

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales



“Diseño conceptual, funcional y visual de un software apto para el cálculo de envolventes de fase de mezclas multicomponente y su utilización en el modelado de fluidos sintéticos de interés en la industria de hidrocarburos.”

Proyecto Integrador presentado para aspirar al título de grado de Ingeniero Químico

Por

TASSIN, Natalia Giselle

ZÚÑIGA, Sabrina

Dirigido por

Dr. Ing. CISMONTI DUARTE, Martín

Ing. GAITÁN, Martín

Córdoba, Argentina

2014

El presente Proyecto Integrador desarrollado por Natalia Giselle Tassin y Sabrina Zúñiga, alumnas de la carrera de Ingeniería Química, ha sido dirigido por:

.....
Dr. Ing. Cismondi Duarte, Martín
Departamento de Química Industrial y Aplicada – FCEFyN – UNC
Director del Proyecto Integrador

.....
Ing. Gaitán, Martín
Co-Director del Proyecto Integrador



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
Escuela de Ingeniería Química

El presente Proyecto Integrador de la carrera de Ingeniería Química ha sido aprobado el.... /.... /...., mereciendo la calificación de..... (.....).

Firma del Tribunal Evaluador

.....
Ing. Martínez, Susana

.....
Ing. Alasino, Noelia

.....
Ing. Martini, Raquel

DEDICATORIA

A nuestros padres, hermanos y amigos por brindarnos el apoyo, la alegría y la fortaleza necesaria en esta etapa tan importante de nuestras vidas.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba por brindarnos los medios para obtener nuestro título universitario.

A la Escuela de Ingeniería Química, al Departamento de Química Industrial y Aplicada, y a sus profesores por el apoyo brindado día a día durante el transcurso de nuestras carreras.

A nuestros directores, Dr. Ing. Martín Cismondi Duarte y al Ing. Gaitán Martín por su confianza, su dedicación y su permanente apoyo durante el desarrollo de este Proyecto Integrador.

A Phasety por permitirnos trabajar en sus instalaciones y brindarnos los medios para desarrollar este Proyecto Integrador.

Al Ing. Hernán Severini por su predisposición y ayuda a lo largo de toda la carrera.

A nuestras familias por el apoyo y la contención incondicional recibidos en el transcurso de este camino, por su gran amor, paciencia y comprensión.

A nuestros compañeros, amigos y en especial a Pablo Zeballos y a Diego Rubiolo por su apoyo, paciencia, comprensión y por tantos momentos compartidos a lo largo de este camino.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
ÍNDICE GENERAL	iii
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
RESUMEN.....	xv
SUMMARY	xvi
INTRODUCCIÓN.....	1
Objetivo General	1
Objetivos Particulares	1
CAPÍTULO 1: FLUIDOS DE RESERVORIO	4
1.1. Introducción	4
1.2. Composición de fluidos de reservorios	4
1.3. Propiedades de los constituyentes de los fluidos de reservorio	7
1.4. Comportamiento de fase de un fluido de reservorio	7
1.5. Compuestos puros	8
1.6. Estados correspondientes	11
1.7. Mezclas multicomponente	12
1.8. Clasificación de fluidos de reservorio	15
1.8.1. Tipos de separación gas-líquido	16
1.8.2. Tipos de fluidos de reservorio	18
1.9. Origen de fluidos de reservorio	22
1.10. Fluidos de reservorio como fuente energética	23
1.10.1. Contexto energético Mundial.....	23
1.10.2. Contexto energético nacional.....	24
1.11. Cuencas de Hidrocarburos en Argentina	25
1.11.1. Cuencas del Noroeste	25
1.11.2. Cuenca Cuyana.....	25
1.11.3. Cuenca Neuquina.....	25
1.11.4. Cuenca Golfo San Jorge	26
1.11.5. Cuenca Austral	26
1.12. Datos estadísticos relacionados.....	27
1.12.1. Pozos terminados.....	27
1.12.2. Reservas y producción	27
1.13. Reservorios no convencionales.....	28
1.13.1. El shale	30
1.13.2. Shale en el mundo.....	31

1.13.3.	Shale en Argentina: Vaca Muerta	32
CAPÍTULO 2: INGENIERÍA DEL EQUILIBRIO DE FASES		35
2.1.	Introducción	35
2.2.	El mundo de los equilibrios de fase en procesos químicos	35
2.3.	Equilibrio en sistemas multicomponente	37
2.4.	Ecuaciones de estado (EOS)	38
2.5.	Ecuaciones de estado extensibles a mezclas	39
2.6.	Dependencia con la temperatura de los parámetros atractivo y repulsivo	41
2.7.	Ecuaciones cúbicas de tres parámetros	41
2.8.	Reglas de mezclado	42
2.9.	Determinación de parámetros binarios de interacción	43
2.10.	Tendencias actuales en el uso de EOS	43
CAPÍTULO 3: REVISIÓN DE SOFTWARE EXISTENTE.....		45
3.1.	Introducción	45
3.2.	Software Eclipse	45
3.3.	Software UniSim	50
3.4.	Software Specs	54
3.5.	Ventajas y desventajas detectadas	60
CAPÍTULO 4: DESARROLLO DE SUR/FLUIDS		62
4.1.	Introducción	62
4.2.	Metodología de desarrollo del software	62
4.2.1.	Historias de usuario como base de la metodología de desarrollo	64
4.2.2.	Pencil Project como herramienta para el desarrollo de un software.....	68
4.3.	Testeo del software desarrollado	78
4.4.	Cambios de curso producidos en el desarrollo del módulo Fluids.....	82
CAPÍTULO 5: RELEVAMIENTO DE DATOS DE FLUIDOS SINTÉTICOS		85
5.1.	Introducción	85
5.2.	Elaboración de la base de datos	85
5.3.	Presentación de la información experimental	89
CAPÍTULO 6: CLASIFICACIÓN DE FLUIDOS SINTÉTICOS		93
6.1.	Introducción	93
6.2.	Definición del Índice ICVR	93
6.3.	Categorías de fluidos sintéticos propuestas.....	95
6.4.	Selección de fluidos representativos	102
6.4.1	Petróleo Negro	103
6.4.2	Intermedio Pesado	106
6.4.3	Gas y Condensado.....	106

6.4.4	Intermedio Volátil.....	107
6.4.5	Gas Natural	108
6.5.	Envoltentes experimentales de los fluidos seleccionados	109
6.6.	Comparación con otras clasificaciones similares.....	109

CAPÍTULO 7: PARAMETRIZACIÓN Y SUS EFECTOS EN ENVOLVENTES DE FASE .. 112

7.1.	Introducción	112
7.2.	Parámetros de interacción binaria para ecuaciones de estado cúbicas	112
7.3.	Conformación de la matriz de parámetros de EOS PR	113
7.4.	Parametrización de K_{ij} y L_{ij} para la EOS RKPR.	117
7.5.	Estudio de efectos de parámetros en el modelado de fluidos sintéticos	121
7.5.1.	Predicción con la ecuación de estado PR.....	121
7.5.2.	Predicción con la ecuación de estado RKPR.....	126

CAPÍTULO 8: EFECTOS COMPOSICIONALES EN ENVOLVENTES DE FASE 135

8.1.	Introducción	135
8.2.	Modelado de fluidos sintéticos representativos.....	135
8.3.	Análisis y detección de efectos composicionales.....	140
8.4.	Variación composicional por reinyección de un gas	143
8.5.	Variación composicional por adición de un componente de volatilidad intermedia	146
8.6.	Estudio del efecto composicional de un sistema arbitrario	148
8.7.	Efecto composicional de un Gas y Condensado evaluado a altas presiones	149
8.8.	Estudios de separaciones tipo flash en sistemas multicomponente	152
	CONCLUSIONES.....	162
	BIBLIOGRAFÍA.....	165

Anexo I..... 172

Anexo II..... 176

Anexo III..... 179

Anexo IV 189

Anexo V 190

Anexo VI 193

Anexo VII 201

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

ϕ_i	coeficiente de fugacidad.
a	parámetro energético en ecuaciones de estado.
A	energía de Helmholtz.
A^r	energía residual de Helmholtz.
b	co-volumen en EOS cúbicas o parámetro de tamaño de una EOS en general
CGR	Condensate Gas Ratio
EOS	EOS Ecuación de estado (Equation of state) en singular o plural
F^r	energía residual reducida de Helmholtz
F	grados de libertad
G	energía libre de Gibbs
GL	gas-líquido
GOR	Gas Oil Ratio
H	entalpía
ICVR	Índice Composicional de Volatilidad Relativa
k	número de fases
k_{ij}	parámetros de interacción binaria
l_{ij}	parámetros de interacción binaria
LL	líquido-líquido
N	componentes que forman parte de una fase
P	presión
P_c	presión crítica
PC-SAFT	Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory
P_r	presión reducida
PR	ecuación de estado Peng-Robinson
P_r^{sat}	presión reducida de saturación
PVT	propiedades presión, volumen y temperatura
Pxy	Diagrama de equilibrio de fases en el plano presión-composición a temperatura constante
R	constante universal de los gases (0.08314472 bar L mol ⁻¹ K ⁻¹)
RK	ecuación de estado de Redlich-Kwong
RKPR	ecuación cúbica de estado de tres parámetros
S_0	gravedad específica del Stock Tank Oil
SL	sólido-líquido
SRK	ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong
T	temperatura

T_c	temperatura crítica
T_r	temperatura reducida
U	energía interna
V	volumen
vdW	ecuación de van der Waals
VL	vapor-líquido
ω	factor acéntrico
x_i	fracción molar del componente i
Z	factor de compresibilidad

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplo de análisis de GC.....	5
Figura 2. Ejemplo de análisis de TBP.....	5
Figura 3. Diagrama Presión-Temperatura para una sustancia pura.....	9
Figura 4. Variación de la densidad de un fluido puro saturado con la temperatura.....	10
Figura 5. Diagrama Presión-Volumen para una sustancia pura.....	11
Figura 6. Diagrama Presión-Temperatura para una mezcla binaria.....	13
Figura 7. Diagrama Presión-Volumen para una mezcla binaria.....	14
Figura 8. Diagrama de fase de un sistema multicomponente.....	14
Figura 9. Vaporización retrógrada a presión constante.....	15
Figura 10. Diagrama de fase de un petróleo y el gas en cercanías del área de contacto oil/gas.....	17
Figura 11. Diagrama esquemático de la estabilización producida de los fluidos de reservorio por “Stock Tank Oil” en condiciones estándares.....	17
Figura 12. Diagrama de fase característico de un Gas Seco.....	19
Figura 13. Diagrama de fase característico de un fluido tipo Gas Húmedo.....	19
Figura 14. Diagrama de fase esquemático correspondiente a Gas y Condensado.....	20
Figura 15. Diagrama de fase típico para un Petróleo Volátil.....	21
Figura 16. Diagrama de fase de un Petróleo Negro.....	21
Figura 17. Distribución del suministro de energía a nivel mundial en el año 2012.....	24
Figura 18. Producción de energía primaria en Argentina en el año 2012.....	24
Figura 19. Mapa de Argentina con las cuencas productivas, no productivas y costa afuera.....	26
Figura 20. Reservas petrolíferas comprobadas: En los mapas se encuentran las magnitudes de las reservas (números a la izquierda) y la producción de cada cuenca (números a la derecha).....	27
Figura 21. Reservas gasíferas en Argentina: En los mapas se encuentran las magnitudes de las reservas (números a la izquierda) y la producción de cada cuenca (números a la derecha).....	28
Figura 22. Cuencas con formaciones de hidrocarburos no convencionales en Argentina.....	29
Figura 23. 1 Roca porosa permeable. 2 Roca de baja porosidad y permeabilidad.....	30
Figura 24. Esquema de la ubicación del Shale y Tight en la corteza terrestre.....	31
Figura 25. Esquema de un pozo vertical (izquierda) y un pozo horizontal (derecha).....	31
Figura 26. Mapa mundial con los Recursos de Shale oil y Shale gas.....	32
Figura 27. Desarrollo de Petróleo y Gas en Vaca Muerta.....	33
Figura 28. El mundo del equilibrio de fase, Brignole y Pereda (2013).....	36
Figura 29. Comportamiento volumétrico para compuestos puros predicho por EOS cúbicas tipo Van Der Waals.....	40
Figura 30. Menú principal del simulador Eclipse.....	46
Figura 31. Visualización de los componentes del fluido- Módulo PVTi de Eclipse.....	47
Figura 32. Columnas con campos obligatorios a completar- Módulo PVTi de Eclipse.....	47
Figura 33. Ingreso de presión de saturación para estimación de puntos de burbuja- Módulo PVTi de Eclipse.....	48
Figura 34. Ingreso de temperatura para cálculos de puntos de burbuja- Módulo PVTi de Eclipse.....	48
Figura 35. Gráfico de envolvente de fase- Módulo PVTi de Eclipse.....	49

Figura 36. Información calculada a partir de los datos ingresados en PVTi- Módulo PVTi de Eclipse.	49
Figura 37. Menú de inicio de UniSim- UniSim Design.	50
Figura 38. Opción disponible Fluid Pkgs- UniSim Design.	51
Figura 39. Carga de componentes del fluido de interés- UniSim Design.	52
Figura 40. Selección de modelado termodinámico- UniSim Design.	52
Figura 41. Diagrama de flujo del proceso- UniSim Design.	53
Figura 42. Diseño y variables del tanque flash- UniSim Design.	54
Figura 43. Envoltante de fase del sistema estudiado- UniSim Design.	54
Figura 44. Selección de componentes- Specs.	55
Figura 45. Definición del modelo termodinámico a utilizar- Specs.	56
Figura 46. Definición de las reglas de mezclado a utilizar- Specs.	56
Figura 47. Carga de los valores de parámetros de interacción binaria- Specs.	57
Figura 48. Selección del tipo de cálculo y/o gráfico a obtener- Specs.	57
Figura 49. Selección de la composición del sistema- Specs.	58
Figura 50. Visualización de resultados- Specs.	58
Figura 51. Visualización de puntos máximo, mínimo y crítico- Specs.	59
Figura 52. Visualización de variables ingresadas por el usuario- Specs.	59
Figura 53. Envoltante de fase obtenida- Specs.	60
Figura 54. Metodología ágil Scrum.	63
Figura 55. Pantalla de inicio en la aplicación- Project Pencil.	69
Figura 56. Definición de un sistema multicomponente- Project Pencil.	69
Figura 57. Elección de un sistema típico de Gas y Petróleo- Project Pencil.	70
Figura 58. Datos experimentales cargados- Project Pencil.	71
Figura 59. Visualización del sistema de estudio y sus datos asociados- Project Pencil.	71
Figura 60. Carga de datos de saturación experimentales- Project Pencil.	72
Figura 61. Carga de datos de sets flash experimentales- Project Pencil.	72
Figura 62. Selección del modelo termodinámico- Project Pencil.	73
Figura 63. Matriz de parámetros de interacción default- Project Pencil.	73
Figura 64. Modificación de la matriz de parámetros default- Project Pencil.	74
Figura 65. Elección del gráfico a obtener- Project Pencil.	75
Figura 66. Visualización del gráfico seleccionado- Project Pencil.	75
Figura 67. Estimación de un Flash en un gráfico isoplético- Project Pencil.	76
Figura 68. Comparación de envoltante de fase luego de un flash- Project Pencil.	76
Figura 69. Elección del gráfico a obtener- Project Pencil.	77
Figura 70. Visualización del gráfico seleccionado- Project Pencil.	78
Figura 71. Inicio de la página web Bitbucket.	79
Figura 72. Inicio de sesión en Bitbucket.	80
Figura 73. Creación de un nuevo issue en Bitbucket.	80
Figura 74. Ejemplo de issue en Bitbucket.	81
Figura 75. Visualización del issue generado en Bitbucket.	81
Figura 76. Envoltantes de fase calculadas con la EOS PR.	95
Figura 77. Envoltantes de fase calculadas con la EOS RKPR.	96

Figura 78. Diagrama Presión-Temperatura para n-alcanos, alcanos ramificados y cicloalcanos.	105
Figura 79. Envoltentes conformadas por los puntos experimentales de fluidos representativos.	109
Figura 80. Clasificación de fluidos de reservorio según la ubicación de la temperatura crítica en relación con la de reservorio propuesta por Pedersen & Christensen (2).	110
Figura 81. Valores k_{ij} para la serie de N_2 - Alcanos normales.	113
Figura 82. Valores k_{ij} para la serie de CO_2 - Alcanos normales.	114
Figura 83. Valores k_{ij} para la serie de CH_4 - Alcanos normales.	114
Figura 84. Parámetros de interacción binaria k_{ij} - EOS PR.	116
Figura 85. Serie de N_2 - Alcanos normales.	116
Figura 86. Serie de CO_2 - Alcanos normales.	117
Figura 87. Serie de CH_4 - Alcanos normales.	117
Figura 88. Valores de L_{ij} correspondientes a la serie alcanos-alcanos.	120
Figura 89. Valores de L_{ij} correspondientes a la serie alcanos-alcanos (continuación).	121
Figura 90. Envoltente de fase de la mezcla n°15 – Louli et al. (45), con parámetros $K_{ij} = 0$ y K_{ij} con valores default.	122
Figura 91. Envoltente de fase de la mezcla n°5 – Morch et al. (49), con parámetros $K_{ij} = 0$ y K_{ij} con valores default.	123
Figura 92. Envoltente de fase de la mezcla n°4 – Ávila et al. (26), con parámetros $K_{ij} = 0$ y K_{ij} con valores default.	123
Figura 93. Envoltente de fase de la mezcla n°6 – Shariati et al. (53), con parámetros $K_{ij} = 0$ y K_{ij} con valores default.	124
Figura 94. Envoltente de fase del sistema de Yang et al. (62), con efecto de variación de parámetro de interacción binaria $K_{ij} \pm 20\%$	125
Figura 95. Envoltente de fase del sistema de Shariati et al. (54), con efecto de variación de parámetro de interacción binaria $K_{ij} \pm 20\%$	126
Figura 96. Envoltente de fase de la mezcla n°15 – Louli et al. (45), con parámetros $L_{ij} = 0$ y L_{ij} con valores default.	126
Figura 97. Envoltente de fase de la mezcla n°5 – Morch et al. (49), con parámetros $L_{ij} = 0$ y L_{ij} con valores default.	127
Figura 98. Envoltente de fase de la mezcla n°4 – Ávila et al. (26), con parámetros $L_{ij} = 0$ y L_{ij} con valores default.	127
Figura 99. Envoltente de fase de Yang et al. (62), con parámetros $L_{ij} = 0$ y L_{ij} con valores default. .	128
Figura 100. Envoltente de fase de Shariati et al. (54), con parámetros $L_{ij} = 0$ y L_{ij} con valores default.	128
Figura 101. Envoltente de fase de Shariati et al. (54), con efecto de variación de parámetro $k_{ij}^0 \pm 20\%$	129
Figura 102. Región de puntos de rocío de la envoltente de fase con efecto de variación de parámetro de interacción binaria $k_{ij}^0 \pm 20\%$. Datos tomados de Shariati et al. (54).	130
Figura 103. Región crítica de la envoltente de fase con efecto de variación de parámetro de interacción binaria $k_{ij}^0 \pm 20\%$. Datos tomados de Shariati et al. (54).	130
Figura 104. Envoltente de fase de Flöter et al. (37), con efecto de variación de parámetro $K_{ij}^0 \pm 20\%$	131

Figura 105. Envolvente de fase de Shariati et al. (54), con efecto de variación de parámetro $L_{ij} \pm 10\%$ y $\pm 20\%$.	132
Figura 106. Región crítica de la envolvente de fase con efecto de variación de parámetro de interacción binaria $L_{ij} \pm 10\%$ y $\pm 20\%$. Datos tomados de Shariati et al. (54).	132
Figura 107. Envolvente de fase de Flöter et al. (37), con efecto de variación de parámetro $L_{ij} \pm 20\%$.	133
Figura 108. Modelado de fluido Dead Oil, información extraída de Al Ghafri S. Z. et al. (19), 2014.	135
Figura 109. Modelado de fluido Live Oil, información extraída de Al Ghafri S. Z. et al. (19), 2014.	136
Figura 110. Modelado de fluido Intermedio Pesado, información extraída de Floter E. et al. (37), 1998.	136
Figura 111. Modelado de fluido Gas y Condensado, información extraída de Shariati A. et al. (54), 2014.	137
Figura 112. Modelado de fluido Intermedio Volátil, información extraída de Atilhan H. et al. (21), 2010.	137
Figura 113. Modelado de fluido Gas Natural Mezcla 17, información extraída de Louli V. et al. (45), 2012.	138
Figura 114. Modelado de fluidos sintéticos con sus respectiva información experimental.	139
Figura 115. Información experimental que demuestra efecto composicional, información extraída de Louli et al. (45), 2012.	140
Figura 116. Efecto composicional calculado con EOS PR- Louli et al. (45), 2012.	141
Figura 117. Efecto composicional calculado con EOS RKPR- Louli et al. (45), 2012.	142
Figura 118. Región Cricondenbar para sistemas Louli et al. (45), 2012 modelados con EOS PR.	142
Figura 119. Región Cricodentherm para sistemas Louli et al. (45), 2012 modelados con EOS PR.	143
Figura 120. Envoltentes de fase correspondientes a las distintas reinyecciones de gas al sistema original- Shariati et al. (54), 2014.	145
Figura 121. Región crítica de las envoltentes de fase correspondientes a las reinyecciones calculadas con la EOS RKPR.	145
Figura 122. Envoltentes de fase que representan el agregado paulatino de propano, con una relación tetracosano/metano de 1 a 32. Modelado con EOS PR y EOS RKPR. Datos extraídos de Floter et al. (37).	146
Figura 123. Envoltentes de fase que representan el agregado paulatino de propano, con una relación tetracosano/metano de 1 a 9. Modelado con EOS PR y EOS RKPR. Datos extraídos de Floter et al. (37).	147
Figura 124. Envoltentes de fase que representan el agregado de propano manteniendo la relación tetracosano/metano 1 a 32. Cálculos realizados con EOS RKPR.	148
Figura 125. Envoltentes de fase que representan el agregado de propano manteniendo la relación tetracosano/metano 1 a 9. Cálculos realizados con EOS RKPR.	148
Figura 126. Envoltentes de fase que ilustran el efecto del agregado de n-butano a un sistema que mantiene la relación metano/decano constante. Cálculos con EOS RKPR.	149
Figura 127. Envoltentes de fase de Muestra n°2- Sun et al. (58), 2014 según diferentes pseudo-componentes asignados a la fracción pesada. Cálculos con EOS RKPR.	151

Figura 128. Envoltentes de fase de Muestra nº3- Sun et al. (58), 2014 según diferentes pseudo-componentes asignados a la fracción pesada. Cálculos con EOS RKPR.	152
Figura 129. Envoltente de fase calculada con EOS PR y RKPR junto con las condiciones flash a distintas presiones y temperaturas estudiadas para el Batch N°2 de Gozalpour et al. (40), 2003. ...	153
Figura 130. Gráfico Presión vs Beta, con puntos experimentales y puntos calculados con las EOS PR y RKPR a una temperatura de 303.15 K- Gozalpour et al. (40), 2003.	153
Figura 131. Gráfico Nivel de metano vs Presión, con puntos experimentales y puntos calculados con las EOS PR y RKPR a una temperatura de 303.15 K- Gozalpour et al. (40), 2003.	154
Figura 132. Gráfico Fracción de líquido vs Presión a diferentes temperaturas, datos extraídos de la publicación F. Gozalpour et al. (40), (2003).	155
Figura 133. Gráficos Presión vs Beta con puntos experimentales y puntos calculados modelados con EOS PR y EOS RKPR, a una temperatura de 298.15 K- Uribe Vargas et al. (59), 2004.	156
Figura 134. Gráficos Presión vs Beta con puntos experimentales y puntos calculados modelados con EOS PR y EOS RKPR, a una temperatura de 273.15 K- Uribe Vargas et al. (59), 2004.	156
Figura 135. Gráficos Presión vs Beta con puntos experimentales y puntos calculados modelados con EOS PR y EOS RKPR, a una temperatura de 258.15 K- Uribe Vargas et al. (59), 2004.	157
Figura 136. Gráficos Presión vs Beta con puntos experimentales y puntos calculados modelados con EOS PR y EOS RKPR, a una temperatura de 298.15 K- Uribe Vargas et al. (60), 2005.	158
Figura 137. Gráficos Presión vs Beta con puntos experimentales y puntos calculados modelados con EOS PR y EOS RKPR, a una temperatura de 273.15 K- Uribe Vargas et al. (60), 2005.	158
Figura 138. Gráfico Nivel de Metano vs Presión a una temperatura de 298.15 K, con puntos experimentales y puntos calculados con las EOS PR y RKPR- Uribe Vargas et al. (60), 2005.	159
Figura 139. Gráfico Nivel de Metano vs Presión a una temperatura de 273.15 K, con puntos experimentales y puntos calculados con las EOS PR y RKPR- Uribe Vargas et al. (60), 2005.	159

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composiciones típicas en porcentaje molar de fluidos reales de reservorio clasificados por Ali Danesh.	16
Tabla 2. Composiciones típicas en porcentaje molar de fluidos reales de reservorio clasificados por Pedersen & Christensen.	22
Tabla 3. Base de datos empleada.....	87
Tabla 4. Tipo de información relevada.....	89
Tabla 5. Tabla general con publicaciones con información de sets de datos isopléticos.....	89
Tabla 6. Tabla general con publicaciones con información de sets de datos flash.....	90
Tabla 7. Tabla general con publicaciones con información de parámetros de interacción binaria.	90
Tabla 8. Composiciones en fracciones molares y su correspondiente valor de ICVR.	94
Tabla 9. Categorías de fluidos y los rangos de valores ICVR correspondientes.....	95
Tabla 10. Composiciones en porcentaje molar de los Fluidos publicados por Le Roy et al.	97
Tabla 11. Fluidos sintéticos relevados pertenecientes a la Categoría Petróleo.	97
Tabla 12. Fluidos sintéticos relevados pertenecientes a la Categoría Intermedio Pesado.	98
Tabla 13. Fluidos sintéticos relevados pertenecientes a la Categoría Gas y Condensado.	99
Tabla 14. Fluidos sintéticos relevados pertenecientes a la Categoría Intermedio Volátil.	100
Tabla 15. Fluidos sintéticos relevados pertenecientes a la Categoría Gas Natural.	100
Tabla 16. Sub-división de fluidos sintéticos en categorías.	102
Tabla 17. Composición de Petróleos Sintéticos seleccionados.....	104
Tabla 18. Composición final de petróleos seleccionados con la utilización de pseudo-componentes.	106
Tabla 19. Composición de Intermedio Pesado sintético seleccionado.....	106
Tabla 20. Composición de Gas y Condensado sintético seleccionado.	107
Tabla 21. Composición de Intermedio Volátil sintético seleccionado.	107
Tabla 22. Composición final de Intermedio Volátil sintético.....	108
Tabla 23. Composición de Gas Natural sintético seleccionado.....	108
Tabla 24. Parámetros de la ecuación 36.	115
Tabla 25. Constantes optimizadas para el cálculo de valores L_{ij} entre alcanos según la ecuación 39.	119
Tabla 26. Valores de parámetros de interacción binaria L_{ij} ajustados independientemente.....	119
Tabla 27. Valores de parámetros de interacción binaria K_{ij}^0 ajustados independientemente.	120
Tabla 28. Composiciones de sistemas seleccionados para el estudio de efectos de parámetros.....	122
Tabla 29. Composiciones de sistemas seleccionados para el análisis de sensibilidad de los parámetros.	125
Tabla 30. Composición de mezcla nº5 - Flöter et al., 1998.	131
Tabla 31. Sistemas analizados para efecto composicional- Louli et al., 2012	140
Tabla 32. Composiciones del sistema original de Shariati et al., 2014.	143
Tabla 33. Composición de la fase vapor obtenida del flash realizado al sistema original de Shariati et al. (54), 2014.	144

Tabla 34. Composición final de reinyección de un gas al 10%.....	144
Tabla 35. Composiciones finales de las reinyecciones calculadas.	144
Tabla 36. Composiciones de sistemas con relación tetracosano/metano de 1 a 32.- Floter et al., 1998.	146
Tabla 37. Composiciones de sistemas con relación tetracosano/metano de 1 a 9.- Floter et al., 1998.	146
Tabla 38. Componentes y composiciones del sistema, con agregado de propano de manera arbitraria y paulatina. Relación de tetracosano/ metano de 1 a 32.	147
Tabla 39. Componentes y composiciones del sistema, con agregado de propano de manera arbitraria y paulatina. Relación de tetracosano/ metano de 1 a 9.	147
Tabla 40. Composiciones de un sistema arbitrario con el agregado paulatino de n-butano, manteniendo la relación metano/ decano constante.....	149
Tabla 41. Fluidos Gas y Condensado, información extraída de Sun et al., 2014.....	150
Tabla 42. Composiciones del Batch nº2 correspondiente a la publicación de Gozalpour et al., 2003.	152
Tabla 43. Composiciones de sistemas de la publicación de Uribe Vargas et al. (59), 2004; a las temperaturas correspondientes.....	155
Tabla 44. Composiciones de sistemas de la publicación de Uribe Vargas et al. (60), 2005; a las temperaturas correspondientes.....	157

RESUMEN

En Latinoamérica, las herramientas de simulación termodinámica utilizadas por la industria petrolera son típicamente de origen europeo o norteamericano. Esto dificulta el asesoramiento, la adaptación y la disponibilidad de rápidas soluciones a algunos problemas específicos en los procesos de exploración y explotación de reservorios. Asimismo, el contexto económico en Sudamérica, la actividad y el nivel de reservas de hidrocarburos en la región, constituyen un contexto propicio para el desarrollo local de este tipo de simuladores y consultoría relacionada.

En este marco, se ha desarrollado un software para el cálculo de envolventes de fases y separaciones flash de mezclas multicomponente, que a la vez se plantea como el módulo inicial de un posible simulador PVT de mayor alcance.

A su vez, se realizó un relevamiento de información experimental en la literatura científica, confeccionándose una base de datos de fluidos sintéticos similares a distintos tipos de fluidos reales de reservorio, y definiendo un nuevo índice composicional que facilita su clasificación en términos cuantitativos.

Para llevar a cabo el modelado del comportamiento de fases de estos fluidos, se utilizaron las ecuaciones de estado cúbicas Peng-Robinson (PR) y RKPR, con estrategias específicas para las matrices de parámetros de interacción de cada modelo. Se estudiaron asimismo las sensibilidades respecto a estos parámetros de interacción en distintos fluidos, en base a perturbaciones respecto a las matrices default para cada modelo.

Por último, se realizaron diversos análisis de efectos composicionales, los cuales permiten conocer en mayor profundidad el comportamiento de fases de los fluidos, y la influencia de la composición en distintas situaciones o procesos de interés tecnológico, principalmente en el yacimiento, y que pueden darse también en el transporte del fluido y en la refinería, donde en base a separaciones de fases se obtienen los distintos cortes y productos derivados del petróleo.

Palabras clave: industria de hidrocarburos, simuladores termodinámicos, ecuaciones de estado, envolventes de fases, flash bifásico, parámetros de interacción binaria, efectos composicionales.

SUMMARY

The thermodynamic simulation tools utilized by the oil and gas industry in Latin America are typically from Europe or North America. This complicates the support, adaptation and availability of rapid solutions to some specific problems in reservoir exploration and production. In addition, the South-American economic context, the activity and the hydrocarbon reserves in the region, constitute a promising context for the local development of this type of simulators and related consultancy.

With this background, a new software for the calculation of phase envelopes and flash separations of multicomponent mixtures has been developed, which could be the first module of a larger PVT simulator.

A review of experimental information in the scientific literature was performed, designing a data base of synthetic fluids emulating different types of real reservoir fluids, and defining a new compositional index which facilitates their classification on an objective quantitative basis.

For the phase behavior modeling of these fluids, the Peng-Robinson (PR) and RKPR cubic equations of state were used, with specific strategies for the interaction parameter matrices of each model. Sensitivities with respect to those interaction parameters on different fluids were also studied, based on perturbations from the default matrices.

Finally, different analyses of compositional effects were made, which provide a deeper knowledge on the phase behavior of fluids and the influence of composition in different situations or processes of technological interest, mainly in the reservoir, and that can also take place in transport stages and in the refinery, where based on phase separation the different cuts and oil derivatives are obtained.

Keywords: Oil and gas industry, thermodynamic simulators, equations of state, phase envelopes, two-phase flash, binary interaction parameters, compositional effects.

INTRODUCCIÓN

La Ingeniería del equilibrio de fases es una herramienta fundamental para el estudio del comportamiento de fases de distintos tipos de mezclas, ya que al utilizar los modelos termodinámicos existentes para su cálculo, es posible obtener una descripción cuantitativa de las composiciones de las fases en equilibrio, en ciertos rangos de condiciones.

La simulación tiene como finalidad hacer los procesos más eficientes, lo que influye directamente en la economía de la industria petrolera y sus derivados. También permite en los procesos de investigación científica realizar cálculos numéricos, simulaciones y modelado computacional en escasos minutos.

Objetivo General

El presente P.I. se inserta en un objetivo de mayor alcance, en el que están involucrados el Director y Co-Director propuestos, y que consiste en desarrollar un software o simulador PVT para fluidos de reservorio, que pueda llegar a competir en el mercado sudamericano con los simuladores de empresas europeas y norteamericanas como Calsep, Petroleum Experts o CMG.

El primer módulo de este simulador se dedicará al cálculo y visualización de envolventes de fases y separaciones flash de mezclas multicomponente, además de la administración de los correspondientes datos experimentales.

En ese marco, se plantea el siguiente Objetivo General para el P.I.:

“Diseñar de manera conceptual, funcional y visual un software apto para el cálculo de envolventes de fases para mezclas multicomponente de composición definida y una base de datos de fluidos sintéticos integrada al mismo que permita determinar el comportamiento de diferentes fluidos sintéticos de interés en la industria de hidrocarburos”.

Objetivos Particulares

- Recopilar sistematizadamente, mediante revisión de la bibliografía disponible, información sobre mediciones experimentales de envolventes de fases de distintos fluidos de reservorio y sintéticos en el período de 1978 a 2008 principalmente.
- Generar una base de datos, la cual estará integrada al software desarrollado, con datos experimentales de envolventes de fases (puntos de saturación) y/o separaciones flash de fluidos sintéticos.
- Examinar y utilizar programas ya existentes de este tipo de software en la industria de hidrocarburos.
- Diseñar de manera conceptual, funcional y visual el primer módulo del software en cuestión.

- Determinar, utilizando el software a desarrollar, los efectos de la composición y de los parámetros de interacción de ecuaciones de estado sobre las envolventes de distintos tipos de fluidos sintéticos.

Para cumplir con los objetivos planteados y exponer los resultados obtenidos, el Proyecto Integrador se organizó en ocho capítulos.

Los Capítulos 1 y 2, presentan el marco teórico necesario para la comprensión de los contenidos relacionados a fluidos de reservorios y al modelado termodinámico.

El Capítulo 3 exhibe una revisión del software existente disponible con características similares al módulo que se propone desarrollar.

En el Capítulo 4 se introduce al módulo de software a desarrollar y las herramientas utilizadas para ello.

Posteriormente se confecciona una base de datos experimentales de sistemas multicomponente (Capítulo 5) y se define el Índice Composicional de Volatilidad Relativa (ICVR) que permitirá clasificar los fluidos sintéticos relevados (Capítulo 6).

El Capítulo 7 presenta las matrices default propuestas de los parámetros de interacción binaria para las ecuaciones de estado cúbicas Peng-Robinson (PR) y Redlich Kwong-Peng Robinson (RKPR) utilizadas en este Proyecto Integrador. Se analiza también el efecto que poseen estos parámetros en el cálculo de las envolventes de fase de sistemas multicomponente.

El Capítulo 8 analiza diversos efectos composicionales presentes en los fluidos sintéticos relevados y desarrolla cálculos de separaciones tipo flash, contrastando la información experimental con el modelado termodinámico.

CAPÍTULO 1

FLUIDOS DE RESERVORIO

CAPÍTULO 1: FLUIDOS DE RESERVORIO

1.1. Introducción

Los fluidos de reservorio están compuestos principalmente por hidrocarburos. Su comportamiento dentro del yacimiento y en la superficie está determinado por su composición química, la temperatura y la presión imperante. Ésta es una consideración primordial en el desarrollo y en el comportamiento del reservorio, afectando todos los aspectos de su exploración y producción.

Aunque un fluido de reservorio puede estar constituido por miles de compuestos, los fundamentos de su comportamiento de fases pueden explicarse analizando mezclas equivalentes de unos pocos componentes. La conducta de todos los fluidos reales de reservorio sigue básicamente el mismo principio, pero para facilitar la aplicación de la tecnología en la industria, han sido clasificados en diversas categorías expuestas en las secciones siguientes.

Se presenta en este capítulo inicial, como guía introductoria al tema de estudio, una síntesis e integración de conceptos principales contenidos en bibliografía de consulta básica al campo de estudio como son: Danesh, 1998 (1), Pedersen & Christensen, 2007 (2) y Smith et al., 2007 (3).

Hacia el final del capítulo, se presenta información concerniente a la utilización de este tipo de fluidos de reservorio como fuente energética, resultado de una búsqueda de información a nivel mundial -a través de la Agencia Internacional de Energía(4)- y luego a nivel nacional, a través del INDEC (5) y del Instituto Nacional de Petróleo y Gas(6).

1.2. Composición de fluidos de reservorios

Para realizar un análisis composicional de los fluidos de reservorio son utilizadas dos técnicas analíticas estándar:

- Cromatografía de gas (GC).
- Destilación en el punto de ebullición (TBP).

La técnica de GC se adapta mejor al análisis de muestras de gases. Una pequeña muestra de gas es inyectada en la columna cromatográfica y su desplazamiento dentro de este instrumento de medición depende de la estructura molecular, del tamaño y del punto de ebullición. Cada componente a la salida de la columna se muestra como un pico en el cromatograma, esto se puede visualizar en la Figura 1. Debido a que el número de componentes presentes en un gas es limitado, cada uno de ellos pueden ser identificados tanto cualitativa como cuantitativamente.

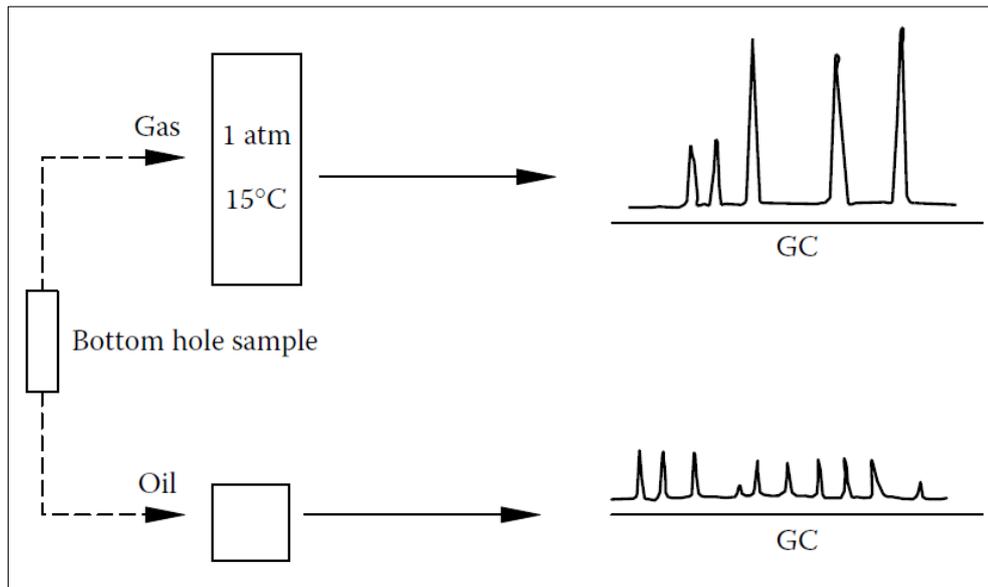


Figura 1. Ejemplo de análisis de GC.
Extraída de Figura 2.2 de Pedersen & Christensen, 2007 (2).

Por otro lado, el análisis TBP separa los componentes de un fluido según sus puntos de ebullición. Cada corte de destilación contiene material suficiente para medir la densidad y el peso molecular. La Figura 2 ilustra esquemáticamente el funcionamiento de esta práctica.

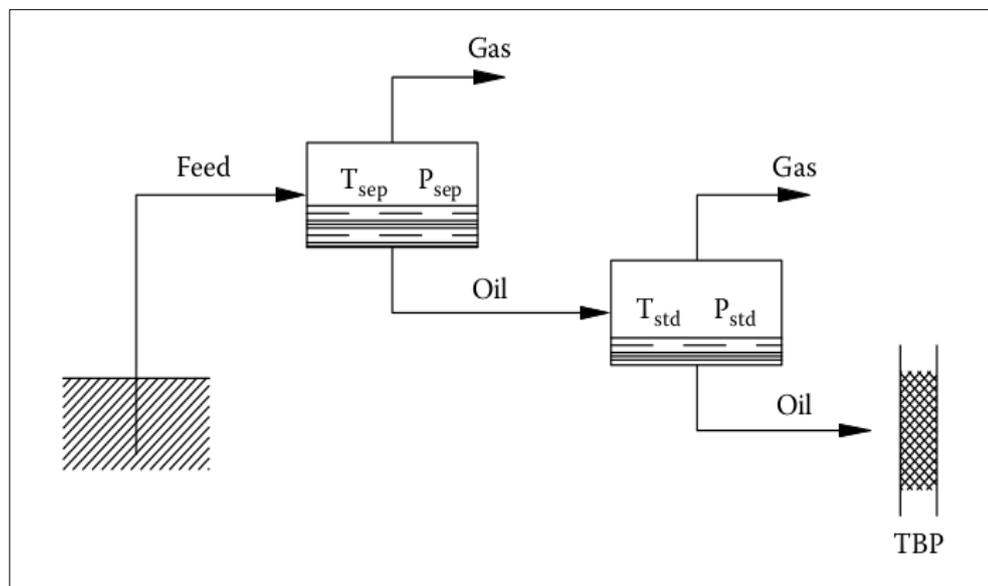


Figura 2. Ejemplo de análisis de TBP.
Extraída de Figura 2.3 de Pedersen & Christensen, 2007 (2).

El metano (C_1H_4) es el más simple de todos los hidrocarburos y es, a su vez, el más común de los constituyentes de este tipo de fluidos. Debido a que el metano sólo contiene un átomo de carbono, se refiere a él comúnmente como " C_1 ". Similarmente, el término " C_2 " es usado para representar al compuesto etano (C_2H_6), el término " C_3 " identifica al propano (C_3H_8), y así sucesivamente mientras se va recorriendo la serie de alcanos.

Los hidrocarburos con siete o más átomos de carbono se han agrupado históricamente en la llamada fracción “C₇₊”. Actualmente es frecuente resolver más cortes individuales y llegar hasta “C₂₀₊” o a veces incluso a “C₃₀₊”. Esta designación es utilizada debido a que los fluidos de reservorio pueden contener hidrocarburos tan pesados como “C₂₀₀” y sería muy laborioso considerar sus composiciones individuales en todo el fluido de yacimiento por la complejidad analítica asociada para identificar todos los compuestos uno por uno y por otro lado, para realizar cálculos con un número tan grande de compuestos. Por eso, se identifican los componentes más volátiles (y normalmente presentes en más cantidad) y después cortes C_n definidos como "todo lo que ebulle o se vaporiza entre dos temperaturas determinadas". Y más aún, después se organiza todo en un número menor de pseudo componentes, para facilitar los cálculos.

En particular, los componentes de la fracción “C₇₊” se pueden clasificar en las siguientes categorías: parafinas, naftenos y aromáticos.

Las parafinas consisten en segmentos de hidrocarburos con átomos de carbono conectados por enlaces simples. Se dividen en normal parafinas (n-parafinas) y en iso-parafinas. La serie de n-parafinas consiste en compuestos constituidos por cadenas lineales de átomos de carbono, mientras que las iso-parafinas contienen al menos una cadena lateral. Los compuestos parafínicos se incluyen en la serie alcanos.

Los naftenos son similares a las parafinas en el sentido de que están constituidos por el mismo segmento de hidrocarburos, pero difieren de ellas porque contienen estructuras cíclicas en su interior. Los segmentos de hidrocarburos y las estructuras cíclicas se encuentran conectados por enlaces simples. En consecuencia, los compuestos nafténicos son también llamados ciclo alcanos.

Los compuestos aromáticos a su vez, son análogos a los naftenos, contienen una o más estructuras cíclicas en su interior, sin embargo los átomos de carbono en estos compuestos están conectados por dobles enlaces. El benceno es el más común y simple de los compuestos aromáticos que pueden encontrarse comúnmente en un fluido de reservorio.

El porcentaje de contenido de compuestos parafínicos (P), nafténicos (N) y aromáticos (A) en un fluido de reservorio determinado es referido como la distribución PNA.

Los fluidos de yacimiento pueden contener también compuestos inorgánicos tales como nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. El agua, también está presente en algunos depósitos de gas y petróleo en forma intersticial. La influencia del agua en la mayoría de los casos es de una menor consideración, a menos que se formen estructuras sólidas de agua-hidrocarburo, conocidas como hidratos.

1.3. Propiedades de los constituyentes de los fluidos de reservorio

Los constituyentes de los fluidos de reservorio cubren un amplio rango de valores en sus propiedades físicas. Las propiedades de los hidrocarburos con el mismo número de átomos de carbono pueden ser sustancialmente diferentes. Por ejemplo, el compuesto n-hexano, metil-ciclopentano y benceno contienen cada uno de ellos seis átomos de carbono; sin embargo, sus propiedades son diferentes. La densidad del compuesto n-hexano en condiciones atmosféricas es más baja que la del metil-ciclopentano, mientras que la densidad de éste último es más baja que la del benceno. Esto sugiere que las densidades de los componentes con el mismo número de átomos de carbono incrementan de acuerdo al esquema $P < N < A$.

Las propiedades físicas de los constituyentes usuales en fluidos de reservorio pueden consultarse en la Tabla A del Anexo I y sus valores corresponden a la Tabla 1.1., perteneciente al libro de Pedersen & Christensen(2).

1.4. Comportamiento de fase de un fluido de reservorio

Los fluidos pueden presentarse en un yacimiento como un sistema en fase vapor, fases líquidas y/o sólidas.

Smith et al.(3), definen una fase como una región homogénea de materia, una parte del sistema que es físicamente distinta a las otras por límites definidos. La formación, desaparición, o variaciones en las propiedades de una determinada fase en un sistema de múltiples fases, son fenómenos a tener en cuenta. Sin embargo, al hablar del comportamiento de fases, nos referimos a un sistema que se encuentra en estado de equilibrio (a una determinada presión y temperatura), donde no se producen cambios con el tiempo, y a cómo la temperatura y presión pueden afectar o modificar ese estado de equilibrio.

Un sistema se encuentra en equilibrio cuando alcanza su nivel mínimo de energía, tal como se discutirá en capítulos posteriores. La hipótesis del equilibrio entre fases en contacto en un reservorio es válida en aplicaciones de ingeniería en la mayoría de los casos.

El estado de un fluido homogéneo puro se determina cada vez que se dan valores definidos a dos propiedades termodinámicas intensivas. Las propiedades intensivas son aquellas que no dependen de la cantidad de material (contrario a las propiedades extensivas), tales como la temperatura, densidad o el calor específico. En contraste, cuando dos fases de una sustancia pura están en equilibrio, el estado del sistema se establece mediante el valor de sólo una propiedad.

Por ejemplo, una mezcla de vapor y agua líquida en equilibrio, a 101.33 KPa sólo puede existir a 100 °C. Es imposible cambiar la temperatura sin modificar también la presión si se requiere que el vapor y el agua líquida continúen existiendo en equilibrio.

En el equilibrio, se puede formar un cierto número de fases coexistentes. El número de variables independientes para definir un sistema de este tipo, se determina por la regla de las fases de Gibbs que se describe a continuación.

Extendiendo a mezclas multicomponente, una fase compuesta por N componentes, se define por el número de moles de cada uno de ellos y por dos funciones termodinámicas, comúnmente temperatura y presión, es decir, por N + 2 variables. Las propiedades intensivas de este tipo de sistemas son, sin embargo, determinadas por sólo N + 1 variables.

Las concentraciones de los componentes no son independientes sino que se encuentran limitadas por:

$$\sum_i^N X_i = 1 \quad (1)$$

Donde x_i es la fracción molar del componente i.

Para un sistema con k fases, el número total de variables es igual a $k(N + 1)$. Sin embargo, la temperatura, presión y potencial químico de cada componente en todas las fases deben ser uniformes en condiciones de equilibrio, lo cual se verá con mayor detalle en capítulos posteriores.

Por lo tanto, el número de variables independientes, o grados de libertad, F, necesarios para definir un sistema multifase está dada por:

$$F = \kappa(N + 1) - (N + 2)(\kappa - 1) = N - \kappa + 2 \quad (2)$$

1.5. Compuestos puros

El comportamiento de fase de un compuesto puro se muestra en el diagrama de la Figura 3. En la misma, se muestran todas las condiciones en que las fases vapor y líquido pueden coexistir en el equilibrio de la línea AC. Cualquier fluido en cualquier otra condición de presión y temperatura, es insaturado monofásico según lo requerido por la regla de las fases.

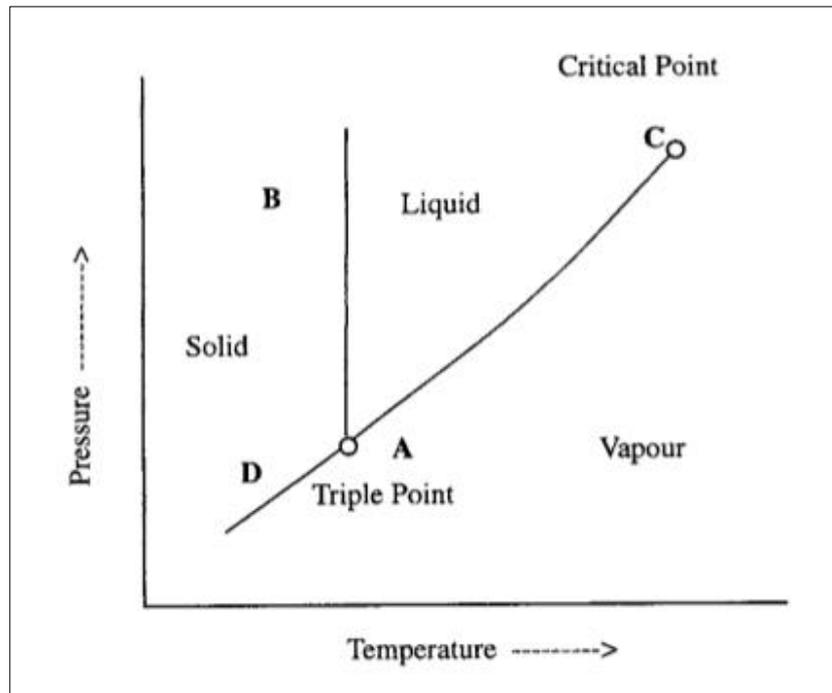


Figura 3. Diagrama Presión-Temperatura para una sustancia pura.
Figura extraída de la Figura 1.2 de Danesh (1).

El líquido por encima y a la izquierda de la línea AC se conoce como líquido subenfriado, mientras que por debajo y a la derecha de la misma, se lo denomina gas o vapor sobre-calentado. La línea AC es comúnmente conocida como la curva de presión de vapor, ya que describe la presión ejercida por el vapor que coexiste con su líquido a cualquier temperatura.

La temperatura correspondiente a la presión atmosférica se llama el punto normal de ebullición o simplemente el punto de ebullición del compuesto.

La línea AB en la Figura 3 es la línea de equilibrio sólido-líquido, que es también conocida como la curva del punto de fusión. La intersección de las líneas de líquido-vapor y líquido-sólido es el punto triple. Es el único punto donde pueden coexistir las tres fases de un sistema puro.

La línea AD es la línea de equilibrio sólido-vapor o la curva de sublimación.

En la Figura 4, se puede ver la variación de la densidad de un fluido saturado con la temperatura para un compuesto puro.

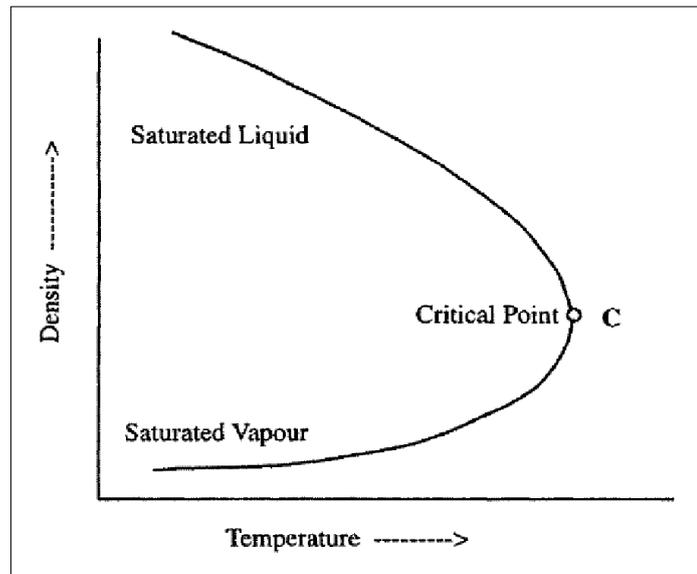


Figura 4. Variación de la densidad de un fluido puro saturado con la temperatura.
Figura extraída de la Figura 1.5 de Danesh(1).

En un fluido en equilibrio, la fase vapor es la fase menos densa mientras que la fase líquida es la más densa. Las densidades de las fases vapor y líquido se aproximan a medida que aumenta la temperatura, este comportamiento se mantiene hasta llegar al punto crítico en donde ambas fases se convierten en una sola. Por lo tanto, a una temperatura y presión superiores a su valor crítico, no puede llamarse al estado de un compuesto puro líquido o vapor.

El diagrama de presión-volumen de una sustancia pura se muestra en la Figura 5.

Considere el líquido comprimido, punto A, a una temperatura inferior a la temperatura crítica. La reducción de la presión del líquido a temperatura constante aumenta su volumen. Como el líquido es relativamente incompresible, la expansión del líquido es pequeña hasta que se alcanza la presión de vapor, en el punto B, donde se desarrolla la primera burbuja (*punto de burbuja*).

Para una sustancia pura, la presión permanece constante e igual a la presión de vapor, hasta que la última gota del líquido se evapora, punto D. Este punto, donde el vapor está en equilibrio con una cantidad infinitesimal de líquido se llama *punto de rocío*.

La continuidad de puntos de burbuja a varias temperaturas forma la curva de puntos de burbuja o líquido saturado, mientras que los puntos de rocío forman la curva de punto de rocío o vapor saturado. Las dos curvas se unen en el punto crítico e identifican juntas a la envolvente de fases, más conocida como campana de saturación para fluidos puros. Cualquier estado dentro de esta envolvente, como el punto M, implica dos fases en equilibrio, con el cociente molar del vapor/líquido igual a BM/MD .

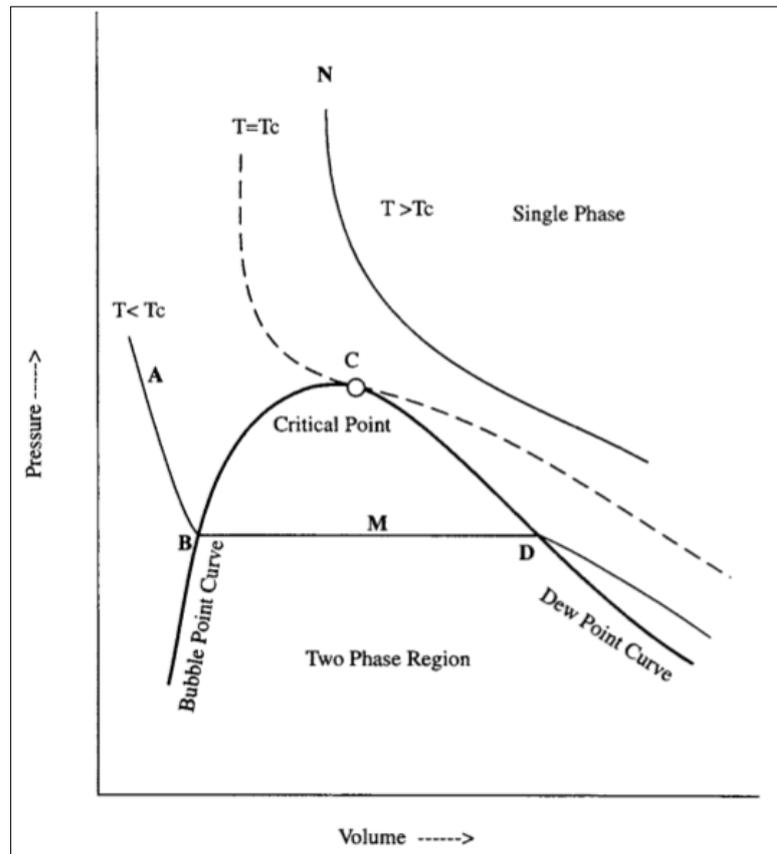


Figura 5. Diagrama Presión-Volumen para una sustancia pura.
 Figura extraída de la Figura 1.7 de Danesh (1).

El cambio de fase de líquido a vapor es acompañado por un gran aumento en el volumen a bajas temperaturas. El cambio de volumen por vaporización se reduce a cero en el punto crítico, lo que en realidad indica que ya no hay cambio de fase, y una fase tipo líquido se transforma gradualmente en una fase tipo vapor al sufrir una expansión isotérmica a T_c , pasando por un punto de inflexión de presión aproximadamente constante en la curva densidad (o volumen) versus presión.

Una expansión isotérmica de un líquido a una temperatura superior a la temperatura crítica, punto N, se produce mediante una disminución continua de la presión, y tampoco resulta en ningún cambio de fase. Este estado se llama fluido supercrítico.

1.6. Estados correspondientes

Todos los gases se comportan idealmente cuando la presión se acerca a cero. La relación presión/volumen de un gas ideal se puede describir mediante:

$$Pv = RT \quad (3)$$

Donde V es el volumen molar, P es la presión absoluta, T es la temperatura absoluta y R es la constante de los gases ideales. Por lo tanto un mol de cualquier gas ideal ocupa el mismo volumen a una presión y temperatura dada.

Las densidades de los gases reales, que no se comportan idealmente, generalmente a elevadas presiones, se pueden determinar mediante una extensión de la ecuación 3, en la cual se incluye el factor de compresibilidad Z.

$$Pv = ZRT \quad (4)$$

Según Smith et al.(3), las observaciones experimentales muestran que los factores de compresibilidad Z para diferentes fluidos exhiben una conducta similar cuando se correlacionan con una función de temperatura reducida (T_r) y una presión reducida (P_r); por definición:

$$T_r = \frac{T}{T_C} \quad (5)$$

$$P_r = \frac{P}{P_C} \quad (6)$$

Estas coordenadas termodinámicas adimensionales proporcionan las bases para la forma más simple del *teorema de estados correspondientes*: “Todos los fluidos cuando se les compara con la misma temperatura y presión reducidas, tienen aproximadamente el mismo factor de compresibilidad y todos se desvían del comportamiento del gas ideal casi el mismo grado”.

Las correlaciones de estados correspondientes de Z están basadas en este teorema y se conocen como correlaciones de dos parámetros porque requieren el uso de los dos parámetros reducidos T_r y P_r .

Aunque estas correlaciones están cerca de ser exactas para fluidos simples (Argón, Kriptón y Xenón), se observan desviaciones sistemáticas para fluidos más complejos. Los resultados mejoran de manera apreciable a partir de la introducción de un tercer parámetro de estados correspondientes, característico de la estructura molecular; el más popular de estos parámetros es el *factor acéntrico* ω .

El factor acéntrico para una especie química está definido como la diferencia evaluada en $T_r=0.7$:

$$\omega = -1.0 - \text{Log}(P_r^{sat})_{T_r=0.7} \quad (7)$$

Entonces, se puede enunciar el *teorema de estados correspondientes con tres parámetros*: “Todos los fluidos que tienen el mismo valor de factor acéntrico, cuando se les compara con la misma T_r y P_r , tienen el mismo valor de Z, y todos se desvían del comportamiento del gas ideal en el mismo grado”.

1.7. Mezclas multicomponente

El comportamiento de fase de un sistema multicomponente, es más complejo que aquel que se ha descrito anteriormente para un compuesto puro. Sin embargo, para fluidos de reservorio compuestos principalmente por hidrocarburos con estructuras similares, el

comportamiento de fase no es altamente complejo y se puede asimilar al de un sistema binario.

El diagrama presión-temperatura para una mezcla binaria simple, entre compuestos similares, es esquemáticamente mostrado en la Figura 6.

Dentro de la envolvente de fases coexisten dos fases, delimitadas por la curva de puntos de burbuja y la curva de puntos de rocío. Ambas curvas se encuentran en el punto crítico (punto C), donde las diferencias entre las dos fases desaparecen.

La presión más alta (punto B) y la temperatura más alta (punto D) en la envolvente de fase se llaman *Cricondenbar* y *Cricondentherm* respectivamente.

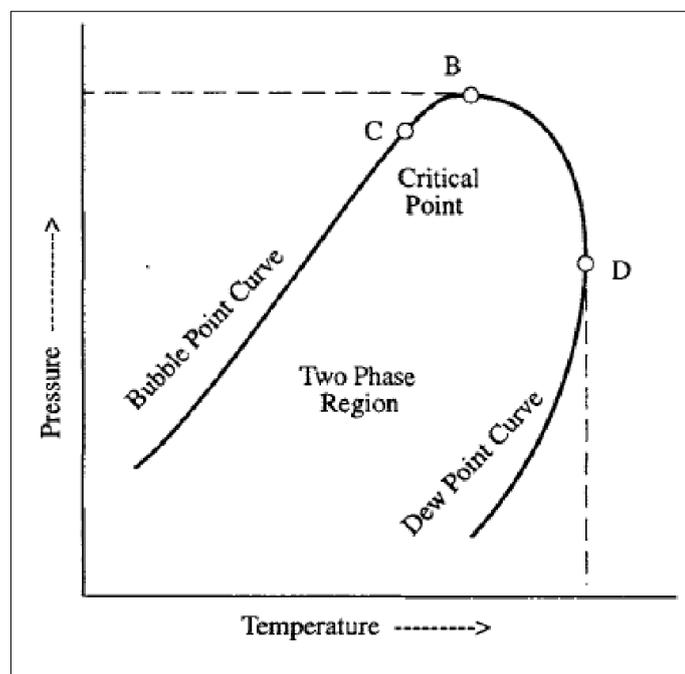


Figura 6. Diagrama Presión-Temperatura para una mezcla binaria.
Figura extraída de la Figura 1.9 de Danesh (1).

El diagrama presión-volumen para una mezcla binaria arbitraria se muestra en la Figura 7. Se debe tener en cuenta que la presión del sistema disminuye durante una expansión isotérmica entre los puntos de burbuja y los de rocío, contrario a lo que sucede con un compuesto puro (Figura 5).

El diagrama de fases de una mezcla está determinado por su composición. La temperatura crítica de distintas mezclas se encuentra entre las temperaturas críticas de los compuestos puros que las forman.

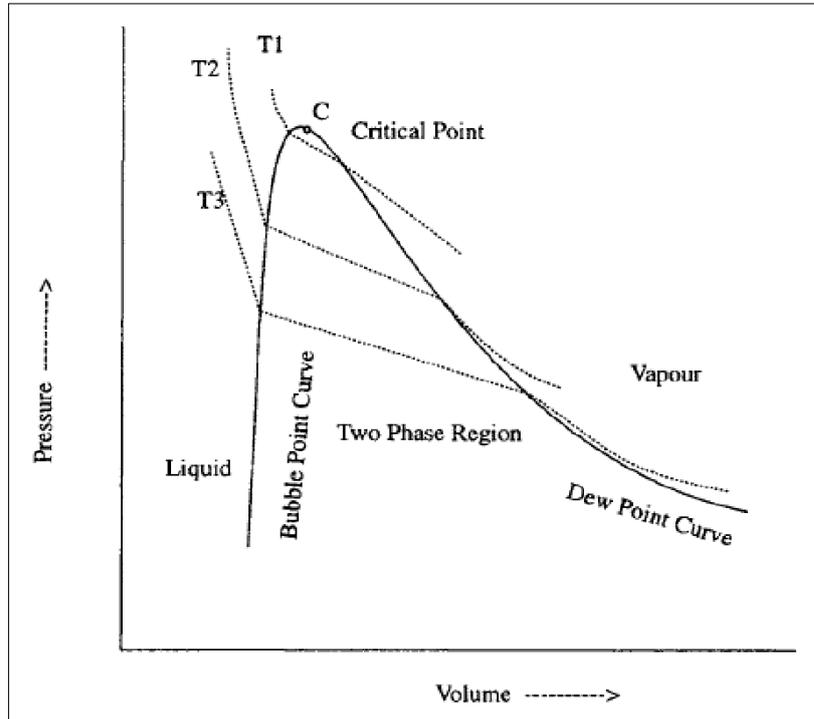


Figura 7. Diagrama Presión-Volumen para una mezcla binaria.
 Figura extraída de la Figura 1.10 de Danesh (1).

En la figura a continuación (Figura 8), se muestra un diagrama de fases de un sistema multicomponente de composición constante. La fases vapor y líquido coexisten en las condiciones de presión y temperatura dentro de la envolvente de fase.

Las proporciones volumétricas del líquido en la mezcla se muestran en las líneas de calidad constante. La distancia entre las líneas de calidad disminuye a medida que estas se acercan al punto crítico.

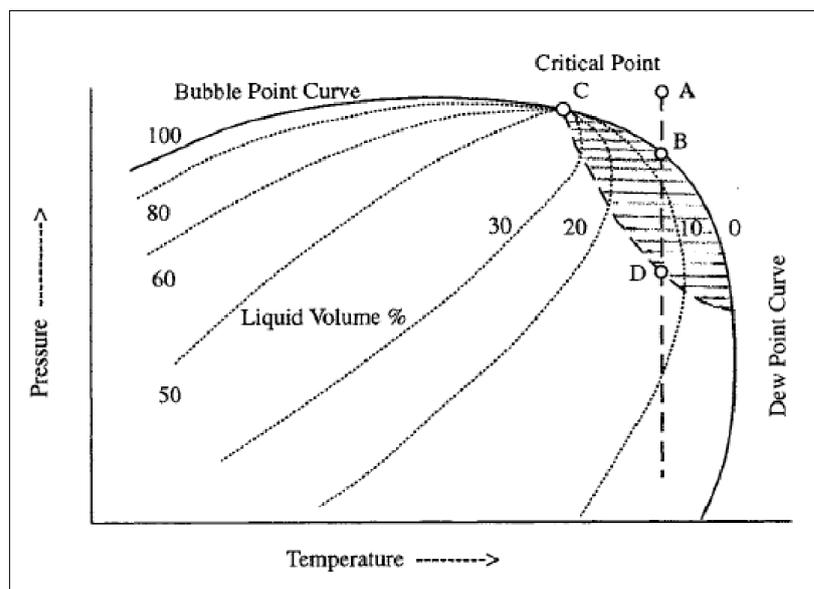


Figura 8. Diagrama de fase de un sistema multicomponente.
 Figura extraída de la Figura 1.13 de Danesh (1).

Pequeños cambios de presión o temperatura en una región cercana al punto crítico, provocan cambios de fase de importancia.

Una reducción isotérmica de la presión de un fluido en el punto A forma la primera gota de líquido en el punto de rocío, punto B. Mayores reducciones de la presión se traducirán en mayor condensación, según lo indicado por las líneas de calidad. Este fenómeno se conoce como *condensación retrógrada*.

La condensación se detiene en el punto D, alcanzándose un máximo de fase condensada. Una reducción de la presión posterior, producirá una vaporización de esta fase. La región sombreada del diagrama de fase se conoce como *región retrógrada*. El comportamiento anterior se produce sólo si la temperatura del gas se encuentra entre la temperatura crítica y la temperatura Cricondentherm.

La posición relativa del punto crítico para el Cricondentherm y el Cricondenbar en la envolvente de fase puede conducir a otros fenómenos retrógrados. La vaporización del líquido por disminución isobárico de la temperatura, que se muestra a continuación en la o por el aumento de la presión isotérmica se conoce como vaporización retrograda.

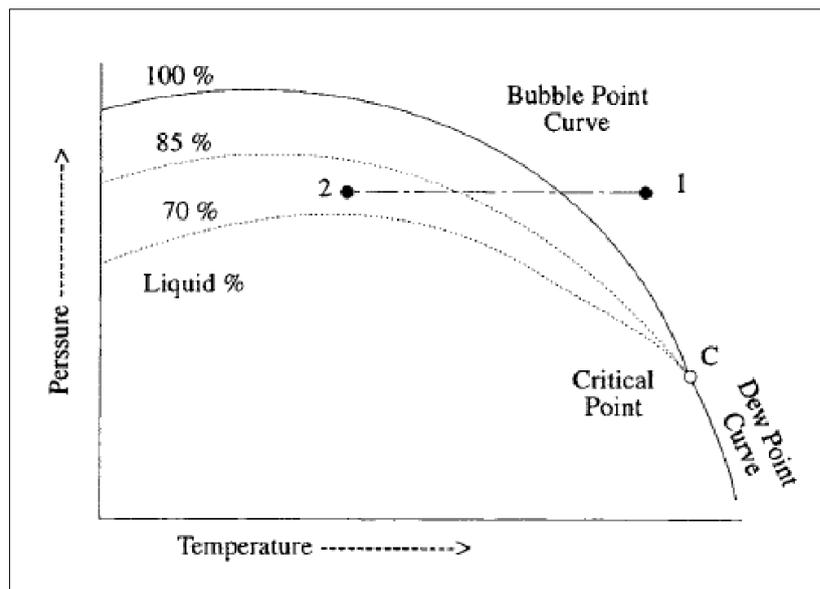


Figura 9. Vaporización retrógrada a presión constante.
Figura extraída de la Figura 1.15 de Danesh (1).

1.8. Clasificación de fluidos de reservorio

La Figura 8 expuesta anteriormente muestra el diagrama de fase de un sistema multicomponente de reservorio y puede ser utilizada para describir convenientemente varios tipos de fluidos de reservorio.

Un depósito contiene gas, si su temperatura es superior a la temperatura crítica del fluido, de lo contrario se encuentra en estado líquido. El agotamiento del reservorio resultará

en una condensación retrógrada si la temperatura del reservorio se encuentra entre la temperatura crítica y el Cricondenthem, mientras que el líquido no se formará si la temperatura se encuentra por encima de la misma.

En consecuencia, la localización de la temperatura de reservorio en el diagrama de fase puede utilizarse para clasificar los fluidos de yacimiento.

La temperatura de un reservorio está determinada por su profundidad mientras que el comportamiento de fases de un fluido de reservorio está determinado por su composición. La Tabla 1 muestra tanto el nivel contenido de metano como de fracción pesada C_{6+} , en diversas clases de fluidos de reservorio clasificados por Danesh (1). La información completa de la composición de estos fluidos se puede consultar en la Tabla B del Anexo I.

Tabla 1. Composiciones típicas en porcentaje molar de fluidos reales de reservorio clasificados por Ali Danesh.

Componentes	Dry Gas	Gas Condensate	Volatile Oil	Black Oil
C_1	81.13	79.14	69.59	36.47
C_{6+}	-	5.41	17.86	37.62

La temperatura crítica de mezclas compuestas predominantemente por compuestos pesados, es mayor que el rango normal de la temperatura de reservorio y por lo tanto este tipo de fluidos se encuentra en estado líquido.

1.8.1. Tipos de separación gas-líquido

Cuando la presión del reservorio cae por debajo del punto de saturación, el diagrama de fases del líquido del reservorio original ya no es válido para analizar el comportamiento del fluido remanente. Las fases gas y líquido se producen en una relación diferente a la de su estado original combinado, resultando en cambios de la composición general.

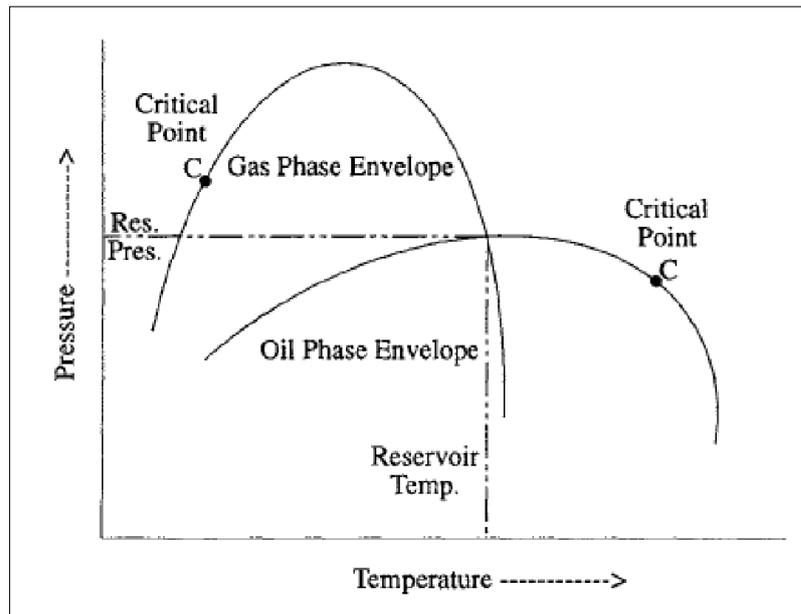


Figura 10. Diagrama de fase de un petróleo y el gas en cercanías del área de contacto oil/gas. Figura extraída de la Figura 1.18 de Danesh (1).

Un reservorio de hidrocarburos puede consistir en una capa de gas y una columna de petróleo, ambas separadas en el diagrama de fases representado en la Figura 10. Las dos fases se encuentran saturadas cuando la presión de saturación coincide idealmente con la presión del reservorio, por lo tanto, cuando se descubre un yacimiento de gas saturado, se espera una columna de petróleo por debajo de la capa de gas. Del mismo modo, un depósito de petróleo saturado puede indicar la presencia de capas de gas.

Los fluidos de yacimiento, son producidos y medidos en la superficie por el llamado "Stock Tank Oil" y el gas en condiciones normales (Figura 11).

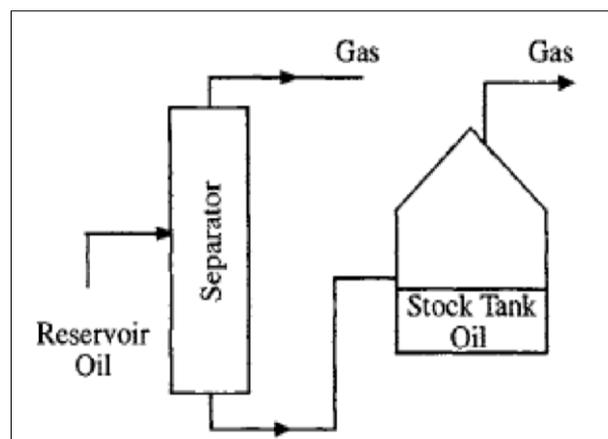


Figura 11. Diagrama esquemático de la estabilización producida de los fluidos de reservorio por "Stock Tank Oil" en condiciones estándares. Figura extraída de la Figura 1.19 de Danesh (1).

La relación volumétrica entre el gas y el líquido producido es considerada como el indicador más importante de la clase de un fluido de reservorio.

La relación gas/petróleo, GOR (Gas Oil Ratio) se define como el número de pies cúbicos de gas producidos en condiciones normales por barril de petróleo producido.

La gravedad específica de cada barril de petróleo generado varía para las diferentes clases de fluidos, por lo tanto, puede también utilizarse como un indicador.

La gravedad específica se puede expresar en grados API:

$$^{\circ}API = \left(\frac{141.5}{S_0}\right) - 131 \quad (8)$$

Donde S_0 es la gravedad específica del Stock Tank Oil, o densidad relativa al agua a 288 K.

El proceso de separación gas-líquido en el yacimiento depende de la saturación del condensado retrógrado. Al disminuir la presión de yacimiento por debajo de presión de rocío, el líquido condensado permanece inmóvil en contacto con el gas hasta alcanzar una saturación mayor que la crítica. El gas remanente se moverá hacia los pozos de producción y la composición del sistema gas-líquido estará cambiando continuamente. Bajo estas condiciones, el proceso de separación será de tipo diferencial con la fase líquida inmóvil y la gaseosa moviéndose continuamente. La separación diferencial es aquella donde la composición total del sistema varía durante el proceso.

En la separación instantánea o flash, tal como ocurre en los separadores mencionados anteriormente, las fases gas y líquido se mantienen en contacto sin cambio apreciable en la composición total del sistema y en agitación permanente, lo que permite el equilibrio entre las fases.

1.8.2. Tipos de fluidos de reservorio

Una de las clasificaciones más comunes de fluidos de reservorio se puede encontrar la bibliografía de Danesh (1) y consiste en las siguientes categorías:

- Gas Seco (Dry Gas).
- Gas Húmedo (Wet Gas).
- Gas y Condensado (Gas Condensate).
- Petróleo Volátil (Volatile Oil).
- Petróleo Negro (Black Oil).

Gas Seco (Dry Gas)

Estos fluidos están compuestos predominantemente por sustancias como metano, nitrógeno y dióxido de carbono. La Figura 12 muestra el diagrama de fase correspondiente.

La envolvente de fase es estrecha y está situada debajo de la temperatura de reservorio. Además, el fluido sigue siendo monofásico a las condiciones del separador.

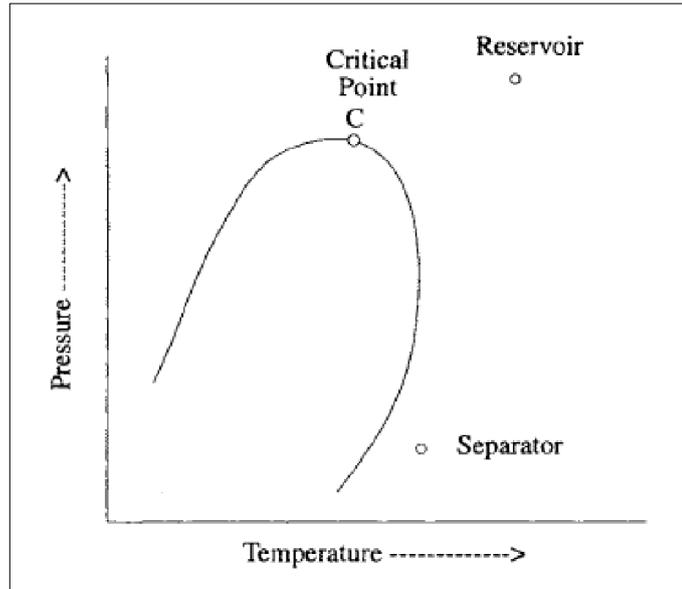


Figura 12. Diagrama de fase característico de un Gas Seco.
Figura extraída de la Figura 1.21 de Danesh (1).

Gas Húmedo (Wet Gas)

Este tipo de fluido de yacimiento se compone principalmente de metano y otros componentes ligeros, su envolvente de fase está situada a una temperatura por debajo de la temperatura de yacimiento, al igual que el Gas Seco.

Como se muestra en la Figura 13, no habrá una condensación del fluido en el agotamiento del reservorio (puntos de 1 a 2). Sin embargo en las condiciones del separador (que se encuentra dentro de la envolvente), se producirá una condensación en la superficie.

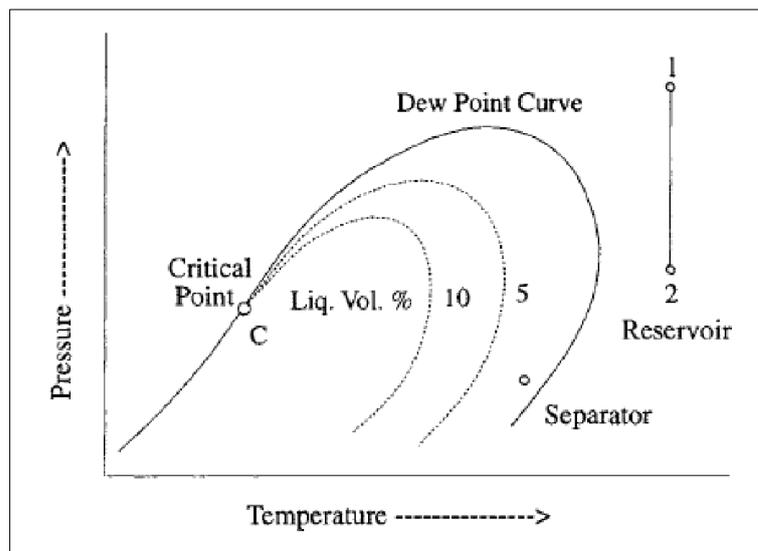
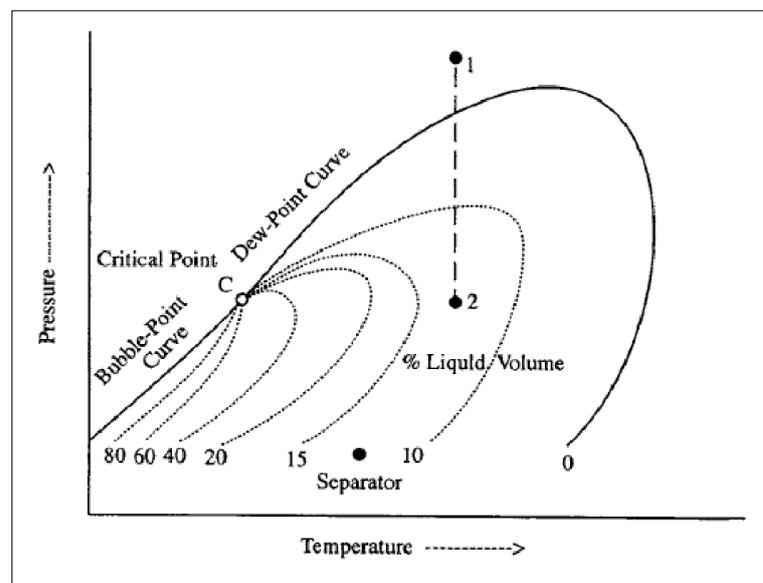


Figura 13. Diagrama de fase característico de un fluido tipo Gas Húmedo.
Figura extraída de la Figura 1.22 de Danesh (1).

Gas y Condensado (Gas Condensate)

En la Figura 14, se muestra un diagrama de fase típico para un Gas y Condensado. La presencia de hidrocarburos pesados expande la envolvente de fase en relación con un gas húmedo, por lo cual, la temperatura de reservorio se encuentra entre la temperatura de punto crítico y el Cricondentherm.

En este tipo de fluidos de reservorio, ocurre el fenómeno de condensación retrógrada, donde un líquido abandona al gas debido a que la presión cae por debajo de la presión de punto de rocío, esto se puede ver en la Figura 14 en la etapa 1 a 2. Normalmente se produce luego otra condensación en las condiciones del separador debido al enfriamiento, pero este condensado naturalmente no se pierde.



**Figura 14. Diagrama de fase esquemático correspondiente a Gas y Condensado.
Figura extraída de la Figura 1.23 de Danesh (1).**

Petróleo Volátil (Volatile Oil)

Este fluido posee similares características al Gas y Condensado, pero como contiene compuestos más pesados, se comporta como un líquido en las condiciones de reservorio. La envolvente de fase de un Petróleo Volátil es relativamente más amplia que la de un Gas y Condensado con una temperatura crítica más elevada debido a la presencia de los pesados.

En la Figura 15, se muestra dicha envolvente. La temperatura del reservorio está cerca de la temperatura crítica de la mezcla por lo cual el petróleo volátil también suele denominarse “near critical oil”.

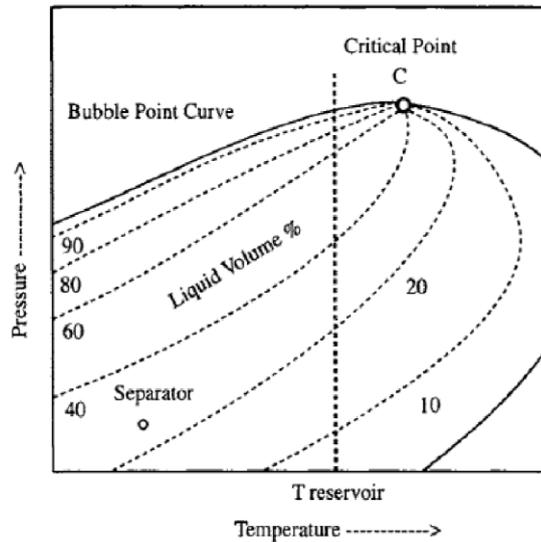


Figura 15. Diagrama de fase típico para un Petróleo Volátil.
Figura extraída de la Figura 1.25 de Danesh (1).

Debe tenerse en cuenta que las líneas de iso-volumenes son más estrechas a medida que nos acercamos a la curva de puntos de burbuja. De esta manera, una pequeña reducción de la presión por debajo de la presión del punto de burbuja, produce la evaporación de una fracción significativa de petróleo. De ahí, el nombre de Petróleo Volátil.

Petróleo negro (Black Oil)

Este tipo de fluidos son comúnmente encontrados en los reservorios. Se componen generalmente de más del 20% de fracciones pesadas C_{7+} . Su temperatura crítica se encuentra generalmente muy por encima de la temperatura de reservorio.

Su diagrama de fase típico se muestra en la Figura 16, en donde las líneas de calidad de líquido son ampliamente espaciadas a las condiciones de reservorio. Las condiciones del separador se encuentran en líneas de alta calidad.

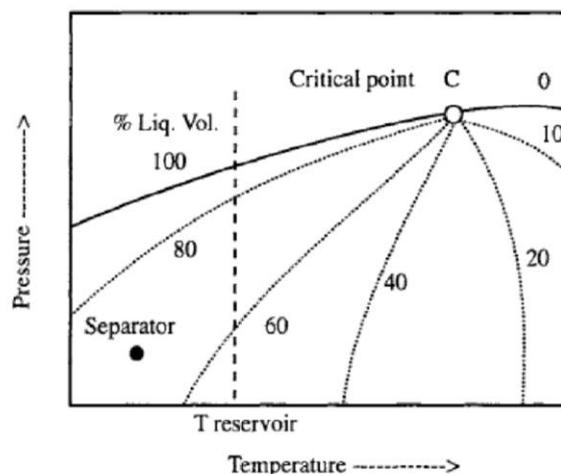


Figura 16. Diagrama de fase de un Petróleo Negro.
Figura extraída de la Figura 1.26 de Danesh (1).

Una clasificación similar y con igual importancia a la anterior se puede encontrar en la bibliografía de Pedersen & Christensen (2). Allí, se dividen a los fluidos de reservorio en cuatro categorías, según la localización de la temperatura de reservorio en relación a la temperatura crítica del fluido:

- Gas Natural (Natural Gas).
- Mezcla Cuasi-crítica (Near-Critical).
- Gas y Condensado (Gas Condensate).
- Petróleo Negro (Black Oil)

Se puede relacionar la categoría de Gas Natural de esta categoría, con los fluidos clasificados por Danesh (1) como Gas Húmedo y Gas Seco debido a que no existe condensación alguna a la temperatura de reservorio.

Se pueden consultar las composiciones genéricas completas de estos tipos de fluidos en las Tablas C a F del Anexo I. En la Tabla 2 se muestran sólo los contenidos en metano y en fracción pesada C_{6+} de los mismos.

Tabla 2. Composiciones típicas en porcentaje molar de fluidos reales de reservorio clasificados por Pedersen & Christensen.

Componentes	Natural Gas	Gas Condensate	Near-Critical	Oil
C_1	90.4	72.98	62.36	39.24
C_{6+}	0.014	8.09	15.03	57.84

1.9. Origen de fluidos de reservorio

Los fluidos de reservorio se originan de una materia prima formada principalmente por restos de organismos vivos acuáticos, vegetales y animales, que vivían en mares, lagunas o desembocaduras de ríos, en las cercanías del mar y se encuentran únicamente en los medios de origen sedimentario.

La materia orgánica se deposita y se va cubriendo por sedimentos; al quedar cada vez a mayor profundidad, se transforma en hidrocarburos, proceso que según las recientes teorías, es una degradación producida por bacterias aerobias primero y anaerobias luego. Estas reacciones desprenden oxígeno, nitrógeno y azufre, que forman parte de los compuestos volátiles de los hidrocarburos. A medida que los sedimentos se hacen compactos por efectos de la presión, se forma la "roca madre". El petróleo permanece en la roca madre, que es una roca poco porosa y permeable, lo que permite que se concentre y permanezca en ella.

Los hidrocarburos, tal como se encuentran en las profundidades de la Tierra, no tienen prácticamente ninguna utilidad. El inestimable valor que poseen lo van adquiriendo a través de las fases de su explotación industrial, que se enumeran a continuación:

1. Prospección o estudio geológico del terreno y del subsuelo.
2. Sondeo o perforación de la tierra para encontrarlo.
3. Extracción una vez localizado el yacimiento.
4. Transporte por vía marítima (petroleros) o por vía terrestre (oleoducto).
5. Refino en instalaciones de complejidad creciente para obtener los productos de consumo.
6. Petroquímica. Transformación química en productos derivados.

En la jerga petrolera, la expresión *upstream* comprende todas las operaciones previas al transporte del petróleo hacia la refinería (etapas 1 a 3). Mientras que el transporte en sí, se denomina *midstream* (etapa 4). Todo lo demás, es decir la refinación (etapa 5), procesos petroquímicos (etapa 6), y comercialización constituyen la fase denominada *downstream*.

1.10. Fluidos de reservorio como fuente energética

1.10.1. Contexto energético Mundial

El consumo mundial de energía es una variable que se encuentra en constante aumento y muestra la alta dependencia de los combustibles fósiles.

Según los datos proporcionados por la Agencia Internacional de Energía IEA (4), se puede verificar lo mencionado anteriormente. En el año 2012, el 61.8% de la demanda mundial de energía primaria se encuentra distribuida entre petróleo y gas y se agrega un 19.5% de carbón, lo que arroja una cifra de 81.3% de utilización de combustibles no renovables.

En la Figura 17 se puede confirmar que el petróleo es la fuente de energía utilizada más importante en la actualidad, representa el 36.1% de la demanda mundial de energía primaria.

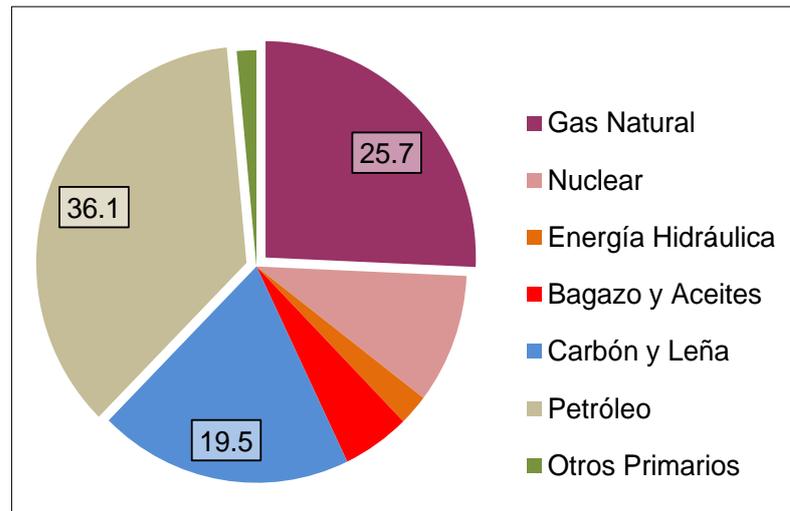


Figura 17. Distribución del suministro de energía a nivel mundial en el año 2012. Datos tomados de la Agencia Internacional de Energía (4).

1.10.2. Contexto energético nacional

En Argentina la dependencia de los combustibles fósiles es similar a la tendencia energética mundial observada. En la Figura 18 se puede observar la producción de energía primaria en Argentina en el año 2012.

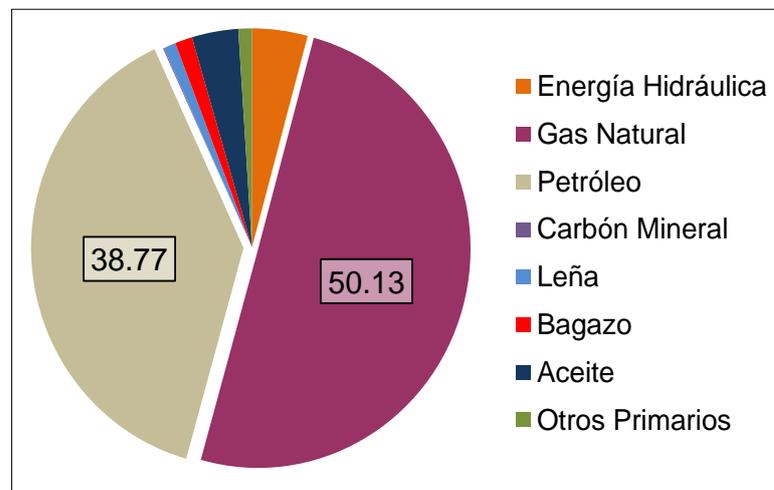


Figura 18. Producción de energía primaria en Argentina en el año 2012. Datos tomados del Instituto Argentino de Petróleo y Gas (6)

Se puede apreciar cómo se distribuye la oferta interna de energía primaria donde se muestra que petróleo y gas natural suman prácticamente el 90% de la oferta interna del país, en tanto que el carbón representa una porción despreciable del total de la producción nacional.

1.11. Cuencas de Hidrocarburos en Argentina

Para poder analizar con más profundidad el papel de los fluidos de reservorio y de su explotación a nivel nacional, se ha tomado información proporcionada por la Secretaría Argentina de Energía (7).

En la República Argentina se han identificado 19 cuencas sedimentarias, con una superficie total de aproximadamente 1.750.000 km². Cinco de estas cuencas tienen continuidad sobre la plataforma continental, mientras que otras tres se extienden bajo las aguas del mar. La superficie de las ubicadas sobre el continente es de alrededor de 1.350.000 km², y las de la plataforma continental de unos 400.000 km².

Actualmente, las cuencas productivas de hidrocarburos son cinco: Noroeste, Cuyana, Neuquina, Golfo de San Jorge y Austral o de Magallanes. Considerando solamente la porción emergida, su superficie abarca un 40% de lo que en la actualidad se conoce como cuencas útiles a los fines petroleros. Estas zonas de producción se pueden visualizar en la Figura 19.

Las cuencas productivas se describen brevemente a continuación.

1.11.1. Cuencas del Noroeste

Las regiones portadoras de hidrocarburos en el Noroeste Argentino tienen distinta edad geológica. Esto es consecuencia de que esta región ha sido en el transcurso del tiempo geológico, una persistente receptora de sedimentos.

Las áreas productivas se encuentran ubicadas tanto en el frente cordillerano oriental como en el ámbito geográfico de la llanura chaqueña.

1.11.2. Cuenca Cuyana

Esta cuenca se localiza en la provincia de Mendoza y se extiende hacia el sur de su ciudad Capital. La superficie útil desde el punto de vista petrolero es aproximadamente de 30.000 Km².

1.11.3. Cuenca Neuquina

La cuenca Neuquina, constituye una extensa comarca petrolera que abarca la provincia del Neuquén, sector occidental de La Pampa y Río Negro y la porción meridional de la provincia de Mendoza. Se halla moderadamente explorada considerando la relación entre número de pozos perforados y superficie total.

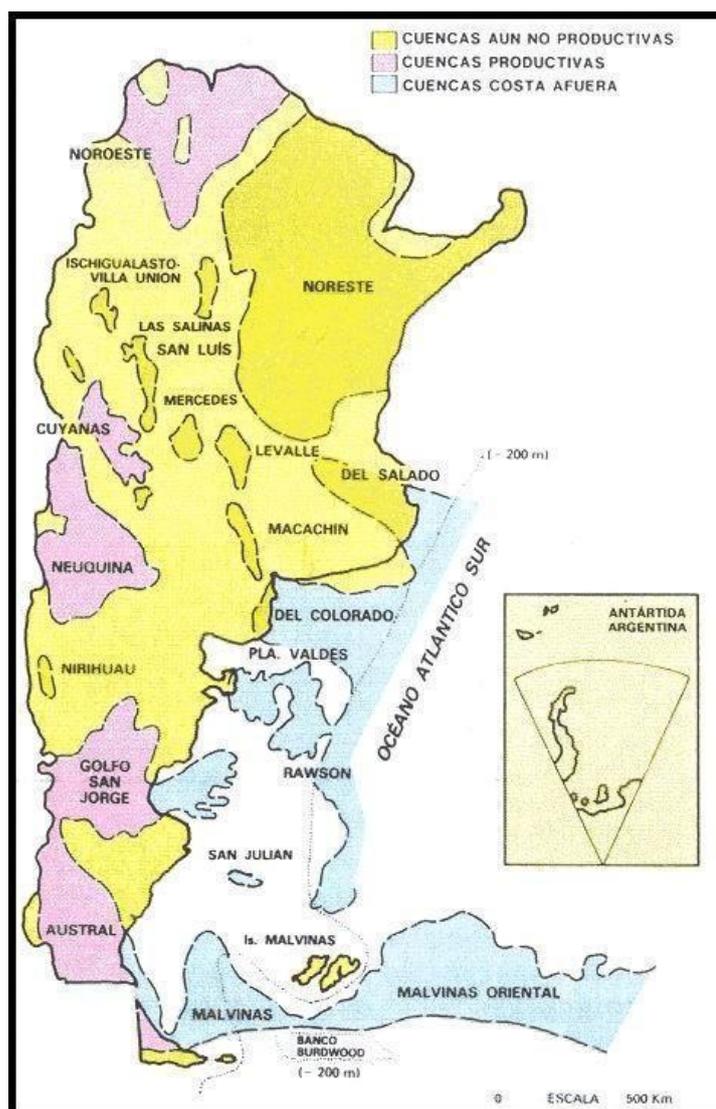


Figura 19. Mapa de Argentina con las cuencas productivas, no productivas y costa afuera. Figura tomada del sitio web de la Secretaría de Energía de la Nación(7).

1.11.4. Cuenca Golfo San Jorge

La Cuenca del Golfo San Jorge es una amplia región ubicada en la Patagonia central. Comprende la zona meridional de la provincia del Chubut, la parte norte de la provincia de Santa Cruz y gran parte de la plataforma continental argentina en el Golfo San Jorge.

El área total de la cuenca se estima en unos 200.000 Km² de los cuales 70.000 Km² (35%) tienen interés petrolero (posibilidades potenciales de contener hidrocarburos) según los conocimientos y datos actuales.

1.11.5. Cuenca Austral

Se extiende en el extremo sur del continente americano. Abarca una parte importante de la provincia argentina de Santa Cruz, la chilena de Magallanes, la zona oriental del

estrecho de Magallanes, la isla Grande de la Tierra del Fuego y una porción de la plataforma continental argentina lindante al este de las mismas.

Posee una superficie total de 170.000 Km² de los cuales, unos 23.000 Km² pertenecen al área de la plataforma continental.

1.12. Datos estadísticos relacionados

1.12.1. Pozos terminados

En el país se han terminado desde 1907 hasta fines de 1985, 24.400 pozos, de los cuales un 22.5% han resultado estériles, mientras que los restantes fueron productivos: 17.466 de petróleo y 1.457 de gas, que sumados dan un total de 18.923 pozos, o sea un 77.5% lo cual evidencia el grado de eficiencia alcanzado.

1.12.2. Reservas y producción

En las Figuras 20 y 21, se han representado las reservas y la producción de forma tal que resulten rápidamente comprensibles en cuanto a su distribución.

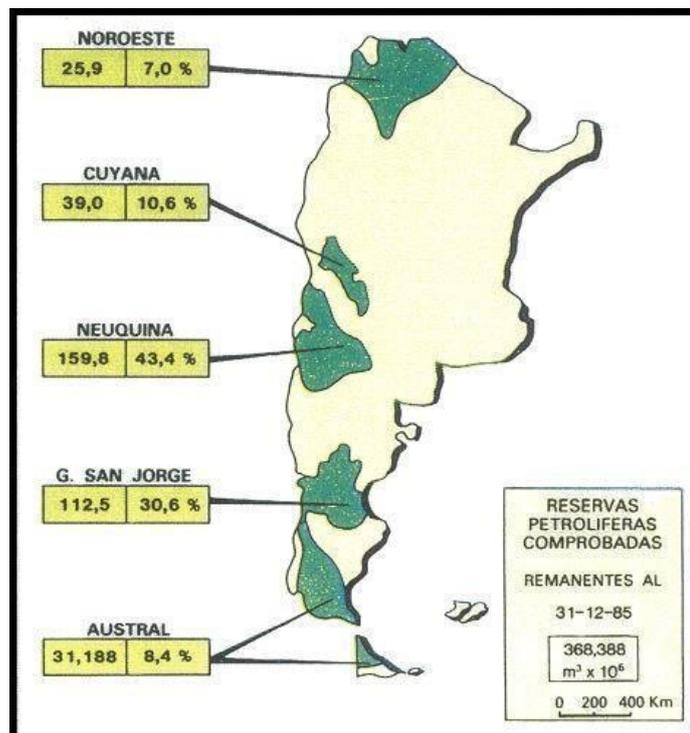


Figura 20. Reservas petrolíferas comprobadas: En los mapas se encuentran las magnitudes de las reservas (números a la izquierda) y la producción de cada cuenca (números a la derecha).

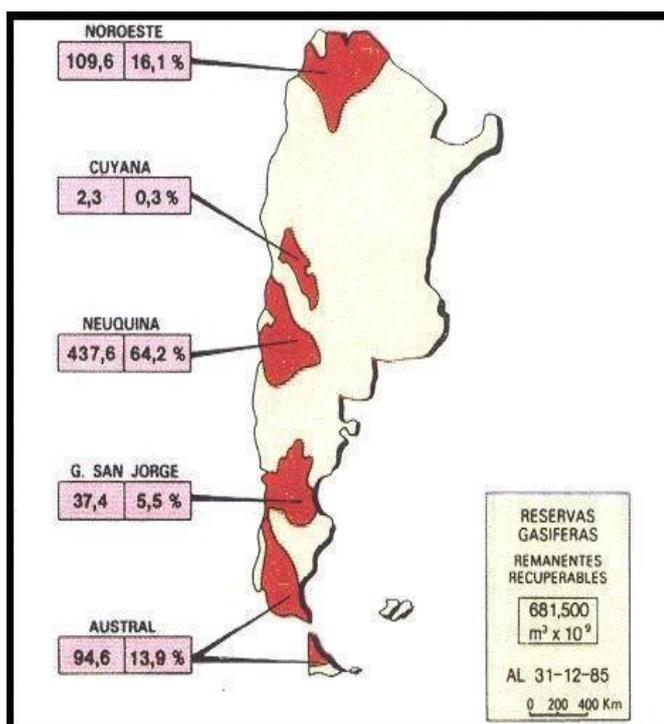


Figura 21. Reservas gasíferas en Argentina: En los mapas se encuentran las magnitudes de las reservas (números a la izquierda) y la producción de cada cuenca (números a la derecha).

De acuerdo a lo que puede apreciarse en las Figura 20 y Figura 21, el nivel de explotación de las cuencas de petróleo y gas, es elevado sobre todo en la cuenca neuquina en la cual se observa un mayor porcentaje de recuperación de estos fluidos de reservorio.

Cabe destacar que el gas tiene como principal aplicación ser fuente de energía mientras que la importancia del petróleo no reside únicamente en sus aplicaciones energéticas sino también en la utilización como materia prima para la síntesis de la mayoría de los productos químicos orgánicos y muchos inorgánicos.

La industria de refinación del petróleo transforma los crudos de petróleo en numerosos productos destilados, incluyendo gases licuados del petróleo, nafta, kerosene, combustible para aviación, gasoil, fuel oil, lubricantes, asfaltos y productos básicos para la industria petroquímica.

1.13. Reservorios no convencionales

Años atrás, el panorama energético del país era muy diferente, al punto que la Argentina exportaba petróleo y gas. Pero las cosas fueron cambiando. Al crecimiento demográfico y económico de los últimos años –que se tradujo en una mayor demanda de energía desde la industria pero, también, desde la población general–, se agregó el lento pero paulatino agotamiento de los recursos hidrocarbúricos convencionales, un fenómeno natural que se da en todo el planeta, debido a que se trata de un recurso no renovable.

Sin embargo, en los últimos tiempos apareció la posibilidad de explotar los recursos de reservorios no convencionales (*shale*) con los que cuenta el país en gran cantidad, en su subsuelo. De hecho, un reciente estudio de la Agencia de Información de Energía de los Estados Unidos (8) ubicó a la Argentina en el segundo puesto de la lista de países poseedores de los mayores recursos técnicamente recuperables en lo que hace al shale gas (el gas que se explota tradicionalmente, pero almacenado en formaciones geológicas no convencionales), tras China. La Figura 22 muestra las cuencas con formaciones de hidrocarburos no convencionales en Argentina.

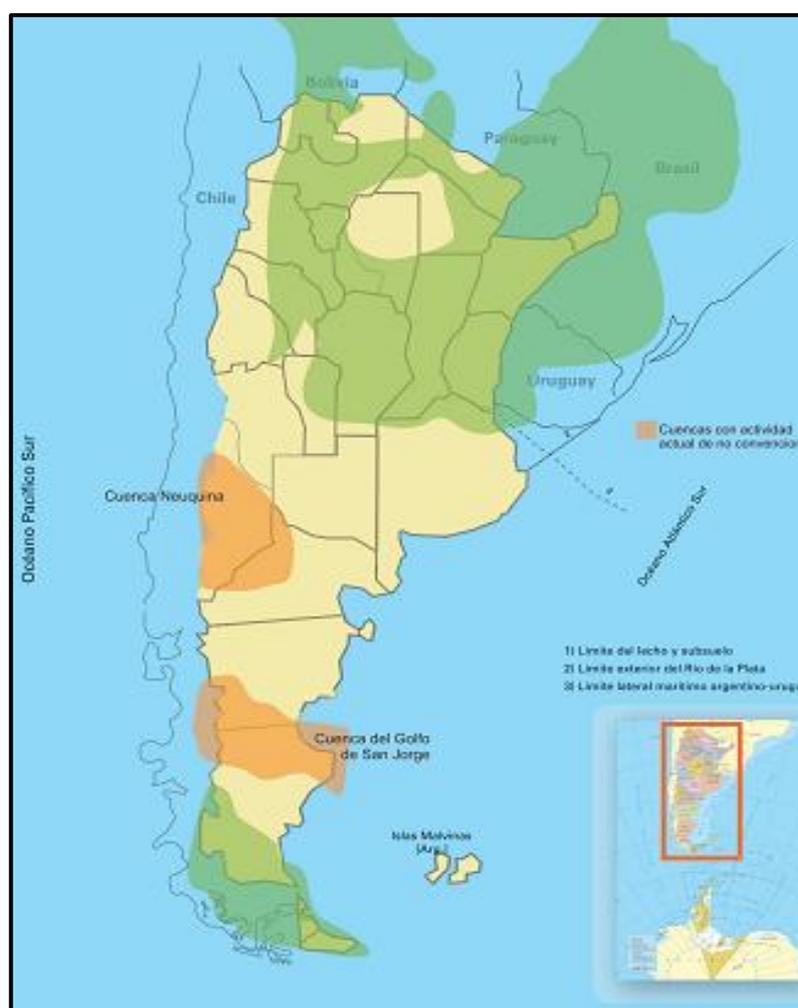
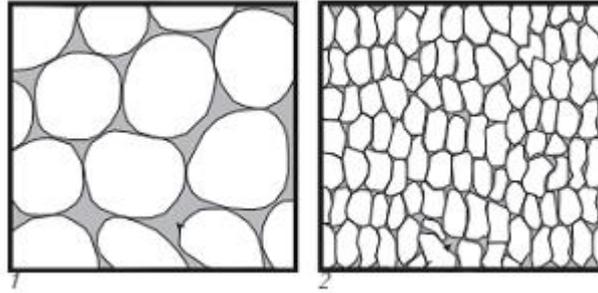


Figura 22. Cuencas con formaciones de hidrocarburos no convencionales en Argentina.
Figura extraída del sitio web del IAPG (6).

Estos hidrocarburos de reservorios no convencionales se explotan desde hace un siglo, a partir de los llamados yacimientos convencionales. Sólo cambia el tipo de roca en la que se encuentran, lo cual implica algunas diferencias respecto de las técnicas tradicionales de extracción. Se requiere de una tecnología más compleja y mayores inversiones iniciales. En la Figura 23 se puede diferenciar el tipo de roca que caracteriza a los reservorios convencionales de los no convencionales.



**Figura 23. 1 Roca porosa permeable. 2 Roca de baja porosidad y permeabilidad.
Figura extraída del sitio web del IAPG (6).**

Las formaciones convencionales, en ocasiones, pueden requerir estimulación hidráulica. Pero en el caso de los hidrocarburos no convencionales presentes en las rocas generadoras, siempre es necesario crear la permeabilidad para obtener los recursos, ya sea gas o petróleo; en general, a una escala mayor que la utilizada en la estimulación hidráulica de convencionales.

La diferencia entre convencionales y no convencionales está también en el comportamiento de la producción que proviene del pozo, en la cantidad de pozos necesarios y, como se dijo, en las magnitudes de la inyección de fluidos necesaria. Todo esto determina que las operaciones no convencionales requieran mayores inversiones iniciales que las convencionales.

1.13.1. El shale

El shale o roca de esquito es una formación sedimentaria que contiene gas y petróleo (shale gas y shale oil/tigh).

La característica definitoria del shale (Figura 24) es que no tiene la suficiente permeabilidad para que el petróleo y el gas puedan ser extraídos con los métodos convencionales, lo cual hace necesario la aplicación de nuevas tecnologías. Las mismas consisten en inyectar agua a alta presión conjuntamente con la aplicación de agentes de sostén (arenas especiales), lo que permite que los hidrocarburos atrapados en la formación fluyan hacia la superficie. Para contactar con un mayor volumen de roca, a nivel mundial se realizan perforaciones de pozos horizontales (Figura 25).

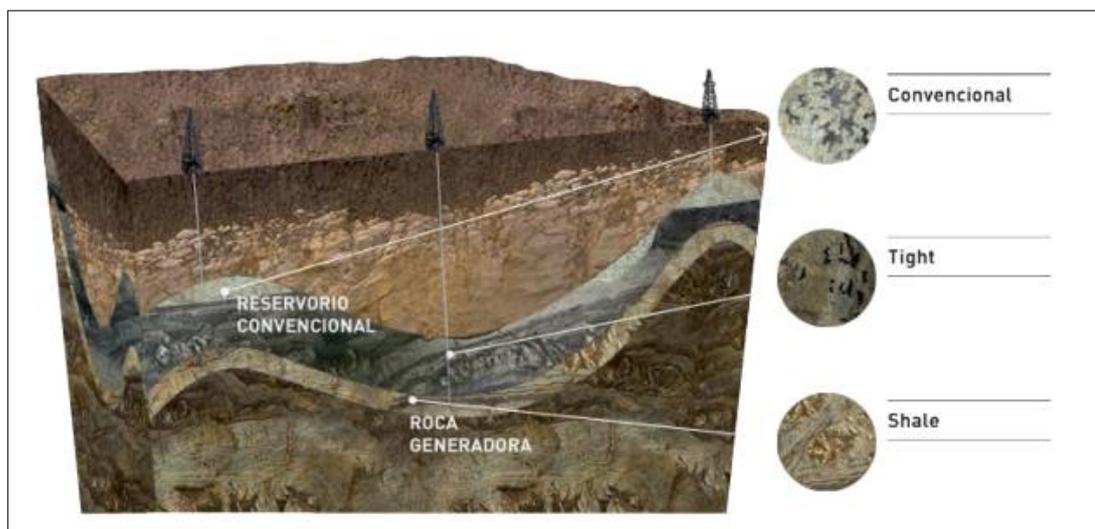


Figura 24. Esquema de la ubicación del Shale y Tight en la corteza terrestre.
Figura extraída del sitio web de Energía YPF(9).

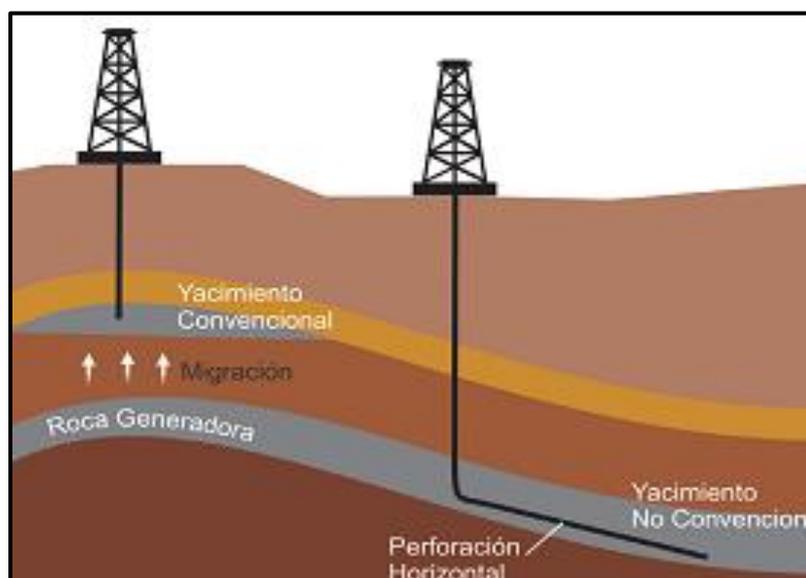


Figura 25. Esquema de un pozo vertical (izquierda) y un pozo horizontal (derecha).
Figura extraída del sitio web del IAPG (6).

1.13.2. Shale en el mundo

Los recursos del shale son conocidos desde principios del siglo XX, pero hasta hace algunas décadas no existía la tecnología para extraerlos. El shale oil ha producido un cambio de paradigma en la producción mundial de hidrocarburos y en los mercados energéticos, las reservas de shale oil ubican a la Argentina en el cuarto lugar tras Rusia, Estados Unidos y China. El shale gas también producirá un gran cambio en la Argentina, ya que cuenta con enormes recursos técnicamente recuperables, los cuales alcanzan los 802 billones de pies cúbicos, ubicándose como la segunda potencia de estos recursos, detrás de China. (Figura 26).

El mundo ha alcanzado hace pocos años su máxima capacidad de producción de petróleo convencional (alrededor de los 75 millones de barriles diarios -mbd-). Se estima que a escala global el consumo actual es de 90 millones de barriles diarios, y se prevé que para 2030 alcanzará los 105 millones de barriles diarios.

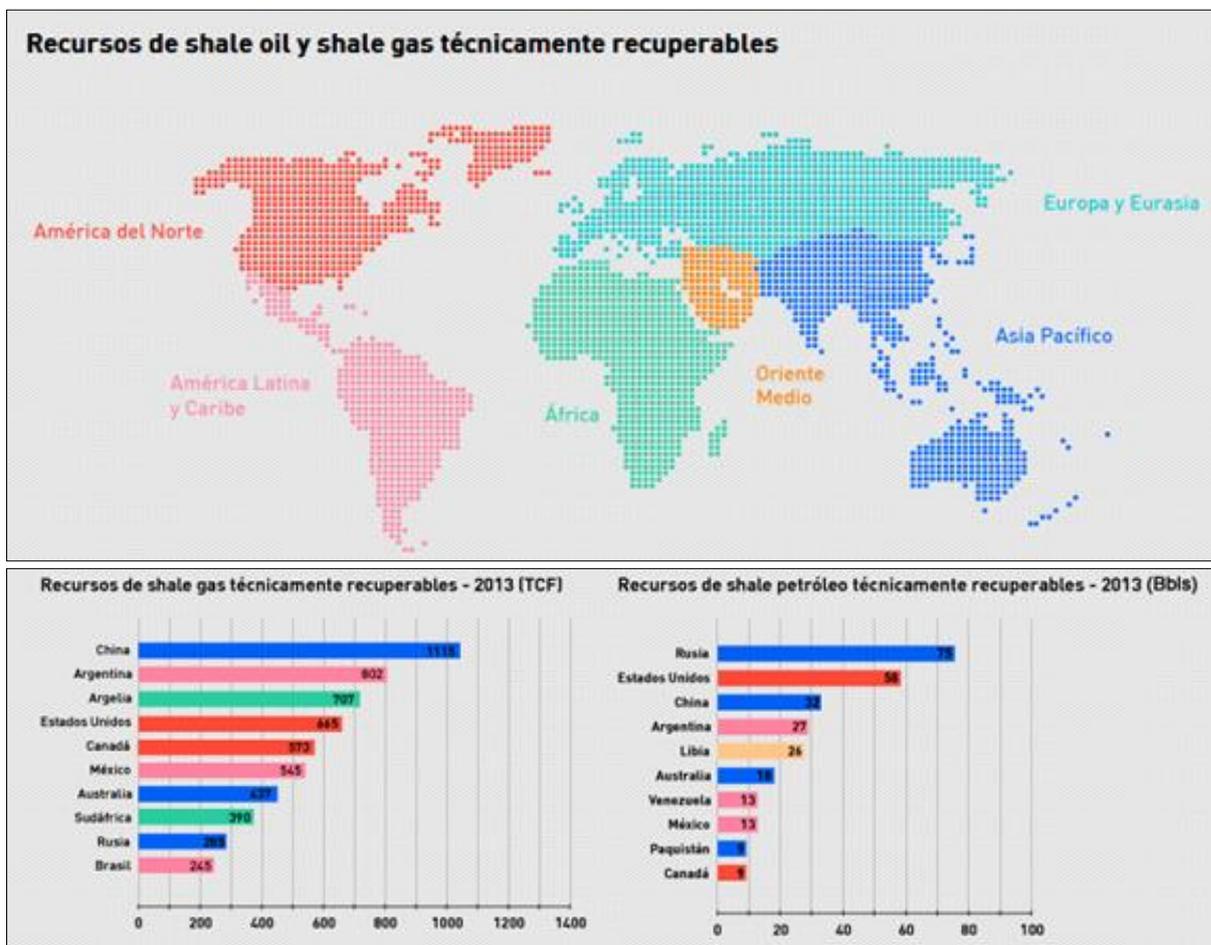
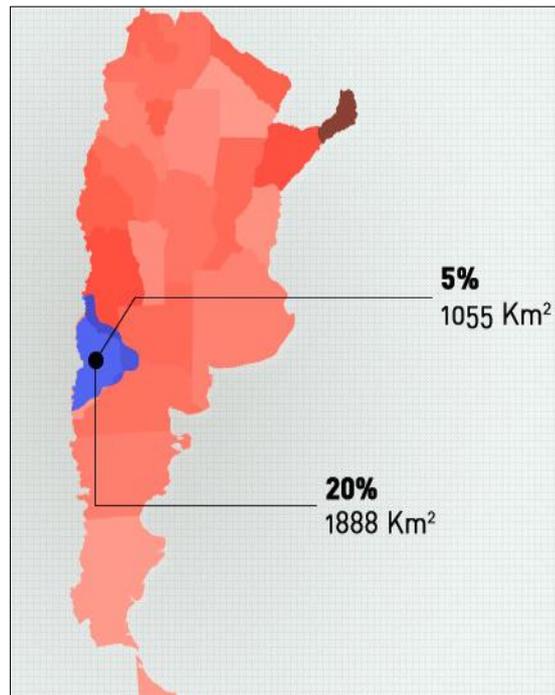


Figura 26. Mapa mundial con los Recursos de Shale oil y Shale gas.
 Figura extraída del sitio web de Energía YPF(9).

1.13.3. Shale en Argentina: Vaca Muerta

La formación Vaca Muerta cubre una superficie de 30.000 Km², de los cuales YPF posee la concesión de más de 12.000 Km² en la Cuenca Neuquina. Esta formación tiene tres propiedades geológicas que la convierten en una formación de shale de clase mundial: su tamaño, su espesor y su contenido de riqueza orgánica (Figura 27).

La producción del shale gas y shale oil en la Argentina abre un nuevo paradigma energético, lo cual permitirá garantizar el autoabastecimiento energético por los próximos 50 años. Con el desarrollo del 15% de Vaca Muerta podría cubrirse el déficit energético del país.



**Figura 27. Desarrollo de Petróleo y Gas en Vaca Muerta.
Ventana de Petróleo (5%), Ventana de Gas (20%).
Figura extraída del sitio web de Energía YPF (9).**

Tal como se ha expuesto, la energía es la base fundamental para el desarrollo. Las principales fuentes de energía en la Argentina y en el mundo, por el momento, son las derivadas de fluidos de yacimiento. Una gran parte del crecimiento económico y social se sostiene actualmente en los hidrocarburos, sin ellos no habría producción, transporte, insumo de la industria, etc. Es por ello que es sumamente importante estudiar el comportamiento de fase de los fluidos de reservorios para lograr mayor rendimiento en la explotación de los mismos.

CAPÍTULO 2
INGENIERÍA DEL EQUILIBRIO
DE FASES

CAPÍTULO 2: INGENIERÍA DEL EQUILIBRIO DE FASES

2.1. Introducción

Cada yacimiento de petróleo está constituido por una mezcla de hidrocarburos diferentes. Estas mezclas pueden contener, además de carbono e hidrógeno, cantidades variables de elementos tales como azufre, nitrógeno y oxígeno.

El conocimiento preciso y confiable del comportamiento de fases y de sus datos volumétricos asociados, son elementos esenciales para el adecuado manejo de fluidos de yacimiento. Esta información es necesaria para evaluar los reservorios, para desarrollar el plan de recuperación óptima y para determinar la cantidad y calidad de los fluidos producidos, entre otras cosas.

En el agotamiento de estos yacimientos, la presión disminuye a medida que los fluidos son recuperados, mientras que la temperatura del mismo permanece prácticamente constante. Por lo tanto la variable principal que determina el comportamiento de estos fluidos es la presión. Durante su producción se generan, no sólo cambios en las propiedades del fluido, sino también la formación de nuevas fases o la eliminación de algunas de las existentes.

El equilibrio de fluidos y las aplicaciones de ingeniería asociadas, son de interés en muchos campos. La termodinámica ha sido utilizada para investigar equilibrios de fluidos y reducir criterios generales y leyes a herramientas prácticas.

2.2. El mundo de los equilibrios de fase en procesos químicos

Según Brignole y Pereda (10), el mundo de la termodinámica del equilibrio de fases tiene cuatro puntos cardinales (Figura 28):

1. La planta química o proceso.
2. El laboratorio.
3. El modelado termodinámico del equilibrio de fase.
4. El simulador.

En la Figura 28 se ilustra el flujo de información entre los principales sectores involucrados.

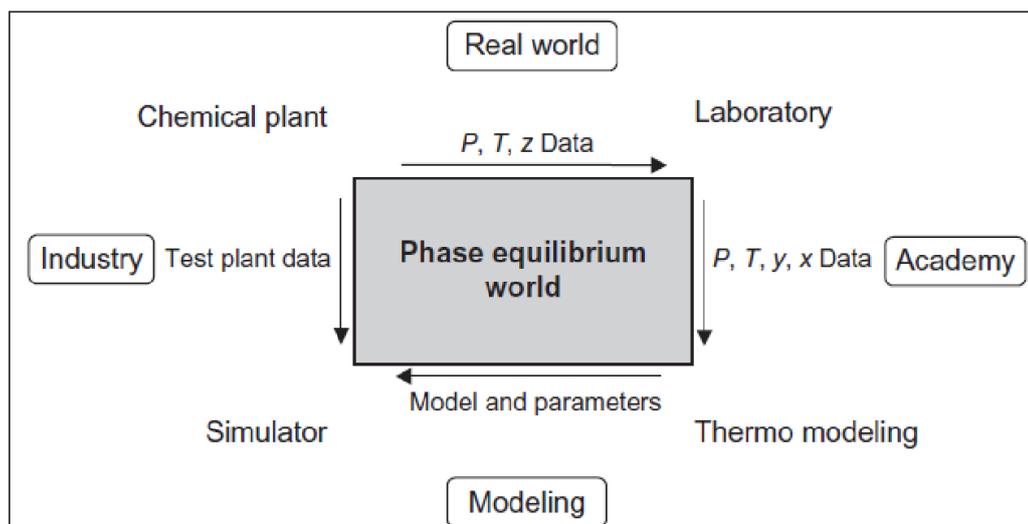


Figura 28. El mundo del equilibrio de fase, Brignole y Pereda (2013).

El intercambio de información entre el laboratorio y la planta química es común, así como la interacción entre el modelado termodinámico y el laboratorio. Sin embargo, la información sobre el proceso de la planta química rara vez se utiliza en el modelado de equilibrios de fase. La parametrización de los modelos termodinámicos generalmente se basa en información binaria experimental. Estos modelos y sus parámetros están disponibles en los simuladores actuales.

Los simuladores de procesos se utilizan normalmente en la industria para lograr que los modelos termodinámicos respondan a las necesidades del proceso. En el mundo industrial, el simulador y el proceso real coexisten y se hacen suposiciones para que coincidan los resultados del simulador con los datos de la planta. Esto podría conducir a graves errores en la estimación de parámetros que influyen en la toma de decisiones importantes, tales como renovación de proyectos, optimización de procesos y nuevos diseños. Si existiera en cambio, un flujo de información continuo desde la planta industrial a los restantes sectores intervinientes, que a su vez intercambian información entre ellos, se obtendrían resultados muy provechosos en el diseño y la optimización del proceso.

La necesidad de información sobre las propiedades fisicoquímicas de compuestos puros y sus mezclas está siempre presente en la síntesis, diseño, simulación, control y optimización de plantas químicas.

Desde el punto de vista de la moderna industria química y su desarrollo sostenible, las propiedades asociadas con el equilibrio entre fases, es decir, vapor-líquido (VL), líquido-líquido (LL), gas-líquido (GL) y sólido-líquido (SL), juegan un papel dominante. Otras propiedades de interés están relacionadas con las funciones termodinámicas de energía, transporte y propiedades volumétricas.

En el diseño o la concepción de un nuevo proceso, se requiere una gran cantidad de información experimental. El escenario de condiciones de fase en una planta es

infinitamente variado, y los datos experimentales cubrirán sólo algunas regiones. Cuanto más abundantes y confiables sean los datos experimentales, se obtendrán mejores predicciones de las propiedades físicas y termodinámicas.

Sin embargo, la probabilidad de encontrar la información requerida generalmente se limita a compuestos puros o mezclas binarias. Las modernas ecuaciones de estado, sobre la base de constantes físicas de componentes puros y unos pocos parámetros empíricos, se utilizan para obtener las relaciones presión/volumen/temperatura (PVT) para compuestos puros y sus mezclas.

El término propiedades PVT es generalmente usado para expresar el comportamiento volumétrico de un fluido de reservorio en función de la presión y la temperatura a la que está sometido. Estas relaciones se expresan matemáticamente en forma de ecuaciones de estado, que proporcionan los fundamentos para la descripción cuantitativa del comportamiento de los fluidos reales.

2.3. Equilibrio en sistemas multicomponente

Como los cambios dentro del reservorio requieren tiempos considerables, es razonable suponer que todas las fases de salida, en cualquier punto del mismo, están en equilibrio. Por lo tanto, el problema se reduce básicamente a la determinación de las condiciones de equilibrio para un sistema multicomponente.

Como se define en Smith et al.(3), el equilibrio es una palabra que denota una condición estática, es decir, la ausencia de un cambio. En termodinámica, significa no sólo la ausencia de un cambio, sino también de cualquier tendencia hacia el cambio. El equilibrio entre fases de un sistema se alcanza cuando el potencial químico de cada especie presente, es el mismo en todas las fases que lo componen.

El potencial químico proporciona el criterio fundamental para el equilibrio de fase, no obstante presenta características que desalientan su uso. La energía de Gibbs y por lo tanto el potencial químico se definen con relación a la energía interna y a la entropía, porque se desconocen los valores absolutos de la energía interna y también se desconocen para el potencial químico. Aunque esta característica no impide el uso de los potenciales químicos, la aplicación del criterio de equilibrio se facilita mediante la introducción del concepto de fugacidad, una propiedad que toma el papel del potencial químico pero que no muestra sus características menos deseables.

El coeficiente de fugacidad, definido como la relación entre la fugacidad y la presión para cada componente en cualquier fase, es relacionado con la presión, temperatura y el volumen según la siguiente ecuación:

$$\ln \theta_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z_i = 1, 2, \dots, N \quad (9)$$

El coeficiente de fugacidad puede expresarse utilizando derivadas de cualquiera de las cuatro funciones termodinámicas para la energía U, H, A o G, que se encuentran definidas en las siguientes ecuaciones:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (10)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (11)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (12)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (13)$$

El coeficiente de fugacidad al estar definido en función de propiedades residuales a temperatura y presión constantes, la energía libre de Gibbs (G) es la que presenta una relación más directa o explícita.

Sin embargo, las primeras ecuaciones de estado cúbicas fueron presentadas como relaciones entre las variables termodinámicas P, V y T. Más aún, todas ellas tomaron la forma de expresiones explícitas para el cálculo de P en función de V y T. Siendo entonces T y V las variables independientes, es la energía residual de Helmholtz (y no U, H o G) la que debe modelarse para poder calcular cualquier propiedad termodinámica.

Por esta razón, se entiende a toda ecuación de estado como un modelo de la energía residual de Helmholtz para fluidos en función de T, V, el vector de números de moles n y los vectores de parámetros que caracterizan tanto a los compuestos puros como a las interacciones entre los mismos.

Mediante un tratamiento matemático de la ecuación 10, se puede obtener la función de energía residual de Helmholtz:

$$A^r(T, V, n) = - \int_{\infty}^V (P - \frac{nRT}{V}) dV \quad (14)$$

Sin embargo, muchas veces es más conveniente utilizar la derivada parcial de la energía residual reducida de Helmholtz (F^r):

$$F^r = \frac{A^r(T, V, n)}{RT} \quad (15)$$

2.4. Ecuaciones de estado (EOS)

La mayoría de los cálculos PVT realizados para el petróleo y las mezclas de gases se basan en una ecuación cúbica de estado. Este tipo de ecuaciones se remontan a la ecuación de van der Waals (1873). Las ecuaciones cúbicas de estado más comúnmente utilizadas en la industria del petróleo, son muy similares a la ecuación de van der Waals.

La primera ecuación de estado cúbica de uso generalizado fue la presentada por Redlich-Kwong en 1949; Soave (1972) y Peng-Robinson (1976 y 1978) quienes desarrollaron esta ecuación en la década de 1970. En el año 1982, Peneloux et al,

presentaron un concepto de volumen de cambio con la finalidad de mejorar las predicciones de densidad líquida de las dos ecuaciones anteriores.

El aumento del uso de ecuaciones de estado cúbicas se ha producido en los últimos treinta años debido a la disponibilidad y al poder de la computación que ha hecho posible, en cuestión de segundos, llevar a cabo millones de equilibrio de fase multicomponente y cálculos de propiedades físicas utilizando una ecuación de estado como base termodinámica.

2.5. Ecuaciones de estado extensibles a mezclas

Tradicionalmente, una ecuación de estado, utilizada para el cómputo de propiedades en mezclas contiene dos parámetros fundamentales, denominados a y b:

- Un parámetro atractivo o energético (a) con distintas unidades según el caso, pero que puede adimensionalizarse con la temperatura.
- Un parámetro de tamaño (b) con unidades de volumen o longitud, también conocido como parámetro repulsivo.

Una ecuación de estado se denomina *de dos parámetros* cuando la especificación de a y b basta para definir la curva presión-volumen, a una temperatura dada. Si existen más parámetros que determinan la dependencia de la presión con el volumen, se requerirán reglas de mezclado para su cómputo, entonces la EOS será de más parámetros.

El primer modelo en incorporar los parámetros a y b para representar las desviaciones del comportamiento de gas ideal y la continuidad entre los estados de líquido y vapor fue la ecuación de van der Waals (1873).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (16)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación, se conoce como repulsivo y el segundo como término atractivo.

Un comportamiento volumétrico típico de la ecuación de estado de van der Waals aplicado a un compuesto puro es mostrado en la Figura 29.

La ecuación de van der Waals se emplea para describir cualitativamente el comportamiento de fase del componente puro a temperaturas superiores, iguales e inferiores a la temperatura crítica.

Distintas ecuaciones posteriores conservaron el término repulsivo, diferenciándose cada una por la modificación propuesta para el componente atractivo. Éstas se conocen como ecuaciones de estado cúbicas, siendo las más difundidas la de Redlich-Kwong (Ec.17) y la de Peng-Robinson (Ec.18).

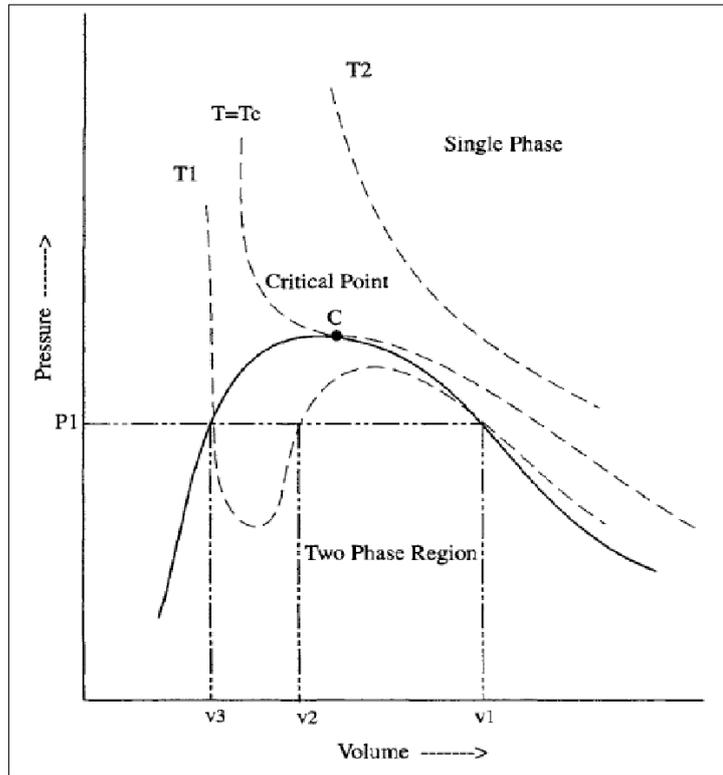


Figura 29. Comportamiento volumétrico para compuestos puros predicho por EOS cúbicas tipo Van Der Waals.

$$P_{RK} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (17)$$

$$P_{PR} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (18)$$

Distintas ecuaciones de estado cúbicas, incluyendo las mencionadas, están contenidas en la siguiente expresión general para pares de valores específicos (δ_1, δ_2):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)} \quad (19)$$

Cuando los parámetros δ_1 y δ_2 toman los valores de las expresiones 20 y 21, se obtiene la ecuación de Peng-Robinson (PR EOS).

$$\delta_1 = 1 + \sqrt{2} \quad (20)$$

$$\delta_2 = 1 - \sqrt{2} \quad (21)$$

De igual manera, si ambos parámetros toman el valor 0 (cero), se llega a la ecuación de van der Waals (vdW EOS); en tanto que si $\delta_1 = 1$ y $\delta_2 = 0$ se obtiene la ecuación de Redlich-Kwong (RK EOS).

Las ecuaciones de estado son aplicables a fluidos puros. La extensión de cada modelo al cálculo de propiedades de una mezcla implica la introducción de variables de composición, es decir reglas de mezclado, que se verán con detalle en secciones posteriores.

2.6. Dependencia con la temperatura de los parámetros atractivo y repulsivo

El uso de las ecuaciones cúbicas, mostró que para mejorar la reproducción de propiedades, especialmente la presión de vapor, es necesario un parámetro energético dependiente de la temperatura, como indica la ecuación 22.

En la ecuación original, Redlich-Kwong propusieron la función universal:

$$a(T) = \frac{a_c}{\sqrt{T_r}} \quad (22)$$

Donde a_c es el valor de a en el punto crítico y T_r es el cociente entre la temperatura y la temperatura crítica. La ecuación 22 fue mejorada sustancialmente por Soave, dando lugar a la ecuación de estado conocida como de Soave-Redlich-Kwong (SRK EOS).

Soave calculó, para distintos compuestos, los valores del parámetro a que reproducían la presión de vapor experimental a cada temperatura. Correlacionando estos valores se arribó a la expresión:

$$a(T) = a_c [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (23)$$

Donde m es una constante específica de cada compuesto y para la cual se propuso la siguiente correlación en función del factor acéntrico:

$$m_{SRK} = 0.480 + 1.574\omega - 0.175\omega^2 \quad (24)$$

Peng Robinson adoptaron una dependencia con la densidad diferente para su ecuación (18) pero utilizando la misma expresión de la ecuación 23, propuesta por Soave, empleando una correlación diferente para m :

$$m_{PR} = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (25)$$

2.7. Ecuaciones cúbicas de tres parámetros

Las ecuaciones de vdW EOS, RK EOS, SRK EOS y PR EOS son ecuaciones de dos parámetros, que describen el comportamiento de fluidos simples, teniendo en cuenta a moléculas sencillas y esféricas.

Estudios experimentales evidenciaron que a medida que las moléculas aumentan su largo de cadena o incorporan interacciones polares o de asociación, se alejan del comportamiento de estados correspondientes que describe a los fluidos simples.

Debido a esto, se han desarrollado nuevas ecuaciones de estado introduciendo un tercer y eventualmente cuarto parámetro según diferentes enfoques, de manera de dotar a los modelos de una mayor flexibilidad, mejorando su capacidad de modelar moléculas más complejas.

Un ejemplo es la ecuación de estado cúbica de tres parámetros generalizada (con antecedentes en Harmens y Knapp, 1980; Patel y Teja, 1982 y Mollerup y Michelsen, 2004), presentada como RK-PR EOS en la Tesis Doctoral de Cismondi Duarte, M., 2005 (11).

$$Z_{RKPR} = \frac{1}{1-4\eta} - \frac{4\eta\tau}{(1+4\delta_1\eta)(1+4\frac{1-\delta_1}{1+\delta_1}\eta)}; \tau = \frac{a}{RTb}; \eta = \frac{b}{4v} \quad (26)$$

Donde el parámetro atractivo a es definido como:

$$\alpha = \frac{a}{a_c} \left(\frac{n+1}{n+T_r}\right)^k; 0 < k \quad (27)$$

Donde $n=2$ provee la mejor ecuación para correlacionar valores de a óptimos.

Esto conduce a la expresión:

$$P_{RKPR} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \left(\frac{3}{2+T_r}\right)^k}{(v+\delta_1 b)(v+\frac{1-\delta_1}{1+\delta_1}b)} \quad (28)$$

2.8. Reglas de mezclado

Las ecuaciones de estado presentadas son aplicables a fluidos puros. La extensión de cada uno de estos modelos al cálculo de propiedades de una mezcla implica la introducción de variables de composición.

El enfoque más clásico, considera a cada mezcla de una composición dada como un pseudo-fluido puro, utilizando las mismas expresiones de un componente puro, pero calculando los parámetros repulsivo y atractivo de la mezcla en función de la composición, interpolando de alguna manera entre los parámetros de los compuestos puros.

Las expresiones matemáticas para el cálculo de parámetros de mezcla a partir de la composición y los parámetros de las sustancias puras reciben el nombre de reglas de mezclado. Las de mayor uso son las reglas de mezclado cuadráticas:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (29)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (30)$$

Estas deben complementarse con reglas de combinación, que establecen cómo calcular los parámetros cruzados a_{ij} y b_{ij} , siendo las más frecuentes:

$$b_{ij} = (1 - l_{ij}) \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \quad (31)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_{ii} a_{jj}} \quad (32)$$

Las variables k_{ij} y l_{ij} son parámetros de interacción muy útiles en la correlación de datos de equilibrio. Si sólo un k_{ij} es utilizado ($l_{ij} = 0$), la ecuación 31, se reduce a una regla de mezclado lineal para el co-volumen (b):

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (33)$$

2.9. Determinación de parámetros binarios de interacción

Los clásicos parámetros de interacción que caracterizan a un sistema binario son k_{ij} y l_{ij} , definidos para reglas de mezclado de combinación específicas como las de van der Waals (ecuaciones 31 y 32). Normalmente se obtienen por medio de ajustes locales, en general de isotermas (diagramas Pxy), y la mayoría de las veces sólo un k_{ij} es utilizado.

Estos parámetros suelen ser considerados como recursos puramente empíricos. En ocasiones, se sugiere que cuanto menores son en magnitud, más predictivo es el modelo. Sin embargo, partiendo de una interpretación física podemos esperar que tanto el k_{ij} como el l_{ij} sean necesarios para el modelado de mezclas.

Las propiedades de mezclas están condicionadas por las propiedades de exceso, las que se entienden como consecuencia de “atracciones de exceso” y “co-volúmenes de exceso”. Esto es, en qué medida la energía de atracción entre diferentes moléculas y el mínimo volumen que las mismas pueden ocupar mezcladas se desvían de los promedios de sus energías y co-volúmenes como compuestos puros respectivamente.

En la publicación de Cismondi Duarte et al., 2013 (12), se implementó una dependencia del término atractivo k_{ij} con la temperatura, tanto para las ecuaciones de estado PR como para RKPR, que mejora la predicción del comportamiento de fase de un sistema determinado:

$$k_{ij} = k_{ij}^0 e^{\left(-\frac{T}{T_{c1}}\right)} \quad (34)$$

Donde T_{c1} es la temperatura crítica del compuesto más volátil.

2.10. Tendencias actuales en el uso de EOS

En la industria petrolera, es importante contar con estándares industriales para permitir que diferentes empresas trabajen en el mismo proyecto y reproduzcan resultados de cálculo consistente. La ecuación de estado PR parece ser la opción preferida en América del Norte; en Europa se tiene preferencia por la EOS SRK.

Muchas actividades de exploración se orientan actualmente hacia reservorios profundos a altas temperaturas y presiones. A menudo se ha cuestionado la capacidad de las ecuaciones cúbicas de estado clásicas para representar las interacciones moleculares en tales condiciones.

Si bien en los últimos años se han propuesto ecuaciones de estado más sofisticadas, todavía no existe suficiente evidencia de que tengan una mayor eficacia que las mencionadas para representar las propiedades PVT de los fluidos de reservorio en condiciones de alta presión y temperatura.

CAPÍTULO 3
REVISIÓN DE SOFTWARE
EXISTENTE

CAPÍTULO 3: REVISIÓN DE SOFTWARE EXISTENTE

3.1. Introducción

La simulación en las industrias de hidrocarburos, es de gran importancia para la correcta toma de decisiones en todos los aspectos, pero principalmente en el económico. Las acciones de estas empresas tienen un amplio impacto en múltiples cadenas de producción de bienes de consumo y de energía debido a esto, es deseable que todos aquellos procesos que involucren la producción de los fluidos de reservorios tengan altos niveles de eficiencia.

Se desarrolla a continuación, un relevamiento de simuladores empleados actualmente en este tipo de industrias, basado en la prueba o testeo de los mismos con un caso determinado. Se consideran el módulo de cálculo PVTi del simulador Eclipse, el correspondiente a UNISIM utilizado en Honeywell (recientemente disponible en la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, UNC) y por último el software SPECS, desarrollado por investigadores pertenecientes al DTU (Danmarks Tekniske Universitet) conocido también por sus siglas en inglés TUD (Technical University of Denmark), ubicado en Dinamarca.

Esta revisión permitió ver las ventajas, desventajas de cada uno de ellos y en consecuencia obtener aspectos e ideas para la mejora en el desarrollo del software que se presentará en el capítulo cuatro.

Existen otros simuladores que pueden compararse también, pero no ingresan debido a que no se encuentran dentro del alcance de este Proyecto Integrador además de no poseer las licencias de uso correspondientes. Pertenecen a empresas tales como Calsep de Dinamarca, Petroleum Experts e Hydrafact de Escocia, CMG (Computer Modelling Group Ltd.) de Canadá, DDBST de Alemania y ProSim de Francia.

3.2. Software Eclipse

Eclipse es un completo software centrado en la simulación de propiedades PVT de fluidos de reservorio. Es empleado en la compañía multinacional Schlumberger(13), que ofrece innovaciones tecnológicas que tienen como propósito mejorar la eficiencia y los niveles de productividad en la industria. Dentro de Eclipse se encuentra el módulo PVTi, de interés en este trabajo debido a que consiste en el cálculo de envolventes de fase de sistemas multicomponente.

Si bien Eclipse es un simulador termodinámico muy completo, se pudo observar que su utilización no es sencilla y presenta todas sus funcionalidades en una distribución compleja de distintos módulos de cálculo.

El menú principal al ingresar en Eclipse y la distribución de sus correspondientes módulos anteriormente mencionada se puede ver en la Figura 30.

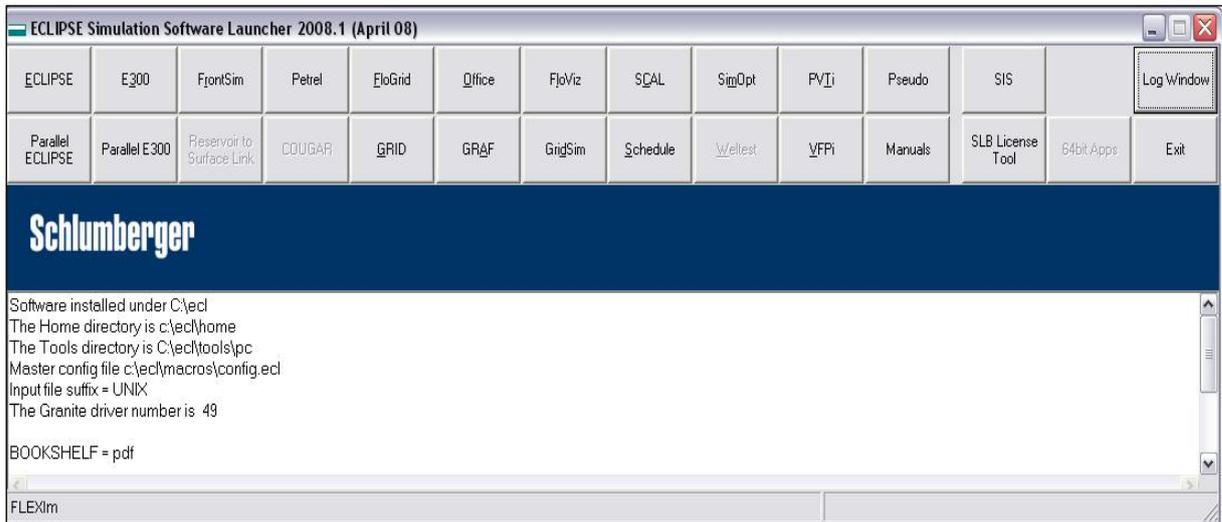


Figura 30. Menú principal del simulador Eclipse.

Entre las amplias y variadas aplicaciones del simulador Eclipse se mencionan sólo a algunas de ellas: módulo ECLIPSE que se ocupa de trabajar con fluidos tipo petróleo negro (Black Oil) usualmente presentes en yacimientos; el módulo FrontSim que simula diferentes líneas de flujo en procesos; aquel que se encarga del pre-procesamiento para la construcción o importación del mallado; el correspondiente para la construcción de curvas de permeabilidad relativa y presiones capilares; un módulo que proporciona información relacionada a Geociencia e Ingeniería de Reservorios, Producción y Operación, entre muchos otros más que completan al simulador en su totalidad.

El módulo de interés es el llamado PVTi, un programa interactivo que permite el modelado termodinámico mediante el uso de ecuaciones de estado y datos experimentales asociados a mezclas multicomponente.

Para su utilización se deben ingresar en primer lugar los componentes del fluido. En la Figura 31, se observan dos columnas: en la primera de ellas se deben ingresar los componentes, mientras que en la segunda columna se indica si éstos se encuentran cargados en la propia librería del software, o son fracciones pesadas que ya se encuentran caracterizadas por el usuario.

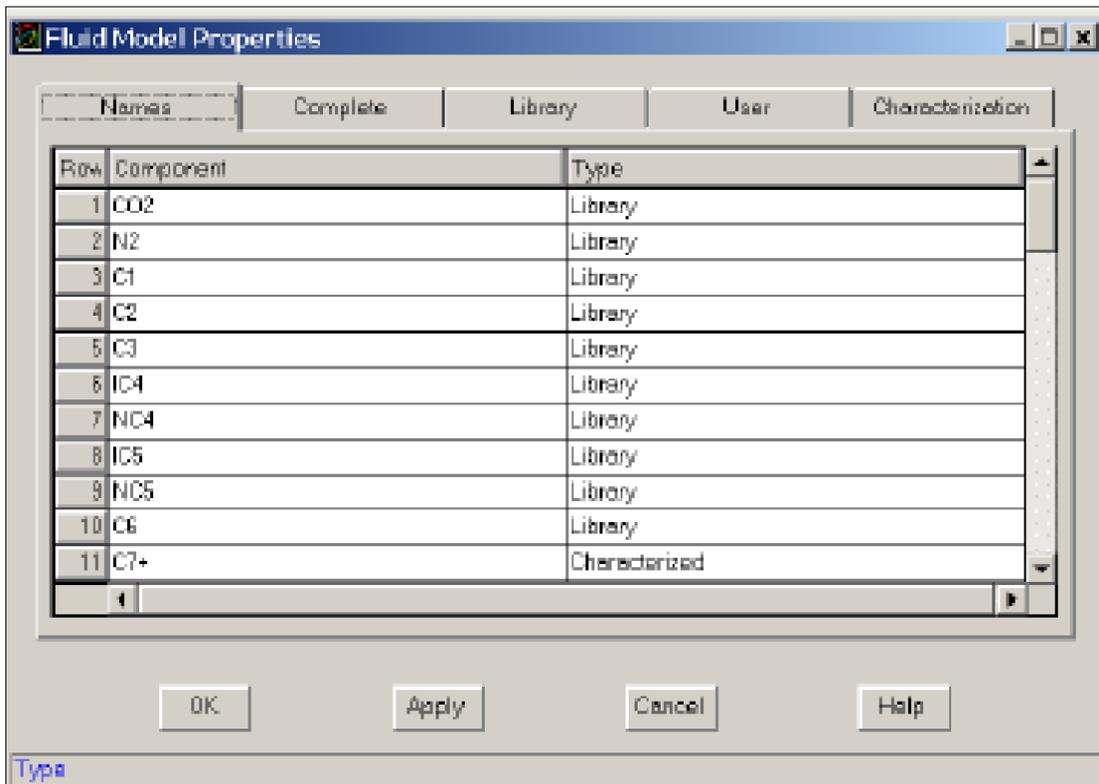


Figura 31. Visualización de los componentes del fluido- Módulo PVTi de Eclipse.

Posteriormente, se deben ingresar las correspondientes composiciones. Se puede elegir entre unidades tales como fracción en peso o fracción molar. En la Figura 32 se visualizan estos campos obligatorios que deben ser completados para avanzar en la simulación.

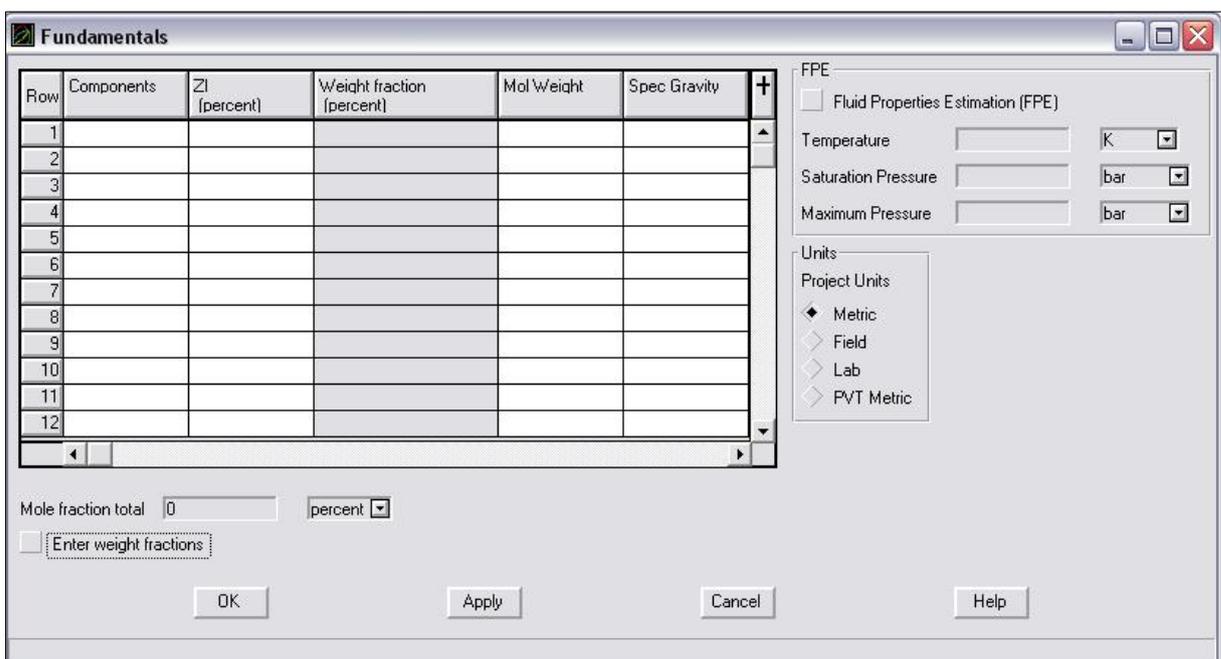


Figura 32. Columnas con campos obligatorios a completar- Módulo PVTi de Eclipse.

Una vez cargada esta información en el sistema, PVTi brinda la opción de calcular tanto puntos de rocío como de burbuja, correspondientes al fluido en estudio (Figura 33 y Figura 34).

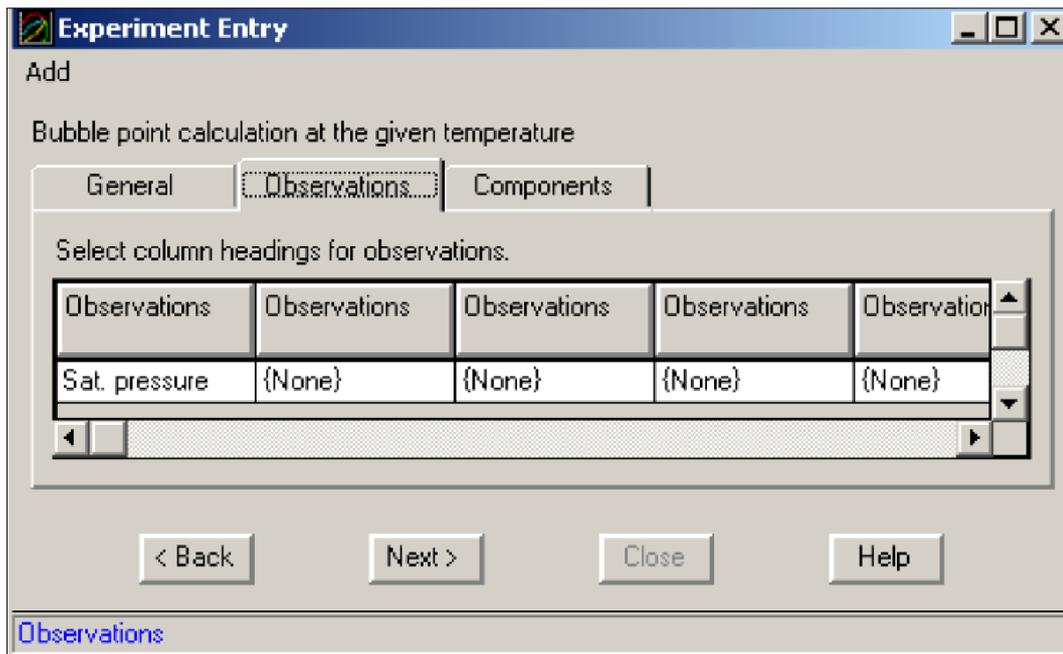


Figura 33. Ingreso de presión de saturación para estimación de puntos de burbuja- Módulo PVTi de Eclipse.

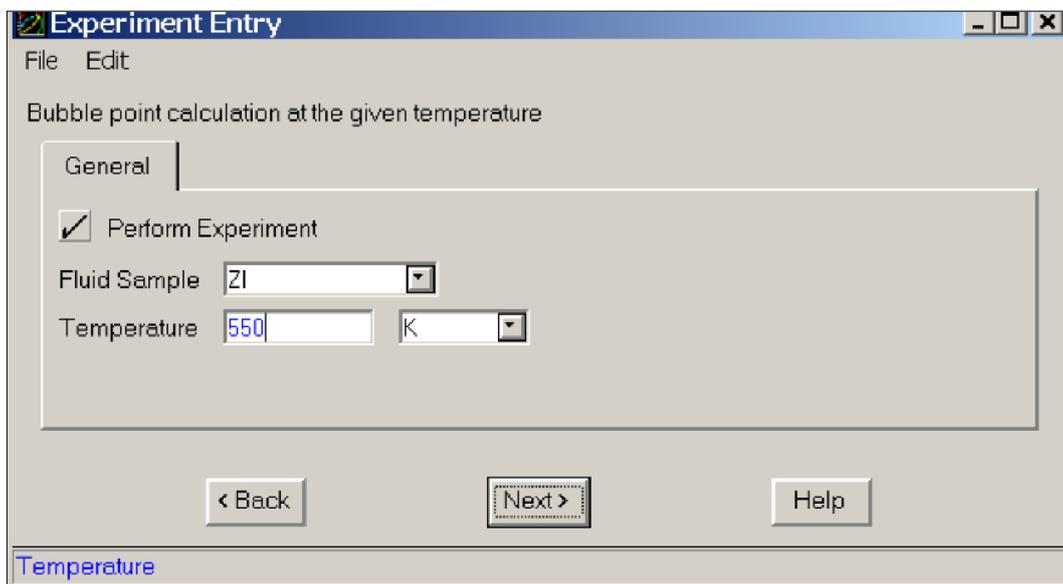


Figura 34. Ingreso de temperatura para cálculos de puntos de burbuja- Módulo PVTi de Eclipse.

Para obtener la envolvente de fase se debe completar los requerimientos de las Figura 33 y Figura 34, obteniéndose la Figura 35.

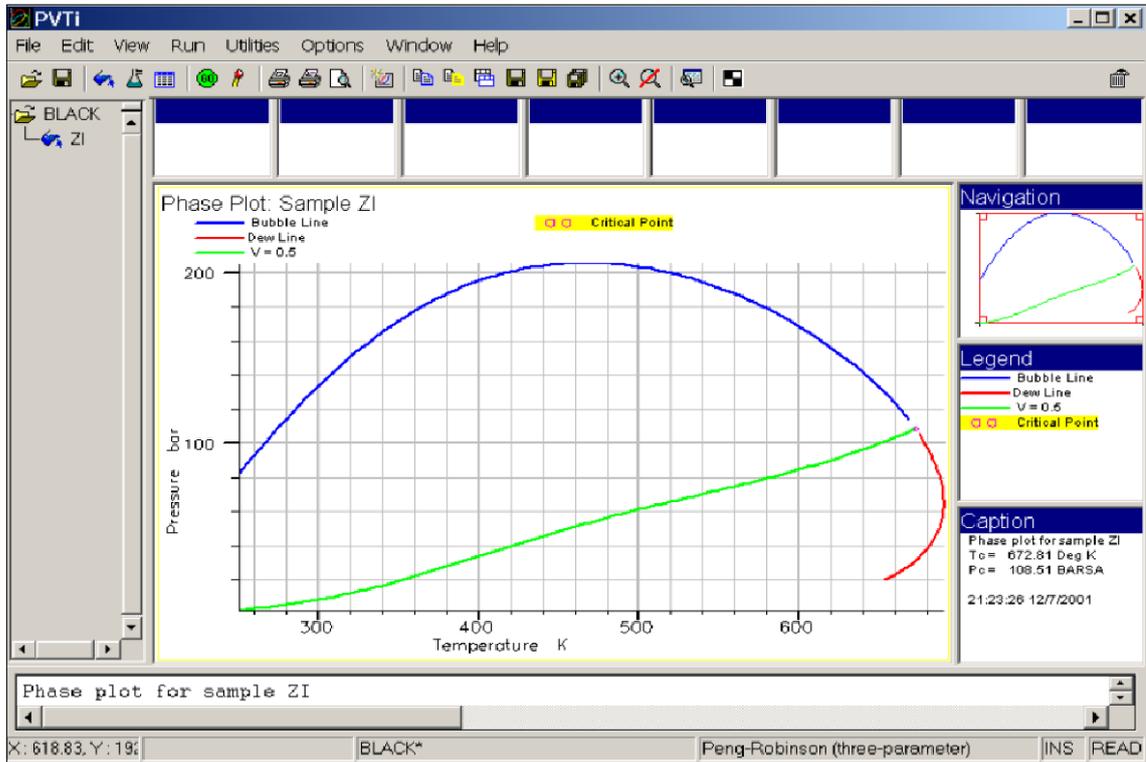


Figura 35. Gráfico de envolvente de fase- Módulo PVTi de Eclipse.

La Figura 36 presenta los datos correspondientes a la envolvente de fase de la figura anterior, éstos aparecen en un archivo con formato de tabla, lo cual permite identificar rápidamente la información que se ingresó al software y los resultados obtenidos al finalizar cada proyecto.

Fluid properties	Liquid	Vapour
	Calculated	Calculated
Mole Weight	93.7500	33.4491
Z-factor	0.8435	0.9731
Viscosity	0.0642	0.0217
Density KG/M3	450.0573	139.1866
Molar Vol M3/KG-ML	0.2083	0.2403

Figura 36. Información calculada a partir de los datos ingresados en PVTi- Módulo PVTi de Eclipse.

3.3. Software UniSim

Este simulador es utilizado para el diseño de plantas químicas. Consiste en un software construido en base a la información de una biblioteca que contiene una gran variedad de propiedades físicas de especies químicas, un conjunto de subrutinas para estimar el comportamiento de muchos tipos de equipos y una interfaz gráfica para aceptar las especificaciones para cada proyecto abordado por el usuario y mostrar los resultados.

El usuario debe describir el proceso en términos de equipos interconectados por flujos de proceso, y el programa resuelve todas las ecuaciones de masa, energía y equilibrio, tomando en consideración los parámetros de diseño especificada para cada una de las unidades intervinientes. Para poder utilizarlo, se debe crear un proyecto nuevo (Figura 37).

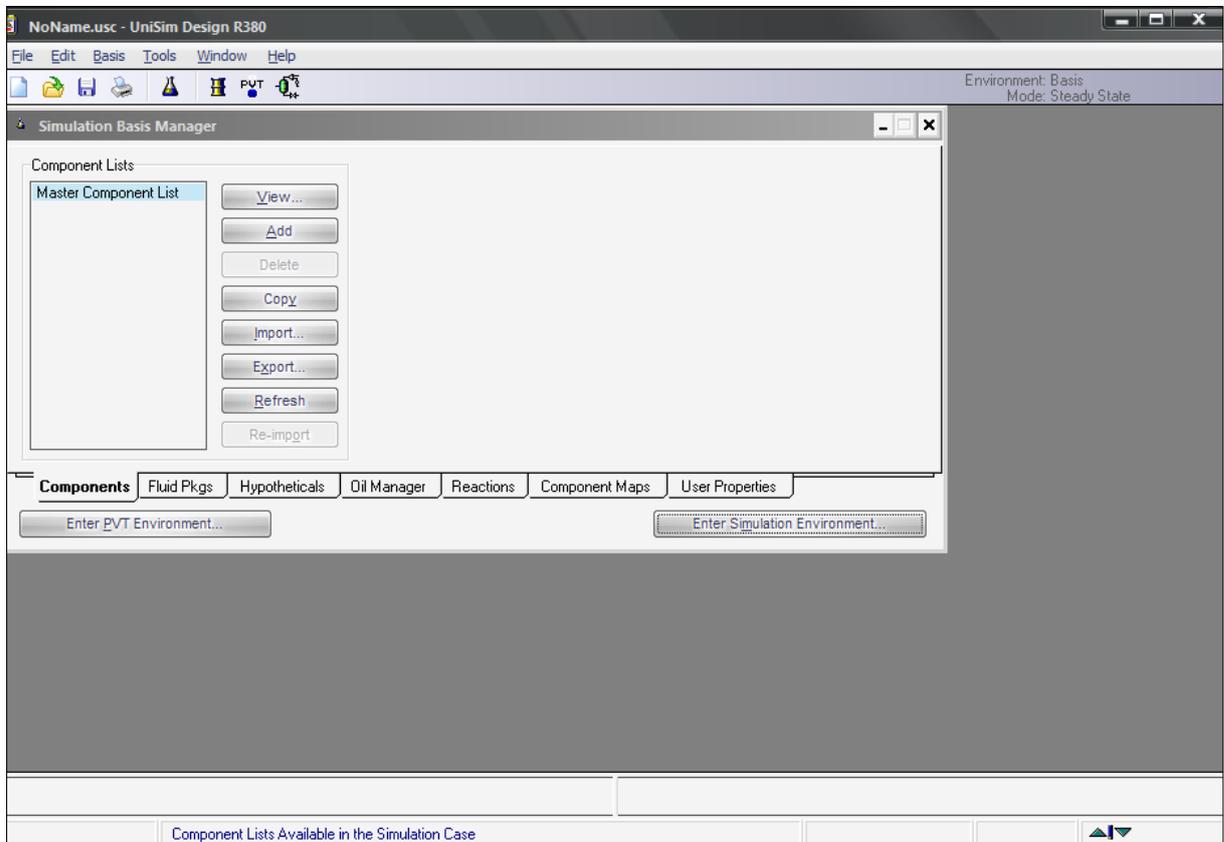


Figura 37. Menú de inicio de UniSim- UniSim Design.

Se pueden definir los componentes en esta etapa o de lo contrario utilizar la opción “Fluid Package”, que se encuentra en la margen inferior izquierdo de la ventana interna en la figura anterior, habilitando las opciones que se muestran en la Figura 38.

En UniSim, esta opción incluye la reacción, los parámetros termodinámicos y la ecuación de estado, todos ellos necesarios para ejecutar el modelo. Debido a que la complejidad de cada planta química puede variar, se ofrecen varios paquetes de fluidos.

Esto permite usar un modelo termodinámico particular para los reactores y un modelo termodinámico diferente para otras operaciones unitarias.

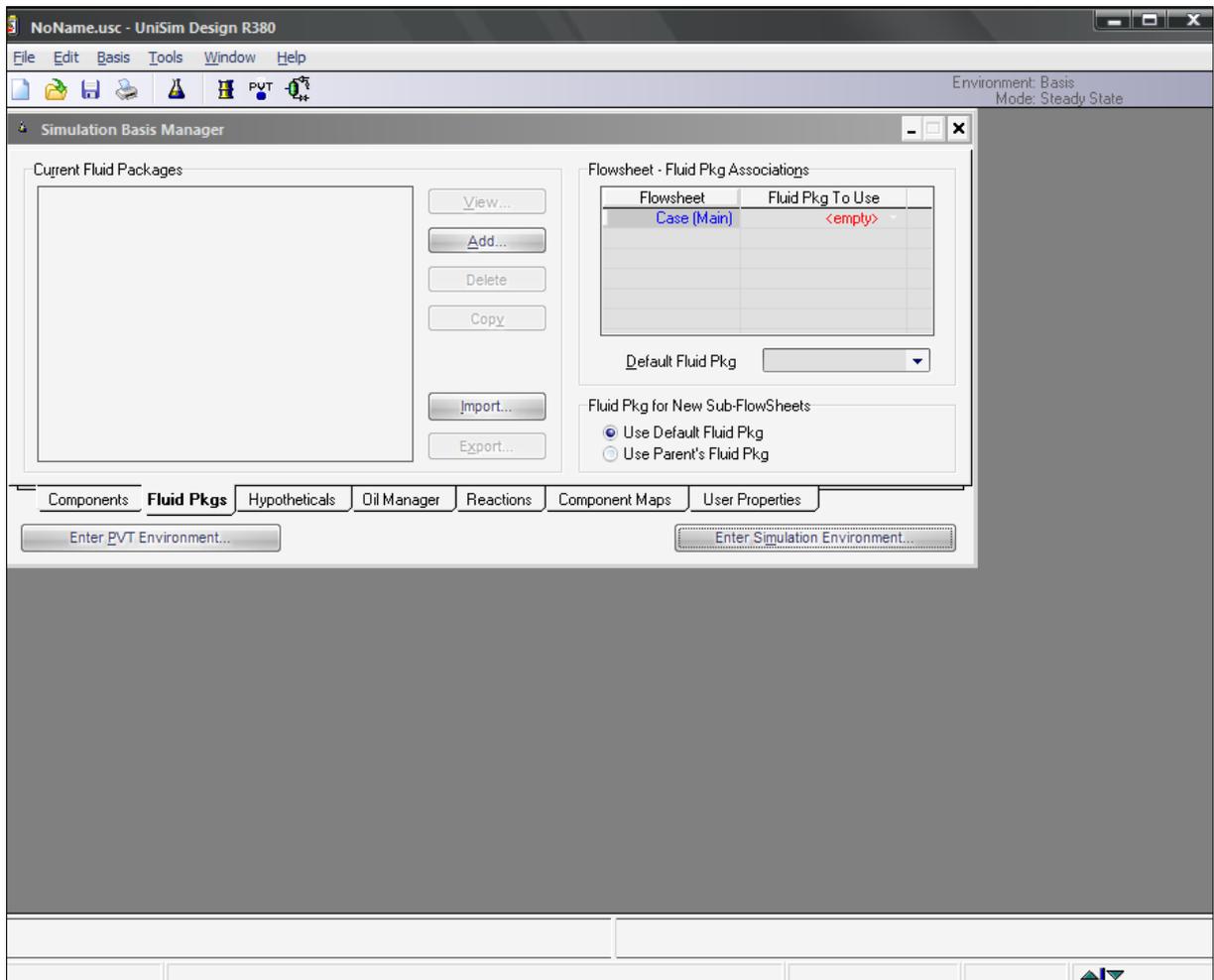


Figura 38. Opción disponible Fluid Pkgs- UniSim Design.

En este análisis, se prefirió seguir un camino tradicional y cargar uno a uno los componentes del sistema tal como se muestra en la Figura 39. A modo de ejemplo se seleccionará un sistema formado por metano (30%) propano (30%) y n-hexano (40%).

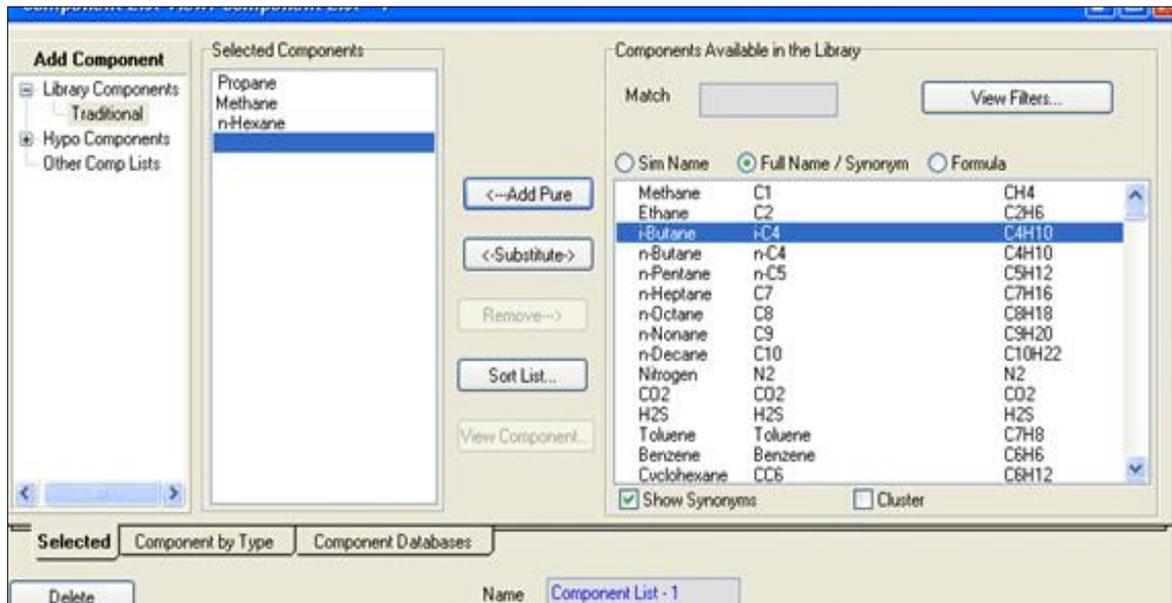


Figura 39. Carga de componentes del fluido de interés- UniSim Design.

Una vez definido el sistema, se elige la opción Fluid Pkgs y se selecciona el modelado termodinámico a utilizar, en este caso, la ecuación de estado PR y se ingresan los parámetros de interacción binaria correspondientes (Figura 40).

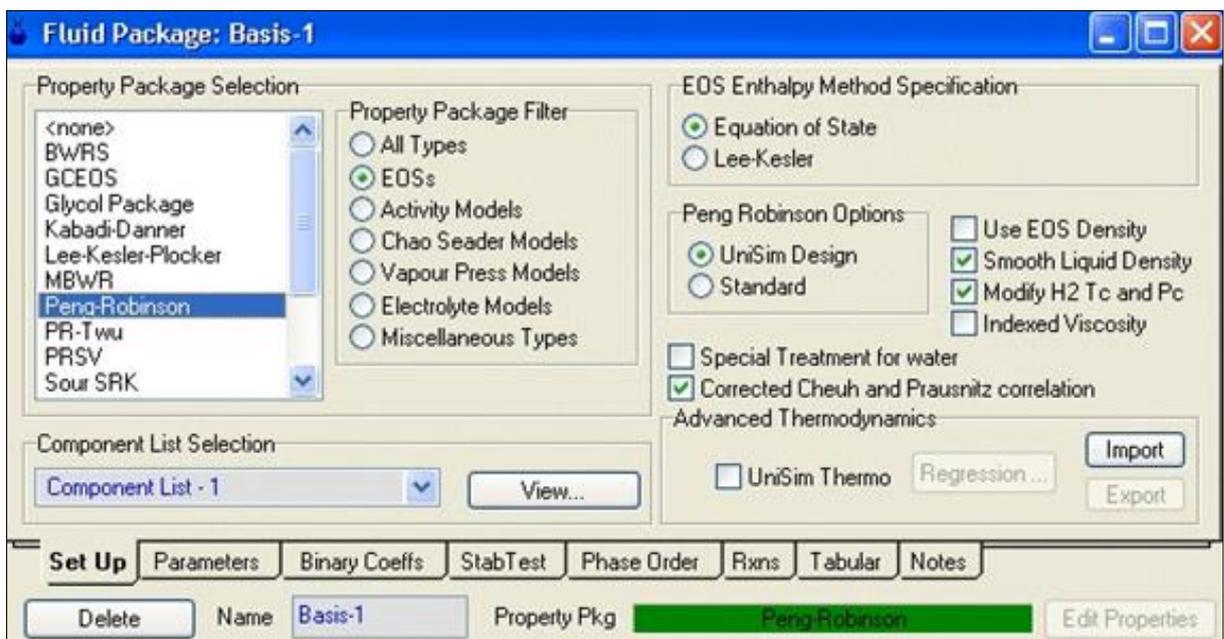


Figura 40. Selección de modelado termodinámico- UniSim Design.

Para acceder a una representación gráfica del diagrama de procesos del caso, se debe desde la barra de herramientas, elegir la opción "Enter PVT Environment". Se desplegarán, en forma de tablas, la información de las corrientes y los equipos involucrados Figura 41.

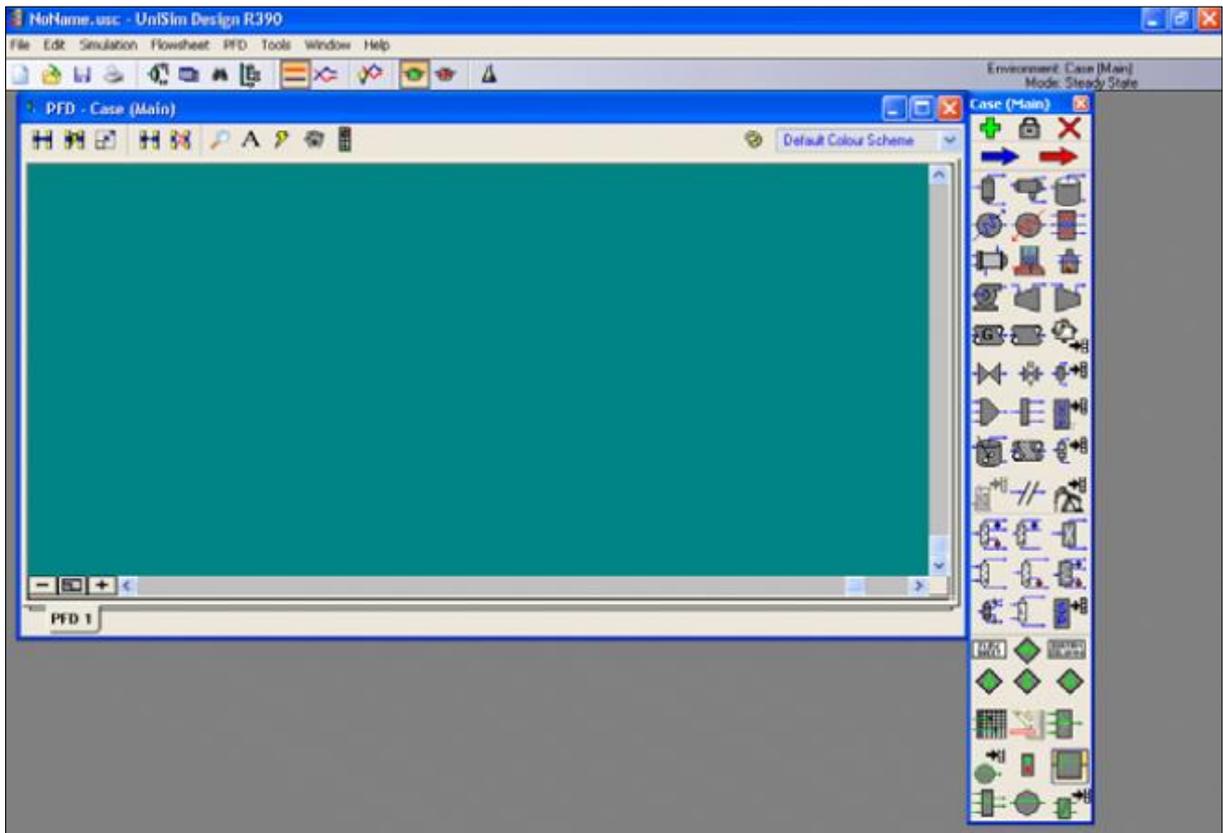


Figura 41. Diagrama de flujo del proceso- UniSim Design.

Para realizar el cálculo pertinente se elige utilizar un tanque flash (separador) con un caudal de entrada de 10 Kmol/h. Se fija una temperatura de 75 °C y una presión de 70 Bar.

Se coloca además, un valor del factor de recuperación del 80% en la fase vapor de propano ingresado en la alimentación y la temperatura de salida de las corrientes de 35 °C.

Una vez seleccionado el equipo, aparece la opción de cargar las variables correspondientes al tanque separador, definidas anteriormente Figura 42.

Realizado esto, se accede a la envolvente de fase del sistema en estudio, la cual se puede visualizar en la Figura 43.

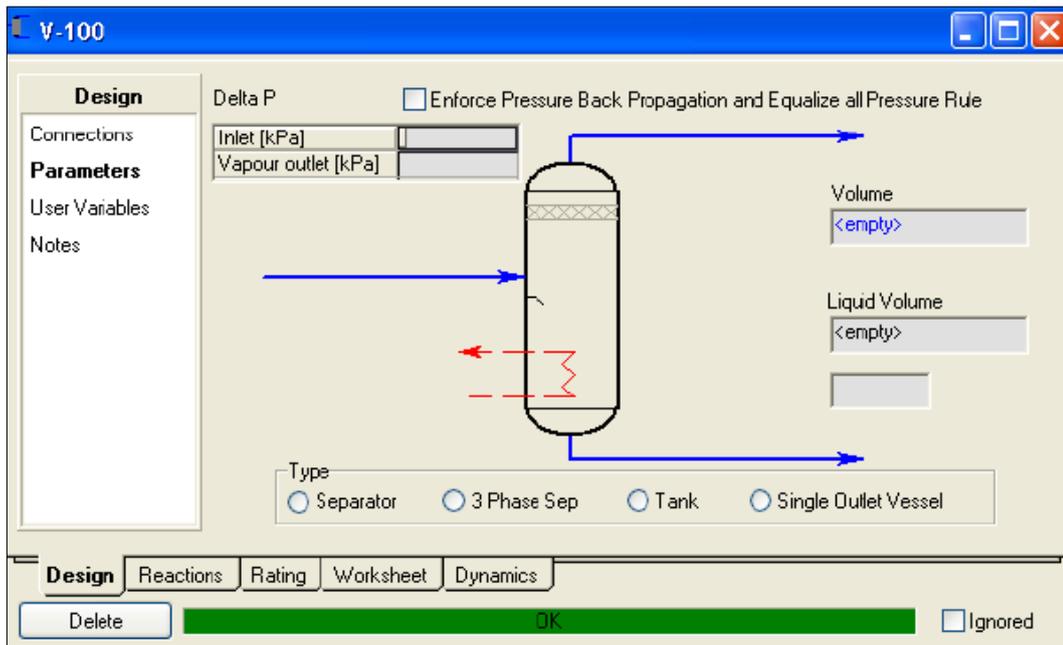


Figura 42. Diseño y variables del tanque flash- UniSim Design.

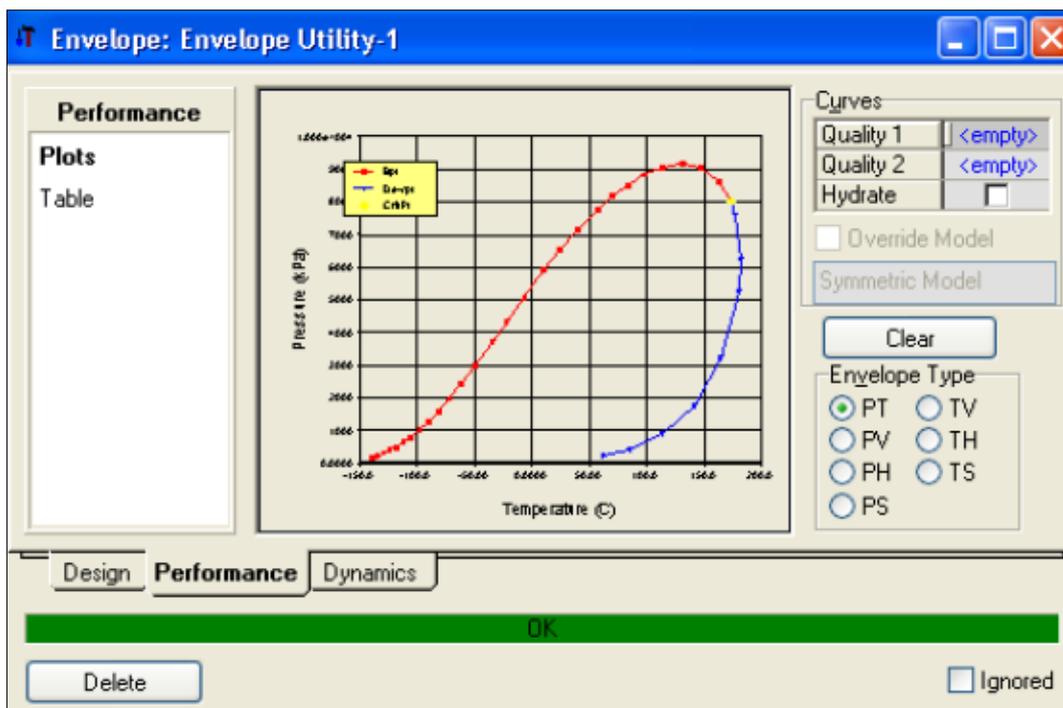


Figura 43. Envolvente de fase del sistema estudiado- UniSim Design.

3.4. Software Specs

Es un software desarrollado en la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU) para el cálculo y visualización de diferentes propiedades de fluidos y diagramas, principalmente en base a ecuaciones de estado, incluyendo envolventes de fase de sistemas multicomponente, cálculos flash y regresión de parámetros en base a datos experimentales.

Para hacer uso del mismo, se debe crear un nuevo archivo y luego acceder a la sección de componentes (Figura 44).

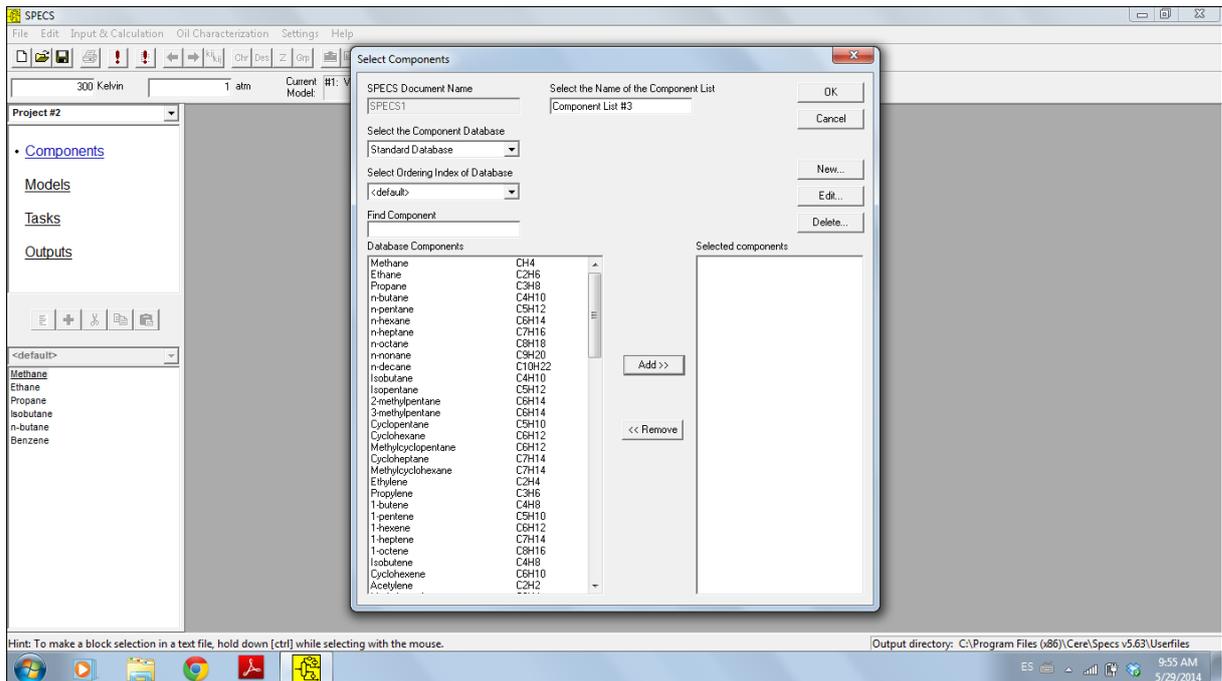


Figura 44. Selección de componentes- Specs.

En esta imagen se puede observar una lista de componentes disponibles para que el usuario seleccione cada uno de ellos formando su fluido de estudio. Una vez seleccionados, se pueden visualizar ciertos parámetros asociados al compuesto puro tales como: temperatura crítica (T_c), presión crítica (P_c), factor acéntrico (w) y peso molecular del compuesto puro.

Una vez cargado el sistema, se debe seleccionar el modelo a utilizar en la opción "Models" disponible en el margen izquierdo de la Figura 45. Para este proyecto, se decidió trabajar con la ecuación de estado PR y con reglas de mezclado cuadráticas (Figura 46).

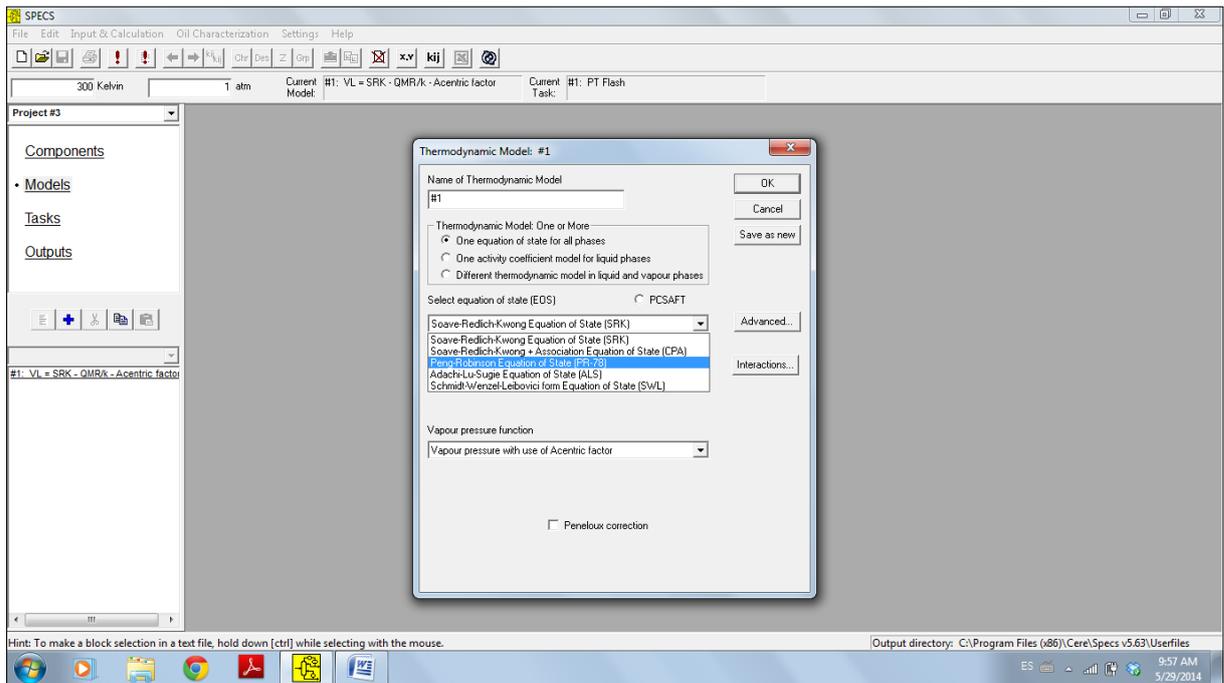


Figura 45. Definición del modelo termodinámico a utilizar- Specs

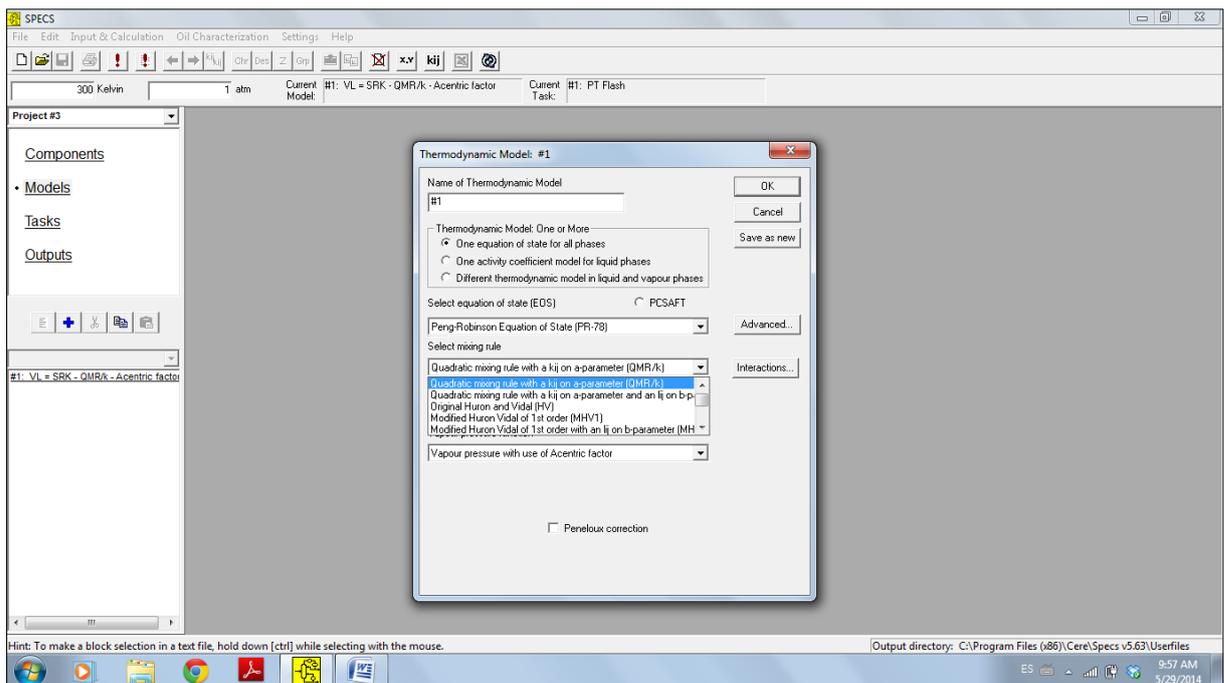


Figura 46. Definición de las reglas de mezclado a utilizar- Specs.

Si se desea trabajar con valores determinados de los parámetros de interacción Kij se debe ingresar a la opción “Interactions”, en donde aparece una matriz para cargarlos (Figura 47).

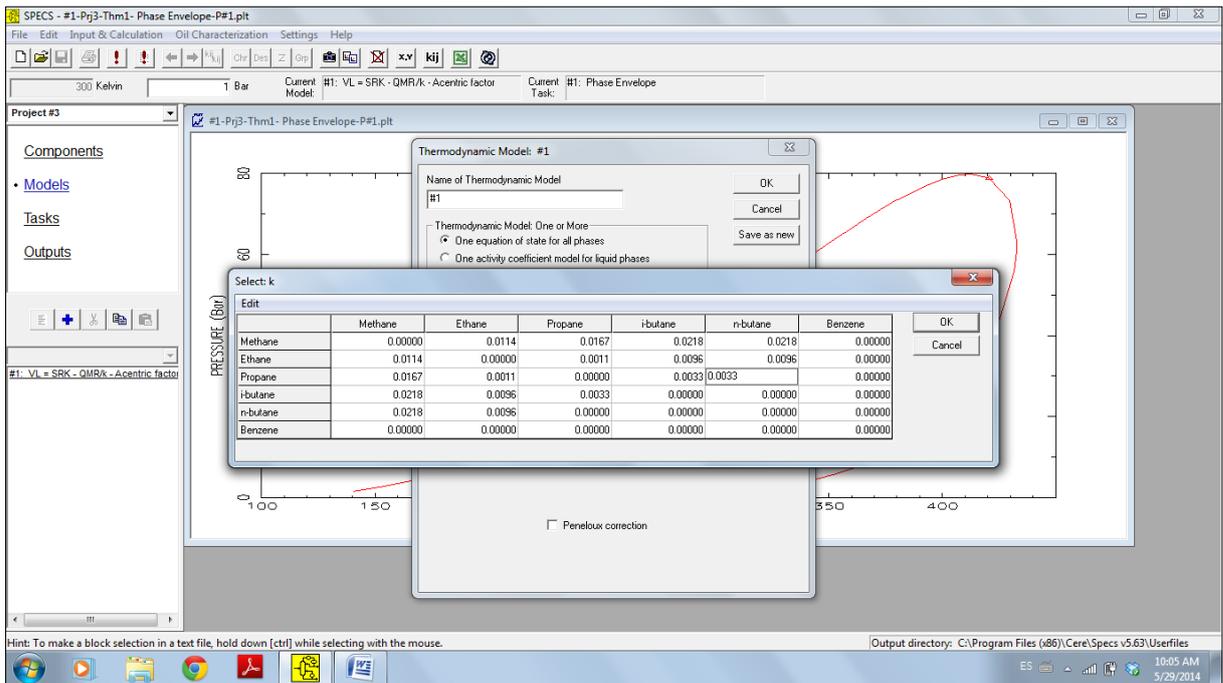


Figura 47. Carga de los valores de parámetros de interacción binaria- Specs.

Una vez cargados el sistema, el modelo y los correspondientes valores de los parámetros de interacción binaria, se debe trabajar en la opción "Tasks", que permite seleccionar el tipo de gráfico que se desea obtener y además cargar los valores de las composiciones con las cuales se desea trabajar (Figura 48 y Figura 49).

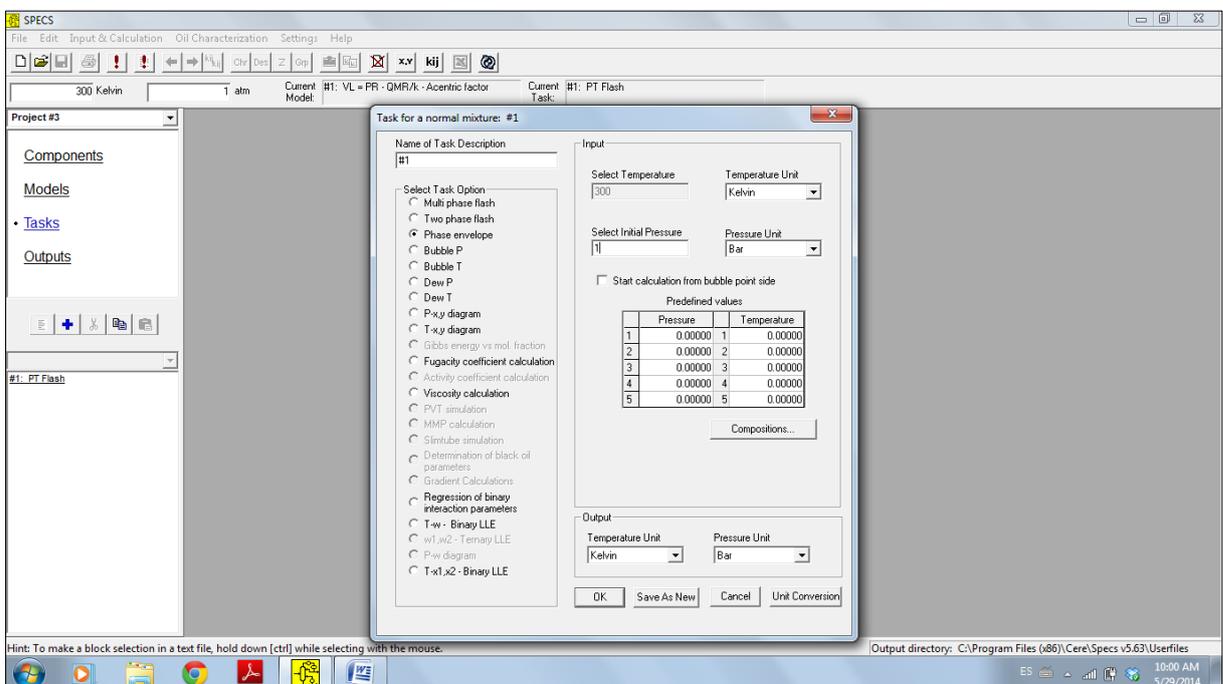


Figura 48. Selección del tipo de cálculo y/o gráfico a obtener- Specs.

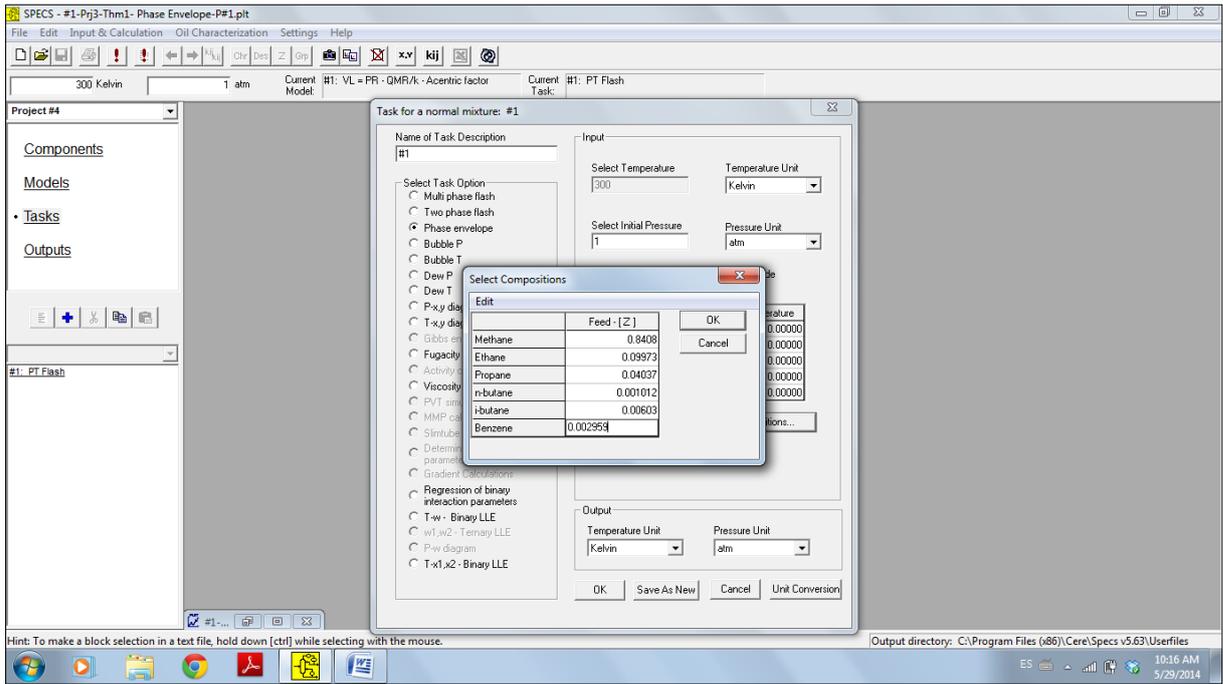


Figura 49. Selección de la composición del sistema- Specs.

Para la visualización de los resultados, se debe acceder a la opción "Outputs". En las Figuras 50 a 52 se muestran los datos de salida en un archivo que contiene los datos asociados al proyecto con el que se está trabajando, las presiones y temperaturas calculadas, identificando los valores máximos, mínimos y los valores críticos.

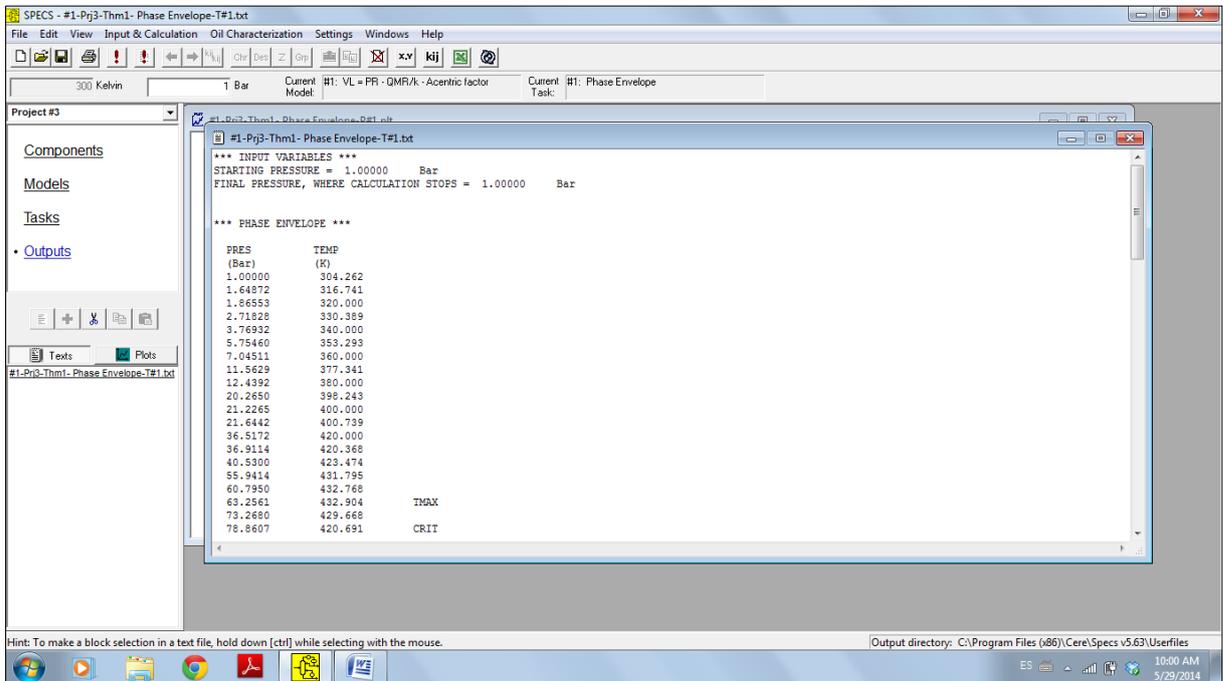


Figura 50. Visualización de resultados- Specs

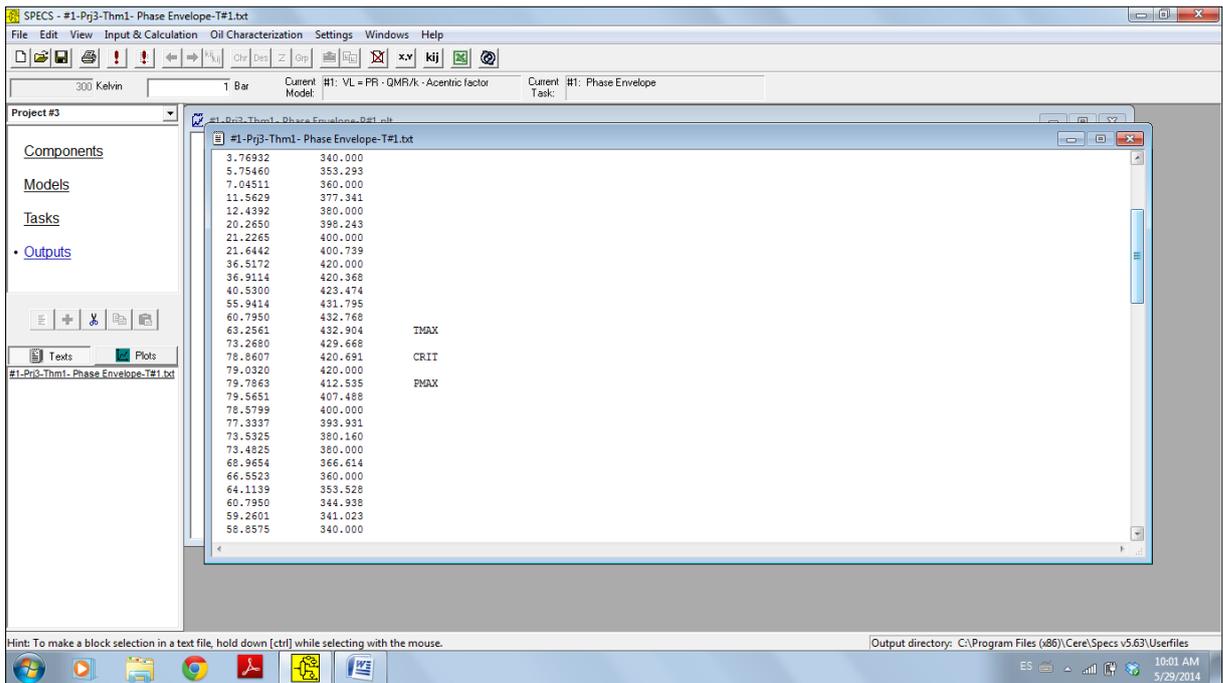


Figura 51. Visualización de puntos máximo, mínimo y crítico- Specs.

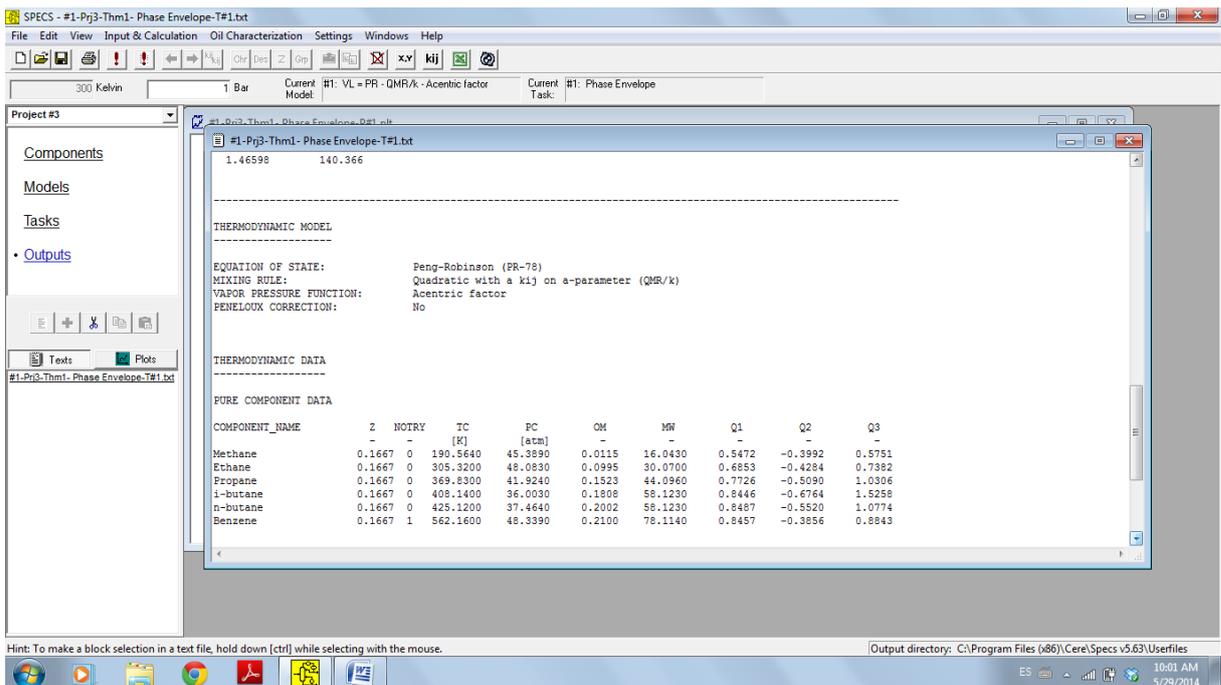


Figura 52. Visualización de variables ingresadas por el usuario- Specs.

Si se minimiza el archivo de las figuras anteriores, se puede ver el diagrama de la envolvente de fase (Figura 53). La envolvente tiene el punto crítico marcado con un triángulo y si se coloca el cursor sobre el gráfico aparecen las coordenadas correspondientes al punto señalado.

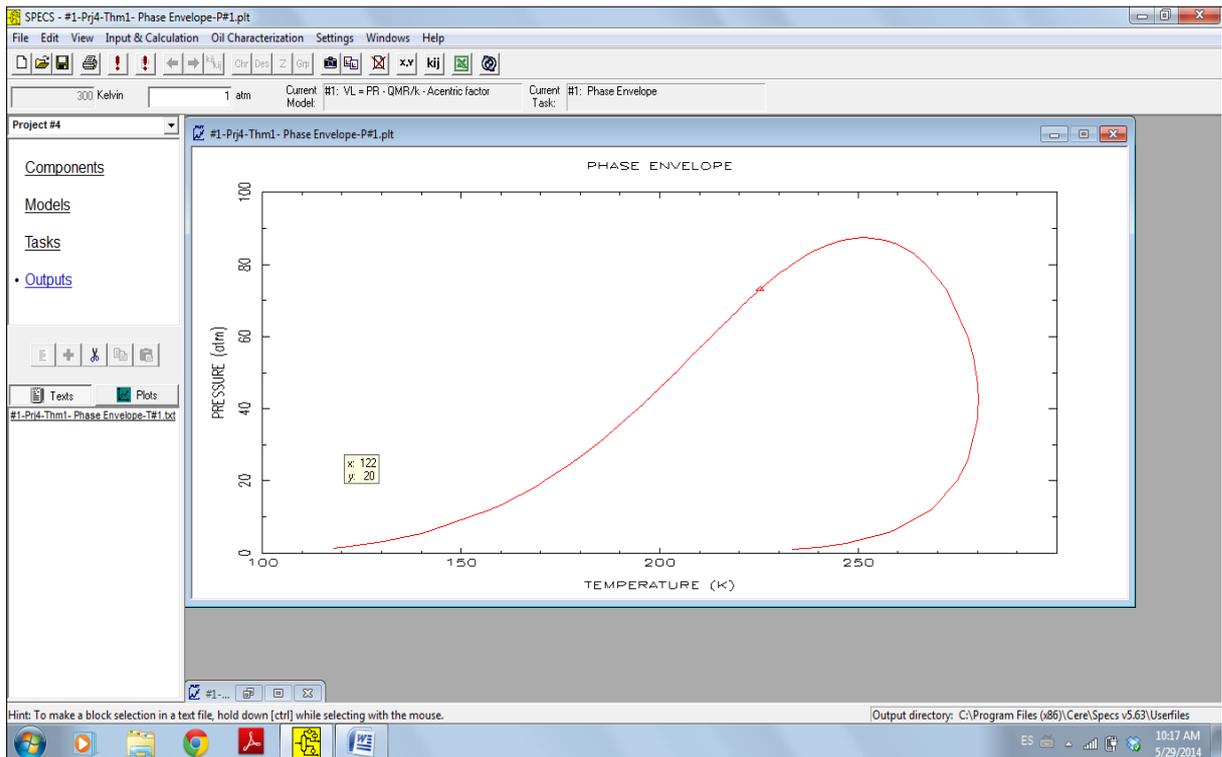


Figura 53. Envoltente de fase obtenida- Specs.

3.5. Ventajas y desventajas detectadas

Entre las ventajas que se pudieron identificar en Specs se puede nombrar la simplicidad de uso asociada al software, se va progresando en la carga de todas las variables de manera paulatina y lineal; la posibilidad de utilizar modelos de cálculo termodinámico que no fueron observados en los demás programas testeados. Specs también posee una sección dedicada a la regresión de datos experimentales, lo cual resulta de utilidad para aproximar los datos calculados a los experimentales.

Como se ha mencionado, UNISIM es un software destinado al diseño y cálculos de plantas químicas en general, ECLIPSE está destinado al estudio de fluidos de reservorios a partir de muestras. Mientras que SPECS es un software desarrollado para la simulación.

Se pudo determinar que Eclipse PVTi es un software complejo, comparado con UNISIM y SPECS debido a que su utilización por parte del usuario resulta lineal, sencilla y sin mayores complicaciones.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO DE SUR/FLUIDS

CAPÍTULO 4: DESARROLLO DE SUR/FLUIDS

4.1. Introducción

El presente P.I. se inserta en un objetivo de mayor alcance que consiste en desarrollar un software o simulador PVT para fluidos de reservorio, que pueda llegar a competir en el mercado sudamericano con los simuladores de empresas europeas y norteamericanas. Sin embargo, en el marco de este proyecto se abordará el desarrollo del primer módulo del simulador en cuestión, cuyas funciones principales serán el cálculo y visualización de envolventes de fases y separaciones flash de mezclas multicomponente, además de la administración de los correspondientes datos experimentales asociados.

En este capítulo se abordará la metodología elegida para su desarrollo y las herramientas utilizadas para ello. Se detallan a continuación todos aquellos aspectos importantes relacionados con el software en cuestión. En el Anexo III y IV se podrá consultar el tutorial del software desarrollado.

4.2. Metodología de desarrollo del software

En las últimas décadas, la computación se ha convertido en un pilar de la investigación científica. En la mayoría de las áreas, el trabajo computacional es un complemento fundamental de la experimentación tradicional y de la teoría, y cada vez más publicaciones involucran cálculos numéricos, simulaciones y modelado computacional.

El primer módulo del software originalmente fue pensado como una aplicación de escritorio que se ha denominado "Fluids". La creación del mismo, se enmarcó en un "proceso de desarrollo ágil". Las metodologías de desarrollo ágiles, son métodos de la Ingeniería del software donde los requerimientos y sus soluciones evolucionan mediante la colaboración de grupos organizados y multidisciplinario.

Para este caso particular, se adoptó la metodología ágil "Scrum"(14). Se basa en construir primero la funcionalidad de mayor valor para el cliente y en los principios de inspección continua, adaptación, auto-gestión e innovación. Fue el Ingeniero Martín Gaitán, el Co-Director quien, al conocer profundamente los temas relacionados al desarrollo de software y programación, seleccionó la metodología de desarrollo de "Fluids".

Scrum es un simple, pero potente conjunto de principios y prácticas que ayudan a los equipos de desarrollo de software a entregar productos en períodos de tiempo breve, lo que permite la generación rápida, la mejora continua y adaptación al cambio. Scrum tradicionalmente se ha utilizado para el desarrollo de software, sin embargo funciona bien en cualquier ámbito complejo e innovador de trabajo.

La aparición de esta metodología cambia el esquema tradicional de la Ingeniería de software, la cual en sí misma posee una etapa muy profunda y sofisticada de planificación, junto con la elaboración de especificaciones muy detalladas y planos a pedido del cliente. Implica un protocolo complejo que la gran mayoría de las veces fracasa debido a que cuando se requieren hacer cambios, es muy difícil volver atrás ya que no se tuvo en cuenta en primer lugar en las primeras etapas de planificación.

Los roles principales asociados a esta metodología ágil de desarrollo se muestran en la Figura 54 y se detallan a continuación:

- **Product Owner:** Representa la voz del cliente. El Product Owner escribe "historias de usuario", las prioriza y las coloca en el "Product Backlog" (el documento dinámico de "tareas por realizar").
- **Scrum Master (o Facilitador):** El Scrum es facilitado por un Scrum Master, cuyo trabajo primario es eliminar los obstáculos que impiden que el equipo alcance el objetivo de la iteración.
- **Equipo de desarrollo:** El equipo tiene la responsabilidad de entregar el producto y cuenta con las habilidades transversales necesarias para realizar el trabajo (análisis, diseño, desarrollo, pruebas, documentación, etc.).

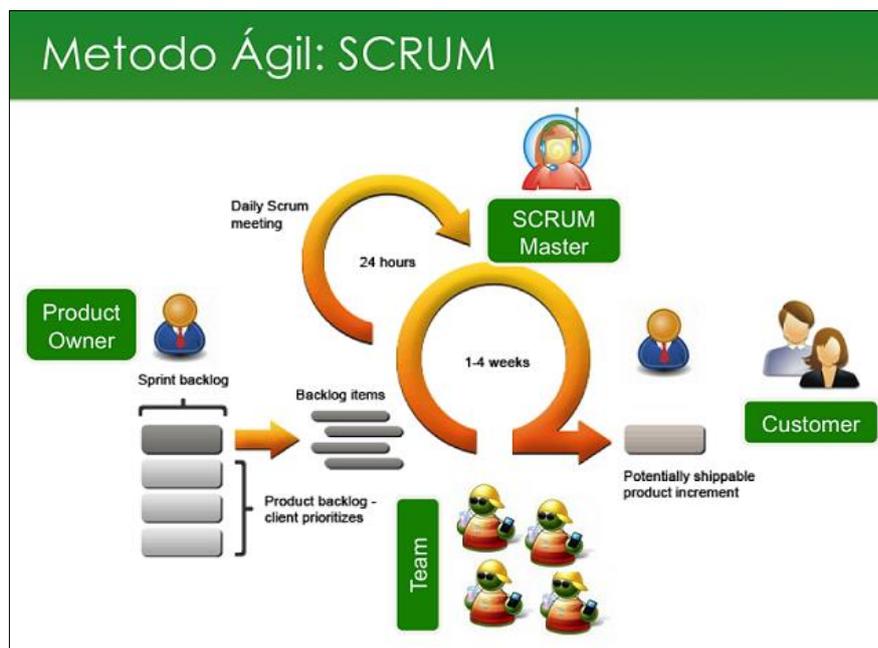


Figura 54. Metodología ágil Scrum.
Figura extraída de sitio web de Scrum (14).

Las integrantes del Proyecto Integrador adoptaron los roles de "Product Owner" y "Scrum Master". El desarrollo fue asumido por el Co-Director propuesto.

4.2.1. Historias de usuario como base de la metodología de desarrollo

Al adoptar el rol de “Product Owner” en el marco de la metodología de desarrollo Scrum se tuvo que confeccionar el documento “historias de usuario”. Las historias de usuario consisten en la descripción, desde el punto de vista del usuario futuro del software, de los requerimientos del programa, separadas en pequeños párrafos conceptuales. Estas descripciones indican tareas técnicas que se deben programar posteriormente en un orden de prioridad y de dependencia.

Se propone concebir el diseño del módulo “Fluids” a grandes rasgos como una serie de “pasos a seguir” que el usuario deberá completar uno a uno para poder obtener los resultados deseados.

Fluids, es el módulo inicial, perteneciente a un simulador de mayor extensión, y complejidad que calcula envolventes de fase de mezclas multicomponente (a través de ecuaciones de estado cúbicas) y ensayos de separación flash para las mismas en determinadas condiciones de presión y temperatura especificadas por el usuario.

Pueden definirse a grandes rasgos tres secciones principales que agrupan las funciones que debe tener Fluids para cumplir con su propósito.

- SECCIÓN N°1: Definir un sistema nuevo en el programa o elegir un fluido con datos experimentales ya incluido en él. Esto significa definir el sistema de estudio.
- SECCIÓN N°2: Elegir un modelo de ecuación de estado cúbica con la cual trabajar y un enfoque para determinar el valor de los parámetros de interacción binaria necesarios entre los componentes del sistema.
- SECCIÓN N°3: Elegir qué tipo de gráfico se quiere obtener.

Estos son los “grandes pasos” para utilizar Fluids, cada uno de ellos tiene diferentes opciones las cuales le agregan valor.

Realizadas las aclaraciones pertinentes, se presenta el documento historias de usuario. Estas tareas/funciones del programa se dividen en módulos, según se agrupan las tareas dentro de una misma sección.

Módulo DEF_NEW: incluye aquellas tareas que involucren definir un nuevo sistema multicomponente en el programa.

DEF NEW 1: Quiero cargar uno a uno los componentes y sus correspondientes composiciones en un formato tipo tabla (se visualiza en un formato de tabla de dos columnas: COMPOUND and COMPOSITION).

DEF NEW 2: Quiero poder escribir el nombre de los compuestos (en la columna COMPOUND) y que al tipear la tercera o cuarta letra del nombre, se abra una lista en donde aparezcan aquellos compuestos coincidentes con ese orden de letras (según compuestos cargados en la base del programa) y en donde yo pueda elegir el compuesto correspondiente sin tener que escribir el nombre completo.

DEF NEW 3: Quiero que el programa me permita elegir las unidades de composición de las sustancias entre fracción molar o porcentaje molar (opción desplegable en la columna COMPOSITION).

DEF NEW 4: Una vez hecha DEF_NEW_3 quiero que sea visible en algún espacio de la tabla la unidad elegida, ya que esto será útil en el momento de exportar la información del sistema.

DEF NEW 5: Como usuario quiero tener la opción de importar o copiar y pegar mis datos desde un archivo Excel u otro similar al programa y evitar la carga de los datos.

DEF NEW 6: Quiero que el programa corrobore al finalizar mi carga del sistema (una vez hecho el click en el botón NEXT), que la suma de los valores de la columna "COMPOSITION" sea 1 (uno) o 100 (cien) dependiendo si he trabajado con fracciones molares o porcentajes molares respectivamente.

DEF NEW 7: Si DEF_NEW_6 no se cumple, quiero que el programa me notifique en pantalla que debo verificar las composiciones del sistema y que me devuelva a la planilla para cargar correctamente los valores.

DEF NEW 8: Quiero que el programa me brinde un botón de "TYPICAL OIL AND GAS LIST", una lista de compuestos seleccionados por el programa como comunes en los fluidos de reservorio. Si hago click en ese botón quiero que se me agreguen automáticamente estos compuestos a mi lista.

DEF NEW 9: Si al realizar la tarea DEF_NEW_8 se repitieron algunos compuestos con los que yo he cargado en DEF_NEW_1, quiero que el programa lo reconozca automáticamente y no aparezcan duplicados.

DEF NEW 10: Quiero poder cargar las composiciones que contengan decimales tanto con punto o coma y que el programa las convierta automáticamente al formato que usa por default.

DEF NEW 11: Me gustaría que el software presente una función que permita limpiar los datos cargados y el programa esté listo para cargar información nueva, sin necesidad de estar borrando cada campo en la plantilla.

DEF NEW 12: Una vez que ya tenga listo mi sistema con toda la información detallada (cantidad de compuestos y sus composiciones con la unidad correspondiente), me gustaría que se pueda exportar esta información en una planilla Excel u otros programas.

DEF NEW 13: Como usuario necesito poder ir grabando la información cargada como un "proyecto nuevo" a medida que se va trabajando en el programa (ver botón SAVE PROJECT AS).

Módulo USING DATA: comprende las tareas que involucren usar un fluido ya definido por el programa.

USING DATA 1: Como usuario quiero tener la opción de acceder a una base de datos ya cargada en el programa a través de un formato de archivos que contienen diferentes fluidos de interés.

USING DATA 2: Como usuario necesito ver en un formato de tabla toda la información relevante para poder decidir qué sistema es de interés. La tabla debe contener la siguiente información: porcentaje de dióxido de carbono, de metano, de fracciones pesadas de hidrocarburos; rango de P y T con sus respectivas unidades, disponibilidad de información de isopleas o de flash; autores de la fuente; año de publicación.

USING DATA 3: Una vez elegido un fluido de interés me gustaría tener la opción de visualizar toda la información disponible de este sistema (botón OPEN por debajo de la tabla).

USING DATA 4: Una vez que se concretó USING DATA_3 el programa me debe mostrar la composición del sistema y la posibilidad de ver la información de datos isopléticos o flash en un formato de tabla tipo Excel.

USING DATA 5: Si me doy cuenta que el sistema mostrado no es el sistema de interés quiero tener la posibilidad de volver a USING DATA_2 (botón BACK).

USING DATA 6: Quiero tener la opción de exportar toda la información presentada en USING DATA_4.

Módulo SELECT EOS: incluye las funciones que se relacionen con la selección de la ecuación de estado y los parámetros de interacción binaria entre los componentes del sistema.

SELECT EOS 1: Como usuario quiero tener la posibilidad de elegir la ecuación de estado con la que quiero trabajar. Se desplegará una lista en donde puedo elegir entre: PR, SRK o RKPR.

SELECT EOS 2: Una vez hecho SELECT EOS_1 quiero poder elegir el enfoque de los parámetros de interacción, los cuales serán visualizados en una lista que incluye las siguientes posibilidades: K_{ij} constant value and $L_{ij} = 0$; K_{ij} and L_{ij} constant values; $K_{ij}(T)$ and L_{ij} constant value; $K_{ij}(T)$ and $L_{ij}=0$.

SELECT EOS 3: Si como usuario quiero ver o verificar los parámetros propuestos por el programa, me gustaría tener la opción de hacer click en el botón EDIT INTERACTION PARAMETERS.

SELECT EOS 4: Al realizar SELECT EOS_3 se mostrarán los valores de los parámetros de interacción default mediante un panel que contendrá dos pestañas (una que dirá K_{ij} y otra L_{ij}) y se dará la posibilidad de editar cada uno de los campos de la matriz según el enfoque elegido en SELECT EOS_2.

SELECT EOS 5: Una vez concluido SELECT EOS_4 me gustaría guardar la matriz editada a través del botón SAVE MATRIX, para que de este modo se encuentre disponible como un "enfoque adicional" en la lista SELECT EOS_2 a la hora de trabajar con nuevos proyectos.

Módulo GRAPH: abarca las tareas relacionadas con la realización de los gráficos isopléticos o flash.

GRAPH 1: Como usuario quiero tener la opción de seleccionar el tipo de gráfico que quiero visualizar. Esta selección se podría realizar a través de una lista en donde aparezcan las opciones de graficar Isopletras o separaciones flash.

GRAPH 2: Si estoy trabajando con un fluido definido por el programa (Módulo USING DATA), me gustaría poder graficar esos datos experimentales (podrían ser puntos de saturación o datos flash) junto con los datos calculados por el programa (botón ADD EXPERIMENTAL DATA).

GRAPH 3: Una vez definido GRAPH_1 y GRAPH_2 quiero graficar las opciones elegidas a través del botón GRAPH.

GRAPH 4: Luego de GRAPH_3, como usuario quiero visualizar una "leyenda" correspondiente al gráfico donde aparezca la información más relevante del sistema: EOS y enfoque de parámetros elegido (Módulo SELECT EOS); composiciones porcentuales de CO_2 , CH_4 y C_{7+} ; P_c y T_c de la mezcla.

GRAPH 5: Una vez obtenido el gráfico quiero poder ver con un color diferente los puntos de rocío y los de burbuja.

GRAPH 6: Se requiere poder ver el punto crítico de la mezcla en una forma diferenciada en el gráfico con un punto de distinto color.

GRAPH 7: Quiero tener la opción de colocar el puntero del mouse en un punto determinado del gráfico y poder ver las coordenadas correspondientes a ese punto.

GRAPH 8: Se debe poder tener la posibilidad de agregar subdivisiones en el gráfico.

GRAPH 9: Como usuario quiero poder hacer un “zoom” a una determinada zona del gráfico.

GRAPH 10: Como usuario quiero que el gráfico obtenido tenga un título y los nombres de los ejes X e Y.

GRAPH 11: Quiero poder exportar toda la información cargada al proyecto (se incluye toda la información relativa al sistema, EOS, parámetros de interacción utilizados, gráficos obtenidos) a través del botón EXPORT DATA.

GRAPH 12: Si como usuario quiero seleccionar otro tipo de gráfico y graficarlo, selecciono el botón NEW GRAPH e inmediatamente vuelvo a GRAPH_1.

Aclaración: la transición de un paso a otro en el programa se llevará a cabo a través de un botón *NEXT* ubicado en la esquina inferior derecha de la pantalla. De la misma manera ocurrirá con el botón *SAVE* que le permitirá al usuario ir guardando paso a paso el proyecto.

4.2.2. Pencil Project como herramienta para el desarrollo de un software

Pencil Project es una herramienta pensada directamente para los desarrolladores y diseñadores de aplicaciones de escritorio y web que quieran tener un modelo de su proyecto antes de ponerse a construirlo. La aplicación de esta herramienta es ideal a la hora de mostrarles ideas a clientes o para poner en orden las ideas antes de comenzar a programar. Se evita tener que diseñar todo el modelo absolutamente desde cero en programas como Photoshop o Illustrator. Es una herramienta fácil de instalar, de utilizar y es compatible con todos los sistemas operativos.

La función principal es proporcionar una forma rápida, intuitiva, gratuita y funcional de diseñar “mockups” o bosquejos en archivos HTML, PNG, PDF, y otros.

La Figura 55 muestra la ventana inicial al abrir la aplicación Pencil. Se puede observar que en el margen izquierdo de la pantalla se encuentra una serie de bloques con herramientas que permiten al usuario ir “diseñando” su aplicación.

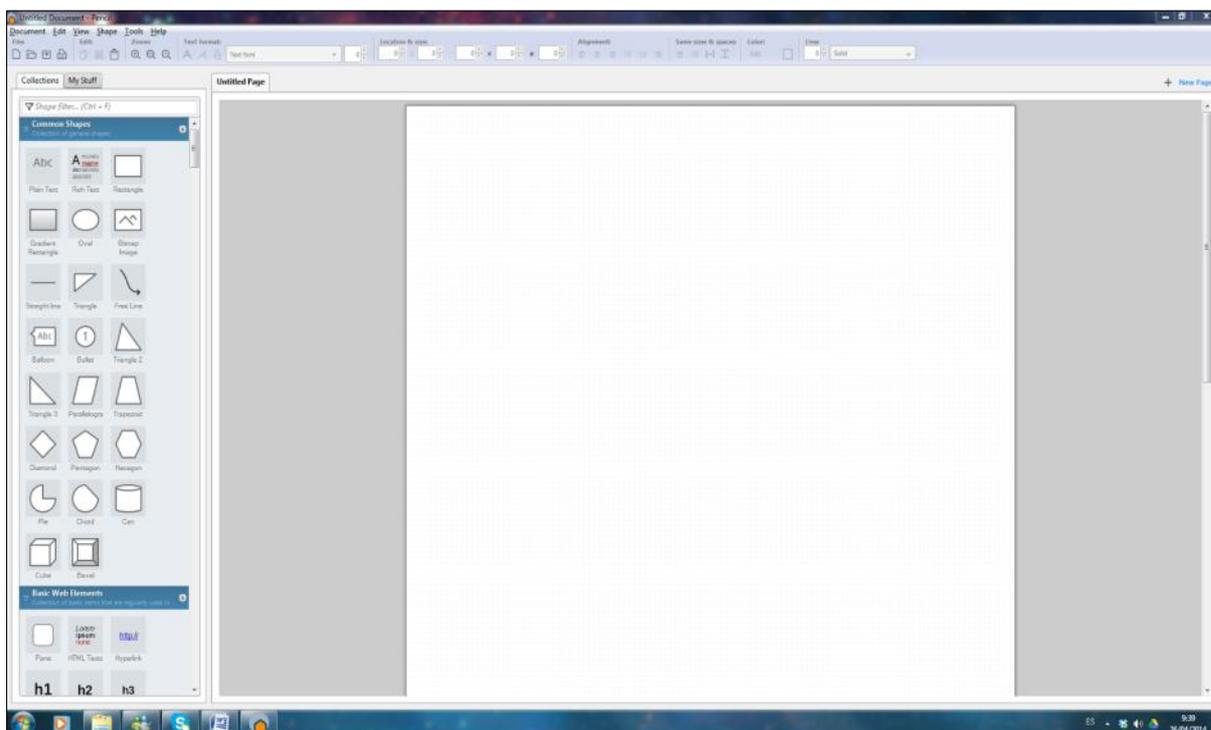


Figura 55. Pantalla de inicio en la aplicación- Project Pencil.

Se presentan los correspondientes mockups o bosquejos realizados en la herramienta Pencil para el diseño del módulo “Fluids”. Estos bosquejos permiten visualizar las tareas técnicas definidas en las historias de usuario ya presentadas.

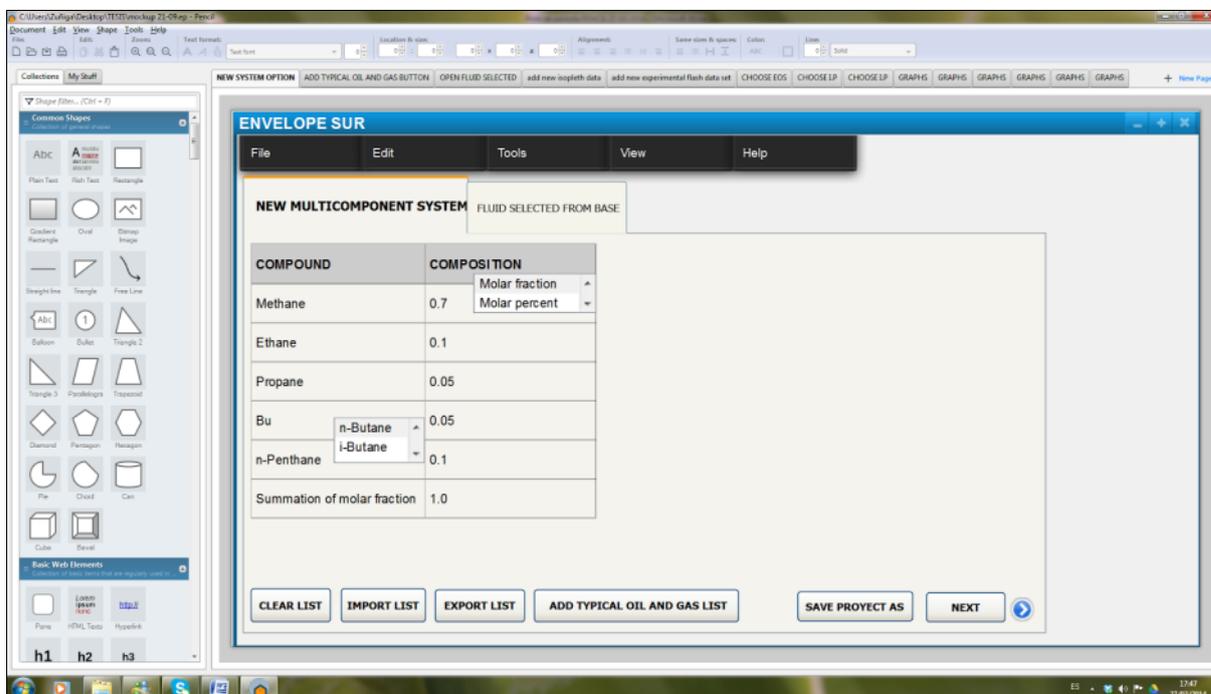


Figura 56. Definición de un sistema multicomponente- Project Pencil.

La Figura 56 corresponde a la sección número uno, mencionada en las historias de usuario en la cual se define un nuevo sistema de trabajo (NEW MULTICOMPONENT

SYSTEM) en donde el usuario coloca los compuestos que conforman el fluido y sus correspondientes composiciones. La Figura 57 también se encuentra incluida en la sección número uno, proviene de la Figura 56 al hacer click en la opción ADD TYPICAL OIL AND GAS LIST. Una lista de hidrocarburos comunes en fluidos de reservorio, agregada automáticamente por el software. El usuario en este caso, sólo debe ingresar las correspondientes composiciones.

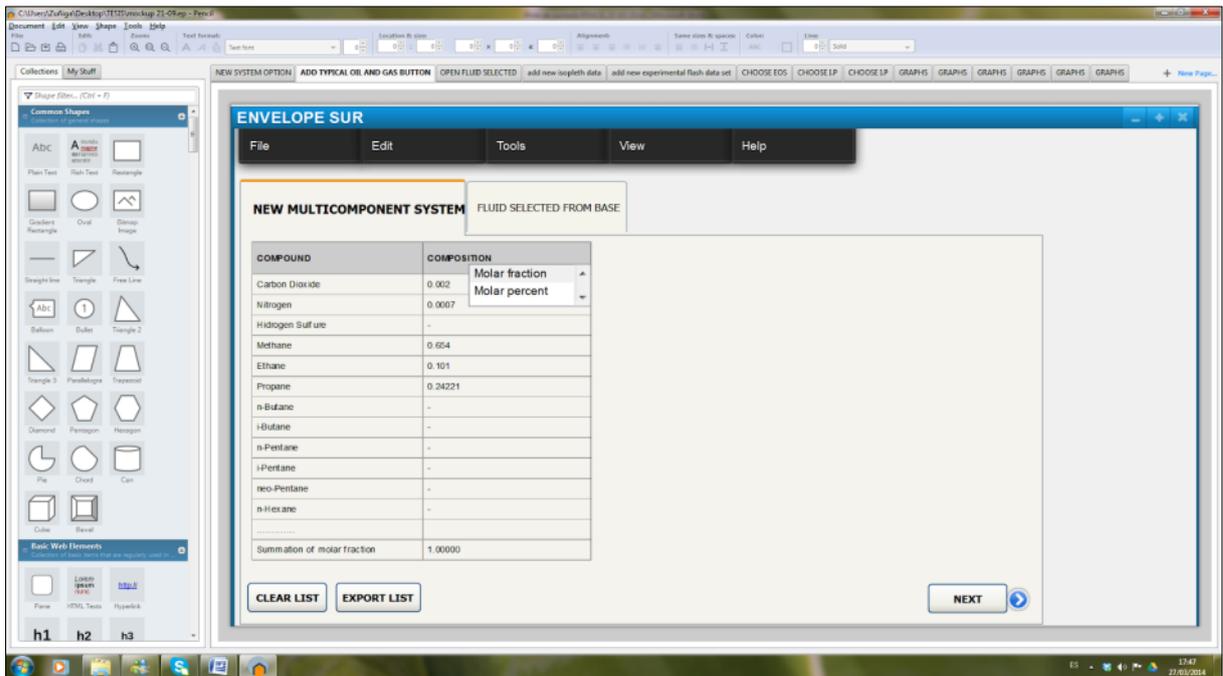


Figura 57. Elección de un sistema típico de Gas y Petróleo- Project Pencil.

La Figura 58 exhibe una lista de los casos experimentales cargados en la base de datos de la aplicación. El usuario tiene la posibilidad de seleccionar y trabajar con alguno de ellos. En la Figura 59, se muestran los componentes y las composiciones del sistema elegido.

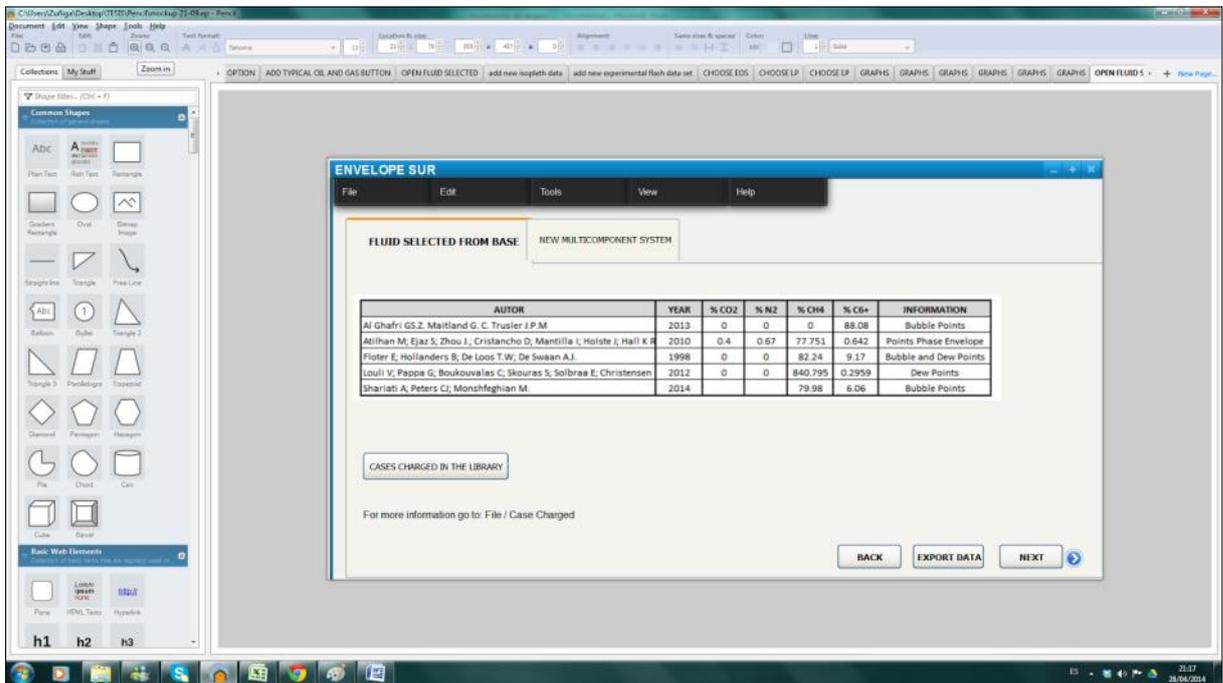


Figura 58. Datos experimentales cargados- Project Pencil.

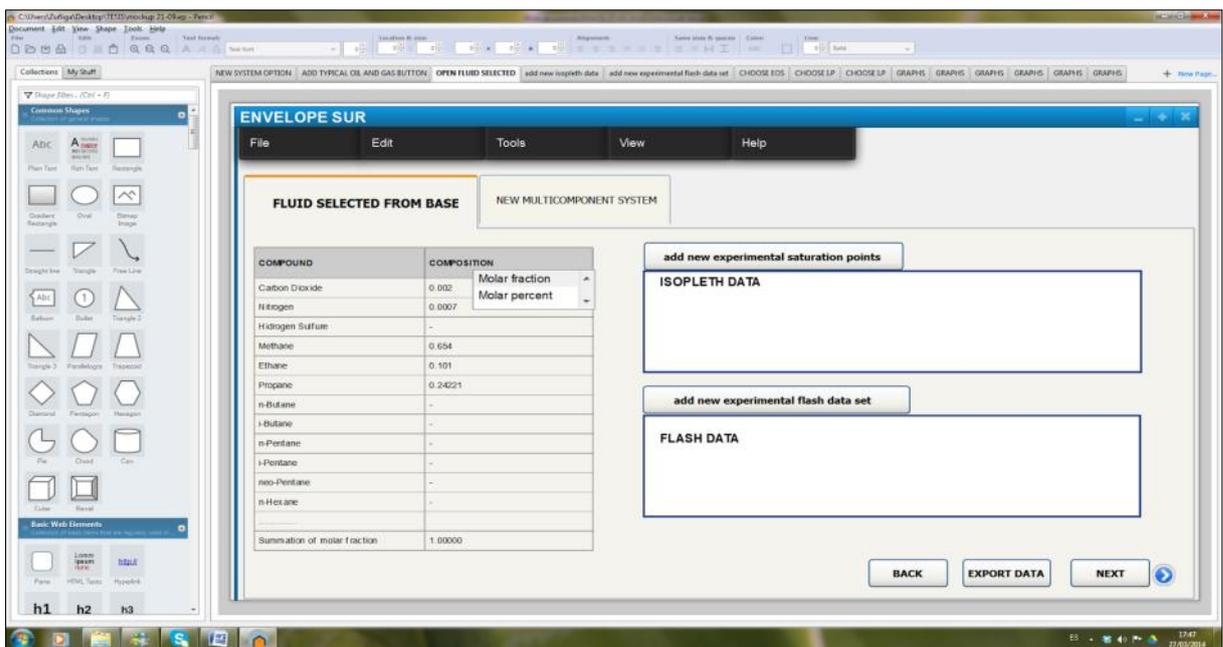


Figura 59. Visualización del sistema de estudio y sus datos asociados- Project Pencil.

Se pueden visualizar datos experimentales (isopléticos o flash) en el margen derecho de la pantalla (si hubieran cargados para el sistema en particular) o se pueden agregar nuevos datos al sistema, haciendo click en el botón “add new experimental saturation points” (ilustrado en la Figura 60) o en el botón “add new experimental flash data set” (Figura 61).

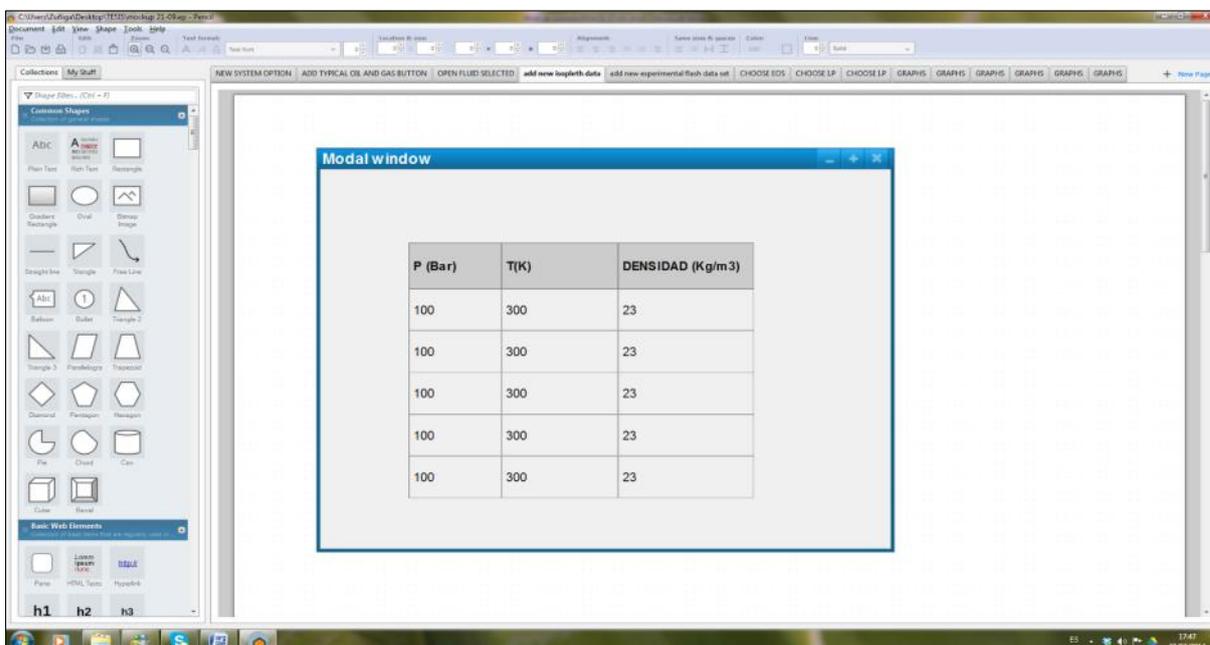


Figura 60. Carga de datos de saturación experimentales- Project Pencil.

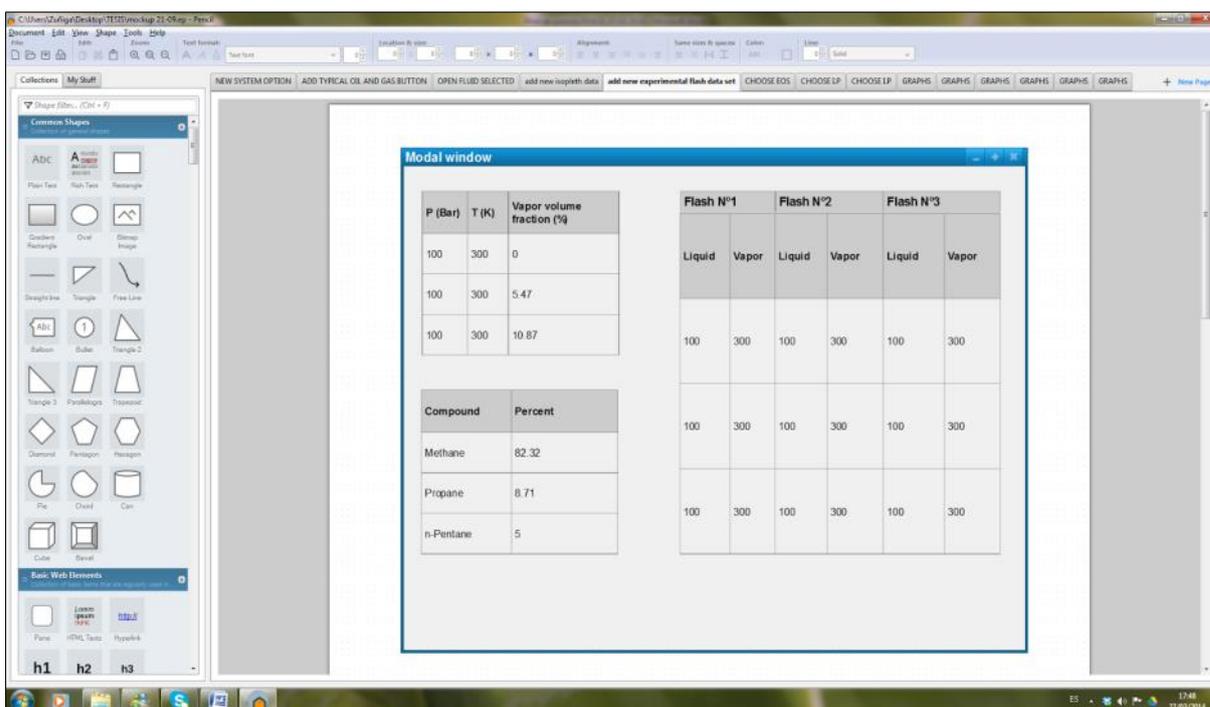


Figura 61. Carga de datos de sets flash experimentales- Project Pencil.

La Figura 62 corresponde a la sección número dos, en la que se elige un modelo de ecuación de estado cúbica de estado con la cual trabajar y el enfoque para determinar el valor de los parámetros de interacción binaria correspondientes al sistema.

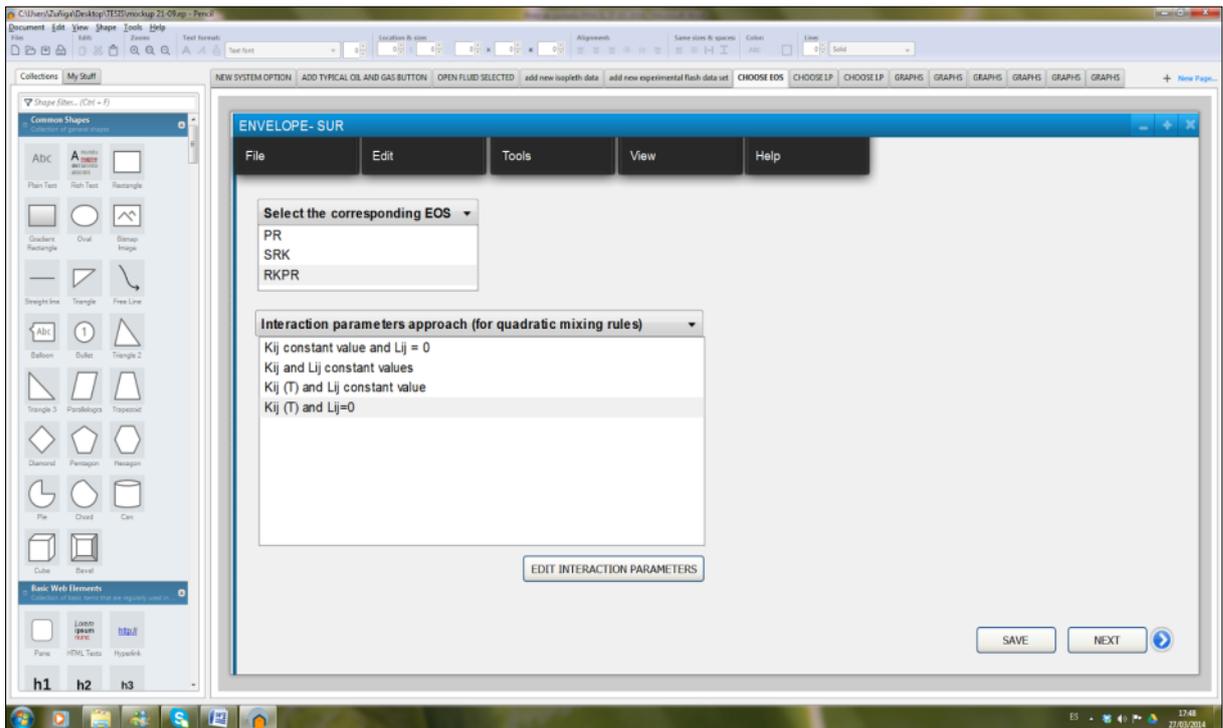


Figura 62. Selección del modelo termodinámico- Project Pencil.

Una vez seleccionado el modelo termodinámico a utilizar, al hacer click en el botón “next” se pasa a la Figura 63, que muestra la matriz de parámetros default propuesta por “Fluids”.

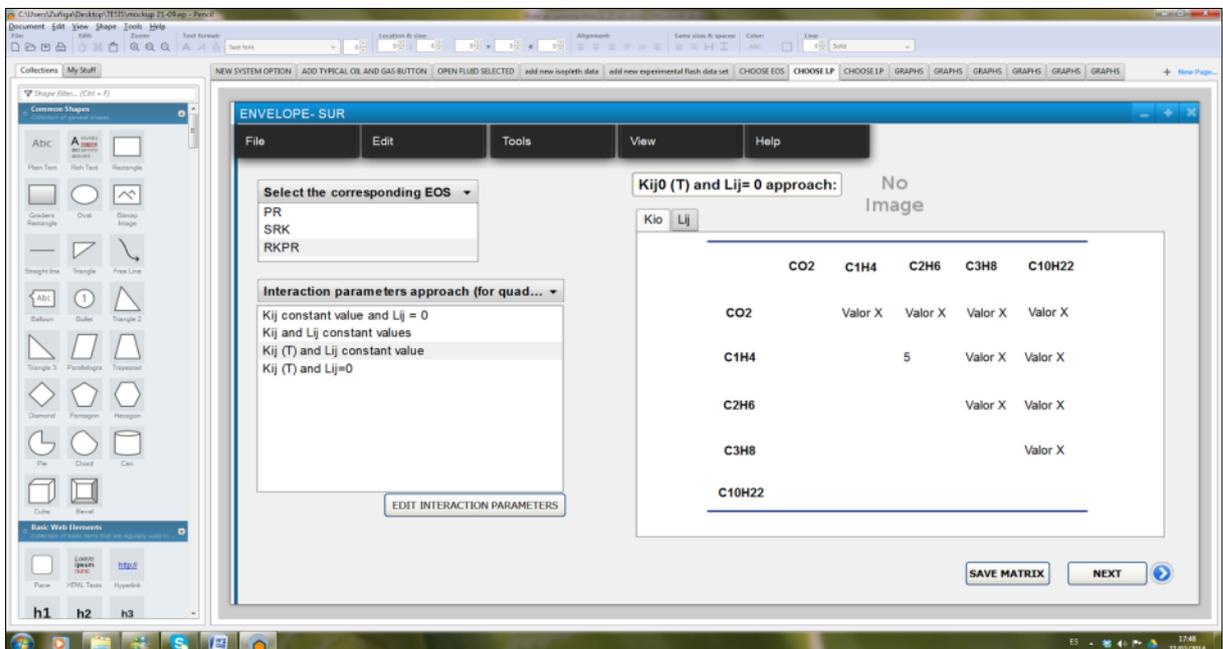


Figura 63. Matriz de parámetros de interacción default- Project Pencil.

Si se quiere modificar algún valor de la matriz se debe presionar el botón “Edit interaction parameters”. El programa ofrece la opción de modificar la matriz de parámetros sólo para ese proyecto o mantener definitivamente los cambios producidos, obteniéndose

una nueva matriz default. En la Figura 64, se puede ver que una vez modificados los parámetros, se pueden guardar los cambios en “Save matrix”.

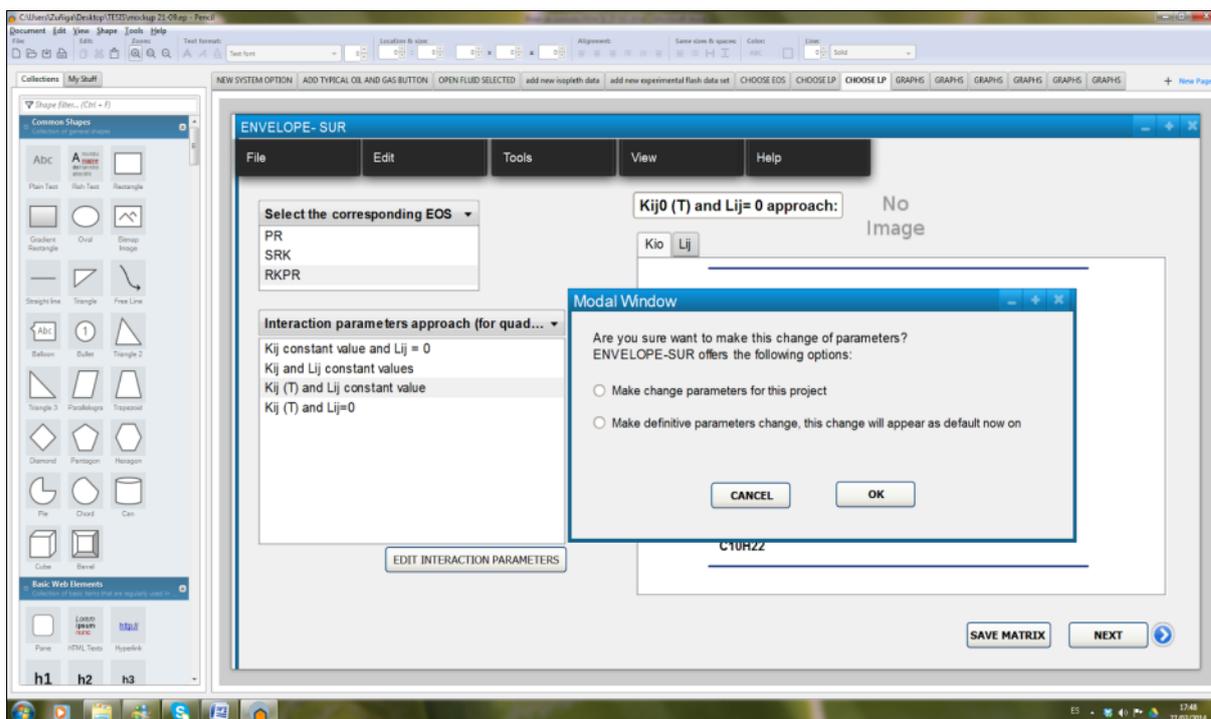


Figura 64. Modificación de la matriz de parámetros default- Project Pencil.

La Figura 65 corresponde a la sección número tres, en donde se elige el tipo de gráfico que se quiere obtener del sistema en estudio. Se da la posibilidad de elegir el tipo de gráfico (separación flash o isoplético) y qué variables se desean graficar. En este ejemplo el gráfico elegido es isoplético, es decir que se quiere visualizar la envolvente de fase del sistema multicomponente con el que se está trabajando en un gráfico presión versus temperatura. Luego de presionar el botón “Graph” se obtiene la Figura 66.

En este ejemplo, el tipo de gráfico elegido se ve en el margen derecho de la pantalla (Type of Graph: Isopleth). En el margen izquierdo se expone la información relevante al gráfico: Tipo de EOS seleccionada, criterio de parámetros de interacción binaria, T_c y P_c del sistema, compuestos más relevantes presentes en el fluido.

En la parte inferior se observan diferentes opciones: estimar un flash en determinadas condiciones (Flash Estimate), volver atrás y elegir un nuevo tipo de gráfico, guardar los resultados obtenidos, exportar la información y realizar otro gráfico más.

En la Figura 67 se muestra la opción “Flash Estimate”. Se puede seleccionar un punto (es decir una presión y temperatura determinadas) en el gráfico isoplético obtenido en la Figura 66 y el programa calculará el flash correspondiente.

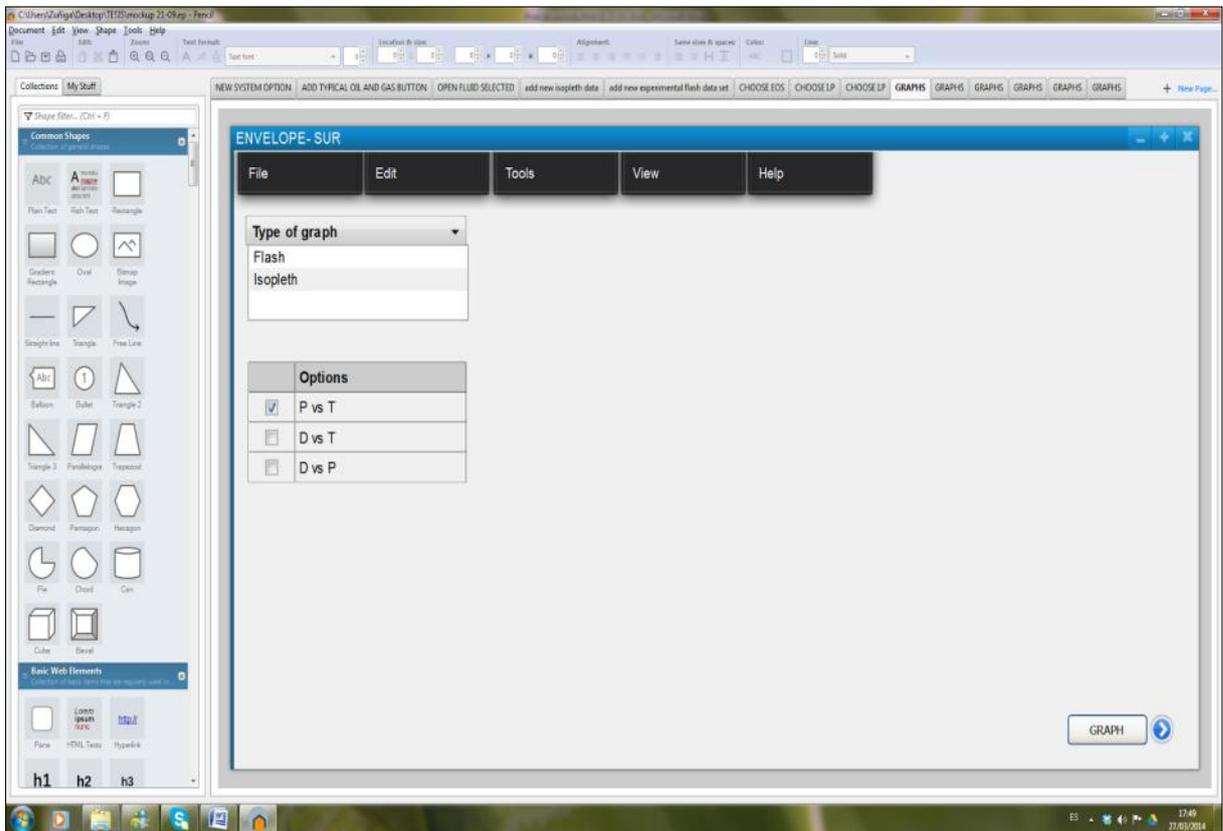


Figura 65. Elección del gráfico a obtener- Project Pencil.

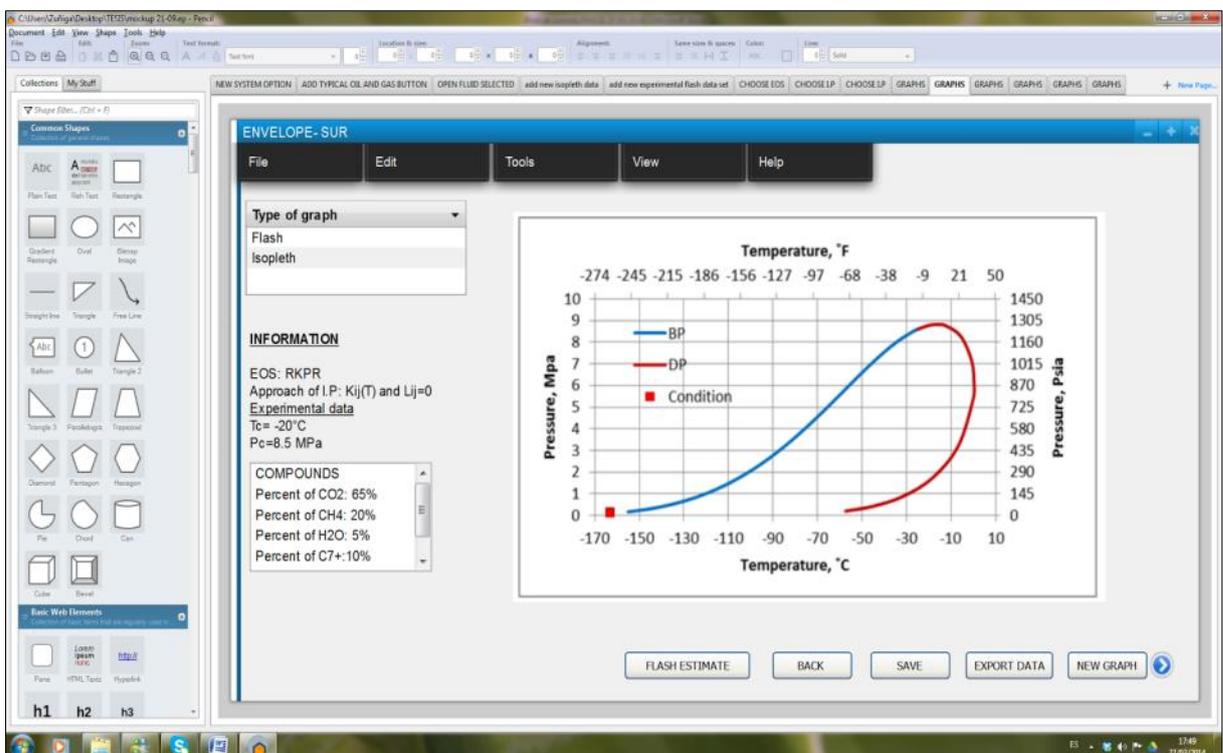


Figura 66. Visualización del gráfico seleccionado- Project Pencil.

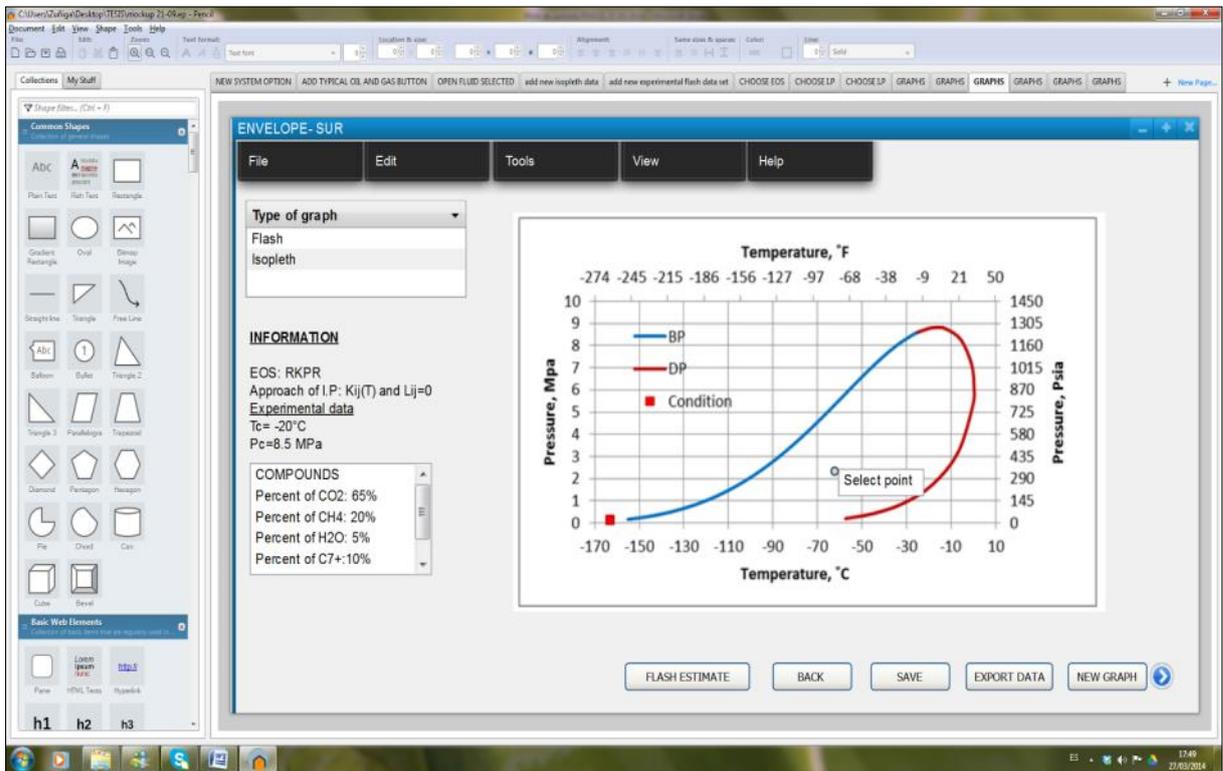


Figura 67. Estimación de un Flash en un gráfico isoplético- Project Pencil.

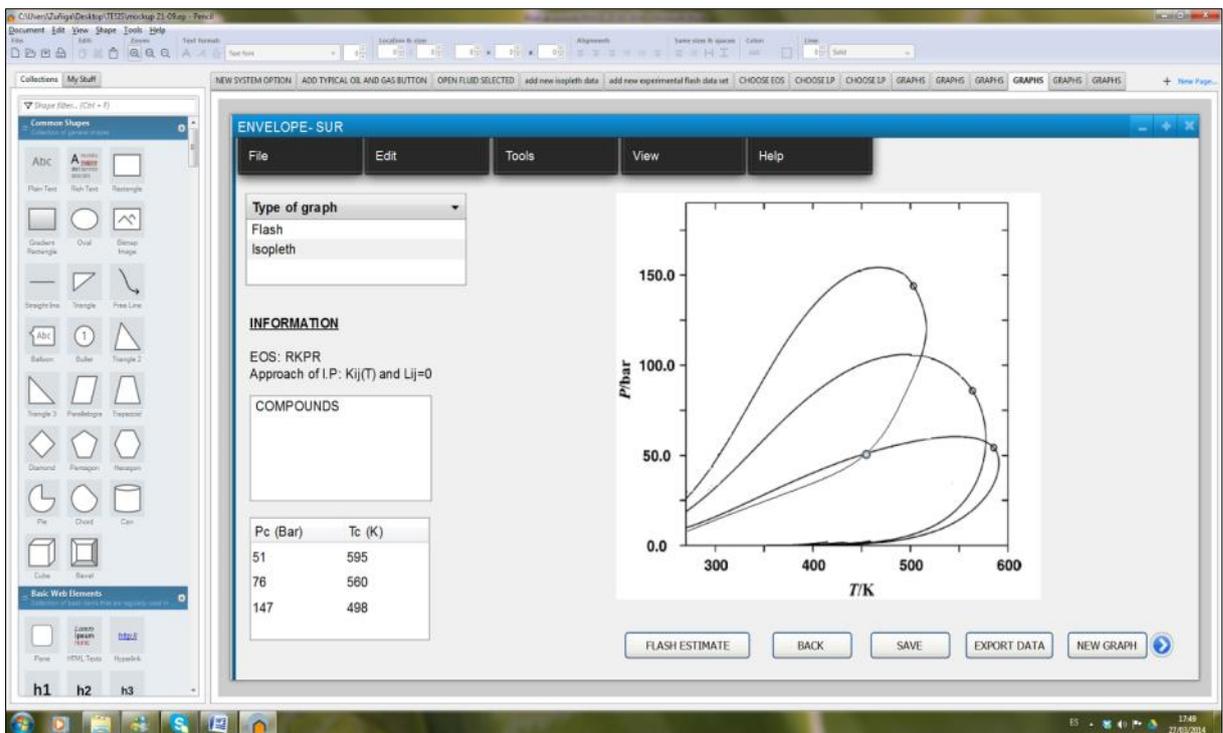


Figura 68. Comparación de envoltente de fase luego de un flash- Project Pencil.

La Figura 68 muestra en gráficos presión-temperatura, la superposición de tres envoltentes de fase correspondientes a la mezcla original (alimentación del flash) y a las mezclas que se asocian a la fase líquida y gaseosa obtenidas al realizar una separación

flash. En el margen izquierdo se pueden visualizar los correspondientes T_c y P_c de las mezclas mencionadas.

En la Figura 69, análogamente a lo realizado con los gráficos isopléticos, se selecciona esta vez un gráfico tipo Flash.

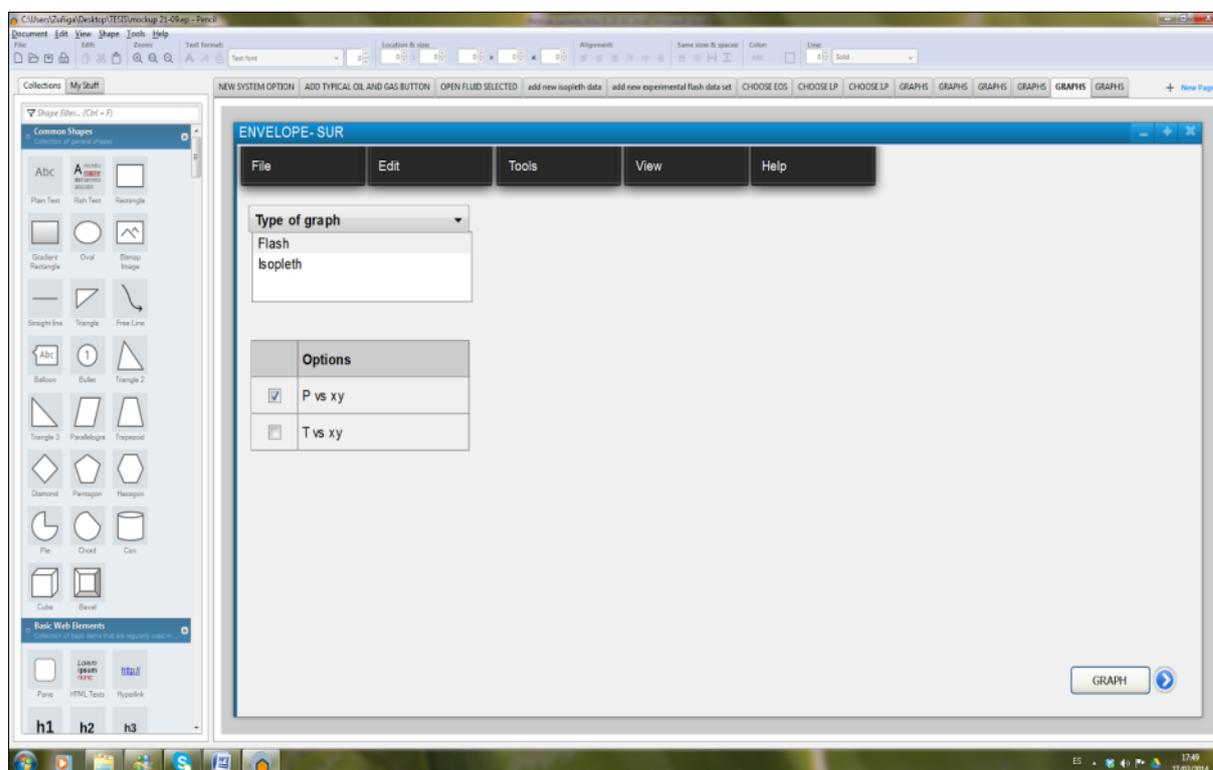


Figura 69. Elección del gráfico a obtener- Project Pencil.

En la Figura 70 se observan los resultados del cálculo flash, se puede consultar en el margen izquierdo de la figura, al igual que con los gráficos isopléticos, la información relevante al caso EOS seleccionada para el cálculo del flash, enfoque elegido para la selección de los parámetros de interacción y compuestos relevantes presentes en el fluido.

En el ejemplo el gráfico correspondiente al flash muestra series de flashes a seis temperaturas diferentes y se expone la información en diagramas porcentaje de fase líquida-presión. Otras opciones de diagramas son presión-XY o temperatura-XY (fracciones en el líquido y en el vapor por componente del sistema).

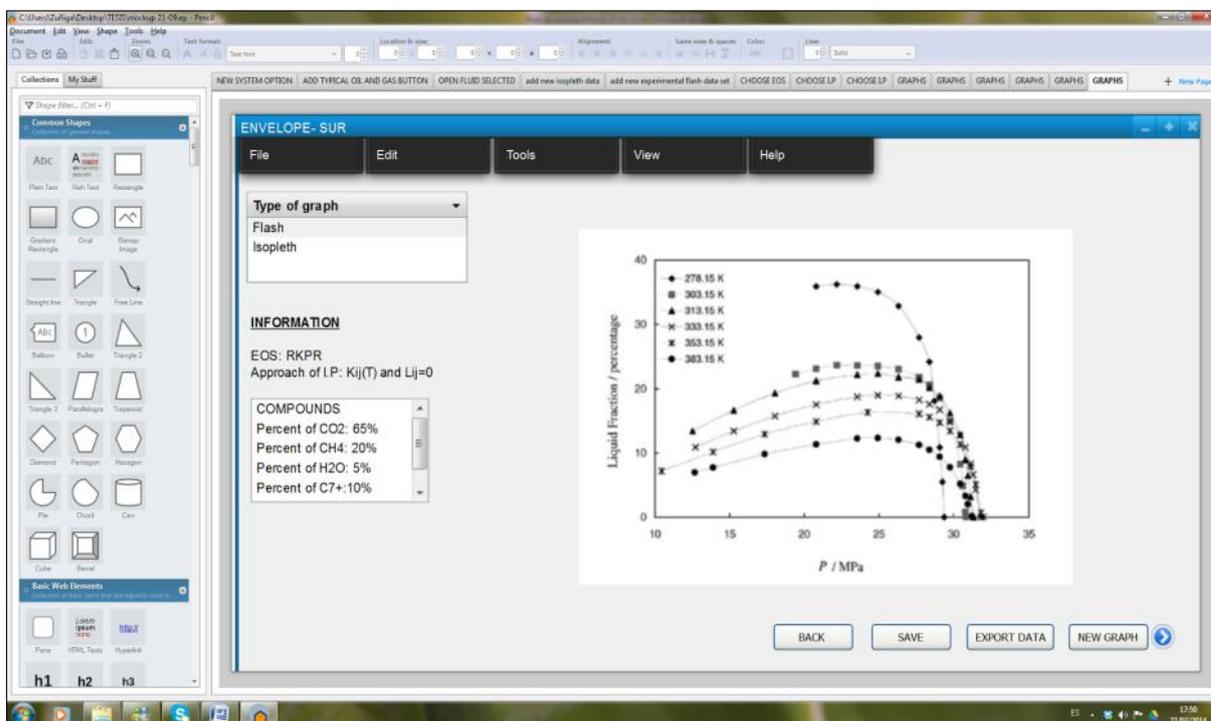


Figura 70. Visualización del gráfico seleccionado- Project Pencil.

Las figuras anteriormente expuestas, demuestran cómo a través de la herramienta Pencil Project junto con las historias de usuario confeccionadas, se pudo crear el “paso a paso” del desarrollo del módulo Fluids. Esta herramienta resultó de suma utilidad a la hora de programar y fue de fácil manejo ya que las integrantes del P.I. no poseían experiencia previa en utilizar una aplicación de estas características.

Sin embargo, es importante destacar que los bosquejos confeccionados no se visualizan de esta manera en Fluids debido a que posteriormente al desarrollo de los mismos, se produjeron cambios válidos dentro del marco de la metodología Scrum que incluye la adaptación al cambio.

4.3. Testeo del software desarrollado

Para la revisión de Fluids/Sur, dentro del marco de desarrollo ágil, se utilizó el servicio web denominado Bitbucket(15) que permite la creación de *issues*. Éstas pueden ser clasificadas en: *bugs* (errores detectados), *task* (tareas a realizar), *proposal* (propuestas nuevas) y *enhacement* (mejoras a realizar).

Bitbucket es un servicio de alojamiento basado en la web para los proyectos que utilizan el sistema de control de revisiones, ofrece cuentas gratuitas con un número ilimitado de repositorios privados que puede tener hasta cinco usuarios en el caso de cuentas gratuitas.

Cuando se desarrolla una aplicación, ya sea para escritorio o para la web, lo más recomendable es hospedar el código en algún sistema de control de versiones por diversos motivos:

- Se puede volver a un punto anterior en caso de equivocación.
- Se tiene mejor control sobre las versiones del código o producto.

Bitbucket permite loguearse usando OpenID, es decir utilizando una cuenta de Facebook, de Google, de Twitter.

A continuación se verá un ejemplo de cómo hacer para crear las denominadas *issues* o también llamadas gestión de tickets (Issue tracking).

En la Figura 71 se muestra la página de inicio de Bitbucket.

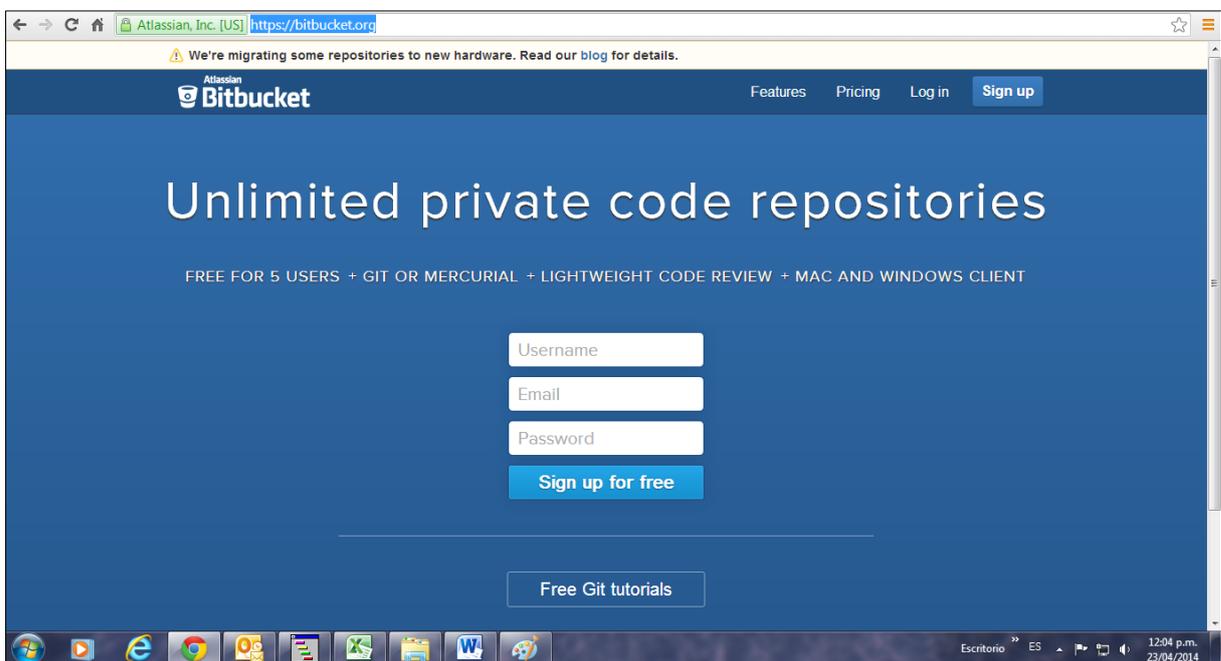


Figura 71. Inicio de la página web Bitbucket.

Luego del Login con un usuario y clave (o con OpenID), se accede a la página principal que se muestra en la Figura 72. En ella se observa el historial con los issues creados, identificándose con el título, tipo de tarea, a quien se le asignó y la fecha que se creó.

Para crear un issue nuevo, se debe hacer click en *create issue*, generando la Figura 73. En esta etapa se debe llenar cada campo de la forma más completa y clara posible, para que la persona a la cual se le asigna el issue pueda entender lo que cada usuario necesita.

A continuación en la Figura 74 se muestra un issue generado en la revisión del software desarrollado en el presente trabajo integrador. Se pide al equipo de desarrollo que se generen las leyendas de los gráficos generados en Sur.

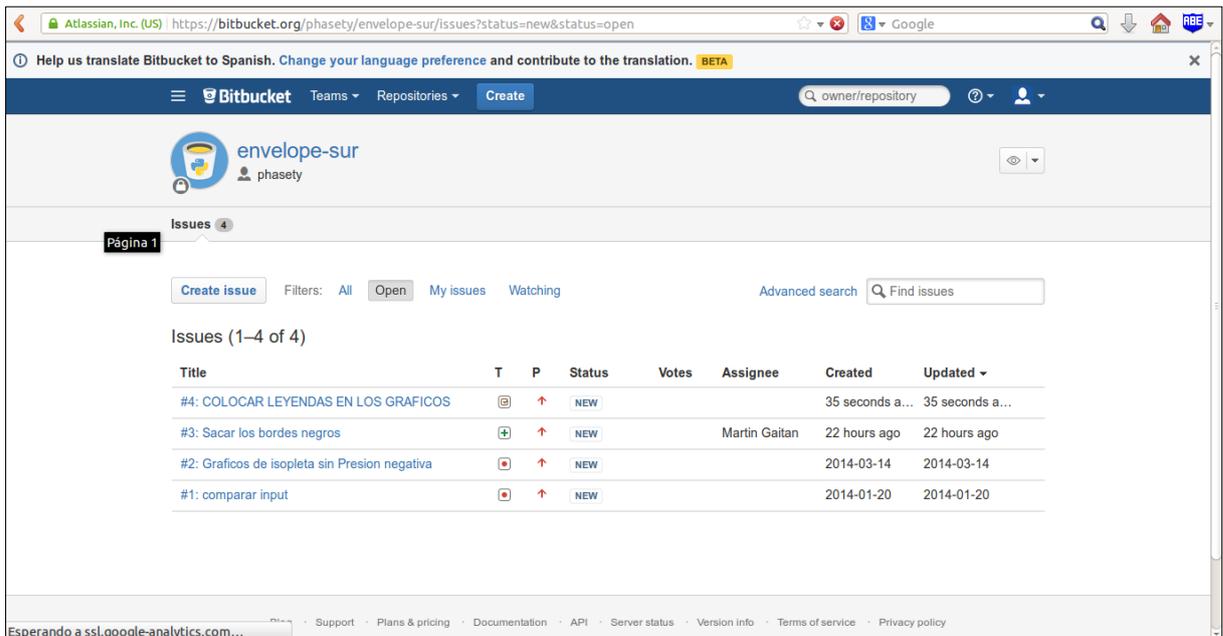


Figura 72. Inicio de sesión en Bitbucket.

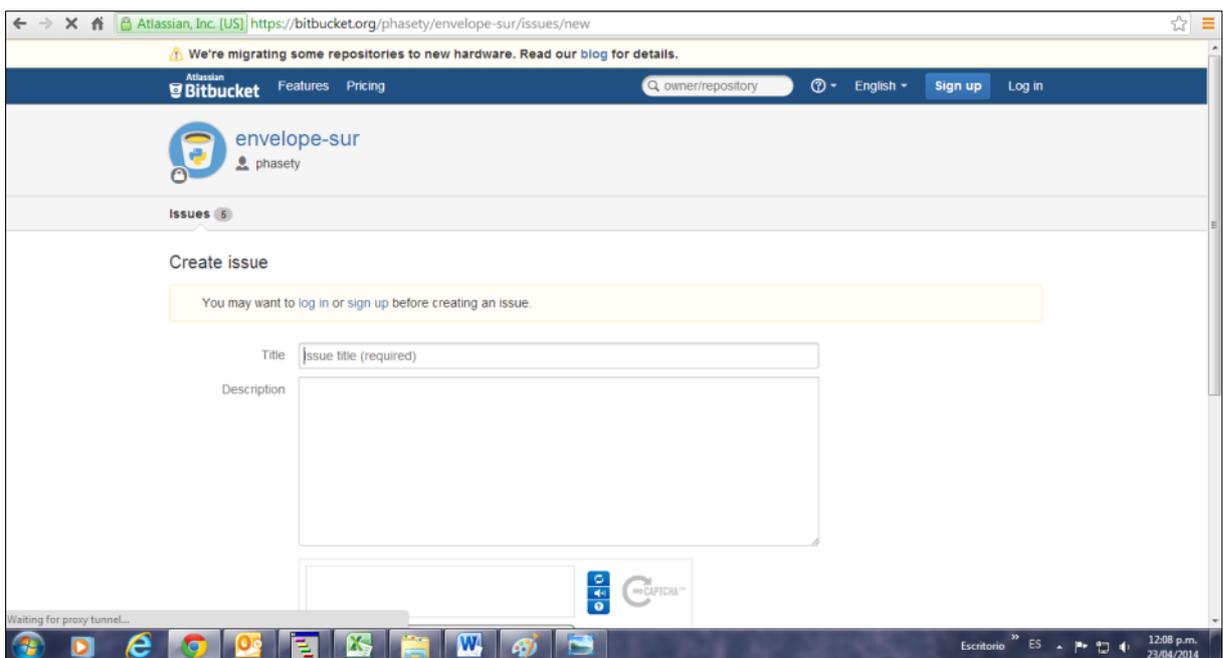


Figura 73. Creación de un nuevo issue en Bitbucket.

Los campos obligatorios a llenar son los que están marcados con un asterisco en color rojo. En el campo de *kind* se colocó como opción *task* ya que es una tarea, pero hay varias opciones disponibles mencionadas en el comienzo de la sección.

Con respecto al campo *Priority* se debe definir de acuerdo a la importancia de este issue, esta es una manera de organizar qué issues se resolverán primero. Es importante destacar que se puede adjuntar archivos o fotos de la necesidad en la opción *choose files*.

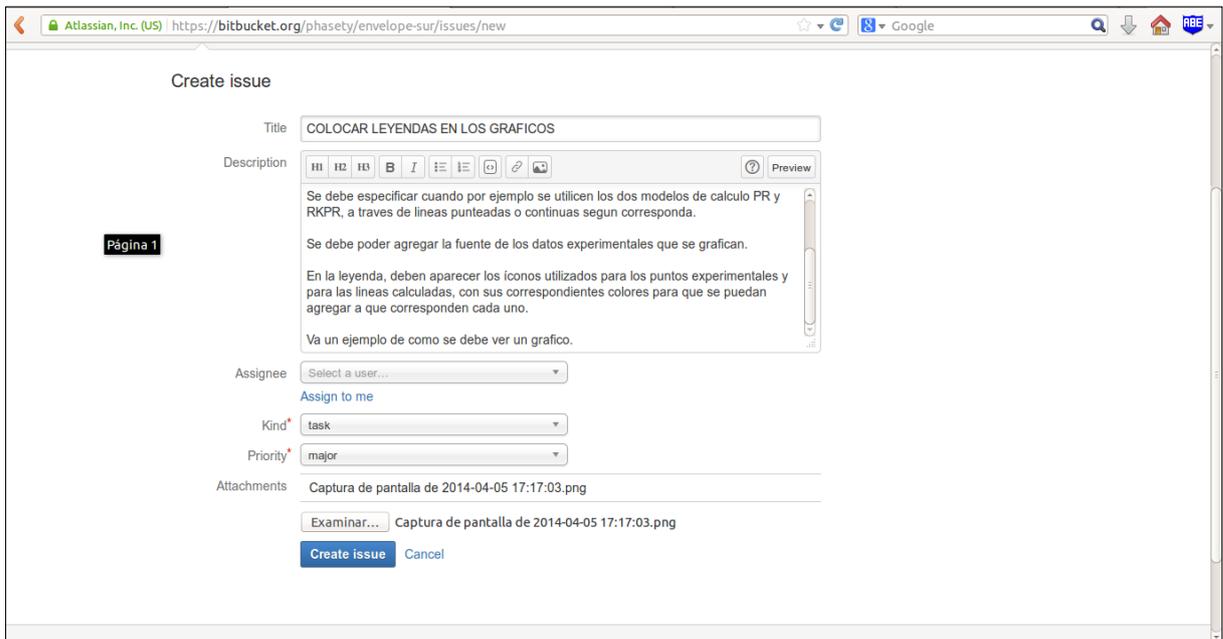


Figura 74. Ejemplo de issue en Bitbucket.

Por último para crear el issue se hace click en *create issue*, y se podrá en la listas de issues creado por el usuario correspondiente.

Otra opción que se puede utilizar en Bitbucket es leer y consultar si se creó correctamente el issue, en caso de no estar conforme se puede modificar haciendo click en *Edit*, tal como muestra la Figura 75.



Figura 75. Visualización del issue generado en Bitbucket.

4.4. Cambios de curso producidos en el desarrollo del módulo Fluids

Cabe aclarar que finalmente como se verá en el manual de usuario final de “Fluids”, no todas las historias de usuario propuestas en secciones anteriores se llevaron a cabo, esto se debe a que originalmente se pensaron sólo para una versión de escritorio del módulo del software.

En el marco del desarrollo Scrum que se adoptó, se produjo un cambio en el concepto de “aplicación de escritorio” ya que se decidió por cuestiones comerciales y practicidades técnicas, optar por una plataforma web llamada “Fluids” en reemplazo de una aplicación de escritorio convencional y una librería programática “Sur” en donde se encuentran todas las rutinas de cálculo y graficación. Este cambio es parte del proceso de Ingeniería de software y se pudo gestionar gracias a la metodología ágil adoptada.

Sur es una biblioteca de programación basada en algoritmos de simulación termodinámica que permite el cálculo y la graficación de envolventes de fase y de flashes para sistemas multicomponente.

Una biblioteca es un conjunto de componentes de software (en este caso en particular, de funciones, clases y una base de datos de compuestos químicos) que no cuenta con una interfaz de usuario *per se*, sino que expone sus funcionalidades a otros sistemas de software, ya sea otras aplicaciones de usuario (con interfaz gráfica) o mediante el uso interactivo, por ejemplo, desde IPython (Información adicional disponible en el Anexo II).

Un ejemplo de aplicación basada en las posibilidades de cálculo y graficación de Sur es Fluids, se puede concebir a Fluids como la “interfaz visual” de Sur por medio de una aplicación en la nube.

La otra opción seleccionada, además de la aplicación web Fluids, en este Proyecto Integrador, es utilizar la biblioteca de programación Sur por intermedio de IPython, un modo interactivo donde los usuarios pueden definir, mediante interfaces amigables, sistemas multicomponente, cargar datos experimentales, configurar matrices de parámetros de interacción y comparar finalmente los resultados calculados con los experimentales.

Las grandes posibilidades de Sur como herramienta de simulación surgen en su uso interactivo, ya que en el ámbito científico e ingenieril, se requiere una aplicación exploratoria para estudiar y modelar un problema, buscando una solución adecuada.

Por el contrario, Fluids concebida como una aplicación de escritorio, presenta una limitación, no desde el punto de vista de los cálculos termodinámicos, sino a la hora de generar los gráficos, ya que existen infinitas variables que se pueden introducir en los mismos. Incorporar estas variables a esta plataforma web significa complejizar demasiado el software, aumentando los costos y el tiempo de programación, sin lograr el rédito esperado.

Sur posee un código fuente basado principalmente en el lenguaje de programación Python, creado a principios de los años 90 por Guido Van Rossum (16). Es un avanzado lenguaje de programación de alto nivel, interpretado, con tipado dinámico, fuertemente tipado, multiparadigma, multiplataforma y orientado a objetos. Para ampliar la información se puede consultar el Anexo II.

Sin embargo, las rutinas de cálculos y algoritmos termodinámicos están hechas en lenguaje de programación Fortran(17), su nombre es un acrónimo de Formula Translator.

Es un lenguaje usado en muchas aplicaciones de ingeniería y de matemáticas, por lo que es importante que se tengan bases para poder leer y modificar su código. Fue desarrollado originalmente por IBM en 1957 y ha habido muchas versiones desde entonces.

Este lenguaje es muy limitado para el pre procesamiento y la visualización de datos y cuyo desarrollo se torna improductivo por los tiempos inherentes al ciclo de edición, compilación, ejecución y depuración.

Estas rutinas de cálculo son llamadas desde Python como programas independientes, fueron desarrolladas en el año 2013 por el Dr. Martín Cismondi y no se presentaron problemas a la hora de compatibilizar los dos lenguajes, pero se debe tener en cuenta que los algoritmos al funcionar como programas independientes, disminuyen significativamente el tiempo de respuesta cuando Fluids se utilice en un futuro en la web simultáneamente por varios usuarios.

CAPÍTULO 5
RELEVAMIENTO DE DATOS DE
FLUIDOS SINTÉTICOS

CAPÍTULO 5: RELEVAMIENTO DE DATOS DE FLUIDOS SINTÉTICOS

5.1. Introducción

Los modelos de comportamiento termodinámico de mezclas de hidrocarburos, basados en ecuaciones de estado; son utilizados en la industria petrolera en un gran número de áreas y actividades. Un adecuado modelado que garantice buena capacidad predictiva además de correlativa requiere de una cuidadosa caracterización de fracciones pesadas sobre las cuales no existe un conocimiento exhaustivo de su composición. Pero también, como una condición que puede considerarse más básica y fundamental, requiere de una buena descripción del comportamiento de fluidos sintéticos, los que a diferencia de los fluidos reales de reservorio presentan una composición perfectamente conocida por ser preparados en laboratorio.

A continuación se describe el desarrollo de la base de datos conformada por fluidos sintéticos de interés relevados, con la que se trabajó en el presente Proyecto Integrador, posteriormente se especifica de qué modo es presentada la información experimental en las diferentes publicaciones relevadas, destacando casos particulares.

5.2. Elaboración de la base de datos

Para la creación de la base de datos de fluidos sintéticos, útil para el modelado termodinámico de fluidos reales de reservorio, se partió en primera instancia del análisis de una serie de publicaciones que contienen información sobre equilibrios de fase de fluidos sometidos a elevadas presiones.

Dichas publicaciones abarcan el período comprendido entre los años 1978 y 2008 (19-23). La información relevada desde el año 2008 hasta la actualidad, se obtuvo mediante la colaboración del Doctor Cismondi Duarte.

Estos artículos son llamados en la comunidad científica como "Reviews". Contienen tablas con información tal como: sistemas investigados, información sobre los métodos experimentales utilizados para determinar los datos, rangos de presión, temperatura y volumen que abarcan estos datos experimentales y las correspondientes referencias en donde se puede consultar la publicación completa.

En base a estos reviews, se seleccionó sólo aquellas publicaciones que contuvieran sistemas multicomponente de hidrocarburos desde ternarios en adelante y sus datos asociados. Se incluyó en esta selección aquellos sistemas que presentan como constituyentes a gases como nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, así

como también agua, todos ellos compuestos normalmente presentes en fluidos reales de yacimiento.

De estas tablas resumen, se listaron los papers de interés y se procedió a su descarga mediante la biblioteca científica virtual Scopus (18). Es la base de datos más grande de publicaciones de la literatura revisada. Scopus ofrece una visión general de la producción mundial de investigación en los campos de ciencia, tecnología, medicina, ciencias sociales y artes y Humanidades.

Esta biblioteca virtual, brinda la posibilidad de realizar una descarga múltiple de una lista de publicaciones seleccionadas online y además permite exportar cierta información por ejemplo a un archivo Excel, o a un gestor de referencias tal como EndNote, Mendeley.

Esta información puede abarcar: Código de identificación único DOI del paper, Autor, Título, Año, Fuente, Volumen, N° de revista, N° de artículo, cantidad de páginas, cantidad de publicaciones que citan al paper en cuestión, su link de descarga, entre otras opciones.

Una vez obtenida esta lista preliminar de publicaciones de interés, se realizó un análisis de las publicaciones que hubieran citado posteriormente al artículo en estudio, con el fin de ampliar la base inicial de datos, obteniéndose como resultado un total de cincuenta artículos para su evaluación.

Cabe aclarar que para identificar de una manera más rápida las publicaciones de la base de datos conformada, se creó una serie de códigos que describe: autor, año y una letra que identifica a un determinado paper, ya que en un mismo año, un mismo autor pudo haber publicado varios artículos de investigación y era necesario poder identificarlos y diferenciarlos. La creación de estos códigos ha reducido notablemente la labor a la hora procesar la información y de confeccionar las tablas presentadas en este trabajo.

Seguidamente, se redujo la cantidad de publicaciones extrayendo para su análisis sólo aquellas que presentaban datos de envolvente de fases, datos de separaciones flash y datos de parámetros de interacción binaria ajustados para el sistema en cuestión. Como resultado de esta tarea, se obtuvo una segunda base de datos formada por 45 artículos, que se utilizó durante el desarrollo del Proyecto Integrador. Esta información se resume en la Tabla 3.

Tabla 3. Base de datos empleada.

Nº	CÓDIGO PAPER	AUTORES	AÑO	FUENTE	DOCUMENTO
1	Al Ghafri_2014_a	Al Ghafri S.Z., Maitland G.C., Trusler J.P.M.(19)	2014	Fluid Phase Equilibria	Article
2	Al-Sahhaf_1983_a	Al-Sahhaf T. A.; Kidnay A. J; Sloan E.D;(20)	1983	Ind. & Eng. Chemistry, Fundamentals	Article
3	Atilhan M_2010_d	Atilhan M; Ejaz S; Zhou J; Cristancho D; Mantilla I; Holste J; Hall K.R;(21)	2010	Journal of Chemical and Eng.Data	Article
4	Atilhan M_2011_a	Atilhan M; Aparicio S; Ejaz S; Cristancho D; Hall K.R;(22)	2011	Journal of Chemical and Eng. Data	Article
5	Atilhan M_2011_b	Atilhan M; Aparicio S; Ejaz S; Cristancho D;Mantilla I; Hall K.R;(23)	2011	Journal of Chemical and Eng. Data	Article
6	Avila S_2002_b	Avila S; Blanco S.T; Velasco I; Rauzy E; Otin S;(24)	2002	Fluid Phase Equilibria	Article
7	Avila S_2003_a	Avila S; Blanco S.T; Velasco I; Rauzy E; Otin S;(25)	2003	Energy and Fuels	Article
8	Avila S_2002_e	Avila S; Blanco S.T; Velasco I; Rauzy E; Otín S;(26)	2002	Energy and Fuels	Article
9	Avila S_2002_f	Avila S; Blanco S.T; Velasco I; Rauzy E; Otín S;(27)	2002	Ind.& Eng. Chemistry Research	Article
10	Ballard_2001_a	Ballard A.L.; Jager M.D.; Nasrifar Kh.; Mooijer Van Den Heuvel M.M.; Peters C.J.; Sloan E.D.:(28)	2001	Fluid Phase Equilibria	Article
11	Barrufet_1995_a	Barrufet M.A; Wirawan J.F.S; Iglesias Silva G.A;(29)	1995	Journal of Chemical and Eng. Data	Article
12	Blanco_2000_a	Blanco S.T; Avila S; Velasco I; Rauzy E; Otín S;(30)	2000	Fluid Phase Equilibria	Article
13	Chylinski_2002_a	Chylinski K.; Cebola M.J.; Meredith A.; Saville G.; Wakeham W.A.:(31)	2002	Journal of Chemical Thermodynamics	Article
14	Cristancho_2011_a	Cristancho D.E; Mantilla I.D; Coy L.A; Tibaduiza A; Ortiz Vega D.O; Hall K.R; Iglesias Silva G.A;(32)	2010	Journal of Chemical and Eng. Data	Article
15	Dandekar_2000_a	Dandekar A.Y.; Stenby E.H.:(33)	2000	Ind.& Eng. Chemistry Research	Article
16	Fenghour_1999_a	Fenghour A; Trusler J.P.M; Wakeham W.A;(34)	1999	Fluid Phase Equilibria	Article
17	Fenghour_2001_a	Fenghour A; Trusler J.P.M; Wakeham W.A;(35)	2001	Fluid Phase Equilibria	Article
18	Fenghour_2001_b	Fenghour A; Trusler J.P.M; Wakeham W.A;(36)	2001	Fluid Phase Equilibria	Conference Paper
19	Floter_1998_a	Floter E; Hollanders B; De Loos T.W; De Swaan A. J;(37)	1998	Fluid Phase Equilibria	Article
20	Gil L_2006_a	Gil L; Avila S; Garcia Gimenez P; Blanco S.T; Berro C; Otin S; Velasco I;(38)	2006	Ind.& Eng. Chemistry Research	Article
21	Gozalpour_2003_a	Gozalpour F; Danesh A; Todd A.C; Tehrani D.H; Tohidi B;(39)	2003	Fluid Phase Equilibria	Erratum
22	Gozalpour_2003_b	Gozalpour F; Danesh A; Todd A.C; Tehrani D.H; Tohidi B;(40)	2003	Fluid Phase Equilibria	Article
23	Gozalpour_2003_c	Gozalpour F; Danesh A; Todd A.C; Tohidi B;(41)	2003	Fluid Phase Equilibria	Article
24	Jarne C_2004_a	Jarne C; Avila S; Blanco S.T; Rauzy E; Otin S;Velasco I;(42)	2004	Ind.& Eng. Chemistry Research	Article
25	LeRoy_1997_a	Le Roy S; Behar E; Ungerer P;(43)	1997	Fluid Phase Equilibria	Article
26	Llave_1988_a	Llave F.M; Chung T.H;(44)	1988	Journal of Chemical and Eng. Data	Article

Nº	CÓDIGO PAPER	AUTORES	AÑO	FUENTE	DOCUMENTO
27	Louli_2012_a	Louli V; Pappa G; Boukouvalas C; Skouras S; Solbraa E; Christensen K.O; Voutsas E;(45)	2012	Fluid Phase Equilibria	Article
28	Machado_2004_a	Machado J.J.B; De Loos Th.W;(46)	2004	Fluid Phase Equilibria	Article
29	May_2001_a	May E.F; Miller R.C; Shan Z;(47)	2001	Journal of Chemical and Eng. Data	Article
30	Mohammadi_2006_a	Mohammadi A.H; Chapoy A; Tohidl B; Richon D;(48)	2006	Ind.& Eng. Chemistry Research	Article
31	Morch_2006_a	Mørch Ø; Nasrifar Kh; Bolland O; Solbraa E; Fredheim A.O; Gjertsen L.H;(49)	2006	Fluid Phase Equilibria	Article
32	Reamer_1969_a	Reamer H.H; Berry V.M; Sage B.H;(50)	1969	Journal of Chemical and Eng. Data	Article
33	Seo_2001_a	Seo Y.-T.; Lee H.; Yoon J.-H.:(51)	2001	Journal of Chemical and Eng. Data	Article
34	Shariati_1998_a	Shariati A; Peters C.J; Moshfeghian M;(52)	1998	Journal of Chemical and Eng. Data	Article
35	Shariati_1998_b	Shariati A; Peters C.J; Moshfeghian M;(53)	1998	Journal of Chemical and Eng. Data	Article
36	Shariati_2014_a	Shariati A., Straver E.J.M., Florusse L.J., Peters C.J.(54)	2014	Fluid Phase Equilibria	Article
37	Shibata_1989_c	Shibata S.K; Sandler S.I.(55)	1989	Journal of Chemical and Eng. Data	Article
38	Shimoyama_2002_a	Shimoyama Y.; Haruki M.; Iwai Y.; Arai Y.:(56)	2002	Journal of Chemical and Eng. Data	Article
39	Somait_1978_a	Somait F.A.; Kidnay A.J.:(57)	1978	Journal of Chemical and Eng. Data	Article
40	Sun_2012_a	Sun Chang-Yu; Liu Huang; Yan Ke-Le; Ma Qing-Lan; Liu Bei; Chen Guang-Jin;(58)	2012	Ind.& Eng. Chemistry Research	Article
41	UribeVargas_2004_a	Uribe Vargas V.; Trejo A.:(59)	2004	Fluid Phase Equilibria	Article
42	UribeVargas_2005_b	Uribe Vargas V.; Trejo A.:(60)	2005	Fluid Phase Equilibria	Article
43	Vitu_2007_a	Vitu S; Jaubert J.N; Pauly J; Daridon J.L; Barth D;(61)	2007	Journal of Chemical and Eng. Data	Article
44	Yang_1997_a	Yang T.; Chen W.D.; Tian Min G.:(62)	1997	Chemical Engineering Science	Article
45	Zhou_2006_a	Zhou J.; Patil P.; Ejaz S.; Atilhan M.; Holste J.C.; Hall K.R.:(63)	2006	Journal of Chemical Thermodynamics	Article

5.3. Presentación de la información experimental

La Tabla 4 resume la tipología de información que presentan los papers relevados.

Tabla 4. Tipo de información relevada.

Tipo de Información	Nº Publicaciones
Datos de envolvente de fase:	33
• Puntos de rocío	14
• Puntos de burbuja	11
• Puntos críticos	2
• Puntos de saturación indefinidos	6
Datos de separación tipo flash	13
Datos de parámetros de interacción binaria	11

Es importante resaltar que relevar la información referida a valores de parámetros de interacción binaria si bien no es información experimental, sirvió para la conformación de una matriz default de parámetros obtenida del relevamiento de las publicaciones de la base de datos y bibliografía consultada, que se expondrá en el capítulo siete.

Se prosigue con un análisis específico de cada tipo de información disponible. Las Tablas 4,5 y 6 detallan las publicaciones que proporcionan información de sets isopléticos, datos flash e información de parámetros de interacción binaria.

Tabla 5. Tabla general con publicaciones con información de sets de datos isopléticos.

AUTORES DE LA PUBLICACIÓN	AÑO
Atilhan M; Ejaz S; Zhou J; Cristancho D; Mantilla I; Holste J; Hall K.R;	2010
Atilhan M; Aparicio S; Ejaz S; Cristancho D; Hall K.R;	2011
Atilhan M; Aparicio S; Ejaz S; Cristancho D; Mantilla I; Hall K.R;	2011
Avila S; Blanco S.T; Velasco I; Rauzy E; Otin S;	2002
Avila S; Blanco S.T; Velasco I; Rauzy E; Otin S;	2003
Avila S; Blanco S.T; Velasco I; Rauzy E; Otin S;	2002
Avila S; Blanco S.T; Velasco I; Rauzy E; Otin S;	2002
Ballard A.L.; Jager M.D.; Nasrifar Kh.; Mooijer Van Den Heuvel M.M.; Peters C.J.; Sloan E.D.;	2001
Barrufet M.A; Wirawan J.F.S; Iglesias Silva G.	1995
Blanco S.T; Avila S; Velasco I; Rauzy E; Otín S;	2000
Dandekar A.Y.; Stenby E.H.;	2000
Fenghour A; Trusler J.P.M; Wakeham W.A;	2001
Fenghour A; Trusler J.P.M; Wakeham W.A;	2001
Floter E; Hollanders B; De Loos T.W; De Swaan A. J;	1998
Gil L; Avila S; Garcia Gimenez P; Blanco S.T; Berro C; Otin S; Velasco I;	2006
Gozalpour F; Danesh A; Todd A.C; Tehrani D.H; Tohidi B;	2003

AUTORES DE LA PUBLICACIÓN	AÑO
Gozalpour F; Danesh A; Todd A.C; Tehrani D.H; Tohidi B;	2003
Jarne C; Avila S; Blanco S.T; Rauzy E; Otin S;Velasco I;	2004
Le Roy S; Behar E; Ungerer P;	1997
Llave F.M; Chung T.H;	1988
Louli V; Pappa G; Boukouvalas C; Skouras S; Solbraa E; Christensen K.O; Voutsas E;	2012
Machado J.J.B; De Loos Th.W;	2004
May E.F; Miller R.C; Shan Z;	2001
Mohammadi A.H; Chapoy A; Tohidl B; Richon D;	2006
Mørch Ø; Nasrifar Kh; Bolland O; Solbraa E; Fredheim A.O; Gjertsen L.H;	2006
Shariati A; Peters C.J; Moshfeghian M;	1998
Shariati A; Peters C.J; Moshfeghian M;	1998
Sun Chang-Yu; Liu Huang; Yan Ke-Le; Ma Qing-Lan; Liu Bei; Chen Guang-Jin;	2012
Vitu S; Jaubert J.N; Pauly J; Daridon J.L; Barth D;	2007
Yang T.; Chen W.D.; Tian Min G.;	1997
Zhou J.; Patil P.; Ejaz S.; Atilhan M.; Holste J.C.; Hall K.R.;	2006

Tabla 6. Tabla general con publicaciones con información de sets de datos flash.

AUTORES DE LA PUBLICACIÓN	AÑO
Chylinski K.; Cebola M.J.; Meredith A.; Saville G.; Wakeham W.A.;	2002
Cramer H.C.; Swift G.W.;	1985
Cristancho D.E; Mantilla I.D; Coy L.A; Tibaduiza A; Ortiz Vega D.O; Hall K.R; Iglesias Silva G.A;	2011
Gozalpour F; Danesh A; Todd A.C; Tehrani D.H; Tohidi B;	2003
Gozalpour F; Danesh A; Todd A.C; Tehrani D.H; Tohidi B;	2003
Gozalpour F; Danesh A; Todd A.C; Tohidi B;	2003
Qin J.; Rosenbauer R.J.; Duan Z.;	2008
Seo Y.-T.; Lee H.; Yoon J.-H.;	2001
Shibata S.K; Sandler S.I,	1989
Shimoyama Y.; Haruki M.; Iwai Y.; Arai Y.;	2002
Uribe Vargas V.; Trejo A.;	2004
Uribe Vargas V.; Trejo A.;	2005
Yang T.; Chen W.D.; Tian Min G.;	1997

Tabla 7. Tabla general con publicaciones con información de parámetros de interacción binaria.

AUTORES DE LA PUBLICACIÓN	AÑO
Al-Sahhaf T. A.; Kidnay A. J; Sloan E.D;	1983
Avila S; Blanco S.T; Velasco I; Rauzy E; Otin S;	2002
Avila S; Blanco S.T; Velasco I; Rauzy E; Otin S;	2003
Avila S; Blanco S.T; Velasco I; Rauzy E; Otin S;	2002
Avila S; Blanco S.T; Velasco I; Rauzy E; Otin S;	2002
Chylinski K.; Cebola M.J.; Meredith A.; Saville G.; Wakeham W.A.;	1985
Cramer H.C.; Swift G.W.;	2002
Cristancho D.E; Mantilla I.D; Coy L.A; Tibaduiza A; Ortiz Vega D.O; Hall K.R; Iglesias Silva G.A;	2011
Fenghour A; Trusler J.P.M; Wakeham W.A;	1999

AUTORES DE LA PUBLICACIÓN	AÑO
Fenghour A; Trusler J.P.M; Wakeham W.A;	2001
Fenghour A; Trusler J.P.M; Wakeham W.A;	2001
Gil L; Avila S; Garcia Gimenez P; Blanco S.T; Berro C; Otin S; Velasco I;	2006
Jarne C; Avila S; Blanco S.T; Rauzy E; Otin S;Velasco I;	2004
Mørch Ø; Nasrifar Kh; Bolland O; Solbraa E; Fredheim A.O; Gjertsen L.H;	2006
Shariati A; Peters C.J; Moshfeghian M;	1998
Shariati A; Peters C.J; Moshfeghian M;	1998
Shibata S.K; Sandler S.I,	1989
Shimoyama Y.; Haruki M.; Iwai Y.; Arai Y.;	2002
Somait F.A.; Kidnay A.J.;	1978
Uribe Vargas V.; Trejo A.;	2004
Uribe Vargas V.; Trejo A.;	2005
Vitu S; Jaubert J.N; Pauly J; Daridon J.L; Barth D;	2007

Como se observa en la Tabla 4, se puede concluir que mayormente los datos que se relevan experimentalmente en sistemas multicomponente son puntos de rocío, burbuja, flashes y parámetros de interacción binaria. Se observan muy pocos puntos críticos y puntos distribuidos alrededor de la envolvente de fase. Esto se debe a que los puntos críticos son puntos singulares y con condiciones específicas de medición y comúnmente se realiza la medición de los puntos correspondientes a tramos de la envolvente de fase, es por esto que es muy común observar datos de puntos de la envolvente de rocío o de burbuja.

La diferencia observada en la cantidad de valores de parámetros de interacción binaria informados en las Tablas 4 (11 valores) y 7 (22 valores), se basa en la exclusión de aquellos parámetros que son calculados en función de la temperatura y que no forman parte del estudio debido a que son obtenidos con ecuaciones matemáticas fuera del alcance del Proyecto Integrador.

Todas las publicaciones ilustradas en las tablas que se vieron anteriormente, pertenecen a una base de datos confeccionada a partir del relevamiento de publicaciones. La misma adquiere considerable importancia, dada su capacidad de almacenar grandes cantidades de información, así como de garantizar mayor facilidad de lectura a la hora de realizar la consulta de datos de referencias. Esta es la información de base para el desarrollo de los capítulos posteriores.

CAPÍTULO 6
CLASIFICACIÓN DE FLUIDOS
SINTÉTICOS

CAPÍTULO 6: CLASIFICACIÓN DE FLUIDOS SINTÉTICOS

6.1. Introducción

A partir de la base de datos presentada en el capítulo anterior, se procedió a la categorización de los fluidos sintéticos hallados. Para realizar este propósito, se definió y calculó un índice denominado “Índice Composicional de Volatilidad Relativa (ICVR)” para cada sistema multicomponente, en función de su composición.

6.2. Definición del Índice ICVR

El índice creado para la valoración de los fluidos, consiste en la relación entre la suma de las fracciones molares de los compuestos más volátiles (CH_4 , N_2 y CO_2) y la suma de las fracciones pesadas C_{6+} presentes en él.

Se calcula a través de la siguiente ecuación:

$$ICVR = \frac{(x_{\text{CH}_4} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{CO}_2})}{x_{\text{C}_{6+}}} \quad (35)$$

Donde x_{CH_4} , x_{N_2} , x_{CO_2} y $x_{\text{C}_{6+}}$ son las fracciones molares de cada componente, o fracción residual, respectivamente.

Cuando se encuentra presente el compuesto agua (H_2O), su composición se tiene en cuenta para el cálculo del ICVR, ya que por su densidad y volatilidad (teniendo en cuenta su curva de presión de vapor) se la puede clasificar como un compuesto pesado y en consecuencia se debe sumar a la fracción pesada C_{6+} .

En función de los valores obtenidos del índice ICVR, se ha propuesto la categorización de los mismos en cinco clases:

- Gas Natural.
- Intermedio Volátil.
- Gas y Condensado.
- Intermedio Pesado.
- Petróleo.

Este índice, de carácter cuantitativo, se diferencia de algunas clasificaciones cualitativas encontradas en la literatura. En la práctica, esto es importante debido a que el índice elegido es simple de calcular, relacionando las composiciones de los elementos volátiles y pesados. De esta manera, todos los fluidos relevados pertenecen a alguna de las categorías propuestas; mientras que otras clasificaciones, tales como la de Pedersen & Christensen(2) o Ali Danesh(1), no los consideran.

No obstante, el ICVR deja afuera en su definición a los compuestos intermedios entre volátiles y pesados. De esto pueden desprenderse algunas limitaciones, que se ilustrarán y discutirán a continuación, en base a sistemas presentados en las publicaciones de Reamer et al.(50); Shariati et al. (52)y Fenghour et al.(36).

Como se puede observar en la Tabla 8, el valor de ICVR para estos tres sistemas es muy similar y en consecuencia caen dentro de la misma categoría. Sin embargo, la composición de los volátiles (en este caso metano) y de los pesados C₆₊ (ciclo-octano, naftaleno, n-decano y n-hexadecano analizados en este ejemplo) varía significativamente de un sistema a otro: muestran aproximadamente la misma relación C₁/C₆₊, pero con niveles extremadamente distintos de compuestos intermedios (C₃ o C₄ en estos casos): 0, 41 y 84,22%.

Tabla 8. Composiciones en fracciones molares y su correspondiente valor de ICVR.

	Reamer et al. (1969)	Shariati et al. (1998)	Fenghour et al.(2001)
Methane	0.1799	0.3038	0.0478
Propane	0.4099		
N-Butane			0.8422
Cyclooctane		0.0494	
Naphtalene		0.0453	
N-Decane	0.4102	0.6015	
N-Hexadecane			0.1100
Valor ICVR	0.4385	0.4363	0.4345

Por esta razón, el comportamiento de estos fluidos podrá presentar claras diferencias a nivel cuantitativo, como lo confirman las envolventes calculadas con el modelo de Peng-Robinson y mostradas en la Figura 76. Sin embargo, no se advierten diferencias cualitativas importantes o en el rango de presión y temperatura de las envolventes respectivas, por lo que no resulta incorrecto agruparlos en una misma categoría de fluidos.

Es importante advertir, como se ha ilustrado, que un mismo valor del ICVR para distintos fluidos, no es suficiente para esperar que tengan el mismo comportamiento.

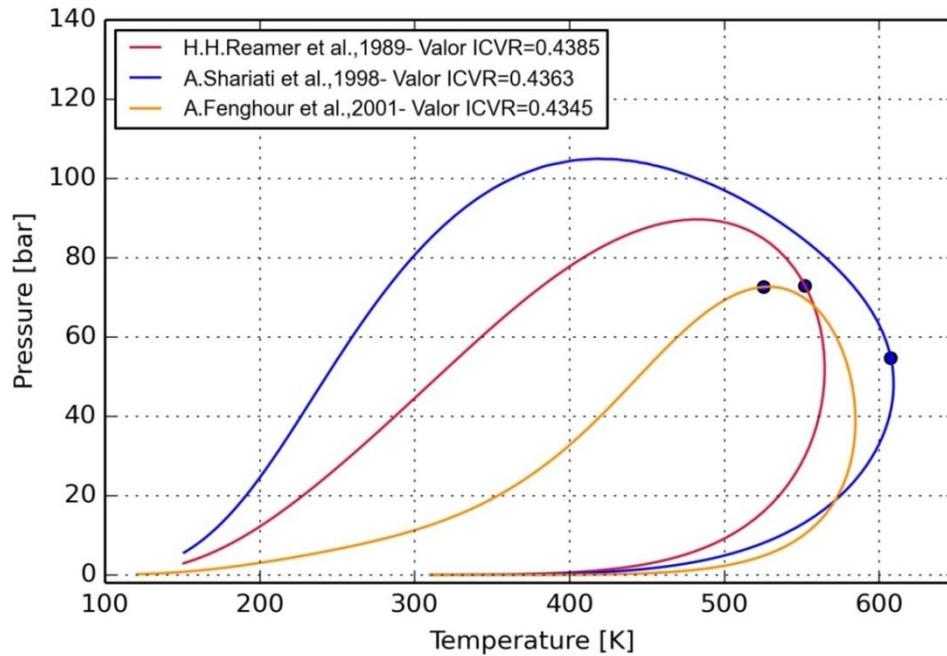


Figura 76. Envolturas de fase calculadas con la EOS PR.

6.3. Categorías de fluidos sintéticos propuestas

En la Tabla 9 se presentan las jerarquías de fluidos sintéticos propuestas junto con los rangos de valores de ICVR que las definen. Se detalla además, la distribución de los artículos de la base de datos según su categoría de fluido.

Tabla 9. Categorías de fluidos y los rangos de valores ICVR correspondientes. Distribución de los artículos de la base de datos.

Rango ICVR	Categoría	Nº Sistemas	Nº Artículos
Desde 0 a 1.	Petróleo	30	9
Mayor a 1 y hasta 9	Intermedio Pesado	26	7
Mayor a 9 y hasta 80	Gas y Condensado	31	9
Mayor a 80 y hasta 200	Intermedio Volátil	3	2
De 200 en adelante	Gas Natural	58	14

Notar que la Tabla 9 no se corresponde con la sumatoria de artículos de la Tabla 3 del capítulo cinco debido a que cierta cantidad de publicaciones no informaban la composición del sistema, por lo cual no formaron parte de la clasificación de fluidos sintéticos (por no poder calcular el correspondiente ICVR) y en consecuencia no aparecen en la Tabla 9.

La categoría *petróleo*, abarca un rango de ICVR entre [0 – 1]. El valor mínimo del rango de esta categoría es cero debido a que algunos de estos fluidos no poseen

contenidos de metano, dióxido de carbono ni de nitrógeno, en función de la definición de índice composicional de volatilidad relativa (Ec.35). Para determinar el valor del límite superior, se tomaron las magnitudes del ICVR calculado para los fluidos informados como “petróleos reales” en las bibliografías de Pedersen & Christensen(2) con un ICVR= 0.7 y Danesh (1) con un ICVR= 0.998 y aquellos fluidos “live oil” presentados en la publicación de Le Roy et al. (43).

Las envolventes de fase de estos fluidos con sus respectivos valores de ICVR se exponen en la Figura 77. Estas fueron calculadas con la ecuación de estado RKPR, de modo de marcar las diferencias cualitativas entre los cinco fluidos considerados. Se destaca que las envolventes de fase siguen una tendencia similar por lo que se los puede agrupar en la misma categoría.

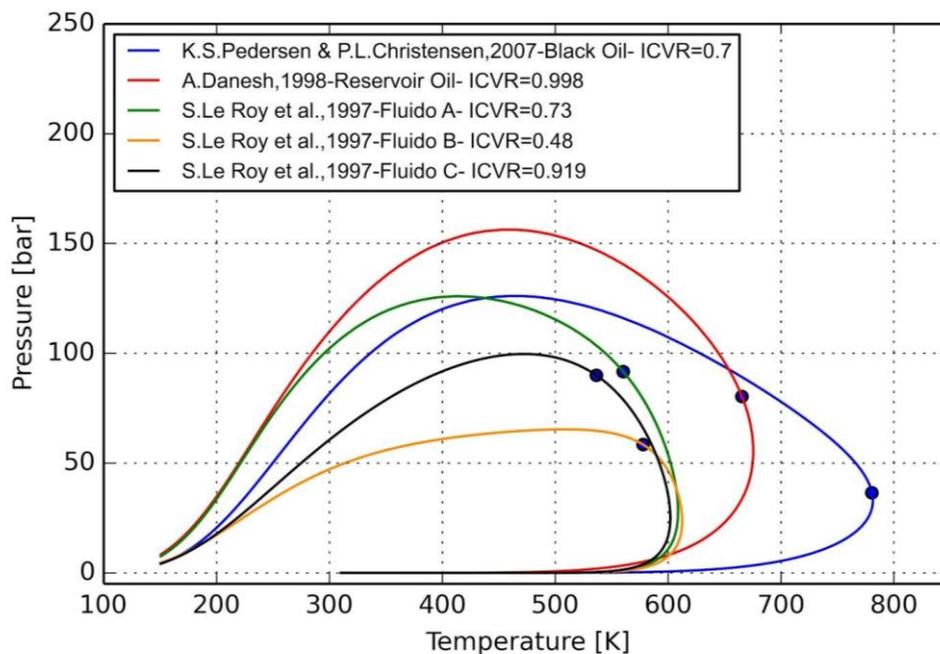


Figura 77. Envolventes de fase calculadas con la EOS RKPR.

Las composiciones de los fluidos pertenecientes al trabajo desarrollado por Le Roy et al. (1997) se pueden ver en la Tabla 10 mientras que las de los fluidos reales informados por Pedersen y Danesh en las Tablas B a F del Anexo I.

Para el fluido del libro de Danesh, a la hora de realizar los cálculos termodinámicos, se consideró a la fracción pesada C_{7+} como el pseudo-componente n-hexadecano ya que el peso molecular de la fracción pesada se informó como 218 g/mol y el valor de peso molecular más cercano a éste es 226 g/mol, correspondiente al compuesto C_{16} . En el caso del fluido clasificado como petróleo por Pedersen & Christensen, la fracción pesada C_{10+} (Con un peso molecular de 325 g/mol) se tuvo en cuenta como si se tratara del compuesto tricosano (C_{23}) ya que su peso molecular es 322 g/mol.

Para los fluidos correspondientes a la publicación de Le Roy, también se utilizaron pseudo-componentes a la hora del modelado de compuestos pesado, el fundamento de esta elección se explicará más adelante en la sección 6.4.1 del presente capítulo.

En la Tabla 11 se presentan los fluidos sintéticos relevados que pertenecen a la categoría de Petróleo.

Tabla 10. Composiciones en porcentaje molar de los Fluidos publicados por Le Roy et al.

Components	Fluid A	Fluid B	Fluid C
Methane	40.400	20.690	24.937
Ethane	--	--	12.318
Propane	--	--	8.772
n-Butane	--	--	3.363
n-Pentane	27.231	36.237	23.124
n-Decane	8.284	11.024	7.035
n-Hexadecane	1.740	2.316	1.478
2,2,4,4,6,8,8- Heptamethylnonane	0.179	0.238	0.152
2,6,10,14- Tetramethylpentadecane	1.019	1.356	0.865
n-Hexatriacontane	0.155	0.206	0.132
Methylcyclohexane	11.968	15.925	10.162
Decaline	3.689	4.909	3.133
Toluene	1.109	1.475	0.941
Xylene	1.633	2.173	1.387
1-Methylnaphthalene	1.711	2.276	1.453
Phenyldodecane	0.232	0.309	0.197
Phenanthrene	0.310	0.412	0.263
9,10-Dihydrophenanthrene	0.340	0.452	0.288

Tabla 11. Fluidos sintéticos relevados pertenecientes a la Categoría Petróleo.

N° FLUIDO	CÓDIGO PAPER	VALOR DEL ICVR	TIPO DE FLUIDO
1	Al_Ghafri_2013	0.000	Petróleo
2	Fenghour_2001_a	0.000	Petróleo
3	Fenghour_2001_a	0.000	Petróleo
4	Fenghour_2001_a	0.000	Petróleo
5	Fenghour_2001_b	0.163	Petróleo
6	Fenghour_2001_b	0.169	Petróleo
7	Fenghour_2001_b	0.255	Petróleo
8	Vitu_2007_a	0.256	Petróleo
9	Fenghour_2001_b	0.321	Petróleo
10	Shariati_1998_b	0.330	Petróleo
11	Shariati_1998_b	0.330	Petróleo
12	Shariati_1998_a	0.333	Petróleo
13	Shariati_1998_a	0.333	Petróleo
14	Shariati_1998_b	0.334	Petróleo
15	Shariati_1998_a	0.335	Petróleo

N° FLUIDO	CÓDIGO PAPER	VALOR DEL ICVR	TIPO DE FLUIDO
16	Shariati_1998_a	0.335	Petróleo
17	Shariati_1998_a	0.335	Petróleo
18	Shariati_1998_b	0.340	Petróleo
19	Shariati_1998_b	0.340	Petróleo
20	Shariati_1998_a	0.340	Petróleo
21	Fenghour_2001_b	0.343	Petróleo
22	Shariati_1998_b	0.370	Petróleo
23	Fenghour_2001_b	0.435	Petróleo
24	Shariati_1998_b	0.436	Petróleo
25	Reamer_1969_a	0.439	Petróleo
26	LeRoy_1997_a	0.480	Petróleo
27	Vitu_2007_a	0.673	Petróleo
28	LeRoy_1997_a	0.730	Petróleo
29	Barrufet_1995_a	0.740	Petróleo
30	LeRoy_1997_a	0.919	Petróleo

La clase de fluidos considerados como *Intermedios Pesados* abarca un rango de ICVR entre [1 – 9]; ésta puede considerarse como una categoría con un rango de transición, entre los fluidos sintéticos similares a petróleos negros y aquellos que se asemejan a fluidos determinados como gas y condensado en la industria petrolera y afines.

La Tabla 12 muestra los fluidos relevados que se consideran incluidos en la clase Intermedio Pesado.

Tabla 12. Fluidos sintéticos relevados pertenecientes a la Categoría Intermedio Pesado.

N° FLUIDO	CÓDIGO PAPER	VALOR DEL ICVR	TIPO DE FLUIDO
1	Barrufet_1995_a	1.405	Intermedio Pesado
2	Vitu_2007_a	1.505	Intermedio Pesado
3	LeRoy_1997_a	1.936	Intermedio Pesado
4	Floter_1998_a	2.320	Intermedio Pesado
5	Barrufet_1995_a	2.444	Intermedio Pesado
6	Floter_1998_a	2.470	Intermedio Pesado
7	Barrufet_1995_a	3.143	Intermedio Pesado
8	Vitu_2007_a	4.000	Intermedio Pesado
9	Dandekar_2000_a	4.020	Intermedio Pesado
10	Reamer_1969_a	4.491	Intermedio Pesado
11	Barrufet_1995_a	6.333	Intermedio Pesado
12	Vitu_2007_a	6.831	Intermedio Pesado
13	Barrufet_1995_a	7.111	Intermedio Pesado
14	Floter_1998_a	8.968	Intermedio Pesado
15	Floter_1998_a	8.975	Intermedio Pesado
16	Machado_2004_a	9.000	Intermedio Pesado
17	Machado_2004_a	9.000	Intermedio Pesado
18	Machado_2004_a	9.000	Intermedio Pesado

N° FLUIDO	CÓDIGO PAPER	VALOR DEL ICVR	TIPO DE FLUIDO
19	Machado_2004_a	9.000	Intermedio Pesado
20	Machado_2004_a	9.000	Intermedio Pesado
21	Machado_2004_a	9.000	Intermedio Pesado
22	Machado_2004_a	9.000	Intermedio Pesado
23	Machado_2004_a	9.000	Intermedio Pesado
24	Machado_2004_a	9.000	Intermedio Pesado
25	Machado_2004_a	9.000	Intermedio Pesado
26	Machado_2004_a	9.000	Intermedio Pesado

La categoría de fluidos sintéticos considerados como *Gas y Condensado* fue determinada en un rango de ICVR entre [9 – 80]. Al igual que en el caso de Petróleo, se especificó el rango inferior de valores del índice, en referencia a fluidos “Gas y Condensado reales” expuestos en la bibliografía de Pedersen & Christensen (ICVR=9.49) y en la de Danesh (ICVR=15); además se consideraron aquellas publicaciones en donde se explicita que los fluidos son Gas y Condensado como lo es el caso de Shariati et al.(54).

El valor superior del rango se determinó en un valor de ICVR=80, en primer lugar para poder incluir los sistemas reportados por Sun et al. (58), como Gas y Condensado medido a altas presiones, los cuales poseen valores de ICVR de 60.75 y 64.39. En segunda instancia, el fluido con un valor inmediato posterior de ICVR, es el sistema propuesto por Atilhan et al. (21), con un ICVR de 84.94. Si bien, este sistema se encuentra reportado como un Gas Natural, en consecuencia a su contenido de compuestos pesados y a las mayores temperaturas y presiones alcanzadas por su envolvente de fase, es oportuno definirlo como un fluido representativo de la clase “Intermedio Volátil” y no como un Gas Natural. La Tabla 13 detalla los artículos que se encuentran dentro de esta categoría.

Tabla 13. Fluidos sintéticos relevados pertenecientes a la Categoría Gas y Condensado.

N° FLUIDO	CÓDIGO PAPER	VALOR DEL ICVR	TIPO DE FLUIDO
1	Vitu_2007_a	10.123	Gas y Condensado
2	UribeVargas_2004_a	10.900	Gas y Condensado
3	Shariati_2014_c	13.100	Gas y Condensado
4	Shariati_2014_c	13.188	Gas y Condensado
5	Shariati_2014_c	13.198	Gas y Condensado
6	Shariati_2014_c	13.210	Gas y Condensado
7	Shariati_2014_c	13.214	Gas y Condensado
8	Shariati_2014_c	13.296	Gas y Condensado
9	Shariati_2014_c	13.383	Gas y Condensado
10	Shariati_2014_c	13.431	Gas y Condensado
11	Shariati_2014_c	13.447	Gas y Condensado
12	Shariati_2014_c	14.074	Gas y Condensado
13	Yang_1997_a	15.090	Gas y Condensado
14	Gozalpour_2003_b	20.512	Gas y Condensado

N° FLUIDO	CÓDIGO PAPER	VALOR DEL ICVR	TIPO DE FLUIDO
15	Gozalpour_2003_b	21.000	Gas y Condensado
16	UribeVargas_2005_b	21.630	Gas y Condensado
17	Vitu_2007_a	24.063	Gas y Condensado
18	Floter_1998_a	32.218	Gas y Condensado
19	Floter_1998_a	32.337	Gas y Condensado
20	Machado_2004_a	39.000	Gas y Condensado
21	Machado_2004_a	39.000	Gas y Condensado
22	Machado_2004_a	39.000	Gas y Condensado
23	Machado_2004_a	39.000	Gas y Condensado
24	Machado_2004_a	39.000	Gas y Condensado
25	Machado_2004_a	39.000	Gas y Condensado
26	Machado_2004_a	39.000	Gas y Condensado
27	Machado_2004_a	39.000	Gas y Condensado
28	Machado_2004_a	39.000	Gas y Condensado
29	Machado_2004_a	39.008	Gas y Condensado
30	Sun_2012_a	60.747	Gas y Condensado
31	Sun_2012_a	64.388	Gas y Condensado

Como ya se vio en la jerarquía anterior, el límite inferior de la categoría de fluidos sintéticos denominada *Intermedio Volátil*, se encuentra definido en un ICVR igual a un valor de 80 mientras que el límite superior se determinó por la gran diferencia existente en los valores siguientes del índice composicional de volatilidad relativa para los fluidos sintéticos restantes, marcando como valor superior un ICVR de 200. La Tabla 14 muestra los fluidos sintéticos incluidos en esta categoría.

Tabla 14. Fluidos sintéticos relevados pertenecientes a la Categoría Intermedio Volátil.

N° FLUIDO	CÓDIGO PAPER	VALOR DEL ICVR	TIPO DE FLUIDO
1	Atilhan M_2010_d	84.940	Intermedio Volátil
2	May_2001_a	120.474	Intermedio Volátil
3	May_2001_a	152.500	Intermedio Volátil

Los fluidos considerados como *Gas Natural* se encuentran ubicados en el rango de ICVR entre [200 – en adelante] y se pueden consultar en la Tabla 15.

Tabla 15. Fluidos sintéticos relevados pertenecientes a la Categoría Gas Natural.

N° FLUIDO	CÓDIGO PAPER	VALOR DEL ICVR	TIPO DE FLUIDO
1	Louli_2012_a	277.489	Gas Natural
2	Louli_2012_a	284.148	Gas Natural
3	Louli_2012_a	313.598	Gas Natural
4	Louli_2012_a	315.879	Gas Natural
5	Sun_2012_a	361.704	Gas Natural

N° FLUIDO	CÓDIGO PAPER	VALOR DEL ICVR	TIPO DE FLUIDO
6	Sun_2012_a	375.423	Gas Natural
7	Louli_2012_a	419.729	Gas Natural
8	Louli_2012_a	470.109	Gas Natural
9	Louli_2012_a	587.213	Gas Natural
10	Avila S_2002_f	587.213	Gas Natural
11	Avila S_2002_a	587.213	Gas Natural
12	Louli_2012_a	877.727	Gas Natural
13	Jarne C_2004_a	878.009	Gas Natural
14	Avila S_2002_f	962.103	Gas Natural
15	Avila S_2002_a	962.103	Gas Natural
16	Louli_2012_a	962.103	Gas Natural
17	Louli_2012_a	1022.628	Gas Natural
18	Louli_2012_a	1371.130	Gas Natural
19	Jarne C_2004_a	1738.360	Gas Natural
20	Louli_2012_a	1738.360	Gas Natural
21	Avila S_2002_f	2624.947	Gas Natural
22	Avila S_2002_a	2624.947	Gas Natural
23	Louli_2012_a	2624.947	Gas Natural
24	Louli_2012_a	3953.012	Gas Natural
25	Avila S_2002_f	3953.012	Gas Natural
26	Avila S_2002_a	3953.012	Gas Natural
27	Avila S_2002_f	15678.155	Gas Natural
28	Louli_2012_a	15678.155	Gas Natural
29	Avila S_2002_a	15678.155	Gas Natural
30	Avila S_2002_e	86893.800	Gas Natural
31	Avila S_2002_b	96875.000	Gas Natural
32	Louli_2012_a	96875.400	Gas Natural
33	Atilhan M_2011_a	Infinito	Gas Natural
34	Atilhan M_2011_b	Infinito	Gas Natural
35	Avila S_2002_e	Infinito	Gas Natural
36	Avila S_2002_e	Infinito	Gas Natural
37	Avila S_2002_e	Infinito	Gas Natural
38	Avila S_2002_b	Infinito	Gas Natural
39	Avila S_2002_b	Infinito	Gas Natural
40	Avila S_2002_b	Infinito	Gas Natural
41	Cristancho_2011_a	Infinito	Gas Natural
42	Dandekar_2000_a	Infinito	Gas Natural
43	Louli_2012_a	Infinito	Gas Natural
44	Louli_2012_a	Infinito	Gas Natural
45	Louli_2012_a	Infinito	Gas Natural
46	Louli_2012_a	Infinito	Gas Natural
47	Louli_2012_a	Infinito	Gas Natural
48	Louli_2012_a	Infinito	Gas Natural
49	Louli_2012_a	Infinito	Gas Natural
50	Louli_2012_a	Infinito	Gas Natural
51	Louli_2012_a	Infinito	Gas Natural
52	Mohammadi_2006_a	Infinito	Gas Natural

N° FLUIDO	CÓDIGO PAPER	VALOR DEL ICVR	TIPO DE FLUIDO
53	Morch_2006_a	Infinito	Gas Natural
54	Morch_2006_a	Infinito	Gas Natural
55	Morch_2006_a	Infinito	Gas Natural
56	Morch_2006_a	Infinito	Gas Natural
57	Morch_2006_a	Infinito	Gas Natural
58	Zhou_2006_a	Infinito	Gas Natural

La Tabla 16 presenta una sub-división de los fluidos sintéticos presentados en las categorías.

Tabla 16. Sub-división de fluidos sintéticos en categorías.

Tipo fluido sintético	Sistemas de 3- 4 componentes	Sistemas de 5-6 componentes	Sistemas de 7 o más componentes
Petróleo	19	4	3
Intermedio Pesado	24	0	7
Gas y Condensado	14	13	1
Intermedio Volátil	2	0	1
Gas Natural	7	10	39
Cantidad total de sistemas	66	27	51

6.4. Selección de fluidos representativos

Para seleccionar fluidos representativos de las categorías descritas, se llevó a cabo un relevamiento de la cantidad de información experimental disponible de la envolvente de fase completa (es decir con puntos de rocío y puntos de burbuja) y se eligieron aquellos fluidos que tuvieran mayor cantidad de datos experimentales de la misma, a fin de poder comparar de manera óptima éstos con la información equivalente calculada por intermedio de una ecuación de estado. Mientras se tenga mayor información experimental se puede llevar a cabo una mejor comparación y análisis de los cálculos realizados por el software Sur/Fluids.

Especialmente para la clase “Petróleo Negro”, el criterio tenido en cuenta fue la selección de aquella publicación que se representara adecuadamente a un petróleo negro real, es decir que el fluido sintético tuviera la mayor cantidad de compuestos pesados posibles, a pesar de no contar con abundancia de información experimental en este caso.

Los fluidos seleccionados para el análisis son los siguientes:

- *Gas Natural*: el sistema seleccionado fue la mezcla número 17 de la publicación de Louli et al., 2012. (45).
- *Intermedio Volátil*: el fluido representativo de esta categoría es el presentado por Atilhan et al., 2010. (21).

- *Gas y Condensado*: se seleccionaron los datos experimentales correspondientes a las mezclas número 1,3 y 4 incluidas en el trabajo de Shariati et al., 2014. (54).
- *Intermedio Pesado*: el fluido correspondiente se encuentra en la publicación de Floter et al., 1998. (37).
- *Petróleo Negro*: se seleccionaron dos fluidos correspondientes a las mezclas número 1 y 2 de la publicación de Al Ghafri et al., 2014 (19).

Se expone a continuación una descripción de la información más relevante disponible de estos fluidos sintéticos proporcionada por los autores correspondientes en las fuentes bibliográficas disponibles para consulta.

6.4.1 **Petróleo Negro**

En la publicación de Al Ghafri et al., se reportan medidas experimentales del comportamiento de fase y de la densidad de mezclas formadas por petróleos crudos sintéticos junto con dióxido de carbono. Los autores distinguen las mediciones según se trate de dos clases de fluidos diferentes. Una de ellas, incluye a un fluido que se prepara en el laboratorio y se asemeja a un petróleo real de reservorio; llamado *live oil*. La segunda clase contiene a un fluido sintético similar a un petróleo real de reservorio que resulta de la extracción de todo el gas presente en él y es llamado *dead oil*.

La diferencia entre ellos radica en la presencia de compuestos volátiles como CH₄, C₂H₆ y C₃H₈ en el caso de *live oil*, a diferencia del *dead oil* que sólo contiene compuestos pesados.

El caso estudiado en el presente Proyecto Integrador es la mezcla número 1, la cual contiene un total de diecisiete componentes incluidos alcanos normales, alcanos ramificados, cicloalcanos y aromáticos. El equilibrio de fase (V-L, L-L y V-L-L) y las mediciones de densidad son reportados bajo la adición de diferentes cantidades de CO₂. Las medidas fueron llevadas a cabo a una temperatura de 298.15 K, 323.15 K, 373.15 K y 423.15 K.

En este trabajo, sólo se consideró la información experimental correspondiente a la condición de equilibrio líquido vapor (V-L) con contenido nulo de CO₂ para la mezcla sintética de petróleo negro.

Se destaca que los resultados obtenidos en esta publicación son cualitativamente similares a los publicados para mezclas reales de petróleo con CO₂ o mezclas simples de hidrocarburos con compuestos livianos y pesados. En la Tabla 17 se detalla la composición del fluido sintético *dead oil* y del correspondiente *live oil*.

Tabla 17. Composición de Petróleos Sintéticos seleccionados.

Componente	Dead Oil- Mezcla N° 1 Fracción molar	Live Oil- Mezcla N° 2 Fracción molar
2,2-dimethylbutane	0.1192	0.0715
n-heptane	0.1047	0.0628
ethylcyclohexane	0.0621	0.0373
n-nonane	0.0503	0.0302
propylcyclohexane	0.0301	0.0181
1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	0.0454	0.0272
1,3,5-triethylbenzene	0.0666	0.0400
1-phenylhexane	0.0379	0.0227
n-tridecane	0.0127	0.0076
1-phenyloctane	0.0638	0.0383
n-pentadecane	0.0310	0.0186
n-hexadecane	0.0131	0.0079
n-octadecane	0.0420	0.0252
n-nonadecane	0.0365	0.0219
1-phenylhexadecane	0.0449	0.0269
tetracosane	0.0066	0.0040
squalane	0.2331	0.1399
methane	-	0.3252
ethane	-	0.0504
propane	-	0.0244

Utilización de pseudo-componentes para el análisis

Ante la falta de información experimental o de bibliografías relacionadas con los parámetros de interacción binaria para compuestos pesados ramificados, aromáticos o cíclicos, se debió utilizar pseudo-componentes, transformando las mencionadas especies químicas a alcanos lineales, a fin de poder incorporarlos a la matriz de interacciones para el cálculo con modelos de ecuaciones de estado. Esto se decidió de esta manera, debido a que las parametrizaciones de este tipo de compuestos, a fin de obtener los respectivos parámetros de interacción, no forman parte del alcance de este Proyecto Integrador.

La utilización de pseudo-componentes resultó de fácil aplicación y acertada debido a que las propiedades de los compuestos dentro de una misma serie van cambiando según se trate de compuestos ramificados o cíclicos (Ver Tabla A del Anexo I). Esto se puede verificar además en la Figura 78, que muestra la variación de las líneas críticas, según se trate de alcanos lineales, ramificados o cíclicos, para este ejemplo el compuesto n-pentano y sus isómeros.

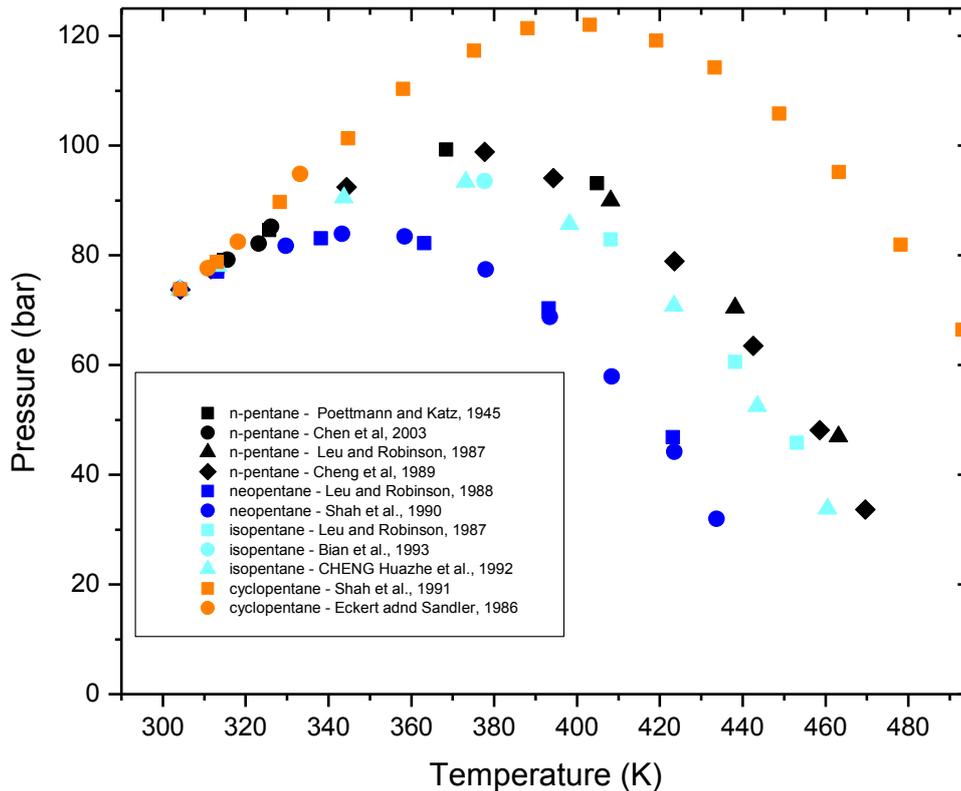


Figura 78. Diagrama Presión-Temperatura para n-alcenos, alcanos ramificados y cicloalcanos. Figura extraída de trabajo presentado en ESAT, 2014. (64)

Se puede observar que las líneas críticas para compuestos cíclicos (ciclopentano en la figura) tienen una presión mayor que la medida para alcanos lineales e isómeros ramificados. Las líneas críticas de alcanos lineales que representan la separación líquido-vapor, poseen una presión mayor que la observada para las líneas críticas de los alcanos ramificados.

En consecuencia, a los componentes de los sistemas seleccionados como petróleo (Tabla 17) se le asigna la siguiente designación con el fin de asimilarlos a compuestos lineales:

- Para alcanos lineales se respeta su fórmula molecular.
- Para alcanos ramificados, se resta un número de carbono a su fórmula convencional.
- Para alcanos cíclicos, se suma un número de carbono a su fórmula química.

Aplicando esta designación, el nuevo sistema con pseudo-componentes para el Petróleo Negro se puede consultar en la Tabla 18.

Tabla 18. Composición final de petróleos seleccionados con la utilización de pseudo-componentes.

Pseudo-componentes	Dead Oil- Mezcla N° 1 Fracción molar	Live Oil- Mezcla N° 2 Fracción molar
n-pentane	0.1192	0.0714
n-heptane	0.1047	0.0628
n-nonane	0.1124	0.0675
n-decane	0.0301	0.0181
n-undecane	0.0454	0.0272
n-tridecane	0.1172	0.0703
n-pentadecane	0.0948	0.0569
n-hexadecane	0.0131	0.0079
n-octadecane	0.0420	0.0252
n-nonadecane	0.0365	0.0219
n-tricosane	0.0449	0.0269
n-tetracosane	0.0066	0.0040
n-nonacosane	0.2331	0.1399
methane	-	0.3252
ethane	-	0.0504
propane	-	0.0244

6.4.2 Intermedio Pesado

En la publicación de Floter et al., se estudia el efecto en el comportamiento de fase de un sistema asimétrico con el agregado de un componente de volatilidad intermedia. En este caso se analiza el agregado de propano a mezclas de metano y tetracosano. El rango de temperatura medido en este trabajo es de 315 a 335 K y el correspondiente de la presión es de 25 a 175 MPa. En la Tabla 19 se puede observar la composición del fluido seleccionado como Intermedio Pesado.

Tabla 19. Composición de Intermedio Pesado sintético seleccionado.

Componente	Fracción molar
methane	0.7647
propane	0.1501
n-tetracosane	0.0852

6.4.3 Gas y Condensado

En la publicación científica de Shariati et al., se miden experimentalmente puntos de burbuja y puntos de rocío de una mezcla multicomponente formada por metano, butano, heptano, decano y tetracosano. Esta mezcla es representativa de un gas y condensado.

De las diez muestras consideradas en el paper, se eligieron las mezclas 1,3 y 4 por contener fracciones molares muy semejantes de los componentes, por lo que se pudo realizar un promedio de las mismas, reflejándose en la Tabla 20.

El rango de temperatura en el cual se estudia esta mezcla es de 240-410 K; el correspondiente de presión se encuentra por arriba de 21.6 MPa.

Tabla 20. Composición de Gas y Condensado sintético seleccionado.

Componente	Fracción molar
methane	0.800
n-butane	0.140
n-heptane	0.040
n-decane	0.014
n-tetradecane	0.006

6.4.4 Intermedio Volátil

Esta publicación de Atilhan et al., presenta información de isocoras y medidas experimentales de densidad para mezclas que contienen principalmente metano (alrededor del 78%) y componentes pesados usualmente presentes en los reservorios. El aparato isocórico con el cual se obtuvieron los datos experimentales, opera a una temperatura de 100 a 500 K con una presión máxima de 35 MPa.

Para este tipo de fluido se realizó de manera análoga al caso de petróleo negro, una reestructuración del sistema realizando una aproximación por pseudo-componentes. El sistema original se muestra en la Tabla 21 y el correspondiente con la composición final en la Tabla 22.

Tabla 21. Composición de Intermedio Volátil sintético seleccionado.

Componente	Fracción molar
nitrogen	0.00670
carbon dioxide	0.00400
methane	0.77751
ethane	0.10507
propane	0.05969
2-methylpropane	0.01793
n-butane	0.00992
2-methylbutane	0.00495
n-pentane	0.00495
n-hexane	0.00218
3-methylpentane	0.00140
2-methylpentane	0.00139
benzene	0.00030

Componente	Fracción molar
methylcyclopentane	0.00007
n-heptane	0.00129
2-methylhexane	0.00050
3-methylhexane	0.00050
toluene	0.00035
methylcyclohexane	0.00020
n-octane	0.00050
2,2,4-trimethylpentane	0.00030
n-nonane	0.00030

Tabla 22. Composición final de Intermedio Volátil sintético.

Pseudo-componente	Fracción molar
nitrogen	0.00670
carbon dioxide	0.00400
methane	0.77751
ethane	0.10507
propane	0.08257
n-butane	0.00992
n-pentane	0.00774
n-hexane	0.00318
n-heptane	0.00196
n-octane	0.00105
n-nonane	0.00030

6.4.5 Gas Natural

En el trabajo de Louli et al., se midieron puntos de rocío para seis mezclas sintéticas de gas natural. Esta información experimental fue medida en un rango de temperatura de 253 a 285 K y en un rango de presión de 3 a 105 Bar. Se eligió para este análisis la mezcla número 17 cuya composición se puede visualizar en la Tabla 23.

Tabla 23. Composición de Gas Natural sintético seleccionado.

Componente	Fracción molar
mehane	0.84080
ethane	0.09973
propane	0.04037
iso-butane	0.00603
n-butane	0.01012
benzene	0.00295

6.5. Envoltentes experimentales de los fluidos seleccionados

A continuación en la Figura 79, se presentan las envoltentes conformadas por los puntos experimentales relevados de los fluidos seleccionados como representativos de cada una de las categorías.

La información experimental correspondiente se puede consultar en las Tablas A – F del Anexo V.

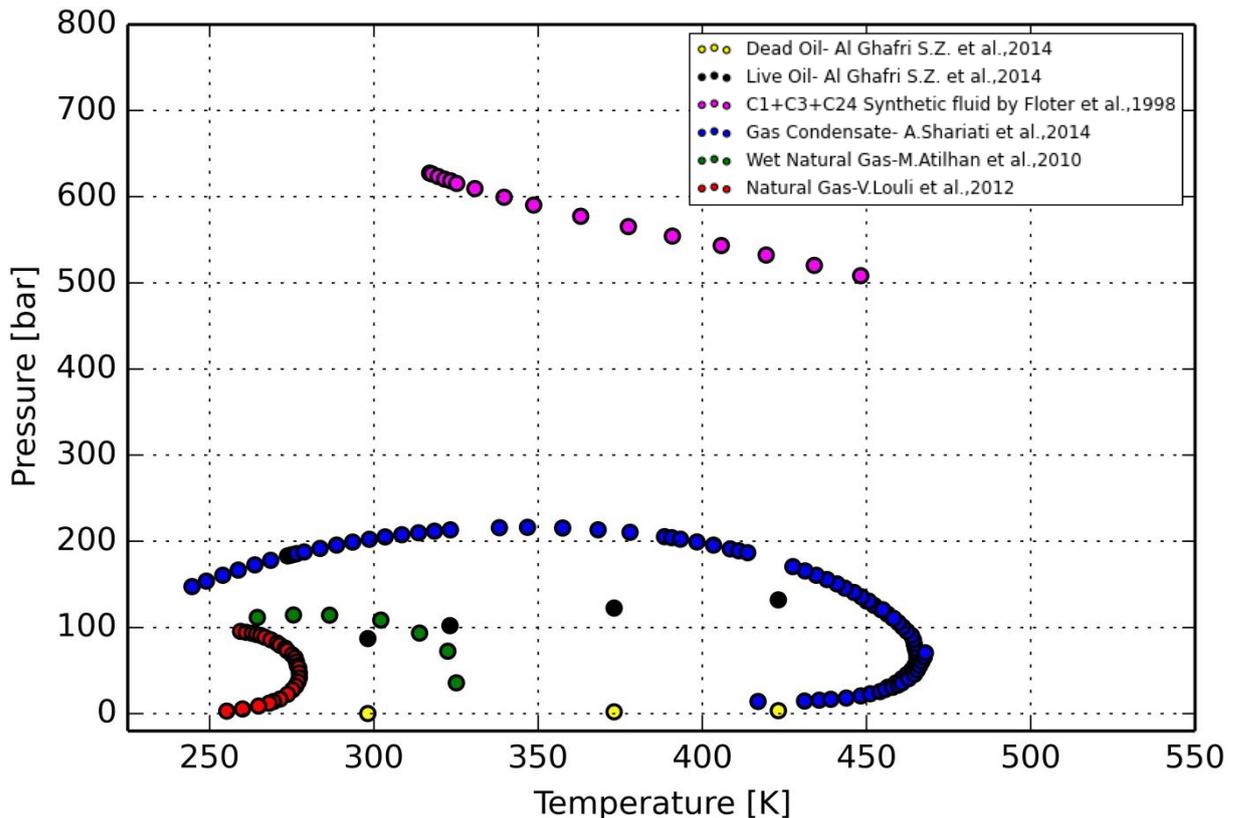


Figura 79. Envoltentes conformadas por los puntos experimentales de fluidos representativos. Datos extraídos de fuentes referenciadas (19), (37), (54), (21) y (45).

6.6. Comparación con otras clasificaciones similares

Al realizar una comparación con la clasificación para fluidos de reservorio propuesta por Pedersen & Christensen representada en la Figura 80.

Como se visualiza en esta figura existen cuatro categorías de fluidos: gas natural, gas y condensado, mezcla cuasi-crítica y petróleo negro.

Si bien, este número difiere de la cantidad de tipos de fluidos sintéticos propuestos en este trabajo, la tendencia observada en la evolución de las envoltentes de los fluidos, es similar en ambas figuras (Figura 79 y Figura 80), por lo que podemos decir que la clasificación propuesta en este capítulo y con la cual se ha trabajado en los restantes es bastante compatible o trasladable a aquellas clasificaciones cualitativas tradicionales.

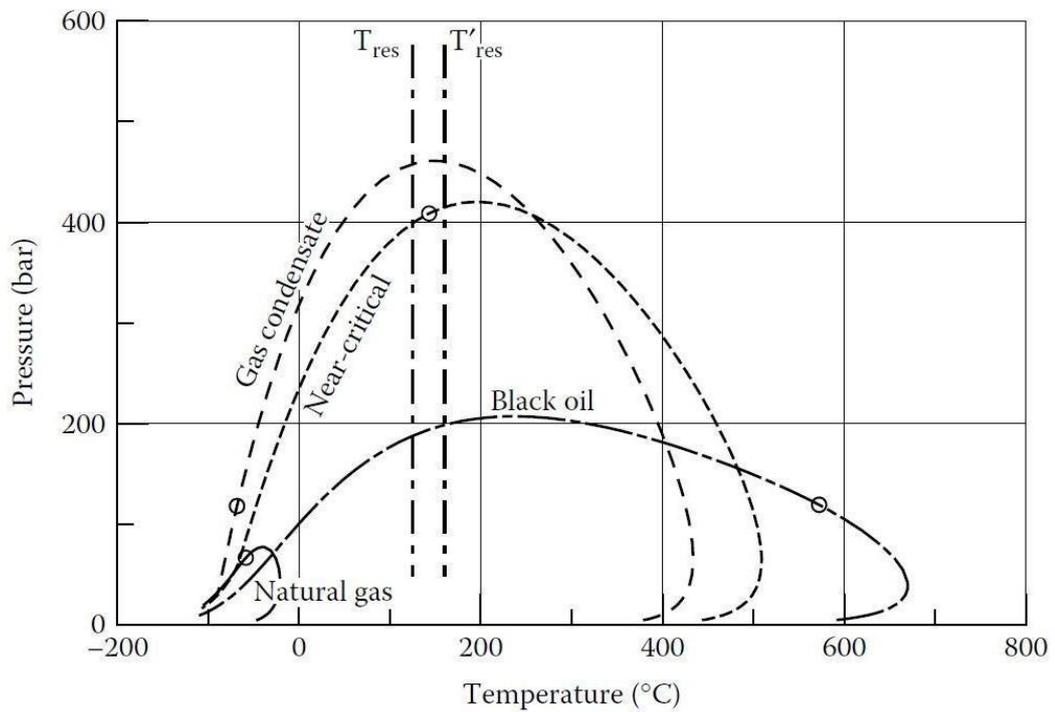


Figura 80. Clasificación de fluidos de reservorio según la ubicación de la temperatura crítica en relación con la de reservorio propuesta por Pedersen & Christensen (2).

La clara ventaja que ofrece el uso del ICVR parte de su definición objetiva y cuantitativa, sin dejar de notar que el mismo no puede captar las diferencias, a veces importantes, entre fluidos que presenten diferentes niveles de “intermedios” en su composición.

CAPÍTULO 7
PARAMETRIZACIÓN Y SUS
EFFECTOS EN ENVOLVENTES DE
FASE

CAPÍTULO 7: PARAMETRIZACIÓN Y SUS EFECTOS EN ENVOLVENTES DE FASE

7.1. Introducción

La utilización de ecuaciones de estado en la práctica, requiere la asignación de valores a distintos parámetros a los fines de caracterizar cada compuesto y cada mezcla o bien, la interacción entre compuestos, lo que denominamos parametrización.

Es un hecho generalmente aceptado que un modelado razonable de fluidos simples requiere al menos de dos parámetros específicos de compuesto, uno relativo a dimensiones moleculares y el otro a energías de atracción. La extensión a moléculas de tipo cadena o más complejas requiere al menos un parámetro adicional.

En el presente capítulo se presentará la parametrización para la ecuación de estado cúbica RKPR basada en una correlación del parámetro estructural δ_1 en función del número de carbonos del alcano.

Por otra parte, se presenta para la ecuación de estado clásica PR, la conformación de una matriz de parámetros de interacción binaria obtenidos del relevamiento de datos experimentales presentados en el capítulo número cinco.

7.2. Parámetros de interacción binaria para ecuaciones de estado cúbicas

En la conformación de la matriz de parámetros de interacción binaria default para la ecuación de estado PR, se consideró a los parámetros de interacción binaria k_{ij} constantes mientras que los parámetros de interacción l_{ij} se tomaron con un valor igual a cero. Esto se determinó de esta manera en consecuencia al hecho de que para esta ecuación de estado, se asume que el co-volumen (parámetro b) sigue una regla de adición, por lo que el co-volumen total es la suma de los co-volúmenes de cada molécula que forma parte del compuesto (Ec. 33), por lo que se contempla el parámetro l_{ij} igual a cero. Tradicional e históricamente en la industria de hidrocarburos no se utilizan valores de l_{ij} distintos de cero.

Cuando se trabaja con la ecuación cúbica de estado RKPR (a , b y δ_1), se incorpora a los cálculos un tercer parámetro de tipo estructural que tiene en cuenta la forma de las moléculas y no sólo el tamaño y la atracción o repulsión entre ellas, por lo tanto en este caso, podemos considerar un parámetro l_{ij} distinto de cero ya que el δ_1 en este tipo de ecuación no es un valor constante sino que varía de un compuesto a otro.

Muchas veces, dependiendo del tratamiento que se le den a los datos, se puede llegar a considerar un parámetro k_{ij}^0 igual a cero como ocurre en la serie etano-alcanos en

adelante, y un I_{ij} constante. Recuerde que para EOS RKPR el parámetro de interacción k_{ij} es dependiente de la temperatura (Ec. 34).

7.3. Conformación de la matriz de parámetros de EOS PR

Para confeccionar la matriz de los parámetros de interacción k_{ij} se analizó en primera instancia la información experimental disponible recopilada y luego se dispuso a la creación de una base de datos con valores de parámetros de interacción binaria. Esta información se puede consultar en las Tablas A - D pertenecientes al Anexo VI, en las que se muestran datos extraídos de la bibliografía pertinente y de las publicaciones de la base de datos general presentada en el capítulo número cinco.

En función de la información contenida en las tablas mencionadas, se elaboraron los gráficos de las Figura 81 a la Figura 83. Los diagramas se desarrollaron según determinadas interacciones de interés para el presente Proyecto:

- N_2 y n-Alcanos
- CO_2 y n-Alcanos
- CH_4 y n-Alcanos
- N_2 y CO_2
- N_2 y H_2S
- CO_2 y H_2S

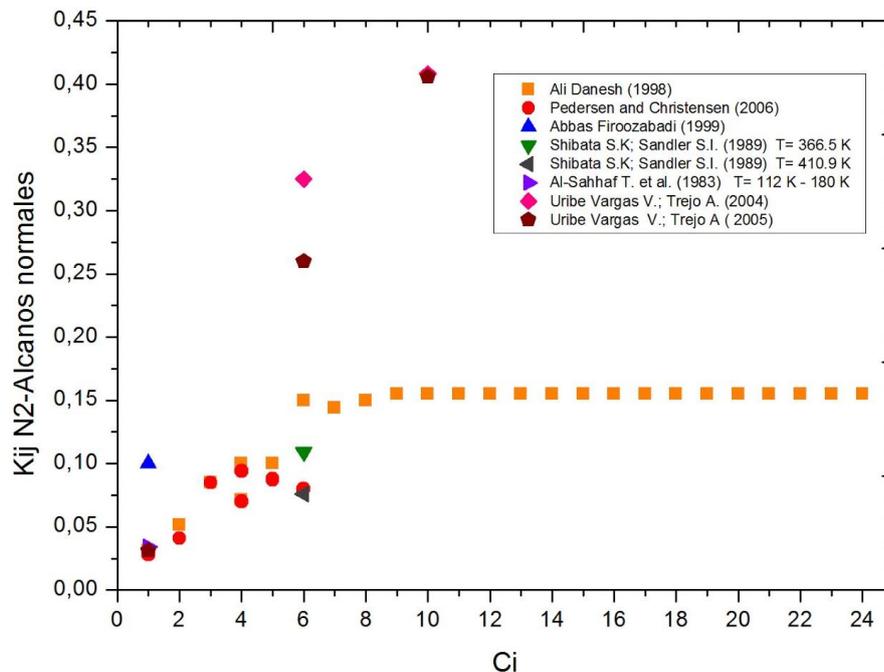


Figura 81. Valores k_{ij} para la serie de N_2 - Alcanos normales.

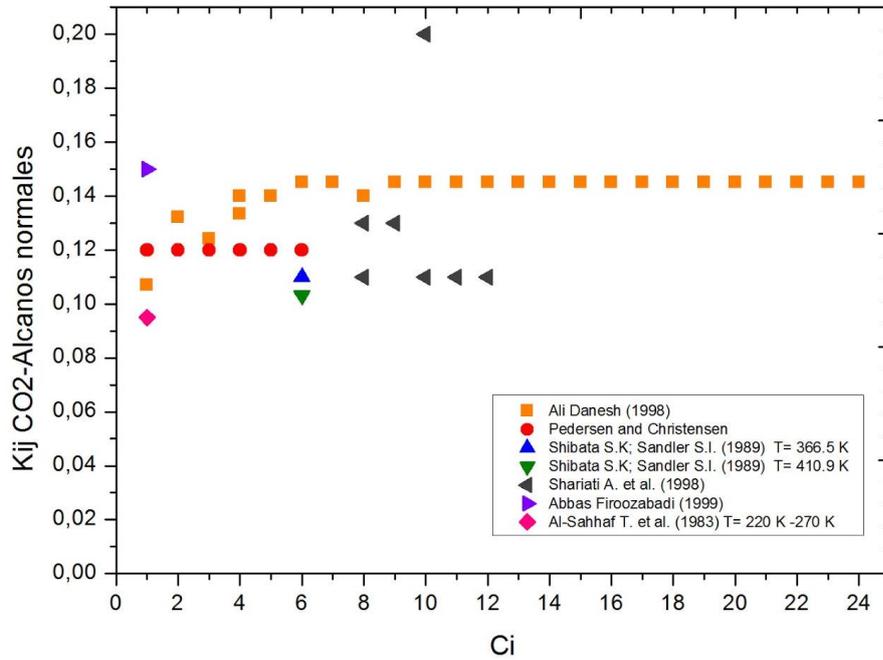


Figura 82. Valores k_{ij} para la serie de CO_2 - Alcanos normales.

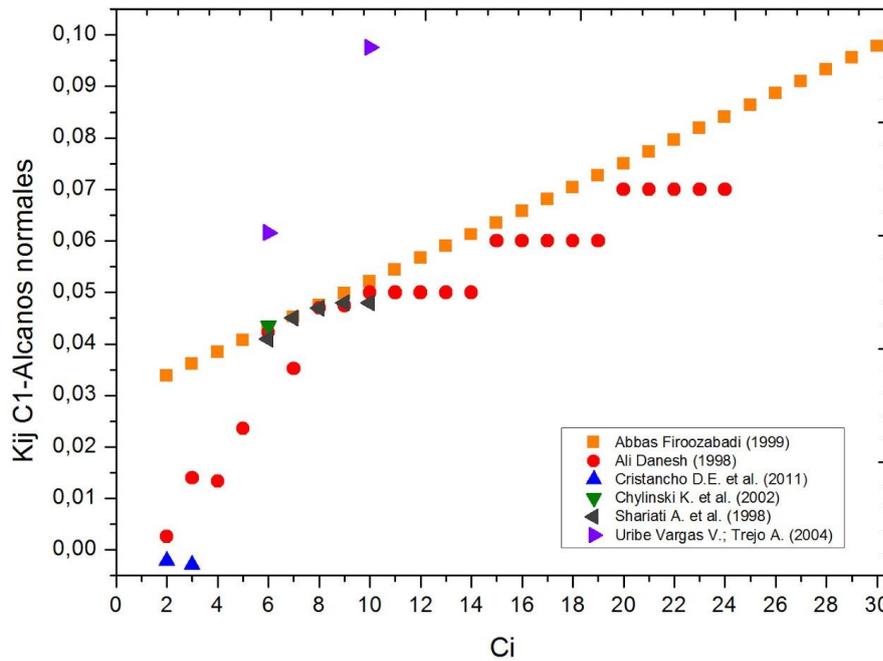


Figura 83. Valores k_{ij} para la serie de CH_4 - Alcanos normales.

Respecto a los parámetros de interacción binaria entre nitrógeno-dióxido de carbono, nitrógeno-sulfuro hidrógeno y dióxido de carbono-sulfuro hidrógeno, se emplearon de manera discreta los valores proporcionados por Pedersen & Christensen (2) y Al-Sahhaf et al. (20). Se realizó de esta forma, debido a que la información disponible sobre estas interacciones resulta escasa. Los valores adoptados se pueden consultar en la Tabla E del Anexo VI.

En las Figuras expuestas se observan ciertos datos experimentales de parámetros de interacción k_{ij} que se encuentran alejados del resto de las interacciones binarias, esto se debe a que los mismos fueron ajustados y determinados para las mezclas analizadas en las publicaciones relevadas. Estos valores de k_{ij} no fueron tenidos en cuenta para la conformación de la matriz final por no ser representativos de la totalidad de la serie en estudio.

Para obtener una matriz default representativa de estas interacciones se realizó una aproximación matemática que representa el comportamiento de los puntos graficados. Al observarse una tendencia exponencial en las Figura 81 a la Figura 83, se propuso la siguiente ecuación matemática.

$$k_{ij} = k^{\infty} + k' e^{\left(\frac{-N}{N'}\right)} \quad (36)$$

Donde

k_{ij} : valor de parámetro de interacción binaria para EOS PR.

k^{∞} : es el valor al que se aproxima asintóticamente la curva.

k' : es la diferencia entre el valor de ordenada al origen de la curva y el valor de k^{∞} .

N : es el número de carbonos del compuesto considerado.

N' : es un número de carbono de referencia. Determina la curvatura de la función, o qué tan rápido se tiende al valor de k^{∞} .

Realizando un ajuste se pudo determinar el valor de los parámetros de la ecuación matemática (Ec. 36) obteniendo el mejor ajuste a los datos experimentales. Estos parámetros estimados se presentan en la Tabla 24.

Tabla 24. Parámetros de la ecuación 36.

Parámetros	Serie de valores de parámetros de interacción k_{ij}		
	N ₂ -Alcanos normales	CO ₂ -Alcanos normales	CH ₄ -Alcanos normales
k^{∞}	0.180	0.150	0.095
k'	-0.200	-0.120	-0.095
N'	4.0	1.5	12.0

Los valores de los parámetros de interacción k_{ij} obtenidos se presentan en la Tabla E del Anexo VI y sus correspondientes curvas, en la Figura 84.

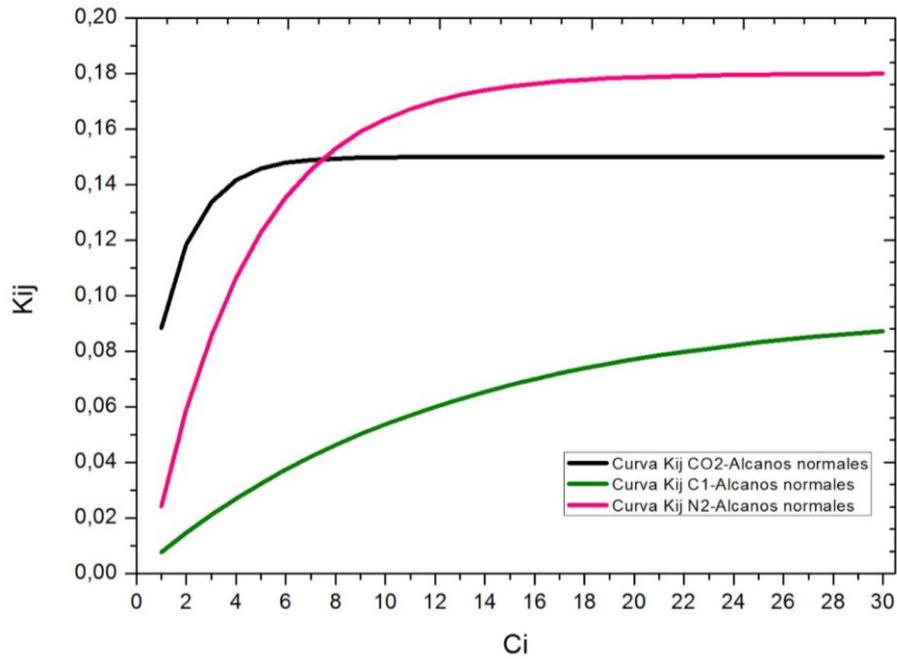


Figura 84. Parámetros de interacción binaria k_{ij} - EOS PR.

En la Figura 85 a Figura 87 se puede observar la relación entre la distribución de los datos experimentales relevados y las curvas estimadas a partir de la ecuación 36, para cada serie de interés.

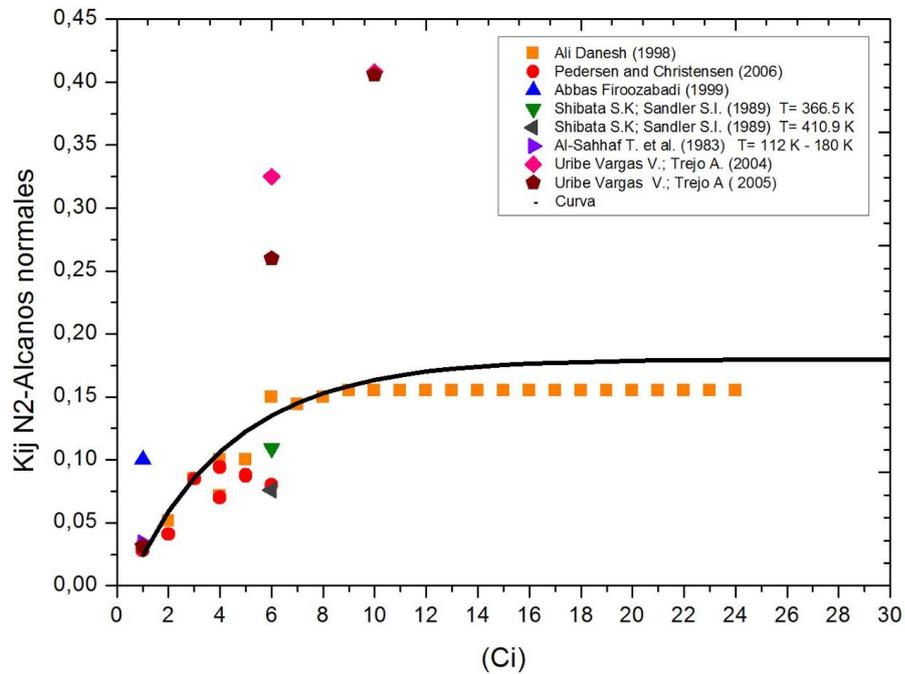


Figura 85. Serie de N₂ - Alcanos normales.

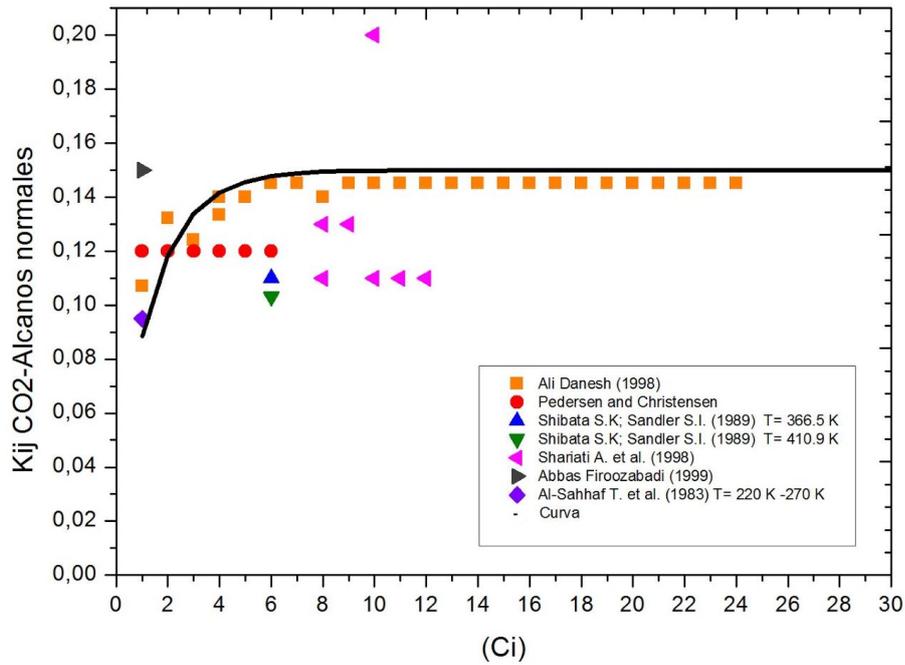


Figura 86. Serie de CO_2 - Alcanos normales.

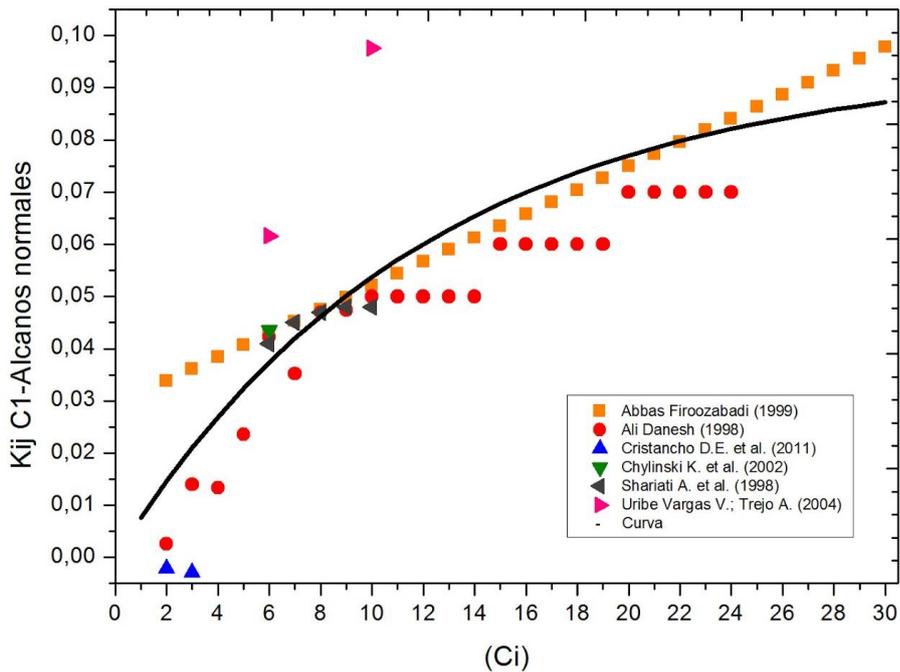


Figura 87. Serie de CH_4 - Alcanos normales.

7.4. Parametrización de K_{ij} y L_{ij} para la EOS RKPR.

El modelado de mezclas multicomponente, como fluidos de reservorio, requiere disponer de parámetros de interacción binaria para todo par de componentes presentes en cada fluido particular, al menos como una matriz default razonable, de la que luego podrán

ajustarse algunos valores según sea necesario, dado que para fluidos reales se trabaja con pseudo-componentes.

Las matrices default tradicionales no pueden considerarse razonables para los casos más asimétricos entre metano e hidrocarburos pesados cuando se trabaja a muy altas presiones, siendo que estos binarios suelen ser fundamentales en muchos fluidos de reservorio.

En este trabajo, se presentan las correlaciones de parámetros de interacción para las series de sistemas binarios entre alcanos.

El proceso de parametrización de la ecuación de estado RKPR fue llevado a cabo en sucesivas etapas. Los resultados de la primera etapa, dedicada al ajuste de interacciones para distintos sistemas binarios de las series de metano y etano individualmente, se han presentado en dos trabajos del Congreso Mundial PPEPPD 2013 (65), (66) y luego en una publicación de la revista científica Fluid Phase Equilibria (12).

Parte de las correlaciones finales se presentaron en un trabajo expuesto en la III Reunión Interdisciplinaria de Tecnología y Procesos Químicos (RITeQ) llevado a cabo en el mes de abril del presente año en Los Cocos, Córdoba, Argentina (67).

Si bien este trabajo de parametrización no fue desarrollado en su totalidad por las integrantes del Proyecto Integrador, formó parte de un trabajo en paralelo realizado por un equipo de investigación en el cual se participó.

Esta parametrización resultó de gran importancia para concluir con los objetivos del Proyecto, motivo por el cual se incluye en el desarrollo de este tema. Para ello se trabajó con reglas de mezclado cuadráticas, con un parámetro de interacción repulsivo L_{ij} y uno atractivo K_{ij} dependiente de la temperatura, según la ecuación:

$$k_{ij} = k_{ij}^0 e^{\left(\frac{-T}{T_{c1}}\right)} \quad (37)$$

Donde T_{c1} es la temperatura crítica del componente más volátil del binario evaluado.

Por lo tanto, son dos los parámetros que pueden ajustarse para cada sistema, o correlacionarse para cada serie: L_{ij} y K_{ij}^0 .

Un análisis de los parámetros L_{ij} y K_{ij}^0 publicados por Cismondi et al. (12), para las series de metano y etano, sugiere que estos podrían correlacionarse con el parámetro δ_1 del compuesto pesado. A lo largo de las optimizaciones realizadas, tal dependencia se implementó de diferentes maneras para el parámetro L_{ij} .

Para K_{ij}^0 , en cambio, se encontró una mejor correlación con el parámetro energético a_c para la serie de metano, mientras que en las series de etano y propano no se mejoraron significativamente los resultados debido a la implementación de un k_{ij} , por lo que en las optimizaciones finales se correlacionó sólo el L_{ij} en función del δ_1 del compuesto pesado para las series desde etano en adelante con alcanos superiores. Es importante señalar que estos

resultados se corresponden con una reparametrización de los alcanos puros, que se llevó a cabo conjuntamente con la optimización de las interacciones para la serie de metano.

En función de la evolución del parámetro δ_1 , que presenta un valor máximo para luego disminuir asintóticamente hacia mayores números de carbono (NC), se implementó la siguiente relación para butano en adelante (NC \geq 4):

$$\delta_1 = A + B \cdot NC \cdot e^{\left(\frac{-NC}{NC'}\right)} \quad (38)$$

Llegando a los valores óptimos A=0.91, B=0.33, NC'=11. A la vez, se fijaron en 0.50, 0.80 y 1.60 los valores de δ_1 para C1, C2 y C3.

La funcionalidad elegida para la correlación del parámetro L_{ij} en cada serie, para la cual se presentan los coeficientes en la Tabla 25, está dada por la ecuación:

$$l_{12} = C_L * \left(1 - e^{\left(\frac{\Delta}{dL}\right)}\right); \Delta = \delta_1(CN_2) - \delta_1(CN_1) \quad (39)$$

Donde CN_1 y CN_2 son, respectivamente, los números de carbono del componente más volátil (1, 2 o 3 en este trabajo) y del componente menos volátil (4 en adelante).

Tabla 25. Constantes optimizadas para el cálculo de valores L_{ij} entre alcanos según la ecuación 39.

SERIE	$10^3 * CL$	$10 * dL$
Metano	6.5463	5.5304
Etano	3.8254	4.0756
Propano	110.7054	20.7300

Los parámetros L_{C1C2} , L_{C1C3} y L_{C2C3} fueron ajustados en forma independiente. Sus valores se muestran en la Tabla 26.

Tabla 26. Valores de parámetros de interacción binaria L_{ij} ajustados independientemente.

L_{C1C2}	-0.00790
L_{C1C3}	-0.04225
L_{C2C3}	-0.01050

A su vez la correlación final correspondiente, para el parámetro k_{ij}^0 en la serie de metano, está dada por:

$$k_{12}^0 = C_K * \left(1 - e^{\left(\frac{-(\alpha-1)}{d_K}\right)}\right) \quad (40)$$

$$\alpha = \frac{\alpha_{C2}}{\alpha_{C1}} \quad (41)$$

Los valores de c_K y d_K son 0.1103 y 24.2851 respectivamente.

De igual manera a los parámetros de interacción L_{ij} , los valores de K_{C1C2}^0 y K_{C1C3}^0 , se ajustaron de manera independiente y sus valores se presentan en la Tabla 27.

Tabla 27. Valores de parámetros de interacción binaria K_{ij}^0 ajustados independientemente.

$K_{C_1C_2}^0$	0.00307
$K_{C_1C_3}^0$	0.01000

Para la serie de n-butano en adelante se decidió utilizar los parámetros de la serie de propano, llegando a una buena estimación.

En la Tabla F del Anexo VI, se presenta la matriz default de L_{ij} , y la matriz para los parámetros k_{ij}^0 .

En la Figura 88 y Figura 89, se grafican los parámetros de interacción L_{ij} para la serie de n-alcenos hasta C_{60} , inclusive.

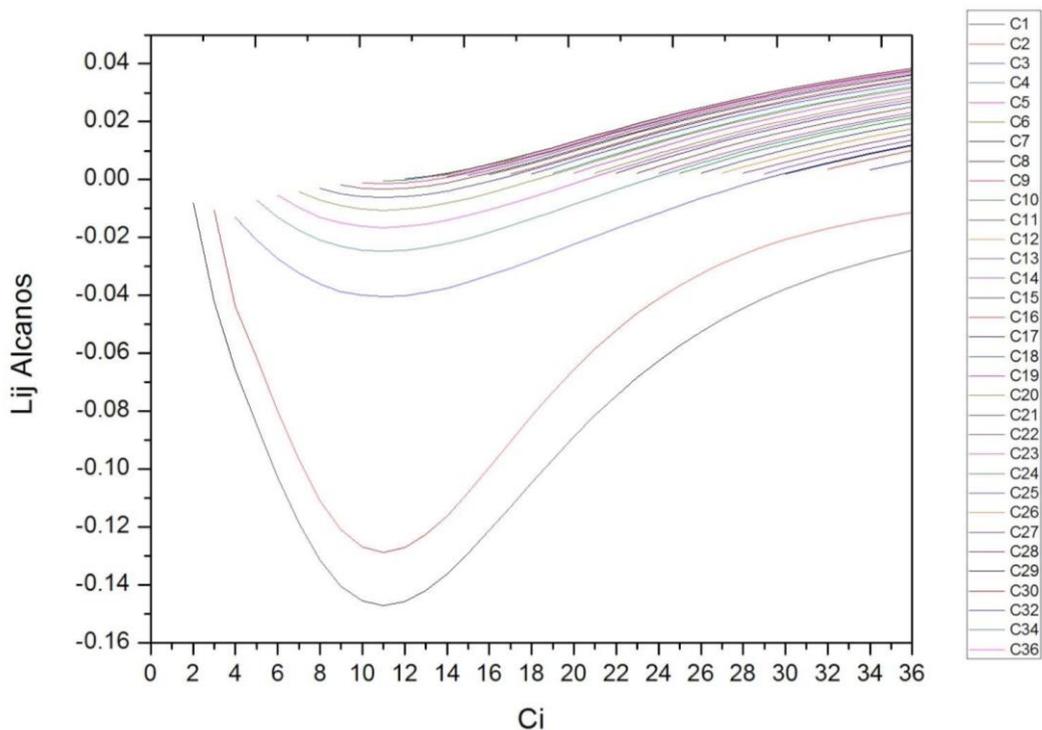


Figura 88. Valores de L_{ij} correspondientes a la serie alcanos-alcenos.

Estas Figuras representan una correlación completa para la serie de alcanos normales, donde se observan valores de L_{ij} negativos y levemente positivos. A medida que aumenta el número de carbonos se observa una disminución en los puntos graficados debido a que solo se tomó la parte inferior de la diagonal de la matriz default de parámetros, ya que la parte superior de la misma es idéntica.

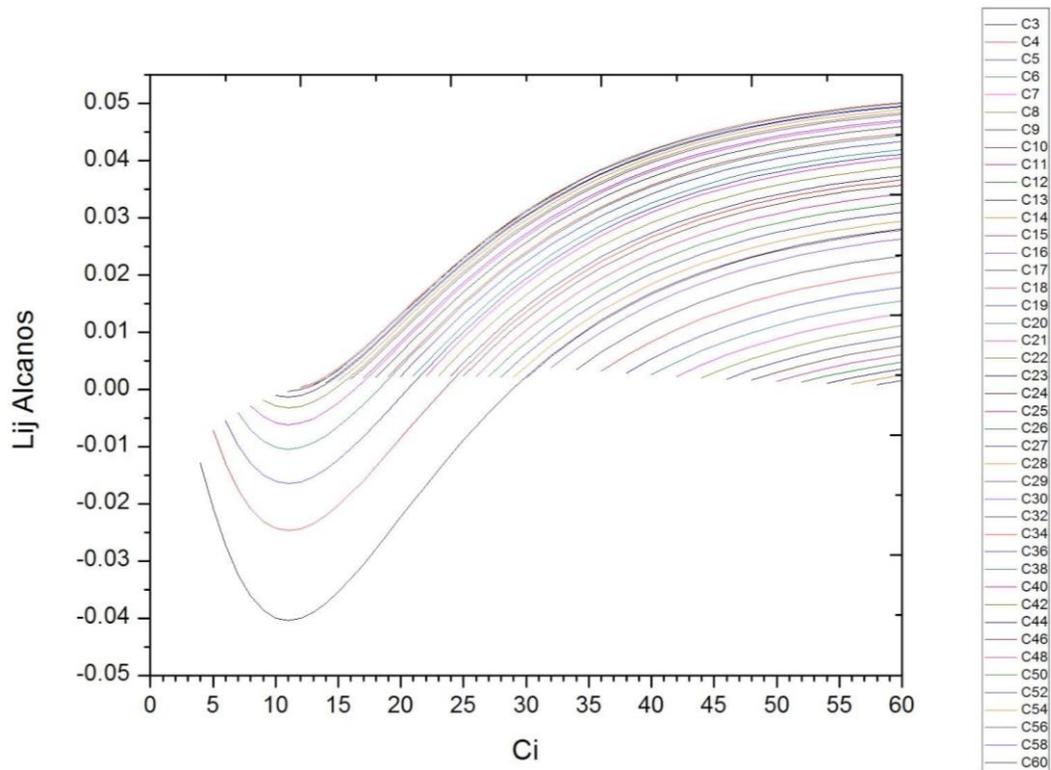


Figura 89. Valores de L_{ij} correspondientes a la serie alcanos-alcenos (continuación).

7.5. Estudio de efectos de parámetros en el modelado de fluidos sintéticos

7.5.1. Predicción con la ecuación de estado PR

Análisis a partir de parámetros estimados

Para el estudio de efectos de parámetros en el modelado de fluidos sintéticos, se realizó una comparación entre cálculos de envolventes con valores de K_{ij} iguales a cero y k_{ij} de la matriz default propuesta.

Los casos analizados son representativos de la información disponible en la base de datos confeccionada. En la Figura 90, se presenta la envolvente de fase de un gas natural sintético correspondiente a la mezcla número 15 de la publicación de Louli et al. (45). Otro ejemplo de gas natural sintético se muestra en la Figura 91, que representa la envolvente de fase de la mezcla número 5 del trabajo científico presentado por Morch et al. (49). Por último, la Figura 92 muestra, análogamente a los casos anteriores, a un gas natural sintético correspondiente a la mezcla número 4 estudiada por Avila et al. (27). Las composiciones de los respectivos sistemas se pueden consultar en la Tabla 28.

Tabla 28. Composiciones de sistemas seleccionados para el estudio de efectos de parámetros.

Componentes	Composiciones (Fracción molar)			
	Louli et al., 2012	Morch et al., 2006	Avila et al., 2002	Shariati et al., 1998
Nitrógeno	-	-	0.0690	0.2453
Dióxido de Carbono	-	-	0.0051	-
Metano	0.9318	0.9360	0.8819	-
Etano	0.0364	0.0263	0.0272	-
Propano	0.0101	-	0.0085	-
n-Butano	0.0152	0.0149	0.0032	-
Isobutano	0.0103	0.0149	0.0017	-
n-Pentano	-	0.0080	0.0009	0.0498
Isopentano	-	-	0.0009	-
n-Hexano	-	-	0.0012	0.4029
n-Heptano	0.0020	-	0.0003	0.302
n-Octano	-	-	0.0002	-

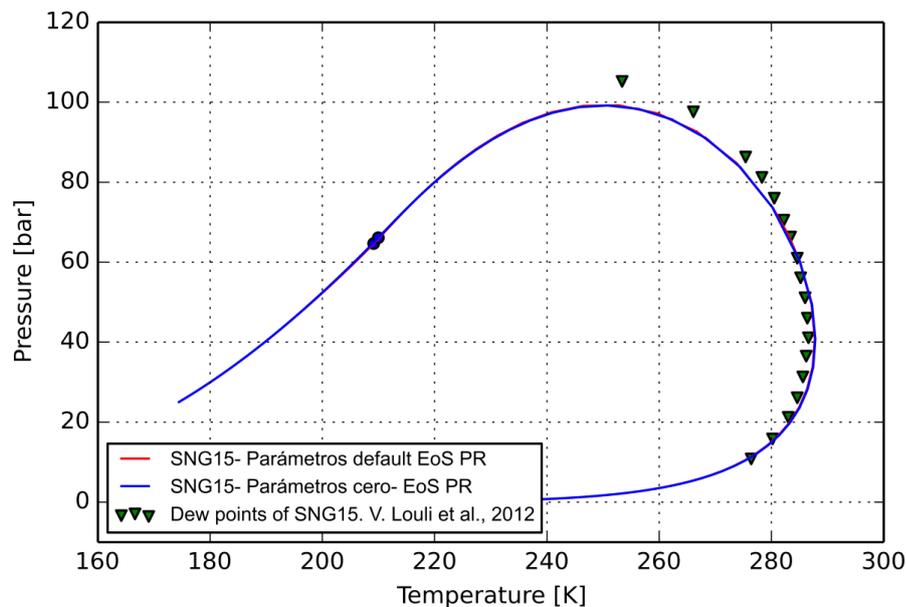


Figura 90. Envolvente de fase de la mezcla n°15 – Louli et al. (45), con parámetros $K_{ij} = 0$ y K_{ij} con valores default.

En las figuras anteriores, se observa que tanto la envolvente con parámetros default como aquella con parámetros K_{ij} iguales a cero, son similares al punto de no identificar una diferencia significativa en la predicción del modelo. Esto se explica debido a que en aquellos sistemas con componentes simétricos, el K_{ij} no tendrá un efecto importante como en el caso de un sistema con componentes más pesados, marcando una mayor asimetría con el metano, y en donde se notarán los efectos de K_{ij} importantes.

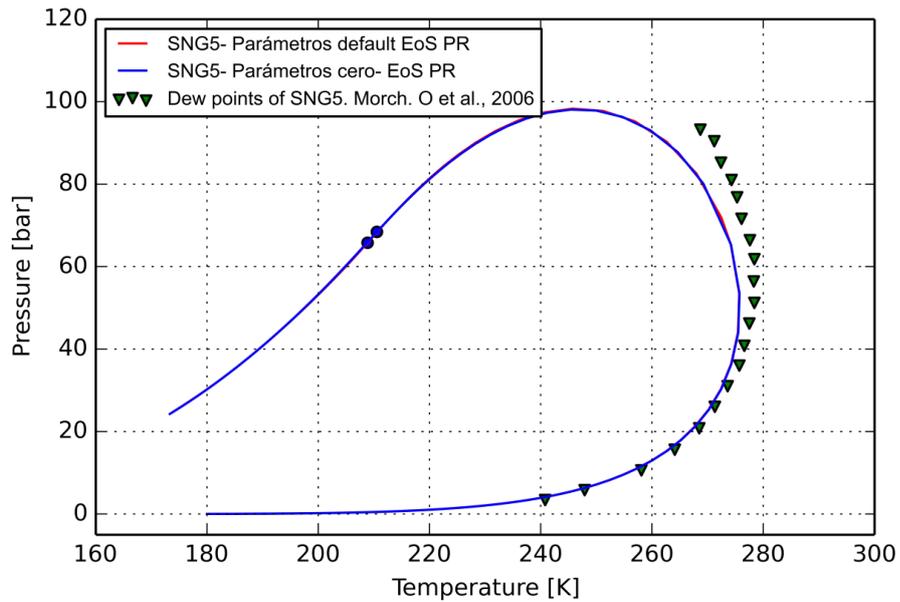


Figura 91. Envolvente de fase de la mezcla n°5 – Morch et al. (49), con parámetros $K_{ij} = 0$ y K_{ij} con valores default.

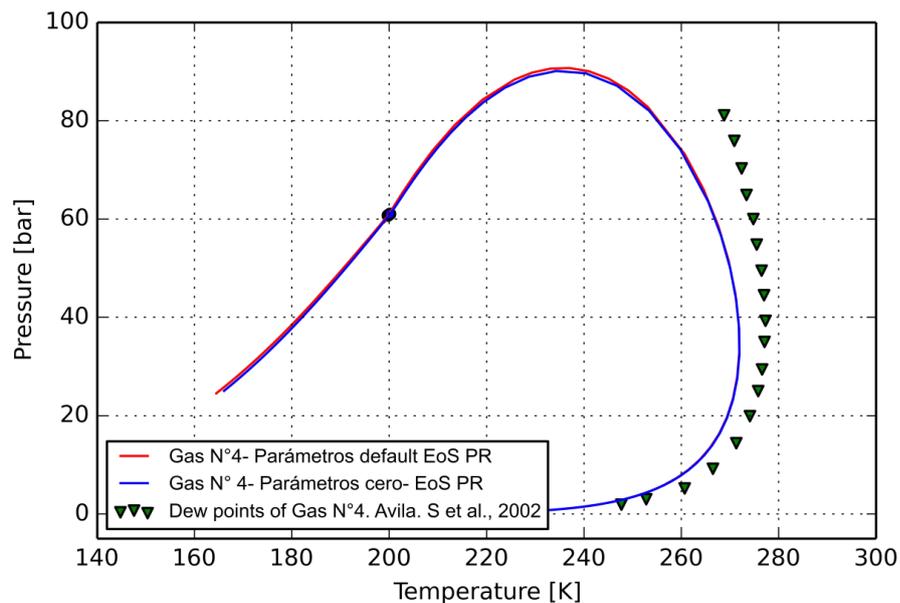


Figura 92. Envolvente de fase de la mezcla n°4 – Ávila et al. (26), con parámetros $K_{ij} = 0$ y K_{ij} con valores default.

Es necesario aclarar que a pesar de que el sistema de Avila et al., posee entre sus componentes a las sustancias nitrógeno y dióxido de carbono, que podrían presentar diferencias en el modelado por ser sustancias asimétricas a los alcanos, sus composiciones son pequeñas y no significativas del total, por lo que la tendencia marcada anteriormente no se modifica en la envolvente de fase del sistema.

El siguiente analizado, es el sistema número 6 de la publicación de Shariati et al. (53). El mismo está conformado por componentes más pesados y en mayor proporción a los mencionados anteriormente (Tabla 28). Además posee un alto nivel de nitrógeno como

compuesto más liviano, que es más volátil aún que el metano y por lo tanto, refuerza la asimetría con valores importantes de K_{ij} con los alcanos. La Figura 93 ilustra las correspondientes envolventes.

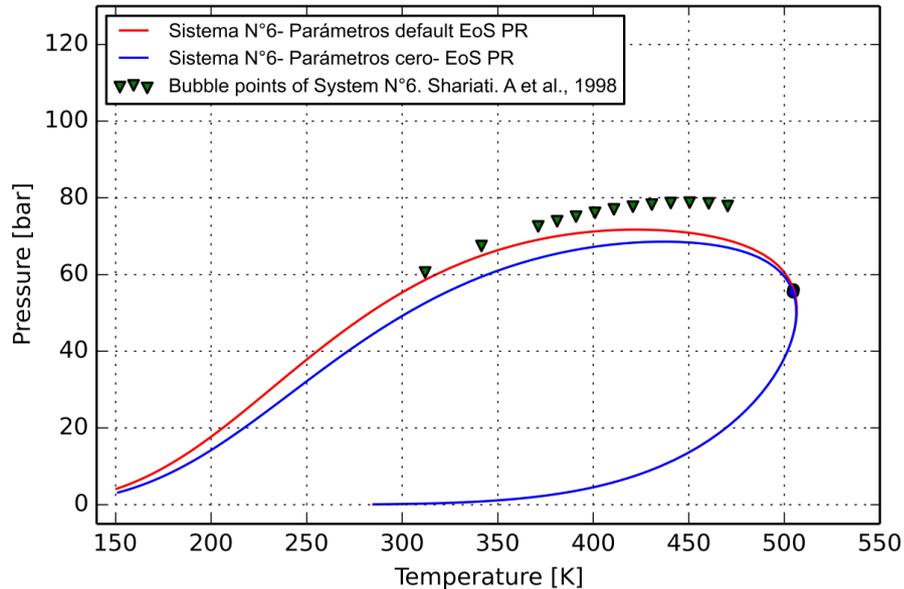


Figura 93. Envolvente de fase de la mezcla n°6 – Shariati et al. (53), con parámetros $K_{ij} = 0$ y K_{ij} con valores default.

Al considerar un sistema con mayor asimetría en sus componentes y en sus fracciones molares (existen importantes concentraciones de componentes pesados tales como hexano y heptano), es incorrecto dejar de lado la importancia de los valores de K_{ij} respectivos en el modelado. Esto se demuestra en la Figura 93, donde la envolvente calculada con los parámetros default para la EOS PR se aproxima más a los datos experimentales que aquella en la cual se tomaron valores de K_{ij} iguales a cero.

Análisis de sensibilidad de los parámetros

Para el estudio de los efectos generados en la envolvente de fase, debido a la variación de parámetros K_{ij} , se tomaron diferentes fluidos sintéticos. La valoración de este efecto se obtiene mediante la variación de los parámetros de interacción binaria en un 20%.

Se analizó el sistema del artículo de Yang et al. (62), cuya composición y envolvente de fase se pueden consultar en la Tabla 29 y Figura 94 respectivamente.

De la misma manera se evaluó un sistema similar al anterior pero con mayor nivel de componentes pesados. Este se corresponde con la publicación de Shariati et al. (54), expuestos en la Tabla 29 y la Figura 95.

Tabla 29. Composiciones de sistemas seleccionados para el análisis de sensibilidad de los parámetros.

Componentes	Composiciones (Fracción molar)	
	Yang et al., 1997	Shariati et al., 2014
Metano	0.7498	0.8000
n-Butano	0.2005	0.1400
n-Heptano	-	0.0400
n-Octano	0.0497	-
n-Decano	-	0.01400
n-Tetradecano	-	0.0060

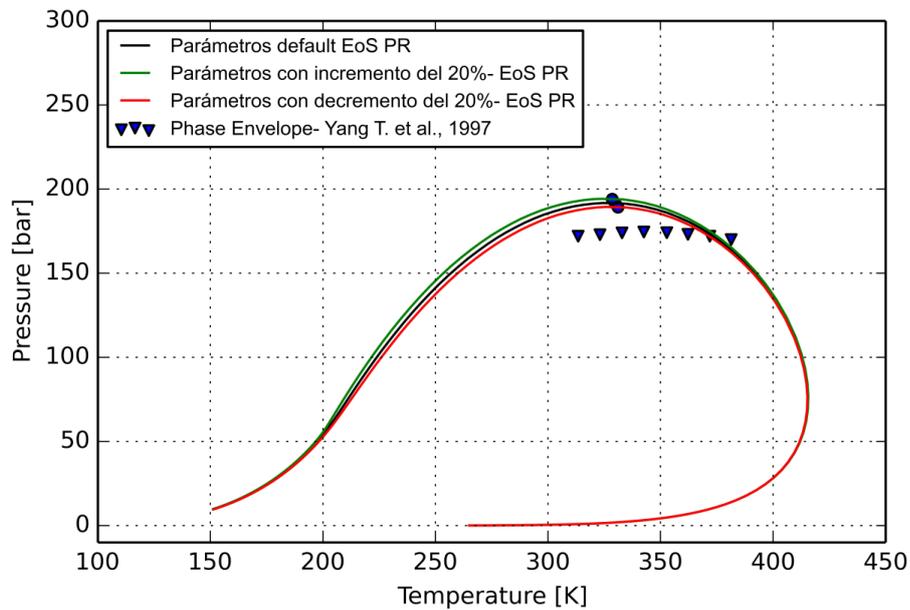


Figura 94. Envoltorio de fase del sistema de Yang et al. (62), con efecto de variación de parámetro de interacción binaria $K_{ij} \pm 20\%$.

Se muestran las envolventes de fase obtenidas a partir de la variación de los parámetros de interacción binaria para el modelado con la EOS PR. Se observa que al aumentar el valor de K_{ij} la envolvente de fase se aleja más de los datos experimentales. Es decir, a mayores valores de parámetros K_{ij} , se predice una mayor separación de fases. En el sistema de Yang et al., esto se debe a que es un sistema con componentes simétricos. El sistema propuesto por Shariati et al, si bien posee componentes más pesados, al no contar con las interacciones requeridas (desde n-butano en adelante), el incremento o decremento de los parámetros de interacción binaria, no marca una gran diferencia en la envolvente de fase de los sistemas considerados.

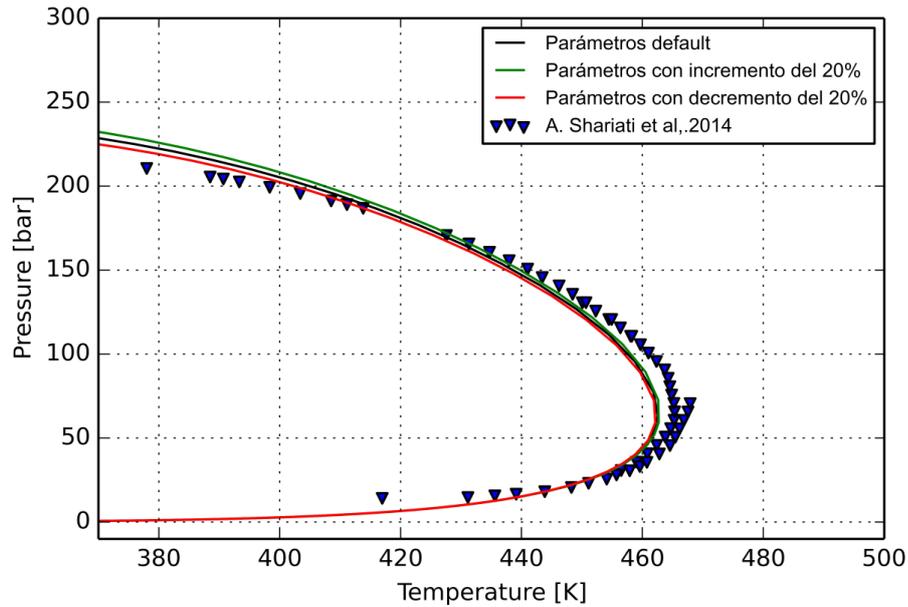


Figura 95. Envolvente de fase del sistema de Shariati et al. (54), con efecto de variación de parámetro de interacción binaria $K_{ij} \pm 20\%$.

7.5.2. Predicción con la ecuación de estado RKPR

Análisis a partir de parámetros estimados

En esta sección se realizó una comparación de efecto de parámetros de interacción binaria, análoga a la desarrollada anteriormente, es decir, se emplearon los mismos sistemas pero con cálculos de envolventes con parámetros L_{ij} iguales a cero y L_{ij} de la matriz default, correspondientes con la ecuación de estado RKPR.

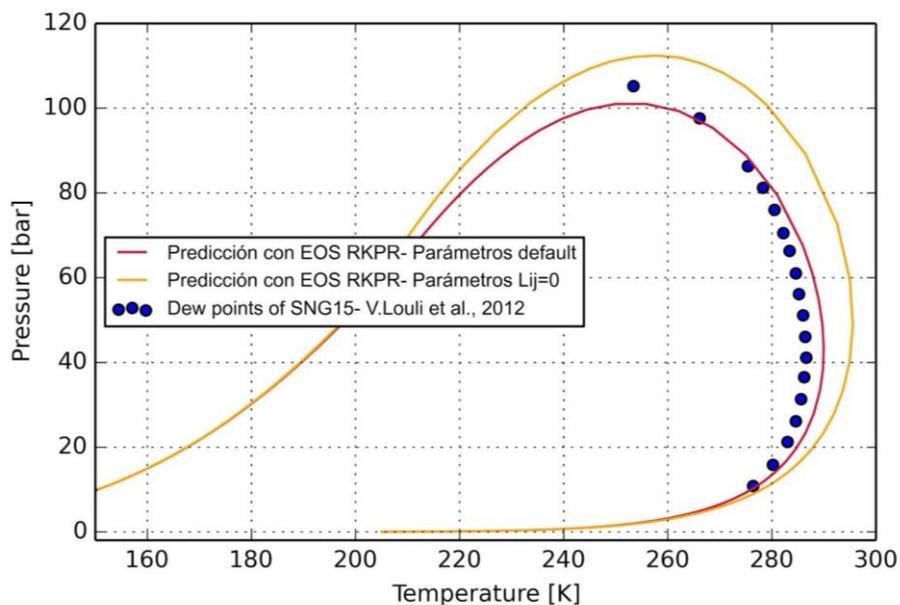


Figura 96. Envolvente de fase de la mezcla n°15 – Louli et al. (45), con parámetros $L_{ij} = 0$ y L_{ij} con valores default.

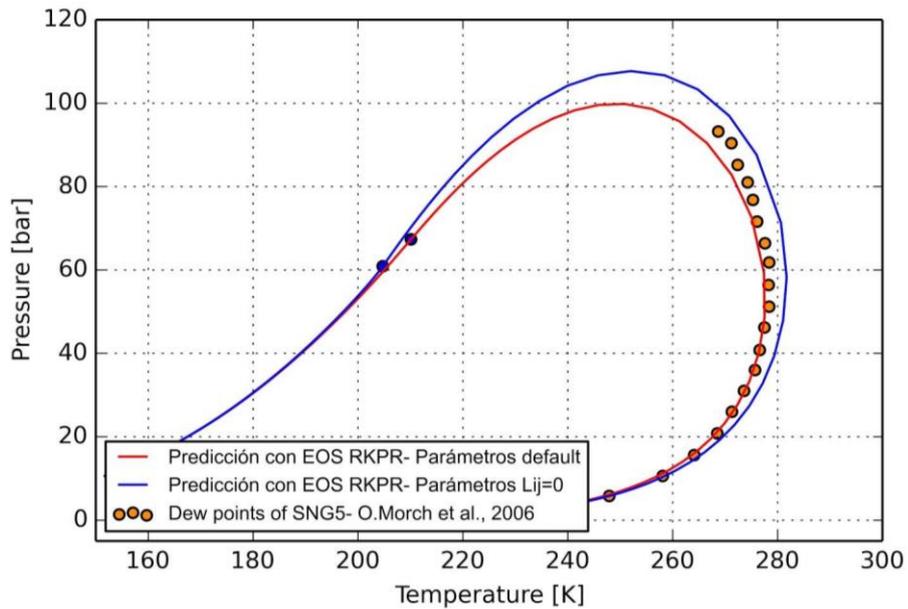


Figura 97. Envolvente de fase de la mezcla n°5 – Morch et al. (49), con parámetros $L_{ij} = 0$ y L_{ij} con valores default.

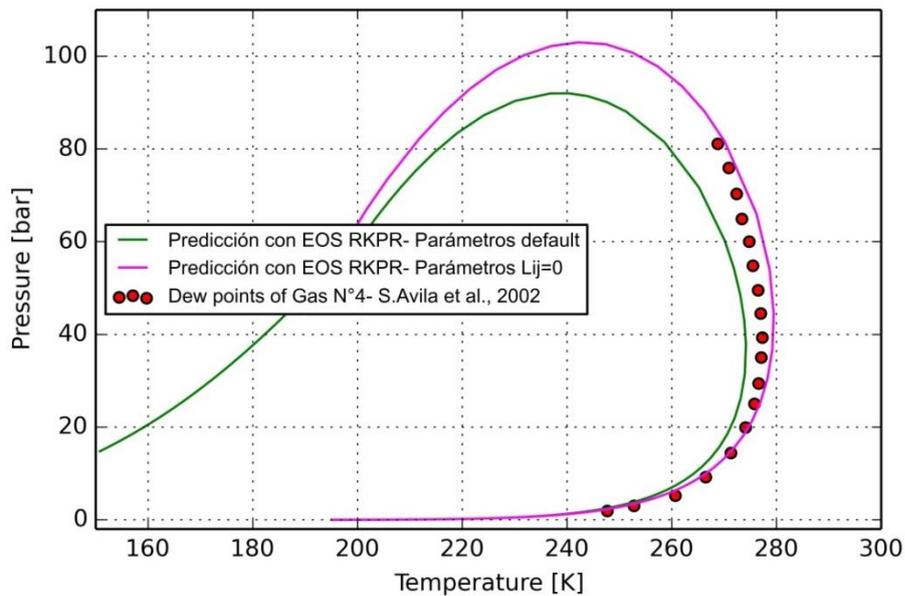


Figura 98. Envolvente de fase de la mezcla n°4 – Ávila et al. (26), con parámetros $L_{ij} = 0$ y L_{ij} con valores default.

Desde la Figura 96 a la Figura 100, se muestra la información experimental contrastada con el modelado termodinámico en este caso de EOS RKPR. En todas ellas se observa que cuando se considera l_{ij} igual a cero, la predicción con el modelo termodinámico no se ajusta a la información experimental de manera adecuada. Es decir que cuando la envolvente toma un l_{ij} igual a cero, no es apropiada para la reproducción del comportamiento real del fluido sintético de estas características.

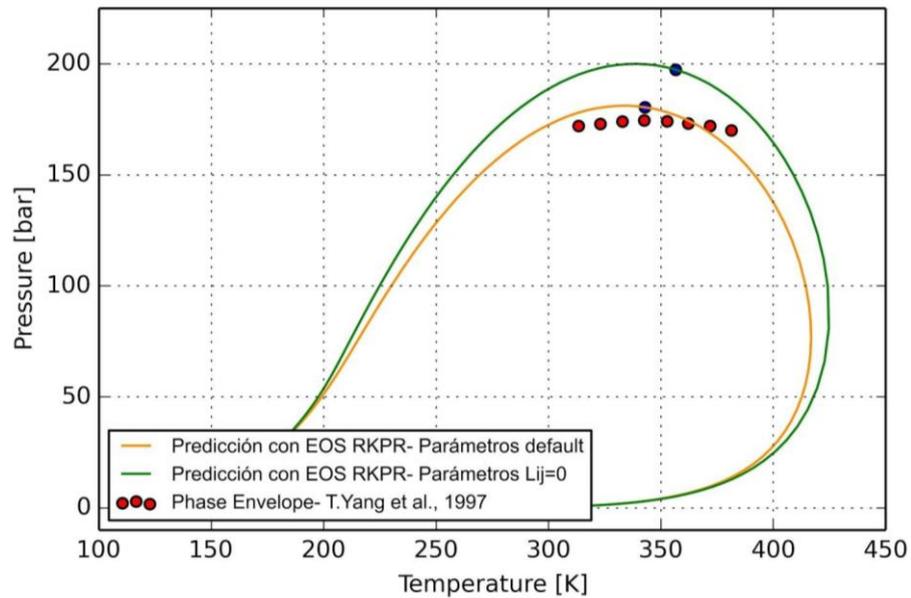


Figura 99. Envlovente de fase de Yang et al. (62), con parámetros $L_{ij} = 0$ y L_{ij} con valores default.

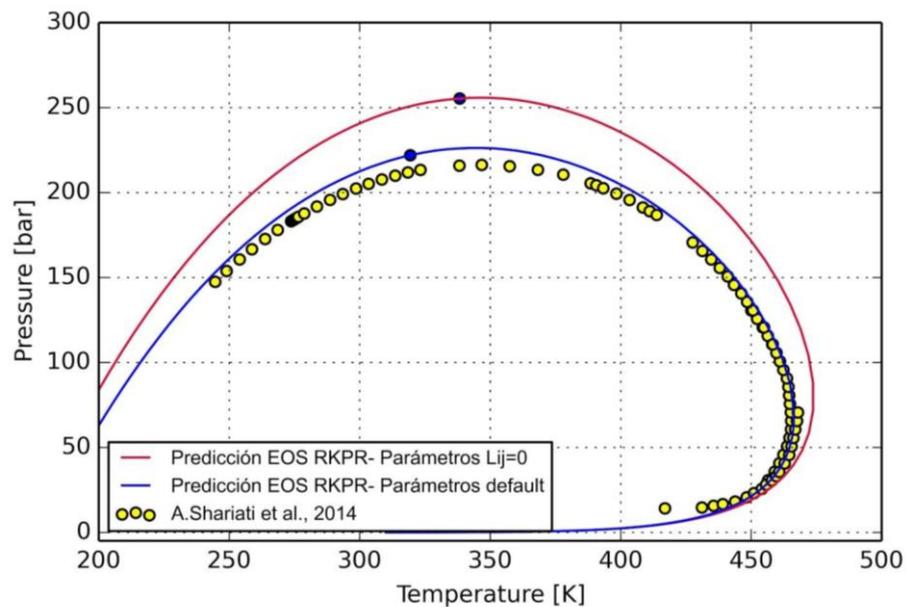


Figura 100. Envlovente de fase de Shariati et al. (54), con parámetros $L_{ij} = 0$ y L_{ij} con valores default.

Se debe aclarar que el parámetro de interacción l_{ij} para la ecuación de estado PR, siendo proporcional a la diferencia entre co-volúmenes, podría explicar en gran parte las limitaciones en el modelado con EOS PR de sistemas asimétricos con sólo un k_{ij} , mientras que determinar su valor suele ser suficiente para binarios homólogos de menor asimetría.

Análisis de sensibilidad de los parámetros

La metodología de análisis es idéntica a la utilizada con la EOS PR.

En la Figura 101 se ilustra la envolvente de fase obtenida cuando se realiza una variación del parámetro k_{ij}^0 en un 20% para el sistema de Shariati et al., 2014.

La Figura 102 muestra de manera más detallada la zona de puntos de rocío. Se observa en ella, que a medida que se disminuye el parámetro k_{ij}^0 , la envolvente de fase se aproxima a los puntos experimentales. Este efecto también se corrobora en la Figura 103, un detalle de la zona crítica de la envolvente de fase del sistema.

En la región de puntos de rocío no se observan diferencias significativas en el modelado al realizar una variación de los parámetros de interacción.

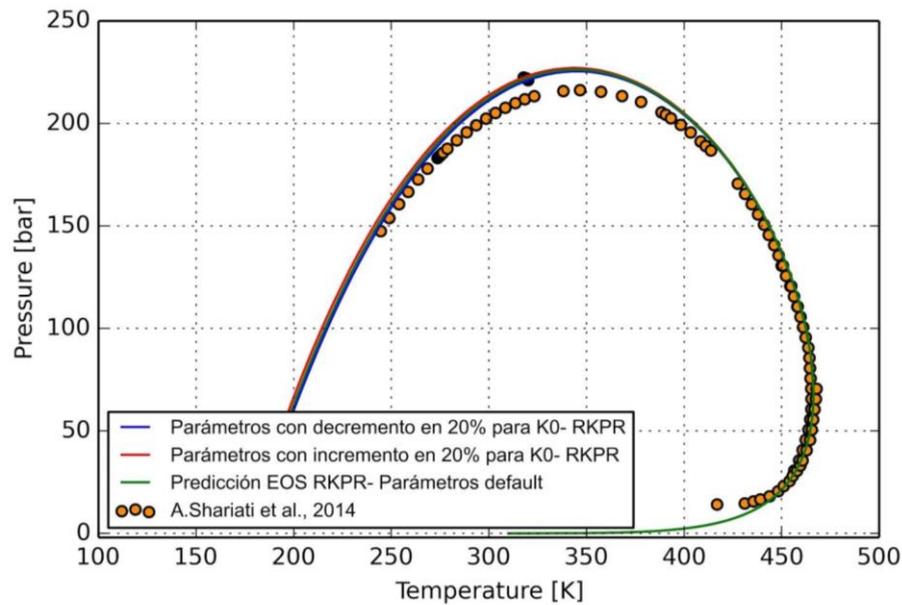


Figura 101. Envolvente de fase de Shariati et al. (54), con efecto de variación de parámetro k_{ij}^0 $\pm 20\%$.

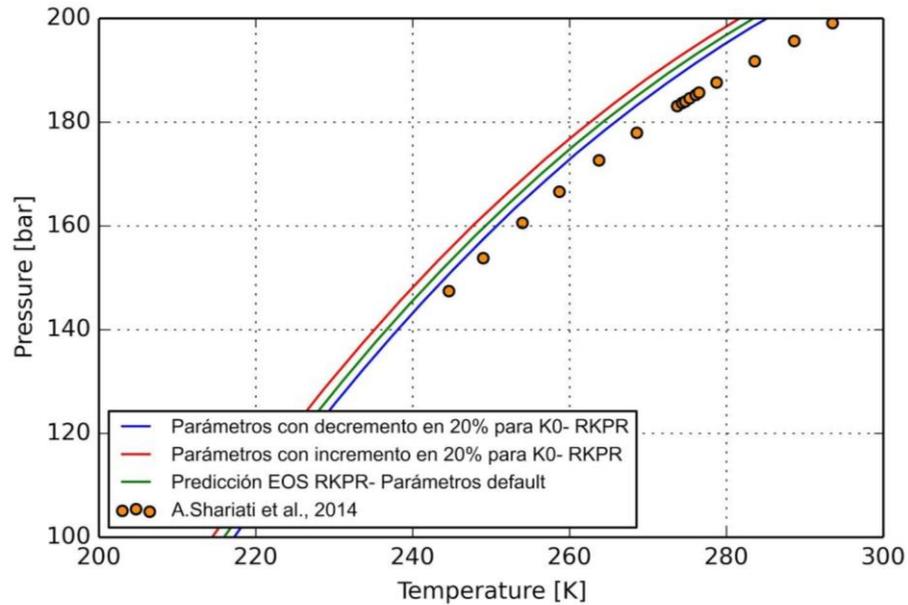


Figura 102. Región de puntos de rocío de la envolvente de fase con efecto de variación de parámetro de interacción binaria $k_{ij}^0 \pm 20\%$. Datos tomados de Shariati et al. (54).

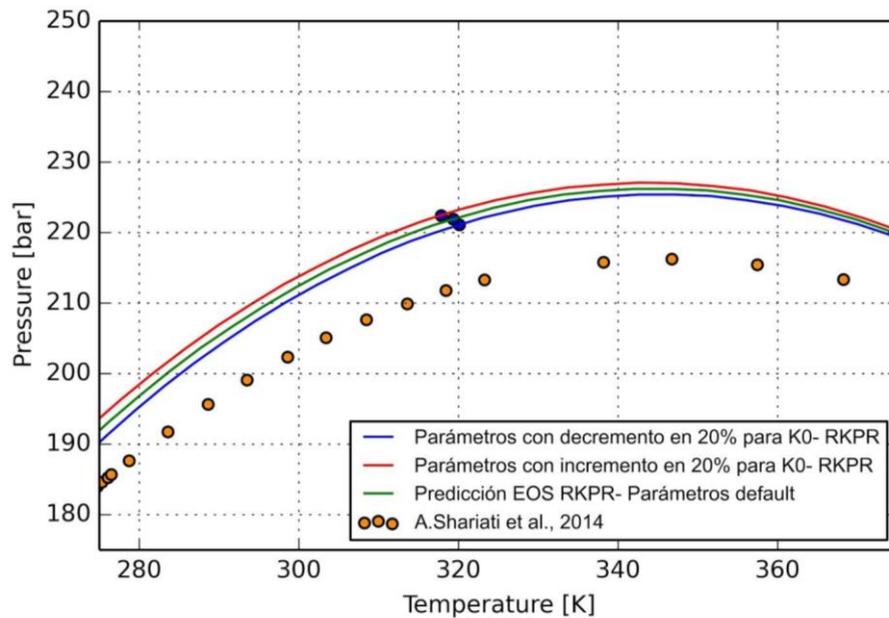


Figura 103. Región crítica de la envolvente de fase con efecto de variación de parámetro de interacción binaria $k_{ij}^0 \pm 20\%$. Datos tomados de Shariati et al. (54).

De manera similar, se trabaja con el sistema número 5 de Flöter et al. (37). Su composición se muestra en la Tabla 30, y las envolventes de fase en la Figura 104.

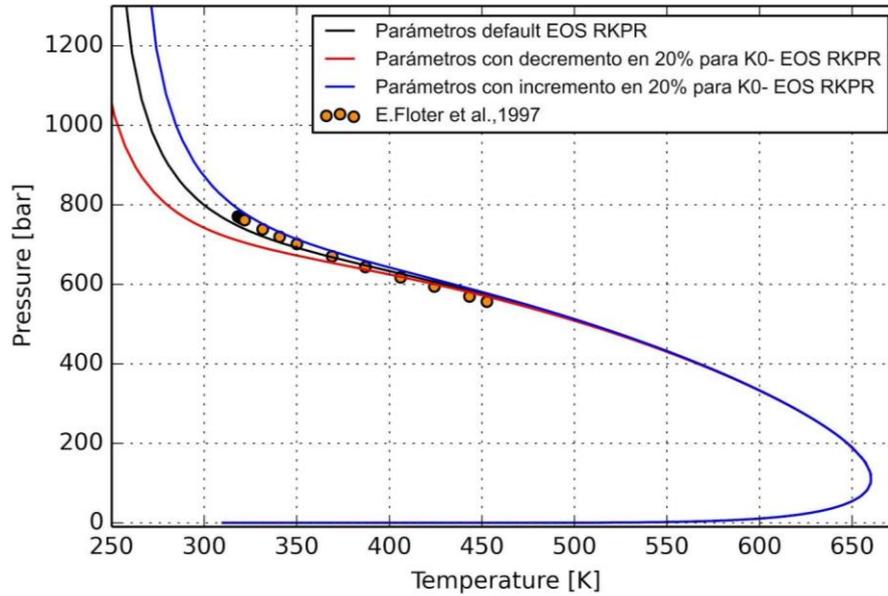


Figura 104. Envolvente de fase de Flöter et al. (37), con efecto de variación de parámetro K_{ij}^0 $\pm 20\%$.

Tabla 30. Composición de mezcla nº5 - Flöter et al., 1998.

Componentes	Fracción molar
Metano	0.8860
Propano	0.0865
n-Tetracosano	0.0275

En la Figura 104 se puede ver como la curva del incremento y decremento de parámetros de interacción binaria k_{ij}^0 se separan de la curva calculada con parámetros default, a temperaturas menor de 450 K y presiones superiores a 500 bar. Mientras que menores presiones, las tres curvas se hacen indistinguibles ya que la variación de parámetros no tiene una influencia significativa en el modelado.

En la Figura 105 y Figura 107 se observan las envolventes de fase obtenidas con una variación de L_{ij} en un 10% y un 20% respectivamente, efecto que para el caso de Shariati et al., se observa con mayor detalle en la Figura 106.

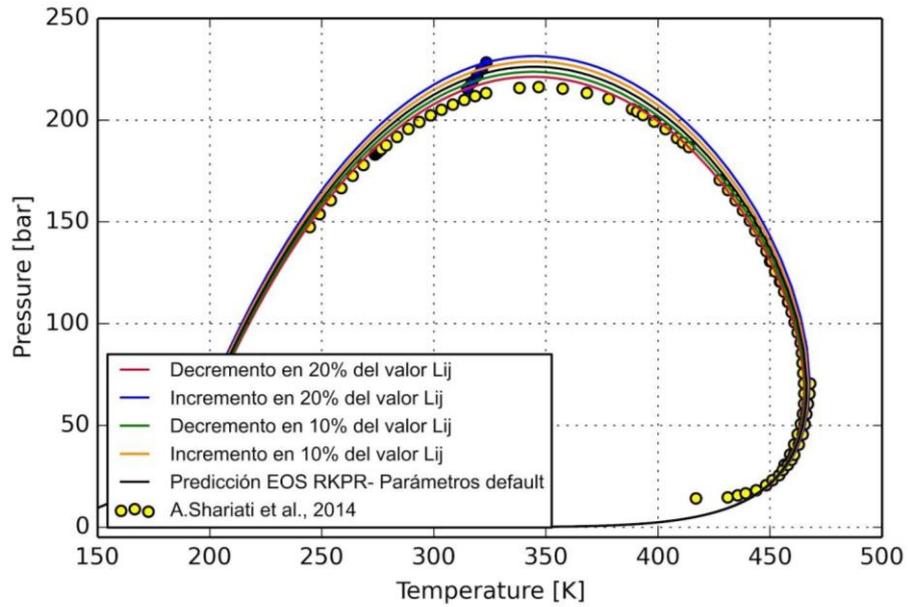


Figura 105. Envolvente de fase de Shariati et al. (54), con efecto de variación de parámetro L_{ij} $\pm 10\%$ y $\pm 20\%$.

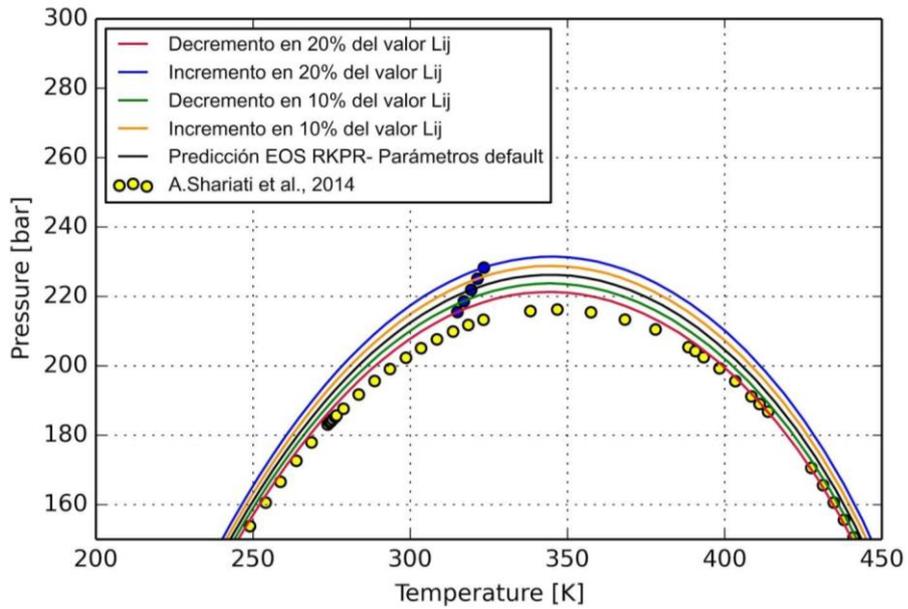


Figura 106. Región crítica de la envolvente de fase con efecto de variación de parámetro de interacción binaria $L_{ij} \pm 10\%$ y $\pm 20\%$. Datos tomados de Shariati et al. (54).

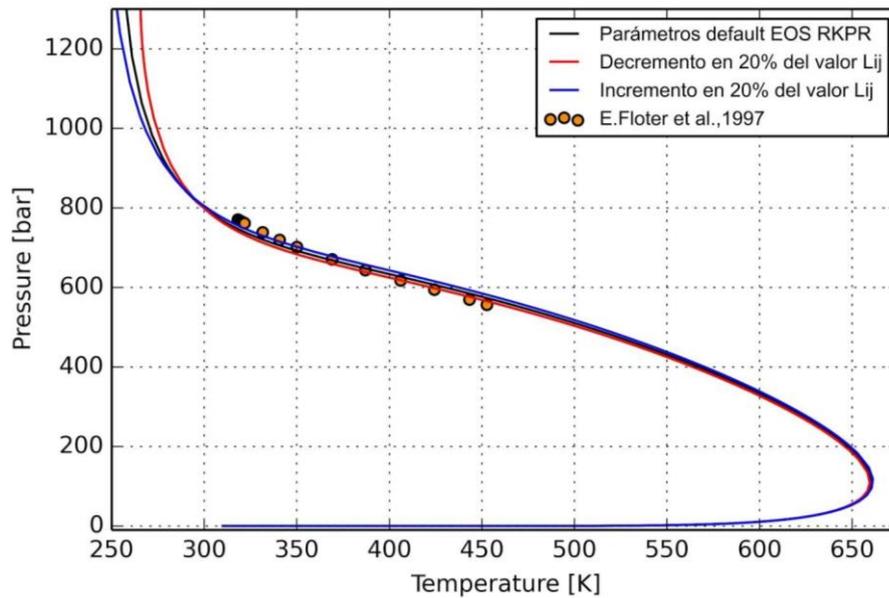


Figura 107. Envolvente de fase de Flöter et al. (37), con efecto de variación de parámetro L_{ij} $\pm 20\%$.

Mientras mayor sea el incremento del parámetro de interacción binaria L_{ij} , las envolventes de fase calculadas se alejan más de los datos experimentales. Por el contrario, una disminución de los parámetros L_{ij} permite obtener envolventes de fase más próximas a los datos experimentales. Esto se debe a que para el sistema de Flöter et al., y según su composición, mientras el parámetro repulsivo sea menor, mejor será el modelado.

Se resume que el efecto de parámetros en las predicciones con ecuaciones de estado, no sólo se ve afectado por la variación cuantitativa de los parámetros de interacción binaria sino también por la composición del sistema en cuestión. El contenido de compuestos volátiles y pesados en el fluido, posee una marcada influencia en el modelado, y más aún cuando no se dispone de la totalidad de interacciones requeridas para el modelado.

CAPÍTULO 8
EFFECTOS COMPOSICIONALES
EN ENVOLVENTES DE FASE

CAPÍTULO 8: EFECTOS COMPOSICIONALES EN ENVOLVENTES DE FASE

8.1. Introducción

En el presente capítulo se lleva a cabo el modelado con las ecuaciones de estado cúbicas PR y RKPR con las matrices default propuestas en el capítulo número 7, para los fluidos seleccionados y representativos de cada una de las categorías definidas. Se efectúa una detección y análisis de diferentes efectos composicionales presentes en los fluidos sintéticos relevados. Hacia el final, se realiza una comparación de información experimental de ensayos de separación flash con el modelado termodinámico.

En el Anexo VII se presenta la documentación correspondiente del software Sur de algunas de las Figuras generadas en el presente capítulo.

8.2. Modelado de fluidos sintéticos representativos

Desde la Figura 108 a Figura 113, se presentan las envolventes de fase calculadas para los sistemas, seleccionados en el capítulo número 6 como representativos de cada una de las categorías de fluidos sintéticos, en contraste con sus respectivos puntos experimentales.

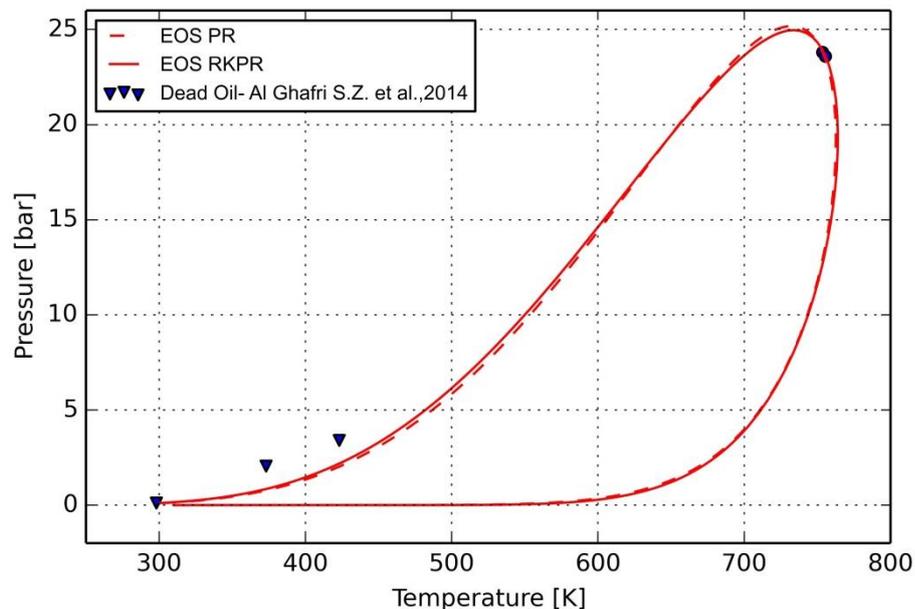


Figura 108. Modelado de fluido Dead Oil, información extraída de Al Ghafri S. Z. et al. (19), 2014.

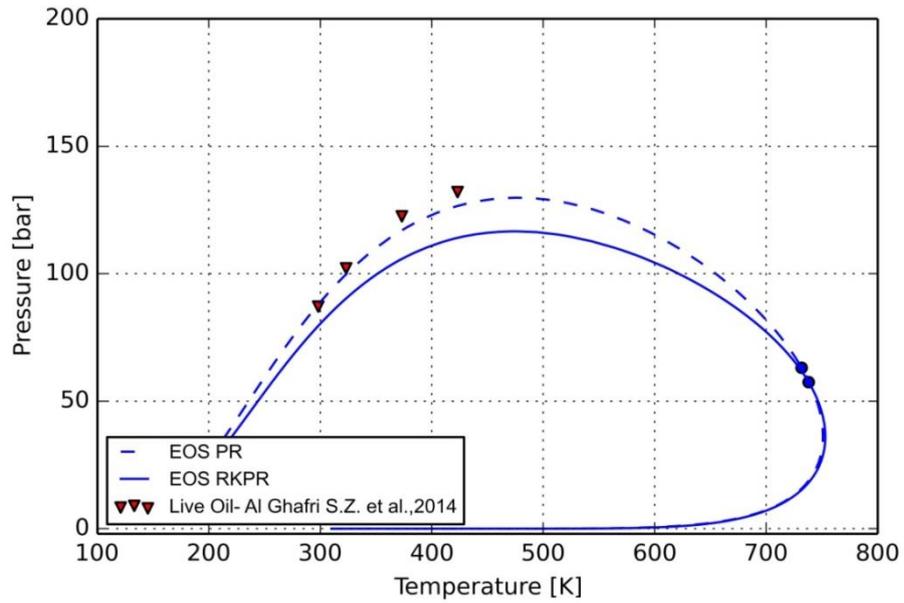


Figura 109. Modelado de fluido Live Oil, información extraída de Al Ghafri S. Z. et al. (19), 2014.

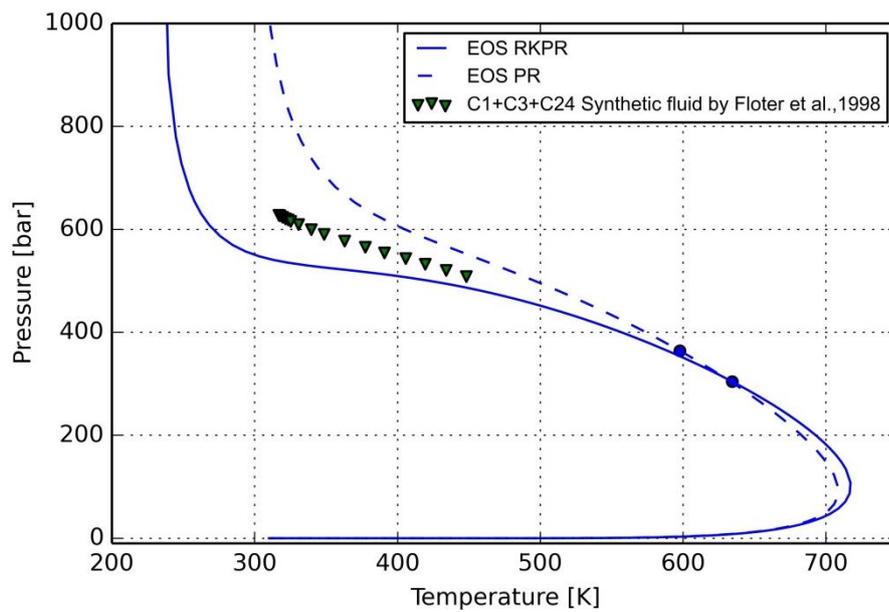


Figura 110. Modelado de fluido Intermedio Pesado, información extraída de Floter E. et al. (37), 1998.

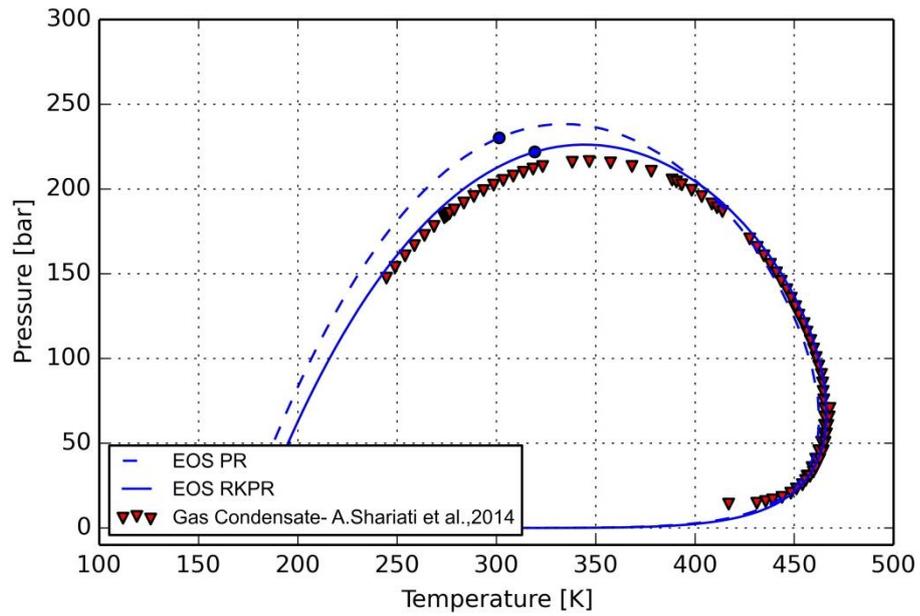


Figura 111. Modelado de fluido Gas y Condensado, información extraída de Shariati A. et al. (54), 2014.

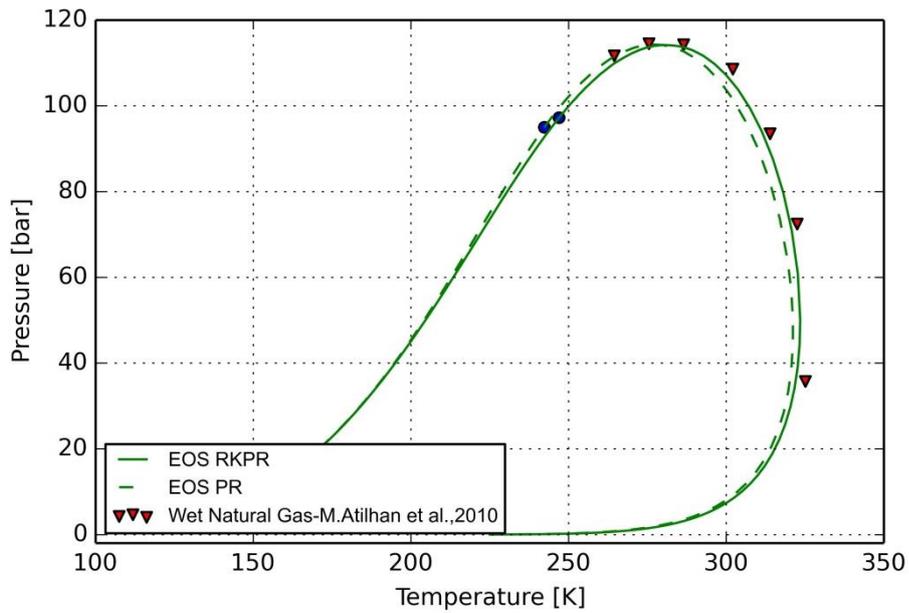


Figura 112. Modelado de fluido Intermedio Volátil, información extraída de Atilhan H. et al. (21), 2010.

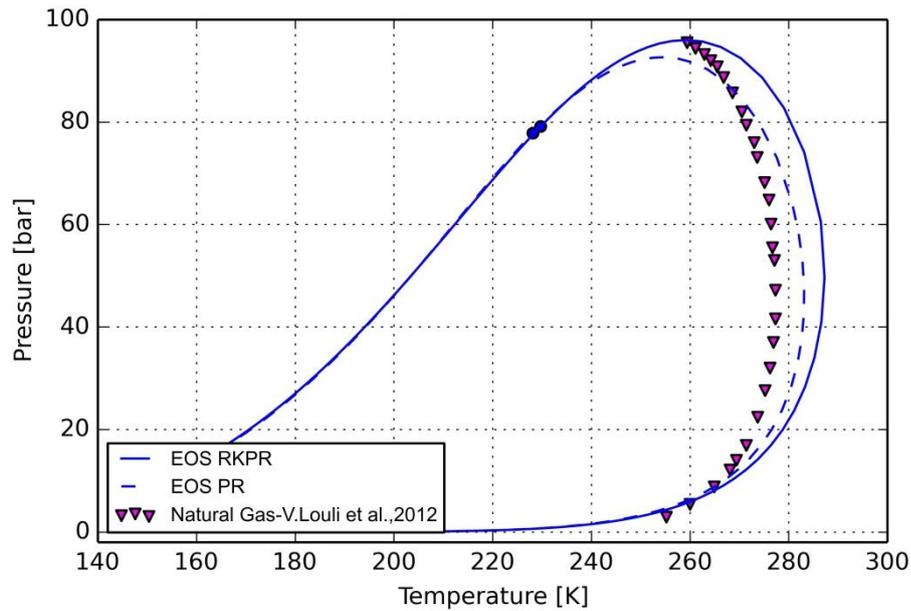


Figura 113. Modelado de fluido Gas Natural Mezcla 17, información extraída de Louli V. et al. (45), 2012.

Como se observa el modelado con la ecuación de estado cúbica RKPR ajusta óptimamente los datos experimentales de los fluidos sintéticos excepto para Gas Natural, donde se manifiesta una separación mayor de los puntos experimentales con respecto a los calculados. Esto puede ser consecuencia directa de la ausencia de las interacciones correspondientes a alcanos normales – dióxido de carbono y alcanos normales – nitrógeno durante el cálculo para la EOS RKPR.

La Figura 114 presenta todas las envolventes experimentales y calculadas de los fluidos representativos.

Se observa en la Figura 114 que para todos los casos modelados con RKPR, la predicción de esta ecuación de estado alcanza mayores valores de Cricondentherm (CCT) y menores presiones de saturación a bajas temperaturas que aquellos alcanzados por una ecuación de estado clásica tal como PR.

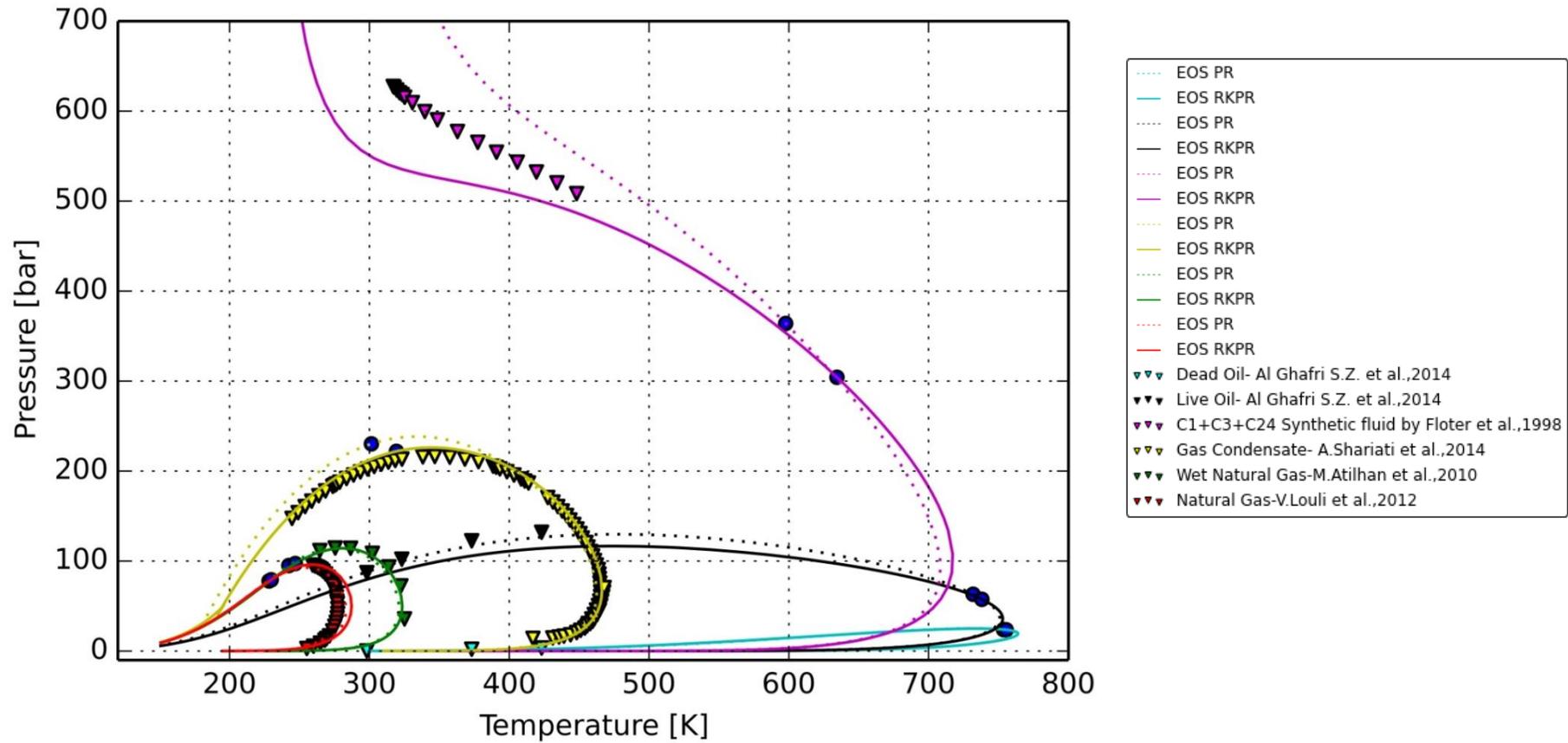


Figura 114. Modelado de fluidos sintéticos con sus respectiva información experimental.

8.3. Análisis y detección de efectos composicionales

Para analizar el efecto composicional en las envolventes de fase para ciertos fluidos, se seleccionó la publicación de Louli et al. (45), a partir de la cual se graficó su información experimental (Figura 115). Las composiciones de los sistemas involucrados se presentan en la Tabla 31.

Tabla 31. Sistemas analizados para efecto composicional- Louli et al., 2012

Componentes	Composiciones en Porcentaje molar					
	Mezcla N°13	Mezcla N°14	Mezcla N°15	Mezcla N°16	Mezcla N°17	Mezcla N°18
Nitrógeno	0.348	-	-	-	-	-
Metano	93.041	93.121	93.176	83.940	84.080	84.114
Etano	2.996	3.048	3.064	10.016	9.973	9.957
Propano	0.965	0.994	1.014	4.109	4.037	4.111
n-Butano	1.004	1.302	1.027	0.601	0.603	0.576
i-Butano	1.348	1.510	1.521	1.031	1.012	1.031
n-Pentano	-	-	-	-	-	0.003
i-Pentano	-	-	-	-	-	0.008
Ciclohexano	0.298	-	-	0.303	-	-
Hexano	-	-	--	-	-	0.005
Benceno	-	0.295	-	-	0.296	-
n-Heptano	-	-	0.198	-	-	0.195

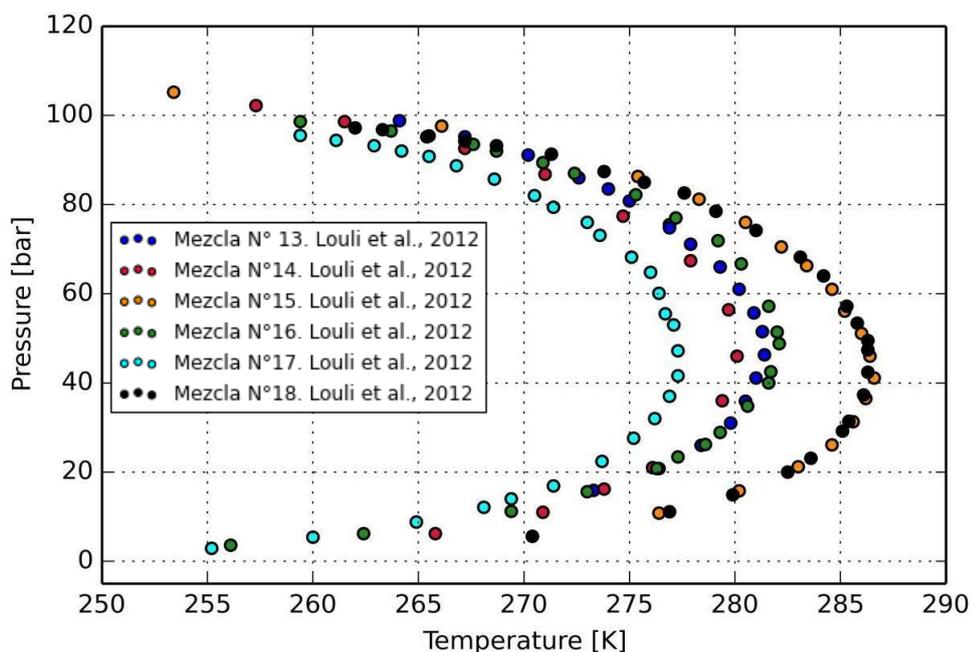


Figura 115. Información experimental que demuestra efecto composicional, información extraída de Louli et al. (45), 2012.

En la Figura 115 se puede ver que, a medida que aumenta la proporción de metano, las envolventes de fase se desplazan hacia arriba, es decir hacia mayores presiones. Se verifica esto al visualizar el Cricondenbar (presión más elevada) más elevado se observa para las mezclas nº13, nº14 y nº15 (las que poseen aproximadamente un 93% en contenido de metano).

Las Figuras 116 a 118, verifican el efecto composicional mencionado con el modelado termodinámico tanto con la ecuación de estado PR como con la ecuación RKPR.

El desplazamiento de las envolventes de fase expuesto en la Figura 115, no es tan marcado como el que se observa en las envolventes calculadas de los mismos sistemas, esto se debe a que las mediciones experimentales no llegan a presiones en donde se puede verificar este efecto con mayor claridad.

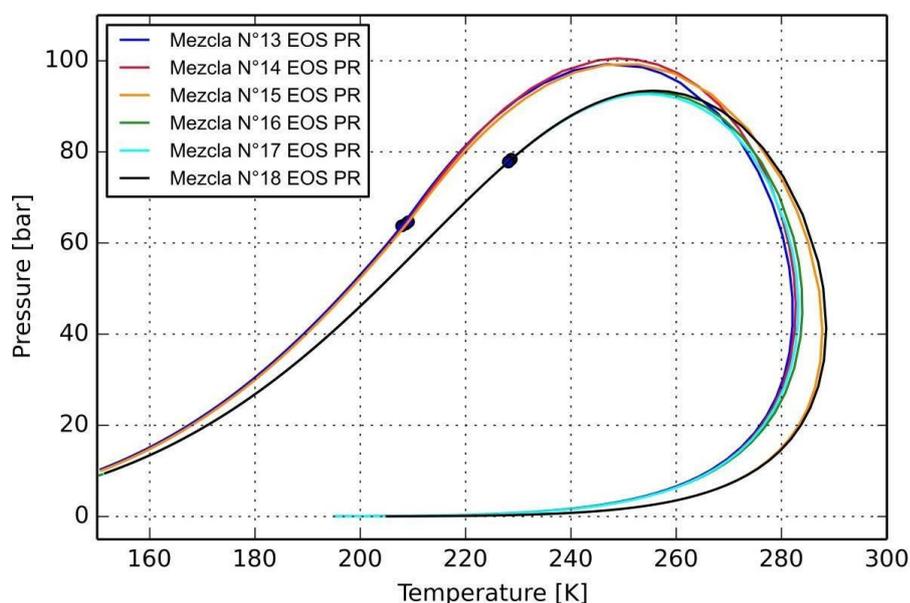


Figura 116. Efecto composicional calculado con EOS PR- Louli et al. (45), 2012.

Para analizar esta tendencia, se selecciona la Figura correspondiente con la EOS PR ya que los diagramas obtenidos representan mejor esta tendencia, debido a que para la EOS RKPR no se han definido aún ciertas interacciones que resultan indispensables para un modelado adecuado con ella (en este caso, los parámetros de interacción binaria entre el compuesto nitrógeno y los alcanos normales).

En la Figura 116 se representan las seis envolventes calculadas para los sistemas, las cuales están divididas en dos grupos; las que presentan mayores presiones alcanzadas (mezclas nº13, nº14 y nº15) debido a que poseen mayor contenido de metano, alrededor de 93%. Los sistemas que alcanzan menores presiones son las mezclas nº16, nº17 y nº18, aquellos que poseen menor contenido de metano en relación a los anteriores (alrededor del 84%). La Figura 118 muestra con mayor detalle este efecto.

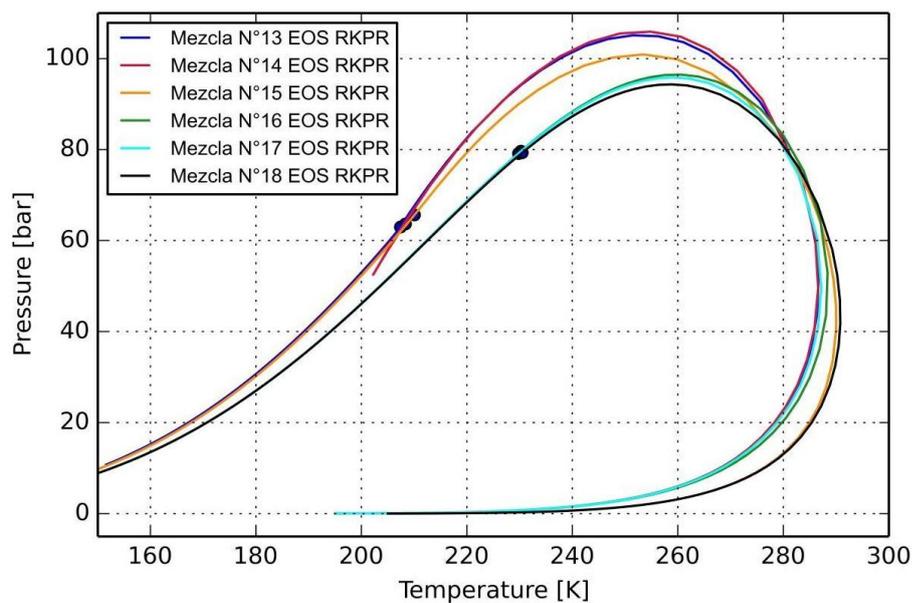


Figura 117. Efecto composicional calculado con EOS RKPR- Louli et al. (45), 2012

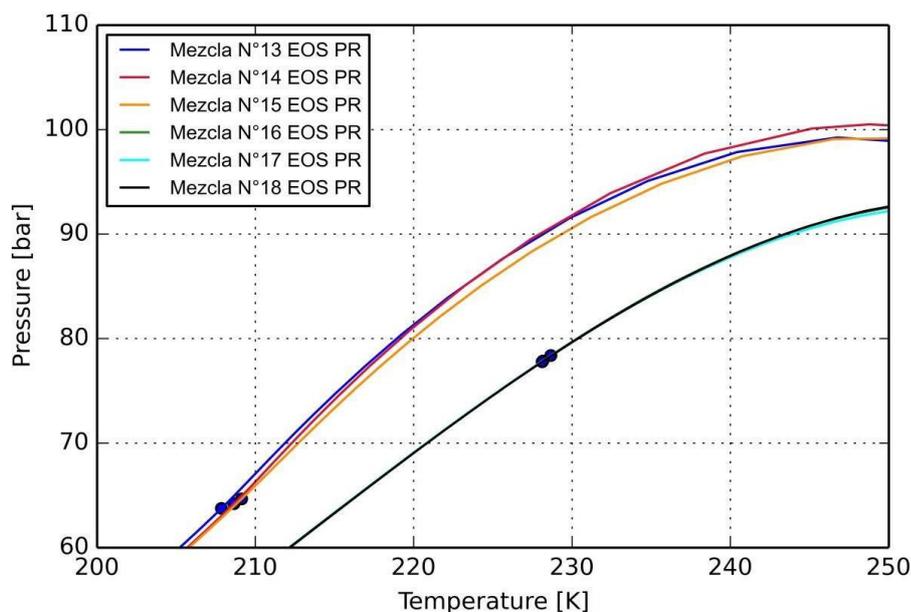


Figura 118. Región Cricondenbar para sistemas Louli et al. (45), 2012 modelados con EOS PR.

Se puede identificar además en la Figura 119 que, de estas seis envolventes de fase, dos de ellas alcanzan mayores temperaturas, correspondientes a las mezclas n°15 y n°18. Estos sistemas poseen un contenido mayor de componentes pesados (en estos sistemas analizados se corresponde con n-hexano y n-heptano).

Las cuatro envolventes de fase restantes (mezclas n°13, n°14, n°16 y n°17) llegan a temperaturas Cricondentherm menores por poseer como compuestos pesados tales como ciclohexano y benceno. Sin embargo, la mezcla n°16 llega a temperaturas mayores comparadas con las mezclas n°13, n°14 y n°17, en consecuencia a su mayor contenido de ciclohexano, como se puede confirmar en la Tabla 31.

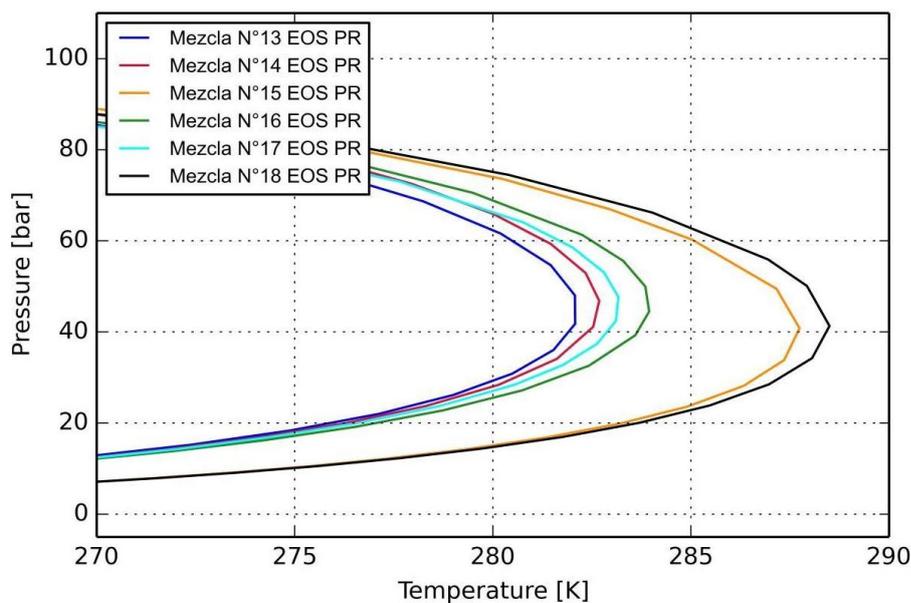


Figura 119. Región Cricondentherm para sistemas Louli et al. (45), 2012 modelados con EOS PR.

Las mezclas n°13, n°14 y n°17 poseen composiciones similares entre sí, pero las curvas que representan la envolventes de fase de las mezclas n°14 y n°17, se encuentran desplazadas más a la derecha con respecto a la envolvente de la mezcla n°13 ya que poseen benceno en un mayor porcentaje; y se sabe que los compuestos aromáticos poseen temperaturas de ebullición mayores en comparación con su análogo cíclico.

8.4. Variación composicional por reinyección de un gas

Se analiza de la publicación de Shariati et al.(54), el efecto en la miscibilidad total del sistema al realizar una separación flash de la composición inicial del sistema y luego reinyectar el vapor obtenido a la alimentación o sistema inicial en diferentes proporciones de vapor. La Tabla 32 presenta la composición del sistema original.

Tabla 32. Composiciones del sistema original de Shariati et al., 2014.

Componentes	Fracción molar
Metano	0.800
n-Butano	0.140
n-Heptano	0.040
n-Decano	0.014
n-Tetradecano	0.006

Otro caso evaluado en el software Sur es el cálculo flash. Se determina una separación del sistema original a una temperatura de 298 K y a una presión de 50 bares,

condiciones estándares para este tipo de ensayos. La Tabla 33, presenta la composición de la fase vapor obtenida del mismo.

Tabla 33. Composición de la fase vapor obtenida del flash realizado al sistema original de Shariati et al. (54), 2014.

Componentes	Fracción molar
Metano	0.949490
n-Butano	0.049603
n-Heptano	0.000892
n-Decano	0.000015
n-Tetradecano	0.000000

La composición del gas de salida con una reinyección del vapor obtenido del flash al 10% está dada por la ecuación a continuación y se puede consultar en la Tabla 34:

$$(0.90 * (X_{C1} + X_{C4} + X_{C7} + X_{C10} + X_{C14}))_{Alimentación} + (0.10 * (X_{C1} + X_{C4} + X_{C7} + X_{C10} + X_{C14}))_{Reinyección} = (X_{C1} + X_{C4} + X_{C7} + X_{C10} + X_{C14})_{Composición salida}$$

Donde:

X_{C1} = es la fracción molar del compuesto metano.

X_{C4} = es la fracción molar del compuesto n-butano.

X_{C7} = es la fracción molar del compuesto n-heptano.

X_{C10} = es la fracción molar del compuesto n-decano.

X_{C14} = es la fracción molar del compuesto n-tetradecano.

Tabla 34. Composición final de reinyección de un gas al 10%.

Componentes	Fracción molar
Metano	0.81495
n-Butano	0.13096
n-Heptano	0.03609
n-Decano	0.01260
n-Tetradecano	0.00540

Se realizaron cálculos análogos para obtener las composiciones finales de las reinyecciones al 20, 30 y 40%. Todas ellas se presentan en la Tabla 35.

Tabla 35. Composiciones finales de las reinyecciones calculadas.

Componentes	Composición en fracción molar de las distintas reinyecciones de gas			
	10%	20%	30%	40%
Metano	0.81495	0.82866	0.84298	0.85731
n-Butano	0.13096	0.12308	0.11461	0.10615
n-Heptano	0.03609	0.03226	0.02839	0.02452
n-Decano	0.01260	0.01121	0.00981	0.00841
n-Tetradecano	0.00540	0.00480	0.00420	0.00360

La Figura 120 presenta las envolventes de fase de los sistemas anteriores modelados con la EOS RKPR.

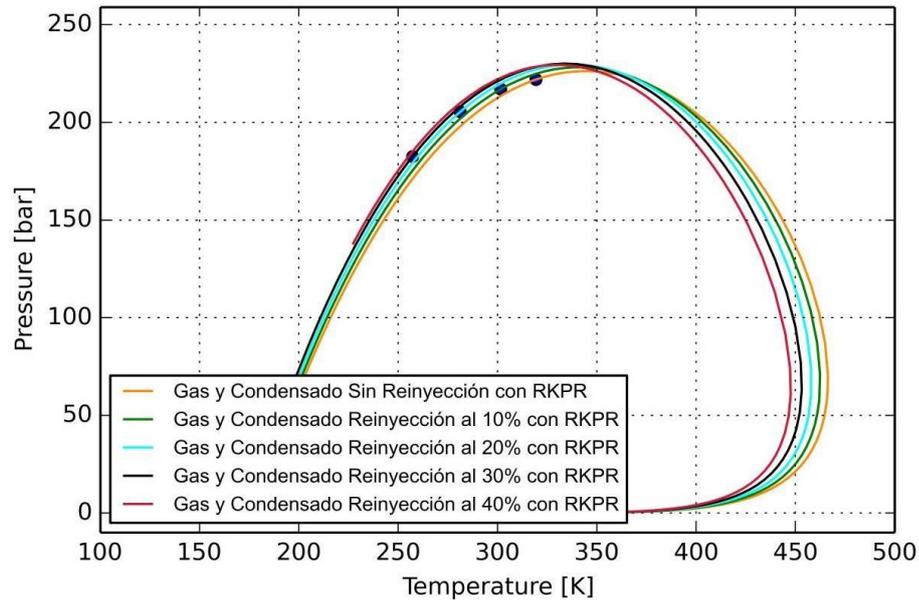


Figura 120. Envolventes de fase correspondientes a las distintas reinyecciones de gas al sistema original- Shariati et al. (54), 2014.

Se identifica que al reinyectar mayor porcentaje de gas al sistema inicial, se irá aumentando progresivamente el contenido de componentes volátiles y en consecuencia a esto, el nivel de componentes pesados irá disminuyendo, lo que conlleva a un aumento de la miscibilidad del sistema, traducida en una reducción del área bajo la curva de la envolvente de fase. La Figura 121 muestra con mayor detalle la zona crítica del sistema.

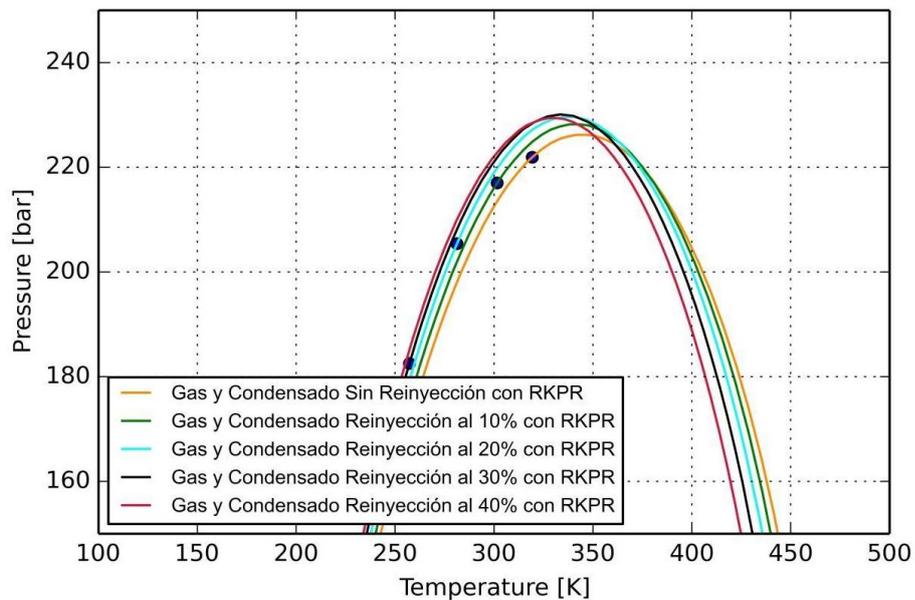


Figura 121. Región crítica de las envolventes de fase correspondientes a las reinyecciones calculadas con la EOS RKPR.

8.5. Variación composicional por adición de un componente de volatilidad intermedia

Para el estudio de este efecto, se selecciona el artículo de Floter et al. (37), el cual presenta dos grandes grupos de mediciones experimentales para un mismo sistema compuesto por metano, propano y tetracosano.

Se analiza el efecto del agregado paulatino de propano en las envolventes de fase, manteniendo la relación entre las composiciones de metano y tetracosano. En las Figura 122 y Figura 123 se muestran los sistemas con una relación de tetracosano/metano de 1/9 y 1/32 (Tabla 36 y Tabla 37).

Tabla 36. Composiciones de sistemas con relación tetracosano/metano de 1 a 32.- Floter et al., 1998.

Componentes	Sistema nº1	Sistema nº2	Sistema nº3
Metano	0.9700	0.8860	0.8246
Propano	0.0000	0.0865	0.1499
n-Tetracosano	0.0300	0.0275	0.0255

Tabla 37. Composiciones de sistemas con relación tetracosano/metano de 1 a 9.- Floter et al., 1998.

Componentes	Sistema nº1	Sistema nº2	Sistema nº3
Metano	0.9000	0.8226	0.7650
Propano	0.0000	0.0860	0.1500
n-Tetracosano	0.1000	0.0914	0.0850

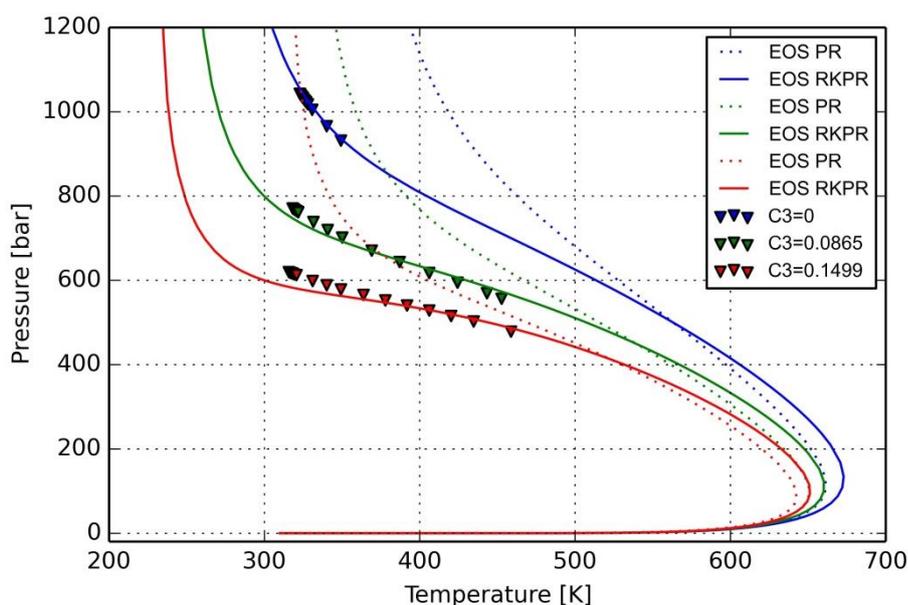


Figura 122. Envolventes de fase que representan el agregado paulatino de propano, con una relación tetracosano/metano de 1 a 32. Modelado con EOS PR y EOS RKPR. Datos extraídos de Floter et al. (37).

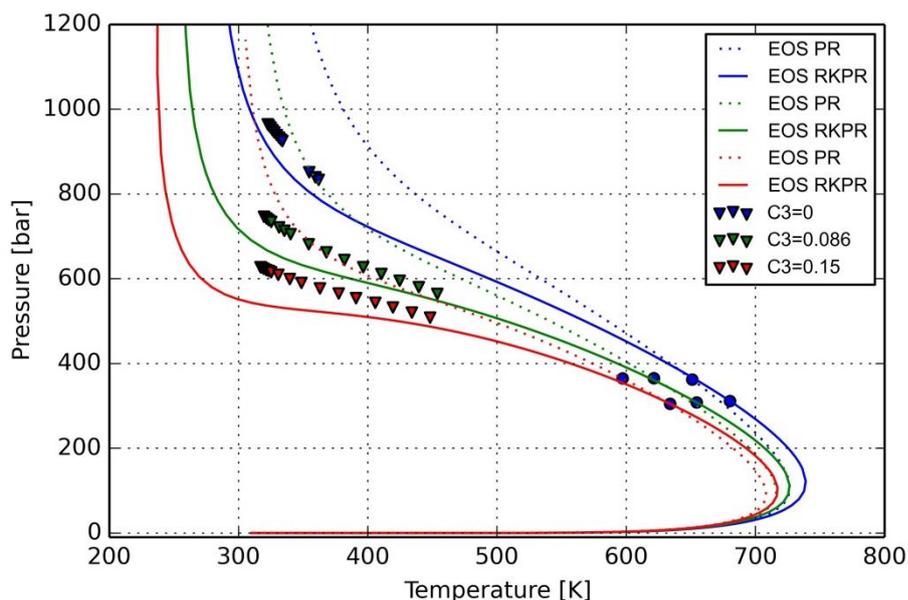


Figura 123. Envolventes de fase que representan el agregado paulatino de propano, con una relación tetracosano/metano de 1 a 9. Modelado con EOS PR y EOS RKPR. Datos extraídos de Floter et al. (37).

Se corrobora que el modelado con la EOS RKPR se predice mejor que con la EOS PR, por lo cual se seleccionará esta ecuación cúbica de estado para futuros análisis.

A continuación se presenta la evolución de las envolventes de fase para sistemas en donde se aumenta proporcionalmente el contenido de propano manteniéndose la proporción de tetracosano/metano en 1 a 9 y 1 a 32. En la Tabla 38 y Tabla 39, se muestran las composiciones de los sistemas analizados.

Tabla 38. Componentes y composiciones del sistema, con agregado de propano de manera arbitraria y paulatina. Relación de tetracosano/ metano de 1 a 32.

Componentes	Sistema nº1	Sistema nº2	Sistema nº3	Sistema nº4	Sistema nº5	Sistema nº6
Metano	0.97	0.87	0.78	0.68	0.58	0.49
Propano	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
n-Tetracosano	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02

Tabla 39. Componentes y composiciones del sistema, con agregado de propano de manera arbitraria y paulatina. Relación de tetracosano/ metano de 1 a 9.

Componentes	Sistema nº1	Sistema nº2	Sistema nº3	Sistema nº4	Sistema nº5	Sistema nº6
Metano	0.90	0.81	0.72	0.63	0.54	0.45
Propano	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
n-Tetracosano	0.10	0.09	0.08	0.07	0.06	0.05

Las Figuras 124 y 125, muestran cómo el agregado paulatino de un componente de volatilidad intermedia, en este caso propano, a un sistema conformado por metano y

tetracosano, va modificando la envolvente de fase correspondiente, produciendo un aumento de la miscibilidad del fluido.

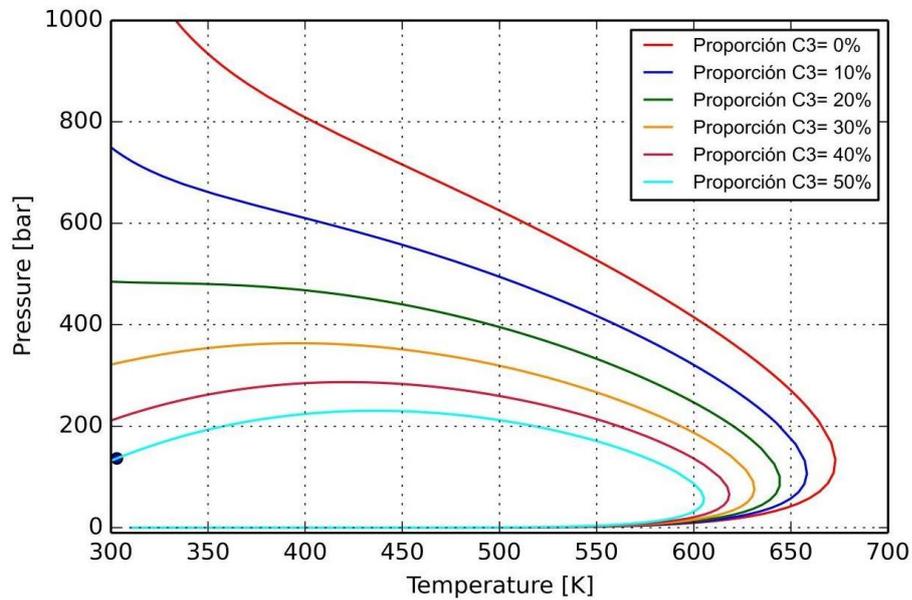


Figura 124. Envolventes de fase que representan el agregado de propano manteniendo la relación tetracosano/metano 1 a 32. Cálculos realizados con EOS RKPR.

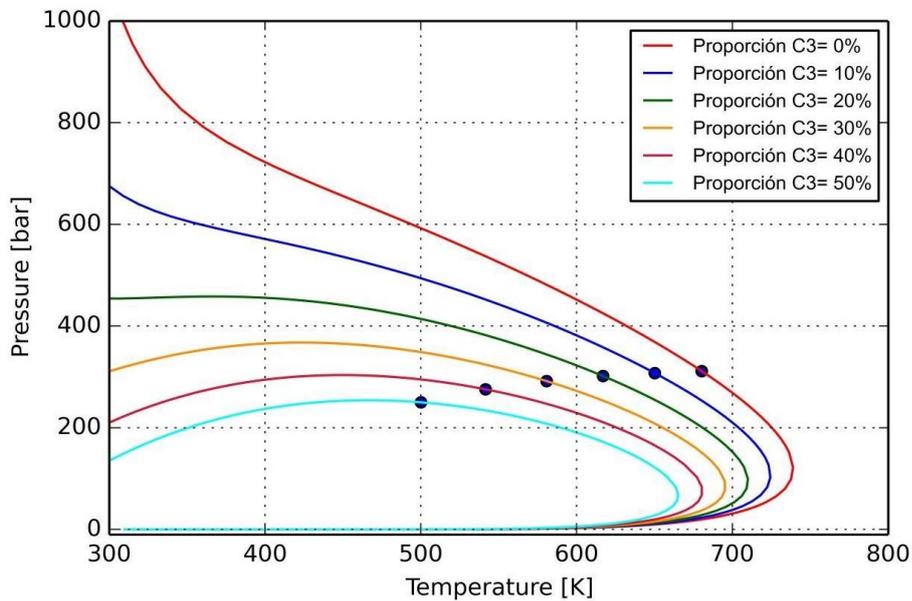


Figura 125. Envolventes de fase que representan el agregado de propano manteniendo la relación tetracosano/metano 1 a 9. Cálculos realizados con EOS RKPR.

8.6. Estudio del efecto composicional de un sistema arbitrario

Se presenta el análisis de un sistema seleccionado por las integrantes del trabajo integrador para corroborar el efecto composicional observado en mediciones

experimentales. Para realizar esto, se eligió un sistema ternario constituido por metano, n-butano y n-decano, en el cual se mantuvieron constantes las relaciones de composiciones entre metano y decano, y se observó el efecto al agregar paulatinamente un compuesto de volatilidad intermedia tal como n-butano. En la Tabla 40 se pueden consultar las composiciones de los sistemas representado en la Figura 126.

El resultado global, idéntico a casos anteriores, es el aumento de la miscibilidad del sistema, traducido en una reducción del área bajo la curva de la envoltente de fase.

Tabla 40. Composiciones de un sistema arbitrario con el agregado paulatino de n-butano, manteniendo la relación metano/ decano constante.

Componentes	Sistema n°1	Sistema n°2	Sistema n°3	Sistema n°4	Sistema n°5	Sistema n°6
n-Butano	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Metano	0.5	0.45	0.4	0.35	0.3	0.25
n-Decano	0.5	0.45	0.4	0.35	0.3	0.25

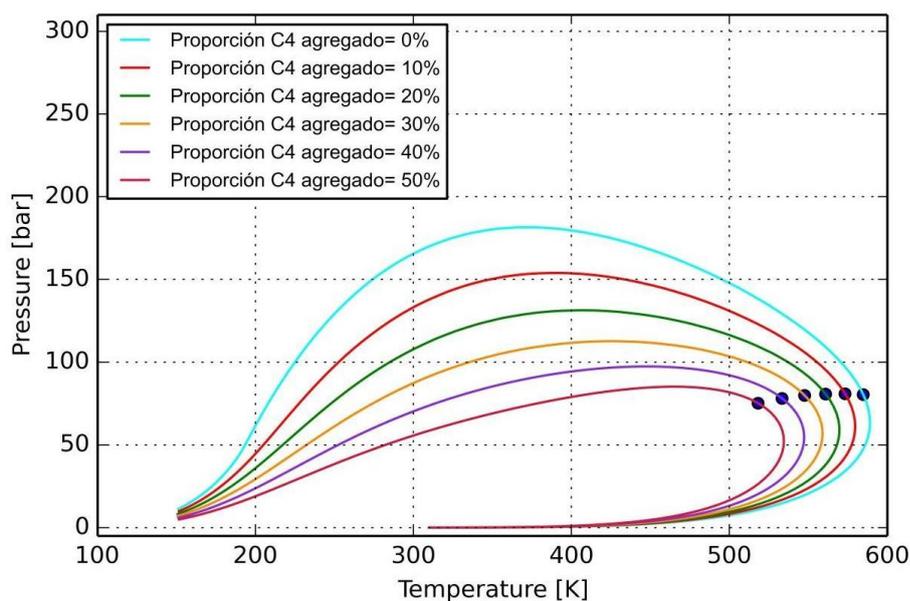


Figura 126. Envoltentes de fase que ilustran el efecto del agregado de n-butano a un sistema que mantiene la relación metano/decano constante. Cálculos con EOS RKPR.

8.7. Efecto composicional de un Gas y Condensado evaluado a altas presiones

Como información adicional, se presentan en la Tabla 41 los componentes y las composiciones respectivas que definen a diferentes fluidos categorizados como gas y condensado en la publicación de Sun et al. (58). Se quiere demostrar la importancia que tiene considerar a la fracción pesada definida como C_{11+} por los autores del artículo, como distintos pseudo-componentes tales como C_{11} , C_{20} , C_{21} , o C_{22} según el peso molecular de la

fracción pesada informado en el trabajo (los pesos moleculares de las fracciones pesadas de cada uno de los sistemas varían entre 197 y 225 g/mol).

Se evalúa cómo el modelado se acerca gradualmente a la información experimental, tanto con la ecuación de estado RKPR como con la ecuación de estado PR, según qué pseudo-componente se asigne a la fracción pesada C_{11+} . Se muestran los resultados obtenidos con las Muestras N°2 y N°3 en consecuencia a que las predicciones del comportamiento de la Muestra N°1 con los modelos termodinámicos son muy similares a los obtenidos con la Muestra N°2, que posee información experimental a mayores presiones por lo cual se seleccionó esta última. Un caso idéntico ocurrió con los diagramas obtenidos para las Muestras N°3 y N°4.

Tabla 41. Fluidos Gas y Condensado, información extraída de Sun et al., 2014.

Componentes	Composición en fracción molar			
	Muestra nº 1	Muestra nº 2	Muestra nº 3	Muestra nº 4
Nitrogen	0.34	0.42	0.56	0.31
Carbon Dioxide	0.85	0.62	0.61	0.62
Methane	87.50	88.46	96.49	96.68
Ethane	7.53	7.10	1.64	1.75
Propane	1.49	1.32	0.25	0.22
Isobutane	0.30	0.26	0.06	0.05
n-Butane	0.31	0.26	0.07	0.06
Isopentane	0.12	0.10	0.03	0.03
n-Pentane	0.09	0.07	0.02	0.03
n-Hexane	0.14	0.12	0.02	0.06
n-Heptane	0.38	0.33	0.11	0.09
n-Octane	0.35	0.35	0.05	0.04
n-Nonane	0.15	0.16	0.02	0.02
n-Decane	0.09	0.09	0.01	0.01
Fraction C_{11+}	0.34	0.34	0.06	0.04

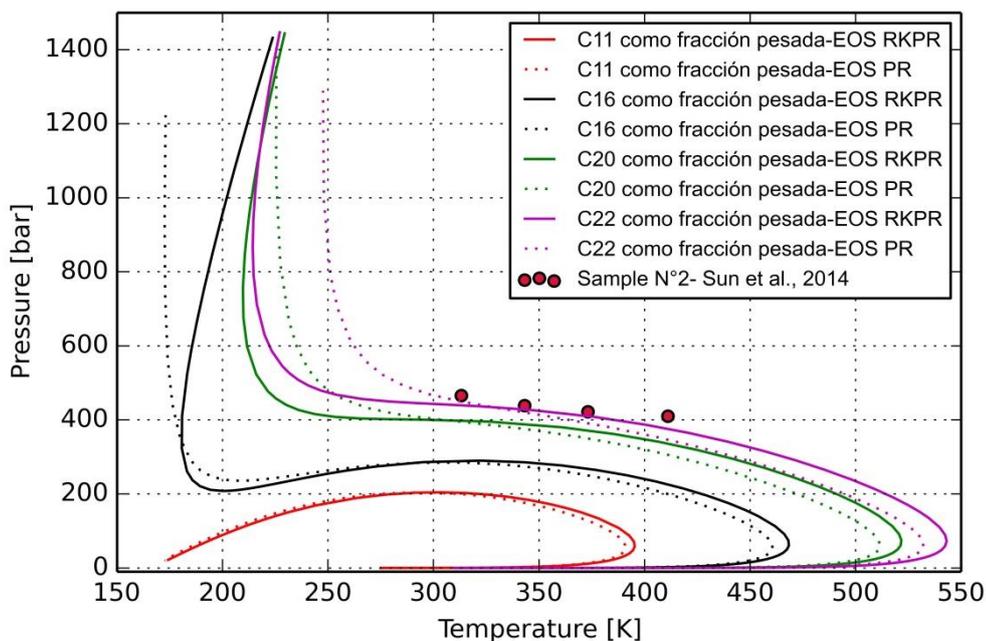


Figura 127. Envolventes de fase de Muestra nº2- Sun et al. (58), 2014 según diferentes pseudo-componentes asignados a la fracción pesada. Cálculos con EOS RKPR.

Tal como se observa en las Figuras 127 y 128, la Muestra N°2 de la publicación de Sun et al., el modelado con la ecuación de estado RKPR ajusta adecuadamente a la información experimental disponible cuando se considera representar a la fracción pesada con un pseudo-componente tal como C_{22} ; en cambio la Muestra N°3 se modela convenientemente contemplando como pseudo-componente representativo de la fracción pesada a C_{20} .

Esto se puede explicar por las diferentes composiciones de las fracciones pesadas de ambas mezclas, relacionado con el peso molecular informado por los autores de la publicación. El peso molecular asignado a la Muestra N°2 es 225.2 g/mol mientras que el equivalente a la Muestra N°3 es 224.5.

Si bien estos valores son similares y en teoría podría asignarse a la fracción pesada al n-hexadecano (PM 226 g/mol) como pseudo-componente alcano normal, al observar las correspondientes envolventes de fase calculadas se observa que la fracción pesada de la Muestra N°2 probablemente sea la que mayor nivel de compuestos aromáticos o cíclicos posea. Según la asignación de pseudo-componentes vista en la sección 6.4.1 se justifica que la envolvente que representa al compuesto n-docosano (C_{22}) como representante de la fracción pesada sea la más adecuada, un compuesto más pesado y de menor volatilidad.

La fracción pesada de la Muestra N°3 evidentemente posee un menor contenido de compuestos aromáticos y cíclicos por lo cual, el modelo termodinámico se ajusta con la consideración de representar a la fracción pesada con un pseudo-componente tal como n-eicosano (C_{20}), un compuesto de menor peso molecular y mayor volatilidad.

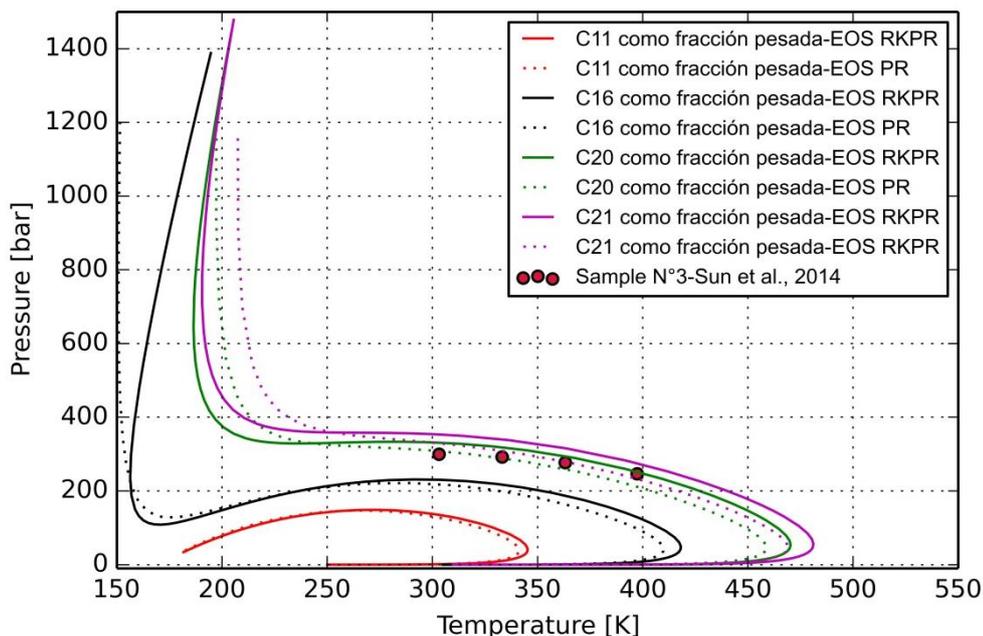


Figura 128. Envoltentes de fase de Muestra n°3- Sun et al. (58), 2014 según diferentes pseudo-componentes asignados a la fracción pesada. Cálculos con EOS RKPR.

8.8. Estudios de separaciones tipo flash en sistemas multicomponente

En esta sección se realizará el estudio de distintos casos tipo flash calculados con el software Sur, utilizando para el modelado de los sistemas, las ecuaciones cúbicas de estado PR y RKPR. Se seleccionaron las publicaciones de Gozalpour et al., 2003 (40), la correspondiente a Uribe Vargas et al., 2005 (60) y aquella de Uribe Vargas del año 2004 (59).

La Tabla 42 presenta la composición del sistema analizado (Batch n°2) de la publicación de Gozalpour et al. 2003.

Tabla 42. Composiciones del Batch n°2 correspondiente a la publicación de Gozalpour et al., 2003.

Componentes	Fracción molar
Metano	0.8205
Propano	0.0895
n-Pentano	0.0500
n-Decano	0.0199
n-Hexadecano	0.0201

La Figura 129 muestra la envoltente de fase correspondiente al fluido en estudio con las ecuaciones de estado PR y RKPR junto con la información de las condiciones presión y temperatura estudiadas en los distintos ensayos flash realizados a la muestra.

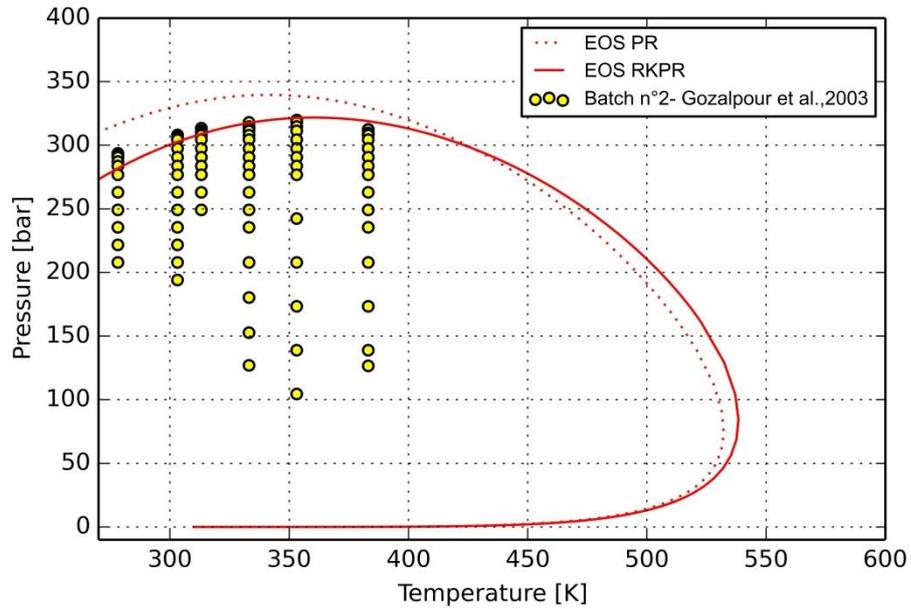


Figura 129. Envoltente de fase calculada con EOS PR y RKPR junto con las condiciones flash a distintas presiones y temperaturas estudiadas para el Batch N°2 de Gozalpour et al. (40), 2003.

En la Figura 130 se puede observar el gráfico Presión-Beta que contiene los puntos experimentales y los puntos calculados con las ecuaciones cúbicas de estado de PR y RKPR a una temperatura de 303.15 K.

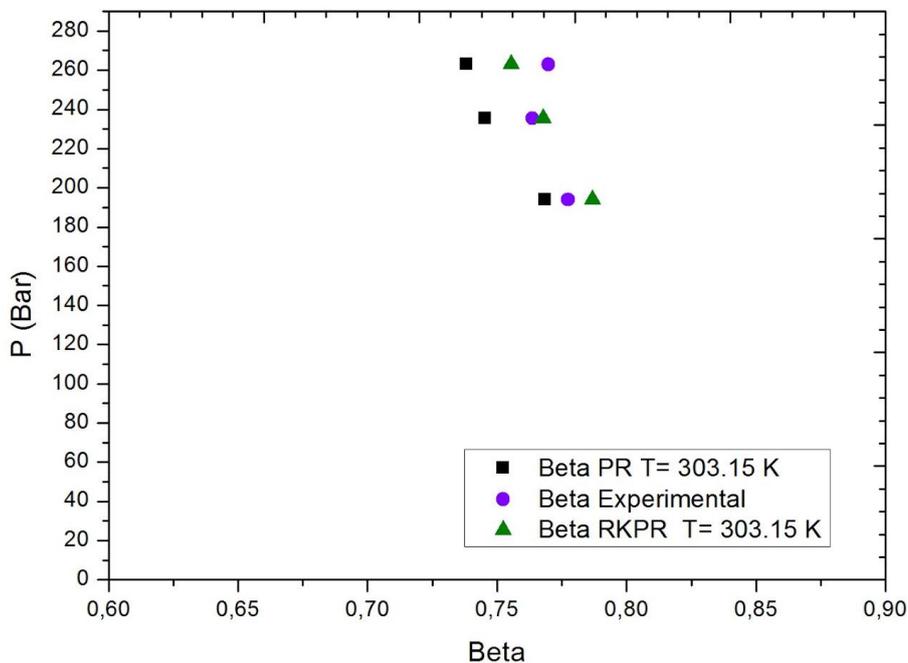


Figura 130. Gráfico Presión vs Beta, con puntos experimentales y puntos calculados con las EOS PR y RKPR a una temperatura de 303.15 K- Gozalpour et al. (40), 2003.

La Figura 131, expone el diagrama de composición de metano-presión a una temperatura de 303.15 K, donde la composición de metano se detalla tanto en la fase líquida

como la fase vapor obtenidas de los cálculos flash realizados con las ecuaciones de PR y RKPR. En el gráfico también se contrastan los cálculos con la información experimental conveniente.

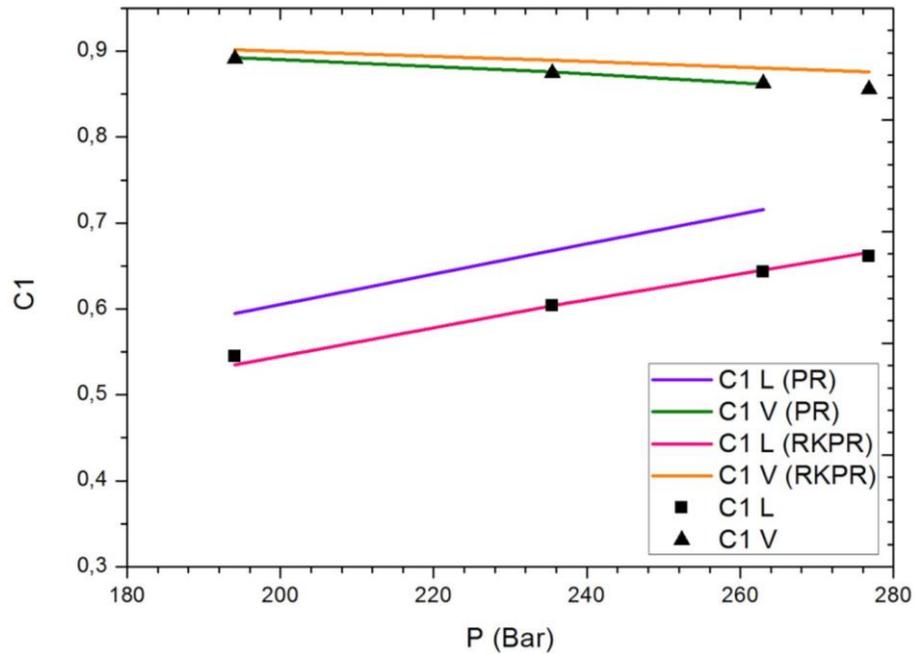


Figura 131. Gráfico Nivel de metano vs Presión, con puntos experimentales y puntos calculados con las EOS PR y RKPR a una temperatura de 303.15 K- Gozalpour et al. (40), 2003.

En la Figura 132 se presenta el gráfico Fracción de líquido vs Presión para cada flash calculado a una temperatura determinada, los puntos graficados son puntos experimentales presentes en la publicación.

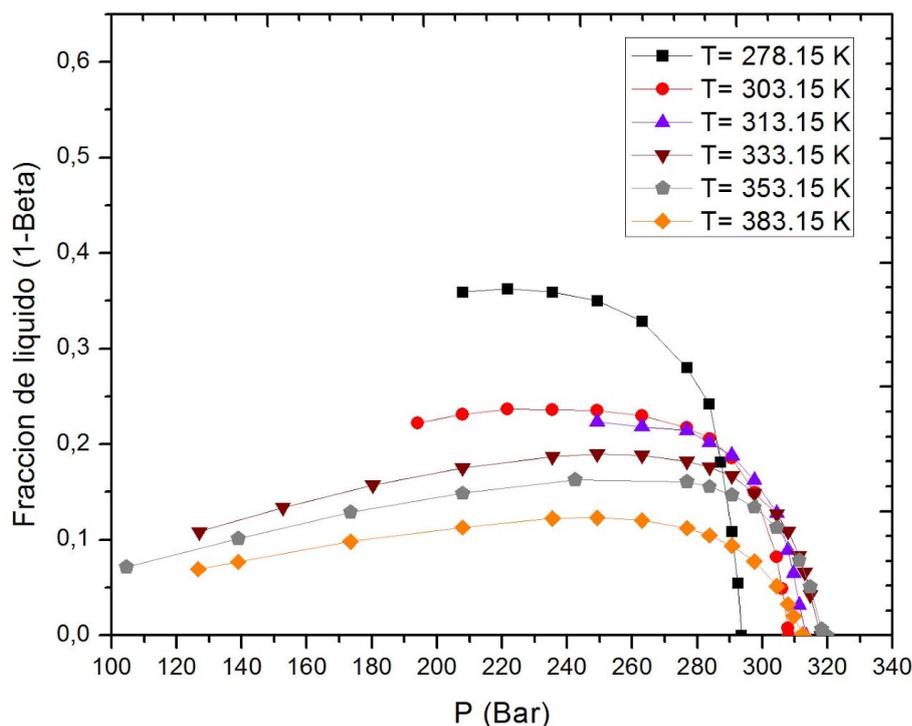


Figura 132. Gráfico Fracción de líquido vs Presión a diferentes temperaturas, datos extraídos de la publicación F. Gozalpour et al. (40), (2003).

Como se observa en las Figuras 133 a 135, se presentan gráficos con puntos experimentales Presión vs Beta extraídos del artículo Uribe Vargas et al. 2004 y puntos Presión vs Beta calculados la EOS PR y RKPR, a temperaturas de 298.15 K, 273.15 K y 258.15 K. Las composiciones de los sistemas se pueden consultar en la Tabla 43.

Tabla 43. Composiciones de sistemas de la publicación de Uribe Vargas et al. (59), 2004; a las temperaturas correspondientes.

Presión (Bar)	Temperatura (K)	Composición en fracción molar		
		Nitrógeno	n-Hexano	n-Decano
36.27	298.150	0.788	0.106	0.106
57.27	298.150	0.867	0.067	0.067
78.22	298.150	0.840	0.080	0.080
120.61	298.150	0.847	0.076	0.076
141.63	298.150	0.904	0.048	0.047
160.47	298.150	0.777	0.111	0.111
183.90	298.150	0.860	0.070	0.070
21.17	273.150	0.904	0.048	0.042
42.06	273.150	0.434	0.283	0.280
74.34	273.150	0.851	0.075	0.069
98.25	273.150	0.967	0.017	0.016
133.73	273.150	0.938	0.031	0.030
199.80	273.150	0.961	0.019	0.018
14.81	258.150	0.962	0.019	0.017
74.19	258.150	0.960	0.020	0.017

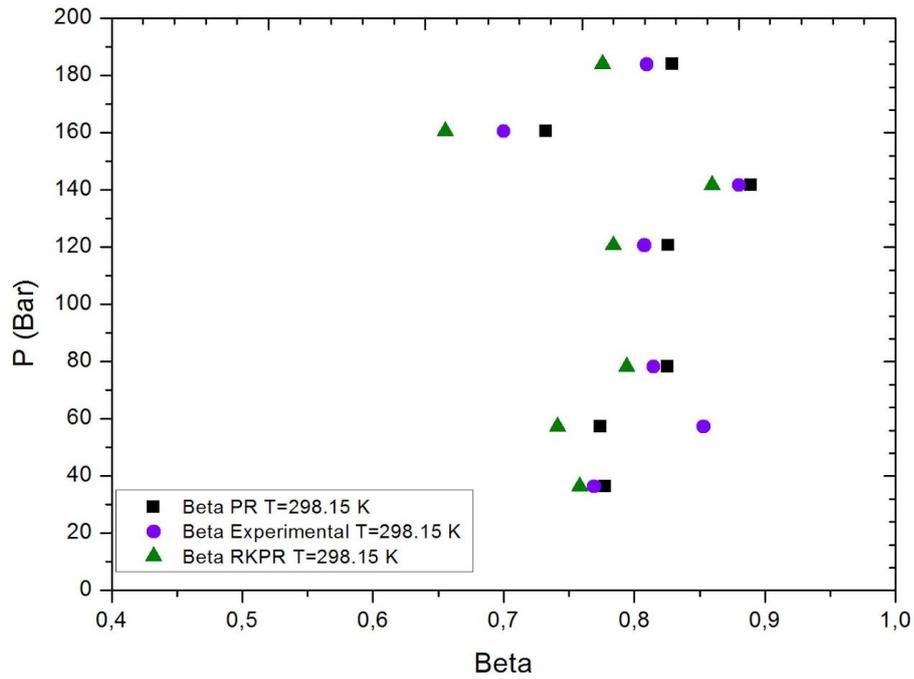


Figura 133. Gráficos Presión vs Beta con puntos experimentales y puntos calculados modelados con EOS PR y EOS RKPR, a una temperatura de 298.15 K- Uribe Vargas et al. (59), 2004.

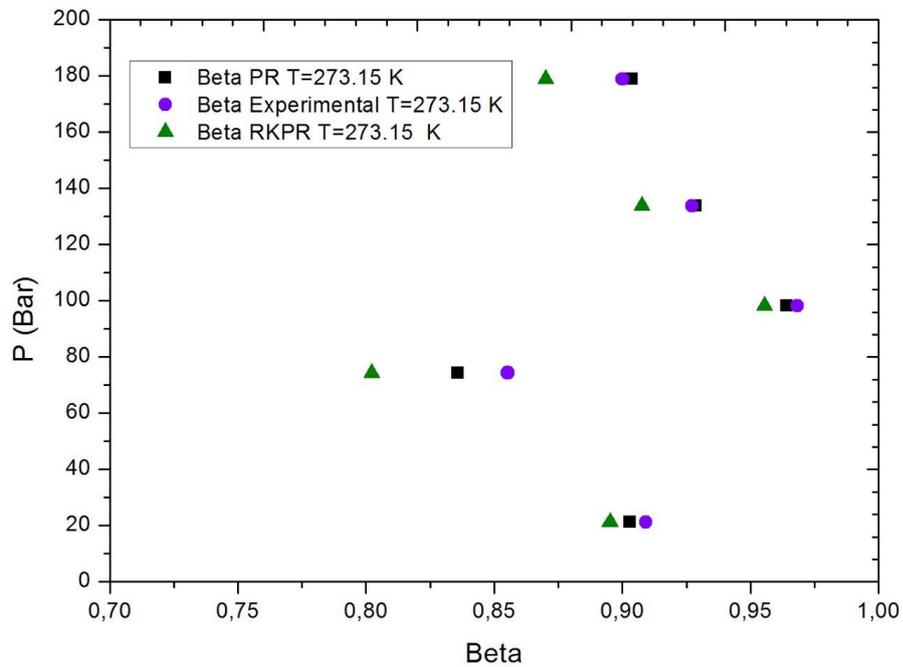


Figura 134. Gráficos Presión vs Beta con puntos experimentales y puntos calculados modelados con EOS PR y EOS RKPR, a una temperatura de 273.15 K- Uribe Vargas et al. (59), 2004.

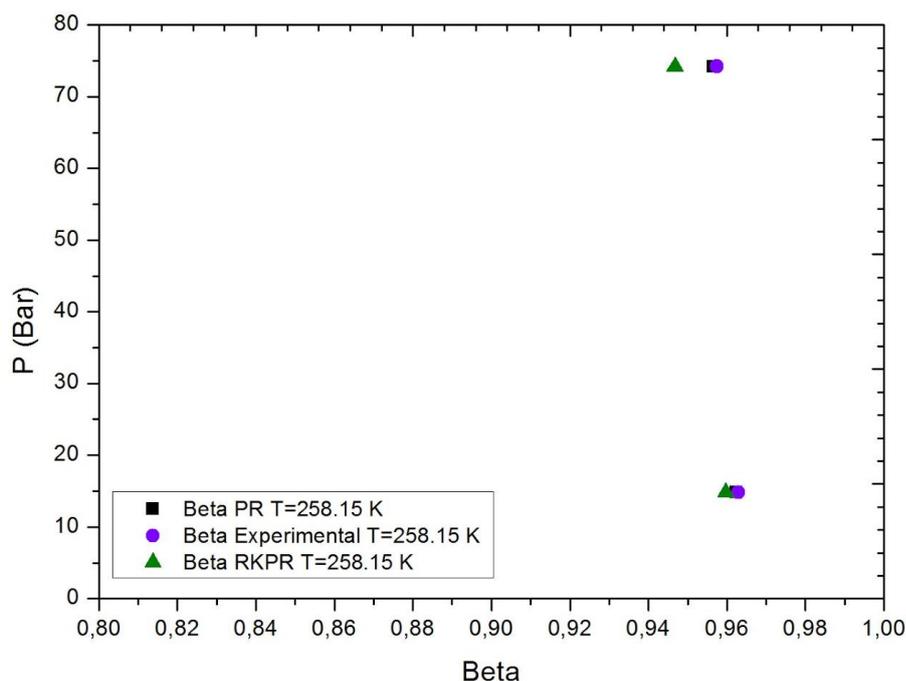


Figura 135. Gráficos Presión vs Beta con puntos experimentales y puntos calculados modelados con EOS PR y EOS RKPR, a una temperatura de 258.15 K- Uribe Vargas et al. (59), 2004.

En las Figuras 136 y 137, se muestran los gráficos Presión vs Beta con puntos calculados con las EOS PR y RKPR, contrastados con los respectivos datos experimentales de la publicación Uribe Vargas et al., 2005; a las temperaturas 298.15 K y 273.15 K. Se pueden consultar las composiciones del sistema a cada temperatura en la Tabla 44.

Tabla 44. Composiciones de sistemas de la publicación de Uribe Vargas et al. (60), 2005; a las temperaturas correspondientes.

Presión (Bar)	Temperatura (K)	Composición en fracción molar		
		Metano	n-Hexano	n-Decano
73.40	298.15	0.8995	0.0503	0.0503
115.60	298.15	0.9235	0.0382	0.0382
138.60	298.15	0.9338	0.0331	0.0331
158.50	298.15	0.9430	0.0285	0.0285
182.30	298.15	0.9335	0.0333	0.0333
90.50	273.15	0.8839	0.0580	0.0580
112.32	273.15	0.8296	0.0852	0.0852
133.06	273.15	0.9330	0.0335	0.0335
168.70	273.15	0.9684	0.0158	0.0158

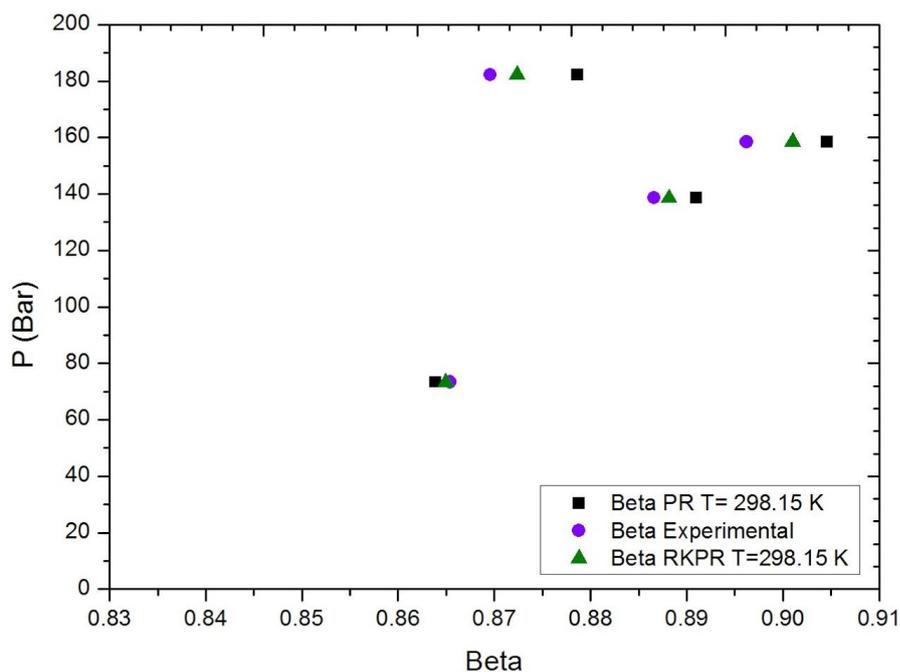


Figura 136. Gráficos Presión vs Beta con puntos experimentales y puntos calculados modelados con EOS PR y EOS RKPR, a una temperatura de 298.15 K- Uribe Vargas et al. (60), 2005.

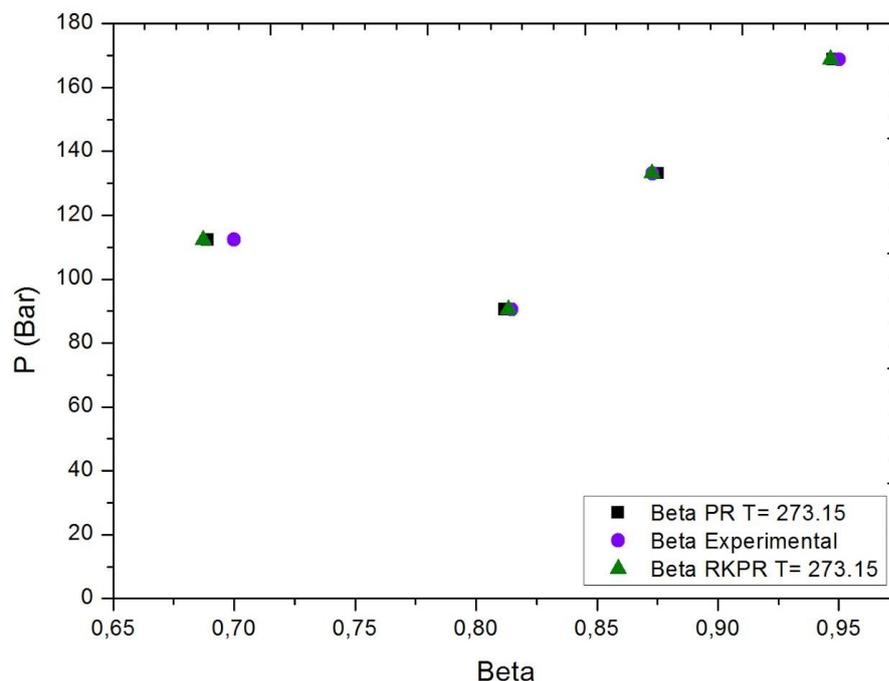


Figura 137. Gráficos Presión vs Beta con puntos experimentales y puntos calculados modelados con EOS PR y EOS RKPR, a una temperatura de 273.15 K- Uribe Vargas et al. (60), 2005.

A continuación se presentan las Figuras 138 y 139, que representan la composición de metano obtenida en cada flash calculado con las ecuaciones de estado correspondientes, tanto en la fase líquida como vapor a una temperatura de 298.15 K y 273.15 K. Se añade también la respectiva información experimental.

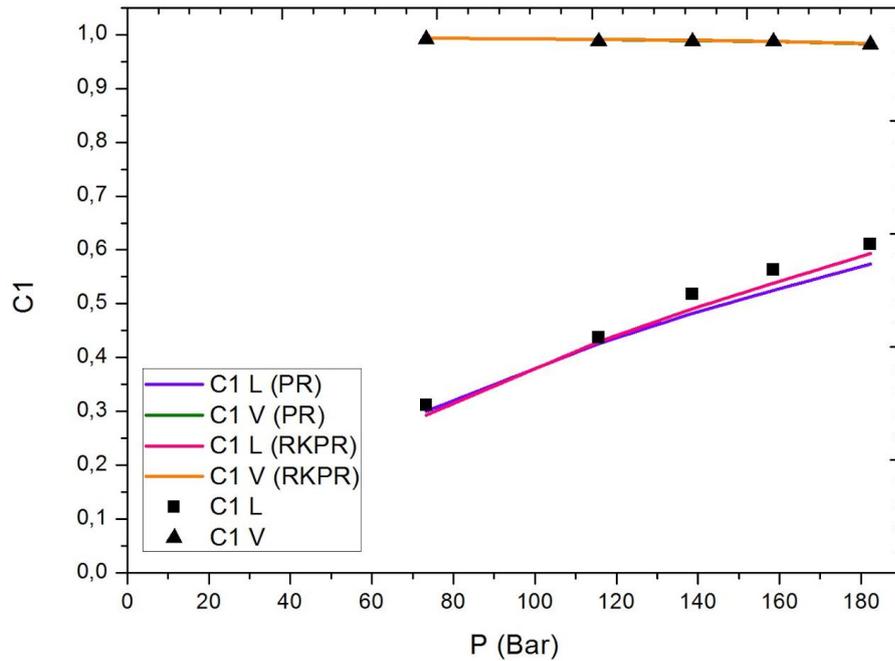


Figura 138. Gráfico Nivel de Metano vs Presión a una temperatura de 298.15 K, con puntos experimentales y puntos calculados con las EOS PR y RKPR- Uribe Vargas et al. (60), 2005.

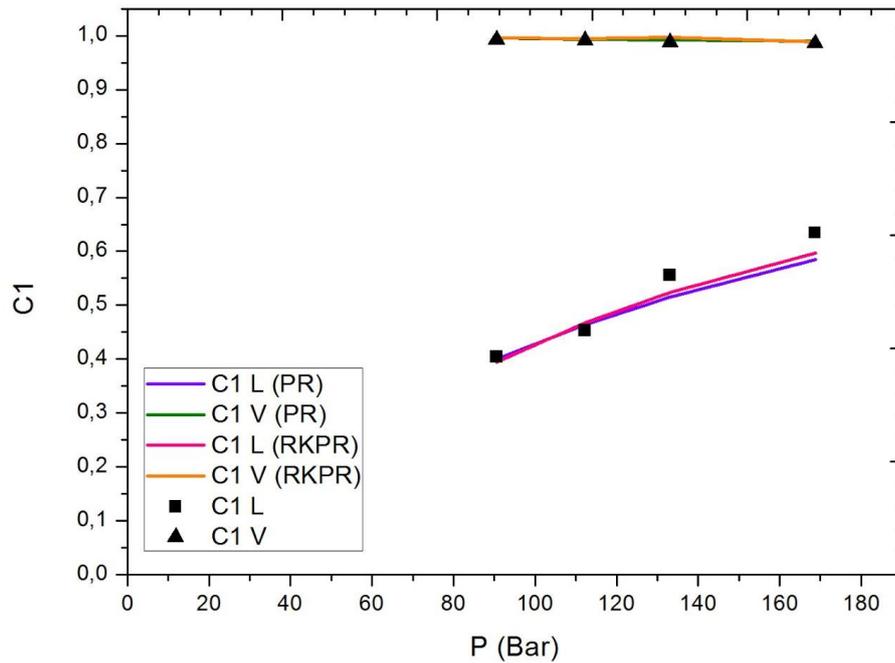


Figura 139. Gráfico Nivel de Metano vs Presión a una temperatura de 273.15 K, con puntos experimentales y puntos calculados con las EOS PR y RKPR- Uribe Vargas et al. (60), 2005.

En la Figura 130, se puede observar que para el Gas y Condensado relevado de la publicación Gozalpour et al. 2003, se obtiene una buena aproximación en el modelado con ambas ecuaciones cúbicas de estado PR y RKPR, a una temperatura de 303.15 K. En las Figuras 133 a 135, igualmente se obtiene una buena aproximación en los cálculos.

Sin embargo, se observa que los puntos calculados con la EOS RKPR están más alejados de los puntos experimentales si lo comparamos con los puntos calculados con la

EOS PR. Esto se debe a que para este Gas y Condensado relevado de la publicación de Uribe Vargas et al. 2004; el sistema está formado por nitrógeno, para el cual no se tienen definidos los parámetros de interacción binaria, motivo por el cual el modelado con la EOS RKPR no es tan exacto como se esperaría.

Mientras que para las Figura 136 y Figura 137, los datos calculados con las EOS correspondientes, se aproximan a los puntos experimentales relevados del artículo Uribe Vargas et al., 2005.

En particular en la Figura 136, se verifica que el modelado con la EOS RKPR ajusta mejor los datos calculados, comparados con los datos calculados con la EOS PR, debido a que en este caso se dispone de todas las interacciones necesarias para caracterizar a la mezcla.

En la Figura 132, se ve claramente que el Gas y Condensado presentado en la publicación de Gozalpour et al., 2003; se trata de un fluido rico en condensado a 278.15 K con una máxima fracción de líquido de 36.2% a 221.7 Bar. A medida que aumenta la temperatura, este porcentaje de líquido decrece, hasta que a 383.15 K la máxima fracción de líquido que puede alcanzarse es 12.3% a 249.2 Bar.

En la Figura 131, el gráfico nivel de metano vs presión muestra que para el Gas Natural relevado de la publicación Gozalpour et al., el modelado realizado con la EOS RKPR ajusta adecuadamente ya que los puntos de nivel de metano en la fracción líquida, comparados con los puntos obtenidos con la EOS PR, se encuentran más cerca de los puntos experimentales. Sin embargo, se observa lo contrario para los puntos calculados de nivel de metano en la fracción vapor obtenidos con la ecuación RKPR.

En las Figuras 138 y 139, se representan los niveles de metano obtenido en fase líquida y vapor versus la presión. Para ambos sistemas se puede ver los puntos de nivel de metano en fase líquida, calculados con la EOS RKPR, se aproximan más a los puntos experimentales relevados, comparados con aquellos calculados con la EOS PR. Mientras que los puntos de nivel de metano en fase vapor, calculados con las EOS PR y RKPR ajustan adecuadamente y coinciden con los puntos experimentales.

Del análisis desarrollado se puede observar cómo influyen los parámetros en el modelado con ecuaciones de estado cúbicas (PR y RKPR). Además se observa, cómo a partir de ellos se obtiene una descripción cuantitativa de cada mezcla, permitiendo conocer el comportamiento de las mismas.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Según los contenidos desarrollados a lo largo del presente Proyecto Integrador, se afirma la necesidad e importancia de conocer el comportamiento y el equilibrio de fase de los fluidos de reservorio a fin de minimizar las pérdidas durante los procesos de exploración y explotación de los yacimientos. Esto se logra eficientemente con la implementación de diversos simuladores termodinámicos, en la actualidad la mayoría de ellos son de origen europeo o norteamericano. Sin embargo, Latinoamérica a pesar de disponer de estas herramientas, se enfrenta a la ausencia de rápidas respuestas a los problemas frecuentes generados en la producción del reservorio.

Frente a esta situación se desarrolló el primer módulo de software llamado Fluids/Sur que formará parte de un simulador PVT de mayor alcance en el futuro. Si bien inicialmente el objetivo era desarrollar el software como una aplicación de escritorio, nos encontramos que para ello se requerían mayores costos económicos y disponibilidad de recursos humanos y técnicos. Por esta razón se permite al futuro usuario del software, la posibilidad de trabajar con una librería programática llamada Sur que utiliza lenguaje de programación Python, la cual es la base de la plataforma web Fluids, pero sin la complejidad de la creación de una interfaz visual requerida para este tipo de aplicación. Sur brinda mayor flexibilidad y amplias posibilidades en la obtención de los gráficos principalmente.

Las desventajas, se basan en el aprendizaje de un nuevo lenguaje como Python, que no deja de ser un lenguaje muy sistemático sin mayores complicaciones.

Por otro lado Fluids, si bien realiza cálculos matemáticos y permite obtener gráficos, al ser un módulo que se presenta en la web, podría tener una capacidad de respuesta menos efectiva que la de Sur debido a que ejecuta los cálculos a través de la web.

Al realizar la evaluación de distintos software con características similares a Fluids/Sur, se pudo determinar que esta herramienta desarrollada es muy sencilla de utilizar. Sin embargo podríamos incorporar en este software detalles que se observaron durante la evaluación de otros programas y que son muy útiles, como el agregado de la línea de 50 % vapor en los gráficos de envolventes de fase, e inclusive agregar más ecuaciones de estados para el modelado de los datos experimentales.

Para desarrollar Fluids/Sur se trabajó con una nueva metodología (SCRUM) que ayuda a facilitar el trabajo en sencillas etapas, esta metodología se basa en grupos auto-organizados que interactúan a lo largo del desarrollo del proyecto. Cada cambio que se va produciendo no requiere retrotraerse en el diseño, ya que la metodología permite adaptaciones rápidas a los cambios necesarios.

La base de datos efectuada en este trabajo integrador, mostró principalmente escasez de datos de puntos críticos ya que al ser puntos singulares y con condiciones

específicas de medición son más difíciles de obtener y es por ello que comúnmente se realiza la medición de los puntos correspondientes a tramos de la envolvente de fase, es decir puntos de saturación.

También permitió ver la importancia de tener una base de datos exclusiva de información flash, envolventes y parámetros de interacción binaria ya que hace más fácil la verificación de la información y se permite trabajar con mayor grado de confianza.

En cuanto a la definición del índice composicional ICVR fue muy útil ya que permite tener, mediante cálculos sencillos y rápidos, una clasificación cuantitativa y un panorama de los fluidos disponibles en la base de datos. Este índice posee sus limitaciones, por el hecho de que para su cálculo deja afuera a la fracción intermedia, sin embargo mediante los gráficos obtenidos y el apoyo de la bibliografía correspondiente, se verificó que los valores que arroja son útiles como primera aproximación de lo que se espera de un fluido, es decir que a mayores valores de ICVR se espera un comportamiento acercándose al de un gas natural y a menores valores, próximos a cero del ICVR, se espera un comportamiento típico de fluidos tales como petróleos. Posteriormente con estos valores se obtuvo una clasificación de fluidos sintéticos que se asemeja en gran medida con las presentadas por Ali Danesh (1) y Pedersen and Christensen (2).

Con respecto a las ecuaciones de estado cúbicas utilizadas para los cálculos, podemos concluir que para el modelado de mezclas asimétricas no es tan importante la naturaleza o forma matemática de los términos atractivo o repulsivo, como sí lo es la existencia en el modelo de un tercer parámetro que permita tener en cuenta la asimetría de un sistema. Esto se pudo comprobar con la implementación de la EOS RKPR, la cual muestra cómo la incorporación de un tercer parámetro δ_1 en el modelo, permite una adecuada aproximación que se puede ver en la mayoría de los casos graficados presión-temperatura, lo que no ocurre con la EOS PR.

Esto se debe a que las matrices default tradicionales utilizadas para la ecuación de PR no pueden considerarse razonables para los casos más asimétricos entre metano e hidrocarburos pesados cuando se trabaja a muy altas presiones, siendo que estos binarios suelen ser clave en muchos fluidos de reservorio.

En consecuencia a esto, el modelado se trabajó con matrices default obtenidas, ya sea por una parametrización (RKPR) o en el caso de la ecuación de estado PR, mediante una representación de valores de distintas fuentes mediante la implementación de una función matemática que tome en cuenta estos valores representativos de la literatura. Esto permite trabajar con valores de confianza obteniendo resultados muy bien ajustados por medio del modelado con las ecuaciones cúbicas de estado.

Es importante destacar que muchos de los casos modelados en Sur, requerían de la caracterización de fracciones pesadas y el acceso a los parámetros de interacción binaria para compuestos como nitrógeno y dióxido de carbono con alcanos normales. Es muy

importante disponer de este tipo de datos para poder definir adecuadamente el comportamiento de una mezcla, y se propone como un trabajo a desarrollar a futuro.

En cuanto a los efectos composicionales estudiados, se observó que cuando se incorporan compuestos de volatilidad intermedia como propano y n-butano, aumenta la miscibilidad de la mezcla y como consecuencia el área que delimita las curvas de las envolventes de fase es menor. Aumentar la miscibilidad de la mezcla o disminuir las presiones de saturación, significa retrasar la separación de fases líquido y vapor, y en consecuencia, evitar pérdidas de fluido junto con el detrimento en las ganancias ocasionado.

Por otro lado al considerar los efectos de parámetros, se destaca que cuando hay compuestos simétricos, las variaciones de los parámetros de interacción binaria no son significativas. Mientras que cuando se proponen sistemas con componentes asimétricos entre sí, se observa mayor sensibilidad de la envolvente de fase a los cambios en los valores de los parámetros de interacción binaria.

El efecto de parámetros no tan sólo se ve influenciado por la variación de los parámetros de interacción binaria sino también por la composición del sistema, ya que el contenido de compuestos volátiles y pesados posee una marcada influencia en el modelado, y más aún cuando no se disponen las interacciones para muchos de estos compuestos.

Lo comentado anteriormente, nos deja afirmar que si comparamos los resultados obtenidos con los objetivos planteados inicialmente, se cumplió con los propósitos planteados, a excepción de la integración de la base de datos. Esta última no se pudo desarrollar ya que no se contó con la disponibilidad a tiempo del equipo de desarrollo del software, pero sin dudas es una meta a cumplir próximamente.

BIBLIOGRAFÍA

1. **Danesh, Ali.** *PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids.* s.l. : Elsevier Science & Technology Books, 1998. 0-4448-2196-1.
2. **Pedersen, Karen Schou and Christensen, Peter L.** *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids.* s.l. : Taylor & Francis Group, 2007. 0-8247-0694-3.
3. **Smith, J. M., Van Ness, H. C. y Abbott, M. M.** *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química.* s.l. : McGraw-Hill, 1996. 970-10-1333-6.
4. International Energy Agency. [En línea] <http://www.iea.org>.
5. Instituto Nacional de Estadística y Censos. [En línea] <http://www.indec.mecon.ar>.
6. Instituto Argentino del Petróleo y del Gas. [En línea] <http://www.iapg.org.ar>.
7. **Ministerio de Planificación Federal, Inversión Pública y Servicios.** Secretaría de Energía. [En línea] <http://www.energia.gov.ar>.
8. **Analysis, Independent Statistics &.** U.S. Energy Information Administration. [En línea] www.eia.gov.
9. **YPF.** Energía YPF. [En línea] <http://www.ypf.com/energiaypf>.
10. **Brignole, Esteban y Pereda, Selva.** *Phase Equilibrium Engineering.* Bahía Blanca : Elsevier Science BV, 2013. Vol. III. 978-0-444-56364-4.
11. **Cismondi Duarte, Martín.** Tesis Doctoral en Ingeniería Química. *Ingeniería del equilibrio entre fases: Diagramas globales y modelado de mezclas asimétricas con CO₂.* Bahía Blanca : s.n., 2005.
12. *High pressure phase behavior modeling of asymmetric alkane+alkane binary systems with the RKPR EOS.* **Cismondi Duarte, M., y otros, y otros.** Córdoba : Elsevier Science BV, Enero de 2014, Fluid Phase Equilibria, Vol. 362, págs. 125-135. Con referato.
13. Schlumberger. [En línea] <http://www.slb.com>.
14. Scrum Alliance. [En línea] Scrum Alliance Inc. <http://www.scrumalliance.org>.
15. Bitbucket. [En línea] Atlassian. <http://bitbucket.org>.
16. Python. [En línea] Python Software Foundation. <http://www.python.org>.
17. **Baeza Pereyra, Julio R.** Tutorial Rápido de Fortran. [En línea] <http://www.mate.uncor.edu/~vmarconi/numerico1/FortranTutorial.pdf>.
18. **B.V., Elsevier.** Scopus. [En línea] <http://www.scopus.com>.
19. *Experimental and Modeling Study of the Phase Behavior of Synthetic Crude Oil + CO₂.* **Al Ghafri, Saif Z., Maitland, Geoffrey C. y Trusler, J. P. Martin.** London : s.n., 20 de Diciembre de 2013, Fluid Phase Equilibria. S0378-3812(13)00747-4.
20. *Liquid + Vapor Equilibria in the N₂ + CO₂ + CH₄ System.* **Al-Sahhaf, Taher A., Kidnay, Arthur J. y D., Sloan E.** 22, Colorado : s.n., 1983, Ind. Eng. Chem. Fundam., págs. 372-380. 0196-4313/83.

21. *Characterization of Deepwater Natural Gas Samples. Part 1: 78% Methane Mixture with Heavy Components.* **Atilhan, M., y otros, y otros.** 55, 2010, J. Chem. Eng. Data, págs. 4907-4911.
22. *PrT Behavior of a Lean Synthetic Natural Gas Mixture Using Magnetic Suspension Densimeters and an Isochruc Apparatus: Part I.* **Atilhan, M., y otros, y otros.** 56, 2011, J. Chem. Eng. Data, págs. 212-221.
23. *p-r-T Behavior of Three Lean Synthetic Natual Gas Mixtures Using a Magnetic Suspesion Densimeter and Isochoric Apparatus from (250 to 450) K with Pressures up to 150 MPa: Part II.* **Atilhan, M., y otros, y otros.** 56, 2011, Journal of Chemical & Engineering Data, págs. 3766-3774.
24. *Thermodynamic properties of synthetic natural gases Part 4. Dew point curves of synthetic natural gases and their mixtures with water: measurement and correlation.* **Avila, Susana, y otros, y otros.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2002, Fluid Phase Equilibria, Vol. 202, págs. 399-412. 0378-3812/02.
25. *Thermodynamics properties of synthetic natural gases. Part 3. Dew point curves of synthetic natural gases and their mixtures with water. Measurement and correlation.* **Avila, Susana, y otros, y otros.** s.l. : American Chemical Society, 2003, Energy and Fuels, Vol. 17, págs. 338-343.
26. *Thermodynamic properties of synthetic natural gases. Part 2. Dew point curves of synthetic natural gases and their mixtures with water and metanol. Measurement and correlation.* **Avila, Susana, y otros, y otros.** s.l. : American Chemical Society, 2002, Energy and Fuels, Vol. 16, págs. 928-934.
27. *Thermodynamic properties of synthetic natural gases. Part 1. Dew point curves of synthetic natural gases and their mixtures with water and methanol. Measurement and correlation.* **Avila, S, y otros, y otros.** s.l. : American Chemical Society, 2002, Ind. Eng. Chemistry Research, Vol. 41, págs. 3714-3721.
28. *Pseudo-retrograde hydrate phenomena at low pressures.* **Ballard, A.L, y otros, y otros.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2001, Fluid Phase Equilibria, Vol. 185, págs. 77-87.
29. *An efficient procedure to measure bubble point pressures for hydrocarbon + CO2 mixtures.* **Barrufet, María A y Wirawan, Januar F. S.** 5, s.l. : American Chemical Society, 1995, Journal of Chemical and Eng. Data, Vol. 40, págs. 1072-1075.
30. *Dew points of ternary methane + ethane + butane and quaternary methane + ethane + butane + water mixtures: Measurement and correlation.* **Blanco, S.T, y otros, y otros.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2000, Fluid Phase Equilibria, Vol. 171, págs. 233-242.
31. *Apparatus for phase equilibrium measurements at high temperatures and pressures.* **Chylinski, K, y otros, y otros.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2002, Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 34, págs. 1703-1728.

32. *Accurate P-p-T data and phase boundary determination for a synthetic residual natural gas mixture.* **Cristancho, Diego E, y otros, y otros.** s.l. : American Chemical Society, 2010, Journal of Chemical and Eng. Data, Vol. 56, págs. 826-832.
33. *Measurement of phase boundaries of hydrocarbon mixtures using fiber optical detection techniques.* **Dandekar, Abhijit Y y Stenby, Erling H.** s.l. : American Chemical Society, 2000, Ind & Eng Chemistry Research, Vol. 39, págs. 2586-2591.
34. *Phase behaviour and density of model reservoir fluids at high temperature and pressure.* **Fenghour, A., Trusler, J. P. M. y Wakeham, W. A.** s.l. : Elsevier Science B.V, 1999, Fluid Phase Equilibria, Vols. 158-160, págs. 783-794.
35. *Densities and bubble points of binary mixtures of carbon dioxide and n-heptane and ternary mixtures of n-butane, n-heptane and n-hexadecane.* **Fenghour, A., Trusler, J. P. M. y Wakeham, W. A.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2001, Fluid Phase Equilibria, Vol. 185, págs. 349-358.
36. *Densities and bubble points of ternary mixtures of methane, n-butane and n-hexadecane and quaternary mixtures of methane, n-butane, n-heptane and n-hexadecane.* **Fenghour, A., Trusler, J. P. M. y Wakeham, W. A.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2001, Fluid Phase Equilibria, Vol. 182, págs. 111-119.
37. *The effect of the addition of water, propane, or docosane on the vapour-liquid and solid-fluid equilibria in asymmetric binary n-alkane mixtures.* **Flöter, E., y otros, y otros.** s.l. : Elsevier Science B.V, 1998, Fluid Phase Equilibria, Vol. 143, págs. 185-203.
38. *Dew points of binary propane or n-butane + carbon dioxide, ternary propane or n-butane + carbon dioxide + water, and quaternary propane or n-butane + carbon dioxide + water + methanol mixtures: Measurement and modeling.* **Gil, L., y otros, y otros.** s.l. : American Chemical Society, 2006, Ind & Eng. Chemistry Research, Vol. 45, págs. 3974-3980.
39. *Erratum: Vapour-liquid equilibrium volume and density measurements of a five-component gas condensate at 278.15 - 383.15 K (Fluid Phase Equilibria (2003) 206 (95-104) PII: S0378381202003059).* **Gozalpour, F., y otros, y otros.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2003, Fluid Phase Equilibria, Vol. 209, págs. 311.
40. *Vapour-liquid equilibrium volume and density measurements of a five-component gas condensate at 278.15 - 383.15 K.* **Gozalpour, F., y otros, y otros.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2003, Fluid Phase Equilibria, Vol. 206, págs. 95-104.
41. *Vapour-liquid equilibrium compositional data for a model fluid at elevated temperatures and pressures.* **Gozalpour, F., y otros, y otros.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2003, Fluid Phase Equilibria, Vol. 208, págs. 303-313.
42. *Thermodynamic properties of synthetic natural gases. Part 5. Dew point curves of synthetic natural gases and their mixtures with water and with water and methanol:*

Measurement and correlation. **Jarne, C., y otros, y otros.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2004, Ind. & Eng. Chemistry Research, Vol. 43, págs. 209-217.

43. *Vapour-liquid equilibrium data for synthetic hydrocarbon mixtures. Application to modelling of migration from source to reservoir rocks.* **Le Roy, S., Behar, E. y Ungerer, P.** s.l. : Elsevier Science B.V, 1997, Fluid Phase Equilibria, Vol. 135, págs. 63-82.

44. *Vapour-liquid equilibria of nitrogen-hydrocarbon systems at elevated pressures.* **Llave, Feliciano M. y Chung, Ting Horng.** s.l. : American Chemical Society, 1988, Journal of Chemical and Eng. Data, Vol. 33, págs. 123-128.

45. *Measurement and prediction of dew points curves of natural gas mixtures.* **Louli, Vasilik, y otros, y otros.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2012, Fluid Phase Equilibria, Vol. 334, págs. 1-9.

46. *High pressure solid-fluid and vapour-liquid equilibria in model hyperbaric fluids: the system methane + tetracosane + triacontane.* **Machado, J. J. B. y de Loos, Th. W.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2004, Fluid Phase Equilibria, Vol. 226, págs. 83-90.

47. *Densities and dew points of vapour-mixtures of methane + propane and methane + propane + n-hexane using a dual-sinker densimeter.* **May, Eric F. y Miller, Reid C.** s.l. : American Chemical Society, 2001, Journal of Chemical and Eng. Data, Vol. 46, págs. 1160-1166.

48. *Gas solubility: A key to estimating the water content of natural gases.* **Mohammadi, Amir H., y otros, y otros.** s.l. : American Chemical Society, 2006, Ind. & Eng. Chemistry Research, Vol. 45, págs. 4825-4829.

49. *Measurement and modeling of hydrocarbon dew points for five synthetic natural gas mixtures.* **Morch, O., y otros, y otros.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2006, Fluid Phase Equilibria, Vol. 239, págs. 138-145.

50. *Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric behaviour in the methane - propane - n-decane system.* **Reamer, H. H., Berry, Virginia M. y Sage, B. H.** s.l. : Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1969, Journal of Chemical and Eng. Data, Vol. 14, págs. 447-454.

51. *Hydrate phase equilibria of the carbon dioxide, methane and water system.* **Seo, Yu-Taek y Lee, Huen.** s.l. : American Chemical Society, 2001, Journal of Chemical and Eng. Data, Vol. 46, págs. 381-384.

52. *Bubble point pressures of some selected carbon dioxide + synthetic C6+ mixtures.* **Shariati, A., Peters, C. J. y Moshfeghian, M.** s.l. : Elsevier Science B.V, 1998, Journal of Chemical and Eng. Data, Vol. 43, págs. 785-788.

53. *Bubble point pressures of some selected methane + synthetic C6+ mixtures.* **Shariati, A., Peters, C. J. y Moshfeghian, M.** s.l. : Elsevier Science B.V, 1998, Journal of Chemical and Eng. Data, Vol. 43, págs. 280-282.

54. *Experimental phase behavior study of a five-component model gas condensate.* **Shariati, Alireza, y otros, y otros.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2014, Fluid Phase Equilibria, Vol. 362, págs. 147-150.
55. *High pressure vapour-liquid equilibria of mixtures of nitrogen, carbon dioxide, and cyclohexane.* **Shibata, Steven K. y Sandler, Stanley I.** 1989 : American Chemical Society, Journal of Chemical and Eng. Data, Vol. 34, págs. 419-424.
56. *Measurement and prediction of liquid-liquid equilibria for water + hexane + hexadecane, water + toluene + decane, and water + toluene + ethylbenzene ternary systems at high temperatures and pressures.* **Shimoyama, Yusuke, y otros, y otros.** s.l. : American Chemical Society, 2002, Journal of Chemical and Eng. Data, Vol. 47, págs. 1232-1236.
57. *Liquid-vapour equilibria at 270.00 K for systems containing nitrogen, methane and carbon dioxide.* **Somait, Fahad A. y Kidnay, Arthur J.** s.l. : American Chemical Society, 1978, Journal of Chemical and Eng. Data, Vol. 23, págs. 301-305.
58. *Experiments and Modeling of Volumetric Properties and Phase Behaviour for Condensate Gas under Ultra-High-Pressure Conditions.* **Sun, Chang-Yu, y otros, y otros.** s.l. : American Chemical Society, 2012, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 51, págs. 6916-6925.
59. *Vapour-liquid equilibrium of nitrogen in an equimolar hexane + decane mixture at temperatures of 258, 273 and 298 K and pressures to 20 MPa.* **Uribe-Vargas, Verónica y Trejo, Arturo.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2004, Fluid Phase Equilibria, Vol. 220, págs. 137-145.
60. *Vapour-equilibrium of methane and methane + nitrogen and an equimolar hexane + decane mixture under isothermal conditions.* **Uribe-Vargas, Verónica y Trejo, Arturo.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2005, Fluid Phase Equilibria, Vol. 238, págs. 95-105.
61. *Bubble and dew points of carbon dioxide + a five-component synthetic mixture: Experimental Data and Modeling with PPR78 Model.* **Vitu, Stéphane, y otros, y otros.** s.l. : American Chemical Society, 2007, Journal of Chemical and Eng. Data, Vol. 52, págs. 1851-1855.
62. *Phase behaviour of an asymmetric ternary mixture in the near-critical region.* **Yang, Tao, Chen, Wei-Dong y Guo, Tian-Min.** s.l. : Elsevier Science B.V, 1997, Chemical Engineering Science, Vol. 52, págs. 259-267.
63. *(p, V, T) and phase equilibrium measurements for a natural gas-like mixture using an automated isochoric apparatus.* **Zhou, Jingjun, y otros, y otros.** s.l. : Elsevier Science B.V, 2006, Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 38, págs. 1489-1494.
64. *Effect of cyclic and branched isomers on the VLE of CO₂ + alkane mixtures.* **Milanesio, Juan M., y otros, y otros.** Eindhoven : 27th European Symposium on Applied Thermodynamics (ESAT), 2014. Experiments meet Theory and Simulation.

65. *High pressure phase behavior modeling of asymmetric Methane + n-Alkane binary systems with the RKPR EOS.* **Galdo, M. V., y otros, y otros.** Iguazu Falls, Argentina-Brazil : s.n., 2013. 13th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design.

66. *High pressure phase behavior modeling of asymmetric Ethane + n-Alkane binary systems with the RKPR EOS.* **Tassin, N. G., y otros, y otros.** Iguazu Falls, Argentina-Brazil : s.n., 2013. 13th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design.

67. *Comportamiento de fase a altas presiones en mezclas de alcanos: Modelado con la ecuación de estado RKPR.* **Gómez, M. J., y otros, y otros.** Los Cocos, Córdoba, Argentina : s.n., 2014. III Reunión Interdisciplinaria de Tecnología y Procesos Químicos.

68. **Gaitán, Martín.** *Software para la graficación de diagramas termodinámicos.* Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba. 2011. Proyecto Integrador de Ingeniería en Computación.

69. **González Duque, Raúl.** *Python para todos.* s.l. : Creative Commons Attribution ShareAlike 2.0.

70. **team, IPython development.** *IPython Interactive Computing.* [En línea] <http://ipython.org/>.

71. **Hunter, John, y otros, y otros.** *Matplotlib.* [En línea] <http://matplotlib.org/>.

72. **Firoozabadi, Abbas.** *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs.* s.l. : McGraw-Hill Companies, 1999.

73. *Planta Piloto de Ingeniería Química. Centro Científico Tecnológico CONICET-Bahía Blanca.* [En línea] <http://www.plapiqui.edu.ar/>.

74. *High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1994-1999).* **Christov, M. y Dohrn, R.** s.l. : Elsevier Science Publishers B.V., 2002, Fluid Phase Equilibria, Vol. 202, págs. 153-218. 0378-3812/02.

75. *High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988-1993).* **Dohrn, Ralf y Brunner, Gerd.** s.l. : Elsevier Science Publishers B.V., 1995, Fluid Phase Equilibria, Vol. 106, págs. 213-282. 0378-3812/95.

76. *High Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1978-1987).* **Fornari, Rosa E, Alessi, Paolo y Kikic, Ireneo.** s.l. : Elsevier Science Publishers B.V., 1990, Fluid Phase Equilibria, Vol. 57, págs. 1-33. 0378-3812/90.

77. *High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (2000-2004).* **Dohrn, Ralf, Peper, Stephanie y Fonseca, José M. S.** s.l. : Elsevier Science Publishers B.V., 2010, Fluid Phase Equilibria, Vol. 288, págs. 1-54. 0378-3812/10.

78. *High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (2005-2008).* **Fonseca, José M. S., Dohrn, Ralf y Peper, Stephanie.** s.l. :

Elsevier Science Publishers B.V., 2011, Fluid Phase Equilibria, Vol. 300, págs. 1-69. 0378-3812/11.

79. *High pressure phase behavior modeling of asymmetric alkane+alkane binary systems with the RKPR EOS.* **Cismondi Duarte, M., y otros, y otros.** Amsterdam : ELSEVIER SCIENCE BV, 2014, Fluid Phase Equilibria, Vol. 362, págs. 125-135. Publicación con referato.

Anexo I

Tabla A. Propiedades físicas de los constituyentes de los fluidos de reservorios. Extraída de la Tabla 1.1 de Pedersen & Christensen (2).

Physical Properties of Common Petroleum Reservoir Fluid Constituents								
Component	Formula	Molecular Weight (g/mol)	Melting Point (°C)	Normal Boiling Point (°C)	Critical Temperature (°C)	Critical Pressure (Bar)	Acentric Factor	Density (g/cm) at 1 atm and 20 °C
Nitrogen	N ₂	28.013	-209.9	-195.8	-147	33.9	0.04	-
Carbon Dioxide	CO ₂	44.01	-56.6	-78.5	31.1	73.8	0.225	-
Hydrogen Sulfide	H ₂ S	34.08	-83.6	-59.7	100.1	89.4	0.1	-
Methane	CH ₄	16.043	-182.5	-161.6	-82.6	46	0.008	-
Ethane	C ₂ H ₆	30.07	-183.3	-87.6	32.3	48.8	0.098	-
Propane	C ₃ H ₈	44.094	-187.7	-42.1	96.7	42.5	0.152	-
Iso-Butane	C ₄ H ₁₀	58.124	-159.6	-11.8	135	36.5	0.176	-
N-Butane	C ₄ H ₁₀	58.124	-138.4	-0.5	152.1	38	0.193	-
Iso-Pentane	C ₅ H ₁₂	72.151	-159.9	27.9	187.3	33.8	0.227	0.62
N-Pentane	C ₅ H ₁₂	72.151	-129.8	36.1	196.4	33.7	0.251	0.626
N-Hexane	C ₆ H ₁₄	86.178	-95.1	68.8	234.3	29.7	0.296	0.659
Iso-Octane	C ₈ H ₁₈	114.232	-109.2	117.7	286.5	24.8	0.378	0.702 (16 °C)
N-Decane	C ₁₀ H ₂₂	142.286	-29.7	174.2	344.6	21.2	0.489	0.73
Cyclopentane	C ₅ H ₁₀	70.135	-93.9	49.3	238.6	45.1	0.196	0.745
Methyl Cyclopentane	C ₆ H ₁₂	84.162	-142.5	71.9	259.6	37.8	0.231	0.754 (16 °C)
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84.162	6.5	80.7	280.4	40.7	0.212	0.779
Benzene	C ₆ H ₆	78.114	5.6	80.1	289	48.9	0.212	0.885 (16 °C)
Toluene	C ₇ H ₈	92.141	-95.2	110.7	318.7	41	0.263	0.867
O-Xylene	C ₈ H ₁₀	106.168	-25.2	144.5	357.2	37.3	0.31	0.88
Naphtalene	C ₁₀ H ₈	128.174	80.4	218	475.3	40.5	0.302	0.971 (90 °C)

Tabla B. Composiciones típicas de varios fluidos de reservorio. Extraída de la Tabla 1.2 de Alí Danesh(1).

Typical compositions of various reservoir fluids				
Component, Mole%	Dry Gas	Gas Condensate	Volatile Oil	Black Oil
Nitrogen	6.25	0.29	0.12	0.16
Carbon dioxide	2.34	1.72	1.50	0.91
Methane	81.13	79.14	69.59	36.47
Ethane	7.24	7.48	5.31	9.67
Propane	2.35	3.29	4.22	6.95
Isobutane	0.22	0.51	0.85	1.44
n-Butane	0.35	1.25	1.76	3.93
Isopentane	0.09	0.36	0.67	1.44
n-Pentane	0.03	0.55	1.12	1.41
n-Hexane	-	0.61	1.22	4.33
Fraction C7+	-	4.80	16.64	33.29

Tabla C. Composición típica de mezclas de Gas y Condensado. Extraída de la Tabla 1.3 de Pedersen & Christensen(2).

Composition of Gas Condensate Mixture			
Component	Mole Percentage	Molecular Weight	Density (g/cm ³) at 1 atm and 15 °C
N ₂	0.53	-	-
CO ₂	3.3	-	-
C ₁	72.98	-	-
C ₂	7.68	-	-
C ₃	4.1	-	-
i-C ₄	0.7	-	-
C ₄	1.42	-	-
i-C ₅	0.54	-	-
C ₅	0.67	-	-
C ₆	0.85	-	-
C ₇	1.33	91.3	0.746
C ₈	1.33	104.1	0.768
C ₉	0.78	118.8	0.79
C ₁₀	0.61	136	0.787
C ₁₁	0.42	150	0.793
C ₁₂	0.33	164	0.804
C ₁₃	0.42	179	0.817
C ₁₄	0.24	188	0.83
C ₁₅	0.3	204	0.835
C ₁₆	0.17	216	0.843
C ₁₇	0.21	236	0.837
C ₁₈	0.15	253	0.84
C ₁₉	0.15	270	0.85
C ₂₀₊	0.8	391	0.877

Tabla D. Composición típica de una mezcla Cuasi-crítica. Extraída de la Tabla 1.4 de Pedersen & Christensen(2).

Composition of Near-Critical Mixture			
Component	Mole Percentage	Molecular Weight	Density (g/cm ³) at 1 atm and 15 °C
N ₂	0.46	-	-
CO ₂	3.36	-	-
C ₁	62.36	-	-

Composition of Near-Critical Mixture			
Component	Mole Percentage	Molecular Weight	Density (g/cm ³) at 1 atm and 15 °C
C2	8.9	-	-
C3	5.31	-	-
i-C4	0.92	-	-
C4	2.08	-	-
i-C5	0.73	-	-
C5	0.85	-	-
C6	1.05	-	-
C7	1.85	95	0.733
C8	1.75	106	0.756
C9	1.4	121	0.772
C10	1.07	135	0.791
C11	0.84	150	0.795
C12	0.76	164	0.809
C13	0.75	177	0.825
C14	0.64	190	0.835
C15	0.58	201	0.841
C16	0.5	214	0.847
C17	0.42	232	0.843
C18	0.42	248	0.846
C19	0.37	256	0.858
C20+	2.63	406	0.897

Tabla E. Composición típica de mezcla de Petróleo. Extraída de la Tabla 1.5 de Pedersen & Christensen(2).

Composition of Oil Mixture			
Component	Mole Percentage	Molecular Weight	Density (g/cm ³) at 1 atm and 15 °C
N2	0.04	-	-
CO2	0.69	-	-
C1	39.24	-	-
C2	1.59	-	-
C3	0.25	-	-
i-C4	0.11	-	-
C4	0.1	-	-
i-C5	0.11	-	-
C5	0.03	-	-
C6	0.2	-	-
C7	0.69	85.2	0.769
C8	1.31	104.8	0.769
C9	0.75	121.5	0.765
C10+	54.89	322	0.936

Tabla F. Composición típica de mezcla de Gas Natural. Extraída de la Tabla 1.2 de Pedersen & Christensen(2).

Composition of Natural Gas Mixture	
Component	Mole Percentage
N2	0.34
CO2	0.84
C1	90.4
C2	5.199
C3	2.06

Composition of Natural Gas Mixture	
Component	Mole Percentage
i-C4	0.36
C4	0.55
i-C5	0.14
C5	0.097
C6	0.014

Anexo II

Breve acercamiento al lenguaje de programación Python

El presente apéndice muestra información condensada de distintas bibliografías consultadas, tales como “Software para la graficación de diagramas termodinámicos”, de Martín Gaitán (68) y “Python para todos” de Raúl González Duque(69).

Python es un lenguaje de programación sencillo y de alto nivel, que posee los métodos numéricos clásicos o acciones básicas, y se utiliza para un tratamiento matemático de datos.

Se trata de un lenguaje interpretado o de script, con tipado dinámico, fuertemente tipado, multiplataforma y orientado a objetos.

- Lenguaje interpretado

Un lenguaje interpretado o de script es aquel que se ejecuta utilizando un programa intermedio llamado intérprete, en lugar de compilar el código a lenguaje máquina que pueda comprender y ejecutar directamente una computadora (lenguajes compilados).

La ventaja de los lenguajes compilados es que su ejecución es más rápida. Sin embargo los lenguajes interpretados son más flexibles y más portables.

Python tiene, no obstante, muchas de las características de los lenguajes compilados, por lo que se podría decir que es semi interpretado. En Python, como en Java y muchos otros lenguajes, el código fuente se traduce a un pseudo código máquina intermedio llamado bytecode.

- Tipado dinámico

La característica de tipado dinámico se refiere a que no es necesario declarar el tipo de dato que va a contener una determinada variable, sino que su tipo se determinará en tiempo de ejecución según el tipo del valor al que se asigne, y el tipo de esta variable puede cambiar si se le asigna un valor de otro tipo.

- Fuertemente tipado

No se permite tratar a una variable como si fuera de un tipo distinto al que tiene, es necesario convertir de forma explícita dicha variable al nuevo tipo previamente. En otros lenguajes el tipo de la variable cambiaría para adaptarse al comportamiento esperado, aunque esto es más propenso a errores.

- Multiplataforma

El intérprete de Python está disponible en multitud de plataformas (UNIX, Solaris, Linux, DOS, Windows, OS/2, Mac OS, etc.) por lo que si no utilizamos librerías específicas de cada plataforma nuestro programa podrá correr en todos estos sistemas sin grandes cambios.

- Orientación a objetos

La orientación a objetos es un paradigma de programación en el que los conceptos del mundo real relevantes para nuestro problema se trasladan a clases y objetos en nuestro programa. La ejecución del programa consiste en una serie de interacciones entre los objetos.

Python también permite la programación imperativa, programación funcional y programación orientada a aspectos.

¿Por qué elegir Python?

Python es un lenguaje que todo el mundo debería conocer. Su sintaxis simple, clara y sencilla; el tipado dinámico, el gestor de memoria, la gran cantidad de librerías disponibles y la potencia del lenguaje, entre otros, hacen que desarrollar una aplicación en Python sea sencillo y muy rápido.

La sintaxis de Python es tan sencilla y cercana al lenguaje natural que los programas elaborados en Python parecen pseudocódigo. Por este motivo se trata además de uno de los mejores lenguajes para comenzar a programar.

Python no es adecuado sin embargo para la programación de bajo nivel o para aplicaciones en las que el rendimiento sea crítico.

Algunos casos de éxito en el uso de Python son Google, Yahoo, la NASA, Industrias Light & Magic, y todas las distribuciones Linux, en las que Python cada vez representa un tanto por ciento mayor de los programas disponibles.

Herramientas básicas para su utilización

Existen dos formas de ejecutar código Python. Podemos escribir líneas de código en el intérprete y obtener una respuesta del intérprete para cada línea (sesión interactiva) o bien podemos escribir el código de un programa en un archivo de texto y ejecutarlo.

A la hora de realizar una sesión interactiva se aconseja instalar y utilizar iPython (70) en lugar de la consola interactiva de Python, cuenta con características añadidas muy interesantes, como el autocompletado o el operador (?).

Matplotlib(71), es una biblioteca para Python, liberada como software libre, que permite la generación de diferentes tipos de gráficos en 2D y 3D con calidad de publicación. Se pueden generar gráficos cartesianos, polares, de barras, histogramas, de superficie, etc.

Anexo III

Manual de Usuario de Fluids

Para acceder a Fluid se debe ingresar a la página web <http://fluids.phasety.com/> apareciendo como ventana principal la Figura 1:

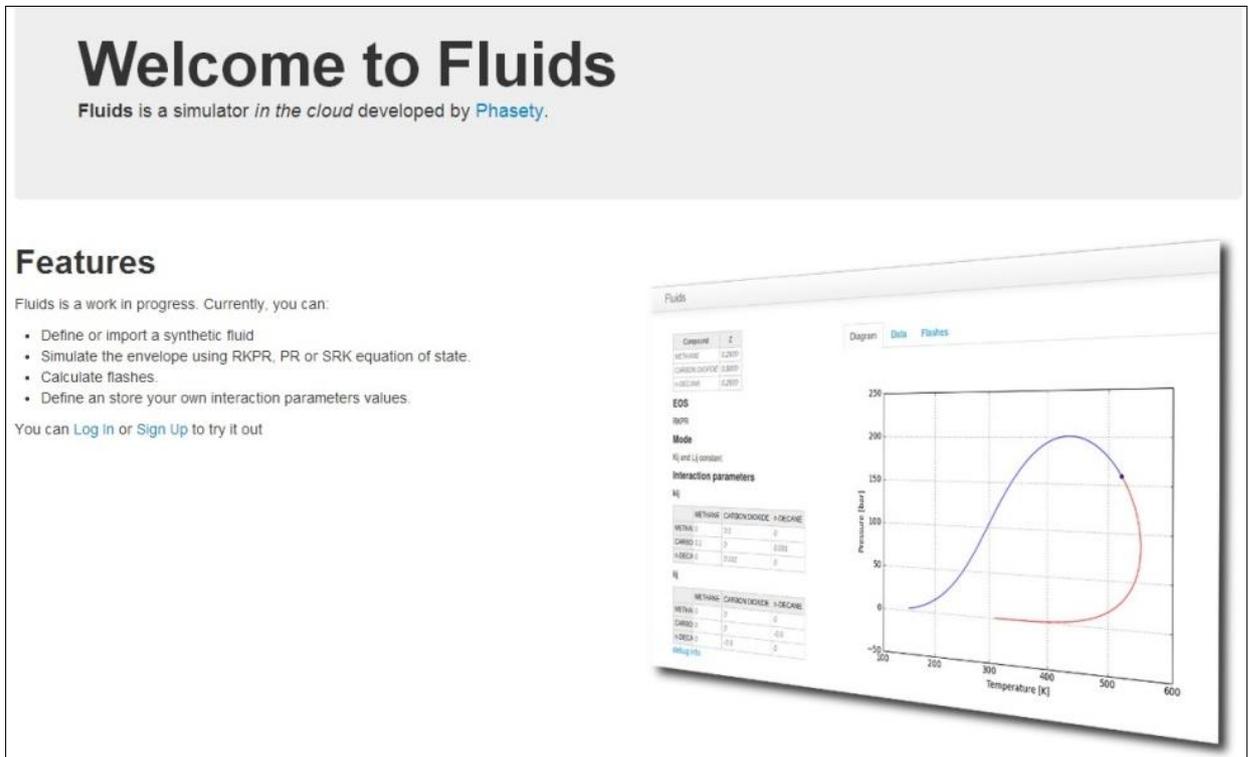


Figura 1. Página inicial de Fluids

Luego para Iniciar sesión se debe hacer click en Log in, como se muestra en la Figura 2.

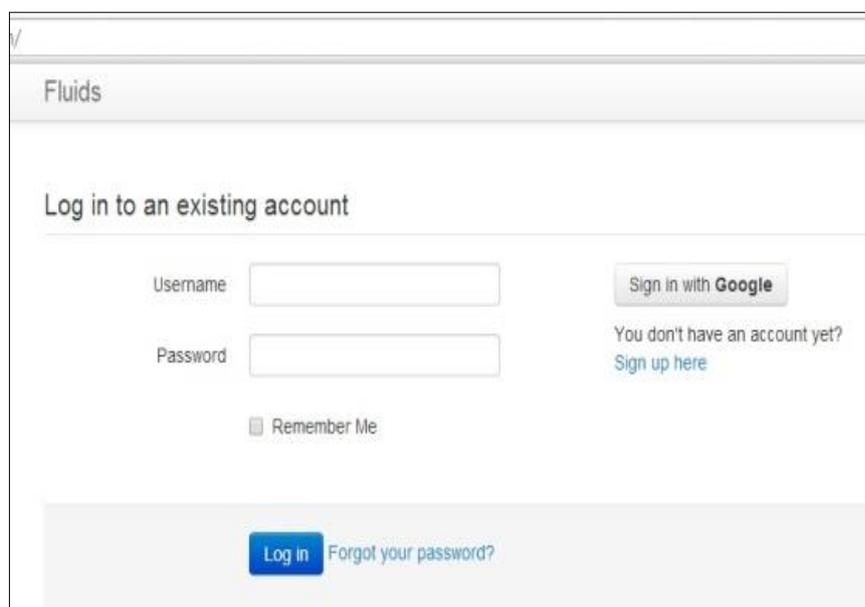


Figura 2. Log in para iniciar sesión.

Se puede loguear asociándose a una cuenta de correo como en este caso una cuenta de Google, para poder ingresar a Fluids debe iniciar sesión en Gmail y hacer click en *Sign in with Google* como se observa en la Figura 2.

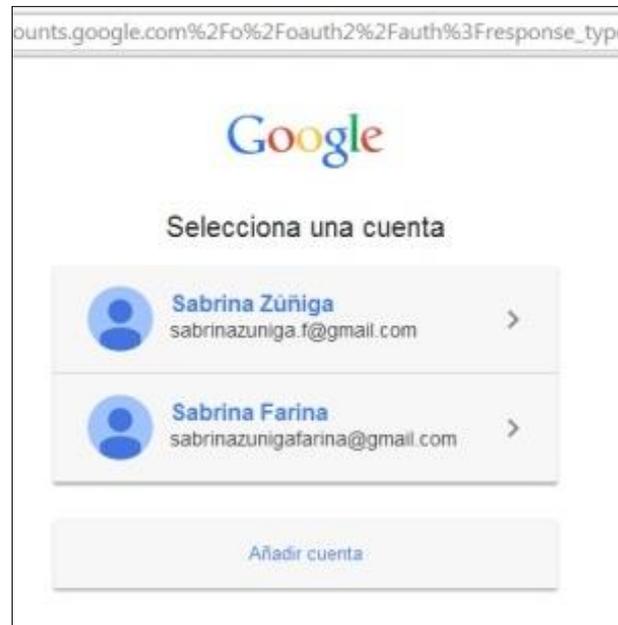


Figura 3. Inicio de sesión de Fluids a través de una cuenta de Gmail.

Se debe seleccionar la cuenta de Gmail e ingresa al menú principal como se muestran en la Figura 4, en el cual se verán los proyectos creados es decir aquellos proyectos con los cuales se trabajaron y se decidió guardar.

Además se puede observar en el lado derecho de la Figura 4, el botón feedback, al clicar ese botón se despliega un campo para poder hacer correcciones o consultas que luego serán analizadas por el equipo de trabajo de Phasety.

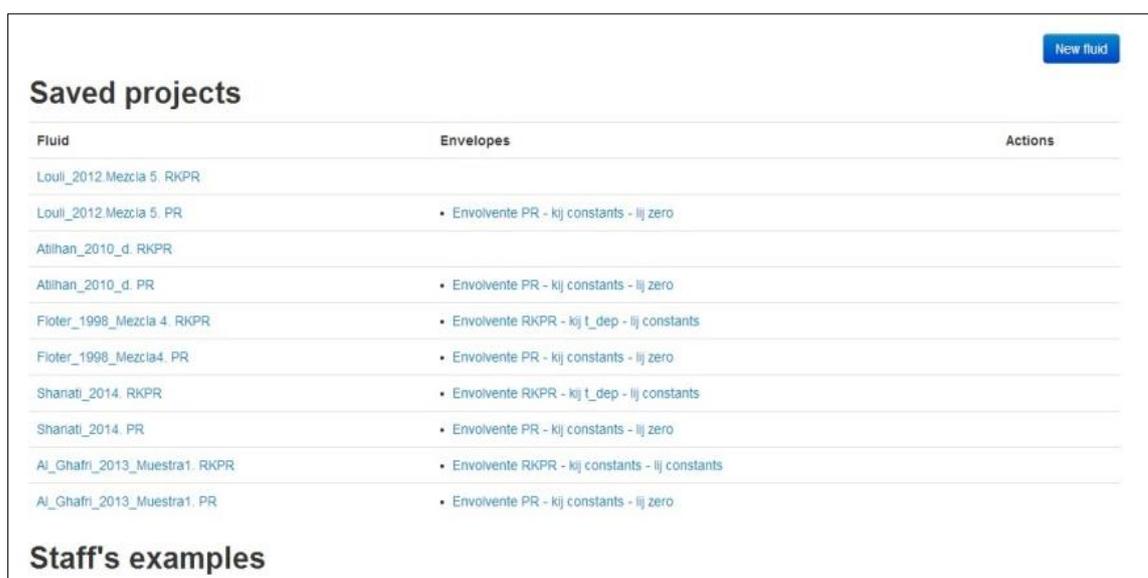
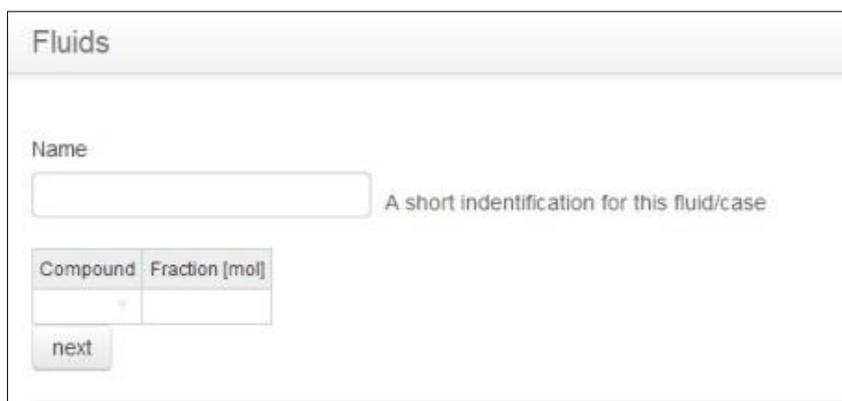


Figura 4. Proyectos trabajados en Fluids.

En esta sección se puede acceder a casos relevados por los integrantes del proyecto, dando la posibilidad de hacer una copia del proyecto y trabajar sobre el mismo haciendo las modificaciones necesarias.

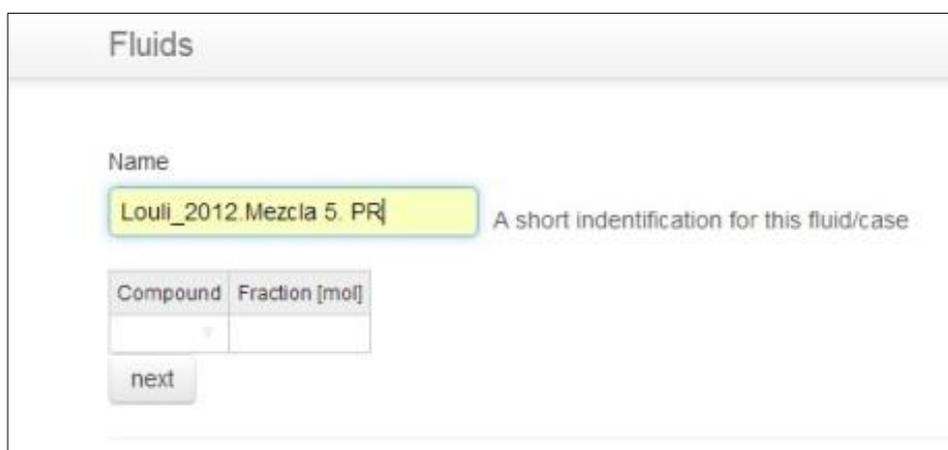
Si se desea trabajar con un nuevo proyecto se debe hacer click en new fluids, accediendo a la siguiente etapa como se muestra en la Figura 5.



The screenshot shows a web form titled "Fluids". It has a "Name" label above a text input field. To the right of the input field is the text "A short indentification for this fluid/case". Below the input field is a table with two columns: "Compound" and "Fraction [mol]". The "Compound" column has a dropdown arrow. Below the table is a "next" button.

Figura 5. Definir un nuevo fluido.

Como se ve en el primer campo solicita que se identifique al proyecto, con el que vas a trabajar, con un nombre que es a elección del usuario. El caso con el que se va a trabajar se va a llamar Louli_2012.Mezcla 5. PR.



The screenshot shows the same "Fluids" form as in Figure 5, but the "Name" input field is now filled with the text "Louli_2012.Mezcla 5. PR". The text "A short indentification for this fluid/case" is still present to the right of the input field. The "Compound" and "Fraction [mol]" table and the "next" button are also visible.

Figura 6. Definir nombre del proyecto.

Luego se debe a llenar el campo de "compound" y "fraction", los mismos permiten seleccionar los componentes del fluido con el cual se desea trabajar y las composiciones correspondientes.

Cuando se llene el campo "compound" se debe colocar las primeras letras del nombre del componente, desplegándose una ventana con las opciones que tiene cargado Fluids, como se muestra en la Figura 7.

The screenshot shows a web interface titled "Fluids". Under the "Name" label, there is a text input field containing "Louli_2012.Mezcla 5. PR". To the right of this field is a tooltip that says "A short indentification for this fluid/case". Below the name field is a table with two columns: "Compound" and "Fraction [mol]". The "Compound" column has a dropdown menu with "Metha" selected. A list of suggestions is shown below the dropdown: METHACRYLONITRILE, METHANOL, METHACROLEIN, METHACRYLIC ACID, and METHANE. The "Fraction [mol]" column is currently empty.

Figura 7. Definir componentes del sistema de estudio.

Una vez cargado el nombre de los componentes de interés se debe cargar la composición en fracción molar. Es importante destacar que Fluids marcará error cuando la suma de las composiciones de menor o mayor a uno.

En la Figura 8 se puede observar cómo se van cargando los componentes con sus respectivas composiciones.

The screenshot shows the same "Fluids" interface. The "Name" field still contains "Louli_2012.Mezcla 5. PR". The table now has one row: "METHANE" in the "Compound" column and "0.9409" in the "Fraction [mol]" column. Below the table is a "next" button.

Figura 8. Carga de componentes y composiciones que forma parte del sistema.

Luego de terminar de cargar todos los constituyentes de la mezcla con sus composiciones, se debe hacer click en next accediendo a la siguiente etapa del proyecto. En la Figura 9 se observa todos los campos completos con los datos.

Fluids

Name
Louli_2012.Mezcla 5. PR A short identification for this fluid/case

Compound	Fraction [mol]
METHANE	0.8408
ETHANE	0.0997
PROPANE	0.0404
ISOBUTANE	0.0060
n-BUTANE	0.0101
BENZENE	0.0030

Due the mixture already has calculated envelopes it's not editable. Do you want to [make copy](#) instead?

next

Figura 9. Sistema completamente definido.

En la Figura 10 se ilustra la etapa de selección la ecuación de estado para el modelado con sus respectivos parámetros de interacción binaria (k_{ij} , L_{ij}).

Fluids

Setup options

Eos
RKPR

Kij mode
kij is a constant for each binz

Lij mode
Lij is zero for each binary inte

next

Figura 10. Selección de EOS y parámetros de interacción binaria.

En la Figura 11 se muestran las opciones disponibles para seleccionar la EOS utilizada en el modelado, este campo muestra las ecuaciones de estado PR, RKPR y SRK. En este caso se va a trabajar con PR para seguir con el ejemplo de Louli_2012. Mezcla 5. PR extraído de las publicaciones relevadas en la base de datos pertinente.

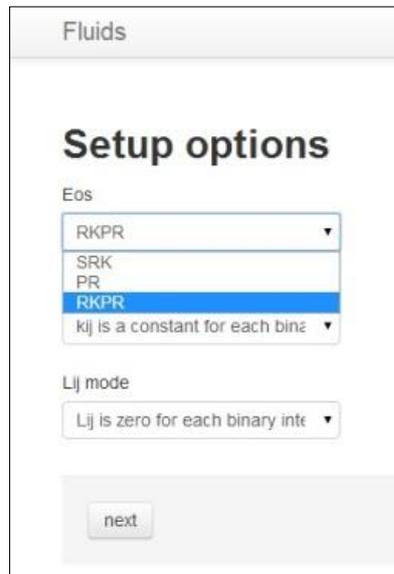


Figura 11. Selección de EOS: PR.

Luego se selecciona al parámetro k_{ij} , las opciones son parámetro de interacción binaria dependientes de la T o k_{ij} constante. Para el ejemplo se seleccionará k_{ij} constante, como se muestra en la Figura 12.

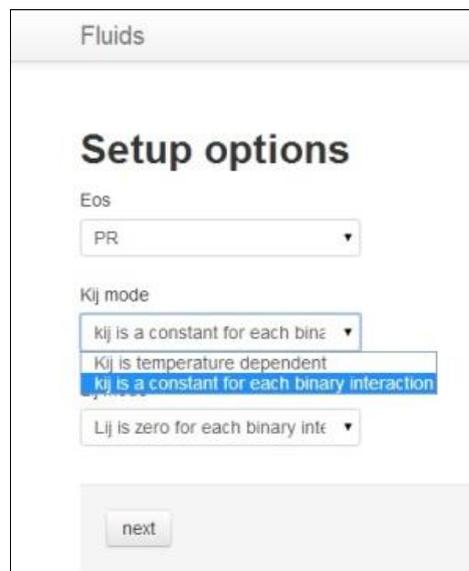


Figura 12. Selección de parámetro de interacción binaria k_{ij} .

Por último se debe seleccionar el parámetro L_{ij} , las opciones disponibles son L_{ij} igual a cero o L_{ij} constante. Para este proyecto se seleccionará L_{ij} cero como se muestra en la Figura 13.

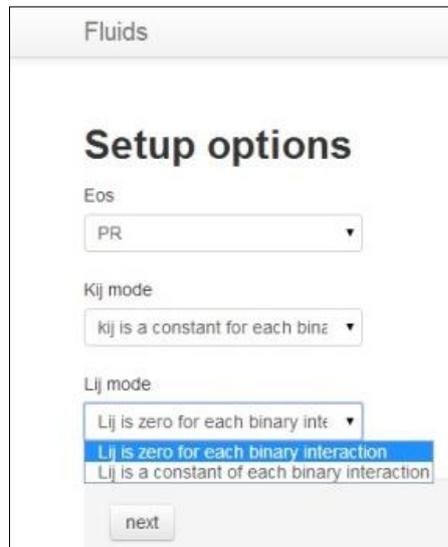


Figura 13. Selección de parámetro de interacción binaria L_{ij} .

Luego se debe seleccionar el botón next, se abrirá una ventana en la cual se observa un resumen de la información que se cargó en la etapa anterior, ver Figura 14.

Además se ve en el lateral derecho de la pantalla una matriz para k_{ij} , si se desea trabajar con algún valor en particular se debe cargar en esta etapa del proyecto.

En este caso trabajará con los valores obtenidos en la matriz default obtenidos en el presente PI.

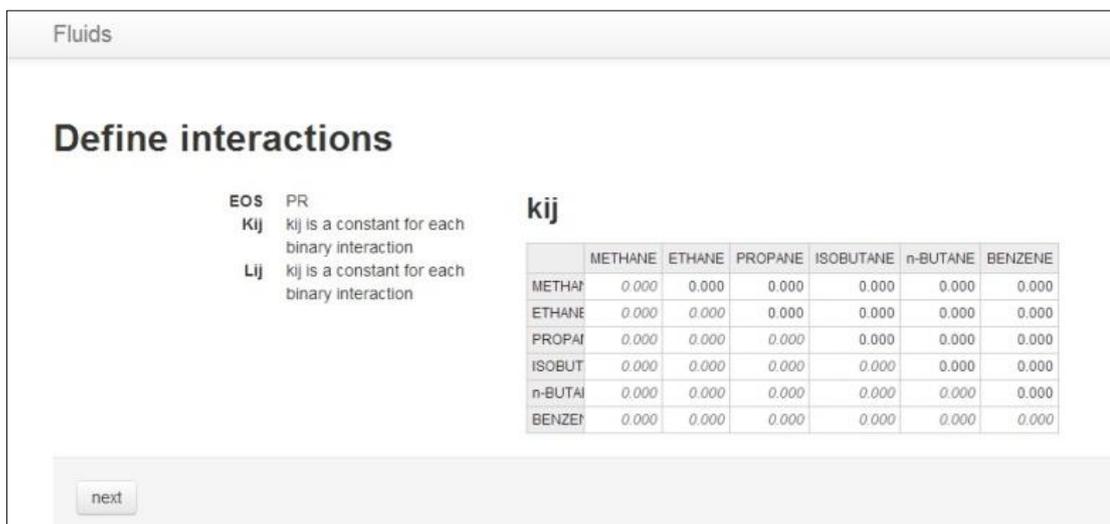


Figura 14. Matriz default de parámetro de interacción binaria k_{ij} .

Luego de cargar los datos la matriz se encuentra completa y haciendo click en el botón next, pasando a la siguiente etapa como se observa en la Figura 15. Donde se observan tres campos, cada uno de ellos presenta información que se ha cargado en el proyecto y los datos obtenidos.

En el campo Diagram se encuentran todos los datos cargados en las etapas anteriores, y el gráfico de envolvente de fase PvsT con su respectivo punto crítico.

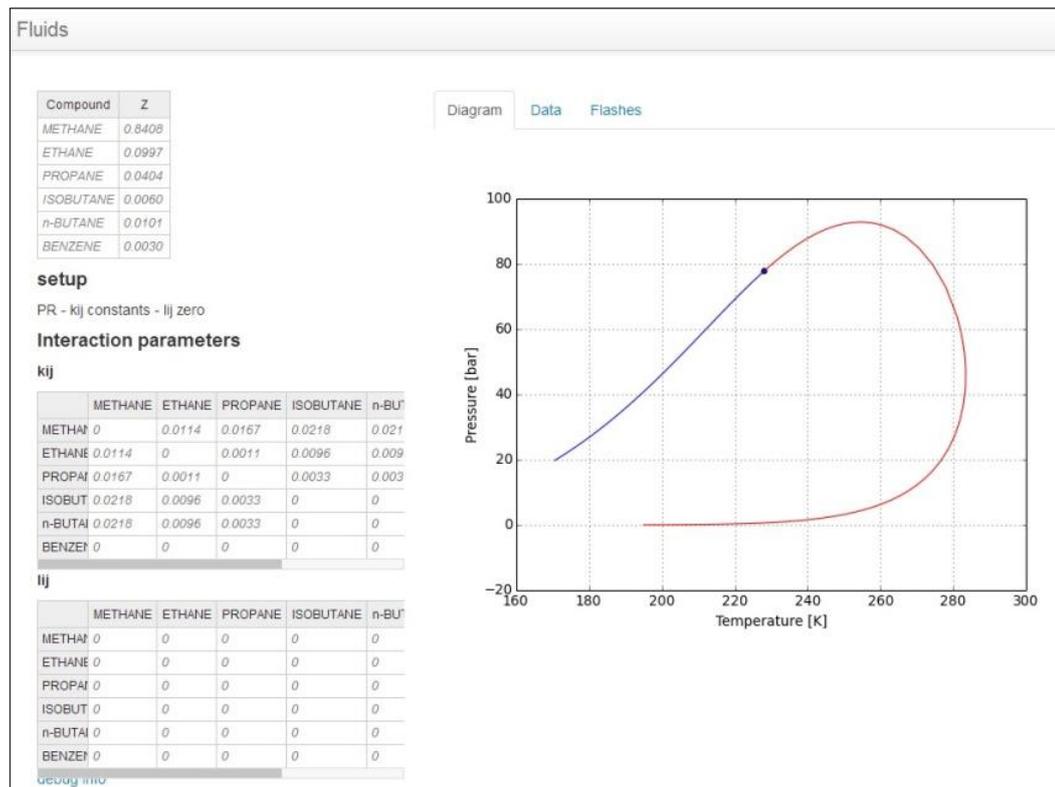


Figura 15. Información cargada en el proyecto y resultados obtenidos. Campo Diagram.

En el campo Data se observan todos los datos que se calcularon para hacer los gráficos pertinentes, como se observa en la Figura 16.

En el campo Flashes se observan la opción para calcular un flash, para ello se debe colocar el valor de P y T a la cual se desea calcular el mismo, como se ve en la Figura 17.

Se toman valores arbitrarios de Presión y Temperatura, que se sacaron de la tabla de valores del campo Data y luego se hace click en calculate new flash, apareciendo la información del cálculo como se ilustra en la Figura 17.

Fluids

Compound	Z
METHANE	0.8408
ETHANE	0.0997
PROPANE	0.0404
ISOBUTANE	0.0060
n-BUTANE	0.0101
BENZENE	0.0030

Diagram Data Flashes

Envelope

P [bar]	T [K]	ρ [mol/L]
0.02657	195	0.001639
0.0297	195.9805	0.001823
0.03582	197.6564	0.002181
0.04299	199.3181	0.002596
0.05134	200.964	0.003074
0.06099	202.5923	0.003623
0.0721	204.2011	0.00425
0.08479	205.7888	0.00496
0.09921	207.3533	0.00576
0.1155	208.8927	0.006657
0.1338	210.4052	0.007656
0.1542	211.8887	0.008763
0.1768	213.3411	0.00998
0.2016	214.7605	0.01131
0.2288	216.1449	0.01276
0.2584	217.4921	0.01432
0.2902	218.8001	0.01599
0.3244	220.0669	0.01777
0.3607	221.2905	0.01966
0.399	222.4688	0.02164
0.441	223.6491	0.02379
0.4874	224.843	0.02617
0.5386	226.0506	0.02877
0.5953	227.2721	0.03164

Critical points

	P [bar]	T [K]	ρ [mol/L]
1	77.85	228.1262	12.61

setup
PR - kij constants - Iij zero

Interaction parameters

kij

	METHANE	ETHANE	PROPANE	ISOBUTANE	n-BU
METHAN	0	0.0114	0.0167	0.0218	0.021
ETHANE	0.0114	0	0.0011	0.0096	0.009
PROPAN	0.0167	0.0011	0	0.0033	0.003
ISOBUT	0.0218	0.0096	0.0033	0	0
n-BUTAN	0.0218	0.0096	0.0033	0	0
BENZEN	0	0	0	0	0

Iij

	METHANE	ETHANE	PROPANE	ISOBUTANE	n-BU
METHAN	0	0	0	0	0
ETHANE	0	0	0	0	0
PROPAN	0	0	0	0	0
ISOBUT	0	0	0	0	0
n-BUTAN	0	0	0	0	0
BENZEN	0	0	0	0	0

debug info

Figura 16. Datos calculados, campo Data.

Fluids

Compound	Z
METHANE	0.9408
ETHANE	0.0447
n-PENTANE	0.0145

Diagram Data Flashes

Pressure [bar]
11.01

Temperature [K]
260.7748

Calculate new flash

T 260.7748 [K]
P 11.01 [bar]
 β 265807.452557
 ρ liquid 0.551001094127 [mol/L]
 ρ vapor 0.551001000839 [mol/L]

Compou	X	Y
METHAN	0.9757	0.9757
ETHAN	0.0214	0.0214
n-PENTAN	0.0029	0.0029

setup
RKPR - kij constants - Iij zero

Interaction parameters

kij

	METHANE	ETHANE	n-PENTANE
METHAN	0	0	0
ETHAN	0	0	0
n-PENT.	0	0	0

Iij

	METHANE	ETHANE	n-PENTANE
METHAN	0	0	0
ETHAN	0	0	0
n-PENT.	0	0	0

debug info

Figura 17. Cálculo de flash a una determinada P y T.

Si se hace click en Fluids se volverá a la página de inicio, donde se observa el proyecto con el cual se ha estado trabajando como se ve en la Figura 18.

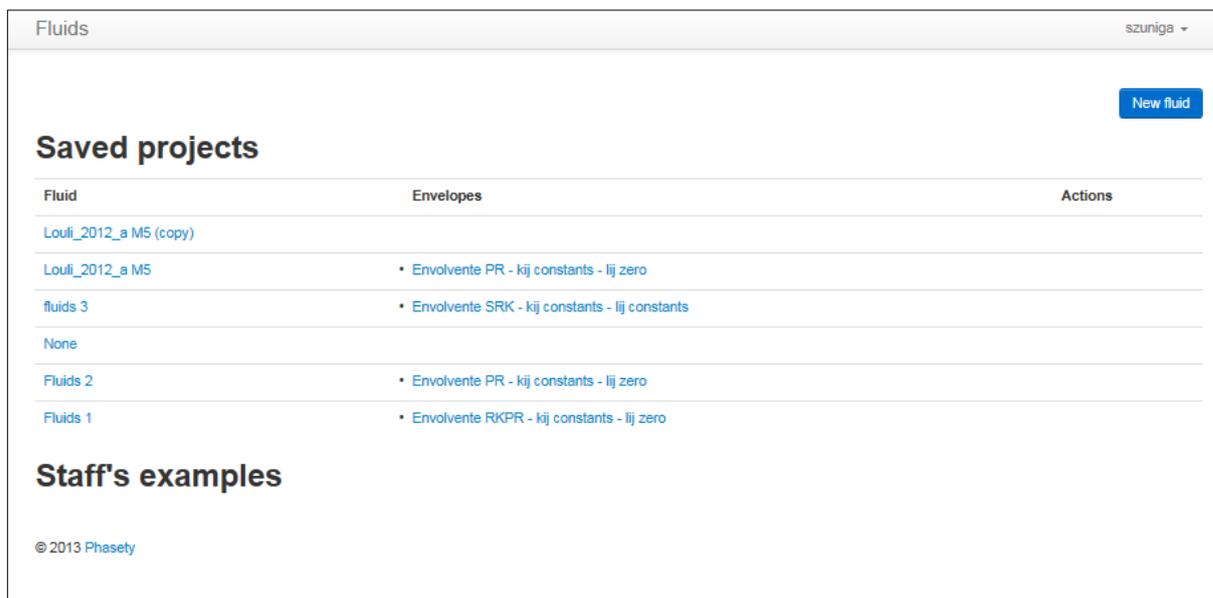


Figura 18. Proyectos trabajados en Fluids.

En caso de querer modificar el proyecto, se hace una copia guardando el proyecto inicial, mientras sus modificaciones se guardan como un proyecto nuevo.

Anexo IV

Tutorial de Sur

Se presentan a continuación los documentos que servirán de guía introductoria al uso de la librería Sur. Se expone en primer lugar, el desarrollo de un caso completo y en posteriores documentos la especificación de algunas funciones de Sur.

Anexo V

Tabla A. Datos experimentales- puntos de saturación líquido-vapor de fluido “dead oil” de la publicación de Al Ghafri et al.(19).

Dead Oil	
Temperatura (K)	Presión (Bar)
298.15	0.11
373.15	2.05
423.15	3.40

Tabla B. Datos experimentales- puntos de saturación líquido-vapor de fluido “live oil” de la publicación de Al Ghafri et al. (19).

Live Oil	
Temperatura (K)	Presión (Bar)
298.15	8.71
323.15	10.21
373.15	12.25
423.15	13.20

Tabla C. Datos experimentales- puntos de saturación líquido-vapor de fluido “intermedio pesado” de la publicación de Floter et al. (37).

Intermedio Pesado	
Temperatura (K)	Presión (Bar)
316.98	62.74
317.68	62.64
319.58	62.34
321.53	62.04
323.39	61.84
325.20	61.54
330.74	60.94
339.63	59.94
348.64	59.03
362.97	57.73
377.48	56.53
390.88	55.43
405.77	54.33
419.44	53.23
434.10	52.03
448.22	50.83

Tabla D. Datos experimentales- puntos de saturación líquido-vapor de fluido “gas y condensado” de la publicación de Shariati et al. (54).

Gas y Condensado					
Muestra N° 1		Muestra N° 3		Muestra N° 4	
T (K)	P (Bar)	T (K)	P (Bar)	T (K)	P (Bar)
244.62	147.44	456.51	30.67	416.96	14.09
248.99	153.79	459.01	35.65	431.14	14.59
253.99	160.59	460.81	40.64	435.60	15.59
258.70	166.59	462.36	45.63	439.12	16.58
263.75	172.64	463.78	50.62	443.85	18.08
268.57	177.94	464.69	55.62	448.26	20.57

Gas y Condensado					
Muestra N° 1		Muestra N° 3		Muestra N° 4	
T (K)	P (Bar)	T (K)	P (Bar)	T (K)	P (Bar)
273.72	183.09	465.26	60.61	451.10	23.06
274.35	183.69	465.33	65.61	454.10	25.54
274.75	183.99	465.21	70.61	455.72	28.04
275.31	184.59	464.84	75.60	457.90	30.53
276.08	185.24	464.54	80.60	459.58	33.04
276.50	185.69	464.26	85.60	460.75	35.53
278.74	187.64	463.69	90.60	462.81	40.53
283.60	191.74	462.33	95.60	464.56	45.53
288.64	195.64	461.00	100.60	465.45	50.53
293.52	199.09	459.68	105.60	466.16	55.53
298.61	202.34	458.06	110.60	466.87	60.53
303.42	205.09	456.36	115.60	467.55	65.53
308.48	207.64	454.45	120.60	467.91	70.53
313.60	209.89	452.29	125.60		
318.45	211.79	450.07	130.59		
323.28	213.29	458.24	110.59		
338.20	215.79	454.91	120.59		
346.76	216.24	450.66	130.60		
357.47	215.44	448.45	135.60		
368.27	213.34	446.22	140.60		
378.00	210.49	443.43	145.60		
388.49	205.39	441.01	150.60		
390.68	204.24	437.96	155.60		
393.32	202.49	434.71	160.60		
398.35	199.29	431.31	165.60		
403.40	195.59	427.58	170.60		
408.51	191.19				
411.12	188.99				
413.81	186.79				

Tabla E. Datos experimentales- puntos de saturación líquido-vapor de fluido “intermedio volátil” de la publicación de Atilhan et al. (21).

Intermedio Volátil	
Temperatura (K)	Presión (Bar)
325.1	35.7
322.5	72.42
313.9	93.48
302.1	108.56
286.5	114.25
275.5	114.29
264.5	111.66

Tabla F. Datos experimentales- puntos de saturación líquido-vapor de fluido “gas natural” de la publicación de Louli et al. (45).

Gas Natural	
Temperatura (K)	Presión (Bar)
259.4	95.5
261.1	94.4
262.9	93.2
264.2	92.0
265.5	90.8
266.8	88.7
268.6	85.7

Gas Natural	
Temperatura (K)	Presión (Bar)
270.5	82.0
271.4	79.4
273.0	76.0
273.6	73.1
275.1	68.2
276.0	64.8
276.4	60.1
276.7	55.5
277.1	53.0
277.3	47.2
277.3	41.6
276.9	37.0
276.2	32.0
275.2	27.6
273.7	22.4
271.4	16.9
269.4	14.0
268.1	12.1
264.9	8.8
260.0	5.4
255.2	2.9

Anexo VI

Tabla A. Tabla general con parámetros de interacción binaria relevados de las publicaciones pertenecientes a la base de datos.

Nº	CÓDIGO PAPER	AÑO	EOS	SISTEMA	Valor Kij	Valor Lij	T (K)
1	Somait_1978_a	1978	Redlich Kwon	methane/ nitrogen	0.0400	-0.00078	-
2	Somait_1978_a	1978	Redlich Kwon	carbon dioxide/ nitrogen	0.0049	-0.00450	-
3	Somait_1978_a	1978	Redlich Kwon	methane/ carbon dioxide	0.1060	0.00240	-
4	Shibata_1989_c	1989	Peng Robinson	cyclohexane/ carbon dioxide	0.1100	-	366.50
5	Shibata_1989_c	1989	Peng Robinson	cyclohexane/ nitrogen	0.1090	-	410.90
6	Shibata_1989_c	1989	Peng Robinson	cyclohexane/ carbon dioxide	0.1030	-	366.50
7	Shibata_1989_c	1989	Peng Robinson	cyclohexane/ nitrogen	0.0760	-	410.90
8	Chylinski_2002_a	2002	Peng Robinson	methane/ n-hexane	0.0435	-	348.15
9	Chylinski_2002_a	2002	Peng Robinson	methane/ n-hexane	0.0401	-	348.15
10	Chylinski_2002_a	2002	Peng Robinson	methane/ n-hexane	0.0354	-	348.15
11	Cristancho_2011_a	2011	Peng Robinson	methane/ ethane	-0.0021	-	-
12	Cristancho_2011_a	2011	Peng Robinson	propane/ methane	-0.0029	-	-
13	Cristancho_2011_a	2011	Peng Robinson	propane/ ethane	0.0080	-	-
14	Shariati_1998_a	1998	Peng Robinson	n-octane/ carbon dioxide	0.1300	-	-
15	Shariati_1998_a	1998	Peng Robinson	n-nonane/ carbon dioxide	0.1300	-	-
16	Shariati_1998_a	1998	Peng Robinson	n-decane/ carbon dioxide	0.1100	-	-
17	Shariati_1998_a	1998	Peng Robinson	n-undecane/ carbon dioxide	0.1100	-	-
18	Shariati_1998_a	1998	Peng Robinson	n-dodecane/ carbon dioxide	0.1100	-	-
19	Shariati_1998_a	1998	Peng Robinson	ethylbenzene/ carbon dioxide	0.1100	-	-
20	Shariati_1998_a	1998	Peng Robinson	naphtalene/ carbon dioxide	0.2000	-	-
21	Shariati_1998_a	1998	Peng Robinson	xylene/ carbon dioxide	0.1100	-	-
22	Shariati_1998_a	1998	Peng Robinson	methylcyclohexane/ carbon dioxide	0.1300	-	-
23	Shariati_1998_b	1998	Peng Robinson	cyclo-octane/ methane	0.0500	-	-
24	Shariati_1998_b	1998	Peng Robinson	n-decane/ methane	0.0480	-	-
25	Shariati_1998_b	1998	Peng Robinson	naphtalene/ methane	0.0770	-	-
26	Shariati_1998_b	1998	Peng Robinson	n-heptane/ methane	0.0450	-	-
27	Shariati_1998_b	1998	Peng Robinson	toluene/ methane	0.0410	-	-
28	Shariati_1998_b	1998	Peng Robinson	methylcyclohexane/ methane	0.0550	-	-
29	Shariati_1998_b	1998	Peng Robinson	cyclohexane/ methane	0.0410	-	-
30	Shariati_1998_b	1998	Peng Robinson	n-octane/ methane	0.0470	-	-
31	Shariati_1998_b	1998	Peng Robinson	methylxylene/ methane	0.0530	-	-
32	Shariati_1998_b	1998	Peng Robinson	n-nonane/ methane	0.0480	-	-
33	Shariati_1998_b	1998	Peng Robinson	ethylbenzene/ methane	0.0590	-	-
34	Shariati_1998_b	1998	Peng Robinson	trimethylpentane/ methane	0.0450	-	-
35	Shariati_1998_b	1998	Peng Robinson	n-hexane/ methane	0.0410	-	-
36	Shariati_1998_b	1998	Peng Robinson	benzene/ methane	0.0270	-	-
37	Al-Sahhaf_1983_a	1983	Peng Robinson	nitrogen/ methane	0.0340	-	220-270
38	Al-Sahhaf_1983_a	1983	Peng Robinson	nitrogen/ carbon dioxide	-0.0130	-	112-180
39	Al-Sahhaf_1983_a	1983	Peng Robinson	methane/ carbon dioxide	0.0950	-	220-270
40	Uribe Vargas_2004_a	2004	Peng Robinson	n-hexane/ nitrogen	0.3250	-	-
41	Uribe Vargas_2004_a	2004	Peng Robinson	n-decane/ nitrogen	0.4080	-	-
42	Uribe Vargas_2004_a	2004	Peng Robinson	n-hexane/ n-decane	-0.0880	-	-
43	Uribe Vargas_2005_b	2005	Peng Robinson	n-hexane/ methane	0.0616	-	-
44	Uribe Vargas_2005_b	2005	Peng Robinson	n-hexane/ nitrogen	0.2599	-	-
45	Uribe Vargas_2005_b	2005	Peng Robinson	n-decane/ methane	0.0976	-	-
46	Uribe Vargas_2005_b	2005	Peng Robinson	n-decane/ nitrogen	0.4060	-	-
47	Uribe Vargas_2005_b	2005	Peng Robinson	n-hexane/ n-decane	-0.1190	-	-
48	Uribe Vargas_2005_b	2005	Peng Robinson	methane/ nitrogen	0.0311	-	-

Tabla B. Tabla de parámetros de interacción binaria para EOS PR extraída de la bibliografía Ali Danesh(1).

Nº	SISTEMA CONSIDERADO	Valor Kij
1	methane/ nitrogen	0.0311
2	methane/ carbon dioxide	0.1070
3	ethane/ nitrogen	0.0515
4	ethane/ carbon dioxide	0.1322
5	ethane/ methane	0.0026
6	propane/ nitrogen	0.0852
7	propane/ carbon dioxide	0.1241
8	propane/methane	0.0140
9	propane/ ethane	0.0011
10	isobutane/ nitrogen	0.1000
11	isobutane/ carbon dioxide	0.1400
12	isobutane/ methane	0.0256
13	isobutane/ ethane	-0.0067
14	isobutane/ propane	-0.0078
15	n-butane/ nitrogen	0.0711
16	n-butane/ carbon dioxide	0.1333
17	n-butane/ methane	0.0133
18	n-butane/ ethane	0.0096
19	n-butane/ propane	0.0033
20	n-butane/ isobutane	0.0000
21	isopentane/ nitrogen	0.1000
22	isopentane/ carbon dioxide	0.1400
23	isopentane/ methane	-0.0056
24	isopentane/ ethane	0.0080
25	isopentane/ propane	0.0111
26	isopentane/ isobutane	-0.0040
27	isopentane/ n-butane	0.0170
28	neopentane/ nitrogen	0.1000
29	neopentane/ carbon dioxide	0.1400
30	neopentane/ methane	-0.0056
31	neopentane/ ethane	0.0080
32	neopentane/ propane	0.0111
33	neopentane/ isobutane	-0.0040
34	neopentane/ n-butane	0.0170
35	n-pentane/ nitrogen	0.1000
36	n-pentane/ carbon dioxide	0.1400
37	n-pentane/ methane	0.0236
38	n-pentane/ ethane	0.0078
39	n-pentane/ propane	0.0120
40	n-pentane/ isobutane	0.0020
41	n-pentane/ n-butane	0.0170
42	n-hexane/ nitrogen	0.1496
43	n-hexane/ carbon dioxide	0.1450
44	n-hexane/ methane	0.0422
45	n-hexane/ ethane	0.0140
46	n-hexane/ propane	0.0267
47	n-hexane/ isobutane	0.0240
48	n-hexane/ n-butane	0.0174
49	n-heptane/ nitrogen	0.1441
50	n-heptane/ carbon dioxide	0.1450
51	n-heptane/ methane	0.0352
52	n-heptane/ ethane	0.0150
53	n-heptane/ propane	0.0560
54	n-heptane/ isobutane	0.0250
55	n-heptane/ n-butane	0.0190

Nº	SISTEMA CONSIDERADO	Valor Kij
56	n-octane/ nitrogen	0.1500
57	n-octane/ carbon dioxide	0.1400
58	n-octane/ methane	0.0470
59	n-octane/ ethane	0.0160
60	n-octane/ propane	0.0590
61	n-octane/ isobutane	0.0260
62	n-octane/ n-butane	0.0120
63	n-nonane/ nitrogen	0.1550
64	n-nonane/ carbon dioxide	0.0145
65	n-nonane/ methane	0.0474
66	n-nonane/ ethane	0.0190
67	n-nonane/ propane	0.0070
68	n-nonane/ isobutane	0.0060
69	n-nonane/ n-butane	0.0100
70	n-decane/ nitrogen	0.1550
71	n-undecane/ nitrogen	0.1550
72	n-dodecane/ nitrogen	0.1550
73	n-tridecane/ nitrogen	0.1550
74	n-tetradecane/ nitrogen	0.1550
75	n-decane/ carbon dioxide	0.0145
76	n-undecane/ carbon dioxide	0.0145
77	n-dodecane/ carbon dioxide	0.0145
78	n-tridecane/ carbon dioxide	0.0145
79	n-tetradecane/ carbon dioxide	0.0145
80	n-decane a n-tetradecane/ methane	0.0500
81	n-decane a n-tetradecane/ ethane	0.0300
82	n-decane a n-tetradecane/ propane	0.0200
83	n-decane a n-tetradecane/ isobutane	0.0100
84	n-decane a n-tetradecane/ n-butane	0.0010
85	n-pentadecane a n-nonadecane/ nitrogen	0.1550
86	n-pentadecane a n-nonadecane/carbon dioxide	0.0145
87	n-pentadecane a n-nonadecane/ methane	0.0600
88	n-pentadecane a n-nonadecane/ ethane	0.0400
89	n-pentadecane a n-nonadecane/ propane	0.0250
90	n-pentadecane a n-nonadecane/ isobutane	0.0150
91	n-pentadecane a n-nonadecane/ n-butane	0.0100
92	n-eicosane a n-tetracosane/ nitrogen	0.1550
93	n-eicosane a n-tetracosane/ carbon dioxide	0.0145
94	n-eicosane a n-tetracosane/ methane	0.0700
95	n-eicosane a n-tetracosane/ ethane	0.0500
96	n-eicosane a n-tetracosane/ propane	0.0300
97	n-eicosane a n-tetracosane/ isobutane	0.0200
98	n-eicosane a n-tetracosane/ n-butane	0.0015

Tabla C. Tabla de parámetros de interacción binaria extraída de la bibliografía Pedersen & Christensen (2).

	SISTEMA	Kij
1	carbon dioxide-nitrogen	-0.032
2	hidrogen sulfure-nitrogen	0.170
3	hidrogen sulfure-carbon dioxide	0.099
4	methane-nitrogen	0.028
5	methane-carbon dioxide	0.120
6	methane-hidrogen sulfure	0.080
7	ethane-nitrogen	0.041
8	ethane-carbon dioxide	0.120
9	ethane-hidrogen sulfure	0.085

	SISTEMA	Kij
10	propane-nitrogen	0.076
11	propane-carbon dioxide	0.120
12	propane-hidrogen sulfure	0.089
13	isobutane-nitrogen	0.094
14	isobutane-carbon dioxide	0.120
15	isobutane-hidrogen sulfure	0.051
16	n-butane-nitrogen	0.070
17	n-butane-carbon dioxide	0.120
18	n-butane-hidrogen sulfure	0.060
19	isopentane-nitrogen	0.087
20	isopentane-carbon dioxide	0.120
21	isopentane-hidrogen sulfure	0.069
22	isopentane-nitrogen	0.088
23	n-pentane-carbon dioxide	0.120
24	n-pentane-hidrogen sulfure	0.069
25	n-hexane-nitrogen	0.080
26	n-hexane-carbon dioxide	0.120
27	n-hexane-hidrogen sulfure	0.050

Tabla D. Tabla de parámetros de interacción binaria extraída de la bibliografía Abbas Firoozabadi (72).

	SISTEMA	Kij
1	methane-nitrogen	0.15
2	methane-carbon dioxide	0.10
3	methane-hidrogen sulfure	0.10

Tablas E. Matriz default de valores de parámetros de interacción binaria Kij correspondientes a la ecuación de estado PR.

	N ₂	CO ₂	H ₂ S	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
N ₂		-0.0225	0.1700	0.0242	0.0587	0.0855	0.1064	0.1227	0.1354	0.1452	0.1529
CO ₂	-0.0225		0.0990	0.0884	0.1184	0.1338	0.1417	0.1457	0.1478	0.1489	0.1494
H ₂ S	0.1700	0.0990		0.0800	0.0850	0.0890	0.0600	0.0690	0.0500	0.0500	0.0500
C1	0.0242	0.0884	0.0800		0.0114	0.0167	0.0218	0.0265	0.0311	0.0354	0.0396
C2	0.0587	0.1184	0.0850	0.0114		0.0011	0.0096	0.0078	0.0140	0.0150	0.0160
C3	0.0855	0.1338	0.0890	0.0167	0.0011		0.0033	0.0120	0.0267	0.0560	0.0590
C4	0.1064	0.1417	0.0600	0.0218	0.0096	0.0033		-	-	-	-
C5	0.1227	0.1457	0.0690	0.0265	0.0078	0.0120	-		-	-	-
C6	0.1354	0.1478	0.0500	0.0311	0.0140	0.0267	-	-		-	-
C7	0.1452	0.1489	0.0500	0.0354	0.0150	0.0560	-	-	-		-
C8	0.1529	0.1494	0.0500	0.0396	0.0160	0.0590	-	-	-	-	
C9	0.1589	0.1497	0.0500	0.0435	0.0190	0.0070	-	-	-	-	-
C10	0.1636	0.1498	0.0500	0.0472	0.0300	0.0200	-	-	-	-	-
C11	0.1672	0.1499	0.0500	0.0508	0.0300	0.0200	-	-	-	-	-
C12	0.1700	0.1500	0.0500	0.0541	0.0300	0.0200	-	-	-	-	-
C13	0.1722	0.1500	0.0500	0.0574	0.0300	0.0200	-	-	-	-	-
C14	0.1740	0.1500	0.0500	0.0604	0.0300	0.0200	-	-	-	-	-
C15	0.1753	0.1500	0.0500	0.0633	0.0400	0.0250	-	-	-	-	-
C16	0.1763	0.1500	0.0500	0.0661	0.0400	0.0250	-	-	-	-	-
C17	0.1771	0.1500	0.0500	0.0687	0.0400	0.0250	-	-	-	-	-
C18	0.1778	0.1500	0.0500	0.0712	0.0400	0.0250	-	-	-	-	-
C19	0.1783	0.1500	0.0500	0.0736	0.0400	0.0250	-	-	-	-	-
C20	0.1787	0.1500	0.0500	0.0759	0.0500	0.0300	-	-	-	-	-
C21	0.1790	0.1500	0.0500	0.0780	0.0500	0.0300	-	-	-	-	-
C22	0.1792	0.1500	0.0500	0.0801	0.0500	0.0300	-	-	-	-	-

	N ₂	CO ₂	H ₂ S	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
C23	0.1794	0.1500	0.0500	0.0820	0.0500	0.0300	-	-	-	-	-
C24	0.1795	0.1500	0.0500	0.0839	0.0500	0.0300	-	-	-	-	-
C25	0.1796	0.1500	0.0500	0.0856	-	-	-	-	-	-	-
C26	0.1797	0.1500	0.0500	0.0873	-	-	-	-	-	-	-
C27	0.1798	0.1500	0.0500	0.0889	-	-	-	-	-	-	-
C28	0.1798	0.1500	0.0500	0.0904	-	-	-	-	-	-	-
C29	0.1799	0.1500	0.0500	0.0919	-	-	-	-	-	-	-
C30	0.1799	0.1500	0.0500	0.0932	-	-	-	-	-	-	-

	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19
N2	0.1589	0.1636	0.1672	0.1700	0.1722	0.1740	0.1753	0.1763	0.1771	0.1778	0.1783
CO2	0.1497	0.1498	0.1499	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500
H2S	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500
C1	0.0435	0.0472	0.0508	0.0541	0.0574	0.0604	0.0633	0.0661	0.0687	0.0712	0.0736
C2	0.0190	0.0300	0.0300	0.0300	0.0300	0.0300	0.0400	0.0400	0.0400	0.0400	0.0400
C3	0.0070	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0250	0.0250	0.0250	0.0250	0.0250
C4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30
N2	0.1787	0.1790	0.1792	0.1794	0.1795	0.1796	0.1797	0.1798	0.1798	0.1799	0.1799
CO2	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500
H2S	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500
C1	0.0759	0.0780	0.0801	0.0820	0.0839	0.0856	0.0873	0.0889	0.0904	0.0919	0.0932
C2	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	-	-	-	-	-	-
C3	0.0300	0.0300	0.0300	0.0300	0.0300	-	-	-	-	-	-
C4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30
C11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tablas F. Matriz default de valores de parámetros de interacción binaria Lij entre n-
alcanos correspondientes a la ecuación de estado RKPR.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
C1	-	-0.00790	-0.04225	-0.06565	-0.08474	-0.10288	-0.11875	-0.13141	-0.14036	-0.14552
C2	-0.00790	-	-0.01050	-0.04378	-0.06162	-0.07988	-0.09677	-0.11080	-0.12100	-0.12699
C3	-0.04225	-0.01050	-	-0.01158	-0.01991	-0.02740	-0.03368	-0.03853	-0.04189	-0.04380
C4	-0.06565	-0.04378	-0.01158	-	-0.00715	-0.01299	-0.01754	-0.02088	-0.02310	-0.02434
C5	-0.08474	-0.06162	-0.01991	-0.00715	-	-0.00549	-0.00976	-0.01289	-0.01498	-0.01615
C6	-0.10288	-0.07988	-0.02740	-0.01299	-0.00549	-	-0.00407	-0.00706	-0.00905	-0.01016
C7	-0.11875	-0.09677	-0.03368	-0.01754	-0.00976	-0.00407	-	-0.00288	-0.00480	-0.00587
C8	-0.13141	-0.11080	-0.03853	-0.02088	-0.01289	-0.00706	-0.00288	-	-0.00187	-0.00291
C9	-0.14036	-0.12100	-0.04189	-0.02310	-0.01498	-0.00905	-0.00480	-0.00187	-	-0.00102
C10	-0.14552	-0.12699	-0.04380	-0.02434	-0.01615	-0.01016	-0.00587	-0.00291	-0.00102	-
C11	-0.14714	-0.12888	-0.04439	-0.02472	-0.01651	-0.01050	-0.00620	-0.00323	-0.00134	-0.00031
C12	-0.14570	-0.12720	-0.04387	-0.02438	-0.01619	-0.01020	-0.00590	-0.00295	-0.00106	-0.00004
C13	-0.14179	-0.12266	-0.04242	-0.02345	-0.01531	-0.00936	-0.00510	-0.00216	-0.00029	0.00073
C14	-0.13603	-0.11604	-0.04027	-0.02204	-0.01398	-0.00810	-0.00388	-0.00098	0.00088	0.00189
C15	-0.12898	-0.10806	-0.03761	-0.02025	-0.01231	-0.00650	-0.00234	0.00053	0.00236	0.00335
C16	-0.12114	-0.09938	-0.03460	-0.01819	-0.01037	-0.00465	-0.00056	0.00226	0.00406	0.00504
C17	-0.11293	-0.09047	-0.03140	-0.01592	-0.00824	-0.00262	0.00140	0.00417	0.00594	0.00690
C18	-0.10465	-0.08172	-0.02811	-0.01352	-0.00598	-0.00047	0.00347	0.00619	0.00793	0.00887
C19	-0.09655	-0.07337	-0.02483	-0.01104	-0.00365	0.00175	0.00561	0.00828	0.00998	0.01090
C20	-0.08879	-0.06559	-0.02162	-0.00852	-0.00129	0.00400	0.00779	0.01039	0.01206	0.01297
C21	-0.08147	-0.05846	-0.01852	-0.00601	0.00107	0.00625	0.00996	0.01251	0.01414	0.01503
C22	-0.07465	-0.05201	-0.01557	-0.00352	0.00341	0.00847	0.01210	0.01460	0.01620	0.01706
C23	-0.06836	-0.04622	-0.01280	-0.00109	0.00569	0.01065	0.01420	0.01665	0.01821	0.01906
C24	-0.06260	-0.04107	-0.01019	0.00127	0.00791	0.01276	0.01624	0.01863	0.02016	0.02099
C25	-0.05735	-0.03651	-0.00777	0.00355	0.01005	0.01480	0.01821	0.02055	0.02205	0.02286
C26	-0.05259	-0.03248	-0.00553	0.00574	0.01211	0.01676	0.02010	0.02240	0.02386	0.02466
C27	-0.04828	-0.02895	-0.00346	0.00784	0.01408	0.01864	0.02191	0.02416	0.02560	0.02638
C28	-0.04440	-0.02584	-0.00155	0.00983	0.01595	0.02043	0.02363	0.02584	0.02725	0.02801
C29	-0.04090	-0.02311	0.00020	0.01173	0.01773	0.02212	0.02527	0.02743	0.02882	0.02957
C30	-0.03775	-0.02071	0.00181	0.01353	0.01942	0.02373	0.02682	0.02894	0.03030	0.03104

	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
C1	-0.14714	-0.14570	-0.14179	-0.13603	-0.12898	-0.12114	-0.11293	-0.10465	-0.09655	-0.08879
C2	-0.12888	-0.12720	-0.12266	-0.11604	-0.10806	-0.09938	-0.09047	-0.08172	-0.07337	-0.06559
C3	-0.04439	-0.04387	-0.04242	-0.04027	-0.03761	-0.03460	-0.03140	-0.02811	-0.02483	-0.02162
C4	-0.02472	-0.02438	-0.02345	-0.02204	-0.02025	-0.01819	-0.01592	-0.01352	-0.01104	-0.00852
C5	-0.01651	-0.01619	-0.01531	-0.01398	-0.01231	-0.01037	-0.00824	-0.00598	-0.00365	-0.00129
C6	-0.01050	-0.01020	-0.00936	-0.00810	-0.00650	-0.00465	-0.00262	-0.00047	0.00175	0.00400
C7	-0.00620	-0.00590	-0.00510	-0.00388	-0.00234	-0.00056	0.00140	0.00347	0.00561	0.00779
C8	-0.00323	-0.00295	-0.00216	-0.00098	0.00053	0.00226	0.00417	0.00619	0.00828	0.01039
C9	-0.00134	-0.00106	-0.00029	0.00088	0.00236	0.00406	0.00594	0.00793	0.00998	0.01206
C10	-0.00031	-0.00004	0.00073	0.00189	0.00335	0.00504	0.00690	0.00887	0.01090	0.01297
C11		0.00028	0.00104	0.00219	0.00365	0.00534	0.00719	0.00916	0.01118	0.01324
C12	0.00028		0.00077	0.00192	0.00338	0.00508	0.00693	0.00890	0.01094	0.01300
C13	0.00104	0.00077		0.00116	0.00264	0.00434	0.00621	0.00819	0.01024	0.01232
C14	0.00219	0.00192	0.00116		0.00149	0.00321	0.00510	0.00710	0.00917	0.01127
C15	0.00365	0.00338	0.00264	0.00149		0.00175	0.00366	0.00569	0.00779	0.00992
C16	0.00534	0.00508	0.00434	0.00321	0.00175		0.00195	0.00401	0.00614	0.00830
C17	0.00719	0.00693	0.00621	0.00510	0.00366	0.00195		0.00210	0.00427	0.00647
C18	0.00916	0.00890	0.00819	0.00710	0.00569	0.00401	0.00210		0.00221	0.00445
C19	0.01118	0.01094	0.01024	0.00917	0.00779	0.00614	0.00427	0.00221		0.00229
C20	0.01324	0.01300	0.01232	0.01127	0.00992	0.00830	0.00647	0.00445	0.00229	
C21	0.01530	0.01506	0.01439	0.01337	0.01204	0.01046	0.00867	0.00669	0.00457	0.00233
C22	0.01733	0.01709	0.01644	0.01544	0.01414	0.01260	0.01084	0.00891	0.00683	0.00464
C23	0.01932	0.01909	0.01845	0.01747	0.01620	0.01468	0.01296	0.01108	0.00904	0.00690
C24	0.02125	0.02102	0.02040	0.01944	0.01819	0.01671	0.01503	0.01318	0.01119	0.00909
C25	0.02311	0.02289	0.02228	0.02134	0.02012	0.01867	0.01702	0.01521	0.01327	0.01121
C26	0.02490	0.02469	0.02409	0.02317	0.02197	0.02055	0.01894	0.01716	0.01526	0.01324
C27	0.02661	0.02640	0.02582	0.02491	0.02375	0.02235	0.02077	0.01903	0.01716	0.01519
C28	0.02825	0.02804	0.02746	0.02658	0.02543	0.02407	0.02252	0.02081	0.01898	0.01704
C29	0.02980	0.02959	0.02903	0.02816	0.02704	0.02570	0.02417	0.02250	0.02070	0.01880
C30	0.03127	0.03107	0.03051	0.02966	0.02856	0.02724	0.02575	0.02410	0.02234	0.02047

	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30
C1	-0.08147	-0.07465	-0.06836	-0.06260	-0.05735	-0.05259	-0.04828	-0.04440	-0.04090	-0.03775
C2	-0.05846	-0.05201	-0.04622	-0.04107	-0.03651	-0.03248	-0.02895	-0.02584	-0.02311	-0.02071
C3	-0.01852	-0.01557	-0.01280	-0.01019	-0.00777	-0.00553	-0.00346	-0.00155	0.00020	0.00181
C4	-0.00601	-0.00352	-0.00109	0.00127	0.00355	0.00574	0.00784	0.00983	0.01173	0.01353
C5	0.00107	0.00341	0.00569	0.00791	0.01005	0.01211	0.01408	0.01595	0.01773	0.01942
C6	0.00625	0.00847	0.01065	0.01276	0.01480	0.01676	0.01864	0.02043	0.02212	0.02373
C7	0.00996	0.01210	0.01420	0.01624	0.01821	0.02010	0.02191	0.02363	0.02527	0.02682
C8	0.01251	0.01460	0.01665	0.01863	0.02055	0.02240	0.02416	0.02584	0.02743	0.02894
C9	0.01414	0.01620	0.01821	0.02016	0.02205	0.02386	0.02560	0.02725	0.02882	0.03030
C10	0.01503	0.01706	0.01906	0.02099	0.02286	0.02466	0.02638	0.02801	0.02957	0.03104
C11	0.01530	0.01733	0.01932	0.02125	0.02311	0.02490	0.02661	0.02825	0.02980	0.03127
C12	0.01506	0.01709	0.01909	0.02102	0.02289	0.02469	0.02640	0.02804	0.02959	0.03107
C13	0.01439	0.01644	0.01845	0.02040	0.02228	0.02409	0.02582	0.02746	0.02903	0.03051
C14	0.01337	0.01544	0.01747	0.01944	0.02134	0.02317	0.02491	0.02658	0.02816	0.02966
C15	0.01204	0.01414	0.01620	0.01819	0.02012	0.02197	0.02375	0.02543	0.02704	0.02856
C16	0.01046	0.01260	0.01468	0.01671	0.01867	0.02055	0.02235	0.02407	0.02570	0.02724
C17	0.00867	0.01084	0.01296	0.01503	0.01702	0.01894	0.02077	0.02252	0.02417	0.02575
C18	0.00669	0.00891	0.01108	0.01318	0.01521	0.01716	0.01903	0.02081	0.02250	0.02410
C19	0.00457	0.00683	0.00904	0.01119	0.01327	0.01526	0.01716	0.01898	0.02070	0.02234
C20	0.00233	0.00464	0.00690	0.00909	0.01121	0.01324	0.01519	0.01704	0.01880	0.02047
C21		0.00236	0.00466	0.00690	0.00907	0.01114	0.01313	0.01503	0.01682	0.01853
C22	0.00236		0.00236	0.00465	0.00686	0.00898	0.01101	0.01294	0.01478	0.01652
C23	0.00466	0.00236		0.00234	0.00460	0.00677	0.00884	0.01082	0.01270	0.01448
C24	0.00690	0.00465	0.00234		0.00231	0.00452	0.00664	0.00866	0.01058	0.01240
C25	0.00907	0.00686	0.00460	0.00231		0.00226	0.00443	0.00649	0.00845	0.01031
C26	0.01114	0.00898	0.00677	0.00452	0.00226		0.00221	0.00432	0.00632	0.00821

	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30
C27	0.01313	0.01101	0.00884	0.00664	0.00443	0.00221		0.00215	0.00419	0.00612
C28	0.01503	0.01294	0.01082	0.00866	0.00649	0.00432	0.00215		0.00208	0.00405
C29	0.01682	0.01478	0.01270	0.01058	0.00845	0.00632	0.00419	0.00208		0.00201
C30	0.01853	0.01652	0.01448	0.01240	0.01031	0.00821	0.00612	0.00405	0.00201	

Parámetros de interacción binaria K_{ij}^0 correspondientes a la serie metano- alcanos normales para la ecuación de estado RKPR.

	C1
C1	-
C2	0.00307
C3	0.0100
C4	0.02178
C5	0.03022
C6	0.03865
C7	0.04678
C8	0.05464
C9	0.06183
C10	0.06853
C11	0.07472
C12	0.07995
C13	0.08508
C14	0.08949
C15	0.09292
C16	0.09593
C17	0.09815
C18	0.10025
C19	0.10199
C20	0.10336
C21	0.10459
C22	0.10566
C23	0.10648

	C1
C24	0.10717
C25	0.10769
C26	0.10821
C27	0.10856
C28	0.10889
C29	0.10913
C30	0.10934
C32	0.10967
C34	0.10987
C36	0.10999
C38	0.11009
C40	0.11015
C42	0.00000
C44	0.11022
C46	0.11024
C48	0.00000
C50	0.00000
C52	0.00000
C54	0.11026
C56	0.00000
C58	0.00000
C60	0.11027

Anexo VII

En este anexo se adjunta la documentación correspondiente de Sur con la que se generaron algunas de las imágenes presentes en el capítulo número ocho.