$

F) Calcular el peso molecular de la fracción pesada a través de la ecuación (1.15); este valor debe coincidir con el que se utilizó para calcular δ . En caso contrario se modifica el valor de δ hasta que coincida el peso molecular de la fracción pesada de las ecuaciones (1.17) y (1.15). Debido a que la cuadratura Gaussiana es un procedimiento aproximado, el valor calculado de MC7+ no coincide con el que se tiene de dato de la fracción pesada y habrá un pequeño error que no afecta el procedimiento de caracterización.



1.3.- Estimación de las propiedades de Inspección

La gravedad específica (γ_i) y la temperatura normal de ebullición (T_{bi}) de los pseudocomponentes obtenidos al seccionar la función $p(M)$ tienen que ser estimadas en la ausencia de datos TBP experimentales. A continuación se enlistan los métodos más utilizados.

1.3.1.- Factores de Caracterización (Gravedad específica)

Algunos métodos para estimar la gravedad específica y la temperatura normal de ebullición asumen que los factores de caracterización son constantes para la fracción C_{7+} . Estos métodos son sólo aproximados pero muy ampliamente utilizados.

1.3.1.1.- Factor de Caracterización de Watson (K_w)^{9,10}: Este factor también es conocido como Universal Oil Products (UOP) Characterization Factor, y está basado en el punto normal de ebullición (en grados Rankine) y la gravedad específica. El factor de Watson también es usado como parámetro para correlacionar propiedades de fracciones de petróleo como peso molecular, viscosidad, presión de vapor y propiedades críticas. Una relación aproximada para el factor de Watson, basada en el peso molecular y gravedad específica es¹⁰:

$$\gamma_i = 6.0108M_i^{0.17947} K_w^{-1.18241} \quad (1.21)$$

El valor de K_w debe ser escogido tal que la gravedad específica de C_{7+} calculada con la ecuación (1.21) sea igual a la experimental.

$$(\gamma_{C_{7+}})_{\text{exp}} = \frac{z_{C_{7+}} M_{C_{7+}}}{\sum_{i=1}^N z_i M_i / \gamma_i} \quad (1.22)$$

Para encontrar el valor de K_w que satisface la ecuación (1.22) es necesario utilizar un método numérico como Newton – Rapson.



1.3.1.2.- Factor de Aromaticidad de Jacoby (Ja)¹¹: Este factor es una alternativa de caracterización para describir la composición relativa de fracciones de petróleo. El comportamiento de la gravedad específica como función del peso molecular es similar para el factor de Watson y el de Jacoby. Sin embargo, la gravedad específica calculada con el método de Jacoby aumenta más rápidamente a pesos moleculares pequeños y aumenta poco a pesos moleculares altos. Se ha encontrado que esta relación es particularmente buena para fluidos clasificados como gas y condensado⁸.

La relación para el factor de Jacoby en términos de la gravedad específica es:

$$\gamma_i = 0.8468 - \frac{15.8}{M_i} + Ja \left(0.2456 - \frac{1.77}{M_i} \right) \quad (1.23)$$

Los primeros dos términos en la ecuación (1.23), esto es cuando $Ja = 0$, expresan la relación entre la gravedad específica y el peso molecular de las n-parafinas. El factor de Jacoby que satisface la gravedad específica experimental del C₇₊ a través de la ecuación (1.22) también tiene que ser encontrado mediante un método numérico

1.3.1.3.- Factor de Aromaticidad de Yarborough (Ya)¹²: Yarborough modificó el factor de aromaticidad de Jacoby para estimar las gravedades específicas de las fracciones de petróleo cuando sus fracciones mol y peso molecular son conocidos. Este factor intenta mejorar la correlación de Jacoby al reflejar el carácter nafténico de las fracciones más pesadas. No existe una relación simple para representar Ya, sin embargo, Whitson(26), ha ajustado las curvas propuestas por Yarborough usando la siguiente ecuación:

$$\gamma_i = \exp[A_0 + A_1 i^{-1} + A_2 i + A_3 \ln(i)] \quad (1.24)$$

donde i = número de carbón

La *tabla 1.1* contiene las constantes para la ecuación (1.24)



<u>Y_a</u>	<u>A₁</u>	<u>A₂</u>	<u>A₃</u>	<u>A₄</u>
0.0	-7.43855 E-2	-1.72341	1.38058 E-3	-3.34169 E-2
0.1	-4.25800 E-1	-7.00017 E-1	-3.30947 E-5	8.65465 E-2
0.2	-4.47553 E-1	-7.6511 E-1	1.77982 E-4	1.07746 E-1
0.3	-4.39105 E-1	-9.44068 E-1	4.93708 E-4	1.19267 E-1
0.4	-2.73719 E-1	-1.39960	3.80564 E-4	5.92005 E-2
0.6	-7.39412 E-3	-1.97063	5.87273 E-3	-1.67141 E-2
0.8	-3.17618 E-1	-7.78432 E-1	2.58616 E-3	1.08382 E-3

Tabla 1.1.- Coeficientes para la correlación de Yarborough

El valor de Y_a que satisface la ecuación (1.22) tiene que ser encontrado mediante un método numérico. Una técnica de interpolación lineal de la gravedad específica debe ser usada para calcular la gravedad específica para un valor de Y_a que cae entre dos valores de Y_a de la *tabla 1.1*.

1.3.1.4.- Factor de Aromaticidad de Søreide (C_f)¹³: Søreide desarrolló una correlación para la gravedad específica precisa basada en el análisis de 843 curvas de destilación de 68 muestras de C_{7+} . Su correlación es la siguiente:

$$\gamma_i = 0.2855 + C_f (M_i - 66)^{0.13} \quad (1.25)$$

Para encontrar el valor de C_f que satisface la ecuación (1.22) es necesario utilizar un método numérico como Newton – Rapson.



1.3.2.- Temperatura Normal de Ebullición

La temperatura normal de ebullición puede ser estimada a partir del peso molecular y la gravedad específica con una de las diversas correlaciones que se muestran a continuación. La T_b para las correlaciones siguientes está en Rankine (R).

Søreide¹³

$$T_b = 1928.3 - (4.695 \times 10^5) M^{-0.03522} \gamma^{3.266} \exp\left(- (4.922 \times 10^{-3}) M - 4.7685\gamma + (3.462 \times 10^{-3}) M\gamma\right) \quad (1.26)$$

Søreide también desarrolló una correlación para la temperatura normal de ebullición basado en 843 curvas TBP de muestras de la fracción C_{7+} de 68 yacimientos.

Kesler y Lee¹⁴

$$\begin{aligned} M = & [-12,272.6 + 9,486.4\gamma + (4.6523 - 3.3287\gamma)T_b] \\ & + \left\{ (1 - 0.77084\gamma - 0.02058\gamma^2) \right. \\ & \times \left[(1.3437 - 720.79T_b^{-1}) * 10^7 \right] T_b^{-1} \left. \right\} \\ & + \left\{ (1 - 0.080882\gamma + 0.0226\gamma^2) \right. \\ & \times \left[(1.8828 - 181.98T_b^{-1}) \times 10^{12} \right] T_b^{-3} \left. \right\} \end{aligned} \quad (1.27)$$

Riazi y Daubert^{15,16}

$$M = (4.5673 \times 10^{-5}) T_b^{2.1962} \gamma^{-1.0164} \quad (1.28)$$

API¹⁷

$$M = (2.0438 \times 10^2) T_b^{0.118} \gamma^{1.88} \exp(0.00218T_b - 3.07\gamma) \quad (1.29)$$

Rao and Bardon¹⁸

$$\begin{aligned} \ln(M) = & 581.96 T_b^{0.97476} \gamma^{6.51274} \exp\left[(5.43076 \times 10^{-3}) T_b \right. \\ & \left. - 9.53384\gamma + (1.11056 \times 10^{-3}) T_b \gamma \right] \end{aligned} \quad (1.30)$$



La ecuación (1.26) es una expresión que proporciona directamente la temperatura de ebullición si se conocen la gravedad específica (γ) y el peso molecular promedio (M) del corte. Las ecuaciones (1.27) a (1.30) tienen que ser resueltas para la temperatura de ebullición en términos de M y γ mediante algún método numérico. La correlación recomendada para el cálculo de la temperatura normal de ebullición es la ecuación (1.26)².

1.4.- Propiedades críticas

Hasta este punto se ha presentado la metodología para dividir la fracción C_{7+} en pseudocomponentes con fracción mol, peso molecular, gravedad específica y punto de ebullición definidos. Ahora se debe considerar el problema de asignar propiedades críticas a cada pseudocomponente debido a que la temperatura crítica (T_c), la presión crítica (P_c) y el factor acéntrico (ω) de todos los componentes en una mezcla son requeridos para la predicción del comportamiento de fases mediante alguna ecuación de estado.

Las propiedades para fracciones de petróleo son determinadas a partir de correlaciones generalizadas en términos de la temperatura de ebullición (T_b), la gravedad específica (γ) o el peso molecular promedio (M). A continuación se presentan las correlaciones más comunes para el cálculo de las propiedades críticas y después se mostrará una correlación basada en una expansión por medio de perturbaciones para calcular todas las propiedades críticas de la fracción de petróleo a partir de una correlación desarrollada para las n-parafinas.

Las unidades de las ecuaciones del resto del capítulo son T_b en R , T_{bF} en $^{\circ}F$, T_c en R y P_c en $psia$. La gravedad API es denotada por (γ_{API}) y está relacionada con la gravedad específica (γ) por medio de la siguiente expresión:

$$\gamma_{API} = \frac{41.5}{\gamma - 131.5} \quad (1.31)$$



1.4.1.- Temperatura Crítica:

La temperatura crítica es tal vez la propiedad crítica mejor correlacionada para fracciones de petróleo² y las correlaciones que a continuación se presentan se pueden utilizar para estimar esta propiedad.

Roess¹⁹

$$T_c = 645.83 + 1.6667[\gamma(T_{bF} + 100)] - (0.7127 \times 10^{-3})[\gamma(T_{bF} + 100)]^2 \quad (1.32)$$

Kesler y Lee¹⁴

$$T_c = 341.7 + 811\gamma + (0.4244 + 0.1174\gamma)T_b + (0.4669 - 3.2623\gamma) \times 10^5 T_b^{-1} \quad (1.33)$$

Cavett²⁰

$$T_c = 768.07121 + 1.7133693T_{bF} - (0.10834003 \times 10^{-2})T_{bF}^2 - (0.89212579 \times 10^{-2})\gamma_{API}T_{bF} + (0.38890584 \times 10^{-6})T_{bF}^3 - (0.5309492 \times 10^{-5})\gamma_{API}T_{bF}^2 + (0.327116 \times 10^{-7})\gamma_{API}^2 T_{bF}^2 \quad (1.34)$$

Riazi y Daubert¹⁵

$$T_c = 24.27871T_b^{0.58848} \gamma^{0.3596} \quad (1.35)$$

Nokay²¹

$$T_c = 19.078T_b^{0.62164} \gamma^{0.2985} \quad (1.36)$$

1.4.2.- Presión Crítica:

Kesler y Lee¹⁴

$$\ln(P_c) = 8.3634 - \frac{0.056}{\gamma} - \left[\left(0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2} \right) \times 10^{-3} \right] T_b$$



$$+ \left[\left(1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2} \right) \times 10^{-7} \right] T_b^2 - \left[\left(0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma} \right) \times 10^{-10} \right] T_b^3 \quad (1.37)$$

Cavett²⁰

$$\begin{aligned} \log(P_c) = & 2.82900406 + (0.94120109 \times 10^{-3}) T_{bF} - (0.30474749 \times 10^{-5}) T_{bF}^2 \\ & - (0.2087611 \times 10^{-4}) \gamma_{API} T_{bF} + (0.15184103 \times 10^{-8}) T_{bF}^3 + (0.11047899 \times 10^{-7}) \gamma_{API} T_{bF}^2 \\ & - (0.48271599 \times 10^{-7}) \gamma_{API}^2 T_{bF} + (0.13949619 \times 10^{-9}) \gamma_{API}^2 T_{bF}^2 \end{aligned} \quad (1.38)$$

Riazi and Daubert¹⁵

$$P_c = (3.12281 \times 10^9) T_b^{-2.3125} \gamma^{2.3201} \quad (1.39)$$

Las correlaciones anteriores pueden ser utilizadas indistintamente para estimar las propiedades críticas de las fracciones de petróleo para un intervalo de temperatura normal de ebullición desde 600 R hasta aproximadamente 1500 R².

1.4.3.-Factor Acéntrico

Pitzer et al³⁴ definieron el factor acéntrico como:

$$\omega = -\log\left(\frac{P_v^*}{P_c}\right) - 1 \quad (1.40)$$

donde P_v^* es la presión de vapor a temperatura reducida igual a 0.7 ($T = 0.7 T_c$).

El factor acéntrico proporciona una medida de la pendiente de la curva de presión de vapor desde $Tr = 0.7$ a $Tr = 1.0$. Numéricamente $\omega \approx 0.01$ para metano, $\omega \approx 0.1$ para C₅ y $\omega \approx 0.5$ para C₈ e incrementa hasta valores mayores a 1.0 para fracciones de petróleo más pesadas que C₂₅. La correlación más utilizada para fracciones de petróleo² es la de Lee y Kesler^{14,22}:



Para $T_{br} = T_b / T_c < 0.8$ ²²:

$$\varpi = \frac{-\ln\left(\frac{P_c}{14.7}\right) + A_1 + A_2 T_{br}^{-1} + A_3 \ln(T_{br}) + A_4 T_{br}^6}{A_5 + A_6 T_{br}^{-1} + A_7 \ln(T_{br}) + A_8 T_{br}^6} \quad (1.41)$$

donde $A_1 = -5.92714$, $A_2 = 6.09648$, $A_3 = 1.28862$, $A_4 = -0.169347$,
 $A_5 = 15.2518$, $A_6 = -15.6875$, $A_7 = -13.4721$, $A_8 = 0.43577$

Para $T_{br} = T_b / T_c > 0.8$ ¹⁴:

$$\varpi = -7.904 + 0.1352K_w - 0.007465K_w^2 + 8.359T_{br} + (1.408 - 0.01063K_w)T_{br}^{-1} \quad (1.42)$$

La correlación para $T_{br} = T_b / T_c > 0.8$ fue desarrollada específicamente para fracciones de petróleo, mientras que la correlación para $T_{br} = T_b / T_c < 0.8$ está basada en una correlación para la presión de vapor de compuestos puros.

1.4.4.- Correlación basada en expansión por medio de perturbaciones.

El segundo enfoque para calcular las propiedades críticas consiste en desarrollar una serie de correlaciones para las propiedades que necesitan ser calculadas (T_c y P_c). Estas correlaciones tienen su origen en el uso de expansiones por medio de perturbaciones, donde inicialmente se correlacionan la temperatura crítica y la gravedad específica de la parafina con el mismo punto de ebullición del pseudocomponente para posteriormente calcular las propiedades del pseudocomponente a través de los métodos perturbativos (Twu et al.²³). Se presentan primero las correlaciones para las n-parafinas y después para las fracciones de petróleo.

Correlaciones para las n-parafinas: Las propiedades de las n-parafinas están correlacionadas con la temperatura normal de ebullición (T_b) a través de las siguientes expresiones:



$$T_{cP} = T_b \left[0.533272 + (1.191017 \times 10^{-3})T_b + (0.779681 \times 10^{-7})T_b^2 - (0.284376 \times 10^{-10})T_b^3 + \frac{(0.959468 \times 10^2)}{(0.01T_b)^{13}} \right] \quad (1.43)$$

$$P_{cP} = (3.83354 + 1.19629 + 34.8888\alpha + 36.1952\alpha^2 + 104.193\alpha^4)^2 \quad (1.44)$$

$$v_{cP} = \left[1 - (0.419869 - 0.505839\alpha - 1.56436\alpha^3 - 9481.7\alpha^{14}) \right]^{-8} \quad (1.45)$$

$$\gamma_P = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12} \quad (1.46)$$

donde el subíndice P hace referencia a las propiedades de las n-parafinas y:

$$\alpha = 1 - \frac{T_b}{T_{cP}} \quad (1.47)$$

Correlaciones para las fracciones de petróleo: Las propiedades de cualquier fracción de petróleo son estimadas al ajustar la propiedad de la n-parafina con la misma temperatura normal de ebullición con las siguientes expresiones:

$$T_c = T_{cP} \left(\frac{1 + 2f_T}{1 - 2f_T} \right)^2 \quad (1.48)$$

$$f_T = \Delta\gamma_T \left[\frac{-0.362456}{T_b^{0.5}} + \left(0.0398285 - \frac{0.948125}{T_b^{0.5}} \right) \Delta\gamma_T \right] \quad (1.49)$$

$$\Delta\gamma_T = \exp[5(\gamma_P - \gamma)] - 1 \quad (1.50)$$

$$v_c = v_{cP} \left(\frac{1 + 2f_V}{1 - 2f_V} \right)^2 \quad (1.51)$$



$$f_V = \Delta\gamma_V \left[\frac{0.466590}{T_b^{0.5}} + \left(-0.182421 + \frac{3.01721}{T_b^{0.5}} \right) \Delta\gamma_V \right] \quad (1.52)$$

$$\Delta\gamma_V = \exp[4(\gamma_P^2 - \gamma^2)] - 1 \quad (1.53)$$

$$P_c = P_{cP} \left(\frac{T_c}{T_{cP}} \right) \left(\frac{v_{cP}}{v_c} \right) \left(\frac{1 + 2f_P}{1 - 2f_P} \right)^2 \quad (1.54)$$

$$f_P = \Delta\gamma_P \left[\left(2.56262 - \frac{46.1955}{T_b^{0.5}} - 0.00127885T_b \right) + \left(-11.4277 + \frac{252.14}{T_b^{0.5}} - 0.00230535T_b \right) \Delta\gamma_P \right] \quad (1.55)$$

$$\Delta\gamma_P = \exp[0.5(\gamma_P - \gamma)] - 1 \quad (1.56)$$

Twu et al.²³ aseguran que sus correlaciones son validas para C₆ hasta C₁₀₀, aunque las propiedades de compuestos tan pesados son aproximados porque los datos experimentales para n-parafinas más pesadas que C₄₅ no están reportadas².



CAPÍTULO 2

EXPERIMENTOS PVT

Los experimentos PVT están diseñados para estudiar y cuantificar el comportamiento de fases y las propiedades de un fluido de yacimiento a condiciones de explotación simuladas.

Los experimentos PVT son los siguientes:

- 1- Análisis composicional
- 2- Expansión a Composición Constante (Constant Composition Expansion, CCE)
- 3- Expansión de Liberación Diferencial (Differential Liberation Expansion, DLE)
- 4- Agotamiento a Volumen Constante (Constant Volume – Depletion, CVD)
- 5- Análisis de Inyección de Gas
- 6- Separación multietapa

Dependiendo del tipo de fluido de interés, éste es sometido a uno o varios experimentos PVT. La *tabla 2.1* muestra los experimentos realizados para muestras de aceite y de gas – condensado.

<u>Análisis de Laboratorio</u>	<u>Aceite</u>	<u>Gas – Condensado</u>
Muestra de fondo de pozo	S	O
Composición Recombinada	O	S
Destilación TBP de C7+	O	O
Destilación Simulada de C7+	O	O
Expansión a Composición Constante	S	S
Separación multietapa	S	O
Expansión de Liberación Diferencial	S	N
Agotamiento a Volumen Constante	O	S
Análisis de Inyección de Gas	O	O

Tabla 2.1.- Análisis de laboratorio para sistemas de aceite o de gas –condensado.

S – Estándar, O – Opcional, N – No se lleva a cabo.



2.1.- Composición del fluido de yacimiento

Los estudios PVT usualmente están basados en una o más muestras tomadas durante una prueba de producción. Las *muestras del fondo del pozo* (Bottomhole samples) pueden ser obtenidas a través de un contenedor de alta presión durante el período inicial de producción o en una prueba de producción. Alternativamente, muestras del separador pueden ser tomadas durante la producción. Las *muestras del fondo del pozo* es el método preferido para los yacimientos de aceite volátil, mientras que las muestras recombinadas son tradicionalmente usadas para yacimientos de gas y condensado²⁴.

2.1.1.- Muestras del fondo del pozo

La *tabla 2.2* muestra el reporte típico de la composición de un aceite de yacimiento donde la gravedad específica y el peso molecular promedio de la fracción pesada C7+ también son reportadas. En el reporte de ejemplo, la composición está dada en fracción mol y en fracción peso.

Experimentalmente, la composición de una muestra de aceite obtenida del fondo del pozo es determinada siguiendo los pasos que a continuación se indican:

1. Llevar la muestra a condiciones atmosféricas.
2. Medir los volúmenes del aceite (V_o^-) y gas (V_g^-) a condiciones de superficie.
3. Determinar las fracciones peso del gas y aceite (w_{oi}^- y w_{gi}^-) con cromatografía de gases.
4. Medir el peso molecular (M_o^-) y la gravedad específica (ρ_o^-) del aceite a condiciones de superficie.
5. Convertir las fracciones peso (w_{oi}^- y w_{gi}^-) a fracciones mol (x_{oi}^- y y_{gi}^-).
6. Recombinar matemáticamente las fracciones mol (x_{oi}^- y y_{gi}^-) para calcular la composición de la muestra del pozo (z_i).



<u>Componente</u>	<u>% mol</u>	<u>% wt</u>	<u>Densidad</u> <u>(g/cm³)</u>	<u>Peso</u> <u>Molecular</u>
H ₂ S	-----	-----		
CO ₂	0.91	0.43		
N ₂	0.16	0.05		
Metano	36.47	6.24		
Etano	9.67	3.10		
Propano	6.95	3.27		
i-butano	1.44	0.89		
n-butano	3.93	2.44		
i-pentano	1.44	1.11		
n-pentano	1.41	1.09		
Hexano	4.33	3.97		
Heptanos +	33.29	77.41	0.8515	218
Total	100.00	100.00		

Tabla 2.2.- Reporte típico de la composición de una muestra de aceite del fondo del pozo. La densidad está reportada a 60 °F.

La *Figura 2.1* ilustra el procedimiento experimental para el análisis de la muestra de fondo del pozo. La gravedad específica del aceite es obtenida con un densitómetro, mientras que el peso molecular promedio es obtenido con una prueba de decremento en el punto de congelación de un solvente. También es calculada la relación gas/aceite del fluido de yacimiento (R_s), el cual indica el volumen de gas liberado a condiciones estándar por volumen de aceite; usualmente es reportado en unidades de *SCF/bbl* (pies cúbicos estándar de gas por barril de aceite).

$$R_s = \frac{V_g}{V_o} \quad (2.1)$$

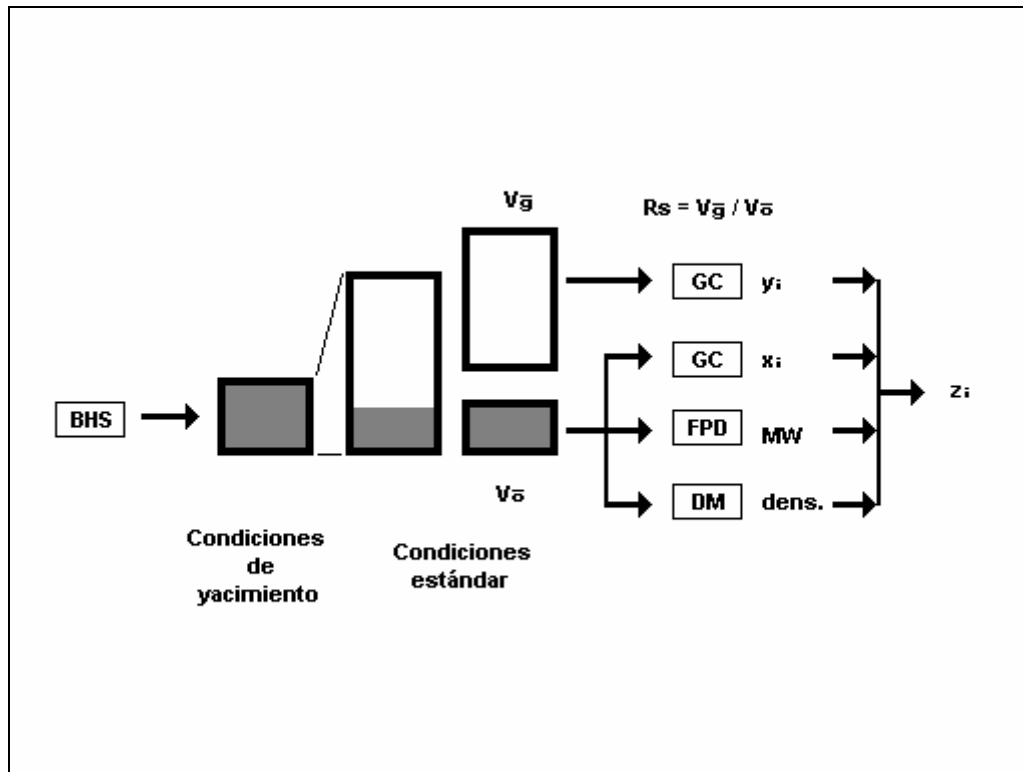


Figura 2.1.- Procedimiento para recombinar la muestra del fondo de pozo o del separador de una etapa para obtener la composición global de la muestra.

BHS: Muestra del fondo de yacimiento, **GC:** Cromatografía de Gases,

FDP: Depresión del Punto de Congelación, **DM:** Determinación de Densidad.



2.1.2.- Muestras recombinadas

La composición del *aceite del separador* es obtenida usando el mismo procedimiento que es usado para las *muestras del fondo de pozo*. Esto involucra llevar al aceite del separador a condiciones estándar, medir las propiedades y las composiciones del aceite y gas resultantes y recombinar estas composiciones para dar la composición del *aceite del separador*.

El *gas del separador* es analizado directamente con cromatografía de gases, lo cual determina las composiciones del gas en fracción peso. Estas fracciones peso son convertidas a fracción mol usando pesos moleculares apropiados. La *tabla 2.3* muestra los resultados típicos de la composición del separador para un sistema de *gas y condensado*².

<u>Componente</u>	Líquido del Separador % mol	Gas del Separador % mol	Composición Global % mol
CO ₂	Trazas	0.22	0.18
N ₂	Trazas	0.16	0.13
Metano	7.78	75.31	61.92
Etano	10.02	15.08	14.08
Propano	15.08	6.68	8.35
i-butano	2.77	0.52	0.97
n-butano	11.39	1.44	3.41
i-pentano	3.52	0.18	0.84
n-pentano	6.50	0.24	1.48
Hexano	8.61	0.11	1.79
Heptanos +	34.33	0.06	6.85
Total	100.00	100.00	100

Tabla 2.3.- Resultados composicionales para el líquido y el gas obtenidos del separador, así como su composición global (recombinada)

2.2.- Experimento de Expansión a Composición Constante. (CCE, Constant Composition Expansion)

Para muestras de aceite, el experimento CCE es usado para determinar la presión de burbuja, la densidad del aceite bajo-saturado y especialmente el comportamiento volumétrico a presiones por debajo del punto de burbuja.

La figura 2.2 ilustra el procedimiento para llevar a cabo el experimento CCE, el cual inicia cuando una celda es llenada con una masa conocida de fluido y después es llevada a una presión apenas por arriba de la presión de yacimiento, asegurando que el fluido esté en la zona de una fase². La temperatura del sistema es mantenida constante e igual a la temperatura del yacimiento.

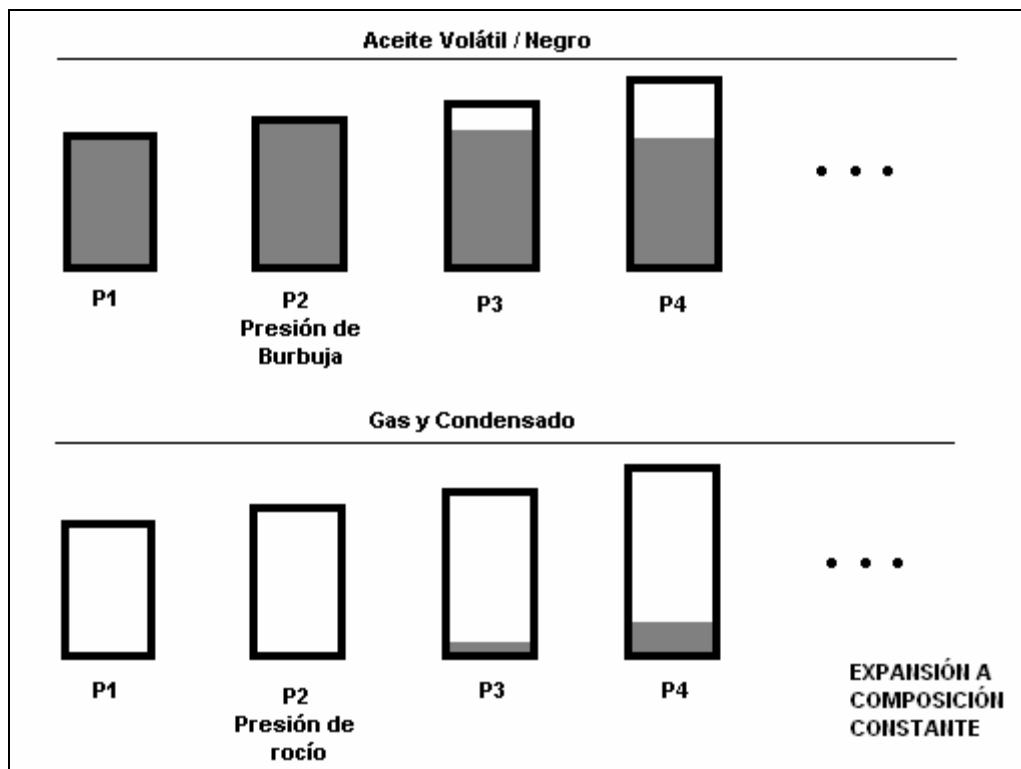
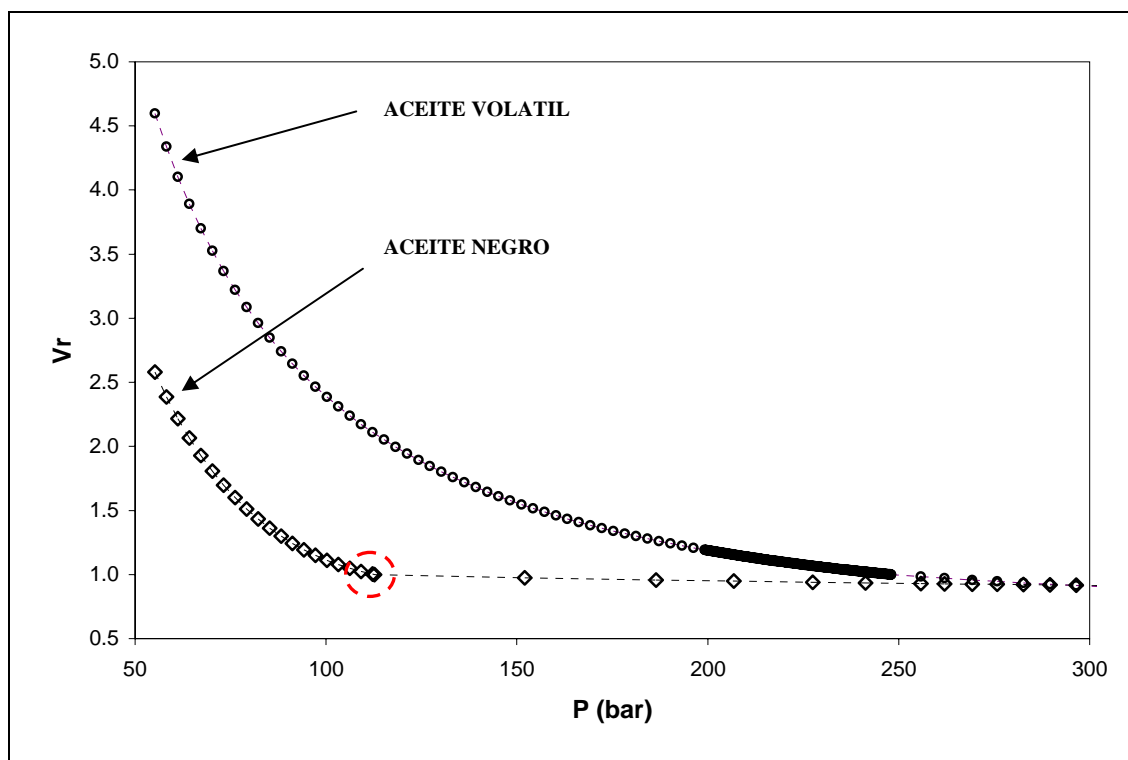


Figura 2.2.- Descripción de un experimento CCE para un Aceite y para un Gas y Condensado



A medida que la presión disminuye, el volumen del aceite, o del aceite mas el gas liberado, es medido. El fluido es agitado a cada presión mediante una rotación de la celda para evitar el fenómeno de súper saturación o equilibrio meta estable, donde la mezcla permanece como una sola fase aunque debería existir en dos fases²⁵. En algunos casos, la súper saturación ocurre 50 a 100 psí debajo del punto de burbuja. Al agitar la mezcla a cada nueva presión, la condición de súper saturación es evitada, además de permitir una determinación más precisa del punto de burbuja.

Justo debajo del punto de burbuja, el volumen medido aumentará más rápidamente porque el gas es liberado del aceite, lo que aumenta la compresibilidad de todo el sistema. El volumen total V_r , es medido después de que la mezcla de dos fases ha llegado al equilibrio. La presión es disminuida en etapas que varían de 5 a 200 psí, donde el equilibrio es obtenido a cada presión. Cuando la presión menor es alcanzada, el volumen total es de tres a cinco veces el volumen del punto de burbuja. El volumen de la celda es graficado contra la presión y la gráfica resultante debe ser similar a la *gráfica 2.1*.



Gráfica 2.1. Gráficas típicas del volumen relativo V_r , (ecuación 2.2) contra la presión para un aceite volátil y un aceite negro.



Para un aceite negro (aquel sistema en el que la temperatura del yacimiento es mucho menor que la temperatura crítica de la mezcla), la discontinuidad en la tendencia del Volumen en función de la presión a la presión de burbuja es muy marcada y puede ser leída de la gráfica. (Ver círculo en la *gráfica 2.1*). Los aceites volátiles no exhiben una discontinuidad clara porque la compresibilidad del aceite es similar a la compresibilidad del sistema en dos fases. Este hecho imposibilita la determinación del punto de burbuja en una celda sin mirilla. En su lugar, una celda con mirilla es usada y la saturación es determinada visualmente cuando aparece la primera burbuja.

Los datos reportados incluyen la presión de burbuja P_b , la densidad del punto de burbuja ρ_{ob} o el volumen específico v_{ob} y la compresibilidad isotérmica c . Los volúmenes totales son reportados relativos al volumen del punto de burbuja, lo que se conoce como volumen relativo del sistema, V_r , esto es:

$$V_r = \frac{V_T}{V_{ob}} \quad (2.2)$$

donde V_T es el volumen total del aceite o del aceite mas el gas liberado, V_{ob} es el volumen del aceite en el punto de. La compresibilidad isotérmica es reportada para intervalos de presiones por arriba del punto de burbuja, y es calculada como:

$$c = -\frac{1}{V_r} \left(\frac{\partial V_r}{\partial P} \right)_T; \quad P > P_b \quad (2.3)$$

Los volúmenes totales para presiones menores a la presión de burbuja pueden ser correlacionados por la *función Y*, definida como:

$$Y = \frac{P_b - P}{P(V_r - 1)}; \quad P < P_b \quad (2.4)$$

La gráfica de la *función Y* en función de la presión debe presentar una tendencia lineal si es que los datos experimentales son de buena calidad.



Los datos CCE para gas y condensado incluyen el volumen total relativo, V_t , (definido como el volumen de gas o gas más aceite dividido por el volumen en el punto de rocío) y los factores de compresibilidad (para presiones mayores a la presión de rocío).

La mayoría de los experimentos CCE son llevados a cabo en una celda con mirilla para sistemas de gas y condensado. Adicionalmente el volumen del aceite relativo (V_{or}) puede ser reportado a presiones menores a la presión de rocío. El volumen de aceite relativo puede ser relacionado al volumen total o al volumen del sistema en la saturación.



2.3.- Experimento de Expansión de Liberación Diferencial. (DLE, Differential Liberation Expansion)

El experimento DLE está diseñado para aproximar la disminución de la presión dentro del yacimiento y por lo tanto entregar datos PVT confiables para estimar el desarrollo del yacimiento. La figura 2.3 ilustra el procedimiento de laboratorio par el experimento DLE².

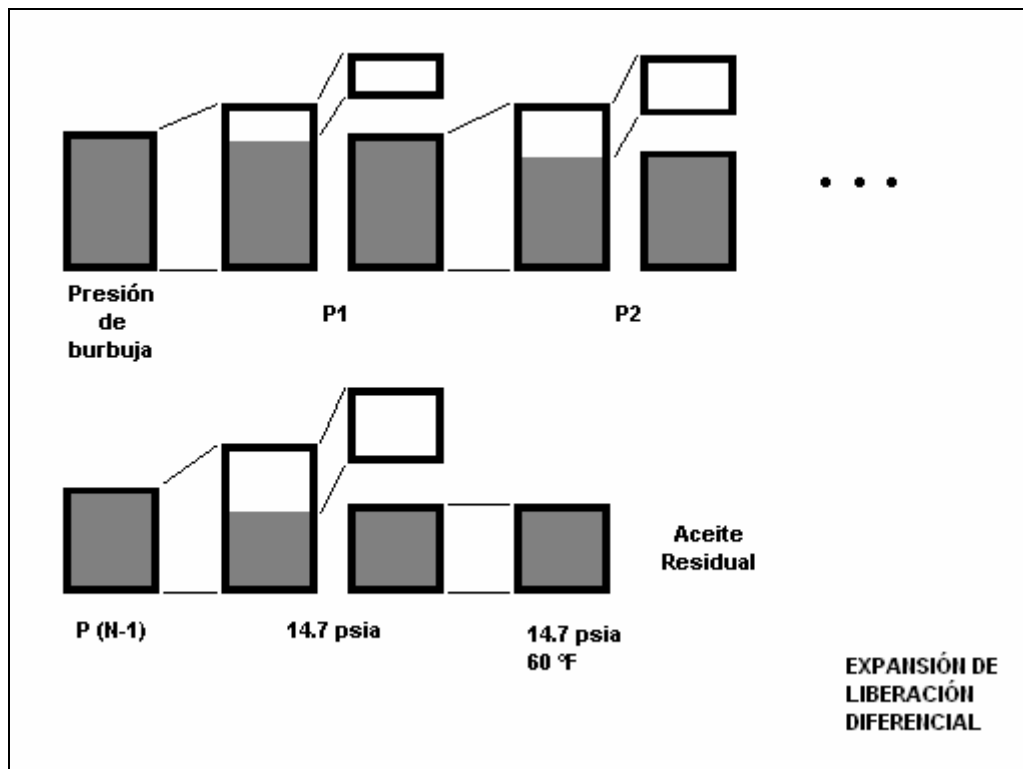


Figura 2.3.- Descripción del experimento DLE para un aceite.

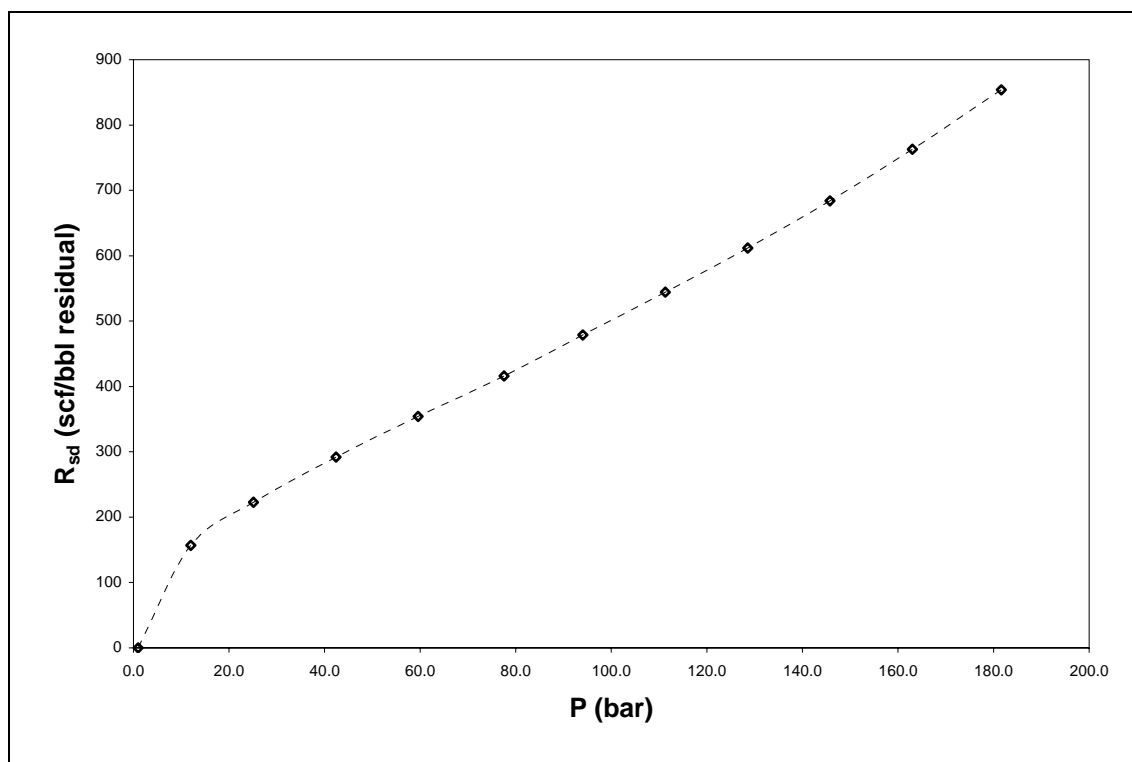
Una celda de presión sin mirilla es llenada con una muestra del aceite, el cual es llevado a una sola fase a la temperatura del yacimiento. La presión es disminuida hasta que el fluido alcanza su punto de burbuja, donde el volumen del aceite V_{ob} , es medido. Debido a que la masa inicial de la muestra es conocida, la densidad del punto de burbuja ρ_{ob} , puede ser calculada.



La presión es llevada por debajo de la presión de saturación y la celda es agitada hasta que el equilibrio se alcanza. Todo el gas que se liberó es removido a presión constante. Entonces, el volumen ΔV_g , moles Δn_g y la gravedad específica γ_g del gas que fue retirado son medidas. El volumen de aceite restante, V_o también es medido. Este procedimiento se repite 10 a 15 veces a presiones menores y finalmente a presión atmosférica. El volumen de aceite residual (V_{or}) y la gravedad específica γ_{or} , son medidas a 60°F. Otras propiedades son calculadas con base en los datos medidos (ΔV_g , V_o , Δn_g , γ_g , V_{or} , γ_{or}), las cuales incluyen los siguientes parámetros:

A) Relación gas/aceite diferencial (R_{sd}): Este parámetro es función de la presión e indica la cantidad de gas que se libera por una cantidad definida de aceite cuando la presión se reduce. La ecuación (2.5) se utiliza para calcular la R_{sd} en unidades de *pies cúbicos estándar por barril de aceite*.

$$(R_{sd})_k = \frac{\sum_{j=1}^k 379(\Delta n_g)_j}{V_{or}} \quad (2.5)$$



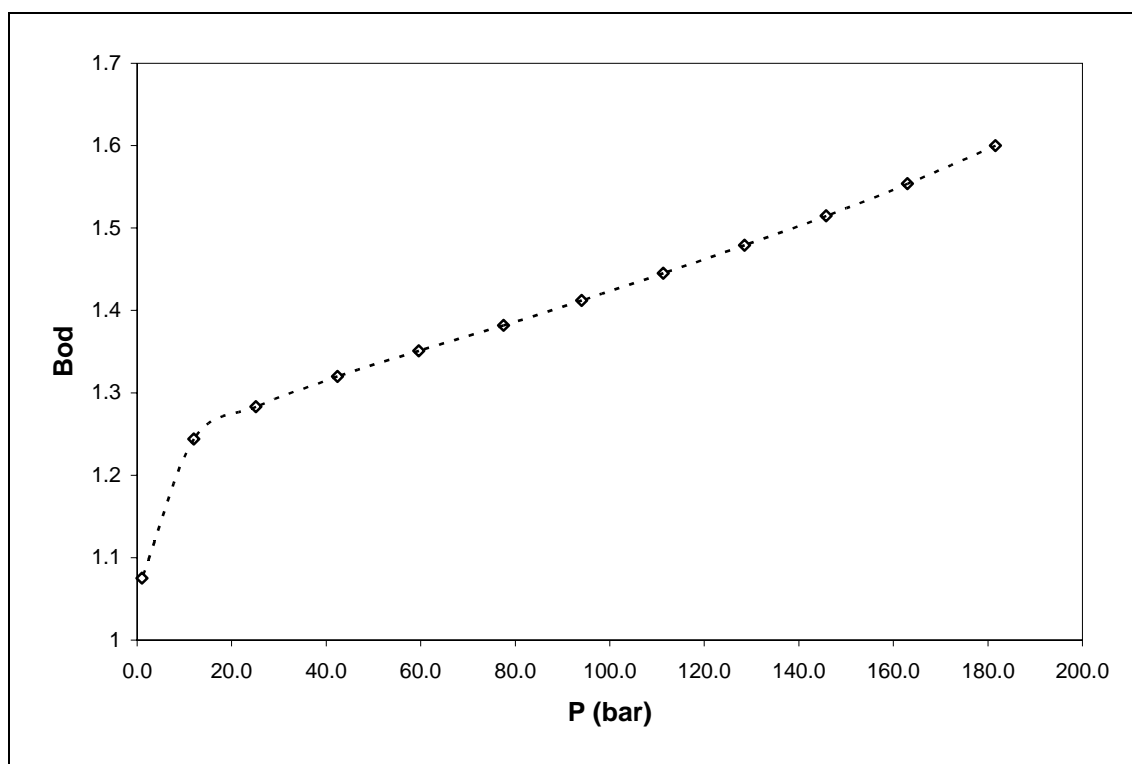
Gráfica 2.2. Gráfica típica de la Relación Gas/Aceite R_{sd} (ecuación 2.5) contra la presión para un aceite volátil.



La *gráfica 2.2* muestra el comportamiento típico de la relación gas/aceite de un aceite volátil en función de la presión. Se observa que la cantidad de gas que puede ser liberada (volumen de gas referido a condiciones estándar) disminuye de forma casi lineal hasta que a presiones bajas cae abruptamente a cero. Esto indica que a presión atmosférica el aceite ya no es capaz de liberar gas.

B) Factor de Volumen del aceite (B_{od}): Este parámetro indica la forma en la que el volumen del líquido que está dentro de la celda va evolucionando a medida de que la presión es reducida. La ecuación (2.6) muestra la forma de calcular el B_{od} , el cual refiere el volumen del aceite contenido en la celda a una presión del experimento y la temperatura del yacimiento con el volumen de aceite residual V_{or} o volumen de aceite al final del experimento a temperatura estándar.

$$(B_{od})_k = \frac{(V_o)_k}{V_{or}} \quad (2.6)$$



Gráfica 2.3. Gráfica típica del Factor de Volumen B_{od} (ecuación 2.6) contra la presión para un aceite volátil.



En la *gráfica 2.3* se muestra el factor de formación de volumen para un aceite volátil en función de la presión. Este parámetro indica que a medida que la presión disminuye, la cantidad de aceite en la celda disminuirá porque el aceite se va agotando en los compuestos ligeros. El comportamiento es muy similar al mostrado en la *gráfica 2.2* porque la cantidad de aceite remanente en la celda está relacionada directamente con la cantidad de gas que es liberado durante una disminución en la presión.

C) Factor de compresibilidad del gas producido (Z): Este parámetro se calcula para la muestra de gas que es retirada de la celda después de cada expansión. La ecuación (2.7) muestra con cuales parámetros se calcula.

$$(z)_k = \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\frac{P \Delta V_g}{\Delta n_g} \right)_k \quad (2.7)$$

D) Densidad del aceite (ρ_o): La densidad del aceite se calcula a partir de la ecuación (2.8) para cada presión del experimento.

$$(\rho_o)_k = \frac{V_{or} (62.4 \gamma_{or}) + \sum_{j=1}^k \frac{28.97}{5.615} (\Delta n_g)_j (\gamma_g)_j}{(V_o)_k} \quad (2.8)$$

En las ecuaciones (2.5) a (2.8), V_{or} y V_o están en barriles, R_{sd} en *pies cúbicos estándar por barril*, B_{od} en volumen de gas por volumen de aceite (adimensional), ΔV_g en ft^3 , P en *psía*, Δn_g en *lbmol* y T en R . El subíndice $j=1$ indica la etapa final del *DLE* a presión atmosférica y temperatura de yacimiento.



2.4.- Experimento de Agotamiento a Volumen Constante. (CVD, Constant Volume Depletion)

El experimento CVD está diseñado para proveer datos volumétricos y composicionales para yacimientos de aceite volátil y de gas y condensado que son explotados mediante la disminución de la presión. La *figura 2.4* muestra el procedimiento de un experimento CVD para un gas y condensado².

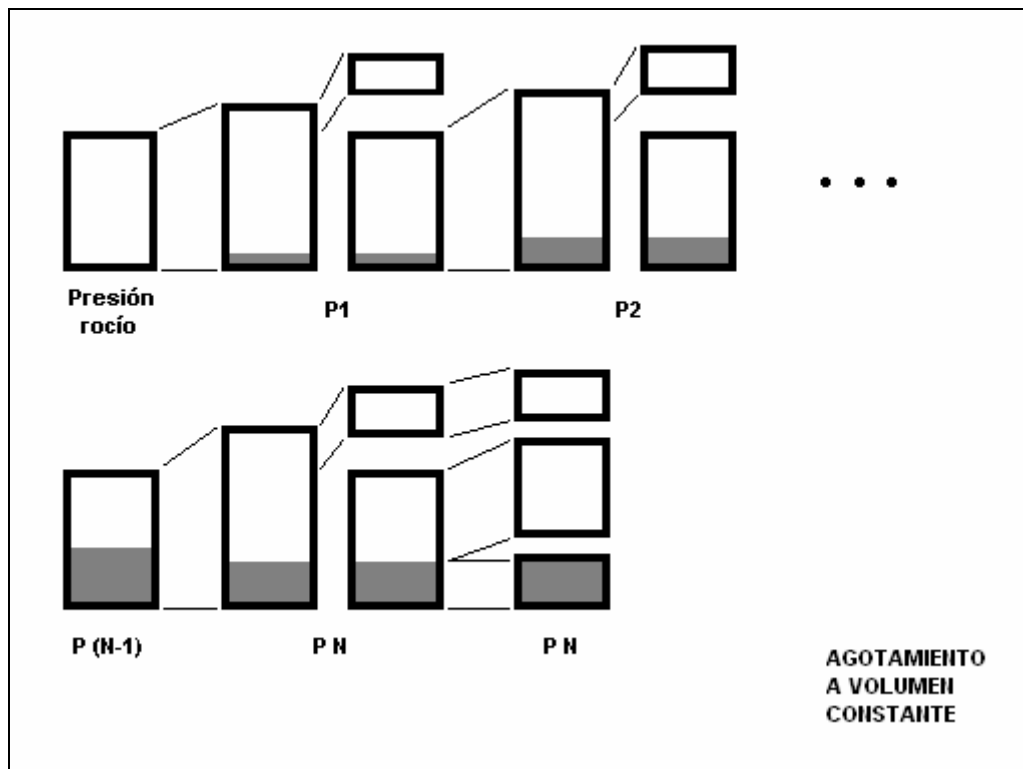


Figura 2.4.- Descripción del experimento CVD para un gas y condensado.

El experimento CVD genera datos que pueden ser usados directamente por el ingeniero de yacimientos, los cuales incluyen la composición del fluido en función de la presión y la saturación promedio del aceite en el yacimiento (condensación retrógrada y revaporización) que ocurre durante la disminución de la presión del yacimiento.



Inicialmente la presión de rocío P_d , o la presión de burbuja P_b es establecida visualmente y el volumen de la celda, a las condiciones de saturación, es medida. La presión es entonces reducida en 300 a 800 psí, y usualmente en cantidades menores (50 a 250 psí) justo por debajo de la saturación para sistemas más volátiles. La celda es agitada hasta que el equilibrio se alcanza y los volúmenes de aceite y gas V_o y V_g , respectivamente, son medidos. A presión constante, una cantidad de gas ΔV_g se retira para igualar el volumen de la celda con el volumen medido en la saturación.

En el laboratorio el gas que fue retirado de la celda se lleva a condiciones atmosféricas, donde la cantidad de gas y de condensado que se generan a partir del gas removido se miden. Las composiciones de las dos fases y_g^- y x_o^- se determinan así como los volúmenes ΔV_o^- y ΔV_g^- , las densidades ρ_o^- , ρ_g^- y el peso molecular del aceite M_o^- , todos a condiciones de superficie. A partir de estas cantidades se calculan los moles de gas removido Δn_g :

$$\Delta n_g = \frac{\Delta V_o^- \rho_o^-}{M_o^-} + \frac{\Delta V_g^-}{379} \quad (2.9)$$

Estos datos se reportan como la *producción acumulada* n_p , relativa a los *moles iniciales de fluido* dentro de la celda n , la cual es calculada como sigue:

$$\left(\frac{n_p}{n} \right)_k = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^k (\Delta n_g)_j$$

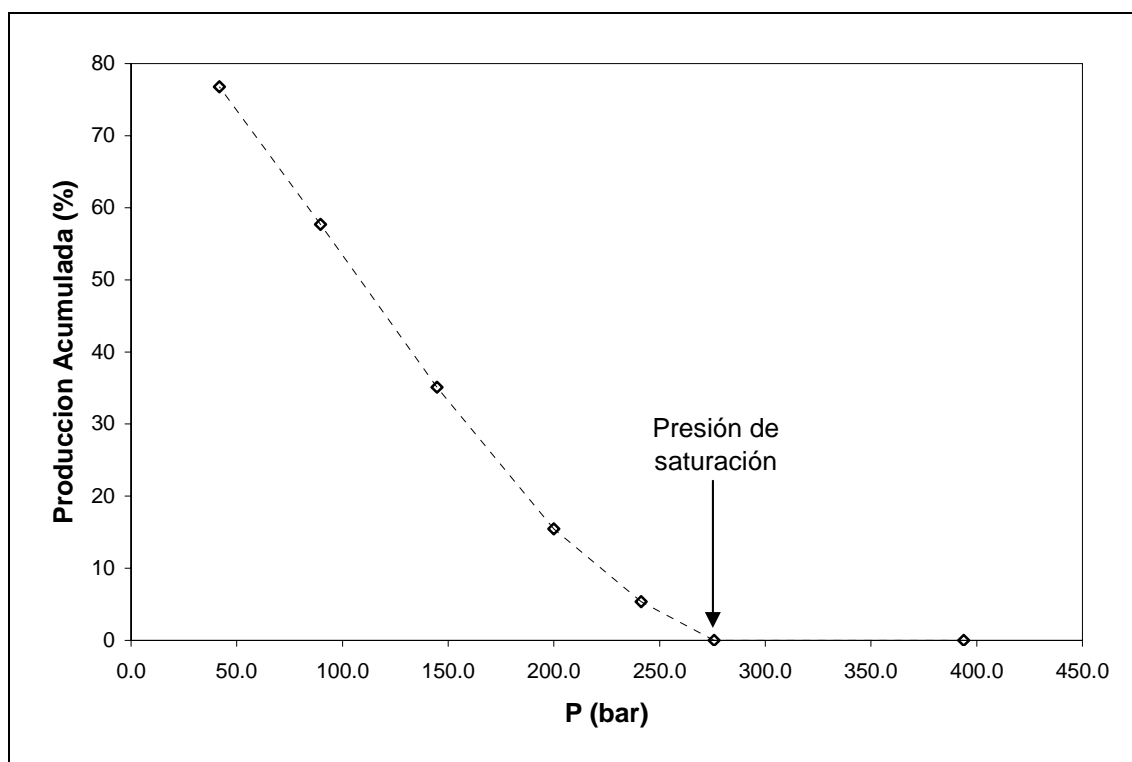
(2.10)

En la ecuación (2.10), el subíndice $j = 1$ corresponde a la presión de saturación y $(\Delta n_g)_1 = 0$; esto significa que para llegar a la presión de saturación no se retira material de la celda, si no que la presión se disminuye mediante un aumento progresivo del volumen hasta que se llega a la presión de burbuja P_d . Las composiciones y_g^- y x_o^- (condiciones de superficie) del gas removido así como sus propiedades no son reportadas directamente sino que son recombinadas para dar la composición del gas removido de la celda (y_i), que es la misma del gas remanente en la celda.



Si se conocen los moles de gas removidos y el volumen que ocupaban como una fase a una presión dada, se puede calcular el factor de compresibilidad z del gas de la celda como:

$$Z = \frac{P \Delta V_g}{\Delta n_g RT} \quad (2.11)$$



Gráfica 2.4. Gráfica típica de la producción acumulada (ecuación 2.10) contra la presión para un gas-condensado.

En la gráfica 2.4 se muestra el comportamiento típico de la producción acumulada en función de la presión de un experimento CVD para un sistema clasificado como gas-condensado. Se observa que a presiones altas, la producción se mantiene en cero porque la presión disminuye debido a un incremento en el volumen del sistema. Esta tendencia se mantiene hasta que el sistema llega a la saturación y a partir de esta presión, la producción acumulada aumentará porque después de cada expansión se retira el gas necesario para regresar el volumen del sistema al volumen en la saturación. Al final del experimento, se habrán retirado casi el 80% de los moles iniciales que fueron cargados en la celda.



CAPÍTULO 3

MÓDULO COMPUTACIONAL

El *módulo computacional* presentado en este capítulo tiene como *objetivo principal* el de servir como instrumento de cálculo para poder caracterizar la fracción pesada C_{7+} a partir de sus propiedades promedio y para simular tres de los experimentos PVT de un fluido de yacimiento. El *módulo computacional* está conformado por los siguientes programas:

1. Programas para la caracterización de la fracción pesada C_{7+} .
2. Programa para la Reproducción del experimento de Expansión a Composición constante. (CCE, Constant Composition Expansion)
3. Programa para la Reproducción del experimento de Agotamiento a Volumen Constante. (CVD, Constant Volume Depletion)
4. Programa para la Reproducción del experimento de Expansión de Liberación Diferencial. (DLE, Differential Liberation Expansion)

Los programas fueron desarrollados en lenguaje FORTRAN® con la interfaz de Microsoft Developer Studio 97®, Professional Edition 5.0®.



3.1.- Programas para la Caracterización de la fracción pesada C_{7+} .

Este programa permite desdoblar o dividir la fracción pesada en un número definido de pseudocomponentes, n , además de estimar las propiedades críticas de cada uno de ellos mediante un menú de correlaciones, las cuales son elegidas por el usuario durante la ejecución del programa. Las correlaciones para la estimación de las propiedades son las indicadas en el *capítulo 1*.

Las variables de entrada para ejecutar el programa se listan a continuación:

<u>Variable:</u>	<u>Símbolo:</u>	<u>Descripción:</u>
<i>MW7P</i>	$M_{C_{7+}}$	Peso molecular promedio de la fracción pesada.
<i>SG7P</i>	$\gamma_{C_{7+}}$	Gravedad específica de la fracción pesada.
<i>Z7P</i>	$Z_{C_{7+}}$	Fracción mol de la fracción pesada.
<i>alpha</i>	α	Parámetro que determina la forma de la función de distribución. Valor por omisión 1.0
<i>eta</i>	η	Parámetro para indicar el peso molecular mínimo presente en la fracción pesada. Valor por omisión 90.0
<i>N</i>	n	Número de pseudocomponentes

Tabla 3.1.- Variables de entrada para el programa de caracterización de la fracción pesada C_{7+} .

El valor del peso molecular ($M_{C_{7+}}$), gravedad específica ($\gamma_{C_{7+}}$) y fracción mol ($Z_{C_{7+}}$) de la fracción C_{7+} se obtienen a través de un análisis composicional del fluido de yacimiento de interés. Los valores de las variables α y η , pueden ser obtenidas a partir de una destilación TBP de la fracción pesada². Cuando estos datos no están disponibles, los valores recomendados para realizar la caracterización son 1.0 y 90.0, respectivamente⁸. En la *tabla 3.2* se puede observar la información composicional típica para un fluido de yacimiento en la cual están indicados los componentes definidos así como la composición y algunas propiedades promedio de la fracción pesada C_{7+} ².



Componente	z (fracción mol)	M (Peso molecular)
CO2	0.0018	44.0
N2	0.0013	28.0
C1	0.6192	16.0
C2	0.1408	30.1
C3	0.0835	44.1
iC4	0.0097	58.1
C4	0.0341	58.1
iC5	0.0084	72.2
C5	0.0148	72.1
C6	0.0179	86.1
C7+	0.0650	143.0

Gravedad Específica C_{7+} : **0.795**

Tabla 3.2.- Información Composicional típica de un reporte PVT².

Como ejemplo, considérese que esta fracción pesada se caracterizará por 5 pseudocomponentes, entonces, las variables de entrada para ejecutar el programa de caracterización de la fracción C_{7+} del fluido reportado en la *tabla 3.2* se presentan en la *tabla 3.3*:

<i>Variable:</i>	<i>Símbolo:</i>	<i>Valor:</i>
<i>MW7P</i>	$M_{C_{7+}}$	143
<i>SG7P</i>	$\gamma_{C_{7+}}$	0.795
<i>Z7P</i>	$Z_{C_{7+}}$	0.065
<i>alpha</i>	α	1.0
<i>eta</i>	η	90.0
<i>N</i>	n	5

*Tabla 3.3.- Variables de entrada para caracterizar la fracción C_{7+} del fluido definido en la *tabla 3.2*.*



El diagrama de flujo del programa para caracterizar la fracción pesada C_{7+} se muestra en el *diagrama 3.1*:

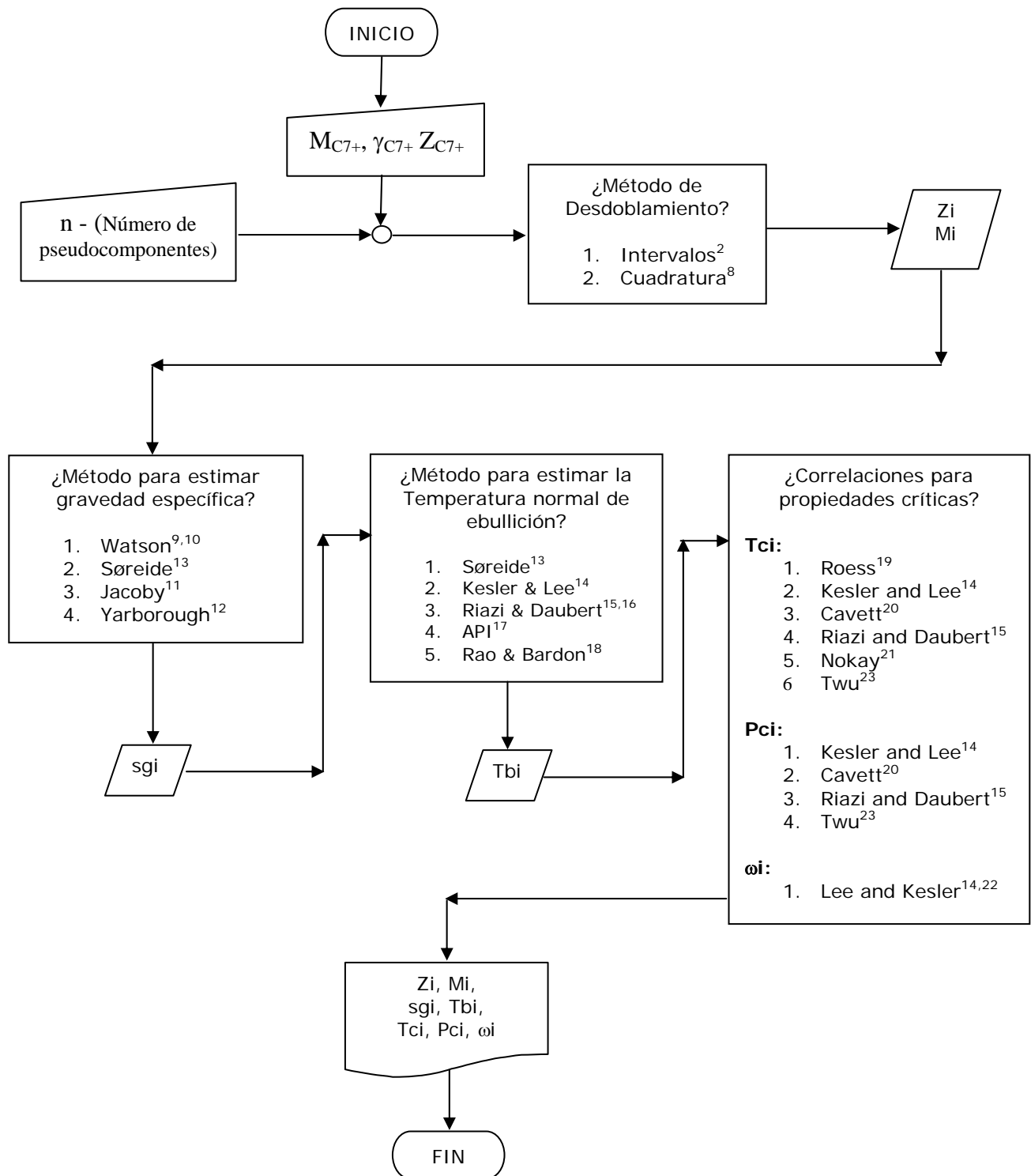


Diagrama 3.1.- Diagrama de flujo del programa para caracterizarla fracción pesada C_{7+} .



Las variables de salida del programa se muestran en la *tabla 3.4*.

<u>Variable:</u>	<u>Símbolo:</u>	<u>Descripción:</u>
Zi	z_i	Vector de dimensión (n), contiene la fracción mol de cada pseudocomponente.
Mi	M_i	Vector de dimensión (n), contiene el peso molecular de cada pseudocomponente.
Tb	T_{bi}	Vector de dimensión (n), contiene la temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine.
Tc	T_{ci}	Vector de dimensión (n), contiene la temperatura crítica de cada pseudocomponente en Rankine.
Pc	P_{ci}	Vector de dimensión (n), contiene la presión crítica de cada pseudocomponente en psia.
omega	ω_i	Vector de dimensión (n), contiene el factor acéntrico de cada pseudocomponente.

Tabla 3.4.- Variables de salida para el programa de caracterización de la fracción C_{7+} .

La *tabla 3.5* muestra la información de propiedades críticas y factor acéntrico para los 5 pseudocomponentes generados a partir de el peso molecular, gravedad específica y fracción mol de la fracción C_{7+} . La fracción mol y el peso molecular promedio de los pseudocomponentes se han calculado mediante el método de cuadratura⁸ con cinco puntos de cuadratura (pseudocomponentes) a partir de la fracción mol, el peso molecular y la gravedad específica de la fracción C_{7+} . Las gravedades específicas de cada pseudocomponente se han calculado con el método del factor de caracterización de Sørense (C_f)¹³. La Temperatura Crítica y Presión Crítica de cada pseudocomponente se han calculado utilizando el método de TWU²³ y el factor acéntrico se ha estimado con la correlación de Lee y Kesler^{14, 22}.



Componente	z (fracción mol)	Tc (K)	Pc (atm)	ω (factor acéntrico)	M (Peso molecular)	γ (gravedad específica)
Pseudo1	0.024227	558.00	30.04	0.286	98.6	0.7407
Pseudo2	0.028921	630.61	24.68	0.388	135.8	0.7879
Pseudo3	0.012852	727.56	18.16	0.576	206.7	0.8358
Pseudo4	0.002367	827.89	13.00	0.832	319.8	0.8796
Pseudo5	0.000132	928.00	9.55	1.119	500.0	0.9226

Tabla 3.5.- Resultados de la caracterización de la fracción C₇₊ del fluido definido en la tabla 3.1.

Los datos contenidos en la *tabla 3.5* es la información correspondiente a la caracterización de la fracción C₇₊ y que son necesarios para proceder a la simulación de los experimentos PVT.



3.2.- Reproducción de los experimentos PVT

Los experimentos PVT están diseñados para obtener datos sobre el comportamiento composicional y de fases de un fluido de yacimiento. Estas características son las que permiten el uso de las ecuaciones de estado para simular los experimentos PVT, de las cuales se ha seleccionado la ecuación cúbica de estado de Peng – Robinson²⁶, con la regla de mezclado de *van der Waals* de un parámetro* como ecuación de trabajo^{27, 28}.

Para la simulación de cualquier experimento PVT es necesario que la fracción C_{7+} del fluido de yacimiento de interés se haya caracterizado, lo que para fines de este trabajo significa que la fracción pesada C_{7+} se haya desdoblado o dividido en un número definido de pseudocomponentes con composición, temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico definidos, aunque existen métodos de caracterización que tratan a la fracción C_{7+} como un solo componente³⁶. La información generada se adiciona a la obtenida a partir de una base de datos para los componentes definidos³⁵, dando como resultado una tabla con todos los datos necesarios para ejecutar las rutinas de equilibrio de fases basadas en ecuaciones de estado cúbicas.

Los datos de entrada para la reproducción de los experimentos PVT se pueden dividir en dos categorías:

1. Datos correspondientes a la mezcla: Estas variables son las mismas sin importar de qué experimento se trate. En *la tabla 3.6* se muestran los datos del fluido en cuestión que son necesarios para simular el experimento PVT.
2. Variables correspondientes al experimento: Estas variables dependerán del experimento a ser simulado, y se especificarán más adelante en este capítulo cuando se discuta cada experimento por separado.

* Los algoritmos de cálculo de propiedades y problemas de equilibrio se muestran en el apéndice A.



<u>Variable:</u>	<u>Símbolo:</u>	<u>Descripción:</u>
<i>NC</i>	n_c	Número de componentes (definidos mas pseudocomponentes).
<i>Z</i>	z_i	Vector de dimensión (n_c): contiene la fracción mol de los componentes de la mezcla.
<i>MI</i>	M_i	Vector de dimensión (n_c): contiene el peso molecular de los componentes de la mezcla.
<i>TC</i>	T_{ci}	Vector de dimensión (n_c): contiene la temperatura crítica de los componentes de la mezcla.
<i>PC</i>	P_{ci}	Vector de dimensión (n_c): contiene la presión crítica de los componentes de la mezcla.
<i>W</i>	ω_i	Vector de dimensión (n_c): contiene el factor acéntrico de los componentes de la mezcla.

Tabla 3.6.- Datos de entrada correspondientes a la mezcla para simular los experimentos PVT.

La *tabla 3.7* muestra las propiedades de la mezcla definida en la *tabla 3.2*, en la cual se han adicionado también los pseudocomponentes y sus propiedades generadas con el programa de caracterización de la fracción C_{7+} .

Las rutinas de los experimentos PVT hacen uso de dos subrutinas preliminares antes de simular el experimento como tal. Estas subrutinas permiten conocer la forma de la envolvente de fases $P - T$, el valor de la temperatura máxima a la cual existe equilibrio Líquido - Vapor (Cricondenterma), así como la presión de saturación a la temperatura de yacimiento. Toda esta información ofrece estabilidad a los cálculos.

Las subrutinas son las siguientes:

1. Subrutina para la construcción de la envolvente de fases $P - T$.
2. Subrutina para obtener las propiedades de la envolvente de fases $P - T$. Esta rutina está diseñada para obtener la presión de saturación y el volumen molar de la fase saturada a la temperatura del yacimiento así como la temperatura máxima a la que puede existir equilibrio Líquido - Vapor.



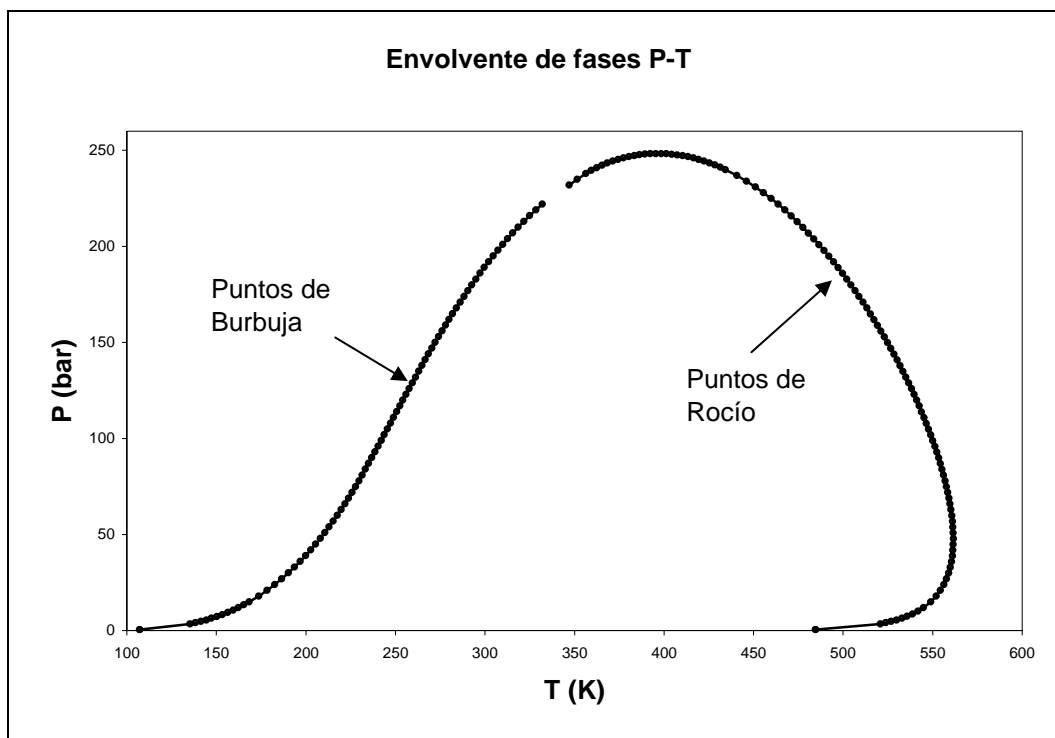
Componente	z (fracción mol)	Tc (K)	Pc (atm)	ω (factor acéntrico)	M (Peso molecular)
CO2	0.0018	304.22	72.85	0.231	44.0
N2	0.0013	126.28	33.55	0.045	28.0
C1	0.6192	190.56	45.44	0.012	16.0
C2	0.1408	305.44	48.16	0.091	30.1
C3	0.0835	369.83	41.94	0.145	44.1
iC4	0.0097	408.17	36.00	0.176	58.1
C4	0.0341	425.17	37.47	0.193	58.1
iC5	0.0084	460.44	33.37	0.227	72.2
C5	0.0148	469.67	33.25	0.251	72.1
C6	0.0179	507.44	29.73	0.296	86.1
Pseudo1	0.024227	558.00	30.04	0.286	98.6
Pseudo2	0.028921	630.61	24.68	0.388	135.8
Pseudo3	0.012852	727.56	18.16	0.576	206.7
Pseudo4	0.002367	827.89	13.00	0.832	319.8
Pseudo5	0.000132	928.00	9.55	1.119	500.0

Tabla 3.7.- Datos que definen una mezcla para la simulación de un experimento PVT.



3.2.1- Subrutina para la envolvente de fases P – T.

La primera subrutina que es usada por la simulación de cada uno de los experimentos PVT es la responsable de la construcción de la envolvente de fases P – T*. La envolvente de fases P – T es la gráfica donde se muestran las Presiones de Burbuja y de Rocío en función de la Temperatura. En la *gráfica 3.1* se presenta la envolvente de fases P – T para el fluido definido en la *tabla 3.7*.



Gráfica 3.1.- Envolvente de fases P-T para el fluido definido en la *tabla 3.7*.

En la *gráfica 3.1* se pueden observar las líneas de puntos de burbuja y de puntos de rocío, conformadas cada una por una sucesión de puntos, donde cada punto representa un cálculo de punto de burbuja o de rocío, según sea el caso. En la región donde se aproximan entre sí la línea de puntos de burbuja y la línea de puntos de rocío se encuentra localizado el punto crítico de la mezcla. Los cálculos se detienen debido a que no se conoce el punto crítico de la mezcla porque no se desarrolló una rutina para realizar este cálculo. Además, la solución de problemas de equilibrio en las regiones

* Para una descripción de las variables de entrada y salida de esta rutina referirse al *Apéndice B*.



próximas al punto crítico es compleja porque la composición y propiedades volumétricas de las fases en equilibrio son muy parecidas.

La estrategia implementada para construir la línea de puntos de burbuja es la siguiente: la rutina establece una presión inicial de 0.5 bar, a la cual realiza un cálculo de temperatura de burbuja. Posteriormente incrementa la temperatura con un paso definido de 3 K y realiza un cálculo de presión de burbuja, después incrementa la presión con un paso de 3 bar y realiza un cálculo de temperatura de burbuja. Con los últimos dos puntos evalúa la pendiente $\Delta P/\Delta T$ y, dependiendo de su magnitud, asignará el siguiente cálculo de equilibrio, es decir, incrementará la temperatura para calcular la presión de burbuja o incrementará la presión para calcular la temperatura de burbuja. Cuando el valor de la pendiente es menor a 0.5, la presión de burbuja cambiará poco con respecto a la temperatura; en este caso incrementa la temperatura y calcula la presión de burbuja. Cuando la pendiente es mayor a 0.5, la presión de burbuja cambiará considerablemente con respecto a la temperatura; en este caso incrementa la presión y se calcula la temperatura de burbuja.

El criterio para detener la construcción de la línea de puntos de burbuja está definida como sigue:

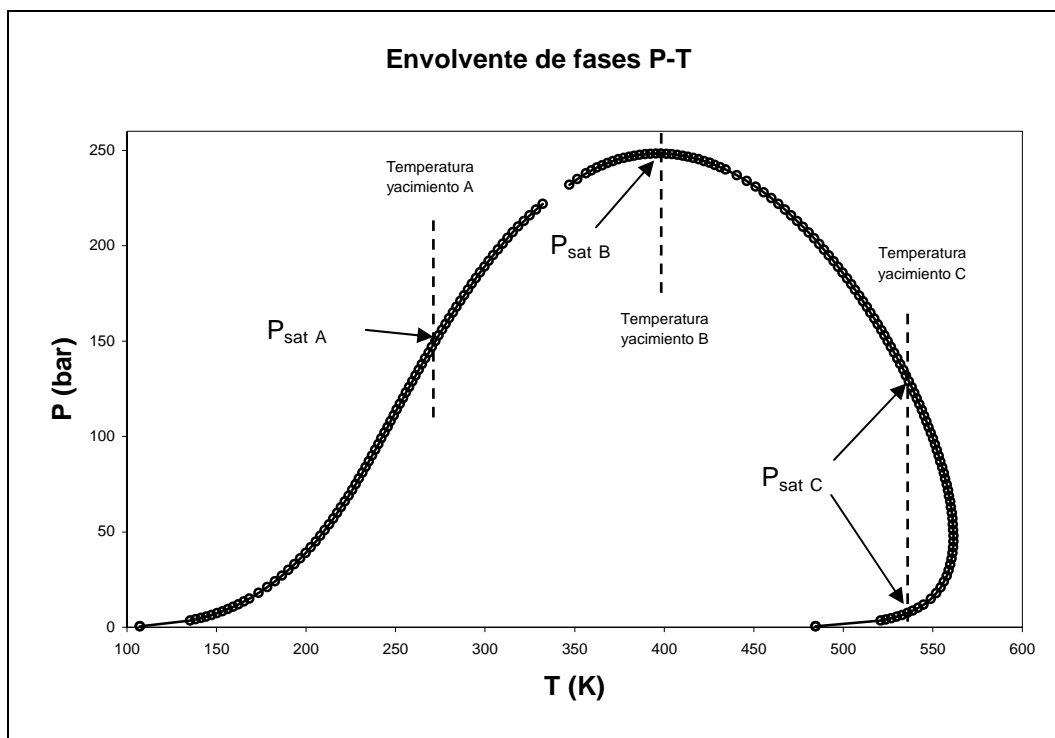
$$\sum_{i=1}^{nc} abs(y_i - x_i) \leq \varepsilon \quad (3.1)$$

Cuando la suma del valor absoluto de la diferencia de composiciones entre el líquido y del vapor es menor a una tolerancia ε (valor = 0.1), el programa asume que la línea de puntos de burbuja está lo suficientemente cerca del punto crítico y detiene el proceso iterativo. Esta tolerancia permite que las líneas de puntos de burbuja y de rocío se aproximen al punto crítico sin comprometer la estabilidad de las rutinas de cálculo de equilibrio. Una tolerancia menor permitiría que las líneas de puntos de burbuja y de rocío se aproximaran más al punto crítico, pero las rutinas de cálculo podrían volverse inestables. La línea de puntos de rocío es construida de la misma manera que la de los puntos de burbuja, con la única diferencia de que el criterio para detener la línea de puntos de rocío está establecida de tal manera que se monitorea la proximidad de la línea de puntos de rocío con respecto del último punto de burbuja calculado.



3.2.2.- Subrutina para obtener las propiedades de la envolvente de fases P – T.

La segunda subrutina usada por los experimentos PVT es el cálculo de la presión de saturación correspondiente a la temperatura del yacimiento, ya sea que se trate de una presión de burbuja o una presión de rocío*. Para lograr esto, la subrutina, además de la composición del fluido, necesita el valor correspondiente a la *temperatura de yacimiento (TR)*. En la *gráfica 3.2* se puede observar la envolvente de fases P – T donde se han indicado tres posibles temperaturas de yacimiento así como las presiones de saturación correspondientes a cada una de estas temperaturas.



Gráfica 3.2.- Envolvente de fases P-T y tres posibles temperaturas de yacimiento.

En la *gráfica 3.2* se observa que, si el fluido se encuentra a la temperatura de yacimiento A, el fluido se puede clasificar como un aceite volátil y presentará una presión de saturación correspondiente a un punto de burbuja. Si el fluido se encuentra a la temperatura de yacimiento B,

* Para una descripción de las variables de entrada y salida de esta rutina referirse al [Apéndice B](#).



el sistema será clasificado como gas y condensado, con una presión de saturación correspondiente a un punto de rocío y con zona de condensación retrógrada. En el caso de que el fluido se encuentre a la temperatura de yacimiento C, el sistema será clasificado como gas y condensado, pero con la particularidad de que a esta temperatura existen dos presiones de saturación, correspondientes a dos puntos de rocío, y con una zona evidentemente retrógrada.

Desde el punto de vista de la simulación de los experimentos PVT, los casos A y B son de un grado de dificultad menor porque presentan una sola presión de saturación, pero en el caso C, la presión de saturación de interés es la que se encuentra en la parte superior de la envolvente de fases P – T. Para poder localizar la presión de saturación correcta, la rutina desarrollada para este propósito realiza una exploración de toda la envolvente P – T en busca de la presión de saturación, discriminando la presión menor en caso de que encuentre más de una presión de saturación a la temperatura del yacimiento.

La rutina está basada en la misma estrategia para la construcción de la envolvente, recorre todos los puntos de burbuja en busca de la presión de saturación a la temperatura del yacimiento, y en caso de no localizarla, recorre todos los puntos de rocío, monitoreando siempre el valor de la pendiente $\Delta P/\Delta T$ para asignar el siguiente cálculo que realizará.

Además de calcular la presión de saturación a la temperatura del yacimiento, la rutina evalúa el volumen molar, en cm^3/mol a la presión de saturación así como la temperatura máxima a la cual existe equilibrio Líquido – Vapor (cricondenterma).



3.2.3.- Algoritmo para la reproducción del experimento de Expansión a Composición Constante. (CCE – Constant Composition Expansion).

La simulación del experimento CCE consiste en calcular el volumen relativo del sistema que se define como el cociente del volumen total del fluido (una o dos fases) a cualquier presión entre el volumen total del fluido a la presión de saturación para cada una de las presiones a las que se llevó a cabo el experimento. Adicionalmente, si el fluido se clasifica como aceite volátil o negro (la temperatura del yacimiento es menor que la temperatura crítica de la mezcla) se calcula la *función Y* para todas las presiones menores a la presión de burbuja.

La *función Y* está definida como:

$$Y = \frac{P_b - P}{P \left[\left(\frac{V_t}{V_b} \right) - 1 \right]} \quad (3.2)$$

Para realizar éstos cálculos, se tienen que especificar dos tipos de datos de entrada para ejecutar el programa, el primer tipo de datos corresponden a la información composicional y las propiedades de los componentes de mezcla del fluido, los cuales están definidos en la *tabla 3.6*. El segundo tipo de datos es la información sobre el experimento CCE, la cual se describe a continuación:

<i>Variable:</i>	<i>Símbolo:</i>	<i>Descripción:</i>
<i>N_{pcce}</i>	n _{pcce}	Número de presiones a las cuales se llevó a cabo el experimento CCE.
<i>P_{cce}</i>	P _{cce}	Vector de dimensión (n _{pcce}): contiene las presiones experimentales del CCE, ordenadas de la menor a la mayor, en bar.
<i>TR</i>	T _R	Temperatura del yacimiento, en Kelvin.

Tabla 3.8.- Datos sobre el experimento CCE necesarios para simular el experimento.



La reproducción del experimento CCE se inicia con la construcción de la envolvente de fases $P - T$ y la determinación de la presión y volumen de saturación de la mezcla a la temperatura del yacimiento. Posteriormente se comparan las presiones del experimento con la presión de saturación y para continuar la simulación se requiere que cuando menos una presión experimental sea menor a la presión de saturación. En el caso de que todas las presiones del experimento CCE sean mayores a la presión de saturación del sistema, la rutina se detiene y avisa que en la trayectoria establecida sólo existe una fase. En el caso de que existan dos fases, se calculan la vaporización y el volumen molar total del sistema para presiones menores o iguales a la presión de saturación. Para presiones mayores a la presión de saturación solamente se calcula el volumen molar de la fase.

El primer cálculo del experimento CCE se realiza a 0.85 veces la presión mínima del experimento CCE. A esta presión, y a la temperatura del yacimiento, se realiza un cálculo flash dando como datos la temperatura (T), la presión (P) y la composición global del sistema (z) y se evalúa la vaporización (la relación entre los moles de gas en la mezcla y los moles totales) y el volumen total de la mezcla. Para llegar hasta la siguiente presión experimental, la rutina realiza cálculos a presiones intermedias entre una presión experimental y otra. Para lograr esto, la rutina incrementa la presión con un tamaño de paso de 3 bar y vuelve a realizar un cálculo flash para calcular la nueva vaporización y el volumen total. Este procedimiento se repite hasta cubrir todas las presiones experimentales que son menores que la presión de saturación. En caso de que el fluido se encuentre en la zona de vaporización retrógrada (aumento de la vaporización con un aumento de la presión), el paso de presión se disminuye a 0.25 bar para asegurar la estabilidad de los cálculos de equilibrio.



El diagrama de flujo del algoritmo para simular el experimento de Expansión a Composición Constante (CCE) se muestra en el *diagrama 3.2*.

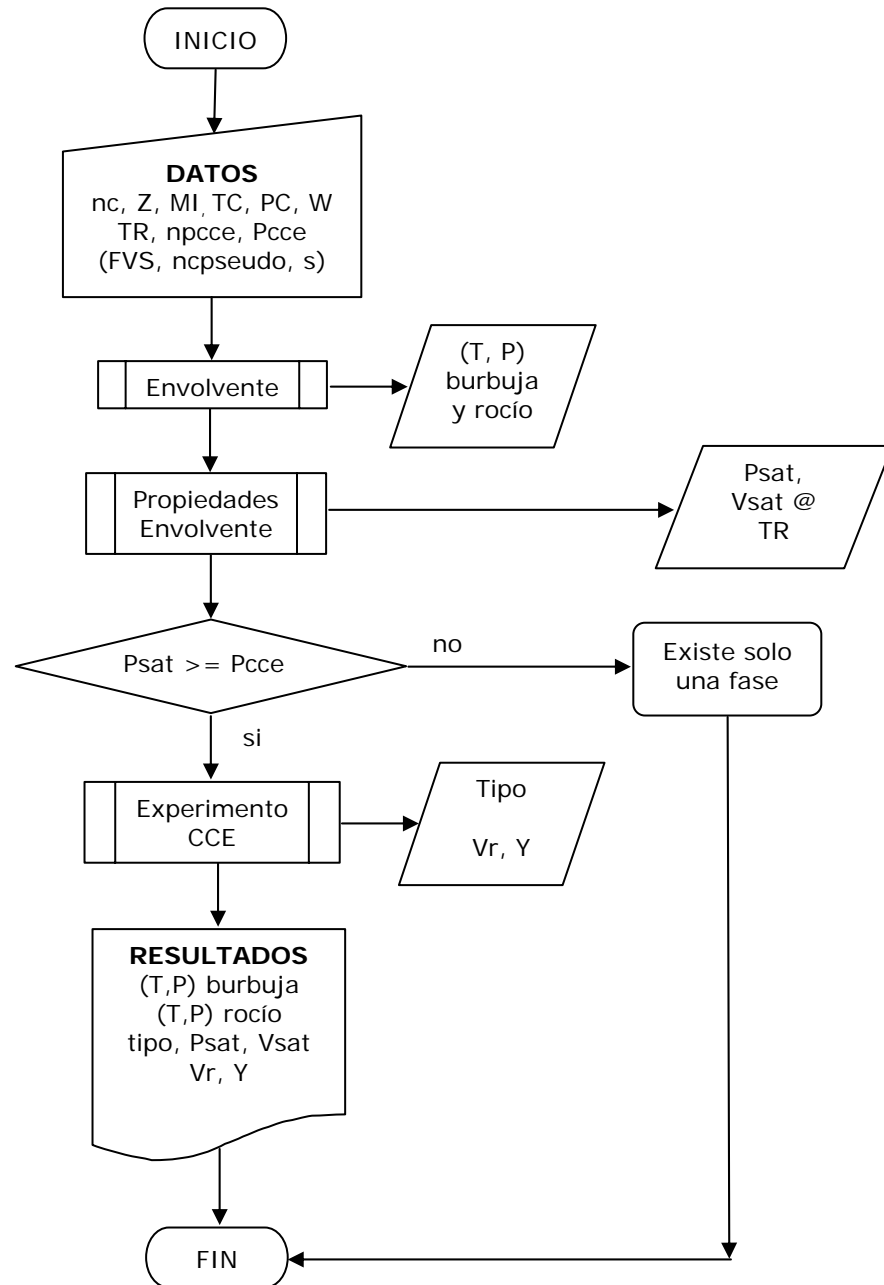
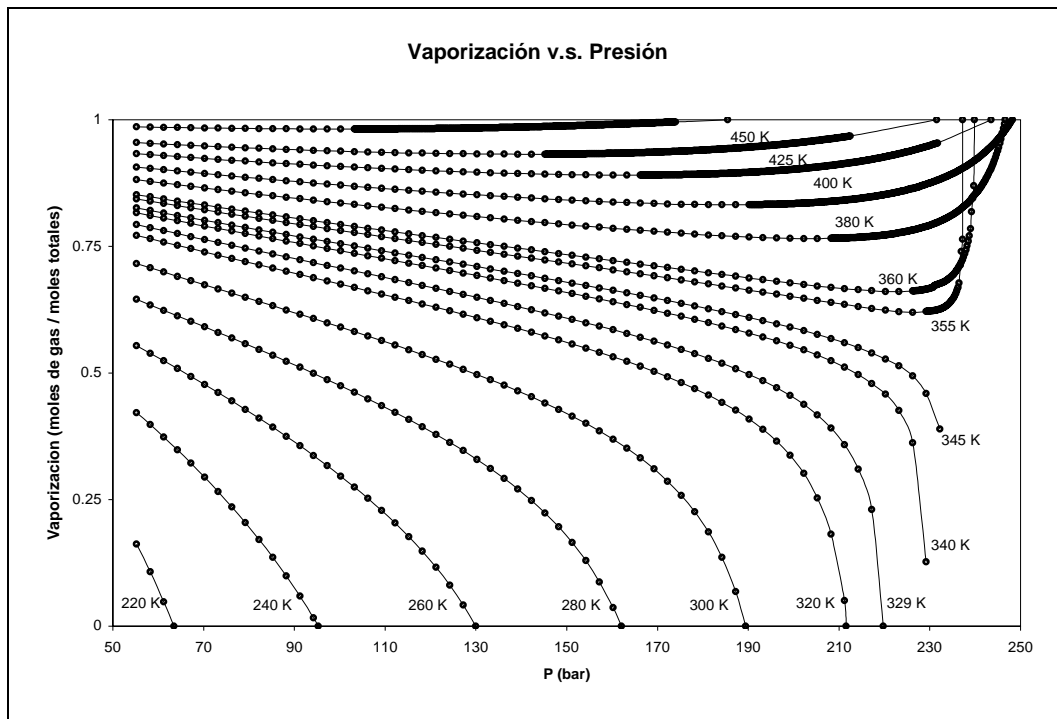


Diagrama 3.2.- Diagrama de flujo del algoritmo para simular el experimento CCE.



En la *gráfica 3.3* se muestra la vaporización (la relación de moles de gas en la mezcla y los moles totales) obtenida para el fluido definido en la *tabla 3.7* para diferentes temperaturas de yacimiento*.



Gráfica 3.3.- Vaporización v.s. Presión a diferentes temperaturas de yacimiento para el fluido definido en la *tabla 3.7*.

En la *gráfica 3.3* se aprecia que, dependiendo de la temperatura del yacimiento seleccionada, la presión de saturación corresponderá a una presión de burbuja o una presión de rocío. Cuando se trata de una presión de burbuja, la vaporización disminuye monótonamente en la medida que aumenta la presión hasta alcanzar el valor de cero a la presión de saturación. Este fenómeno ocurre cuando la temperatura del yacimiento está por debajo de la temperatura crítica del fluido. Cuando la presión de saturación corresponde a una presión de rocío, la vaporización disminuye al aumentar la presión hasta que el sistema entra a la zona retrógrada, zona donde la vaporización aumenta hasta llegar al valor de uno, valor correspondiente a la presión de rocío. Este fenómeno se presenta cuando la temperatura del yacimiento es mayor que la temperatura crítica del

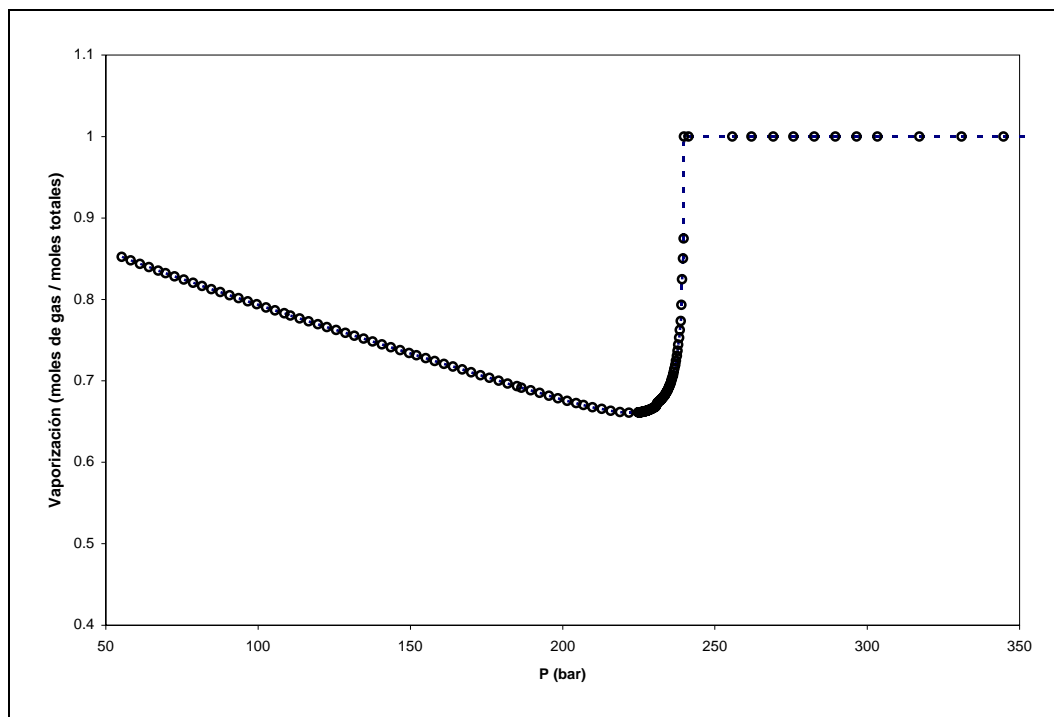
* Para una descripción de las variables de salida del programa referirse al *Apéndice B*.



fluido. En la zona retrógrada el número de cálculos es mayor debido a que el paso de la presión ha cambiado de 3 bar a 0.25 bar.

Para presiones mayores a la presión de saturación, la rutina calcula el volumen molar para una sola fase a cada presión experimental. Finalmente, se calcula el volumen relativo con los valores del volumen molar total y el volumen molar de saturación obtenido previamente.

En la *gráfica 3.4* se muestra la vaporización en función de la presión para el fluido definido en la *tabla 3.6* a la temperatura de yacimiento de 360 K.



Gráfica 3.4.- Vaporización v.s. Presión para el fluido definido en la *tabla 3.7*.

Temperatura de yacimiento: 360 K.

En la *gráfica 3.4* se observan los valores de vaporización en función de la presión que se obtienen con la simulación del CCE para el fluido de la *tabla 3.7*. Se aprecia que, a la temperatura del yacimiento (360 K), el fluido muestra una región de condensación retrógrada, debido a que la vaporización inicialmente disminuye al aumentar la presión y a partir de aproximadamente 220 bar



la vaporización se incrementa hasta que alcanza el valor de uno. Cabe destacar que cada punto observado es un problema flash resuelto a la temperatura del yacimiento y la presión indicada.

En la *tabla 3.9* se encuentran los valores experimentales* de presión y volumen relativo correspondientes al experimento CCE (obtenidos del reporte PVT) a la temperatura de yacimiento (360 K) para el fluido definido en la *tabla 3.7*. También se muestran los valores de volumen relativo simulados con el programa para cada presión experimental a la misma temperatura.

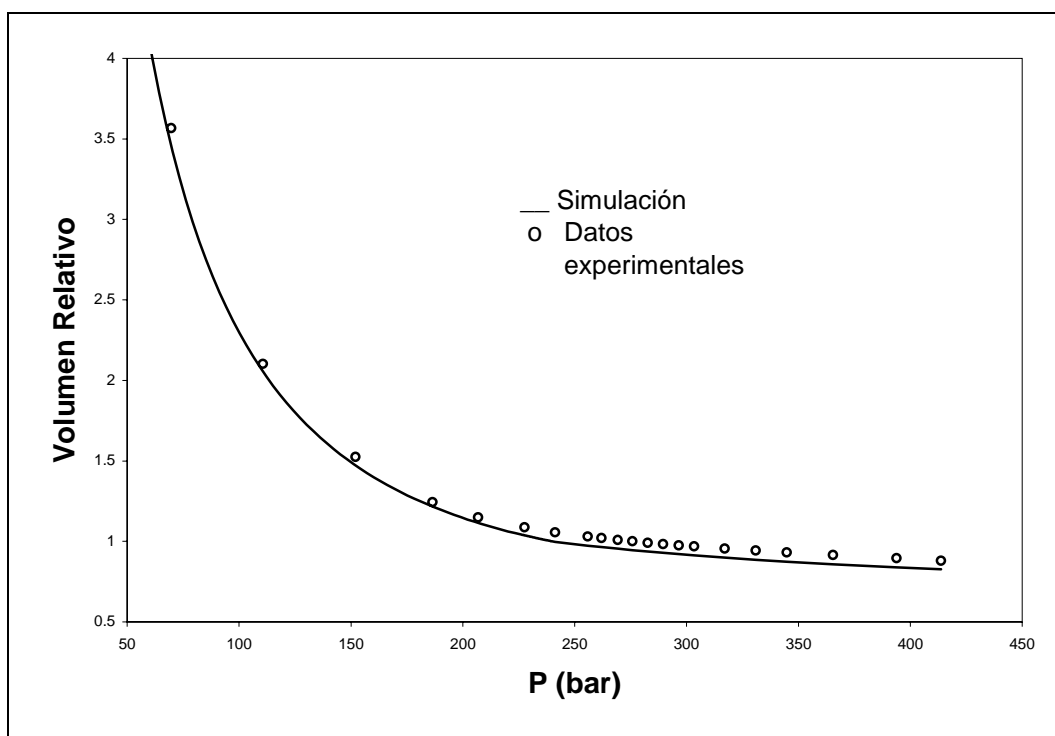
P (bar)	Volumen relativo	
	Experimental	Simulación
69.64	3.5665	3.4554
110.66	2.1035	2.0552
152.03	1.5246	1.4725
186.50	1.2430	1.2164
206.84	1.1496	1.1155
227.53	1.0878	1.0376
241.32	1.0559	0.9974
255.79	1.0299	0.9738
262.00	1.0194	0.9646
269.24	1.0089	0.9544
275.79	1.0000	0.9456
282.68	0.9914	0.9369
289.58	0.9832	0.9285
296.47	0.9758	0.9206
303.37	0.9690	0.9131
317.16	0.9559	0.8990
330.95	0.9434	0.8861
344.74	0.9317	0.8742
365.42	0.9158	0.8579
393.90	0.8948	0.8383
413.68	0.8808	0.8261

Tabla 3.9.- Volumen relativo experimental y simulado a 360 K para el fluido de definido en la *tabla 3.7*.

* Datos composicionales y del experimento CCE obtenidos de un reporte PVT reportado por C. H. Whitson, M. R. Brulé, "Phase Behaviour", SPE, monograph volume 20, (2000), chapter 6 "Conventional PVT Measurements"



La **presión de saturación experimental** es aquella para la cual se tiene un volumen relativo de uno, **y es igual a 275.79 bar**. La presión de saturación calculada con la simulación del CCE es igual a 239.84 bar. En la *gráfica 3.5* se comparan los valores experimentales del volumen relativo del experimento CCE con los valores simulados con la rutina para el fluido definida en la *tabla 3.7* a la temperatura de yacimiento (360 K).



Gráfica 3.5.- Volumen Relativo v.s. Presión.

Temperatura de yacimiento: 360 K.

En la *gráfica 3.5* los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea continua corresponde a los valores simulados a la temperatura del yacimiento. Se observa una correspondencia razonable entre ambas curvas; a presiones bajas, la ecuación de estado predice bien el comportamiento experimental. Sin embargo, a medida que la presión aumenta, la predicción se desarrolla por debajo del valor experimental. En cuanto a la presión de saturación, la predicción es de aproximadamente 35 bar por debajo del valor experimental de 275.79 bar. Estos resultados hacen evidente la necesidad de sintonizar la ecuación de estado ya que la correcta reproducción de la presión de saturación de una mezcla de hidrocarburos es fundamental en el estudio del comportamiento de un yacimiento.



3.2.4.- Algoritmo para la reproducción del experimento de Agotamiento a Volumen Constante. (CVD – Constant Volume Depletion).

La simulación del experimento CVD consiste en determinar la presión y volumen de saturación a la temperatura del yacimiento y calcular la composición y propiedades del gas que se retira de la celda a cada una de las presiones experimentales menores a la presión de saturación. Las propiedades del gas que se determinan son los moles de gas removidos, la producción acumulada (para un mol de mezcla inicial), el peso molecular promedio y el factor de compresibilidad.

Los datos de entrada a la rutina son los datos de composición y propiedades de la mezcla, definidos en la *tabla 3.7* y los datos correspondientes al experimento, los cuales se describen en la *tabla 3.10*.

<i>Variable:</i>	<i>Símbolo:</i>	<i>Descripción:</i>
<i>N_{pcvd}</i>	n_{pcvd}	Número de presiones a las cuales se llevó a cabo el experimento CVD.
<i>P_{cvd}</i>	P_{cvd}	Vector de dimensión (n_{pcvd}): contiene las presiones experimentales del CVD, ordenadas de la mayor a la menor, en bar.
<i>TR</i>	T_R	Temperatura del yacimiento, en Kelvin.

Tabla 3.10.- Datos sobre el experimento CVD necesarios para simular el experimento.

La reproducción del experimento CVD se inicia con la construcción de la envolvente de fases P – T y la determinación de la presión y volumen de saturación de la mezcla a la temperatura del yacimiento. Posteriormente se comparan las presiones del experimento con la presión de saturación y para continuar la simulación se requiere que cuando menos una presión experimental sea menor a la presión de saturación. En el caso de que todas las presiones del experimento CVD sean mayores a la presión de saturación del sistema, la rutina se detiene y avisa que en la trayectoria establecida sólo existe una fase. En el caso de que la presión de saturación esté en el intervalo de las presiones del experimento, se calcula el volumen molar de la mezcla monofásica para las presiones que son mayores a la presión de saturación. Para cada una de las presiones menores a la presión de saturación se realizan los siguientes cálculos:



1. Se elige la primera presión experimental por debajo de la presión de saturación calculada y se realiza un cálculo flash dando como datos temperatura (T), presión (P) y la composición inicial del sistema (Z). Como resultado se obtienen los volúmenes molares del líquido y vapor en equilibrio así como sus respectivas composiciones.
2. Se calcula el volumen total que está ocupando la mezcla así como la cantidad de gas que se necesita remover para que el sistema regrese al volumen de saturación. Estos valores son guardados y reportados por el programa al final de la ejecución de la rutina.
3. Se calcula la nueva composición del sistema y la cantidad de moles de mezcla que quedan en la celda. Se toma la siguiente presión experimental y se vuelve a realizar un cálculo flash a esta nueva presión.
4. Se repiten los pasos 2 y 3 hasta llegar a la última presión experimental.

Los resultados de la simulación del experimento CVD* para la mezcla definida en la *tabla 3.7* se muestran en la *tabla 3.11*.

P (bar)	μ^1	P.A. ²	V.L.R. ³	M_{vap}	γ_{vap}	Z_{vap}
393.90	1.0000	0.00	0.00	---	---	---
275.79	1.0000	0.00	0.00	---	---	---
241.32	1.0000	0.00	0.00	---	---	---
239.84	1.0000	0.00	0.00	33.18	1.1440	0.7547
199.95	0.8765	12.35	34.48	27.06	0.9331	0.7437
144.79	0.6710	32.90	29.68	24.57	0.8473	0.7613
89.63	0.4427	55.73	24.41	23.82	0.8213	0.8152
41.71	0.2428	75.72	19.60	24.82	0.8559	0.8895

1 - Moles de mezcla remanentes después de la expansión

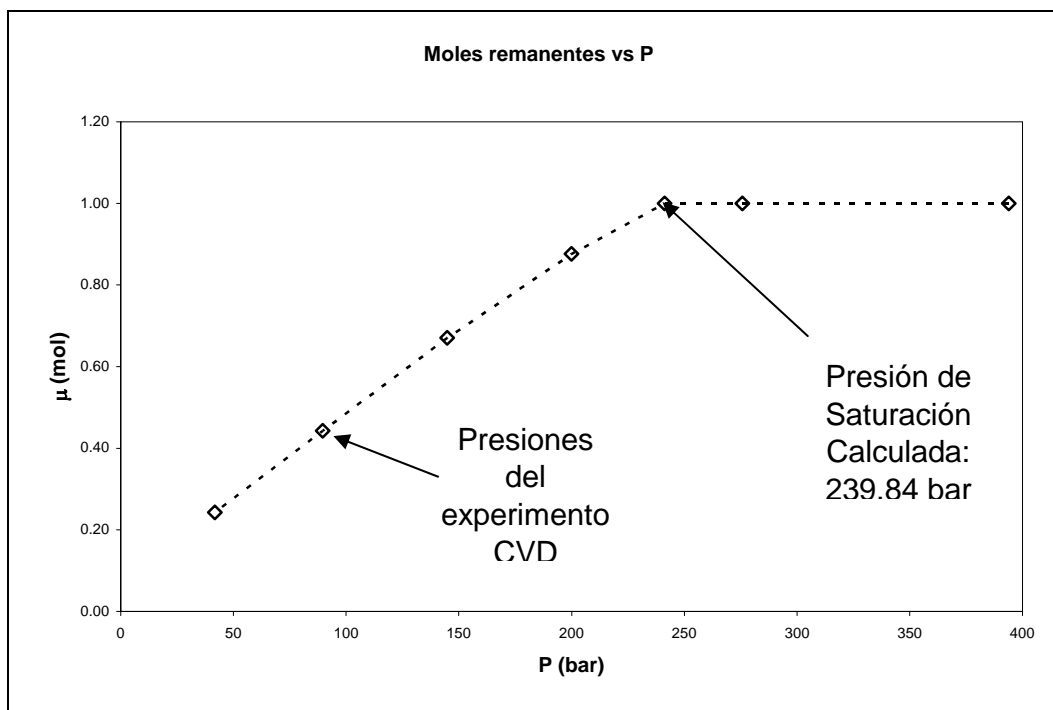
2 - Producción Acumulada - Moles de gas producido totales / Moles totales x 100

3 - Volumen de líquido retrogrado - Volumen de líquido / Volumen a la saturación x 100

Presión de saturación a TR: 239.84 bar
 Volumen de saturación a TR: 94.38 cm³/mol
 Temperatura del yacimiento: 360.00 K

Tabla 3.11.- Resultados de la simulación del experimento CVD para la mezcla definida en la tabla 3.7.

* Para una descripción de las variables de salida del programa referirse al *Apéndice B*.



Gráfica 3.6.- Moles Remanentes v.s. Presión.

Resultados de la simulación del experimento CVD para el fluido definido en la *tabla 3.7*. Temperatura de yacimiento: 360 K.

En la *gráfica 3.6* se aprecia la curva de moles remanentes en función de la presión, donde también se ha indicado la presión de saturación a la temperatura del yacimiento. Se observa que a presiones altas la cantidad de moles remanentes en la celda se mantienen constantes debido a que el fluido está situado en la zona de una fase y la presión disminuye debido a un aumento en el volumen de la celda. A medida que la presión disminuye, se alcanza la presión de saturación por debajo de las 250 bar y los moles dentro de la celda empiezan a disminuir porque para llegar a la siguiente presión experimental se retira gas para restaurar el volumen que tenía el sistema a la presión de saturación. A presiones muy bajas, la cantidad de moles dentro de la celda sigue disminuyendo hasta llegar al 20% de los moles iniciales.



El diagrama de flujo del programa para simular el experimento de Agotamiento a Volumen Constante (CVD) se muestra en el *diagrama 3.3*.

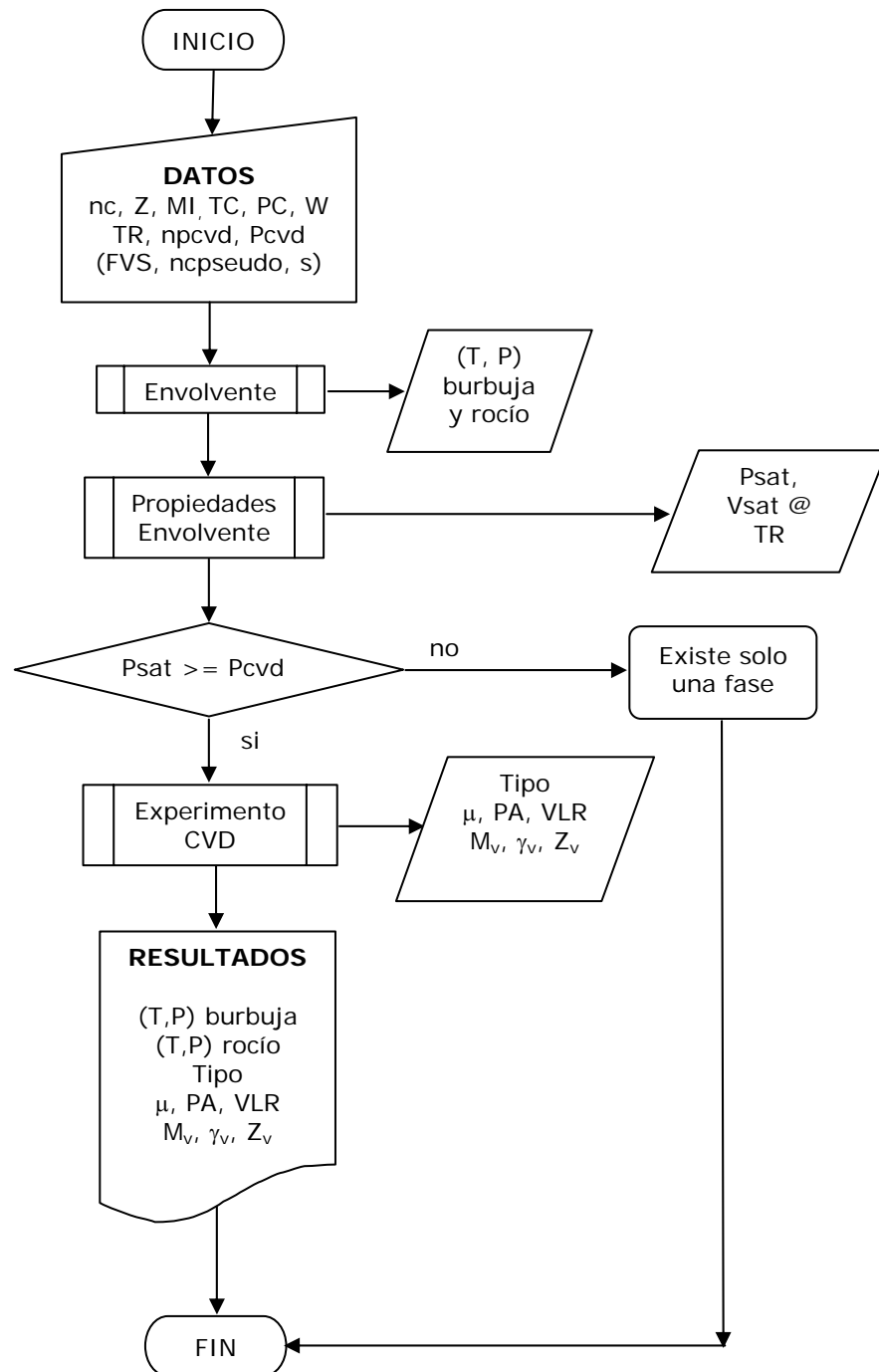


Diagrama 3.3.- Diagrama de flujo del programa para simular el experimento CVD.



3.2.5.- Algoritmo para la reproducción del experimento de Expansión de Liberación Diferencial. (DLE – Differential Liberation Expansion)

El algoritmo para la simulación del experimento DLE tiene la misma estructura de los algoritmos anteriores; la única diferencia radica en que el algoritmo del experimento DLE se ejecuta únicamente cuando el fluido de yacimiento se clasifica como aceite volátil o aceite negro, esto es, que la temperatura del yacimiento sea menor a la temperatura crítica del aceite. Este programa busca estimar algunas propiedades del aceite en función de la presión como son la relación aceite/gas diferencial (R_{sd}) y el factor de volumen del aceite diferencial (B_{od}) a la temperatura del yacimiento.

Los datos de entrada a la rutina son los datos de composición y propiedades de la mezcla, definidos en la *tabla 3.6* así como los datos correspondientes al experimento, los cuales se describen en la *tabla 3.12*.

<i>Variable:</i>	<i>Símbolo:</i>	<i>Descripción:</i>
<i>Npdle</i>	n_{pdle}	Número de presiones a las cuales se llevó a cabo el experimento DLE.
<i>Pdle</i>	P_{dle}	Vector de dimensión (n_{pdle}): contiene las presiones experimentales del DLE, ordenadas de la mayor a la menor, en bar.
<i>TR</i>	T_R	Temperatura del yacimiento, en Kelvin.

Tabla 3.12..- Datos sobre el experimento DLE necesarios para simular el experimento.

Al igual que con los experimentos anteriores, la reproducción del experimento DLE se inicia con la construcción de la envolvente de fases P – T y la determinación de la presión y volumen de saturación de la mezcla a la temperatura del yacimiento. Después, se compara el valor de la temperatura del yacimiento con los límites superior e inferior de la línea de puntos de burbuja calculada y si la temperatura del yacimiento cae dentro de este intervalo, se prosigue con la simulación del experimento. Para asegurar que existe más de una fase a lo largo de la trayectoria del experimento DLE se comparan las presiones del experimento ingresadas por el usuario con la presión de saturación y se requiere que cuando menos una presión experimental sea menor a la presión de saturación. En el caso de que todas las presiones del experimento DLE sean mayores a la



presión de saturación, la rutina se detiene. En el caso de que la presión de saturación esté en el intervalo de las presiones del experimento se calcula el volumen molar de la mezcla monofásica para las presiones mayores a la presión de saturación. Para las presiones restantes se realizan los siguientes cálculos:

1. Se elige la primera presión experimental por debajo de la presión de saturación calculada y se realiza un cálculo flash dando como datos temperatura (T), presión (P) y la composición inicial del sistema (Z). Como resultado se obtienen los volúmenes molares del líquido y vapor en equilibrio así como sus respectivas composiciones. Estos valores son guardados por el programa.
2. Se calculan los moles de gas que serán removidos (toda la fase vapor) y el valor es guardado y reportado por el programa al final de la ejecución de la rutina.
3. Se calcula la nueva composición del sistema y la cantidad de moles de mezcla que quedan en la celda. Se toma la siguiente presión experimental y se vuelve a realizar un cálculo flash a esta nueva presión.
4. Se repiten los pasos 2 y 3 hasta llegar a la última presión experimental, la cual corresponde a la presión atmosférica. A esta presión se calcula el volumen de aceite residual a temperatura estándar con la ayuda de un coeficiente de contracción térmica medio de $0.00046 \text{ (vol/vol)/}^\circ\text{F}^{(2)}$.



El diagrama de flujo del programa para simular el experimento de Expansión de Liberación Diferencial (DLE) se muestra en el *diagrama 3.4*.

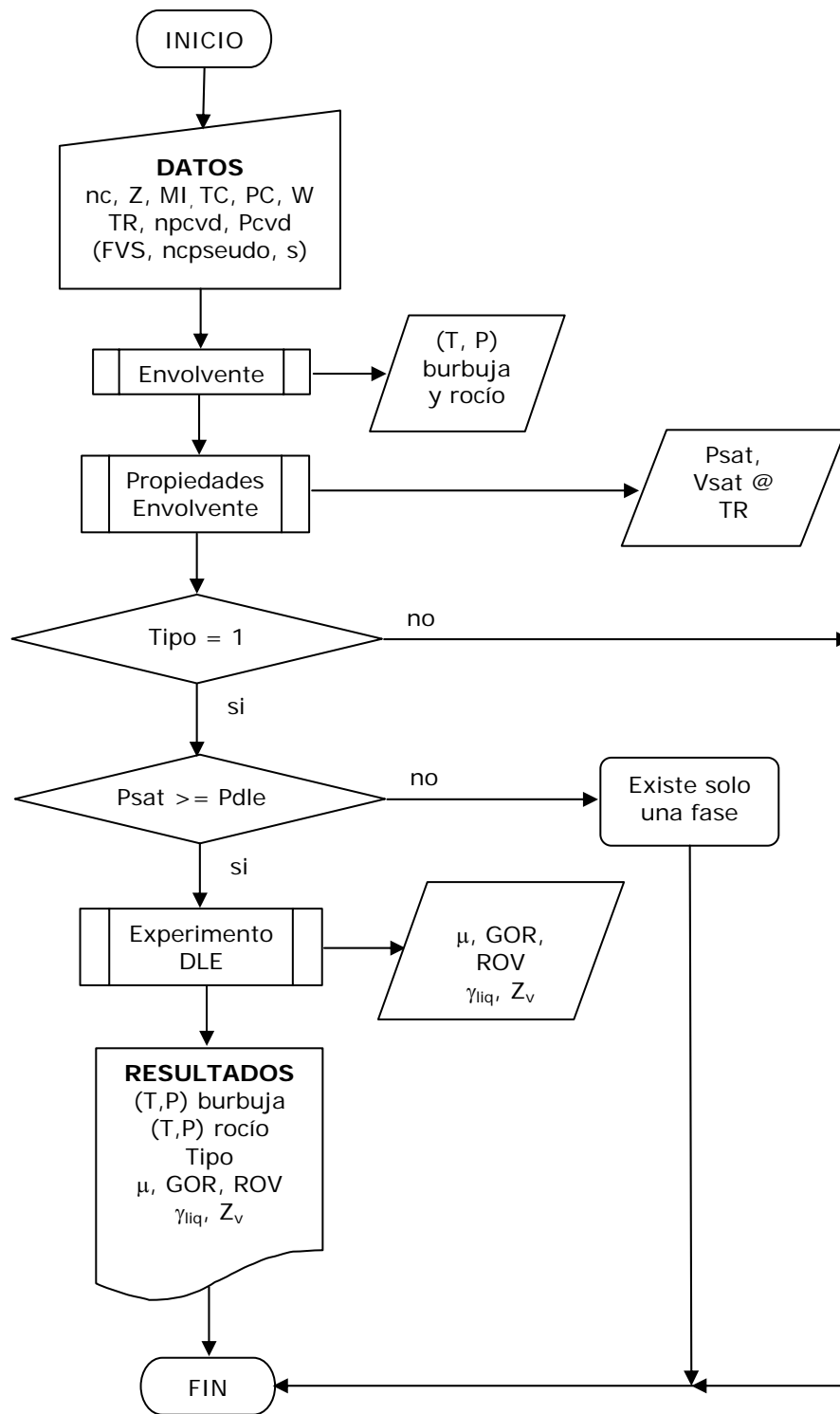


Diagrama 3.4.- Diagrama de flujo del programa para simular el experimento DLE.



Para simular el experimento DLE se utilizó la información composicional listada en la *tabla 3.13*, la cual contiene la información composicional mínima de un fluido de yacimiento. La temperatura de yacimiento utilizada fue de 378 K.

Componente	z (fracción mol)	M (Peso molecular)
CO2	0.0091	44.0
N2	0.0016	28.0
C1	0.3647	16.0
C2	0.0967	30.1
C3	0.0695	44.1
iC4	0.0144	58.1
C4	0.0393	58.1
iC5	0.0144	72.2
C5	0.0141	72.1
C6	0.0433	86.1
C7+	0.3329	218.0

Gravedad Específica C_{7+} : **0.8515**

Tabla 3.13.- Información Composicional para simular el experimento DLE.

La información para caracterizar la fracción C_{7+} del fluido definido en la *tabla 3.13* se muestra en la *tabla 3.14*.

<i>Variable:</i>	<i>Símbolo:</i>	<i>Valor:</i>
<i>MW7P</i>	$M_{C_{7+}}$	218
<i>SG7P</i>	$\gamma_{C_{7+}}$	0.8515
<i>Z7P</i>	$Z_{C_{7+}}$	0.3329
<i>alpha</i>	α	1.0
<i>eta</i>	η	90.0
<i>N</i>	n	5

*Tabla 3.14.- Variables de entrada para caracterizar la fracción C_{7+} del fluido definido en la *tabla 3.13*.*



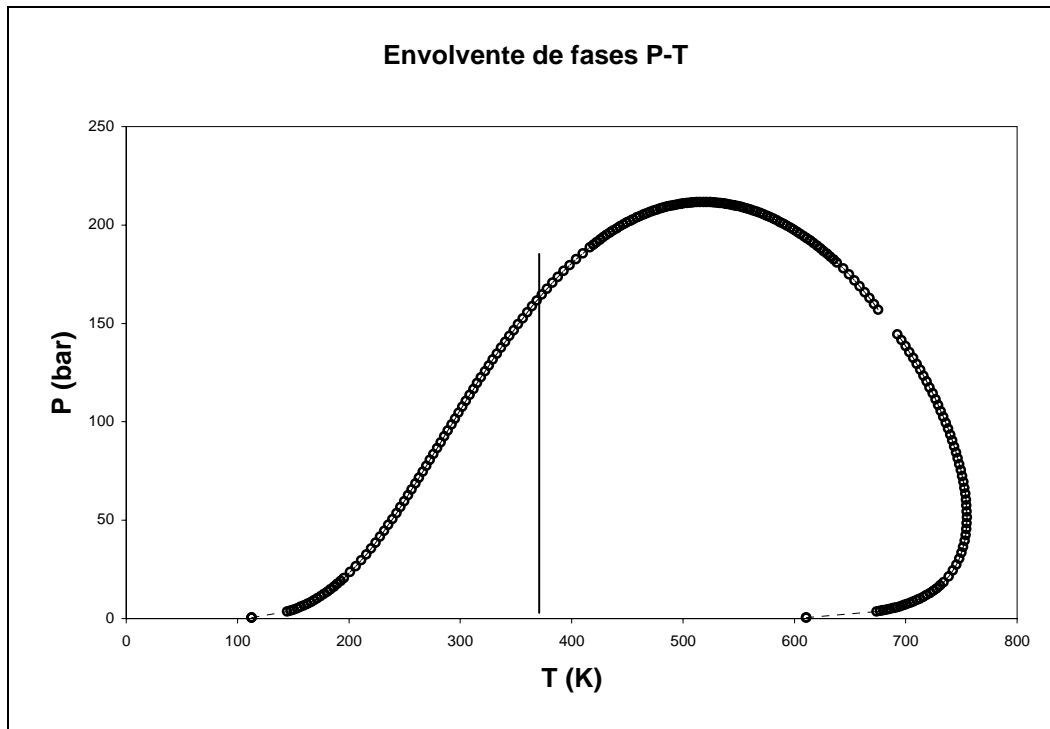
La *tabla 3.15* contiene la información de propiedades críticas y factor acéntrico para los pseudocomponentes generados a partir de el peso molecular, gravedad específica y fracción mol de la fracción C_{7+} . La fracción mol y el peso molecular promedio de los 5 pseudocomponentes se calcularon mediante el método de cuadratura⁸. Las gravedades específicas de cada pseudocomponente (no mostradas en la tabla) se estimaron con el método del factor de caracterización de Sørense (C_f)¹³. La Temperatura Crítica y Presión Crítica de cada pseudocomponente se calcularon utilizando el método de TWU²³ y el factor acéntrico se estimó con la correlación de Lee y Kesler^{14, 22}. También se muestran los componentes definidos y sus propiedades.

Componente	z (fracción mol)	Tc (K)	Pc (atm)	ω (factor acéntrico)	M (Peso molecular)
CO2	0.0091	304.22	72.85	0.231	44.0
N2	0.0016	126.28	33.55	0.045	28.0
C1	0.3647	190.56	45.44	0.012	16.0
C2	0.0967	305.44	48.16	0.091	30.1
C3	0.0695	369.83	41.94	0.145	44.1
iC4	0.0144	408.17	36.00	0.176	58.1
C4	0.0393	425.17	37.47	0.193	58.1
iC5	0.0144	460.44	33.37	0.227	72.2
C5	0.0141	469.67	33.25	0.251	72.1
C6	0.0433	507.44	29.73	0.296	86.1
Pseudo1	0.059403	565.64	29.81	0.2914	101.59
Pseudo2	0.103728	645.20	23.94	0.4074	143.85
Pseudo3	0.094894	747.90	17.30	0.6143	224.09
Pseudo4	0.055430	851.56	12.35	0.8883	352.34
Pseudo5	0.019444	952.99	9.21	1.1613	556.52

Tabla 3.15.- Datos que definen la mezcla para la simulación del experimento DLE.



Los resultados de la simulación se muestran a continuación*; en la *gráfica 3.7* se presenta la envolvente de fases P – T para el fluido definido en la *tabla 3.15*.



Gráfica 3.7.- Envolvente de fases P-T para el fluido definido en la *tabla 3.15*.

En la *gráfica 3.7* se muestra la envolvente de fases P – T para el fluido de la *tabla 3.15* donde también se indica la temperatura del yacimiento (línea). Se aprecia que el fluido puede ser clasificado como aceite debido a que la temperatura del yacimiento está a la izquierda del punto crítico de la mezcla, el cual está localizado en la zona donde se aproximan las líneas de puntos de burbuja y de rocío. La temperatura máxima donde puede existir equilibrio líquido vapor es de 754.86 K (Cricondenterma).

* Para una descripción de las variables de salida del programa referirse al *Apéndice B*.



P (bar)	μ^1	RGA ²	VOR ³	γ_{Liq}	Z _{vap}
180.64	1.0000	827.11	1.5692	0.0000	----
167.61	1.0000	827.07	1.5761	0.6224	----
162.03	0.9769	799.76	1.5603	0.6252	0.8493
144.79	0.9091	719.45	1.5140	0.6339	0.8510
127.55	0.8461	644.57	1.4710	0.6424	0.8549
110.32	0.7873	574.08	1.4307	0.6508	0.8610
93.08	0.7320	507.06	1.3926	0.6591	0.8694
75.84	0.6793	442.60	1.3562	0.6675	0.8800
58.61	0.6286	379.59	1.3205	0.6759	0.8928
41.37	0.5784	316.17	1.2843	0.6847	0.9079
24.13	0.5250	247.28	1.2434	0.6944	0.9259
10.96	0.4722	177.93	1.1983	0.7041	0.9437
1.01	0.3422	0.00	1.0428	0.7267	0.9835

1 - Moles de mezcla remanentes después de la expansión

2 - Relación gas aceite en SCF/bbl.

3 - Volumen relativo de aceite - Volumen de aceite / Volumen de aceite residual a T_{sc} y P_{atm}

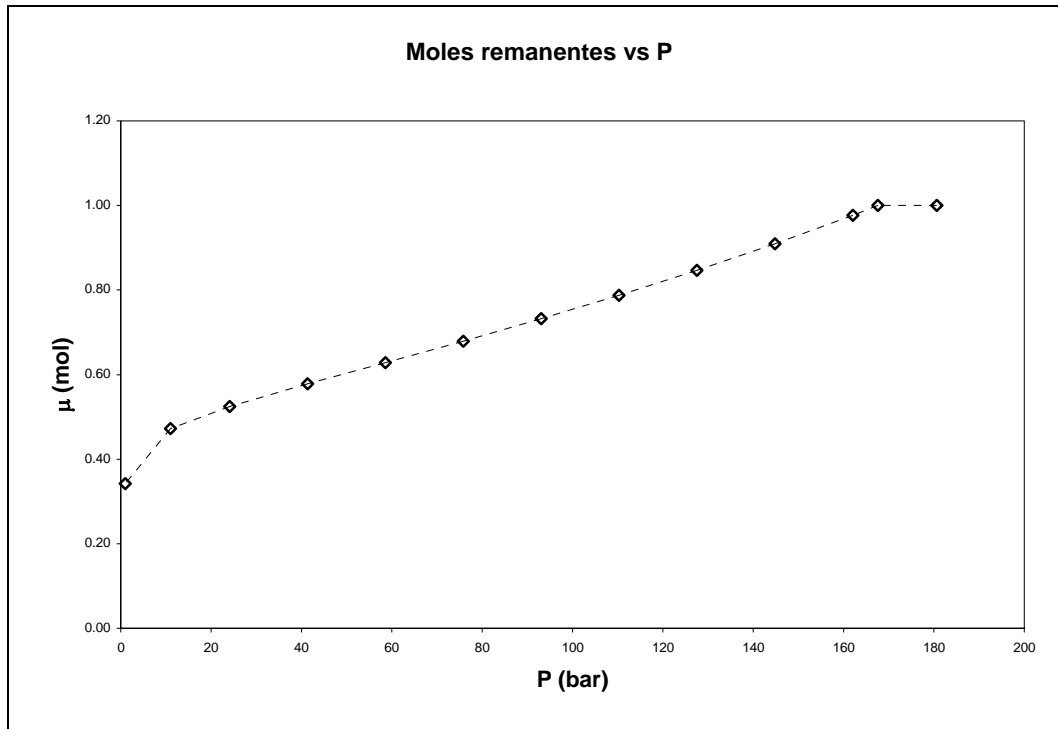
Presión de saturación a TR:	167.61	bar
Volumen de saturación a TR:	149.39	cm ³ /mol
Temperatura del yacimiento:	378.00	K

Tabla 3.16.- Resultados de la simulación del experimento DLE para la mezcla definida en la tabla 3.15.

En la *tabla 3.16* se reportan los resultados de la simulación del experimento DLE para el fluido de la *tabla 3.15* con una temperatura de yacimiento de 378 K. La presión de saturación, la cual corresponde a una presión de burbuja, fue de 167.61 bar. En la tabla están listadas las presiones a las cuales se llevó a cabo el experimento así como las propiedades calculadas durante la simulación. El parámetro VOR predice que se necesitan 1.5692 barriles de aceite iniciales para obtener 1 barril de aceite en condiciones estándar. La densidad del líquido aumenta a medida que la presión disminuye porque la cantidad de componentes ligeros en la celda disminuye cada vez que se retira el gas de la celda.



En la *gráfica 3.8* se muestra la curva que representa los moles remanentes en la celda en función de la presión.



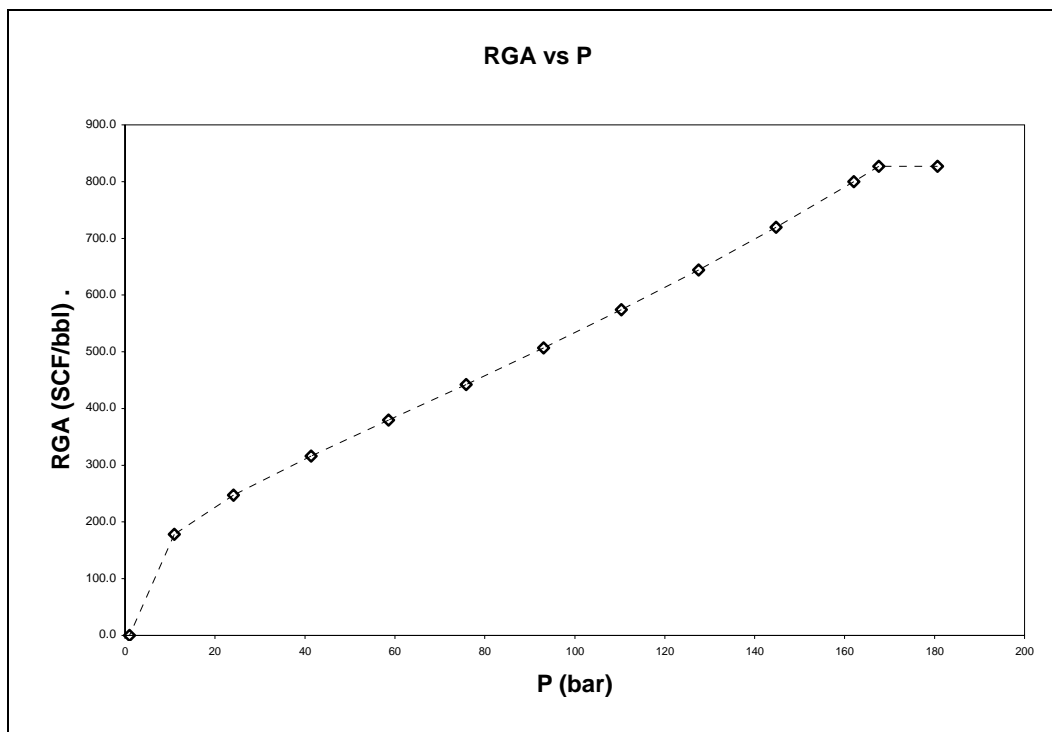
Gráfica 3.8.- Moles remanentes vs presión.

Resultados de la simulación del experimento DLE para el fluido definido en la *tabla 3.15*. Temperatura de yacimiento: 378 K.

En la *gráfica 3.8* se observa la cantidad de moles remanentes en la celda calculados para cada presión del experimento. La cantidad de moles disminuye casi de manera lineal hasta que en la última expansión existe una caída abrupta al pasar de 10.96 a 1 bar.



En la *gráfica 3.9* se muestra la relación gas/aceite en función de la presión.



Gráfica 3.9.- Relación Gas/Aceite (RGA) vs presión.

Resultados de la simulación del experimento DLE para el fluido definido en la *tabla 3.15*. Temperatura de yacimiento: 378 K.

En la *gráfica 3.8* se observa la relación gas/aceite (*RGA*) calculada para cada presión del experimento. Este parámetro indica la cantidad (en volumen) de gas que puede liberar un volumen definido de aceite del yacimiento, ambos volúmenes expresados a condiciones de superficie. Se aprecia que la forma de la curva es muy similar a la curva de moles remanentes vs presión. Esto es debido a que las dos gráficas están referidas a la cantidad de gas remanente en la celda, una en moles y otra en volumen.



3.3.- Comentarios sobre los programas para simular los experimentos PVT

Las rutinas descritas realizan tres actividades: construcción de la envolvente, búsqueda de la presión de saturación a la temperatura del yacimiento y la simulación de los experimentos PVT en forma secuencial y automática, con las presiones en el orden que son presentadas. Las rutinas no necesitan inicialización por parte del usuario y son capaces de detectar la existencia de una fase cuando la temperatura ingresada por el usuario es muy alta (gas sobrecalentado), muy baja (líquido comprimido) o cuando las presiones para simular los experimentos son todas mayores a la presión de saturación calculada.



CAPÍTULO 4

AJUSTE DE PARÁMETROS DEL EXPERIMENTO CCE

Las predicciones realizadas con la simulación del experimento CCE en el capítulo 3 hacen evidente la necesidad de sintonizar la ecuación de estado. Para lograr esto es necesario contar con un número definido de datos experimentales y el mismo número de datos obtenidos de la simulación para poder establecer la función objetivo que habrá de ser minimizada. Sin embargo, antes de establecer cualquier función objetivo es necesario realizar un análisis de sensibilidad de los parámetros contenidos en el proceso de simulación del experimento CCE para poder identificar las posibles variables de regresión. Para lograr esto, hay que tener en cuenta que una fuente importante de incertidumbre se encuentra contenida en las correlaciones utilizadas para calcular las propiedades críticas y el factor acéntrico de los pseudocomponentes. Entonces, estos datos se convierten en las variables más propensas a ser seleccionadas como variables de regresión. En la *tabla 4.1* se muestra la información composicional de la *tabla 3.7* donde se han resaltado las variables que pueden ser elegidas para ajustar al experimento CCE.



Componente	z (fracción			ω (factor acéntrico)	M (Peso molecular)
	mol)	Tc (K)	Pc (atm)		
CO2	0.0018	304.22	72.85	0.231	44.0
N2	0.0013	126.28	33.55	0.045	28.0
C1	0.6192	190.56	45.44	0.012	16.0
C2	0.1408	305.44	48.16	0.091	30.1
C3	0.0835	369.83	41.94	0.145	44.1
iC4	0.0097	408.17	36.00	0.176	58.1
C4	0.0341	425.17	37.47	0.193	58.1
iC5	0.0084	460.44	33.37	0.227	72.2
C5	0.0148	469.67	33.25	0.251	72.1
C6	0.0179	507.44	29.73	0.296	86.1
Pseudo1	0.024227	558.00	30.04	0.286	98.6
Pseudo2	0.028921	630.61	24.68	0.388	135.8
Pseudo3	0.012852	727.56	18.16	0.576	206.7
Pseudo4	0.002367	827.89	13.00	0.832	319.8
Pseudo5	0.000132	928.00	9.55	1.119	500.0

Tabla 4.1.- Datos que son candidatos a ser modificados para ajustar el CCE.

Debido a que un análisis de sensibilidad multivariable queda fuera de los alcances de este trabajo se han seleccionado a las temperaturas críticas de los pseudocomponentes como las variables sujetas a modificación para intentar mejorar la predicción del experimento CCE. Además, esta estrategia debe ser tomada como una muestra de la flexibilidad en la capacidad de cálculo de los programas de simulación de los experimentos PVT más que como un método sistemático del análisis de sensibilidad y ajuste de parámetros de la ecuación de estado.



4.1.- Análisis de Sensibilidad

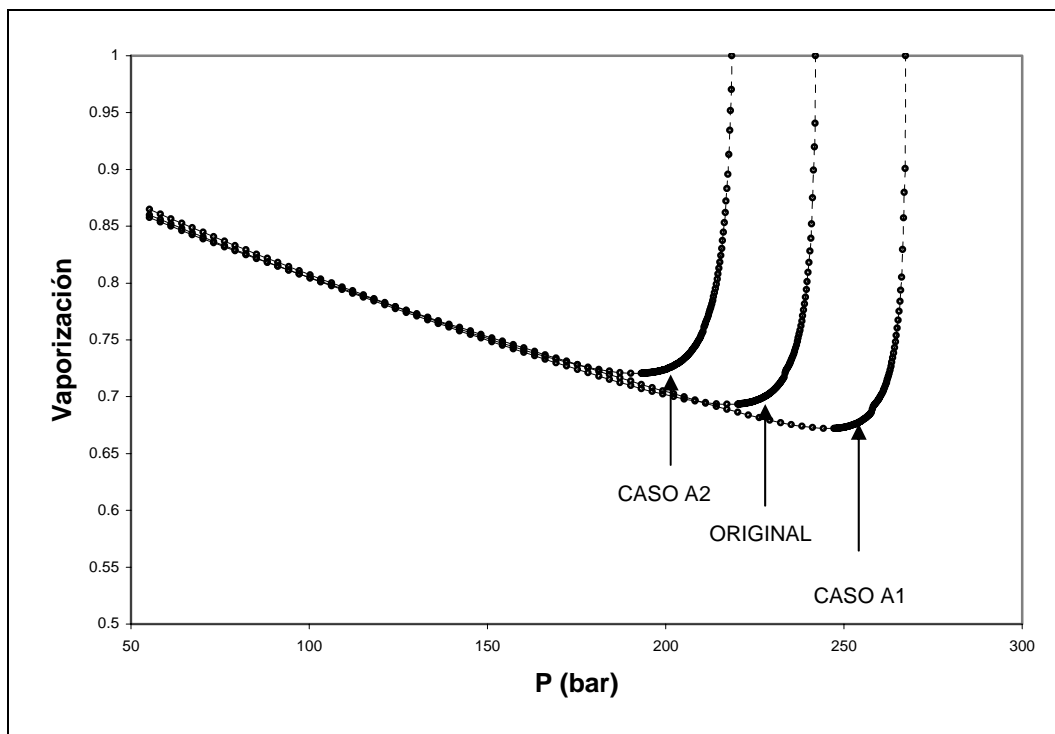
Para realizar el análisis de sensibilidad sobre las temperaturas críticas de los pseudocomponentes éstas fueron modificadas de manera sistemática por un factor de corrección para posteriormente ejecutar la simulación del CCE y ver el efecto neto que tienen estos factores en el resultado final. Se analizaron varios posibles casos al variar el valor del factor.

Caso A: En este caso las temperaturas críticas de cada uno de los pseudocomponentes son aumentadas o disminuidas en 5%, tal y como se muestra en la *tabla 4.2*:

Original	Temperaturas Modificadas			
	Caso A1		Caso A2	
	factor	Tc (K)	factor	Tc (K)
558.00	1.05	585.90	0.95	530.10
630.61	1.05	662.14	0.95	599.08
727.56	1.05	763.94	0.95	691.18
827.89	1.05	869.28	0.95	786.50
928.00	1.05	974.40	0.95	881.60

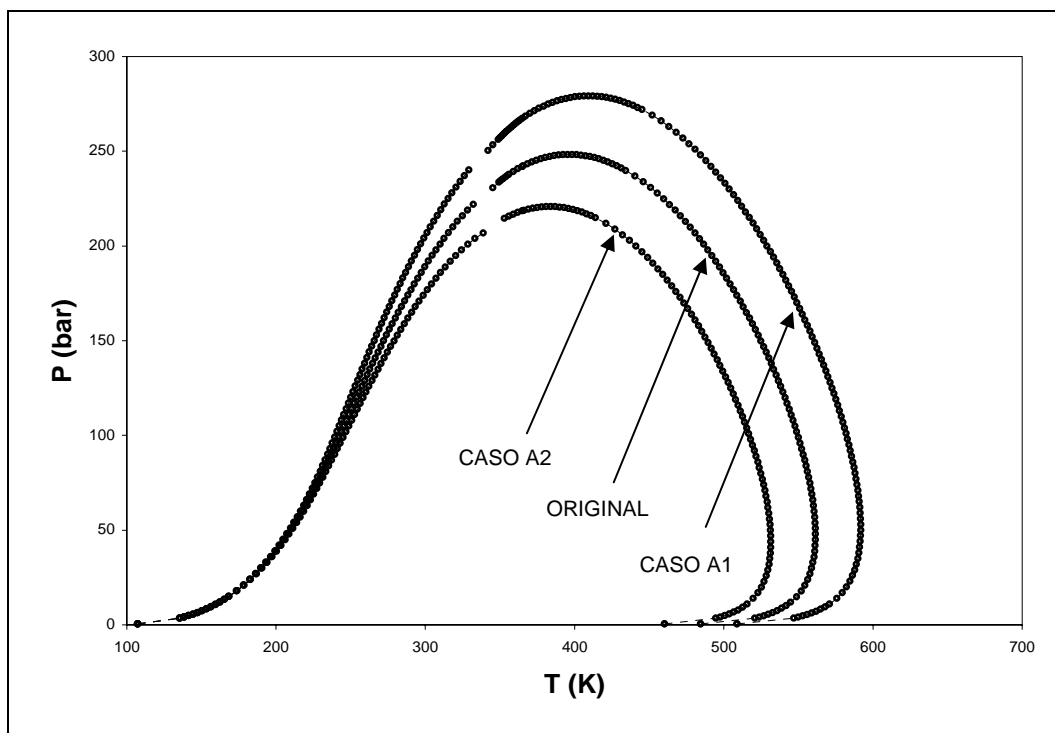
Tabla 4.2.- Temperaturas críticas modificadas para el Caso A.

Los resultados de la simulación del experimento CCE para los casos donde se incrementan o disminuyen las temperaturas críticas de los pseudocomponentes se pueden observar en las *gráficas 4.1 y 4.2*.



Gráfica 4.1.- Vaporización para las temperaturas críticas de la tabla 4.2.

En la *gráfica 4.1* se pueden apreciar tres curvas de vaporización con respecto a la presión, donde la línea de en medio corresponde a la vaporización calculada con la caracterización original y las otras dos corresponden a las líneas de vaporización calculadas con las temperaturas críticas modificadas. Para la línea calculada con un incremento de 5% de las temperaturas críticas de los pseudocomponentes, caso A1, se observa un aumento considerable de la presión de rocío a la temperatura del yacimiento (360 K) con respecto a la caracterización original, ya que pasa de 239.84 bar a 265.06 bar. En el caso de disminuir las temperaturas críticas un 5%, caso A2, la presión de rocío pasa de 239.84 bar a 216.55 bar.



Gráfica 4.2.- Envoltente de fases P – T utilizando temperaturas críticas de la tabla 4.2.

En la *gráfica 4.2* están presentes las tres envolventes de fases P – T calculadas con la caracterización original y con la modificación de las temperaturas críticas. En esta gráfica se observa que las líneas de puntos de burbuja difieren poco con respecto a la original, acentuándose esta diferencia a medida que se acercan al punto crítico. El mayor efecto se observa en las líneas de puntos de rocío, las cuales difieren notablemente respecto a la línea calculada con la caracterización original, en el cual la cricondenterma aumenta o disminuye aproximadamente en 50 K.

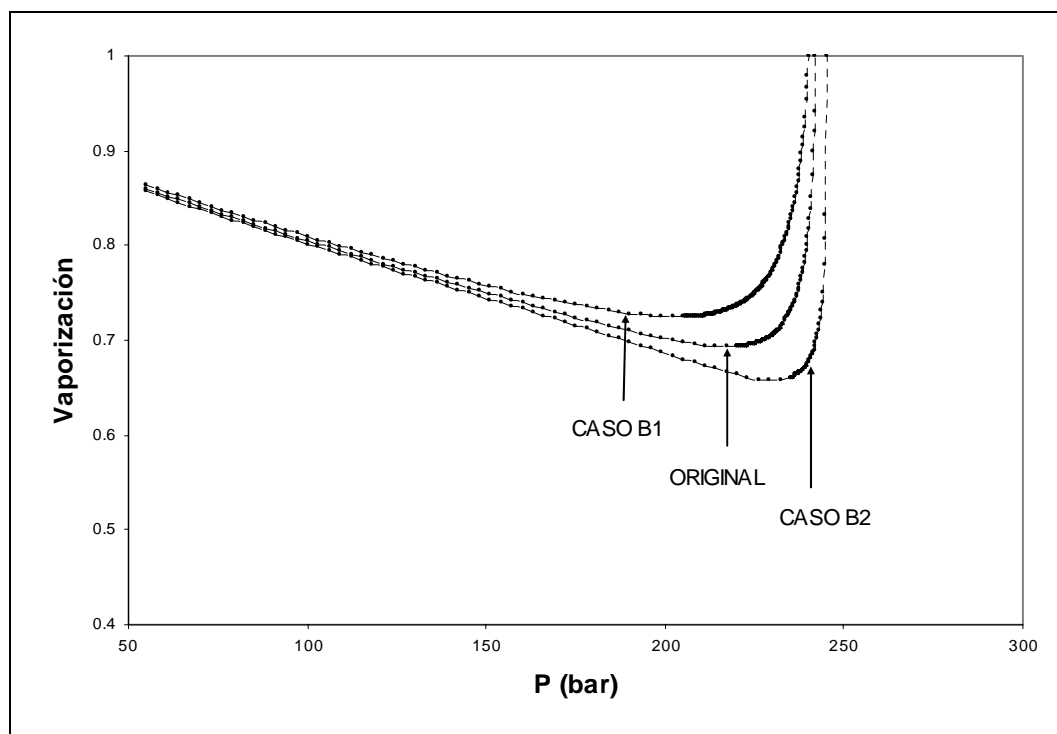


Caso B: En este caso la temperatura crítica del tercer componente se mantiene constante y las temperaturas críticas de los demás pseudocomponentes se aumenta o disminuye como se indica en la tabla D.3:

Original	Temperaturas Modificadas			
	Caso B1		Caso B2	
Tc (K)	factor	Tc (K)	factor	Tc (K)
558.00	0.96	535.68	1.04	580.32
630.61	0.98	618.00	1.02	643.22
727.56	1.00	727.56	1.00	727.56
827.89	1.02	844.45	0.98	811.33
928.00	1.04	965.12	0.965	895.52

Tabla 4.3.- Temperaturas críticas modificadas para el Caso B.

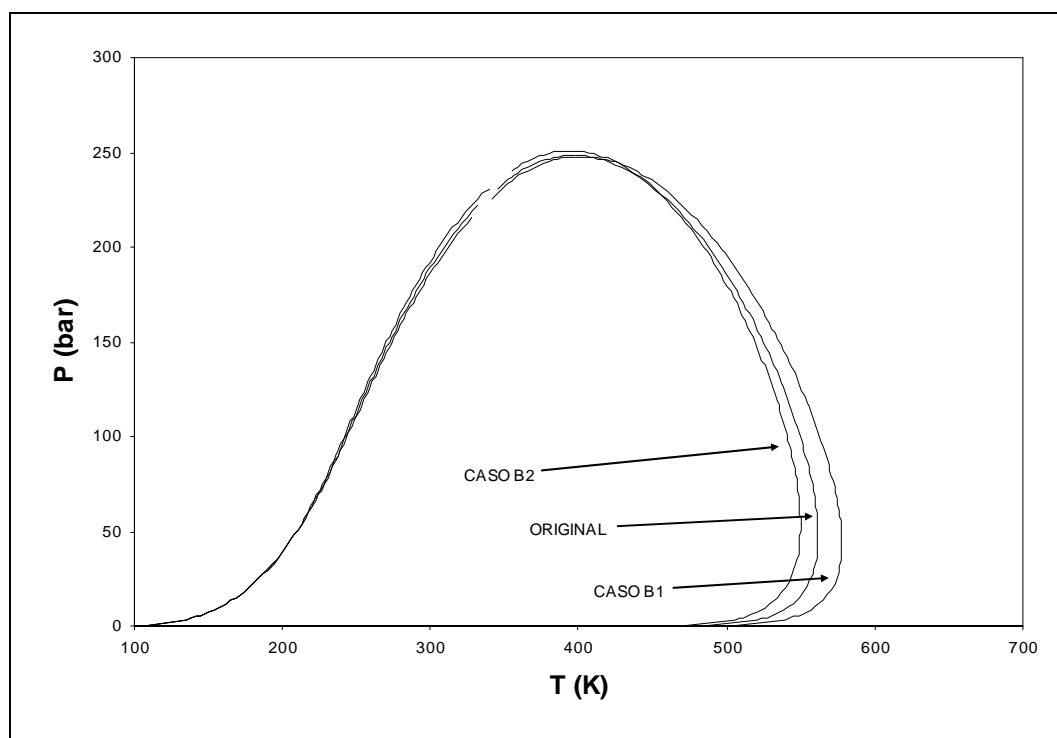
Los resultados de la simulación del experimento CCE para los casos indicados en la *tabla 4.3* se pueden observar en las *gráficas 4.3* y *4.4*.



Gráfica 4.3.- Vaporización para las temperaturas críticas de la *tabla 4.3*.



En la *gráfica 4.3* se pueden apreciar tres curvas de vaporización con respecto a la presión, donde la línea de en medio corresponde a la vaporización calculada con la caracterización original y las otras dos corresponden a las líneas de vaporización calculadas con las temperaturas críticas indicadas en la *tabla 4.3*. Para las dos líneas calculadas con las temperaturas críticas modificadas se observa que la presión de saturación cambia poco. La forma de la curva es muy similar y el mínimo de vaporización se encuentra desplazado con respecto a la presión.



Gráfica 4.4.- Envoltente de fases P – T utilizando temperaturas críticas de la *tabla 4.3*.

En la *gráfica 4.4* están presentes las tres envoltentes de fases P – T calculadas con la caracterización original y con la modificación a las temperaturas críticas. En esta gráfica se observa que las líneas de puntos de burbuja de nuevo difieren poco con respecto a la original. El cambio se observa en las líneas de puntos de rocío a presiones menores a 150 bar, ya que por arriba de la envoltente las tres líneas son muy similares. Por debajo de esta presión, la cricondenterna se ve desplazada de 20 a 25 K con respecto a la original.



4.2.- Ajuste de Parámetros

Las *gráficas 4.1 a 4.4* muestran que las temperaturas críticas de los pseudocomponentes son buenos candidatos para ser seleccionadas como las variables de regresión. Sin embargo, el número total de datos es de 21 volúmenes relativos. Este número de datos experimentales* es, de cierta manera, limitado, y se ha elegido correlacionar las temperaturas críticas de cada uno de los pseudocomponentes con su respectivo peso molecular a través de la siguiente expresión:

$$Tc_i^{ajustado} = Tc_i^{original} \left(a + \frac{b}{1000} M_i \right) \quad (4.1)$$

Como consecuencia de la ecuación (4.1), **a** y **b** se pueden definir como las dos variables de regresión. Entonces, el problema de ajuste se puede definir como un problema de minimización de la suma de los cuadrados de las diferencias entre el dato experimental y el dato calculado. La función objetivo a minimizar es la que se muestra a continuación:

$$f(a,b) = \sum_i (Vr_{exp} - Vr_{calc})^2 \quad (4.2)$$

El problema de optimización es resuelto utilizando la simulación del experimento CCE como una subrutina que genera el vector de volúmenes relativos calculados y proporciona a su vez el vector de volúmenes relativos experimentales. Esta subrutina es invocada por la librería UNLSF/DUNLSF, contenida en la librería IMSL® de Fortran®, la cual resuelve el problema de regresión no lineal utilizando el algoritmo modificado de Levenberg-Marquardt con un Jacobiano evaluado con diferencias finitas.

La rutina es inicializada con los valores de **a = 1.0000** y **b = 0.0000**, los cuales corresponden a la caracterización original.

* Datos composicionales y del experimento CCE obtenidos de un reporte PVT reportado por C. H. Whitson, M. R. Brulé, "Phase Behaviour", SPE, monograph volume 20, (2000), chapter 6 "Conventional PVT Measurements"



Los resultados de la rutina de optimización son los siguientes:

Parámetros óptimos:

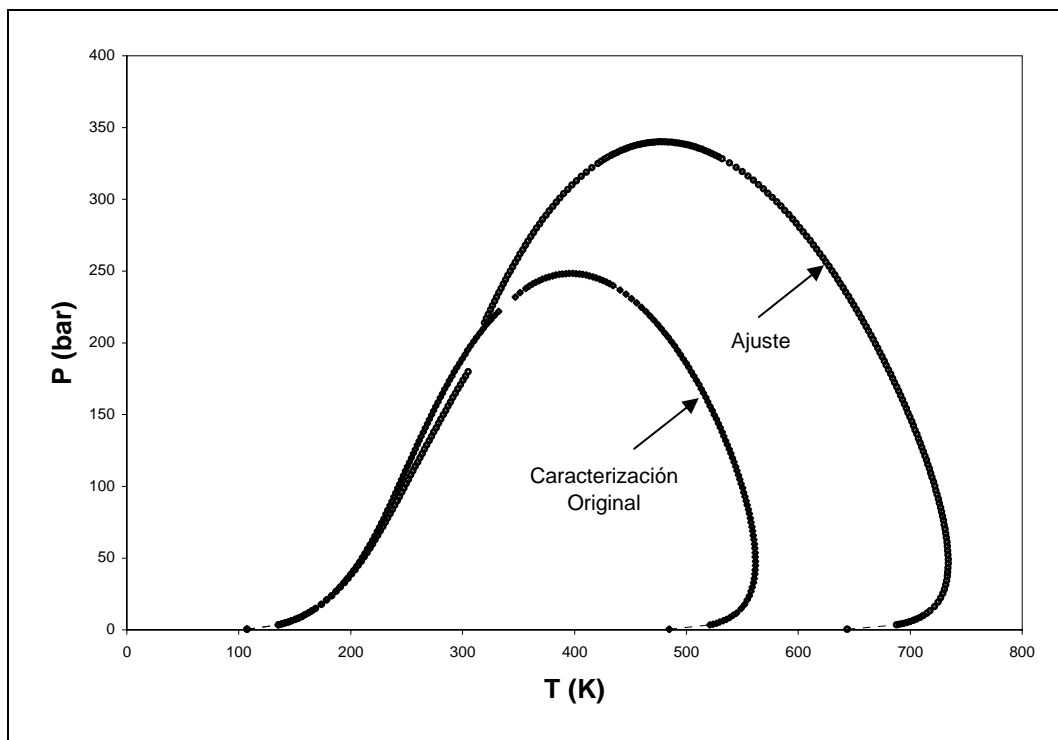
a: 0.69037

b: 1.29179

Presión de saturación:

$P_{\text{sat}}^{\text{experimental}}$: 275.79 bar

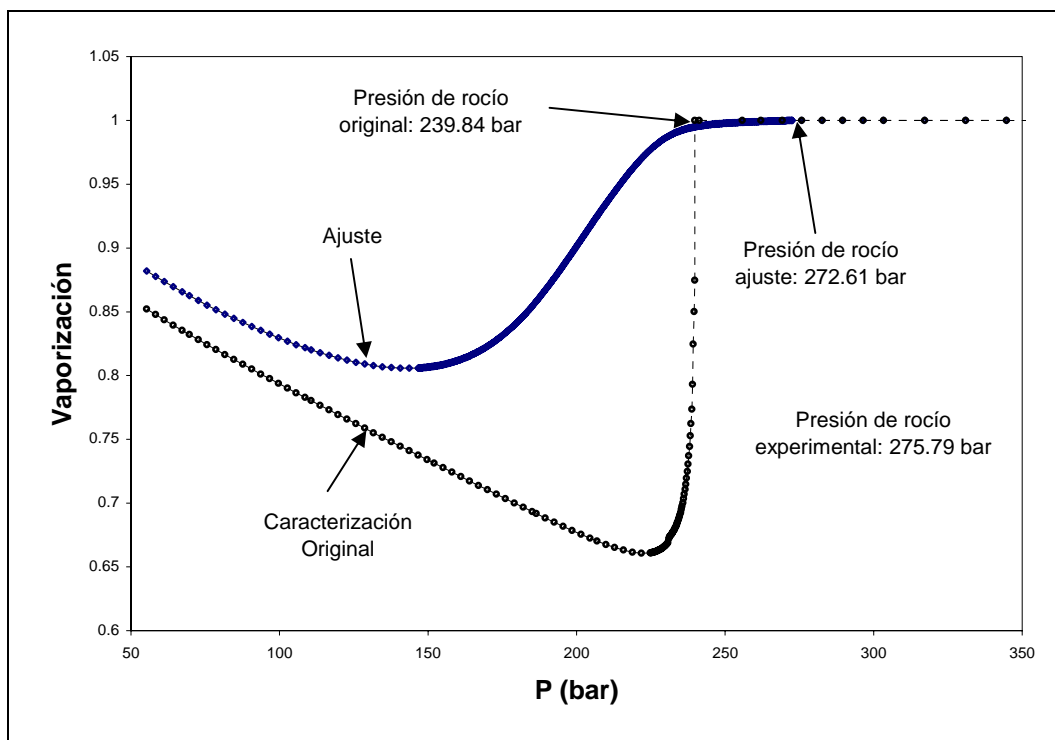
$P_{\text{sat}}^{\text{ajuste}}$: 272.61 bar



Gráfica 4.5.- Envoltente P – T con la caracterización original y la obtenida con el ajuste.



La *gráfica 4.5* muestra las envolventes P – T calculadas con la caracterización original y la obtenida mediante el ajuste de los parámetros **a** y **b**. Se puede observar que la línea de puntos de burbuja son muy similares en ambos casos. En el caso de la línea de puntos de rocío, ambas líneas son similares en forma, pero la línea del ajuste es considerablemente más grande que la correspondiente a la caracterización original. La cricondenterma es desplazada de 560 K a 750 K.



Gráfica 4.6.- Líneas de Vaporización vs Presión obtenidas con la caracterización original y el ajuste.

La *gráfica 4.6* muestra la vaporización en función de la presión para la caracterización original y la obtenida mediante el ajuste. Ambas curvas difieren considerablemente una de otra. El mínimo de la vaporización es desplazado de aproximadamente 230 bar (caracterización original) a aproximadamente 150 bar (ajuste). También hay que destacar que la zona retrógrada de la curva ajustada aumenta más suavemente con respecto a la curva de la caracterización original. La presión de rocío obtenida mediante el ajuste es de 272.61 bar, valor que es cercano a la presión experimental de 275.79 bar.

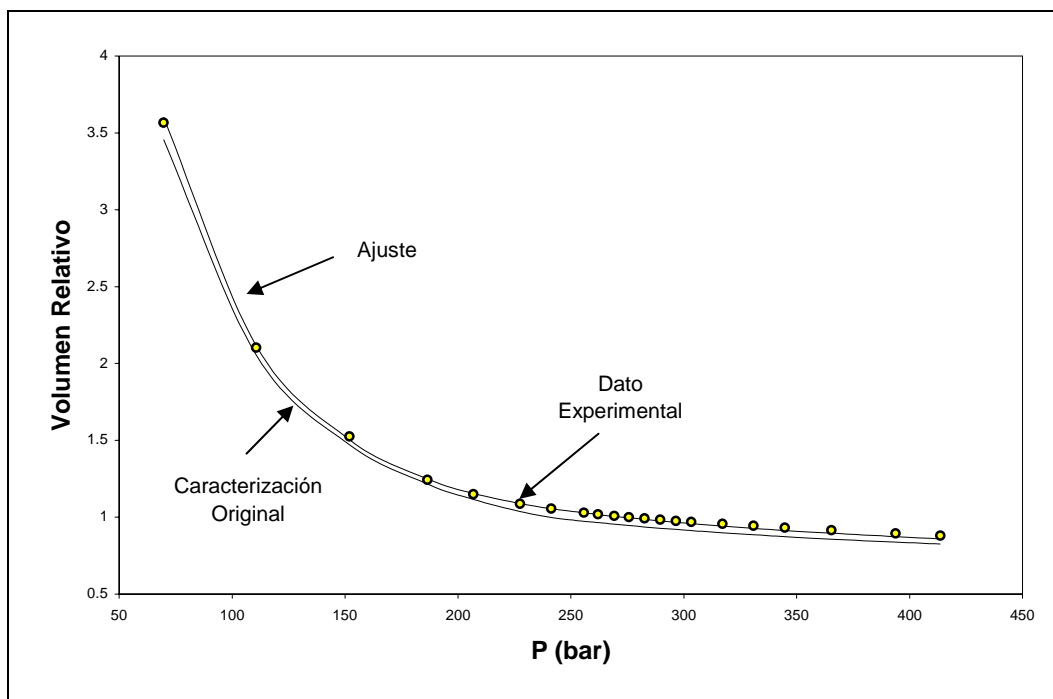


Volumen relativo			
P (bar)	Caracterización		
	Experimental	original	Ajuste
69.64	3.5665	3.4554	3.6019
110.66	2.1035	2.0552	2.1141
152.03	1.5246	1.4725	1.5050
186.5	1.243	1.2164	1.2493
206.84	1.1496	1.1155	1.1563
227.53	1.0878	1.0376	1.0896
241.32	1.0559	0.9974	1.0568
255.79	1.0299	0.9738	1.0284
262.00	1.0194	0.9646	1.0174
269.24	1.0089	0.9544	1.0054
275.79	1.0000	0.9456	0.9952
282.68	0.9914	0.9369	0.9852
289.58	0.9832	0.9285	0.9757
296.47	0.9758	0.9206	0.9667
303.37	0.969	0.9131	0.9581
317.16	0.9559	0.8990	0.9420
330.95	0.9434	0.8861	0.9274
344.74	0.9317	0.8742	0.9139
365.42	0.9158	0.8579	0.8957
393.9	0.8948	0.8383	0.8736
413.68	0.8808	0.8261	0.8600

Tabla 4.4.- Volumen relativo experimental y los valores calculados con la caracterización original y el ajuste en función de la presión

La *tabla 4.4* contiene los valores del volumen relativo experimental* y los valores calculados con la caracterización original y con el ajuste a cada presión a la que se llevó a cabo el experimento CCE. La *gráfica 4.7* muestra las curvas del volumen relativo en función de la presión, donde los puntos corresponden a los datos experimentales, la curva inferior corresponde a la caracterización original y la línea que pasa más cerca de los datos experimentales corresponde al ajuste. Se puede observar que el ajuste mejora notablemente la predicción del experimento CCE.

* Datos composicionales y del experimento CCE obtenidos de un reporte PVT reportado por C. H. Whitson, M. R. Brulé, "Phase Behaviour", SPE, monograph volume 20, (2000), chapter 6 "Conventional PVT Measurements"



Gráfica 4.7.- Línea de Volumen relativo vs Presión experimental y las obtenidas con la caracterización original y la obtenida con el ajuste

Hasta este punto se ha mostrado que los programas desarrollados pueden simular los experimentos PVT y que pueden ser utilizados como instrumento de cálculo para realizar procedimientos de análisis de sensibilidad y de ajuste de parámetros inherentes a la ecuación de estado de manera eficiente. La estrategia desarrollada en este trabajo debe ser tomada como una muestra de la flexibilidad en la capacidad de cálculo de los programas de simulación de los experimentos PVT más que como un método sistemático del análisis de sensibilidad y ajuste de parámetros de la ecuación de estado. Para efectos de este trabajo, la simulación fue realizada para predecir los experimentos CCE, CVD y DLE mientras que la estrategia de ajuste sólo se probó para el caso del experimento CCE. La aplicación de la estrategia de ajuste a otros experimentos queda para realizarse como trabajo futuro. Por otro lado también deberá explorarse estrategia de ajuste basadas en otros parámetros de la ecuación de estado como los parámetros de interacción binarios.



CONCLUSIONES

1. El programa desarrollado para caracterizar la fracción pesada C_{n+} permite estimar las propiedades de inspección y las propiedades críticas de un número definido de pseudocomponentes a partir del peso molecular medio, gravedad específica media y fracción mol de la fracción pesada.
2. Los programas desarrollados para la reproducción de los experimentos PVT permiten realizar una predicción del comportamiento del fluido de yacimiento a las condiciones del experimento de forma automática y sin la necesidad de ser inicializados por el usuario, todo esto a partir de información composicional de los componentes definidos y de los pseudocomponentes obtenidos durante la caracterización de la fracción pesada, además de los datos de temperatura de yacimiento y las presiones a las cuales se llevaron a cabo los experimentos.
3. Se hizo un primer intento de ajuste de parámetros de la ecuación de estado para mejorar las predicciones de los experimentos PVT y se verificó en el caso del experimento CCE. Sin embargo, el ajuste ejemplifica la flexibilidad de los programas para reproducir los experimentos PVT más que delinear una estrategia de ajuste de parámetros.



CONTRIBUCIONES

1. Un programa modular en FORTRAN 90® para la caracterización de la fracción pesada C_{n+} .

Este programa permite calcular las propiedades de un número dado de pseudocomponentes mediante las siguientes correlaciones, en cualquiera de sus combinaciones:

z_i y M_i	γ_i	T_{b_i}	T_{c_i}	P_{c_i}	ω_i
Método de los Intervalos ²	Watson ^{9, 10}	Søreide ¹³	Roess ¹⁹	Kesler y Lee ¹⁴	Kesler y Lee ^{14, 22}
Método de la Cuadratura Gaussiana ⁸	Søreide ¹³ Jacoby ¹¹ Yarborough ¹²	Kesler y Lee ¹⁴ Riazi y Daubert ^{15, 16} API ¹⁷ Rao y Bardon ¹⁸	Kesler y Lee ¹⁴ Cavett ²⁰ Riazi y Daubert ¹⁵ Nokay ²⁰ Twu ²³	Cavett ²³ Riazi y Daubert ¹⁵ Twu ²³	

2. Un programa modular en FORTRAN 90® para la simulación de los siguientes experimentos PVT:

- A) Experimento de Expansión a Composición Constante. (Constant Composition Expansion – CCE)
- B) Experimento de Agotamiento a Volumen Constante. (Constant Volume Depletion – CVD).
- C) Experimento de Expansión de Liberación Diferencial. (Differential Liberation Expansion - DLE)

El programa calcula la envolvente de fases P – T, evalúa la presión de saturación a la temperatura del yacimiento, simula el experimento a las presiones buscadas y finalmente crea archivos de datos que contienen la información anterior para poder ser analizada en algún programa graficador para cada uno de los experimentos anteriores.



RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

1. Desarrollar estrategias para la obtención de los parámetros α y η óptimos para representar la fracción pesada de petróleos mexicanos a partir del análisis composicional de los mismos.
2. Encontrar las correlaciones para caracterizar la fracción pesada de petróleos mexicanos que permitan mejorar las predicciones de los experimentos PVT.
3. Realizar un análisis de sensibilidad multivariable para ver el efecto de los parámetros estimados de los pseudocomponentes sobre las predicciones de los experimentos PVT.
4. Aplicar la estrategia propuesta de ajuste para intentar mejorar la predicción de los experimentos CVD y DEL.
5. Explorar y desarrollar estrategias para la optimización y ajuste de parámetros de la ecuación de estado para mejorar las predicciones de los experimentos PVT.
6. Desarrollar la estructura de cálculo para el uso de la termodinámica continua^{31, 32} para el cálculo de problemas de equilibrio de fases (flash a T y P y puntos incipientes)
7. Implementar la solución de problemas de equilibrio de fases que usen la termodinámica continua para la simulación de los experimentos PVT.



REFERENCIAS

1. Danesh, A.: "PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids"; *ELSEVIER*, Third Impression, 2003.
2. Whitson, C.H.; Brule, M.R.: "Phase Behavior"; *Monograph Volume 20, Society of Petroleum Engineers*, 2000.
3. Craft, B.C.; Hawkins, M.; Terry, R.E.: "Applied Petroleum Reservoir Engineering"; *second ed; Prentice – Hall Inc*; New Jersey; 1991.
4. McCain, W.D. Jr.: "The Properties of Petroleum Fluids"; *second edition; Penn Well Publishing Co.*; Tulsa, Oklahoma; 1990.
5. Whitson, C.H.: "Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions"; *SPEJ* (August 1983) 683; *Trans., AIME*, 275.
6. Chorn, L.G.: "Simulated Distillation of Petroleum Crude Oil by Gas Chromatography – Characterizing the Heptanes plus fraction", *J. Chrom. Sci.* (January 1984) 17.
7. Designation D2892-84, "Distillation of Crude Petroleum", *Annual Book of ASTM Standards, ASTM*, Philadelphia, Pennsylvania (1984).
8. Whitson, C. H., Andersen, T. F., Søreide, I.: "C₇₊ Characterization of Related Equilibrium Fluids Using the Gamma Distribution", *C₇₊ Fraction Characterization*, L. G. Chorn and G. A. Mansoori (eds.), *Advances in Thermodynamics*, Taylor & Francis, New York City (1989) 1, 35-56.
9. Watson, K.M., Nelson, E.F., and Murphy, G.B.: "Characterization of Petroleum Fractions", *Ind. Eng. Chem.* (1935) **27**, 1460.
10. Watson, K.M., Nelson, E. F.: "Improved Methods for Approximating Critical and Thermal Properties of Petroleum", *Ind. Eng. Chem.* (1933) **25**, No. 8, 880.
11. Jacoby, R.H. and Rzasa, M.J.: "Equilibrium Vaporization Ratios for Nitrogen, Methane, Carbon Dioxide, Ethane and Hydrogen Sulfide in Absorber Oil/Natural Gas and Crude Oil/Natural Gas Systems", *Trans., AIME* (1952) **195**, 99.
12. Yarborough, L.: "Application of a Generalized Equation of State to Petroleum Reservoir Fluids", *Equations of State in Engineering and Research*, K.C. Chao, R.L. Robinson Jr. (eds.) *Advances in Chemistry Series*, American Chemical Soc., Washington, DC (1978) 182, 386.



13. Søreide, I.: “Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State”, *Dr. Ing. Dissertation*, Norwegian Inst. of Technology, Trondheim, Norway (1989).
14. Kesler, M.G. and Lee, B. I.: “Improve Predictions of Enthalpy of Fractions”, *Hydro. Proc.* (March 1976) **55**, 153.
15. Riazi, M. R. and Daubert, T. E.: “Simplify Property Predictions”, *Hydro. Proc.* (March 1980) 115.
16. Riazi, M. R. and Daubert, T. E.: “Analytical Correlations Interconvert Distillation-Curve Types”, *Oil & Gas J.* (August 1986) 50.
17. *Technical Data Book – Petroleum Refining, Third Edition*. API, New York City (1977)
18. Rao, V.K. and Bardon, M.F.: “Estimating the Molecular Weight of Petroleum Fractions”, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* (1985) **24**, 498.
19. Roess, L.C.: “Determination of Critical Temperature and Pressure of Petroleum Fractions”, *J. Inst. Pet. Tech.* (October 1936) **22**, 1270.
20. Cavett, R.H.: “Physical Data for Distillation Calculations-Vapor-Liquid Equilibria”, Proc., 27th API Meeting, San Francisco (1962) 351.
21. Nokay, R.: “Estimate Petrochemical Properties”, *Chem. Eng.* (23 February 1959) 147
22. Lee, B.I. and Kesler, M.G.: “A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States”, *AIChE J.* (1975) **21**, 510.
23. Twu, C.H.: “An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids”, *Fluid Phase Equilibria* (1984) No. 16, 137.
24. Recommended Practice for Sampling Petroleum Reservoir Fluids, *API*, Dallas (1966) 44.
25. Kennedy, H.T., Olson, C.R.: “Bubble Formation in Supersaturated Hydrocarbon Mixtures”, *Oil & Gas J.* (October 1952) 271.
26. Peng, D. Y., Robinson, D. B.: “A New-Constant Equation of State”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15(1), 59-65, (1976).
27. Barragán-Aroche, J. F.: “Desarrollo de Programas de Cálculo de Equilibrio de Fases en Sistemas Multicomponentes”, *Tesis de Maestría*, Facultad de Química, UNAM. (1995).
28. Bazúa-Rueda, E. R.: Notas del Curso “Equilibrio Físico”, Facultad de Química, UNAM. (1994).



29. Jhaveri, B.S., Youngren, G.K.: “Three-Parameter Modification of the Peng – Robinson Equation of State to Improve Volumetric Predictions”, *SPERE* (August 1988), 1033.
30. Peneloux, A., Rauzy, E., Freze, R.: “A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes”, *Fluid Phase Equilibria* (1982) 8, 7.
31. Cotterman, R.L.; Bender, R.; Prausnitz, J.M.: “Phase Equilibria for Mixtures Containing Very Many Components. Development and Application of Continuous Thermodynamics for Chemical Process Design”; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, 24, 194.
32. Cotterman, R.L.; Prausnitz, J.M.: “Flash Calculations for Continuous or Semicontinuous Mixtures Using an equation of State”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, 24, 434.
33. Abramowitz, M., Stegun, I.A.: “Handbook of Mathematical Functions”, *Dover Publications Inc.*, New York City (1972)
34. Pitzer, K.S. et al.: “The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids, II. Compressibility factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization”, *J. Amer. Chem. Soc.* (1955) 77, No. 13, 3433.
35. Smith, J.M., Van Ness H.C., Abbot, M.M.: “Introduction to Thermodynamics in Chemical Engineering”, 7th Edition, Mc Graw Hill, New York. (2005).
36. Coats, K.H., Smart, G.T., *SPE Reservoir Eng.* (1986), 227-229.



APÉNDICE A: MÓDULO BÁSICAS



APÉNDICE A: MÓDULO BÁSICAS

Este módulo contiene las rutinas básicas del cálculo de equilibrio de fases basadas en la ecuación de estado de Peng – Robinson que fueron utilizadas en este trabajo para la reproducción de los experimentos PVT. Las rutinas están codificadas en FORTRAN 90® y los algoritmos del cálculo de equilibrio de fases están reportados en la tesis de Maestría intitulada *Desarrollo de Programas de Cálculo de Equilibrio de Fases en Sistemas Multicomponentes*, del Dr. José Fernando Barragán Aroche, Facultad de Química, UNAM (1995). Los códigos fueron proporcionados por el mismo autor²⁷.

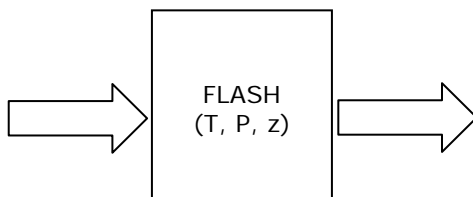
Las rutinas utilizadas son las siguientes:

1.- **Flash a T, P:** Rutina que calcula el equilibrio líquido – vapor de una mezcla al especificar la temperatura, presión y composición de la mezcla.

Variables de entrada:

- 1.- Temperatura
- 2.- Presión
- 3.- Composición global del sistema
- 4.- Propiedades de cada componente
Tc, Pc, ω .

ver:
tabla 3.7



Variables de salida:

- 1.- Relación V/F
- 2.- Composición del líquido
- 3.- Composición del vapor
- 4.- Propiedades de cada fase:

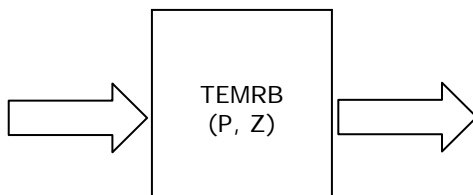
volumen molar
coeficiente de
fugacidad de cada
componente



2.- Temperatura de burbuja y rocío: Rutina que calcula la temperatura de burbuja o de rocío de una mezcla de composición definida a una presión dada.

Variables de entrada:

- 1.- Cálculo a realizar:
Punto de burbuja
Punto de rocío
- 2.- Presión
- 3.- Composición global del sistema
- 4.- Propiedades de cada componente
 T_c, P_c, ω .



Variables de salida:

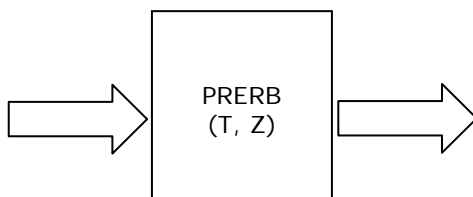
- 1.- Temperatura
- 2.- Composición de la fase incipiente.
- 3.- Propiedades de cada fase:

volumen molar de cada fase
coeficiente de fugacidad de cada componente

3.- Presión de burbuja y rocío: Rutina que calcula la presión de burbuja o de rocío de una mezcla de composición definida a una temperatura dada.

Variables de entrada:

- 1.- Cálculo a realizar:
Punto de burbuja
Punto de rocío
- 2.- Temperatura
- 3.- Composición global del sistema
- 4.- Propiedades de cada componente
 T_c, P_c, ω .



Variables de salida:

- 1.- Presión
- 2.- Composición de la fase incipiente.
- 3.- Propiedades de cada fase:

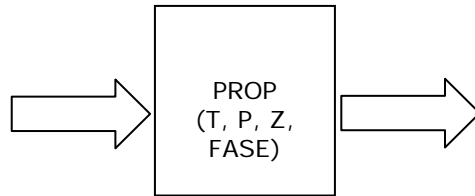
volumen molar
coeficiente de fugacidad de cada componente



4.- Propiedades de una fase: Rutina que calcula el volumen molar de una fase de composición definida (como líquido o vapor) a Temperatura y Presión definidas..

Variables de entrada:

- 1.- Cálculo a realizar:
Volumen molar del Líquido
Volumen molar del vapor
- 2.- Composición global del sistema
- 3.- Propiedades de cada componente
 T_c , P_c , ω .



Variables de salida:

- 1.- Volumen molar



APÉNDICE B: DESCRIPCIÓN DE LAS RUTINAS



En este apéndice se presenta una breve descripción de las rutinas desarrolladas para la caracterización de la fracción pesada C_{7+} y para la reproducción de los experimentos PVT. La descripción está dividida en tres secciones:

B.1.- Rutinas de la caracterización de la fracción pesada C_{7+} .

B.2.- Rutinas de los experimentos PVT.

B.3.- Ejemplo del programa MAIN para ejecutar el CCE.

Las rutinas son presentadas según la estructura siguiente:

SUBROUTINE NOMBRE(var1, var2, ..., varn)

En esta parte se muestran el nombre de la rutina, el orden y el nombre de las variables que se transmiten o reciben de la rutina.

Función: Breve descripción de la función que desempeña la rutina

Argumentos: Aquí se muestra una tabla con el nombre de la variable y una pequeña descripción que incluye su dimensión, función, significado y unidades.

Entrada:

Globales: Estas variables deben tener un valor preestablecido para correcta ejecución de la rutina. Pertenecen a los módulos de rutinas auxiliares.

Parámetros: Estas son las variables de entrada para la ejecución de la rutina.

Salida:

Parámetros: Estas son las variables de salida de la rutina.



B.1.- RUTINAS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PESADA C₇₊

subroutine desdoblaintervalos(n, alpha, eta, MW7P, Z7P, Mi, zi)

Función: Desdobla la fracción C₇₊ en pseudocomponentes y calcula el peso molecular y la fracción mol de cada uno con el método de los intervalos².
El intervalo de división es fijo e igual a 14.0.

Argumentos:

Entrada:

<i>n</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>Alpha</i>	Parámetro α .
<i>Eta</i>	Parámetro η .
<i>MW7P</i>	Peso molecular promedio de la fracción C ₇₊ .
<i>Z7P</i>	Fracción molar de la fracción C ₇₊ .

Salida:

<i>Mi</i>	Vector de dimensión(n): Peso molecular promedio de cada pseudocomponente.
<i>Zi</i>	Vector de dimensión(n): Fracción mol de cada pseudocomponente.

subroutine desdoblacuadratura(n, alpha, eta, MW7P, Z7P, Mi, zi)

Función: Desdobla la fracción C₇₊ en pseudocomponentes y calcula el peso molecular y la fracción mol de cada uno con el método de la cuadratura Gaussiana⁸.

Argumentos:

Entrada:

<i>n</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>alpha</i>	Parámetro α .
<i>eta</i>	Parámetro η .
<i>MW7P</i>	Peso molecular promedio de la fracción C ₇₊ .
<i>Z7P</i>	Fracción molar de la fracción C ₇₊ .

Salida:

<i>Mi</i>	Vector de dimensión(n): Peso molecular promedio de cada pseudocomponente.
<i>Zi</i>	Vector de dimensión(n): Fracción mol de cada pseudocomponente.



subroutine soreide(*n*, *SG7P*, *MW7P*, *Z7P*, *Mi*, *zi*, *Cf*, *sgi*)

Función: Calcula el factor de Søreide de la fracción C_{7+} y la gravedad específica de cada Pseudocomponente¹³.

Argumentos:

Entrada:

<i>n</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>SG7P</i>	Gravedad específica de la fracción C_{7+} .
<i>MW7P</i>	Peso molecular promedio de la fracción C_{7+} .
<i>Z7P</i>	Fracción molar de la fracción C_{7+} .
<i>Mi</i>	Vector de dimensión(n): Peso molecular promedio de cada pseudocomponente.
<i>Zi</i>	Vector de dimensión(n): Fracción mol de cada pseudocomponente.

Salida:

<i>Cf</i>	Factor de Caracterización de Søreide.
<i>sgi</i>	Vector de dimensión(n): Gravedad específica de cada pseudocomponente.

subroutine watson(*n*, *SG7P*, *MW7P*, *Z7P*, *Mi*, *zi*, *Kw*, *sgi*)

Función: Calcula el factor de Watson de la fracción C_{7+} y la gravedad específica de cada Pseudocomponente^{9,10}.

Argumentos:

Entrada:

<i>n</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>SG7P</i>	Gravedad específica de la fracción C_{7+} .
<i>MW7P</i>	Peso molecular promedio de la fracción C_{7+} .
<i>Z7P</i>	Fracción molar de la fracción C_{7+} .
<i>Mi</i>	Vector de dimensión(n): Peso molecular promedio de cada pseudocomponente.
<i>Zi</i>	Vector de dimensión(n): Fracción mol de cada pseudocomponente.

Salida:

<i>Kw</i>	Factor de Caracterización de Watson.
<i>sgi</i>	Vector de dimensión(n): Gravedad específica de cada pseudocomponente.



subroutine jacoby(n, SG7P, MW7P, Z7P, Mi, zi, Ja, sgi)

Función: Calcula el factor de Jacoby de la fracción C_{7+} y la gravedad específica de cada Pseudocomponente¹¹.

Argumentos:

Entrada:

<i>n</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>SG7P</i>	Gravedad específica de la fracción C_{7+} .
<i>MW7P</i>	Peso molecular promedio de la fracción C_{7+} .
<i>Z7P</i>	Fracción molar de la fracción C_{7+} .
<i>Mi</i>	Vector de dimensión(n): Peso molecular promedio de cada pseudocomponente.
<i>Zi</i>	Vector de dimensión(n): Fracción mol de cada pseudocomponente.

Salida:

<i>Ja</i>	Factor de Caracterización de Jacoby.
<i>sgi</i>	Vector de dimensión(n): Gravedad específica de cada pseudocomponente.

subroutine yarborough(n, eta, SG7P, MW7P, Z7P, Mi, zi, Ya, sgi)

Función: Calcula el factor de Yarborough de la fracción C_{7+} y la gravedad específica de cada Pseudocomponente¹².

Argumentos:

Entrada:

<i>n</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>eta</i>	Parámetro η .
<i>SG7P</i>	Gravedad específica de la fracción C_{7+} .
<i>MW7P</i>	Peso molecular promedio de la fracción C_{7+} .
<i>Z7P</i>	Fracción molar de la fracción C_{7+} .
<i>Mi</i>	Vector de dimensión(n): Peso molecular promedio de cada pseudocomponente.
<i>Zi</i>	Vector de dimensión(n): Fracción mol de cada pseudocomponente.

Salida:

<i>Ya</i>	Factor de Caracterización de Jacoby.
<i>sgi</i>	Vector de dimensión(n): Gravedad específica de cada pseudocomponente.



subroutine Tbsoreide(n, Mi, sgi, Tb)

Función: Calcula la temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine con la correlación de Søreide¹³.

Argumentos:

Entrada:

<i>n</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>Mi</i>	Vector de dimensión(n): Peso molecular promedio de cada pseudocomponente.
<i>sgi</i>	Vector de dimensión(n): Gravedad específica de cada pseudocomponente.

Salida:

<i>Tb</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine.
-----------	---

Subroutine Tbkeslerlee(n, Mi, sgi, Tb)

Función: Calcula laa temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine con la correlación de Lee y Kesler¹⁴.

Argumentos:

Entrada:

<i>n</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>Mi</i>	Vector de dimensión(n): Peso molecular promedio de cada pseudocomponente.
<i>sgi</i>	Vector de dimensión(n): Gravedad específica de cada pseudocomponente.

Salida:

<i>Tb</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine.
-----------	---



subroutine TbRiazi(n, Mi, sgi, Tb)

Función: Calcula la temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine con la correlación de Riazi y Daubert¹⁵.

Argumentos:

Entrada:

<i>n</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>Mi</i>	Vector de dimensión(n): Peso molecular promedio de cada pseudocomponente.
<i>sgi</i>	Vector de dimensión(n): Gravedad específica de cada pseudocomponente.

Salida:

<i>Tb</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine.
-----------	---

subroutine TbAPI(n, Mi, sgi, Tb)

Función: Calcula la temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine con la correlación de API¹⁷.

Argumentos:

Entrada:

<i>n</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>Mi</i>	Vector de dimensión(n): Peso molecular promedio de cada pseudocomponente.
<i>sgi</i>	Vector de dimensión(n): Gravedad específica de cada pseudocomponente.

Salida:

<i>Tb</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine.
-----------	---



subroutine TcRoess(n, sgi, Tb, Tc)

Función: Calcula la temperatura crítica de cada pseudocomponente en Rankine con la correlación de Roess¹⁹.

Argumentos:

Entrada:

<i>n</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>sgi</i>	Vector de dimensión(n): Gravedad específica de cada pseudocomponente.
<i>Tb</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine.

Salida:

<i>Tc</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura crítica de cada pseudocomponente en Rankine.
-----------	--

subroutine Tckeslerlee(n, sgi, Tb, Tc)

Función: Calcula la temperatura crítica de cada pseudocomponente en Rankine con la correlación de Kesler y Lee¹⁴.

Argumentos:

Entrada:

<i>n</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>sgi</i>	Vector de dimensión(n): Gravedad específica de cada pseudocomponente.
<i>Tb</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine.

Salida:

<i>Tc</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura crítica de cada pseudocomponente en Rankine.
-----------	--



subroutine TcCavett(n, sgi, Tb, Tc)

Función: Calcula la temperatura crítica de cada pseudocomponente en Rankine con la correlación de Cavett²⁰.

Argumentos:

Entrada:

<i>n</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>sgi</i>	Vector de dimensión(n): Gravedad específica de cada pseudocomponente.
<i>Tb</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine.

Salida:

<i>Tc</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura crítica de cada pseudocomponente en Rankine.
-----------	--

subroutine TcRiazi(n, sgi, Tb, Tc)

Función: Calcula la temperatura crítica de cada pseudocomponente en Rankine con la correlación de Riazi¹⁵.

Argumentos:

Entrada:

<i>n</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>sgi</i>	Vector de dimensión(n): Gravedad específica de cada pseudocomponente.
<i>Tb</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine.

Salida:

<i>Tc</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura crítica de cada pseudocomponente en Rankine.
-----------	--

**subroutine TcNokay(*n, sgi, Tb, Tc*)**

Función: Calcula la temperatura crítica de cada pseudocomponente en Rankine con la correlación de Nokay²¹.

Argumentos:

Entrada:

<i>N</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>sgi</i>	Vector de dimensión(n): Gravedad específica de cada pseudocomponente.
<i>Tb</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine.

Salida:

<i>Tc</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura crítica de cada pseudocomponente en Rankine.
-----------	--



subroutine Pckeslerlee(n, sgi, Tb, Pc)

Función: Calcula la presión crítica de cada pseudocomponente en psia con la correlación de Kesler y Lee¹⁴.

Argumentos:

Entrada:

<i>N</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>sgi</i>	Vector de dimensión(n): Gravedad específica de cada pseudocomponente.
<i>Tb</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine.

Salida:

<i>Pc</i>	Vector de dimensión(n): Presión crítica de cada pseudocomponente en psia.
-----------	---

subroutine PcCavett(n, sgi, Tb, Pc)

Función: Calcula la presión crítica de cada pseudocomponente en psia con la correlación de Cavett²⁰.

Argumentos:

Entrada:

<i>N</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>sgi</i>	Vector de dimensión(n): Gravedad específica de cada pseudocomponente.
<i>Tb</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine.

Salida:

<i>Pc</i>	Vector de dimensión(n): Presión crítica de cada pseudocomponente en psia.
-----------	---



subroutine PcRiazi(*n*, *sgi*, *Tb*, *Pc*)

Función: Calcula la presión crítica de cada pseudocomponente en psia con la correlación de Riazi¹⁵.

Argumentos:

Entrada:

<i>N</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>sgi</i>	Vector de dimensión(n): Gravedad específica de cada pseudocomponente.
<i>Tb</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine.

Salida:

<i>Pc</i>	Vector de dimensión(n): Presión crítica de cada pseudocomponente en psia.
-----------	---

subroutine omegakeslerlee(*n*, *SG7P*, *MW7P*, *Z7P*, *Mi*, *zi*, *Tb*, *Tc*, *Pc*, *omega*)

Función: Calcula el factor acéntrico de cada pseudocomponente con la correlación de Kesler y Lee^{14,22}.

Argumentos:

Entrada:

<i>N</i>	Número de pseudocomponentes.
<i>SG7P</i>	Gravedad específica de la fracción C ₇₊ .
<i>MW7P</i>	Peso molecular promedio de la fracción C ₇₊ .
<i>Z7P</i>	Fracción molar de la fracción C ₇₊ .
<i>Mi</i>	Vector de dimensión(n): Peso molecular promedio de cada pseudocomponente.
<i>Zi</i>	Vector de dimensión(n): Fracción mol de cada pseudocomponente.
<i>Tb</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura normal de ebullición de cada pseudocomponente en Rankine.
<i>Tc</i>	Vector de dimensión(n): Temperatura crítica de cada pseudocomponente en Rankine.
<i>Pc</i>	Vector de dimensión(n): Presión crítica de cada pseudocomponente en psia.

Salida:

<i>omega</i>	Vector de dimensión(n): factor acéntrico de cada pseudocomponente.
--------------	--



B.2.- RUTINAS DE LOS EXPERIMENTOS PVT

subroutine SIMCCE(num, nmax, npcce, MI, Z, Pcce, TR, FVS, & iburbuja, irocio, TBURB, TROC, PBURB, PROC, & Tmax, Psat, Vsat, tipo, & Ycce, VRcce, contador, Pdiag, VR, VF, & Fiterac, FIEXTliq, FIEXTvap, FDeltaZ, FDeltaComp)

Función: Subrutina que coordina la simulación del experimento CCE.

Argumentos:

Entrada:

Variables Globales: Estas variables pertenecen al módulo *BASICAS*

<i>NC</i>	Número de componentes (definidos + pseudocomponentes) .
<i>TC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la temperatura critica de todos los componentes de la mezcla en Kelvin.
<i>PC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la presión critica de todos los componentes de la mezcla en bar.
<i>W</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene el factor acéntrico de todos los componentes de la mezcla.

Parámetros:

<i>num</i>	Número máximo de puntos para calcular los puntos de burbuja y de rocío.
<i>nmax</i>	Número máximo de puntos para hacer cálculos del experimento CCE.
<i>npcce</i>	Número de presiones del experimento CCE.
<i>MI</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene el peso molecular de todos los componentes.
<i>Z</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la fracción mol de todos los componentes.
<i>Pcce</i>	Vector de dimensión (npcce): Contiene las presiones a las cuales se llevó a cabo el experimento CCE en bar. Están ordenadas de la menor a la mayor.
<i>TR</i>	Temperatura del yacimiento en Kelvin.
<i>FVS</i>	Flag para realizar el traslado de volumen. 1 – Se realiza, 0 – No se realiza.



Salida:

<i>iburbuja</i>	Entero que indica el número de puntos de burbuja calculados para la envolvente P – T.
<i>irocio</i>	Entero que indica el número de puntos de rocío calculados para la envolvente P – T.
<i>TBURB</i>	Vector de Dimensión (num): Vector que contiene las temperaturas de los puntos de burbuja en Kelvin.
<i>TROC</i>	Vector de Dimensión (num): Vector que contiene las temperaturas de los puntos de rocío en Kelvin.
<i>PBURB</i>	Vector de Dimensión (num): Vector que contiene las presiones de los puntos de burbuja en bar.
<i>PROC</i>	Vector de Dimensión (num): Vector que contiene las presiones de los puntos de rocío en bar.
<i>Tmax</i>	Temperatura correspondiente a la Cricondenterma, en Kelvin.
<i>Psat</i>	Presión de saturación (rocío o burbuja) evaluada a la temperatura del yacimiento, en bar.
<i>Vsat</i>	Volumen de la fase saturada (punto de rocío o burbuja) evaluada a la temperatura del yacimiento, en cm ³ /mol.
<i>tipo</i>	Flag para indicar el tipo de fluido. 0 – Líquido comprimido. 1 – Aceite Volátil. 2 – Gas y Condensado. 3 – Vapor sobrecalentado.
<i>Ycce</i>	Vector de Dimensión (npcce): Contiene la función Y evaluada a cada una de las presiones experimentales del CCE.
<i>VRcce</i>	Vector de Dimensión (npcce): Contiene el Volumen Relativo evaluado a cada una de las presiones experimentales del CCE.
<i>contador</i>	Número de cálculos intermedios para la simulación del experimento CCE.
<i>Pdiag</i>	Vector de Dimensión (nmax): Vector que contiene las presiones intermedias a las cuales se hicieron cálculos para la trayectoria del CCE en bar.
<i>VR</i>	Vector de Dimensión (nmax): Vector que contiene los volúmenes relativos a presiones intermedias para la trayectoria del CCE.
<i>VF</i>	Vector de Dimensión (nmax): Vector que contiene las vaporizaciones a presiones intermedias para la trayectoria del CCE.
<i>Fiterac</i>	Flag que indica la existencia cuando menos un cálculo en la trayectoria del CCE donde se excedió el número máximo de iteraciones. 0 – No se excedieron las iteraciones. 1 – Se excedieron las iteraciones cuando menos en un punto.
<i>FIEXTliq</i>	Flag que indica la existencia de cuando menos un cálculo en la trayectoria del CCE donde la solución utilizó la extrapolación del líquido en la última iteración. 0 – No se extrapoló . 1 – Sí se extrapoló.



<i>Fiextvap</i>	Flag que indica la existencia de cuando menos un cálculo en la trayectoria del CCE donde la solución utilizó la extrapolación del vapor en la última iteración. 0 – No se extrapoló. 1 – Sí se extrapoló.
<i>FdeltaZ</i>	Flag que indica la existencia de cuando menos un cálculo en la trayectoria del CCE donde la solución fue dos fases en equilibrio con el mismo factor de compresibilidad. (Solución trivial) 0 – No se llegó a la solución trivial. 1 – Sí se llegó a la solución trivial.
<i>FdeltaComp</i>	Flag que indica la existencia de cuando menos un cálculo en la trayectoria del CCE donde la solución fue dos fases en equilibrio con la misma composición. (Solución trivial) 0 – No se llegó a la solución trivial. 1 – Sí se llegó a la solución trivial.

Rutinas subordinadas:

- 1- Envolvente.
- 2- Propenvolvente.
- 3- SimulaCCE.
- 4- Módulo BASICAS.
- 5- Módulo ShiftVol.



subroutine SIMCVD(num, nmax, npcvd, MI, Z, Pcvd, TR, FVS, & iburbuja, irocio, TBURB, TROC, PBURB, PROC, & Tmax, Psat, Vsat, tipo, l, & eta, production, VLretrogrado, Mvap, SGvap, Zvap, & Fiterac, FIEXTliq, FIEXTvap, FDeltaZ, FDeltaComp)

Función: Subrutina que coordina la simulación del experimento CVD.

Argumentos:

Entrada:

Variables Globales - Estas variables pertenecen al módulo BASICAS

<i>NC</i>	Número de componentes (definidos + pseudocomponentes) .
<i>TC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la temperatura critica de todos los componentes de la mezcla en Kelvin.
<i>PC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la presión critica de todos los componentes de la mezcla en bar.
<i>W</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene el factor acéntrico de todos los componentes de la mezcla.

Parámetros:

<i>num</i>	Número máximo de puntos para calcular los puntos de burbuja y de rocío.
<i>nmax</i>	Número máximo de puntos para hacer cálculos del experimento CVD.
<i>npcvd</i>	Número de presiones del experimento CVD.
<i>MI</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene el peso molecular de todos los componentes.
<i>Z</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la fracción mol de todos los componentes.
<i>Pcvd</i>	Vector de dimensión (npcvd): Contiene las presiones a las cuales se llevó a cabo el experimento CVD en bar. Están ordenadas de la mayor a la menor.
<i>TR</i>	Temperatura del yacimiento en Kelvin.
<i>FVS</i>	Flag para el traslado de volumen. 1 – Se realiza, 0 – No se realiza.



Salida:

<i>iburbuja</i>	Entero que indica el número de puntos de burbuja calculados para la envolvente P – T.
<i>irocio</i>	Entero que indica el número de puntos de rocío calculados para la envolvente P – T.
<i>TBURB</i>	Vector de Dimensión (num): Vector que contiene las temperaturas de los puntos de burbuja en Kelvin.
<i>TROC</i>	Vector de Dimensión (num): Vector que contiene las temperaturas de los puntos de rocío en Kelvin.
<i>PBURB</i>	Vector de Dimensión (num): Vector que contiene las presiones de los puntos de burbuja en bar.
<i>PROC</i>	Vector de Dimensión (num): Vector que contiene las presiones de los puntos de rocío en bar.
<i>Tmax</i>	Temperatura correspondiente a la Cricondenterma, en Kelvin.
<i>Psat</i>	Presión de saturación (rocío o burbuja) evaluada a la temperatura del yacimiento, en bar.
<i>Vsat</i>	Volumen de la fase saturada (punto de rocío o burbuja) evaluada a la temperatura del yacimiento, en cm ³ /mol.
<i>tipo</i>	Flag para indicar el tipo de fluido. 0 – Líquido comprimido. 1 – Aceite Volátil. 2 – Gas y Condensado. 3 – Vapor sobrecalentado.
<i>l</i>	Flag para indicar que la última presión del experimento CVD es mayor a la presión de saturación del fluido. 0 – Psat < Última Presión CVD. 1 – Psat > Última Presión CVD.
<i>eta</i>	Vector de Dimensión (npcvd): Contiene los moles del fluido que quedan en la celda después de cada expansión referidos a un mol iniciales, evaluados a cada una de las presiones experimentales del CVD.
<i>production</i>	Vector de Dimensión (npcvd): Contiene los moles del fluido que quedan en la celda después de cada expansión referidos a un mol de fluido iniciales, evaluados a cada una de las presiones experimentales del CVD.
<i>VLretrogrado</i>	Vector de Dimensión (npcvd): Contiene los moles del fluido que quedan en la celda después de cada expansión referidos a un mol de fluido iniciales, evaluados a cada una de las presiones experimentales del CVD.
<i>Mvap</i>	Vector de Dimensión (npcvd): Contiene el peso molecular del gas removido de la celda para cada una de las presiones experimentales del CVD.
<i>SGvap</i>	Vector de Dimensión (npcvd): Contiene la gravedad específica del gas removido de la celda para cada una de las presiones experimentales del CVD.



<i>Zvap</i>	Vector de Dimensión (npvcd): Contiene el factor de compresibilidad del gas removido de la celda para cada una de las presiones experimentales del CVD.
<i>Fiterac</i>	Flag que indica la existencia cuando menos un cálculo en la trayectoria del CVD donde se excedió el número máximo de iteraciones. 0 – No se excedieron las iteraciones. 1 – Se excedieron las iteraciones cuando menos en un punto.
<i>FIEXTliq</i>	Flag que indica la existencia de cuando menos un cálculo en la trayectoria del CVD donde la solución utilizó la extrapolación del líquido en la última iteración. 0 – No se extrapoló. 1 – Sí se extrapoló.
<i>Fiextvap</i>	Flag que indica la existencia de cuando menos un cálculo en la trayectoria del CVD donde la solución utilizó la extrapolación del vapor en la última iteración. 0 – No se extrapoló. 1 – Sí se extrapoló.
<i>FdeltaZ</i>	Flag que indica la existencia de cuando menos un cálculo en la trayectoria del CVD donde la solución fue dos fases en equilibrio con el mismo factor de compresibilidad. (Solución trivial) 0 – No se llegó a la solución trivial. 1 – Sí se llegó a la solución trivial.
<i>FdeltaComp</i>	Flag que indica la existencia de cuando menos un cálculo en la trayectoria del CVD donde la solución fue dos fases en equilibrio con la misma composición. (Solución trivial) 0 – No se llegó a la solución trivial. 1 – Sí se llegó a la solución trivial.

Rutinas subordinadas:

- 1- Envolverte.
- 2- Propenvolverte.
- 3- Simula_P.
- 4- Módulo BASICAS.
- 5- Módulo ShiftVol.



subroutine SIMDLE(num, nmax, npdle, MI, Z, Pdle, TR, FVS, & iburbuja, irocio, TBURB, TROC, PBURB, PROC, & Tmax, Psat, Vsat, tipo, l, & eta, Voil, Vgas, RTV, ROV, GOR, DensidadL, Zvap, & Fiterac, FIEXTliq, FIEXTvap, FDeltaZ, FDeltaComp)

Función: Subrutina que coordina la simulación del experimento DLE.

Argumentos:

Entrada:

Variables Globales - Estas variables pertenecen al módulo BASICAS

<i>NC</i>	Número de componentes (definidos + pseudocomponentes) .
<i>TC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la temperatura critica de todos los componentes de la mezcla en Kelvin.
<i>PC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la presión critica de todos los componentes de la mezcla en bar.
<i>W</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene el factor acéntrico de todos los componentes de la mezcla.

Parámetros:

<i>num</i>	Número máximo de puntos para calcular los puntos de burbuja y de rocío.
<i>nmax</i>	Número máximo de puntos para hacer cálculos del experimento DLE.
<i>npdle</i>	Número de presiones del experimento DLE.
<i>MI</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene el peso molecular de todos los componentes.
<i>Z</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la fracción mol de todos los componentes.
<i>Pdle</i>	Vector de dimensión (npdle): Contiene las presiones a las cuales se llevó a cabo el experimento DLE en bar. Están ordenadas de la mayor a la menor.
<i>TR</i>	Temperatura del yacimiento en Kelvin
<i>FVS</i>	Flag para el traslado de volumen. 1 – Se realiza, 0 – No se realiza



Salida:

<i>iburbuja</i>	Entero que indica el número de puntos de burbuja calculados para la envolvente P – T.
<i>irocio</i>	Entero que indica el número de puntos de rocío calculados para la envolvente P – T.
<i>TBURB</i>	Vector de Dimensión (num): Vector que contiene las temperaturas de los puntos de burbuja en Kelvin.
<i>TROC</i>	Vector de Dimensión (num): Vector que contiene las temperaturas de los puntos de rocío en Kelvin.
<i>PBURB</i>	Vector de Dimensión (num): Vector que contiene las presiones de los puntos de burbuja en bar.
<i>PROC</i>	Vector de Dimensión (num): Vector que contiene las presiones de los puntos de rocío en bar.
<i>Tmax</i>	Temperatura correspondiente a la Cricondenterma, en Kelvin
<i>Psat</i>	Presión de saturación (rocío o burbuja) evaluada a la temperatura del yacimiento, en bar.
<i>Vsat</i>	Volumen de la fase saturada (punto de rocío o burbuja) evaluada a la temperatura del yacimiento, en cm ³ /mol.
<i>tipo</i>	Flag para indicar el tipo de fluido. 0 – Líquido comprimido. 1 – Aceite Volátil. 2 – Gas y Condensado. 3 – Vapor sobrecalentado.
<i>l</i>	Flag para indicar que la última presión del experimento DLE es mayor a la presión de saturación del fluido. 0 – Psat < Última Presión DLE. 1 – Psat > Última Presión DLE.
<i>eta</i>	Vector de Dimensión (npdle): Contiene los moles del fluido que quedan en la celda después de cada expansión referidos a un mol de mezcla iniciales, evaluados a cada una de las presiones experimentales del DLE.
<i>Voil</i>	Vector de Dimensión (npdle): Contiene el volumen total que ocupa la fase líquida dentro de la celda a cada una de las presiones experimentales del DLE.
<i>Vgas</i>	Vector de Dimensión (npdle): Contiene el volumen de gas retirado de la celda referido a condiciones estándar para cada una de las presiones experimentales del DLE.
<i>RTV</i>	Vector de Dimensión (npdle): Contiene el volumen total relativo, definido como el volumen ocupado por una o dos fases a la temperatura de yacimiento dividido por el volumen del aceite remanente a condiciones estándar para cada presión experimental.
<i>ROV</i>	Contiene el volumen de aceite relativo, definido como el volumen del aceite a la temperatura de yacimiento para cada presión experimental dividido por el volumen del aceite remanente a condiciones estándar.
<i>GOR</i>	Vector de Dimensión (npdle): Contiene la relación Gas / Aceite en



	vol/vol para el fluido a la temperatura del yacimiento para cada presión experimental.
<i>DensidadL</i>	Vector de Dimensión (npdle): Contiene la densidad de la fase líquida evaluada en cada una de las presiones experimentales del DLE.
<i>Zvap</i>	Vector de Dimensión (npdle): Contiene el factor de compresibilidad del vapor retirado de la celda evaluado en cada una de las presiones experimentales del DLE.
<i>Fiterac</i>	Flag que indica la existencia cuando menos un cálculo en la trayectoria del CVD donde se excedió el número máximo de iteraciones. 0 – No se excedieron las iteraciones. 1 – Se excedieron las iteraciones cuando menos en un punto.
<i>FIEXTliq</i>	Flag que indica la existencia de cuando menos un cálculo en la trayectoria del CVD donde la solución utilizó la extrapolación del líquido en la última iteración 0 – No se extrapoló. 1 – Sí se extrapoló.
<i>Fiextvap</i>	Flag que indica la existencia de cuando menos un cálculo en la trayectoria del CVD donde la solución utilizó la extrapolación del vapor en la última iteración 0 – No se extrapoló. 1 – Sí se extrapoló.
<i>FdeltaZ</i>	Flag que indica la existencia de cuando menos un cálculo en la trayectoria del CVD donde la solución fue dos fases en equilibrio con el mismo factor de compresibilidad. (Solución trivial) 0 – No se llegó a la solución trivial. 1 – Sí se llegó a la solución trivial.
<i>FdeltaComp</i>	Flag que indica la existencia de cuando menos un cálculo en la trayectoria del CVD donde la solución fue dos fases en equilibrio con la misma composición. (Solución trivial) 0 – No se llegó a la solución trivial. 1 – Sí se llegó a la solución trivial.

Rutinas subordinadas:

- 1- Envolverte.
- 2- Propenvolverte.
- 3- Simula_P.
- 4- Módulo BASICAS.
- 5- Módulo ShiftVol.



subroutine ENVOLVENTE(num, Z, TBURB, PBURB, TROC, PROC, IEXTvapB, IEXTvapR, IEXTliqB, IEXTliqR, iteracB, iteracR, deltaZB, deltaZR, VFB, VFR, DeltaCompB, DeltaCompR, PULiq, PUvap, TULiq, TUVap, iburb, iroc)

Función: Subrutina que calcula los datos de la envolvente P – T de una mezcla.

Argumentos:

Entrada:

Variables Globales - Estas variables pertenecen al módulo BASICAS

<i>NC</i>	Número de componentes (definidos + pseudocomponentes) .
<i>TC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la temperatura critica de todos los componentes de la mezcla en Kelvin.
<i>PC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la presión critica de todos los componentes de la mezcla en bar.
<i>W</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene el factor acéntrico de todos los componentes de la mezcla.

Parámetros:

<i>num</i>	Número máximo de puntos para calcular los puntos de burbuja y de rocío.
<i>Z</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la fracción mol de todos los componentes.

Salida:

<i>TBURB</i>	Vector de dimensión(num): Contiene las temperaturas de burbuja para construir la envolvente en Kelvin.
<i>PBURB</i>	Vector de dimensión(num): Contiene las presiones de burbuja para construir la envolvente en bar.
<i>TROC</i>	Vector de dimensión(num): Contiene las temperaturas de burbuja para construir la envolvente en Kelvin.
<i>PROC</i>	Vector de dimensión(num): Contiene las presiones de burbuja para construir la envolvente en bar.
<i>IEXTvapB</i>	Vector de dimensión(num): Flag que indica si en algún cálculo de los puntos de burbuja se utilizó la extrapolación del vapor en la última iteración. 0 – No se extrapoló.



	1 – Sí se extrapoló.
<i>IEXTvapR</i>	Vector de dimensión(num): Flag que indica si en algún cálculo de los puntos de rocío se utilizó la extrapolación del vapor en la última iteración. 0 – No se extrapoló. 1 – Sí se extrapoló.
<i>IEXTliqB</i>	Vector de dimensión(num): Flag que indica si en algún cálculo de los puntos de burbuja se utilizó la extrapolación del líquido en la última iteración. 0 – No se extrapoló. 1 – Sí se extrapoló.
<i>IEXTliqR</i>	Vector de dimensión(num): Flag que indica si en algún cálculo de los puntos de rocío se utilizó la extrapolación del líquido en la última iteración. 0 – No se extrapoló. 1 – Sí se extrapoló.
<i>iteracB</i>	Vector de dimensión(num): Flag que indica si en algún cálculo de los puntos de burbuja se excedió el número máximo de iteraciones. 0 – No se excedieron las iteraciones. 1 – Se excedieron las iteraciones.
<i>iteracR</i>	Vector de dimensión(num): Flag que indica si en algún cálculo de los puntos de rocío se excedió el número máximo de iteraciones. 0 – No se excedieron las iteraciones. 1 – Se excedieron las iteraciones.
<i>deltaZB</i>	Vector de dimensión(num): Flag que indica si en algún cálculo de los puntos de burbuja se obtuvo como solución dos fases en equilibrio con el mismo factor de compresibilidad. (Solución trivial) 0 – No se llegó a la solución trivial. 1 – Sí se llegó a la solución trivial.
<i>deltaZR</i>	Vector de dimensión(num): Flag que indica si en algún cálculo de los puntos de rocío se obtuvo como solución dos fases en equilibrio con el mismo factor de compresibilidad. (Solución trivial) 0 – No se llegó a la solución trivial. 1 – Sí se llegó a la solución trivial.
<i>deltaCompB</i>	Vector de dimensión(num): Flag que indica si en algún cálculo de los puntos de burbuja se obtuvo como solución dos fases en equilibrio con la misma composición. (Solución trivial) 0 – No se llegó a la solución trivial. 1 – Sí se llegó a la solución trivial.
<i>deltaCompR</i>	Vector de dimensión(num): Flag que indica si en algún cálculo de los puntos de rocío se obtuvo como solución dos fases en equilibrio con la misma composición. (Solución trivial)



	0 – No se llegó a la solución trivial. 1 – Sí se llegó a la solución trivial.
<i>PUliq</i>	Última presión de burbuja calculada, en bar.
<i>PUvap</i>	Última presión de rocío calculada, en bar.
<i>TUliq</i>	Última temperatura de burbuja calculada, en Kelvin.
<i>TUvap</i>	Última temperatura de rocío calculada, en Kelvin.
<i>iburb</i>	Número de puntos de burbuja calculados.
<i>iroc</i>	Número de puntos de rocío calculados.

Rutinas subordinadas:

1- LineaEquilibrio.



subroutine PROPENVOLVENTE(num, Z, TR, Psat, Vsat, Tmin, Tmax)

Función: Subrutina que calcula las propiedades de la envolvente P – T de una mezcla.

Argumentos:

Entrada:

Variables Globales - Estas variables pertenecen al módulo BASICAS

<i>NC</i>	Número de componentes (definidos + pseudocomponentes) .
<i>TC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la temperatura crítica de todos los componentes de la mezcla en Kelvin.
<i>PC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la presión crítica de todos los componentes de la mezcla en bar.
<i>W</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene el factor acéntrico de todos los componentes de la mezcla.

Parámetros:

<i>num</i>	Número máximo de puntos para calcular los puntos de burbuja y de rocío.
<i>Z</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la fracción mol de todos los componentes.
<i>TR</i>	Temperatura del yacimiento en Kelvin.

Salida:

<i>Psat</i>	Presión de saturación de la mezcla a la temperatura del yacimiento en bar.
<i>Vsat</i>	Volumen molar de saturación de la mezcla a la temperatura del yacimiento en cm ³ /mol.
<i>Tmin</i>	Menor temperatura calculada donde existe equilibrio líquido – vapor, en Kelvin, correspondiente a la temperatura de burbuja a una presión de 0.5 bar.
<i>Tmax</i>	Máxima temperatura a la cual existe equilibrio líquido – vapor, en Kelvin.

Rutinas subordinadas:

1- LineaEquilibiro2.



subroutine SIMULACCE(ncpce, nmax, tipoactual, TR, Psat, Vsat, Z, Pcce, VRcce, Ycce, VF, Pdiag, Tdiag, VR, deltaZ, DeltaComp, iterac, Iextliq, Iextvap, contador, tipo)

Función: Subrutina que simula el experimento CCE.

Argumentos:

Entrada:

Variables Globales - Estas variables pertenecen al módulo BASICAS

<i>NC</i>	Número de componentes (definidos + pseudocomponentes) .
<i>TC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la temperatura critica de todos los componentes de la mezcla en Kelvin.
<i>PC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la presión critica de todos los componentes de la mezcla en bar.
<i>W</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene el factor acéntrico de todos los componentes de la mezcla.

Parámetros:

<i>ncpce</i>	Número máximo de puntos para calcular los puntos de burbuja y de rocío.
<i>nmax</i>	Número máximo de puntos para hacer cálculos del experimento CCE.
<i>tipoactual</i>	Flag para indicar el tipo de fluido a la entrada de la simulación del experimento CCE. 0 – Líquido comprimido. 1 – Aceite Volátil. 2 – Gas y Condensado. 3 – Vapor sobrecalentado.
<i>TR</i>	Temperatura del yacimiento en Kelvin.
<i>Psat</i>	Presión de saturación de la mezcla a la temperatura del yacimiento en bar.
<i>Vsat</i>	Volumen molar de saturación de la mezcla a la temperatura del yacimiento en cm ³ /mol.
<i>Z</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la fracción mol de todos los componentes.
<i>Pcce</i>	Vector de dimensión (ncpce): Contiene las presiones a las cuales se llevó a cabo el experimento CCE en bar. Están ordenadas de la menor a la mayor.



Salida:

<i>VRcce</i>	Vector de Dimensión (npcce): Contiene el Volumen Relativo evaluado a cada una de las presiones experimentales del CCE.
<i>Ycce</i>	Vector de Dimensión (npcce): Contiene la función Y evaluada a cada una de las presiones experimentales del CCE.
<i>VF</i>	Vector de Dimensión (nmax): Vector que contiene las vaporizaciones a presiones intermedias para la trayectoria del CCE.
<i>Pdiag</i>	Vector de Dimensión (nmax): Vector que contiene las presiones intermedias a las cuales se hicieron cálculos para la trayectoria del CCE en bar.
<i>VR</i>	Vector de Dimensión (nmax): Vector que contiene los volúmenes relativos a presiones intermedias para la trayectoria del CCE.
<i>deltaZ</i>	Vector de Dimensión (nmax): Vector que contiene el Flag que indica que la solución de un flash en la trayectoria del CCE fue dos fases en equilibrio con el mismo factor de compresibilidad. (Solución trivial) 0 – No se llegó a la solución trivial. 1 – Sí se llegó a la solución trivial.
<i>DeltaComp</i>	Vector de Dimensión (nmax): Vector que contiene el Flag que indica que la solución de un flash en la trayectoria del CCE fue dos fases en equilibrio con la misma composición. (Solución trivial) 0 – No se llegó a la solución trivial. 1 – Sí se llegó a la solución trivial.
<i>iterac</i>	Vector de Dimensión (nmax): Vector que contiene el Flag que indica que la solución de un flash en la trayectoria del CCE excedió el número máximo de iteraciones. 0 – No se excedieron las iteraciones. 1 – Se excedieron las iteraciones.
<i>Iextliq</i>	Vector de Dimensión (nmax): Vector que contiene el Flag que indica que la solución de un flash en la trayectoria del CCE utilizó en su última iteración la extrapolación del líquido. 0 – No se extrapoló. 1 – Sí se extrapoló.
<i>Iextvap</i>	Vector de Dimensión (nmax): Vector que contiene el Flag que indica que la solución de un flash en la trayectoria del CCE utilizó en su última iteración la extrapolación del vapor. 0 – No se extrapoló. 1 – Sí se extrapoló.
<i>contador</i>	Numero de cálculos intermedios para la simulación del experimento CCE.
<i>tipo</i>	Flag para indicar el tipo de fluido a la salida de la simulación del experimento CCE. 0 – Líquido comprimido. 1 – Aceite Volátil. 2 – Gas y Condensado. 3 – Vapor sobrecalentado.



Rutinas subordinadas:

- 1- Módulo BASICAS.
- 2- Módulo ShiftVol.

subroutine simula_P(tipoactual, nmax, TR, Z, XEQ, YEQ, tipo, ite)

Función: Subrutina que calcula un flash a la temperatura del yacimiento y cualquier presión.

Argumentos:

Entrada:

Variables Globales - Estas variables pertenecen al módulo BASICAS

<i>NC</i>	Número de componentes (definidos + pseudocomponentes) .
<i>TC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la temperatura critica de todos los componentes de la mezcla en Kelvin.
<i>PC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la presión critica de todos los componentes de la mezcla en bar.
<i>W</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene el factor acéntrico de todos los componentes de la mezcla.
<i>P</i>	Presión a la cual se realizará el cálculo flash, en bar.
<i>T</i>	Temperatura a la cual se realizará el cálculo flash, en Kelvin.

Parámetros:

<i>tipoactual</i>	Flag para indicar el tipo de fluido a la entrada de la simulación del experimento. 0 – Líquido comprimido. 1 – Aceite Volátil. 2 – Gas y Condensado. 3 – Vapor sobrecalentado.
<i>nmax</i>	Número máximo de puntos para realizar la inicialización del cálculo flash a T, P y Z.
<i>TR</i>	Temperatura del yacimiento en Kelvin.
<i>Z</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la fracción mol de todos los componentes.



Salida:

<i>XEQ</i>	Vector de dimensión(NC): Contiene las composiciones del líquido en equilibrio con el vapor.
<i>YEQ</i>	Vector de dimensión(NC): Contiene las composiciones del vapor en equilibrio con el vapor.
<i>tipo</i>	Flag para indicar el tipo de fluido a la entrada de la simulación del experimento. 0 – Líquido comprimido. 1 – Aceite Volátil. 2 – Gas y Condensado. 3 – Vapor sobrecalentado.
<i>ite</i>	número de iteraciones necesarias para realizar el cálculo flash a T, P y Z.

Rutinas subordinadas:

1- Módulo *BASICAS*



subroutine LINEAEQUILIBRIO(num, Z, Tdiag, Pdiag, iterac, IEXTliq, IEXTvap, deltaZ, VF, deltaComp, TU, PU, npuntos)

Función: Subrutina que calcula la línea de puntos de saturación, (burbuja o rocío) para construir la envolvente P – T.

Argumentos:

Entrada:

Variables Globales - Estas variables pertenecen al módulo BASICAS

<i>NC</i>	Número de componentes (definidos + pseudocomponentes) .
<i>TC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la temperatura critica de todos los componentes de la mezcla en Kelvin.
<i>PC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la presión critica de todos los componentes de la mezcla en bar.
<i>W</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene el factor acéntrico de todos los componentes de la mezcla.
<i>IE</i>	Flag que indica el tipo de cálculos que se realizarán: 1 – Cálculo del punto de burbuja. 2 – Cálculo del punto de rocío.

Parámetros:

<i>num</i>	Número máximo de puntos para calcular los puntos de burbuja y de rocío.
<i>Z</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la fracción mol de todos los componentes.

Salida:

<i>Tdiag</i>	Vector de dimensión(num): Contiene las temperaturas de los puntos de saturación, en Kelvin.
<i>Pdiag</i>	Vector de dimensión(num): Contiene las presiones de los puntos de saturación, en bar.
<i>iterac</i>	Vector de dimensión(num): Flag que indica si en algún cálculo de los puntos de saturación se excedió el número máximo de iteraciones. 0 – No se excedieron las iteraciones. 1 – Se excedieron las iteraciones.
<i>IEXTliq</i>	Vector de dimensión(num): Flag que indica si en algún cálculo de los puntos de saturación se utilizó la extrapolación del líquido en la última iteración.



	0 – No se extrapoló. 1 – Sí se extrapoló.
<i>IEXTvap</i>	Vector de dimensión(num): Flag que indica si en algún cálculo de los puntos de burbuja se utilizó la extrapolación del vapor en la última iteración. 0 – No se extrapoló. 1 – Sí se extrapoló.
<i>deltaZ</i>	Vector de dimensión(num): Flag que indica si en algún cálculo de los puntos de saturación se obtuvo como solución dos fases en equilibrio con el mismo factor de compresibilidad. (Solución trivial) 0 – No se llegó a la solución trivial. 1 – Sí se llegó a la solución trivial.
<i>deltaComp</i>	Vector de dimensión(num): Flag que indica si en algún cálculo de los puntos saturación se obtuvo como solución dos fases en equilibrio con la misma composición. (Solución trivial) 0 – No se llegó a la solución trivial. 1 – Sí se llegó a la solución trivial.
<i>TU</i>	Última temperatura de saturación calculada, en Kelvin.
<i>PU</i>	Última presión de saturación calculada, en bar.
<i>npuntos</i>	Número de puntos de saturación calculados.

Rutinas subordinadas:

- 1- Módulo *BASICAS*.



subroutine LINEAEQUILIBRIO2(num, L, M, Z, TR, Psp, Vsp, TU, PU, Ps, Vs, Tcaract, LP, MP)

Función: Subrutina que recorre la línea de puntos de burbuja y de rocío para encontrar las propiedades de la envolvente P – T.

Argumentos:

Entrada:

Variables Globales - Estas variables pertenecen al módulo BASICAS

<i>NC</i>	Número de componentes (definidos + pseudocomponentes) .
<i>TC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la temperatura critica de todos los componentes de la mezcla en Kelvin.
<i>PC</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la presión critica de todos los componentes de la mezcla en bar.
<i>W</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene el factor acéntrico de todos los componentes de la mezcla.
<i>IE</i>	Flag que indica el tipo de cálculos que se realizarán: 1 – Cálculo del punto de burbuja. 2 – Cálculo del punto de rocío.

Parámetros:

<i>num</i>	Número máximo de puntos para calcular los puntos de burbuja y de rocío.
<i>L</i>	Flag que le indica a la rutina que se debe buscar más de una presión de saturación a la temperatura de yacimiento. Valor por omisión 0.
<i>M</i>	Flag que indica si ya se calculó la presión de saturación. 0 – No se ha realizado el cálculo. 1 – Ya se realizó el cálculo.
<i>Z</i>	Vector de dimensión (NC): Contiene la fracción mol de todos los componentes.
<i>TR</i>	Temperatura del yacimiento en Kelvin.
<i>Psp</i>	Presión de saturación de la mezcla, en bar, cuando ya es conocida o ya fue calculada.
<i>Vsp</i>	Volumen de saturación de la mezcla, en cm ³ /mol, cuando ya es conocida o ya fue calculada.



Salida:

<i>TU</i>	Última temperatura de saturación calculada durante la exploración de la línea de puntos de saturación, en Kelvin.
<i>PU</i>	Última presión de saturación calculada durante la exploración de la línea de puntos de saturación, en bar.
<i>Ps</i>	Presión de saturación de la mezcla calculada a la temperatura del yacimiento en bar.
<i>Vs</i>	Volumen molar de saturación de la mezcla calculada a la temperatura del yacimiento en cm ³ /mol.
<i>Tcaract</i>	Temperatura característica de la línea de puntos de saturación. Si los cálculos corresponden a puntos de burbuja, es la temperatura de burbuja a 0.5 bar. Si los cálculos corresponden a los puntos de rocío, es la temperatura máxima donde se presenta equilibrio líquido – vapor. (cricodenterma)
<i>LP</i>	Flag que indica si la rutina encontró dos presiones de saturación a la temperatura del yacimiento. 0 – No se encontraron. 1 – Si se encontraron..
<i>MP</i>	Flag que indica si la rutina encontró la presión de saturación a la temperatura del yacimiento durante la exploración de una línea de puntos de saturación. 0 – No encontró la presión de saturación. 1 – Si encontró la presión de situación..

Rutinas subordinadas:

- 1- Módulo *BASICAS*.



B.3.- Ejemplo del programa MAIN para ejecutar el CCE.

```

Program Main
USE BASICAS
implicit none

INTEGER :: i, j, k
REAL(dp) :: suma

! *** Variables de ENTRADA a la subrutina SIMCCE ***

INTEGER :: num          ! numero maximo de puntos maximo para crear la envolvente +

INTEGER :: nmax        ! numero maximo de puntos maximo para simular CCE +
INTEGER :: npcce       ! numero de presiones para simular CCE +

INTEGER :: FVS         ! flag que indica el traslado de volumen
                    ! 0 --> NO se realiza
                    ! 1 --> SI se realiza

REAL(dp) :: MI[ALLOCATABLE](:)    ! Dimension - NC +
REAL(dp) :: Z[ALLOCATABLE](:)     ! Dimension - NC +

REAL(dp) :: Pcce[ALLOCATABLE](:)  ! Presiones para simular CCE, Dimension - npcce +

REAL(dp) :: TR                ! Temperatura del yacimiento

! *** Variables de SALIDA a la subrutina SIMCCE ***

! Variables de la envolvente

INTEGER :: iburbuja ! Equivalente a Nburb +
INTEGER :: irocio   ! Equivalente a Nroc +

REAL(dp) :: TBURB[ALLOCATABLE](:) ! Dimension - num +
REAL(dp) :: PBURB[ALLOCATABLE](:) ! Dimension - num +
REAL(dp) :: TROC[ALLOCATABLE](:)  ! Dimension - num +
REAL(dp) :: PROC[ALLOCATABLE](:)  ! Dimension - num +

! Variables de las propiedades de la envolvente

REAL(dp) :: Tmax, Psat, Vsat
INTEGER :: tipo

! Variables de la simulacion del CCE

INTEGER :: contador          ! numero real de puntos necesarios para simular CCE +

```



```

REAL(dp) :: Ycce[ALLOCATABLE](:)      ! Equivalente a Y_simulado, Dimension - npcce +
REAL(dp) :: VRcce[ALLOCATABLE](:)    ! Equivalente a VR_simulado, Dimension - npcce +

REAL(dp) :: Pdiag[ALLOCATABLE](:)    ! Equivalente a P_TR, Dimension - nmax +
REAL(dp) :: VR[ALLOCATABLE](:)       ! Equivalente a VR_TR, Dimension - nmax +
REAL(dp) :: VF[ALLOCATABLE](:)       ! Equivalente a VAP_TR, Dimension - nmax +

INTEGER :: Fiterac                    ! Bandera que indica que no hay convergencia
INTEGER :: FIEXTliq                   ! Bandera que indica que hubo extrapolación del liquico
INTEGER :: FIEXTvap                   ! Bandera que indica que hubo extrapolación del vapor
INTEGER :: FDeltaZ                    ! Bandera que indica solución trivial
INTEGER :: FDeltaComp                 ! Bandera que indica solución trivial

```

!**** Parametros de convergencia:

```

IEQ=3
IMAX=250
IWTE=3
FLG8=-0.6D0
FLG9= 5.D0
RT=0.0001D0

```

!**** Declaracion del numero de compuestos

```

open(unit=1, file='Nc.dat')
  read(1,*), Nc      ! Variable Global, esta declarada en el modulo BASICAS
close(1)

```

```

ALLOCATE (MI(NC), Z(NC))
ALLOCATE (TC(NC), PC(NC), W(NC)) !Estas tres variables son globales, estan declaradas en el
                                ;modulo BASICAS

```

! *** Lectura de datos correspondientes a la mezcla Tc en Rankine y P en psia

```

open(unit=1, file='paramTc.dat')
do i=1,NC
  read(1,*), TC(i)
  Tc(i)=((Tc(i) - 459.67d0) - 32.0d0)/1.8d0 + 273.15d0
end do
close(1)

```

```

open(unit=1, file='paramPc.dat')
do i=1,NC
  read(1,*), Pc(i)
  Pc(i)=Pc(i) / 14.696d0 * 1.01325d0
end do
close(1)

```



```

open(unit=1, file='paramOmega.dat')
do i=1,NC
    read(1,*, w(i))
end do
close(1)

open(unit=1, file='paramM.dat')
do i=1,NC
    read(1,*, MI(i))
end do
close(1)

suma=0.0d0
open(unit=1, file='paramZ.dat')
do i=1,NC
    read(1,*, Z(i))
    suma=suma+Z(i)
end do
close(1)

do i=1,NC
    Z(i)=Z(i)/suma
end do
! *****

! *** Temperatura del yacimiento en Kelvin
open(unit=1, file='TR.dat')
    read(1,*, TR)
close(1)

!**** Declaracion del numero de presiones para simular CCE

open(unit=1, file='Npcce.dat')
    read(1,*, npcce)
close(1)

ALLOCATE (Pcce(npcce), VRcce(npcce), Ycce(npcce))

open(unit=1, file='Pcce.dat')
do i=1,npcce
    read(1,*, Pcce(i))
    Pcce(i)=Pcce(i) / 14.696d0 * 1.01325d0
end do
close(1)

FVS = 0           ! Flag para el traslado de volumen
num = 800         ! numero maximo de puntos para generar la envolvente
nmax = 1000       ! numero maximo de puntos para reproducir el experimento

```



```

ALLOCATE (PBURB(num), TBURB(num))
ALLOCATE (PROC(num), TROC(num))

ALLOCATE (Pdiag(nmax), VF(nmax), VR(nmax))

! *****
! *****

call SIMCCE(num, nmax, npcce, MI, Z, Pcce, TR, FVS, &
            iburbuja, irocio, TBURB, TROC, PBURB, PROC, &
            Tmax, Psat, Vsat, tipo, &
            Ycce, VRcce, contador, Pdiag, VR, VF, &
            Fiterac, FIEXTliq, FIEXTvap, FDeltaZ, FDeltaComp)

! *****
! *****

!*** Guarda resultados de la envolvente:
    open(unit=1, file='Tburb.dat')
        do j=1,iburbuja
            write(1,*), Tburb(j)
        end do
    close(1)

    open(unit=1, file='Troc.dat')
        do j=1,irocicio
            write(1,*), Troc(j)
        end do
    close(1)

    open(unit=1, file='Pburb.dat')
        do j=1,iburbuja
            write(1,*), Pburb(j)
        end do
    close(1)

    open(unit=1, file='Proc.dat')
        do j=1,irocicio
            write(1,*), Proc(j)
        end do
    close(1)

! *** Mensajes del tipo de fluido
if (tipo.eq.0) write(*,*) 'Tipo de Fluido: Liquido Comprimido'
if (tipo.eq.1) write(*,*) 'Tipo de Fluido: Aceite Volatil'
if (tipo.eq.2) write(*,*) 'Tipo de Fluido: Gas y Condensado'
if (tipo.eq.3) write(*,*) 'Tipo de Fluido: Gas sobrecalentado'

if (tipo.EQ.0) CALL MESSAGE1()

```



```
if (tipo.EQ.3) CALL MESSAGE2()
```

```
!*****
```

```
if (tipo.EQ.1.OR.tipo.EQ.2) then
```

```
!*** Guarda resultados del experimento CCE :
```

```
! *****
```

```
open(unit=1, file='VAP_TR.dat')
```

```
do i=1,contador
```

```
write(1,*), VF(i)
```

```
end do
```

```
close(1)
```

```
! *****
```

```
! *****
```

```
open(unit=1, file='P_TR.dat')
```

```
do i=1,contador
```

```
write(1,*), Pdiag(i)
```

```
end do
```

```
close(1)
```

```
! *****
```

```
! *****
```

```
open(unit=1, file='VR_TR.dat')
```

```
do i=1,contador
```

```
write(1,*), VR(i)
```

```
end do
```

```
close(1)
```

```
! *****
```

```
! **** Resultados puntuales del CCE, se grafican vs Pcce
```

```
! *****
```

```
open(unit=1, file='VR_simulado.dat')
```

```
do i=1,npcce
```

```
write(1,*), VRcce(i)
```

```
end do
```

```
close(1)
```

```
! *****
```

```
! *****
```

```
open(unit=1, file='Y_simulado.dat')
```

```
do i=1,npcce
```

```
write(1,*), Ycce(i)
```

```
end do
```

```
close(1)
```



```
! *****

end if ! guarda resultados solo si el fluido es tipo 1 o 2

write(*,*) "
write(*,*) "Tipo:           ', tipo
write(*,*) 'Presion de Saturacion a TR (bar): ', Psat
write(*,*) 'Volumen de saturacion a TR (cm^3): ', Vsat
write(*,*) 'Cricondenterma (K)           ', Tmax
write(*,*) "

write(*,*) ' Presion (bar)      Vrelativo      Y'
if (tipo.EQ.1.or.tipo.EQ.2) then
    do i=1,npcce
        write(*,*) Pcce(i), VRcce(i), Ycce(i)
    end do
end if

read(*,*)

end program Main
```