

29
16



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EQUILIBRIO FISICO DE MEZCLAS
DE CO_2 - HIDROCARBUROS
UTILIZANDO ECUACIONES DE ESTADO
TIPO VAN DER WAALS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A
CARLOS GONZALEZ ARIAS
MEXICO, D.F. 1984



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

	Pág.
INTRODUCCION	
CAPITULO I.- TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES - - - - -	1
1).- Esencia del problema - - - - -	2
2).- Aplicación de la termodinámica a problemas de equilibrio entre fases - - - - -	5
i).- Sistema homogéneo cerrado - - - - -	6
ii).- Sistema homogéneo abierto - - - - -	10
iii).- Equilibrio en un sistema heterogéneo cerrado - - - - -	12
iv).- Definición de fugacidad - - - - -	13
CAPITULO II.- ECUACIONES DE ESTADO CUBICAS EN EL VOLUMEN - - - - -	18
1).- Fundamentos y aplicaciones en la industria - -	19
2).- Ecuaciones de estado cúbicas - - - - -	20
3).- Ecuaciones de estado tipo Van der Waals - - -	23
4).- Ecuaciones tipo VW usadas en la industria petrolera - - - - -	25
i).- Ecuación de Redlich-Kwong - - - - -	26
ii).- Ecuación de Soave - - - - -	27
iii).- Ecuación de Peng-Robinson - - - - -	28
iv).- Ecuación de Sánchez-Leiva - - - - -	30
CAPITULO III.- DESCRIPCION FENOMENOLOGICA DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES - - - - -	31
1).- Comportamiento de fase de las sustancias puras	32

2).	- Diagramas de equilibrio de fases para mezclas - - - - -	36
i).	- Equilibrio líquido-vapor para sistemas completamente miscibles en la fase líquida - - - - -	36
ii).	- Fenómenos críticos y condensación retrógrada - - - - -	38
iii).	- Diagramas de composición para mezclas de dos componentes completamente miscibles (equilibrio líquido-vapor). - - -	43
iv).	- Diagramas de equilibrio entre fases para mezclas no-completamente miscibles en la fase líquida - - - - -	43
v).	- Comportamiento de fase de mezclas de CO ₂ con alcanos normales - - - - -	46

CAPITULO IV.-	DESCRIPCION CUMULATIVA DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR A ALTAS PRESIONES - - - - -	51
1).	- Métodos empíricos - - - - -	59
i).	- Método de presión de convergencia - - -	59
ii).	- Método de punto de ebullición molar promedio (PEMP) - - - - -	61
2).	- Método analíticos - - - - -	62
i).	- Método de ecuación de estado - - - - -	62
ii).	- Principio de estados correspondientes	65
iii).	- Métodos de termodinámica estadística -	65

CAPITULO V.-	CALCULO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE MEZCLAS DE CO ₂ - HIDROCARBUROS - - - - -	66
--------------	--	----

1).- Aplicación de ecuaciones de estado tipo VW a CO ₂ puro - - - - -	67
i).- Uso del programa CFLUID - - - - -	67
2).- Métodos de cálculo para equilibrio líquido- vapor - - - - -	79
i).- Cálculo Flash - - - - -	79
ii).- Cálculo de los parámetros Ω_a y Ω_b - -	80
iii).- Cálculo del parámetro de interacción k_{ij} - - - - -	83
iv).- Cálculo de la razón de equilibrio $K=y/x$, usando una ecuación de estado -	84
v).- Ecuaciones de presión de saturación -	85
ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DEL CALCULO DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE MEZCLAS DE CO ₂ -HIDROCARBUROS - - - - -	98
i).- Soluciones triviales - - - - -	98
ii).- Análisis de datos y resultados - - - -	99
iii).- Equilibrio líquido-líquido-vapor - - -	120
CONCLUSIONES - - - - -	131
NOTACION USADA - - - - -	133
LITERATURA CITADA - - - - -	137

INTRODUCCION

Son muchos los procesos industriales en los cuales se presenta la coexistencia de varias fases en equilibrio de sistemas multicomponentes. Ejemplos de estos procesos son la destilación, los procesos de separación, absorción, etc. En la industria petrolera, en la explotación de los yacimientos de petróleo, se presenta la coexistencia de fases líquidas y gaseosas en equilibrio. Para explotar adecuadamente a los yacimientos interesa saber el comportamiento de esas fases en equilibrio.

Dentro de las técnicas más promisorias de recuperación mejorada del petróleo está la inyección de CO_2 (Bióxido de Carbono) a los yacimientos. Estos métodos se están aplicando con mucho éxito en varios países. En México todavía no se aplican, pero se espera que en un futuro cercano esto tendrá que hacerse, pues se cuenta con el CO_2 suficiente para llevar a cabo este tipo de proyectos. Al contacto del CO_2 con el aceite del yacimiento, extrae los componentes más volátiles del crudo, formando una fase gaseosa. La otra parte del CO_2 se disuelve en el crudo, aumentando el volumen de la masa de hidrocarburos, facilitando la extracción de los mismos.

El equilibrio físico del CO_2 con los hidrocarburos es complejo, debido a que puede haber la formación de varias fases líquidas, además de la fase vapor. Las propiedades ter-

modinámicas de las mezclas de CO_2 -Hidrocarburos quedan determinadas por el carácter cuádrupolar del CO_2 .

El objetivo de esta tesis es el de aplicar ecuaciones de estado cúbicas tipo Van der Waals (VW), para describir el equilibrio entre fases de mezclas de CO_2 -Hidrocarburos a altas presiones. Las ecuaciones de estado usadas son modificaciones de la ec. de Redlich Kwong, probadas a altas presiones para manejar sistemas de hidrocarburos. Las ecuaciones usadas son la de Soave, Peng-Robinson y la de Sánchez-Leiva desarrolladas para sustancias no-polares.

La tesis está dividida en cinco capítulos en los cuales se describen las consideraciones teóricas y los métodos de cálculo usados para resolver el problema de equilibrio entre fases usando una sola ecuación de estado. Los métodos de cálculo van enfocados principalmente para equilibrio líquido-vapor, aunque su extensión al cálculo de sólidos parece ser directa (cuando hay precipitación de asfaltenos).

En el capítulo I se trata de la esencia del problema de equilibrio entre fases y de la manera en que la termodinámica ayuda en la solución de dicho problema. Se introduce el concepto de fugacidad.

Para tener una expresión explícita de la fugacidad en términos de variables medibles, se hace uso de una ecuación de estado. En este trabajo se propone el uso de ecuaciones de estado tipo VW, pues aunque son sencillas y tienen fundamentos semiempíricos, con ellas se han obtenido resultados aceptables en las predicciones del equilibrio. En el capítulo II se describen las ecuaciones cúbicas más usadas actualmente.

mente.

En el capítulo III se da una descripción cualitativa - del fenómeno de equilibrio entre fases, para sustancias puras y mezclas. Se presentan los diagramas de fases más usuales.

En el capítulo IV se mencionan los métodos cuantitativos que se han usado en el pasado para describir equilibrio entre fases.

En el capítulo V se revisan los métodos para calcular la envolvente de fases: puntos de rocío, -de burbuja, cálculos flash y cálculo de las constantes de equilibrio, entre otros. Para ello se ha hecho uso de los programas desarrollados en - la División de Termodinámica (IBP) del Instituto Mexicano del Petróleo.

Al final se presenta el análisis de las predicciones de equilibrio líquido-vapor, realizadas con las ecuaciones de -- Peng-Robinson y de Soave, para mezclas de CO_2 -Hidrocarburos. Se hacen algunas consideraciones para el caso en que se pre-- sente equilibrio líquido-líquido y líquido-líquido-vapor.

Las conclusiones se presentan al final precediendo la - bibliografía.

CAPITULO I

TERMODINAMICA CLASICA DEL EQUILIBRIO
ENTRE FASES¹

1).- ESENCIA DEL PROBLEMA.

La termodinámica del equilibrio entre fases es de gran importancia en muchas ciencias, tanto físicas, químicas, como biológicas. También, son numerosos los procesos industriales en los que se presentan varias fases, coexistiendo en equilibrio. En particular, dentro de la industria petrolera, en los yacimientos de petróleo, se tienen mezclas de hidrocarburos (petróleo) en las que se presenta este fenómeno de equilibrio entre fases.

La termodinámica del equilibrio entre fases, establece las relaciones entre las varias propiedades (en particular, temperatura, presión y composición) que prevalecen cuando dos o más fases alcanzan un estado de equilibrio.¹

Las características generales de un estado de equilibrio son:²

- a) No varía con el tiempo.
- b) El sistema es uniforme, o compuesto de varios subsistemas, cada uno de los cuales es uniforme.
- c) Todos los flujos (de masa, calor o trabajo) dentro del sistema y entre el sistema y sus alrededores son cero, y el valor neto de las reacciones químicas es cero.

Se define a una fase como una región homogénea dentro del sistema. Una fase homogénea en equilibrio, es una región en el espacio en donde las propiedades intensivas son las mismas en todas partes (en ese espacio).

Las condiciones necesarias y suficientes para el equilibrio entre fases son:

- a) La temperatura deberá ser la misma en todas las fases.
- b) Las presiones de las fases deberá ser la misma.
- c) El potencial químico μ_i de un componente cualquiera i , deberá ser el mismo en todas las fases en -- que ese componente esté presente.³

En esencia, el problema del equilibrio entre fases consiste en establecer algunas propiedades de equilibrio de las fases presentes y es necesario predecir las restantes. Por ejemplo, supongamos que tenemos dos fases multicomponentes -- (mezcla de m componentes) α y β que han alcanzado un estado de equilibrio, conocemos la temperatura T de ambas fases y -- conocemos las fracciones mol $X_1^\alpha, X_2^\alpha, \dots, X_m^\alpha$. El problema aquí es encontrar la presión P del sistema y las composiciones -- restantes $X_1^\beta, X_2^\beta, \dots, X_m^\beta$ en la fase β . O alternativamente, si conocemos P y las composiciones $X_1^\beta, X_2^\beta, \dots, X_m^\beta$, tenemos que encontrar la T y las $X_1^\alpha, X_2^\alpha, \dots, X_m^\alpha$. Ver fig. 1.

Nuestro problema puede involucrar además otras varia--bles conocidas. El número de propiedades intensivas que deben especificarse, para fijar el estado de equilibrio (y así evitar ambigüedades), está dado por la Regla de Fase de Gibbs

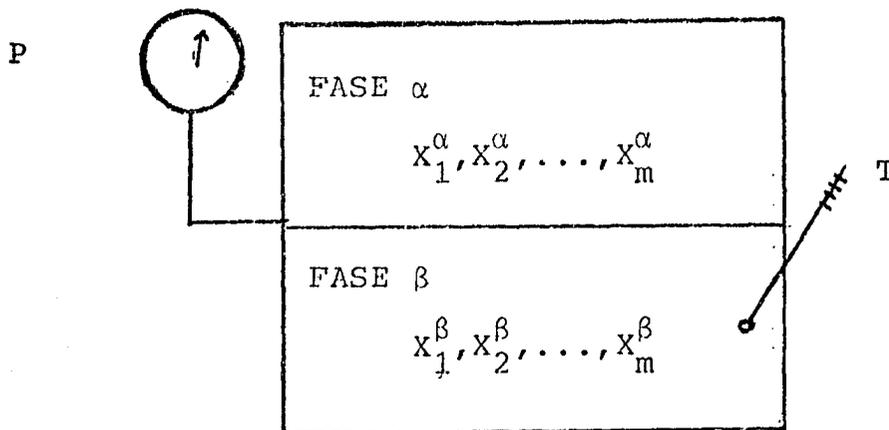


Fig. 1.- Ilustración del problema del equilibrio entre las fases α y β

para sistemas no-reactantes:

El número de propiedades intensivas independientes o -
 grados de libertad (F) = Número de componentes (m)
 - Número de fases (π) - 2,

o sea que

$$F = m - \pi - 2 \quad (1)$$

Si tenemos un sistema de dos componentes, en dos fases, entonces de acuerdo a la ec. (1) el número de propiedades intensivas es dos. Las propiedades intensivas de interés podrían ser X_1^α, X_1^β, T y/o P (puesto que $X_1 + X_2 = 1$ para cada fase; X_2^α y X_2^β no son variables adicionales en cada caso, esto se verá con más detalle en el capítulo V). Se tienen que especificar cualesquiera dos de ellas para que puedan determinarse las dos restantes.

esta relación la podemos escribir en la siguiente forma³

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (4)$$

donde y_i es la fracción mol de la fase vapor del componente i , x_i es la fracción mol de líquido del componente i , ϕ es el coeficiente de fugacidad, f_i^0 es la fugacidad del componente i referida a un estado estándar y γ_i es el coeficiente de actividad para las fases líquida (l) y vapor (v). Las definiciones de coeficiente de fugacidad y de actividad se verán más adelante en el capítulo IV. Como se ve, la ec. 4 no es más fundamental que la ec. 3; sin embargo, la ec. 4 tiene variables como P , x_i , y y_i , las cuales son de interés en la solución de nuestros problemas de equilibrio entre fases. Los coeficientes de fugacidad y de actividad describen la desviación de la idealidad de las mezclas: para una mezcla ideal de gases $\phi_i = 1$, para una mezcla líquida ideal $\gamma_i = 1$ cuando f_i^0 es la presión de saturación de un líquido puro i a la temperatura de interés.

A continuación se revisan los conceptos esenciales de la descripción termodinámica del equilibrio entre fases. Empezaremos con la declaración de la primera y segunda ley de la termodinámica, aplicadas a un sistema homogéneo cerrado, a un sistema homogéneo abierto y a un sistema heterogéneo cerrado.

i) Sistema homogéneo cerrado.

Un sistema homogéneo es aquél que tiene sus propiedades uniformes en todas partes; por ejemplo, una propiedad como la densidad tiene en este sistema el mismo valor de punto a punto, en un sentido macroscópico. Una fase es un

sistema homogéneo. Un sistema cerrado es aquél en el que no existe intercambio de materia con los alrededores, aunque puede haber intercambio de energía. Callen⁴, define un sistema cerrado como aquél que tiene sus paredes restrictivas con respecto a la transferencia de masa y no restrictivas con respecto al intercambio de energía. En un sistema cerrado donde no hay reacciones químicas, el número de moles de cada componente i es constante:

$$dn_i = 0, \quad i=1, \dots, m$$

donde n_i es el número de moles del i -ésimo componente y m es el número de especies presentes. Aquí usaremos especies y componentes como sinónimos.

Para un sistema cerrado homogéneo el cual interactúa con sus alrededores en la forma de desplazamiento volumétrico y con transferencia de calor, se obtienen al combinar la primera y segunda leyes de la termodinámica, las siguientes ecuaciones:

$$ds \geq dQ/T \quad \text{y} \quad dQ = dU - dW$$

$$dU - Tds + PdV \leq 0$$

$$dU \leq Tds - PdV \quad (5)$$

donde U es la energía interna, Q calor y $dW = -PdV$ es el trabajo volumétrico. De la ec. (5) se obtiene que para procesos

$$\text{irreversibles} \quad dU < Tds - PdV \quad (6)$$

$$\text{y para reversibles} \quad dU = Tds - PdV \quad (7)$$

La ec. (7) es una ecuación fundamental en la termodinámica, puesto que si $U=U(S,V)$ conocida, las otras propiedades termodinámicas se pueden obtener operando sobre esta función, por ejemplo: $T = (\partial U / \partial S)_V$ y $P = -(\partial U / \partial V)_S$.

En la ec. (5) U se presenta como una función potencial. Si dU ocurre a S y V constantes, se tiene que

$$dU \leq 0 \Big|_{S,V} \quad (8)$$

En la ec. (8) la notación $\Big|_{S,V}$ indica que se han mantenido constantes las variables S y V . Esta ecuación implica que, a S y V constantes, U tiende hacia un mínimo en un proceso real o irreversible en un sistema cerrado, y es constante en un proceso reversible. Un proceso real tiende hacia un estado de equilibrio, es por esto que la ecuación (8) proporciona un criterio para el equilibrio en un sistema cerrado.

Usando la ec. (7) podemos obtener otras relaciones con P, V, T, S como variables independientes usando las definiciones de entalpía H , energía de Helmholtz A y energía de Gibbs G :

$$H = U + PV \quad (9)$$

$$A = U - TS \quad (10)$$

$$G = U - TS + PV \quad (11)$$

de donde se obtiene:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (12)$$

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (13)$$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP \quad (14)$$

Sustituyendo la ec. (12) en términos de dU en la ec. (7), se obtiene

$$dH = TdS + VdP \quad (15)$$

El papel de H como potencial para un sistema cerrado a S y P constantes implica que

$$dH \leq 0 \quad)_{S,P} \quad (16)$$

De la ec. (16) se ve que a S y P constantes H tiende hacia un mínimo para un proceso natural o irreversible y adquiere un valor constante para un proceso reversible.

Sustituyendo la ec. (13) en la ec. (7), se obtiene:

$$dA = -SdT - PdV \quad (17)$$

$$dA \leq 0 \quad)_{T,V} \quad (18)$$

Análogamente, sustituyendo la ec. (14) en la ec. (7), se obtiene que:

$$dG = -SdT + VdP \quad (19)$$

$$dG \leq 0 \quad)_{T,P} \quad (20)$$

Los sistemas de interés práctico son aquéllos a T y P constantes o a T y V constantes, normalmente. Por esa razón las ecuaciones (18) y (20) son las más útiles en los problemas de equilibrio entre fases.

ii) Sistema homogéneo abierto.

Un sistema abierto puede intercambiar materia y energía con sus alrededores. Veremos a continuación como se cambian las leyes de la termodinámica del caso anterior, para aplicarlas a un sistema abierto.

Consideremos la ec. (7), hemos visto que para un sistema cerrado $dn_i = 0$, para $i=1, \dots, m$. En un sistema abierto - hay variables independientes adicionales, podemos usar el número de moles de las varias especies i presentes. Entonces U será una función de la forma:

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_m) \quad (21)$$

donde m es el número de componentes o especies químicas.

La diferencial total de la ec. (21) es:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (22)$$

donde n_i se refiere a todos los números de moles y n_j a todos los número de moles distintos del i -ésimo. Las dos primeras derivadas de la ec. (22) se refieren a un sistema cerrado. Se define la función μ_i como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \quad (23)$$

La ec. (22) toma entonces la forma

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (24)$$

La ec. (24) es fundamental para un sistema abierto y corresponde a la ec. (7) para un sistema cerrado. Por su posición en la ec. (24) μ_i debe ser una propiedad intensiva como un potencial químico, por ejemplo, pues T y P son potenciales térmico y mecánico respectivamente. Se espera que μ_i dependa de la temperatura, presión y composición del sistema. Usando la ec. (24) podemos obtener las ecuaciones análogas a (15), (17) y (19):

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (25)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (26)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (27)$$

De la definición de μ_i y de las tres ecuaciones anteriores se tiene que:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} \quad (28)$$

La cantidad μ_i es la energía molar parcial de Gibbs. La última igualdad será la más útil para la solución de -- nuestros problemas de equilibrio entre fases:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (29)$$

La función molar de Gibbs g_i se obtiene al dividir la energía de Gibbs G entre el número de moles n_i : $g_i = G/n_i$; a T y P constantes g_i es constante. La función molar de Gibbs es una propiedad intensiva.

En general si Z es una propiedad extensiva del sistema $z_i = Z/n_i$ es una propiedad intensiva. Una propiedad molar parcial \bar{z}_i se define como:

$$\bar{z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (30)$$

En general $\bar{z}_i \neq z_i$, así de la ec. (28), el potencial químico es la energía molar parcial de Gibbs. La propiedad molar parcial es una propiedad de las mezclas. En el libro de King³ pueden verse las propiedades de las cantidades molares parciales.

iii) Equilibrio en un sistema cerrado heterogéneo.

Un sistema heterogéneo cerrado está constituido por dos o más fases, donde cada fase está considerada como un sistema abierto dentro del sistema cerrado total. En general las moléculas de cada fase pueden migrar dentro y fuera de una fase dada, de esta manera, cada fase forma un sistema abierto dentro del sistema cerrado total.

Consideremos el equilibrio interno con respecto a la transferencia de calor, de masa y del desplazamiento de la frontera. Las condiciones bajo las cuales el sistema heterogéneo está en un estado de equilibrio, con respecto a la transferencia de calor y desplazamiento de la frontera, son

que T y P sean uniformes a través de toda la masa heterogénea. J.W. Gibbs demostró en 1875 que μ_i es un potencial intensivo que gobierna la transferencia de masa y tiene un valor uniforme a través de todo el sistema en equilibrio con respecto a este proceso. Por lo tanto, el resultado general para un sistema heterogéneo cerrado de π fases y m especies, hay equilibrio con respecto a la transferencia de calor, desplazamiento de la frontera y transferencia de masa si:

$$T^1 = \dots = T^\pi \quad (31)$$

$$P^1 = \dots = P^\pi \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \mu_i^1 &= \dots = \mu_i^\pi \\ \dots & \\ \dots & \\ \mu_m^1 &= \dots = \mu_m^\pi \end{aligned} \quad (33)$$

iv) Definición de fugacidad.

El concepto de potencial químico no tiene un equivalente inmediato en el mundo físico, por lo que se desea poder expresarlo a través de funciones auxiliares, las cuales sean más fácilmente identificables con el mundo físico. Una función auxiliar es el concepto de fugacidad (del latín fuga, vuelo o escape). A continuación veremos como se introduce el concepto de fugacidad considerando el potencial químico de un gas ideal puro y generalizando los resultados para sistemas más complejos.

Para una sustancia pura i , el potencial químico está relacionado con la temperatura y la presión por la ecuación diferencial.

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \quad (34)$$

donde s_i es la entropía molar y v_i es el volumen molar. Si $\mu_i = \mu_i(T, P)$ se tiene que

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial P}\right)_T dP \quad (35)$$

Comparando la ec. (34) con la (35) se ve que

$$v_i = \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial P}\right)_T \quad (36)$$

Si v_i es el volumen molar para un gas ideal, entonces

$$v_i = RT/P \quad (37)$$

integrando la ec. (34) a temperatura constante y sustituyendo la ec. (37) se obtiene:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln(P/P^0) \quad (38)$$

La ecuación (38) nos dice que la cantidad μ es el logaritmo de la presión (a T constante), la cual es una cantidad medible. Este resultado es válido para un gas ideal puro, - para generalizarlo se define la función f llamada fugacidad, escribiendo para un cambio isotérmico para cualquier componente en cualquier sistema (sólido, líquido o gas puro o mezclado, ideal o no) la siguiente ecuación:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln (f_i/f_i^0) \quad (39)$$

En las dos ecuaciones anteriores μ_i^0 y f_i^0 son arbitrarias, pero no pueden ser escogidas independientemente, cuando se escoge una, la otra queda fija. Para un gas ideal puro la fugacidad es igual a la presión y para un componente i en una mezcla de gases ideales es igual a su presión parcial $y_i P$. Como todos los sistemas, puros o mezclados se comportan como gases ideales a bajas presiones, se complementa la definición de fugacidad con el siguiente límite:

$$\lim_{P \rightarrow 0} f_i/y_i P \rightarrow 1 \quad (40)$$

donde y_i es la fracción mol del componente i .

La fugacidad nos proporciona un criterio alternativo al uso del potencial químico para equilibrio entre fases, i.e.

$f_i^1 = \dots = f_i^\pi$, etc. para π fases en equilibrio, escribiendo f_i en las ecuaciones (33) en vez del potencial químico. Para dos fases 1 y v la ec. (39) toma la forma:

$$\mu_i^1 - \mu_i^{01} = RT \ln (f_i^1/f_i^{01}) \quad (41)$$

$$\mu_i^v - \mu_i^{0v} = RT \ln (f_i^v/f_i^{0v}) \quad (42)$$

Sustituyendo las ecuaciones (41) y (42) en la relación de equilibrio ec. (33), se tiene:

$$\mu_i^{ol} + RT \ln (f_i^l / f_i^{ol}) = \mu_i^{ov} + RT \ln (f_i^v / f_i^{ov}) \quad (43)$$

Consideremos dos casos:

- a) Supongamos que los dos estados estándar son iguales para las dos fases, i.e.

$$\mu_i^{ov} = \mu_i^{ol} \quad (44)$$

esto implica que:

$$f_i^l = f_i^v \quad (45)$$

Las tres ecuaciones anteriores (43, 44, 45) dan una nueva forma de la ecuación fundamental de equilibrio entre fases, a saber

$$f_i^l = f_i^v \quad (46)$$

- b) Supongamos que los estados estándar están a la misma temperatura para las dos fases, pero no a la misma presión y composición. Haremos uso de la relación exacta entre los dos estados estándar:

$$\mu_i^{ol} - \mu_i^{ov} = RT \ln (f_i^{ol} / f_i^{ov}) \quad (47)$$

sustituyendo la ec. (47) en la ec. (43) tenemos otra vez que

$$f_i^l = f_i^v \quad (48)$$

De esta manera hemos obtenido un resultado que nos dice que podemos reemplazar la condición de equilibrio en términos del potencial químico, por una ecuación que diga que las fugacidades de cualesquier especies deben ser las mismas en todas las fases. Además la ec. (48) es más conveniente, puesto que podemos calcular un valor explícito para esta función usando datos de compresibilidad. La verdadera importancia de la fugacidad se comprende cuando se aplica a mezclas, cuando se cuenta con una buena ecuación de estado para el sistema.

La fugacidad de un gas real puede verse como una "presión parcial corregida"¹, la cual hace la transición de la termodinámica pura a la teoría de las fuerzas intermoleculares. Así, la fugacidad corregirá las no-idealidades, las cuales son interpretadas con consideraciones moleculares. Hay quien no está de acuerdo con la interpretación anterior, Sandler² por ejemplo, considera a la fugacidad como una función bien definida.

Como el enfoque que seguiremos en este trabajo, es el de usar ecuaciones de estado para la predicción del equilibrio entre fases, veremos en el capítulo siguiente de qué clase son las ecuaciones que usaremos. En el capítulo IV se verá cómo se usan las ecuaciones de estado en el cálculo de las fugacidades y se detallará más en el capítulo V.

CAPITULO II

ECUACIONES DE ESTADO CUBICAS EN EL VOLUMEN

1.- FUNDAMENTOS Y APLICACIONES EN LA INDUSTRIA.

Aun cuando la termodinámica, por medio de la Ley Cero, fundamenta la existencia de una ecuación de estado,^{4,5,6,7} no proporciona una forma analítica de ésta. La ecuación de estado expresa una relación entre dos o más propiedades termodinámicas. Las propiedades termodinámicas más usuales son: la presión P , la temperatura T y el volumen molar v , cantidades que pueden ser medidas directamente.⁸

Para obtener una forma analítica de una ecuación de estado, frecuentemente se recurre a argumentos moleculares y/o experimentales. Actualmente, no se tiene una ecuación de estado válida para cualquier sistema en equilibrio. Todas las ecuaciones de estado propuestas hasta la fecha, tienen su intervalo de validez, para el que fueron ajustados. Aun más - una ecuación de estado sólo es tan exacta, como lo son los datos que se usaron para ajustarla.

Debido a nuestra falta de entendimiento de las interacciones moleculares, se han tenido que utilizar métodos empíricos y semiempíricos en el desarrollo de muchas de las ecuaciones de estado.

Las ecuaciones de estado nos permiten predecir, a falta

de o con pocos datos experimentales, propiedades volumétricas (P,V,T), equilibrios entre fases líquida y vapor (punto de burbuja, de rocío, cálculos flash, predicciones en la región retrógrada, etc., como se verá en el Cap. V). Al tratar de obtener experimentalmente la información anterior resulta costosa tanto en tiempo como en dinero. Otros usos que se han dado a las ecuaciones de estado son: cálculo de entalpías,¹⁴ equilibrio líquido-líquido, simuladores de flujo en tuberías, simuladores de baterías de separación y plantas de gas entre otros.¹⁰ Lo anterior se hace tanto para sustancias puras como para mezclas. La aplicación industrial más importante de las ecuaciones de estado es en las predicciones del equilibrio entre fases.

2.- ECUACIONES DE ESTADO CUBICAS.

Llamaremos ecuaciones tipo Van der Waals (VW), a las ecuaciones cúbicas en el volumen que tienen sólo dos parámetros. Hay ecuaciones cúbicas que tienen tres parámetros, como las de Fuller⁸⁷ y Lee-Edmister,⁸⁸ pero no serán consideradas aquí.

Las ecuaciones tipo VW han despertado un gran interés, debido a su sencillez y precisión. Aunque hay ecuaciones de estado multiparamétricas más exactas, presentan el inconveniente de consumir mucho tiempo de cómputo para el cálculo de sus parámetros. Además debido a que a menudo llegan a formar parte de procesos iterativos, es que se buscan siempre aquéllas que siendo precisas, también sean sencillas. Algunos nombres de ecuaciones multiparamétricas son, por ejemplo, la de Benedict-Webb-Rubbin (BWR) y la de Starling.¹¹

Las ecuaciones de estado cúbicas han tenido tanta importancia, que se han hecho intentos de encontrar una fórmula generatriz de dichas ecuaciones. Recientemente, J.J. Martin¹² propone lo que llama "la forma más general de la ecuación de estado cúbica en el volumen, con presión P, volumen v y temperatura T".¹³ La ecuación es de la forma:

$$P = \frac{RT}{v} - \frac{\alpha(T)}{(v+\beta)(v+\gamma)} + \frac{\delta(T)}{v(v+\beta)(v+\gamma)} \quad (1)$$

donde α y δ son funciones de la temperatura; β y γ son constantes. γ puede hacerse dependiente de la T, no obstante -- Martin muestra que esto no es muy relevante.

Al operar algebraicamente sobre la ecuación (1), i.e. trasladando el volumen y especificando las constantes, podemos obtener todas las ecuaciones cúbicas en el volumen, conocidas o no. Por ejemplo, para obtener las ecuaciones del tipo VW, hacemos $\delta = 0$ en la ec. (1) y trasladamos el volumen por t, de manera que al reorganizar queda

$$P = \frac{RT}{v-t} - \frac{\alpha}{(v-t+\beta)(v-t+\gamma)} \quad (2)$$

Haciendo $t = \beta = b$, $\gamma = 2t + 2\beta$ y $\alpha = a$, resulta una forma de la ecuación de estado de Redlich-Kwong (RK):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (3)$$

La ecuación que propusieron Redlich y Kwong en 1949 - tiene la forma^{14,15,89}

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2} v(v+b)} \quad (4)$$

Si $\beta = \gamma = t = b$ y $\alpha = a$ y como antes usando la ec. (2), $\delta = 0$ y se obtiene la ecuación de Van der Waals

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (5)$$

De la ec. (2), haciendo $t=b$, $\beta = (2 + \sqrt{2})b$, $\gamma = (2 - \sqrt{2})b$ y $\alpha=a$ se llega a la expresión

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + (v-b)b} \quad (6)$$

la cual es la ecuación de Peng-Robinson (PR).¹⁶

Según Martin, siguiendo estos procedimientos, podríamos obtener todas las ecuaciones de estado cúbicas en el volumen. Aun aquéllas que no aparecen en la literatura. Propone además "la mejor ecuación de estado cúbica de dos términos". Esta proposición se basa en comparaciones hechas con "datos PVT confiables". Lo anterior es discutible, puesto que faltan muchos datos experimentales para muchas mezclas, en varios intervalos de presión y temperatura. Además, una ecuación de estado no necesariamente es mejor que los datos usados para validarla.¹⁷

Aún con estas reservas, el enfoque generalizador de Martin es interesante ya que puede ayudarnos para obtener una mejor comprensión e intuición, acerca de las bases para formar una ecuación de estado cúbica en el volumen.

La escasez de datos experimentales confiables, es un problema que se presenta cuando se tratan de ajustar ecuaciones de estado. En el artículo de Daubert,¹⁷ se lee que para

el caso del equilibrio líquido-vapor, hay escasez de datos -- para hidrocarburos parafínicos o alcanos, arriba de C_{10} y -- las mezclas estudiadas presentan inconsistencias. Los hidrocarburos parafínicos (importantes constituyentes del petró-- leo crudo), son compuestos orgánicos cuyas moléculas están -- constituidas por átomos de carbono C y de hidrógeno H, su -- fórmula química general es C_nH_{2n+2} , donde n es el número de átomos de carbono.¹⁸

3.- ECUACIONES DE ESTADO TIPO VAN DER WAALS.

Desde la aparición de la ec. de estado de Van der Waals en 1873, hasta la fecha, se han propuesto una gran cantidad -- de ecuaciones de estado semiempíricas,¹⁴ para representar el comportamiento P,v,T y el equilibrio líquido-vapor de los -- fluidos.

La ecuación de VW surgió como una corrección a la ecuación de estado del gas ideal. Como sabemos, la ecuación de -- estado del gas ideal es $Pv = RT$, esta ecuación fue modificada por Van der Waals de la siguiente manera: la expresó como:

$$P (v - b) = RT \quad (7)$$

para representar el tamaño finito de las moléculas (b). Aña-- dió el término a/v^2 a la presión, para tomar en cuenta la in-- fluencia sobre ésta de las fuerzas de cohesión del gas,¹⁹ que -- dando así la ecuación (5), la cual expresada cúbicamente en -- el volumen toma la forma:

$$Pv^3 - (Pb + RT)v^2 + av - ab = 0 \quad (8)$$

donde R es la constante universal de los gases, a y b son constantes para la sustancia en estudio.

La característica principal de la ecuación de VW radica en el hecho de tratar a las fuerzas repulsivas y atractivas de las moléculas, en una forma separada. Así la presión se expresa como un término de atracción P_A y un término de repulsión P_R , i.e.

$$P = P_R + P_A \quad (9)$$

Para las ecuaciones de VW, Redlich-Kwong, Soave y de Peng-Robinson

$$P_R = \frac{RT}{v - b} \quad (10) a$$

El término de atracción se puede expresar como

$$P_A = -\frac{a}{g(v)} \quad (10) b$$

donde $g(v)$ es función del volumen molar y se relaciona con las fuerzas de atracción molecular.¹⁶

En 1982, Vetere²⁰ da una interpretación más termodinámica a la ecuación de Van der Waals y propone una relación termodinámica exacta que deberían cumplir las ecuaciones de estado que quieran tener un fundamento termodinámico:

$$P + (\partial H / \partial V)_T = T (\partial S / \partial V)_T \quad (11)$$

esta ecuación acopla la relación de Maxwell con el primer y

segundo principio de la termodinámica. El término entálpico se debería a un potencial atractivo, a alta densidad al menos. Mientras que un potencial repulsivo es el causante de los efectos entrópicos; para la ec. VW esos términos son:

$$(\partial H/\partial V)_T = a/V^2 \quad (12)$$

$$(\partial S/\partial V)_T = R/V-b \quad (13)$$

Las fuerzas atractivas son de largo alcance y varían lentamente, mientras que las fuerzas repulsivas son funciones de la distancia intermolecular.

La ecuación (11) indica que la presión de equilibrio de un sistema cualquiera, en cualquier estado de agregación, tiene que ver con el balance entre dos términos: la presión cinética, $T (\partial S/\partial V)_T$, la cual surge al tomar en cuenta el movimiento térmico de las moléculas y la presión estática, $(\partial H/\partial V)_T$, la cual surge al tomar en cuenta las fuerzas intermoleculares. Todas las ecuaciones de estado deberían respetar la unión entre las variables intensivas y extensivas de la ecuación (11).²⁰

4.- ECUACIONES TIPO VW USADAS EN LA INDUSTRIA PETROLERA.

Actualmente, las ecuaciones de estado que han dado muy buenos resultados en la predicción del equilibrio entre fases de hidrocarburos, son las de Redlich y Kwong, cuyas más exitosas modificaciones son la ecuación de Soave, y la de Peng-Robinson. A continuación veremos algunas características de estas ecuaciones.

i) Ecuación de Redlick-Kwong.

De las muchas modificaciones hechas a la ecuación VW, y en especial de las de dos parámetros, la más novedosa ha sido la ecuación de RK. Esta ecuación, cuya expresión es la ecuación (4), fue propuesta por Redlich y Kwong¹⁴ en 1949 y de -- allí a la fecha, han habido más de 50 modificaciones de esa -- ecuación para la predicción de propiedades termodinámicas, pa -- ra sustancias puras y mezclas.^{15,21,22,23,24,25.}

Los valores de a y b se obtienen aplicando la ecuación de estado en el punto crítico, en donde se cumple

$$(\partial P/\partial v)_T = (\partial^2 P/\partial v^2)_T = 0, \text{ a } T = T_c \quad (14)$$

para sustancias puras, T_c es la temperatura crítica. Para la ecuación de RK

$$a = 0.4275 R^2 T_c^{2.5} / P_c \quad (15)$$

$$b = 0.08664 R T_c / P_c \quad (16)$$

Donde v es el volumen molar, T_c la temperatura crítica y P_c la presión crítica.

Para mezclas, se utilizan las llamadas reglas de mezclado, éstas establecen la dependencia de a y b con la composición. Esta dependencia se obtiene de consideraciones moleculares: a_{ij} es una medida de la atracción entre la molécula i y la j y b_i es proporcional al tamaño de la molécula i. -- Las reglas de mezclado que RK usaron fueron las siguientes:

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (17)$$

$$a = \sum_{ii} \sum_{ij} a_{ij} y_i y_j, \text{ con } a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} \quad (18)$$

donde y_i es la fracción mol del componente i .

La ecuación de RK, así como la de Soave y de Peng-Robinson, se usan para estimar propiedades volumétricas y propiedades derivadas, para fluidos no-polares o ligeramente polares y sus mezclas, desde un mínimo de información experimental.

ii) Ecuación de Soave.

Una modificación relevante hecha a la ecuación de RK es la ecuación de Soave, propuesta en 1972. Soave hace que el término de fuerza atractiva a sea dependiente de la temperatura; la ecuación (3) es la ecuación de Soave^{9, 27}

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

donde

$$a(T) = 0.42747 (R^2 T_c^2 / P_c) \alpha(T) \quad (19)$$

$$\alpha(T)^{1/2} = 1.0 + (0.480 + 1.57w - 0.176w^2) (1 - Tr)^{1/2} \quad (20)$$

Para mezclas,

$$a = \left(\sum_i x_i a_i^{1/2} \right)^2 \quad (21)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (22)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) (a_i a_j)^{1/2}, \quad i \neq j \quad (23)$$

donde x_i es la fracción mol del componente i , Tr es la temperatura reducida ($Tr=T/T_c$), w es el factor acéntrico y k_{ij} es el parámetro de interacción. El factor acéntrico, introducido por Pitzer,²⁶ da una medida de la naturaleza no-central de las fuerzas intermoleculares y se define así:

$$w = -\log_{10} (P^S/P_c)_{Tr=0.7} - 1.0 \quad (24)$$

También el factor acéntrico tiene que ver con la esfericidad de las moléculas. P^S es la presión de saturación. En general $w \geq 0$ y entre más grande es su valor, más complejo es el fluido.

El parámetro de interacción binaria k_{ij} , es una medida de las desviaciones del comportamiento ideal en la interacción de los componentes i y j . El parámetro k_{ij} se ajusta usando datos experimentales para el binario i,j , en el capítulo V se verá con más detalle.

iii) Ecuación de Peng-Robinson.

La ecuación de PR¹⁶ es una modificación a la ecuación de Van der Waals. La modificación está en el término de atracción $P_A = -a/g(v)$, donde v es el volumen molar.

La ecuación de PR es

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+(v-b)b} \quad (6)$$

La ecuación de PR, como la de RK y de Soave, es una ecuación cúbica, cuyas raíces dependen del número de fases -

en el sistema. En la región de dos fases, la raíz más grande corresponde a la fase vapor y la más pequeña a la fase líquida.

Para la ecuación de PR, en el punto crítico

$$a(T_c) = 0.45724 R^2 T_c^2 / P_c \quad (25)$$

$$b(T_c) = 0.07780 R T_c / P_c \quad (26)$$

$$Z_c = 0.307, \text{ donde } Z = Pv/RT \quad (27)$$

A otra $T \neq T_c$

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, w) \quad (28)$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (29)$$

La relación entre α y T_r se linealiza, quedando

$$\alpha^{1/2} = 1 + h(1 - T_r^{1/2}) \quad (30)$$

Las constantes h se correlacionan contra los factores acéntricos, resultando la ecuación

$$h = 0.37464 + 1.54226w - 0.26992w^2 \quad (31)$$

Las reglas de mezclado sugeridas por PR son:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (32)$$

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

donde

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{1/2} \quad (34)$$

iv) Ecuación de Sánchez-Leiva.^{15,24}

La ecuación de Sánchez-Leiva es una modificación a la ecuación de Soave, en la que los parámetros a y b dependen de la temperatura.¹⁵ Su fórmula es

$$P = \frac{RT}{v-b(T)} - \frac{a(T)}{v(v+b(T))} \quad (35)$$

Más detalles de esta ecuación se dan en el capítulo V.

Todas las modificaciones que se hacen a las ecuaciones de estado, tienen que ver con las aplicaciones que se les dan. De otra manera, cada ecuación de estado tiene sus aplicaciones específicas. En la industria petrolera, se ha observado que las ecuaciones de RK y de Soave, tienen en común la característica de que no generan valores satisfactorios de las densidades de las fases líquidas de hidrocarburos. La ec. de Peng-Robinson sí genera buenos valores de densidad para la fase líquida de los hidrocarburos. Según un estudio,⁹ las mejores ecuaciones tipo VW que predicen bien el equilibrio líquido vapor para mezclas de hidrocarburos, son las de Soave y la de Peng-Robinson.

A continuación se presenta una descripción fenomenológica del equilibrio entre fases.

CAPITULO III

DESCRIPCIÓN FENOMENOLÓGICA DEL
EQUILIBRIO ENTRE FASES

1. COMPORTAMIENTO DE FASE DE LAS SUSTANCIAS PURAS.³

Experimentalmente, cuando deseamos observar el comportamiento de fase de una sustancia pura o de una mezcla, procedemos a aislar una muestra de dicha sustancia en un recipiente con paredes transparentes, con el fin de poder observar la aparición o desaparición de fases. Fijémonos en la celda de vidrio mostrada en la Fig. 1:

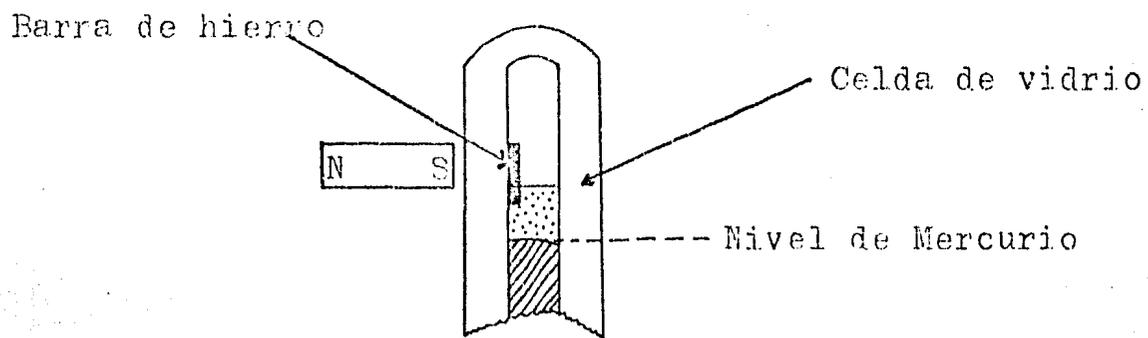


Fig. 1.- Celda de vidrio para estudiar cambios de fase.³

En este tipo de celda, puede variarse el volumen interior, subiendo o bajando la columna de mercurio. Puede medirse también su temperatura. La temperatura y la presión pueden variarse. La presión se mide con una balanza de presión (Balanza de pesos muertos). Se agita la muestra con un pedazo de hierro movido desde fuera por un magneto, esto se

hace con el fin de evitar fases metaestables o estratificación (cuando hay una mezcla). Supongamos que dentro de la celda de vidrio se encuentra una sustancia pura. Si en la celda mantenemos constante a la temperatura y observamos el comportamiento presión-volumen, se obtiene el diagrama de la figura 2, para una serie de isotermas T_0, T_1 , etc. Las curvas de frontera de fase para sustancias puras tienen sus diagramas de fase, como el de la Fig. 2. La línea completa formada por aA, BC, CD y DE, encierra la región en estos diagramas, donde están presentes más de una fase en el sistema. Esta línea se conoce como la línea de frontera de fase. Los datos experimentales pueden representarse también en un diagrama temperatura volumen, como una serie de isóbaras (Fig. 3).

La línea de frontera de fase (curva de saturación o binodal), como dijimos, delinea la frontera de la región en el diagrama en la cual existen varias fases. Un punto sobre la línea CD, se conoce como punto de rocío (CD es la línea de rocío). En la línea de rocío el líquido está presente sólo en una pequeña cantidad límite. En la línea BC, conocida como la línea de burbuja, la fase vapor está presente sólo en una pequeña cantidad límite. Un punto sobre la línea BC es un punto de burbuja. Para ilustrar lo expuesto anteriormente, analicemos la línea LH de la figura 2. Supongamos que tenemos un sistema de un solo componente, el cual se encuentra en un estado inicial P_0, V_0, T_0 representado por el punto L; si comprimimos isotérmicamente el sistema, observamos que la presión del mismo aumenta, hasta alcanzar el estado representado por DP (punto de rocío); en este momento del experimento aparece la primera gota de líquido. Al continuar comprimiendo notamos que la presión no se incrementa; -

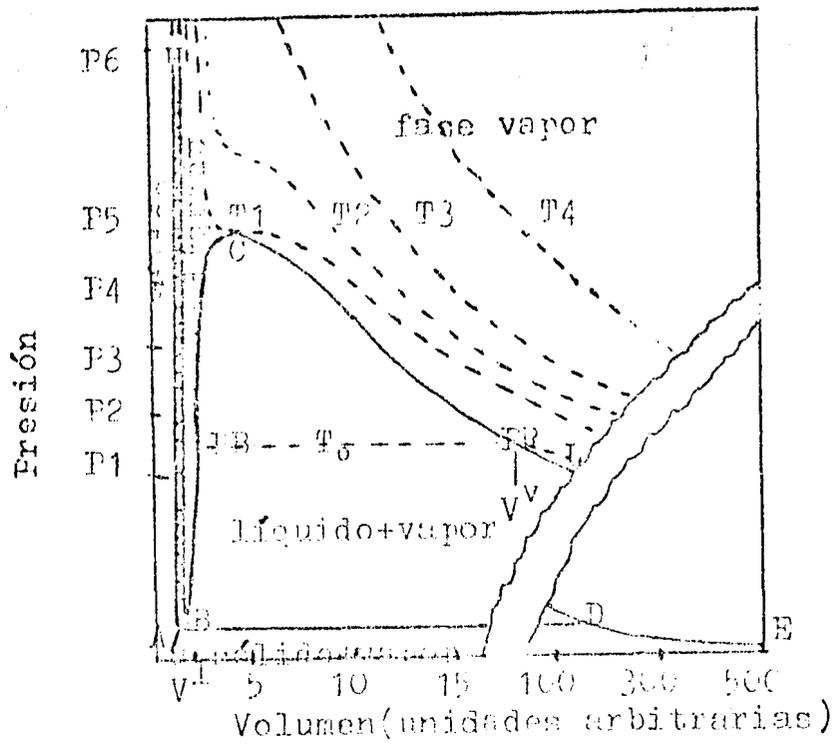


Figura 2.- Diagrama Presión-volumen para una sustancia pura³.

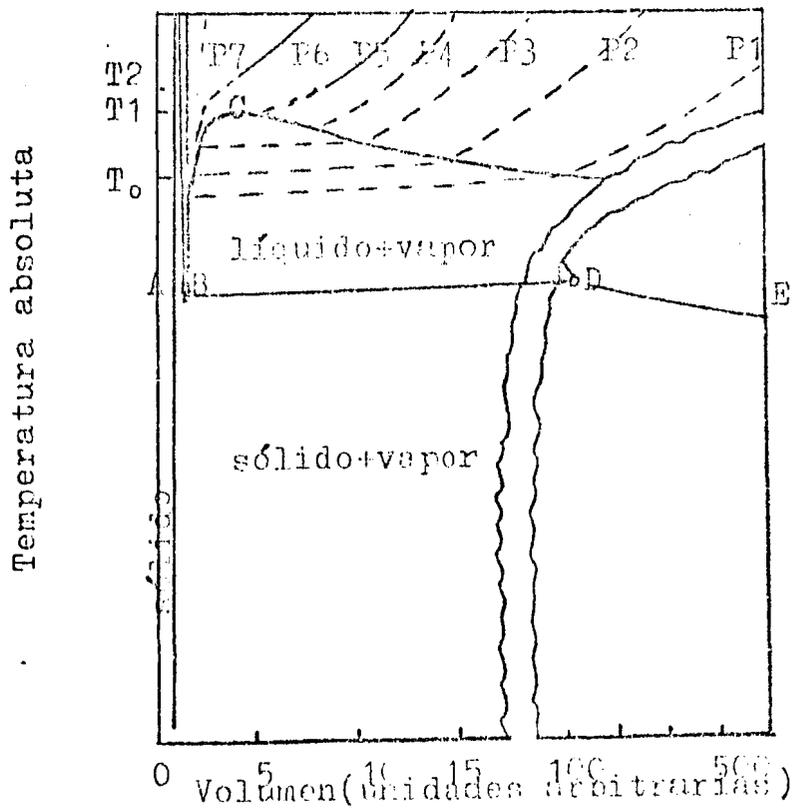


Figura 3.- Diagrama Volumen-Temperatura para una sustancia pura³.

sin embargo, la cantidad de líquido aumenta y consecuentemen--
te disminuye la cantidad de vapor. Este proceso persiste --
hasta que sólo queda una burbuja de vapor, a este estado se
le denomina punto de burbuja. Una compresión mayor implica
un aumento considerable de la presión, debido a la baja com--
presibilidad de la fase líquida.

Las líneas de rocío y burbuja se unen en el punto críti--
co C, en este punto la fase vapor y líquida son indistingui--
bles. En el punto crítico para una sustancia pura y en un --
diagrama P vs. V, se cumple que

$$(\partial P / \partial V)_{T_C} = (\partial^2 P / \partial^2 V)_{T_C} = 0 \quad (1)$$

El punto crítico se localiza en el punto de máxima presión en
un diagrama P vs. V y en el de máxima temperatura en un dia--
grama T vs. V.

Para sustancias no-polares con moléculas simples y apro--
ximadamente esféricas, las constantes críticas proporcionan --
información acerca de las fuerzas intermoleculares. Así, la
temperatura crítica es una medida de la energía potencial in--
termolecular mínima entre las moléculas; el volumen crítico --
sería proporcional al cubo del radio molecular. Como vimos
en el capítulo anterior, las constantes críticas se usan en --
el cálculo de parámetros de las ecuaciones de estado, para --
predecir equilibrio entre fases y propiedades volumétricas, --
para sustancias puras o mezclas de sustancias simples.

2. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES PARA MEZCLAS.³

Si en la celda de la fig. 1 colocamos ahora una mezcla, el comportamiento de fase resulta ser más complicado que para el caso de una sustancia pura. El comportamiento entonces depende de los componentes que constituyen la mezcla y de la composición de la misma. Bajo ciertas condiciones, en el comportamiento de fase de las mezclas, se pueden formar varias fases líquidas de diferente composición. Aquí es donde la regla de fase nos es de mucha utilidad. En lo que sigue, fijaremos más nuestra atención a los casos de equilibrio en mezclas fluidas, que en las de sólidos o fluidas con sólidos.

- i) Equilibrio Líquido-Vapor para sistemas completamente miscibles en la fase líquida.

Supongamos que en la celda de la fig. 1 tenemos una mezcla de gases, la cual al condensarse forma una fase líquida; al tomar datos y graficarlos en diagramas P vs. V y T vs. V , éstos toman las formas típicas de las figuras 4 y 5. A diferencia de los diagramas de sustancias puras, las isotermas y las isóbaras en la región de dos fases, no son paralelas al eje del volumen. Esto es, que la condensación se puede presentar en un intervalo finito de presiones para una isoterma dada (en un diagrama P vs. V) o en un intervalo finito de temperaturas (diagrama T vs. V). Ahora bien, podemos ver que si tomamos la isoterma T_1 en la fig. 4, al disminuir el volumen desde V_A hasta llegar al punto de rocío PR , se nota un incremento en la presión. En el punto PR aparecerá la primera gota de rocío en nuestra celda de vidrio, la presión en PR es la presión de punto de rocío para esa temperatura T_1 . En el caso general, la composición del líquido formado no se

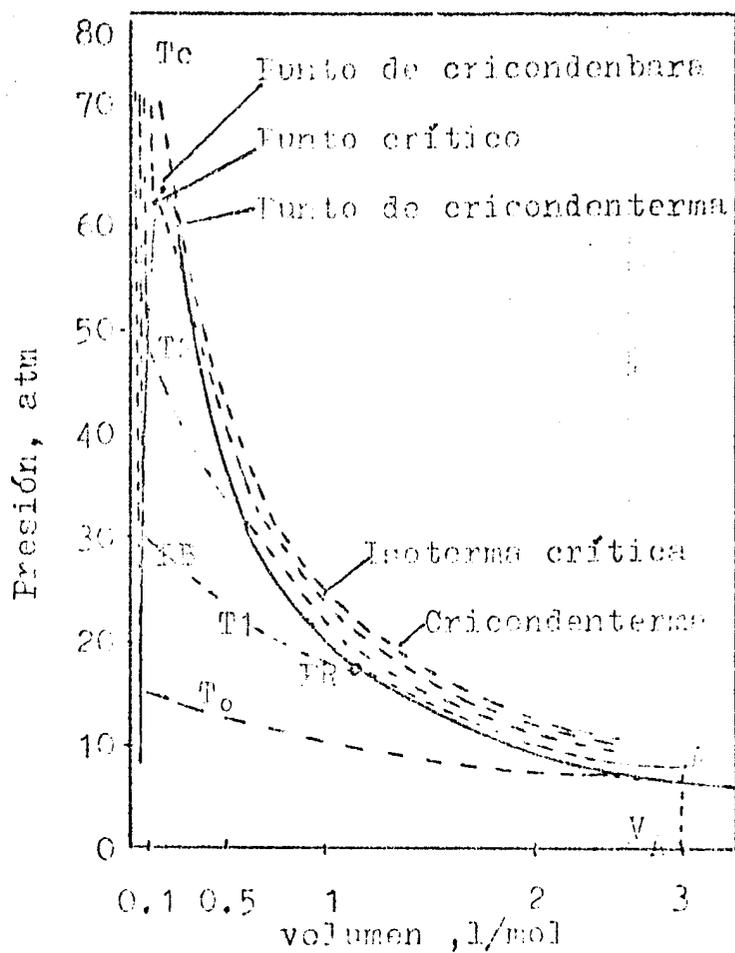


Figura 4.- Diagrama P vs. V para una mezcla.³

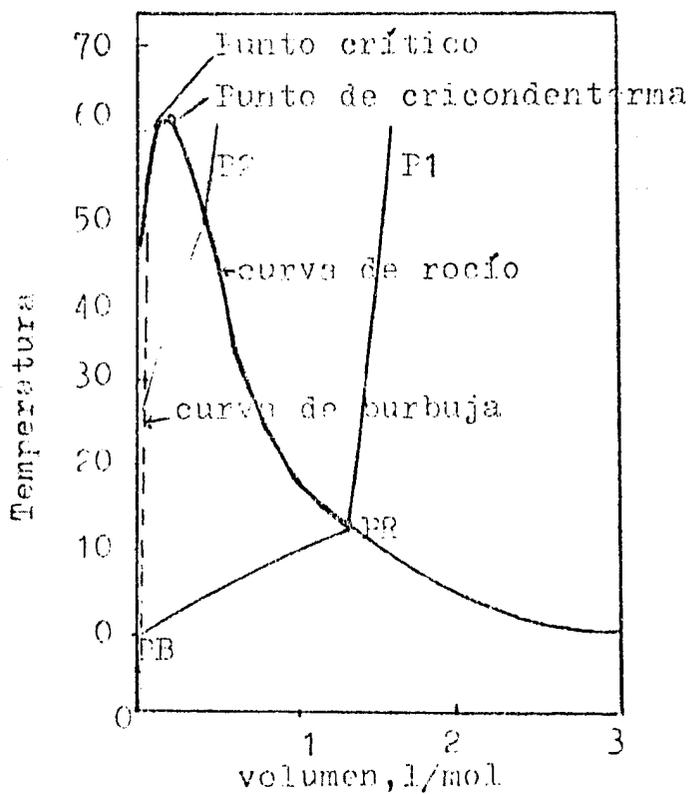


Figura 5.- Diagrama T vs. V para una mezcla.³

rá la misma que la del vapor. A medida que se sigue comprimiendo al sistema, se irá incrementando la cantidad de líquido presente, la presión se eleva y las composiciones de las fases cambian constantemente; hasta que se alcanza el punto PB, que es el punto de burbuja, en el cual desaparece la última burbuja de vapor. Al seguir comprimiendo se nota un -- pronunciado aumento en la presión, debido a la baja compresibilidad de la fase líquida. Un proceso similar se observaría al ir siguiendo una isóbara en un diagrama T vs. V.

Las líneas de frontera de fase pueden ser dibujadas en un diagrama P vs. T, los diagramas son de las formas mostradas en la fig. 6. La forma de la envolvente de fase para -- una mezcla, depende de la composición total de la mezcla y -- de la naturaleza y número de componentes.

ii). Fenómenos críticos y condensación retrógrada.

Se define el punto de cricondenterma CT, como aquel -- punto de máxima temperatura sobre la envolvente de fases, en un diagrama P vs. T, que rodea la región vapor-líquido. Al punto CB de máxima presión sobre este mismo diagrama, situado sobre la envolvente de fases se le llama cricondenbara.

La curva de burbuja y la de rocío se unen en el punto crítico C. En el caso de una sustancia pura no es posible -- que haya condensación a temperatura y presión mayores que -- las críticas. Pero en el caso de una mezcla, éste no es el caso, como puede verse en la figura 6. En la región de temperatura y presión que incluye al punto crítico, la cricondenterma y la cricondenbara, sucede el fenómeno de condensa-

ción retrógrada, fenómeno aparentemente paradójico. Fijemos nuestra atención en la figura 6a: si a una temperatura T' reducimos la presión isotérmicamente siguiendo la línea AB, en A el sistema es homogéneo; al cruzar el punto d_1 sobre la curva de rocío, empieza a haber condensación. La cantidad de líquido va en aumento a medida que descendemos por la línea AB, alcanzando su máximo en un punto m. Después, la cantidad de líquido disminuye hasta que desaparece la última gota de líquido en el punto d_2 , sobre la línea de rocío. A este fenómeno se le dio el nombre de condensación retrógrada porque pareció paradójico a quienes lo observaron por primera vez. Otros casos de condensación retrógrada pueden observarse al seguir la línea DE en la figura 6a; KL y MN en la figura 6b y HJ y GF en la figura 6c.

Los casos en los que hay condensación retrógrada se han clasificado como sigue:^{3,28}

- a) Formación retrógrada de fase líquida a temperatura constante.
- b) Formación retrógrada de fase vapor a temperatura constante.
- c) Formación retrógrada de fase líquida a presión constante.
- d) Formación retrógrada de fase vapor a presión constante.

Los profesionistas que se dedican al estudio de la física de los yacimientos de petróleo[&], llaman a las curvas de porcentaje de líquido, curvas de calidad (ver fig. 6). Para

clasificar a los yacimientos de petróleo se utilizan mucho --
diagramas P vs. T como los mostrados.³⁴ El estudio de la --
condensación retrógrada es de importancia en la explotación
de los yacimientos de petróleo: por ejemplo, si la presión
y la temperatura de un yacimiento corresponden al punto A de
la figura 6a., no es recomendable llegar al punto d_1 y dejar
que se forme líquido dentro del yacimiento, pues el líquido
es difícil de extraer, y éste muchas veces es irrecuperable.

³⁴Un yacimiento es una formación porosa (roca o arena)
subterránea que contiene almacenado hidrocarburos, éstos es
tán sometidos a presión y a temperatura, la cual se puede -
considerar constante (en ausencia de métodos de recuperación
mejorada).

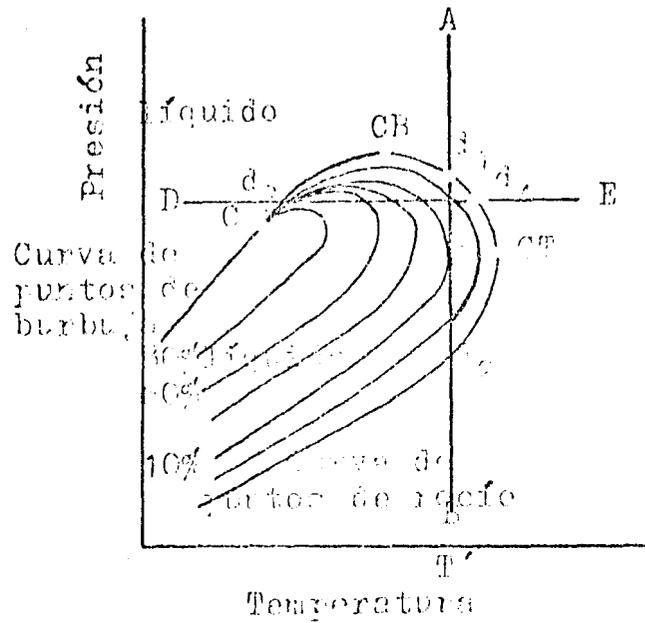
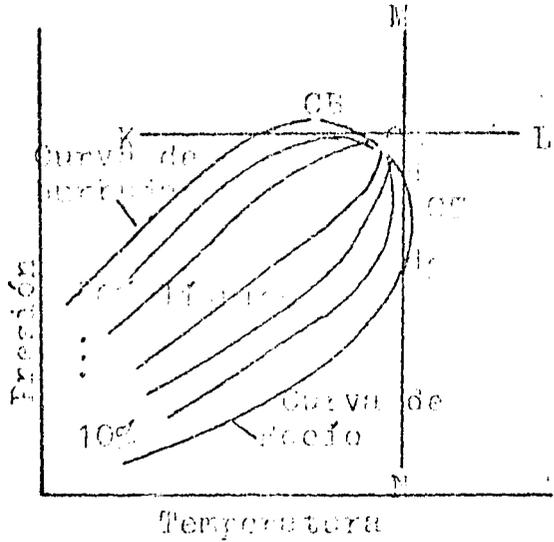
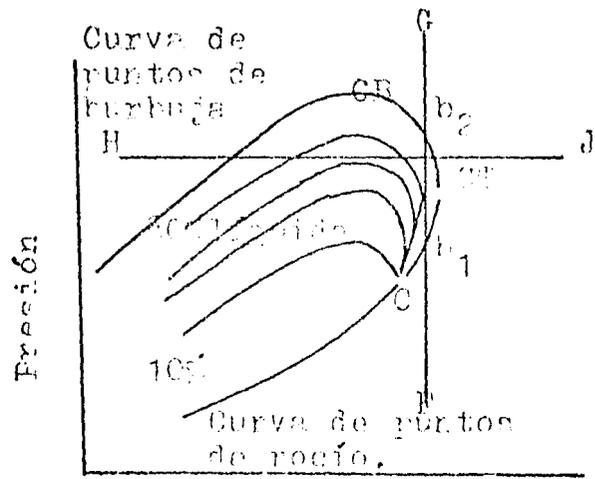


Figura 6a.- Diagramas presión-temperatura típicos para mezclas.



Figuras 6b,c.- Diagramas típicos presión-Temperatura para mezclas. Junto con la fig.6a, se muestran tres posibles posiciones del punto crítico, con respecto a CB y CT.



- iii) Diagramas de composición para mezclas de dos componentes completamente miscibles (Equilibrio Líquido-Vapor).

Por la regla de fase de Gibbs, un sistema binario con dos fases tendrá dos grados de libertad. Sólo será necesario entonces especificar dos variables intensivas para definir el estado de cualquier fase. Para un sistema en equilibrio líquido-vapor, a una temperatura y una presión dadas, sólo hay una composición para la fase líquida y una para la fase vapor. Si se mantiene la temperatura constante, se puede trazar un diagrama Presión-composición (P vs. x) fig. 7, con las composiciones de equilibrio de las fases vapor y líquida como función de la presión. Asimismo, pueden dibujarse los diagramas temperatura-composición (fig. 8, a Presión constante) y, por otro lado, manteniendo constantes la temperatura y la presión, puede trazarse un diagrama composición líquida vs. composición vapor.

Las curvas en los diagramas P vs. x y T vs. x mostrados, tienen pendientes opuestas. Esto siempre sucede en la región en la cual las presiones de rocío y burbuja se incrementan -- con la temperatura, para una mezcla de una composición dada.

Este tipo de diagramas es muy usado en reportes de -- equilibrio entre fases.

- iv) Diagramas de equilibrio de fases para mezclas de sustancias no-completamente miscibles en la fase líquida.³

Se ha observado que para una mezcla binaria (o más com

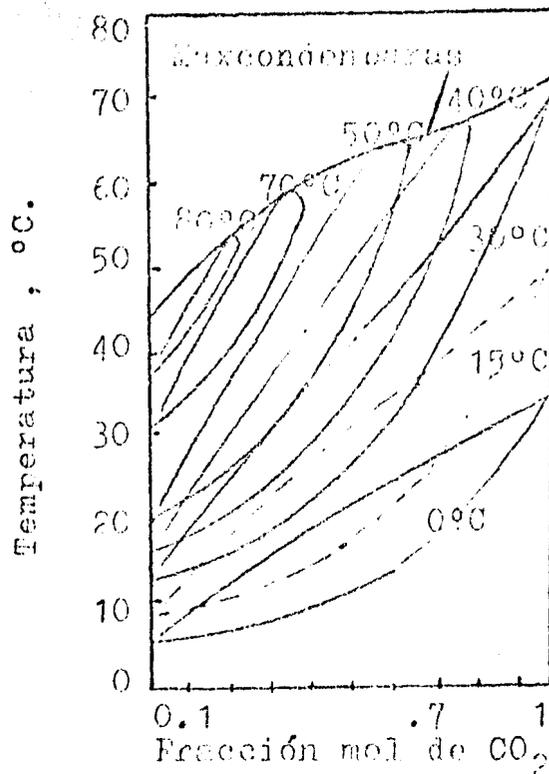


Figura 7.- Diagrama Presión-composición para una mezcla de CO₂-propileno.³

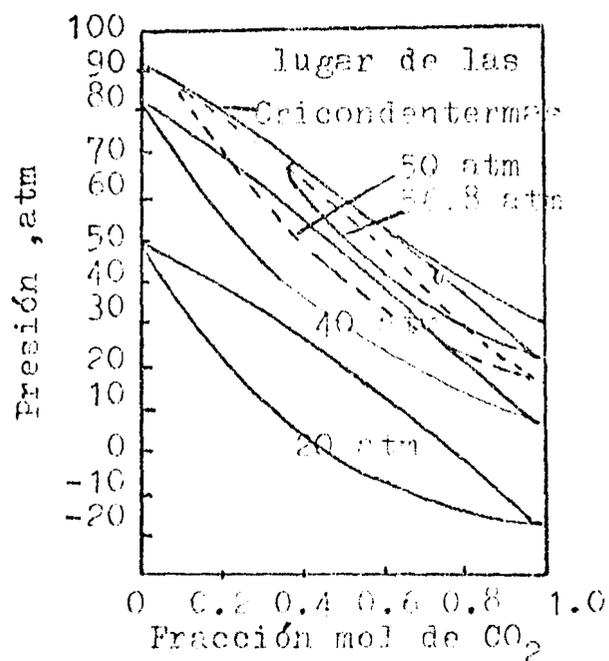


Figura 8.- Diagrama Temperatura-composición para una mezcla.³

pleja), en ciertos valores de presión y temperatura, ocurre la formación de dos fases líquidas distintas. Los sistemas que muestran este comportamiento comúnmente tienen sus energías de mezclado de exceso de Gibbs, con valores positivos grandes:

$$g^{ex} = g - \sum_i x_i g_i - \sum_i x_i RT \ln x_i \quad (2)$$

donde g^{ex} es la energía de exceso de Gibbs, g_i la energía de Gibbs molar para el componente i , x_i es la fracción mol del componente i en la fase x . Esta propiedad de exceso, es una manera de comparar las propiedades de una solución real con las de una solución ideal. Para más detalle véase la referencia (2).

Dos líquidos pueden ser inmiscibles si una de las sustancias puras puede formar rápidamente una estructura fuerte de un enlace hidrógeno, mientras que la otra sustancia, aunque puede formar enlace hidrógeno, es incapaz de entrar en esa estructura, debido a su tamaño molecular. Las mezclas de dos sustancias no-polares, usualmente son miscibles en todas las proporciones.

La presión es una de las propiedades más importantes que influyen en el comportamiento de fase. La descripción cuantitativa del efecto de la presión en el equilibrio de fases ayuda mucho en el cálculo de las propiedades de las mezclas.⁴¹

Cuando se tienen tres fases fluidas en equilibrio a una cierta temperatura, estas fases se forman en un intervalo de presiones referidos como "presión consoluta superior" y "presión consoluta inferior". Debajo de la presión consolu-

ta inferior, el fluido se encuentra en equilibrio líquido-vapor. Arriba de la presión consoluta superior, el fluido está en equilibrio líquido-líquido. La presión consoluta para las tres fases en equilibrio es análoga a la presión de saturación (i.e. presión de rocío o de burbuja) para dos fases, esto es, la presión a la cual aparece la segunda fase.³⁰

A una cierta presión, si la solubilidad de un líquido se eleva cuando se incrementa la temperatura, se dice que -- tiene una temperatura de solución crítica superior. A esta temperatura las fases son idénticas. La región de miscibilidad limitada disminuye a medida que se aumenta la presión.^{3,29}

Cuando la solubilidad de un líquido en otro disminuye a medida que se incrementa la temperatura, esos sistemas pueden exhibir una temperatura de solución crítica inferior.³

En la fig. 9 se muestran tres sistemas que muestran -- temperatura de solución crítica superior, - inferior y ambas.

Usualmente se encuentra que ambas temperaturas de solución críticas, se incrementan cuando se incrementa la presión. Más detalles sobre los diagramas de equilibrio de fases para mezclas pueden verse en las referencias (3,28,29).

- v) Comportamiento de fase de mezclas de CO₂ con alkanos normales.

En general, se llaman procesos de recuperación mejorada de petróleo, a cualquier método artificial empleado para aumentar la productividad de los yacimientos petrolíferos.

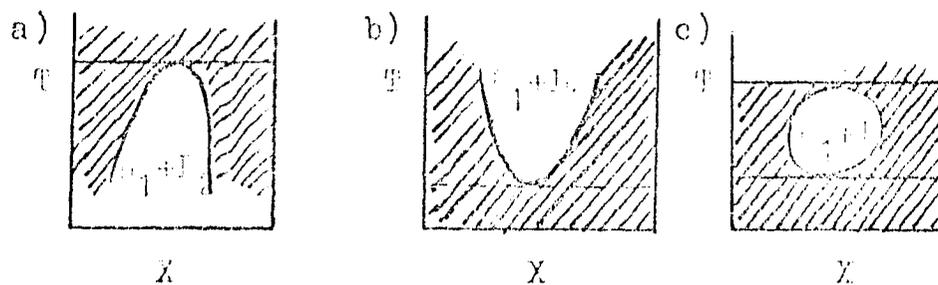


Figura 9.- Diagramas T vs. X (composición) típicos para sistemas que muestran a) temperatura de solución crítica superior, b) - inferior y c) área cerrada de solubilidad. La región sombreada corresponde a una fase líquida homogénea.³

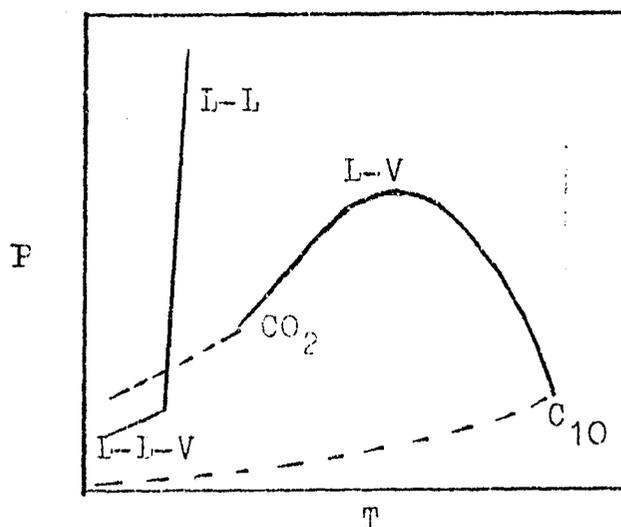


Figura 10.- Lugares críticos para mezclas de CO_2 -decano.³¹

Uno de los métodos empleados en la década pasada y en la presente, es la inyección de bióxido de carbono (CO_2) en los yacimientos mencionados. La eficiencia del desplazamiento de petróleo por CO_2 , depende entre otras cosas, del comportamiento de fase de las mezclas de CO_2 -Hidrocarburos, este comportamiento llega a ser complejo: durante la inyección de CO_2 , éste se mezcla con el aceite formando dos fases. La fase rica en CO_2 vaporiza suficientes hidrocarburos ligeros e intermedios y desarrolla una composición que hace que sea posible desplazar el aceite eficientemente, si no que misciblemente.^{31,32}

A temperaturas no muy arriba de la temperatura crítica del CO_2 (31.21°C), las mezclas de CO_2 con aceite crudo (mezcla de hidrocarburos) exhiben fases líquidas, a ciertas presiones se presenta equilibrio líquido-líquido vapor.³¹ A temperaturas arriba de 50°C , las mezclas de CO_2 -aceite crudo, forman una fase líquida rica en aceite y una fase vapor rica en CO_2 , también se puede formar una fase asfáltica. A temperaturas entre la temperatura crítica del CO_2 y 50°C , pueden ocurrir separaciones en fases líquido-líquido (L_1-L_2), líquido-vapor ($L-V$) o en líquido-líquido-vapor (L_1-L_2-V); también se observan a veces pequeñas precipitaciones de alfaltenos. Puesto que muchos yacimientos de petróleo que se consideran para inyección de CO_2 , están a temperaturas abajo de 50°C , es importante saber y entender cómo el comportamiento de fase afectará los desplazamientos de petróleo a las condiciones de yacimiento.

En una mezcla binaria de CO_2 -alkano (más pesado que C_{13}) pueden coexistir tres fases para una temperatura y a una presión específica únicamente, de acuerdo a la regla de fase. Para temperaturas entre 10 y 50°C se ha estimado que

la presión requerida para que haya equilibrio líquido-líquido-vapor, está dada por la ecuación (3)

$$P = 101.325 \exp \left(\frac{-2015.19}{T} + 10.9122 \right) + 1750 \quad (3)$$

donde la presión está en KPa y la temperatura en °K.³³

Se considera que las mezclas de alkanos son representativas, en su comportamiento de fase, de las mezclas del petróleo crudo, ya que estos componentes son los principales del petróleo. Las mezclas binarias de CO₂ con los alkanos - metano hasta hexano, sólo muestran inmiscibilidad líquido-vapor. Las mezclas binarias de CO₂ con heptano hasta tridecano, tienen un comportamiento de fase similar al mostrado por la mezcla de CO₂-decano, como se muestra en las fig. 10 y 11.

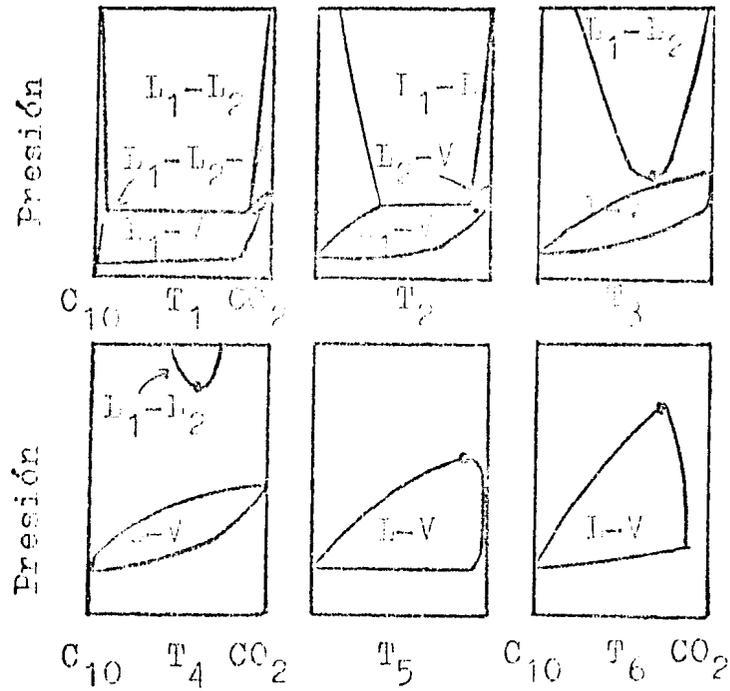


Figura 11.- Evolución de los diagramas Presión-composición al incrementarse la temperatura para una mezcla de CO_2 -decano.³¹

CAPITULO IV

DESCRIPCION CUANTITATIVA DEL EQUILIBRIO
LIQUIDO-VAPOR A ALTAS PRESIONES

Es nuestro interés adentrarnos en la descripción cuantitativa del equilibrio Líquido-Vapor (ELV) a altas presiones, debido a que los hidrocarburos en los yacimientos, normalmente están a altas presiones y por lo tanto nos interesa una descripción confiable, precisa y sencilla.

Descripción Cuantitativa del Equilibrio L - V.	
Métodos Empíricos ³⁵	<p>Métodos de Presión de Convergencia</p> <p>Método de Punto de Ebullición Molar</p>
Métodos Analíticos ³⁶	<p>Método de Ecuación de Estado</p> <p>Principio de Estados Correspondientes</p> <p>Métodos de Termodinámica Estadística</p>

Fig. 1.- Métodos de ELV a altas presiones.

Los métodos cuantitativos³⁵ para describir el ELV se dividen en empíricos y analíticos. En la figura 1 se muestran los métodos que se han usado para la descripción del ELV.

Como suele suceder, al desarrollar la descripción cuan

titativa del ELV vemos que la descripción cualitativa no es suficiente para interpretar los datos experimentales. Por ello se ha recurrido al uso de correlaciones de las variables que describen al sistema, el cual debe separarse por componentes o fracciones. Los primeros métodos de correlación surgieron, cuando hubo la necesidad de adquirir o extrapolar composiciones de equilibrio en mezclas multicomponentes, que contienen componentes con puntos de ebullición muy diferentes. Estas mezclas se encuentran a menudo en la industria petroquímica, donde se manejan altas presiones, al igual que en los yacimientos de petróleo. Lo anterior motivó la investigación de la descripción del ELV a altas presiones.

El caso ideal, aquél en que se dispone de todos los datos de equilibrio requeridas para una cierta situación dada, no se da en la práctica. Los datos experimentales directos (para mezclas) son escasos aún en el presente, y la mayoría son sólo para mezclas binarias, por lo que es necesario la estimación o predicción del equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes.

La escasez de datos se debe entre otras razones,³⁷ al requerimiento de cantidades considerables de tiempo y dinero. Por ejemplo, para obtener las constantes de equilibrio o valores K ($K_i = y_i/x_i$) no siempre se cuenta con datos que cubren los intervalos de temperatura y presión que se requieren, por lo que se emplean valores teóricos o empíricos.

Respecto a la figura 1, cabe mencionar que la clasificación de los métodos para el tratamiento del ELV, obedece a razones históricas, ya que aún los métodos analíticos muchas veces usan parámetros semiempíricos.

Antes de analizar cada método, es útil definir algunos conceptos. Una de las cantidades más útiles y prácticas es la constante de equilibrio K , definida como

$$K_i = y_i/x_i \quad (1)$$

donde y_i es la fracción mol de vapor del componente i y x_i es la fracción mol de líquido del componente i . K_i es así, una medida de la distribución cuantitativa del componente i en cada fase. Si K_i es mayor que 1, entonces el componente i es ligero y aparecerá predominantemente en la fase gaseosa. Mientras que si K_i es menor que 1, esto nos indica que el componente i estará presente principalmente en la fase líquida. La K_i puede obtenerse experimentalmente en forma directa, pudiendo ser graficada e interpretada. La constante de equilibrio se usa extensivamente en la descripción del ELV, de hecho, la descripción cuantitativa descansa en que se tiene una expresión de la dependencia de los valores K con la temperatura, presión y composición de las fases. El punto inicial para la determinación de estas dependencias, es el criterio de equilibrio, i.e. la igualdad de fugacidades de cada componente en cada fase,

$$f_i^v = f_i^l, \text{ para las fases } l \text{ y } v \quad (2)$$

La fugacidad puede expresarse por medio de la definición del coeficiente de fugacidad ϕ_i , del componente i en la mezcla:

$$\phi_i = f_i/P x_i \quad (3)$$

o por la definición del coeficiente de actividad γ_i

$$\gamma_i = f_i / f_i^0 x_i \quad (4)$$

donde P es la presión, x_i es la fracción mol del componente i en la mezcla y f_i^0 es la fugacidad de ese componente en un estado estándar.

La fugacidad puede evaluarse de la ecuación (3), al aplicarse la ecuación (2) en ambas fases:

$$\phi_i^V Y_i = \phi_i^L x_i \quad \text{ó} \quad K_i = \phi_i^L / \phi_i^V \quad (5)$$

Los métodos basados sobre esta última relación, reciben el nombre de métodos directos.³⁵ Cuando la fugacidad de la fase vapor se evalúa con la ecuación (3) y la de la fase líquida con la ecuación (4), se obtiene

$$\phi_i^V Y_i P = \gamma_i x_i f_i^0 \quad \text{ó} \quad K_i = \gamma_i f_i^0 / \phi_i^V P \quad (6)$$

A los métodos basados en la ecuación (6) se les denominan métodos combinados.

Las ecuaciones (5) y (6) solas, no nos dan información mientras no determinemos la dependencia de los coeficientes con las variables de equilibrio. La solución de las correlaciones descansa sobre esta dependencia. Los métodos directos son algunas veces más simples, porque no necesitan de estados estándar, además las expresiones de $\phi_i(P, T)$ son idénticas para ambas fases, ya que se obtienen usando una ecuación de estado. La mencionada dependencia, puede obtenerse de las siguientes relaciones exactas y de ecuaciones de estado analíticas, las cuales nos describan precisamente el comportamiento -

PVT de las fases líquida y vapor de la mezcla:

$$\ln \phi_i = (1/RT) \int_0^P ((\partial V/\partial n_i)_{T,P,n_j} - RT/P) dP \quad (7a)$$

$$\ln \phi_i = (1/RT) \int_V^\infty ((\partial P/\partial n_i)_{T,V,n_j} - RT/V) dV \quad (7b)$$

$$-\ln(Pv/RT)$$

donde $j \neq i$.

Los métodos combinados separan el tratamiento numérico de la fase líquida del de la fase vapor, así ϕ_i^V no depende de la composición líquida, γ_i es independiente de la composición del vapor y f_i^O es casi siempre la fugacidad de la sustancia pura. ϕ_i^V puede evaluarse usando una ecuación de estado apropiada aplicada a la ecuación (7a) o (7b). La dependencia de γ_i con la composición, T y P, se determina experimentalmente o en forma empírica. En los últimos años se ha desarrollado un método predictivo llamado UNIFAC, el cual tiene fundamentos teóricos.

Los casos más simples para las ecuaciones (5) y (6) se dan cuando $\phi_i^V = 1$ para un gas ideal, $\gamma_i = 1$ si la fase líquida es una solución ideal; se define al estado estándar como un componente puro a la temperatura y presión del sistema - $f_i^O = f_i^S = \phi_i^S P_i^S$, donde s indica saturación. Otro caso simple se da cuando la fugacidad líquida es independiente de la presión ($\phi_i^S = 1$). De la ecuación (6) se puede derivar la Ley de Raoult, a saber

$$y_i P = x_i P_i^S \quad \text{ó} \quad K_i = P_i^S / P \quad (8)$$

donde s se refiere al estado saturado del componente puro.

	V E N T A J A S	DESVENTAJAS
DIRECTOS	<ol style="list-style-type: none"> 1.- No necesita estados es<u>ta</u>ndar. 2.- Son suficientes los da<u>ta</u>tos P-V-T-x. En princi<u>pi</u>o, no necesita datos de equilibrio entre fa<u>se</u>s. 3.- Utiliza fácilmente el teo. de estados corres<u>po</u>ndientes. 4.- Puede aplicarse a la región crítica. 	<ol style="list-style-type: none"> 1.- No hay una buena ec. de estado disponible para todas las densidades. 2.- Sensibles a las reglas de mezclado. 3.- Difícil de aplicar compuestos polares, moléculas grandes o electrolitos.
COMBINADOS	<ol style="list-style-type: none"> 1.- A menudo son satisfactorios los modelos sim<u>pl</u>es de mezcla líquida (bajas presiones). 2.- El efecto de la temperatura es principi<u>plam</u>ente en f_i^o, no en γ. 3.- Aplicable a una amplia variedad de mezclas, - incluyendo polímeros y electrolitos. 	<ol style="list-style-type: none"> 1.- Necesita un método para encontrar v. 2.- Son engorrosos para componentes supercríticos. 3.- Presentan dificultades al aplicarlos en la región crítica.

Figura 2.- Métodos directos y combinados.
Ventajas y desventajas.⁴²

De aquí se ve que K depende de la temperatura y la presión, ya que $P_i^S = P(T)$.

Los primeros métodos de correlación tomando en cuenta el comportamiento de fase real, se basaron en el concepto fugacidad y en las propiedades de los componentes puros. En los años 30's había mucho más ausencia de datos experimentales exactos y en ese tiempo se hizo mucho uso de los diagramas de valores K vs. P y nomogramas. Después los diagramas de valores K ideales, se elaboraron con más precisión usando los métodos de presión de convergencia. El efecto de la composición resultó ser un factor importante, especialmente en mezclas de componentes químicamente no afines o a altas presiones (lo que los valores K ideales no expresaban). La introducción de todas las dependencias de la concentración, incrementaba el número de variables y con la ausencia de las computadoras, se tuvo que recurrir al uso de expresiones simples y condensadas de las variables de la concentración. La solución fue la introducción del método de presión de convergencia y el de punto de ebullición molar promedio, los cuales hicieron posible el desarrollo de los métodos gráficos. En 1961 apareció el primer método de cálculo de valores K , programable, con lo cual se obtuvo un gran avance en la predicción de las variables de equilibrio.³⁸ Este último provocó la declinación de los métodos gráficos en el cálculo de ELV.

Desde esos tiempos a la fecha, se han desarrollado los métodos analíticos más exactos, basados en los criterios de equilibrio termodinámico. Estos métodos pueden ser directos o combinados. Lo que básicamente se requiere de los métodos analíticos es a) su confiabilidad y precisión de los cálculos dentro de una amplia gama de condiciones posibles, b) la apli

cabilidad a componentes o sistemas arbitrarios y c) la rapidez de cálculo desde el punto de vista de tiempo de computadora.

A continuación, se bosquejan algunos de los métodos para predicción del ELV, que se han utilizado, tanto empíricos como los analíticos.

1) METODOS EMPIRICOS.

Los primeros métodos (los cuales despreciaban los efectos de la composición), usaron nomogramas con las dependencias de los valores K ideales con la temperatura o la presión basados en la relación lineal encontrada entre $\log K$ y $\log P^s$ de la sustancia de referencia. Estos nomogramas iban siendo actualizados a medida que habían nuevos datos experimentales. Sin embargo, como la composición juega un papel decisivo a altas presiones, esto motivó el surgimiento de dos métodos, los cuales tomaban en cuenta la concentración de los componentes, a saber a) el método de presión de convergencia y b) el método de punto de ebullición molar promedio.

i) Método de Presión de convergencia.

Se define la presión de convergencia P_k de una mezcla binaria, como "la presión crítica de la mezcla, la cual tiene una temperatura crítica igual a la temperatura del sistema."³⁹ Esta P_k así definida, da buenos resultados cuando la temperatura del sistema está entre las temperaturas críticas de los dos componentes (puros). La P_k al ser un lugar crítico, depende de la composición. Se vio entonces que la P_k mejoraba

las correlaciones lo que motivó su aplicación a multicomponentes. Esto último requirió tratar al sistema multicomponente como un binario hipotético, en la estimación de la presión de convergencia, para así estimar los valores K.

El principio de construcción de los diagramas K vs. P estaba basado en el comportamiento ideal a bajas presiones, la convergencia de $K=1$ al incrementar la presión y la localización de un mínimo sobre la curva K vs. P.³⁷

Las constantes de equilibrio o valores K de una mezcla dada parecen converger a un valor de 1, a una presión particular, cuando estos valores K se grafican como funciones de la presión a una temperatura fija. Esta temperatura no necesita ser la crítica T_c de la mezcla, pero si lo es, entonces el valor de K debe converger realmente a 1.0 a la presión crítica de la mezcla.

El método de presión de convergencia, se ha usado como un método confiable para obtener las propiedades de equilibrio de mezclas multicomponentes, ya que los nomogramas a que da lugar se evalúan con datos experimentales.³⁵ Recientemente, se ha tratado de aplicar este método a mezclas de CO_2 -Hidrocarburos y según Long et.al.³⁷ los resultados obtenidos son comparables a los obtenidos con una ecuación de estado.

Se han ideado muchos algoritmos para cálculos de la presión de convergencia.^{37,39,40 y 41}

ii) Método de Punto de Ebullición Molar Promedio (PEMP).

Por los años 50's se utilizó mucho un material gráfico extensivo, conocido como Cartas de Kellogg, desarrollado por el grupo Benedict-Webb-Rubin, de donde surgiría la ecuación de estado multiparamétrica de BWR, ya mencionada en el capítulo de ecuaciones de estado.

La construcción de los diagramas se basó, principalmente, en la evaluación del comportamiento PVT de componentes puros y mezclas, la cual hizo posible el cálculo de composiciones de equilibrio, por medio de un método analítico. Luego se expresó a la concentración variable, usando el método de punto de ebullición molar promedio, definido como:

$$\text{PEMP} = \sum x_i T_{bi} \quad (9)$$

donde x_i es la fracción mol del componente i , T_{bi} es el punto de ebullición normal del componente i . La definición del PEMP se basó en la suposición de que la mezcla exhibirá el comportamiento termodinámico y PVT de un componente puro (hidrocarburo), con el mismo PEMP. Lo que se obtuvo del método PEMP eran valores K . Estos métodos no predijeron con la exactitud deseada, especialmente en la descripción de la fase líquida. Se usaron hasta los años 60's, pues con el advenimiento de las computadoras surgieron otros métodos.

Los métodos empíricos mencionados, en su momento, dieron buenas correlaciones gráficas que tomaban en cuenta la concentración. Ambos métodos tenían aproximadamente la mis-

ma exactitud. Con la presencia de las computadoras se empezaron a usar más los métodos analíticos.

2) METODOS ANALITICOS.

i) Método de Ecuación de Estado.³⁶

Los métodos analíticos se basan en el criterio termodinámico de equilibrio y pueden clasificarse, de acuerdo a su método de evaluación, en directos (ec.5) y combinados (ec.6). Enfocaremos nuestra atención a los métodos directos principalmente, porque los métodos combinados no dan resultados satisfactorios a altas presiones y no describen la fase líquida. Los métodos combinados fallan en el punto crítico. Con el coeficiente de fugacidad, en cambio, si se describen mejor las fases líquida y vapor. En la figura 2, se presentan las ventajas y desventajas de los métodos directos y combinados, con más detalle.

Como es nuestro interés usar una sola ecuación de estado para representar el equilibrio Líquido-Vapor y equilibrio Líquido-Líquido-Vapor, usaremos métodos directos en la descripción del equilibrio entre fases para las mezclas de CO_2 -Hidrocarburos, pues en los yacimientos de petróleo se miden altas presiones y con la inyección de CO_2 se observan múltiples fases líquidas.

Los métodos directos están basados en la condición de equilibrio de igualdad de fugacidades (ecuación 2), donde las fugacidades se evalúan solamente por medio del coeficiente de fugacidad disponible (ec.7a ó 7b).

En el sistema de n componentes, un conjunto de n ecuaciones resultantes nos describe completamente la dependencia de los valores K con la temperatura, la presión y la composición de fase.

Al usar las ecuaciones 7a ó 7b, surge una imprecisión debido a la elección de la ecuación de estado necesaria para obtener resultados numéricos. El cálculo de la fugacidad depende de qué tan bien la ecuación de estado ajuste los datos PVT experimentales, en los intervalos de presión, temperatura y composición requeridas.

Otro factor que influye en los resultados, es la aplicación de la ecuación de estado a mezclas, pues surge la necesidad de usar reglas de mezclado, las cuales nos dan la dependencia con la composición; estas reglas de mezclado no son generalmente válidas y tienen fundamentos semiempíricos.

Aun cuando para un sistema particular la ecuación de estado pueda predecir resultados precisos, para sistemas más generales es de esperarse que la exactitud disminuya, debido a que es necesario estimar parámetros adicionales y debido también, a la escasez de datos experimentales.

El carácter semiempírico de las reglas de mezclado, puede deteriorar considerablemente la información proporcionada por los parámetros de los componentes puros y por los parámetros binarios del sistema.

Por las razones anteriores, se ha enfocado la atención a la modificación de las reglas de mezclado existentes, y a

la evaluación de los parámetros de componentes puros (ver --- en las referencias 43 y 44).

Si pudiéramos construir una ecuación de estado aplicable a fluidos puros y sus binarios, en todos los intervalos de temperatura, presión, volumen y composición, no necesitaríamos preocuparnos por el cálculo en sistemas ternarios o multicomponentes. Para mezclas fluidas normales, los parámetros de componente puro y binarios son siempre suficientes para el cálculo de equilibrio en mezclas multicomponentes. Esto es quizá uno de los grandes triunfos de la termodinámica aplicada.⁴²

. En el capítulo II, habíamos visto que han surgido y se han probado muchas ecuaciones de estado cúbicas. De éstas, las que mejores resultados han dado en la industria petrolera (a altas presiones), son las que surgieron a partir de la ecuación de Redlich-Kwong.⁸⁹ Las ecuaciones multiparamétricas, como la de BWR, también dan buenos resultados a altas presiones, sólo que al haber más parámetros se necesita un mayor número de datos experimentales para poder calcularlos, y además, se consume un mayor tiempo de computadora.

Las más exitosas modificaciones hechas a la ec. de Redlich-Kwong, son la ec. de Soave y la ec. de Peng-Robinson. La ec. de Soave predice pobremente la densidad líquida, no así la de Peng-Robinson. Las modificaciones a la ec. de RK se han basado principalmente en: a) ajuste de parámetros -- (introduciendo el parámetro de interacción binario, el factor acéntrico, etc.); b) en las reglas de mezclado y c) modificación de la forma de la ecuación, como se vio en el capítulo II.

ii) Principio de Estados Correspondientes.

Se dice que dos fluidos están en estados correspondientes, cuando tienen los mismos valores de temperatura reducida $Tr=T/T_c$, presión reducida $Pr=P/P_c$ y por consiguiente, el mismo volumen reducido $Vr=V/V_c$.² Este método ha producido buenas predicciones y estimaciones de propiedades de componentes puros; se han hecho intentos para su aplicación a mezclas. Sin embargo, se presentan problemas en la determinación de constantes pseudocríticas, las cuales dependen de la composición. Hay casos en que este método funciona bien para sistemas polares. Para equilibrio líquido-vapor se requiere sólo de datos de componentes puros. Este método tiene problemas con las imperfecciones en las reglas de mezclado. El método funciona igual o mejor que los métodos directos -- (ec.5, método de ec. de estado).³⁶ Sin embargo, se realizan grandes esfuerzos encaminados en este sentido.

iii) Métodos de Termodinámica Estadística.

Estos métodos tienen un gran potencial de aplicaciones en la descripción del ELV. Recientemente, se han empezado a aplicar a sistemas binarios de moléculas esféricas; particularmente se ha aplicado la ecuación de estado perturbada de esferas duras. Al parecer se lograron buenos resultados. Estos métodos por utilizar ecuaciones multiparamétricas, requieren más tiempo de cómputo, que los métodos descritos en los incisos anteriores. Es probable que en un futuro cercano, se aplicarán a moléculas más complicadas y polares.⁴⁵

CAPITULO V

CALCULO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR
DE MEZCLAS DE CO₂-HIDROCARBUROS

1.- APLICACIONES DE ECUACIONES DE ESTADO TIPO VW A CO₂ PURO.

i) Uso del PROGRAMA CFLUID.

Es sabido, que si una ecuación de estado es incapaz de representar el comportamiento termodinámico de una sustancia en su estado puro, en general no podrá manejar mezclas conteniendo esta sustancia⁴⁶ (salvo reglas de mezclado y correcciones a la ecuación de estado).

De las ecuaciones tipo Van der Waals usadas en la industria petrolera, las que tienen una gran aceptación son las de Soave y la de Peng-Robinson (PR), ambas diseñadas para sustancias no-polares. Recientemente²⁴ se ha propuesto una nueva modificación a la ecuación de estado de Redlich-Kwong(RK), que será considerada al hacer la elección de una ecuación tipo VW, apropiada para la predicción del equilibrio líquido-vapor (ELV) de mezclas conteniendo CO₂.

Dado que en las mezclas de CO₂-hidrocarburos, frecuentemente se presentan múltiples fases líquidas, nos conviene elegir una ecuación que prediga bien el volumen líquido y la presión.

Para el cálculo de las propiedades de saturación del CO_2 con las ecuaciones de estado elegidas, se usó el programa CFLUID⁴⁷ desarrollado en el IMP, cuyo diagrama de bloques se muestra en la figura 1. En la referencia (47) se hizo un estudio comparativo de varias ecuaciones cúbicas y una multi paramétrica, con sustancias puras a temperaturas bajas. Sólo el propano, pentano y agua se estudian a temperaturas mayores de 300°K ; no se presenta ningún análisis con el CO_2 .

El programa principal del CFLUID, coordina a las subrutinas que cargan la información necesaria (READ y CONST) para realizar los cálculos de las propiedades deseadas. Para el caso particular que nos concierne, READ lee las temperaturas de saturación del CO_2 y los parámetros del programa, para calcular la presión y los volúmenes de líquido y vapor. CONST lee de un banco de datos las constantes características de la sustancia: T_c , P_c , V_c , peso molecular, etc. y las escribe en el listado. MONIT calcula el equilibrio entre fases, realizando previamente tres ciclos iterativos:

- a) Dada una T_i del banco de datos y para un V_{cte} , se calcula la presión P_i del sistema:

$$V_{cte}, T_i \text{ ----> } P_i \quad (1)$$

- b) Para una T_i del banco de datos y una presión P_{cte} , se calcula el volumen V_i del sistema:

$$P_{cte}, T_i \text{ ----> } V_i \quad (2)$$

- c) Para una T_i del banco se hace el cálculo del equilibrio L-V:

$$T_i \text{ ----> } V_i \text{ (para líquido y para vapor),} \\ P_i \quad (3)$$

La subrutina PURE, en función de los cálculos que se requieren, coordina en torno a la ecuación de estado que se desea usar, para un punto dado. Para el cálculo c, el cual se realiza en MONIT, la búsqueda de la presión se realiza mediante la expresión:

$$P_{i+1} = P_i (1 + PHID), \text{ donde} \quad (4)$$

$$PHID = (f^1 - f^v) / f^1$$

El equilibrio entre fases se alcanza cuando PHID es menor que cierta tolerancia.

PART coordina el cálculo de los parámetros de la ecuación de estado. PART1 para la ecuación 1, etc., más adelante se describe mediante un diagrama de flujo (figura 3) este cálculo.

SOLV dadas la T y P calculada, resuelve el volumen para la ecuación de estado seleccionada. Las ecuaciones de estado cúbicas se resuelven usando la Regla de Cardan,⁴⁸ mediante CUBIn y RUTCUBn, donde n se refiere a la ecuación de estado usada.

FUG controla el cálculo de las fugacidades de la ecuación de estado, usando la PHIn correspondiente.

PRE realiza el cálculo de la presión con la ecuación de estado, una vez conocidas T y V; se auxilia con la subrutina PREn.

TERMIC controla la evaluación de las propiedades termodinámicas: entalpía, energía interna, entropía, energía libre de Gibbs y de Helmholtz.

PVEST estima una presión inicial usada en el ciclo iterativo, basándose en la ecuación de Antoine o la de Gómez-Nieto.⁴⁹

Las subrutinas de convergencia son REFA e INTER.

ii) Prueba de tres ecuaciones tipo VW, de interés en la industria petrolera: ecuación de Peng-Robinson, -de Soave y de Sánchez-Leiva.

En el capítulo II vimos que las fórmulas de las tres ecuaciones mencionadas son:

$$P = (RT/(v-b)) - a(T)/(v(v+b)+b(v-b)) \quad (5)$$

$$P = (RT/(v-b)) - a(T)/(v(v+b)) \quad (6)$$

$$P = (RT/(v-b)) - a(T)/(v(v+b(T))) \quad (7)$$

respectivamente.

Usando el programa CFLUID para el cálculo de las propiedades de saturación del CO₂, se obtienen los resultados presentados en las tablas 1 y 2. Los valores experimentales han sido tomados del libro de la IUPAC.⁵¹

Al graficar los valores de los volúmenes líquidos calculados de CO₂ con las tres ecuaciones vs. los experimentales, se observa que los valores que más se acercan a los experimentales

tales son los de la ecuación de Sánchez-Leiva y los de la ecuación de Peng-Robinson. La ecuación de Soave empieza a comportarse bien cerca de la región crítica, mientras que la de Sánchez-Leiva falla en esa zona. Las ecuaciones de Soave y Peng-Robinson, presentan problemas de no-convergencia principalmente cerca de la región crítica y cuando convergen, los valores tienden a la solución trivial (este tipo de soluciones se analizan más adelante). De la gráfica concluiríamos que la mejor ecuación es la de Peng-Robinson, para el cálculo del volumen líquido del CO_2 (ver fig. 2). Sin embargo, los resultados de la gráfica parecen ser algo engañosos, puesto que si hacemos regresión lineal con esos datos, obtenemos los coeficientes de correlación mostrados en la tabla 3.

Se sabe que el coeficiente de correlación obtenido, cumple con la condición de ser menor o igual a uno; entre más cercano a uno esté su valor, mejor es la relación lineal entre X (datos experimentales) e Y (valores calculados).⁵¹ De la tabla 3 se puede concluir que las ecuaciones de estado que mejor predicen el cálculo del volumen líquido de CO_2 , son las ecuaciones de Soave y la de Peng-Robinson. En lo que respecta al cálculo de las presiones, puede verse en la tabla 2, que las tres ecuaciones las predicen bien.

Una vez elegidas las ecuaciones, el siguiente paso consiste en estudiar las calidades predictivas de estas ecuaciones, aplicadas a mezclas en equilibrio líquido-vapor. Para ello nos auxiliaremos del programa CMIX.^{46,52}

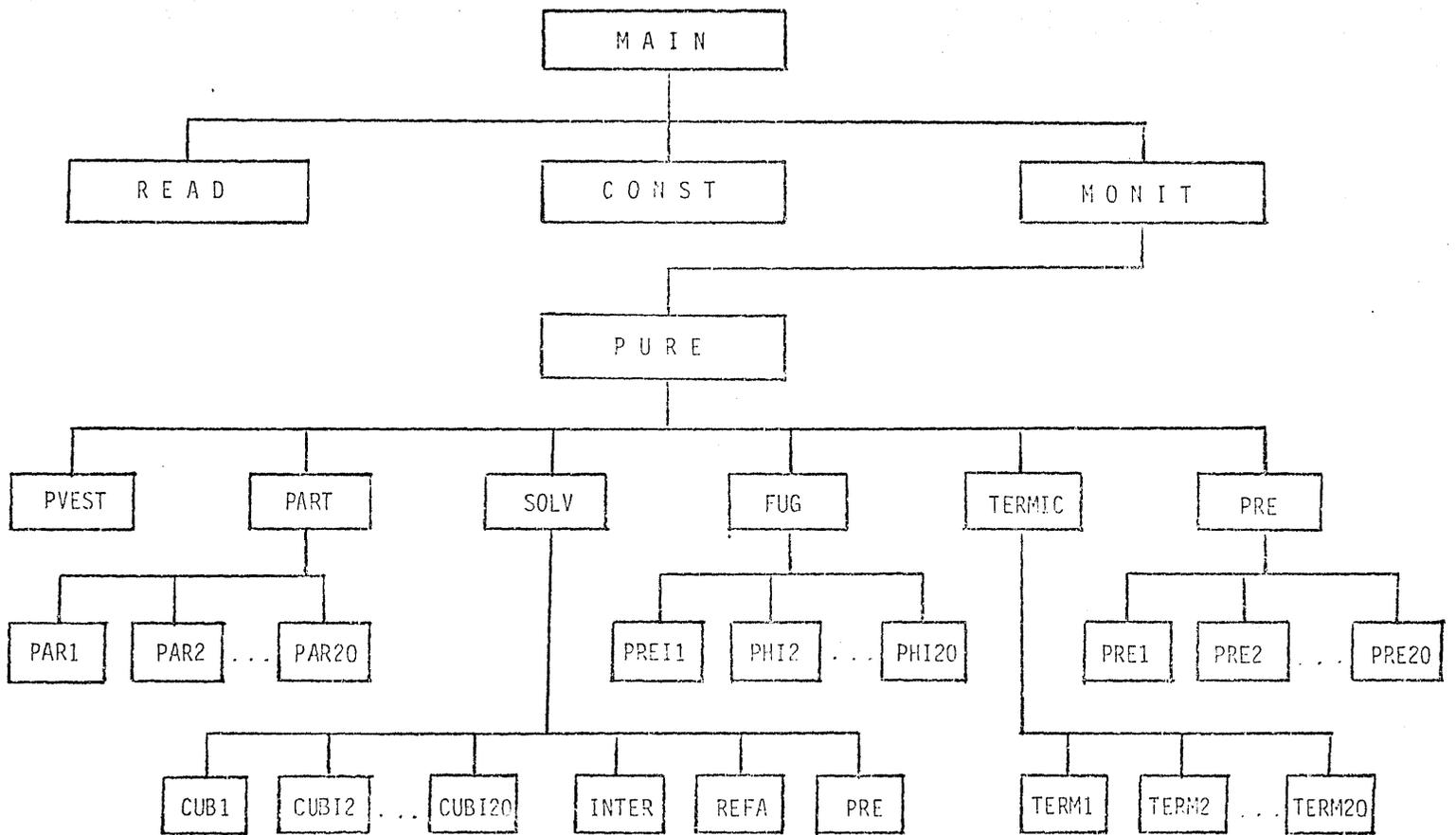


Fig. 1.- Diagrama de flujo del programa CFLUID.

TABLA 1.- CALCULO DEL VOLUMEN LIQUIDO DE CO₂ DESDE T=216.58 a T=304.21K. EL VOLUMEN LIQUIDO ESTA DADO EN cm³/mol.

Texp (K)	vexp	v(P-R)	v(Soave)	v(Sánchez-Leiva)
216.58	37.347	35.75	40.50	36.83
218	37.507	35.92	40.69	36.98
220	37.737	36.16	40.98	37.19
222	37.973	36.41	41.27	37.40
224	38.215	36.67	41.57	37.62
226	38.463	36.94	41.88	37.85
228	38.717	37.22	42.21	38.09
230	38.978	37.51	42.54	38.34
232	39.246	37.81	42.89	38.59
234	39.521	38.12	43.25	38.85
236	39.805	38.45	43.62	39.13
238	40.096	38.78	44.00	39.41
240	40.397	39.13	44.41	39.70
242	40.706	39.50	44.82	40.01
244	41.026	39.88	45.26	40.33
246	41.356	40.27	45.71	40.66
248	41.698	40.69	46.18	41.00
250	42.051	41.12	46.68	41.36
252	42.418	41.58	47.19	41.74
254	42.798	42.06	47.73	42.13
256	43.193	42.56	48.30	42.54
258	43.605	43.08	48.89	42.96
260	44.034	43.64	49.52	43.41
262	44.481	44.23	50.18	43.88
264	44.950	44.85	50.88	44.37
266	45.442	45.51	51.61	44.89
268	45.958	46.21	52.39	45.44
270	46.502	46.96	53.22	46.02

.#...

C o n t i n u a c i ó n

TABLA 1

272	47.077	47.76	54.11	46.64
274	47.687	48.62	55.06	47.29
276	48.336	49.54	56.08	47.98
278	49.029	50.54	57.17	48.71
280	49.773	51.62	58.36	49.50
282	50.576	52.81	59.65	50.35
284	51.449	54.11	61.06	51.26
286	52.404	55.55	62.62	52.24
288	53.460	57.15	64.35	53.31
290	54.641	58.97	66.30	54.48
292	55.981	61.04	68.52	55.76
294	57.531	63.46	71.09	57.19
296	59.376	66.33	74.14	58.78
298	61.661	69.89	77.89	60.59
300.0	64.690	74.54	82.76	62.67
301.0	66.693	77.51	85.91	63.83
302.0	69.297	81.25	89.86	65.11
303.0	73.123	86.25	95.35	66.50
304.0	81.703	96.18	105.93	68.05
304.5	&	100.68	107.04	68.14
304.1	"	101.48	108.47	68.22
304.15	"	102.55	111.25	68.30
304.20	#	105.02	113.90	68.39
304.21	94.440	No hubo convergencia		68.40

& Son puntos calculados por las ecuaciones (No hay contraparte experimental. Lo mismo #, punto cerca del crítico a T=304.20)

TABLA 2.- CALCULO DE LAS PRESIONES DE SATURACION DEL CO₂ A
T=216.58 HASTA T=304.21K. LA PRESION ESTA EN BARES

Texp	Pexp	P (P-R)	P (S)	P (S-L)
216.58	5.180	5.1427	5.1635	5.1275
218	5.508	5.4643	5.4899	5.4469
220	5.996	5.9431	5.9761	5.9227
222	6.515	6.4534	6.4943	6.4297
224	7.068	6.9963	7.0460	6.9696
226	7.654	7.5734	7.6323	7.5435
228	8.276	8.1860	8.2549	8.1529
230	8.935	8.8354	8.9149	8.7993
232	9.632	9.5230	9.6138	9.4840
234	10.368	10.2504	10.3530	10.2085
236	11.146	11.0190	11.1340	10.9743
238	11.966	11.8302	11.9581	11.7829
240	12.830	12.6855	12.8269	12.6358
242	13.739	13.5865	13.7419	13.5345
244	14.695	14.5346	14.7043	14.4806
246	15.698	15.5316	15.7159	15.4757
248	16.752	16.5788	16.7781	16.5214
250	17.856	17.6779	17.8923	17.6192
252	19.013	18.8307	19.0602	18.7708
254	20.223	20.0386	20.2832	19.9778
256	21.489	21.3033	21.5630	21.2419
258	22.812	22.6267	22.9110	22.5648
260	24.194	24.0103	24.2988	23.9481
262	25.635	25.4559	25.7580	25.3936
264	27.138	26.9653	27.2803	26.9029
266	28.705	28.5402	28.8671	28.4778
268	30.336	30.1825	20.5202	30.1201

C o n t i n u a c i o n

TABLA 2

270	32.034	31.8941	32.2410	31.8316
272	33.801	33.6767	34.0313	33.6139
274	35.638	35.5324	35.8927	35.4690
276	37.549	37.4630	37.8268	37.3986
278	39.533	39.4704	39.8353	39.4046
280	41.595	41.5568	41.9198	41.4887
282	43.737	43.7241	44.0821	43.6529
284	45.960	45.9744	46.3237	45.8991
286	48.269	48.3097	48.6465	48.2290
288	50.665	50.7323	51.0521	50.6448
290	53.152	53.2443	53.5422	53.1481
292	55.734	55.8479	56.1186	55.7411
294	58.415	58.5455	58.7829	58.4255
296	61.198	61.3392	61.5370	61.2035
298	64.090	64.2315	64.3827	64.0770
300	67.095	67.2248	67.3215	67.0480
301	68.642	68.7601	68.8265	68.5707
302	70.220	70.3216	70.3555	70.1185
303	71.830	71.9096	71.9087	71.6917
304	73.475	73.4952	73.4860	73.2906
304.5	&	73.5216	73.5653	73.3712
304.10	"	73.6143	73.6446	73.4519
304.15	"	73.7071	73.7235	73.5326
304.20	"	73.8000	73.8016	73.6134
304.21	73.825	No hubo	convergencia	73.6296

& No se tienen datos experimentales. El punto crítico es a
T = 304.21.

EC. DE ESTADOC	MEDIA	D.S.	B	M	C.CORREL.
	47.845	10.39 ← datos experimentales			
Peng-Robinson	49.577	14.672	-18.181	1.416	0.999
Soave	55.842	15.914	-17.679	1.537	0.999
Sánchez-Leiva	46.744	8.967	5.914	0.853	0.985

TABLA 3.- Regresión lineal para los datos de la tabla 1. D.S. es la desviación estándar, B es la ordenada al origen, M la pendiente y C.Correl. es el coeficiente de correlación.

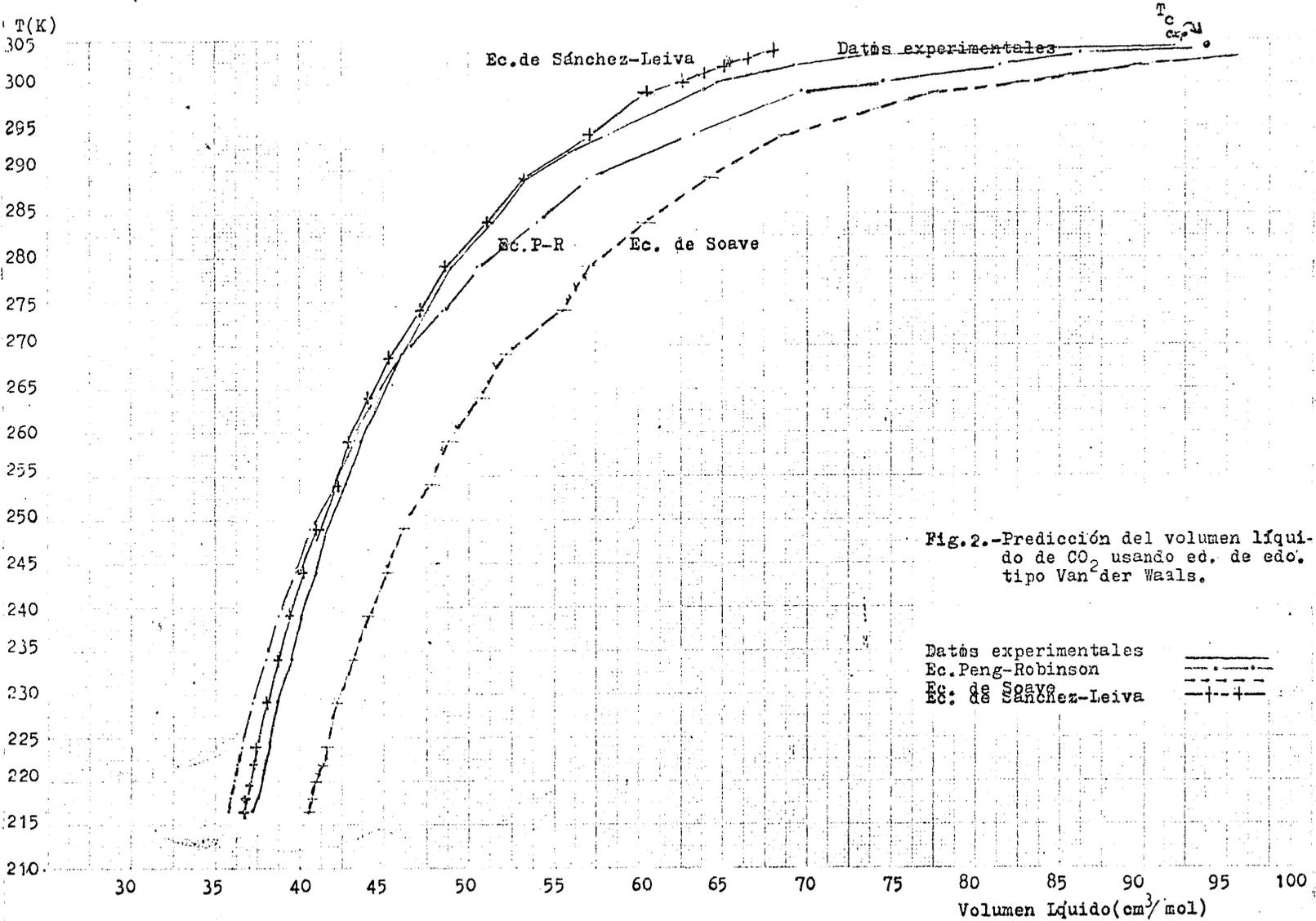


Fig.2.-Predicción del volumen líquido de CO_2 usando ed. de edo. tipo Van der Waals.

Datos experimentales
 Ec. Peng-Robinson
 Ec. de Soave
 Ec. de Sánchez-Leiva

T_c
 T_{cr}

2.- METODOS DE CALCULO PARA EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

i) Cálculo Flash.⁵³

Este es un cálculo de las composiciones líquida y vapor, y de las moles de líquido y moles de vapor por mol de mezcla fluida. Este cálculo se realiza a la presión y temperatura de interés. Físicamente, el cálculo flash representa a una celda PVT con una mezcla fluida de composición total conocida, equilibrada a la temperatura y presión de interés donde se ha ce el cálculo mencionado.

Las ecuaciones que representan un proceso de separación flash son de cuatro tipos: una ecuación de balance de materia total, las de balance de materia por componente, una ecuación restrictiva sobre las composiciones de la fase y las ecuaciones de equilibrio termodinámico entre las fases presentes.

La ecuación de balance de materia total se escribe como:

$$L + V = 1 \quad (8)$$

donde L son las moles de líquido por mol de mezcla fluida y V las moles de vapor por mol de mezcla fluida.

Las ecuaciones de balance de materia por componente, para cada componente i dentro de la mezcla fluida son:

$$Lx_i + Vy_i = z_i, \quad i=1, \dots, N \quad (9)$$

donde N es el número de componente de la mezcla; esta ecuación muestra que z_i moles de componente i, en equilibrio, se

distribuirán como Lx_i moles de componente i en la fase líquida y Vy_i moles de componente i en la fase vapor. Siendo x_i , y_i y z_i las fracciones mol; de (9) se tiene que:

$$\sum_{i=1}^N z_i = 1 \quad (10)$$

Esta ecuación (10), requiere una ecuación restrictiva sobre las composiciones de la fase líquida, a saber:

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1, \quad (11)$$

o una ecuación restrictiva para la fase vapor:

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad (12)$$

Las ecuaciones (11) y (12) no se usan ambas a la vez, puesto que una vez que se da una, la otra queda definida debido a las ecuaciones (8) y (9).

Las ecuaciones termodinámicas de equilibrio entre fases, son las de igualdad de fugacidades, para cada componente:

$$f_i^l = f_i^v, \quad i=1, \dots, N \quad (13)$$

donde l indica líquido y v vapor.

ii) Cálculo de los Parámetros Ω_a y Ω_b .⁵⁴

Como se vio en el capítulo II, sobre ecuaciones de estado, los parámetros Ω_a y Ω_b se calcularon originalmente a -

partir de las condiciones críticas. Para calcular estos parámetros a lo largo de la línea de saturación, en la figura 3 se muestra el diagrama de flujo del programa utilizado. El método descrito es un ejemplo de cómo se calculan dichos parámetros. Este método se basa en la utilización de las propiedades de líquido saturado (temperatura, presión de vapor, volumen del líquido saturado).

Para ilustrar el funcionamiento del diagrama de la figura 3, tenemos por ejemplo la ecuación de Redlich-Kwong extendida a mezclas.

$$P = (RT/(v-b)) - a/((v+b)T^{1/2}v) \quad (14)$$

donde

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j a_{ij} \quad (15)$$

$$b = \sum_{i=1}^N y_i b_i \quad (16)$$

$$a_{ii} = \Omega_{a_{ii}} R^2 T_{ci}^{2.5} / P_{ci} \quad (17)$$

$$b_i = \Omega_{b_i} R T_{ci} / P_{ci} \quad (18)$$

Cuando $i \neq j$

$$a_{ij} = a_{ji} = (1 - k_{ij}) a_{ii} a_{jj} \quad (19)$$

Las $\Omega_{a_{ii}}$ y Ω_{b_i} son las que se determinan usando las condiciones críticas, i.e. los valores originales.

Para los componentes puros el coeficiente de fugacidad ϕ se deriva de la ecuación de estado, que para la ecuación

(14) toma la forma

$$\ln \phi = \ln(RT/P(v-b)) + Pv/RT - 1 - (a/RT^{3/2}b)$$

$$\ln((v+b)/v) \quad (20)$$

En el estado saturado,

$$\phi_s^l = \phi_s^v \quad (21)$$

donde s indica saturado, l líquido y v vapor. Los coeficientes de fugacidad pueden evaluarse de la ecuación (20) que al sustituirse en la ecuación (21) da:

$$\Omega_{ii}^a = \Omega_{ii}^b \left[\frac{\ln((v_s^v - b)/(v_s^l - b)) - P(v_s^v - v_s^l)/RT}{(T_c/T)^{3/2} \ln(v_s^v(v_s^l + b)/v_s^l(v_s^v + b))} \right] \quad (22)$$

donde v es el volumen molar y los superíndices v y l indican vapor y líquido, respectivamente.

Los pasos seguidos en el diagrama de flujo se pueden enumerar como sigue:

1.- Con las constantes críticas y datos $T-P_s v_s^l$, los cuales son valores experimentales, se propone un valor inicial de $\Omega_b = 0.045$.

2.- Al sustituir los datos de entrada en la ecuación de estado (14) y al resolver la ecuación (17) se obtiene Ω_a (denotada en el diagrama como Ω_a^I).

3.- Se calcula v_s^v resolviendo la ecuación de estado - (14) con los valores conocidos de Ω_a^I y Ω_b .

4.- Sustituyendo T, P_s, v_s^I obtenidos en el paso 3, en la ecuación (22), se calcula Ω_a (denotada como Ω_a^{II}) y se comparan Ω_a^I con Ω_a^{II} . Si no son iguales, se repiten los pasos de 2 a 4, con un nuevo valor de Ω_b , hasta que la diferencia en el valor de Ω_a es menor que la tolerancia especificada.

Para lograr la convergencia en el método anterior, se utiliza un método de Regula Falsi.⁵⁵

ii) Cálculo del Parámetro de Interacción k_{ij} .

El parámetro de interacción ayuda a mejorar los cálculos de equilibrio entre fases, como se vio en el capítulo anterior.

El parámetro k_{ij} se calcula para mezclas binarias. Se determina buscando un valor óptimo para los puntos experimentales sobre la curva presión vs. composición líquida de cada mezcla binaria isotérmica. La técnica utilizada es la de Fibonacci, que se basa en la sucesión recurrente para generar -- los números dorados de Fibonacci.⁵⁶ Los valores calculados de esa manera se utilizan para cálculos tanto de presión de burbuja como de rocío. Aunque se ha notado que para muchas mezclas binarias k_{ij} es cercano a cero (sobre todo cuando -- sus moléculas son muy parecidas), un pequeño cambio en el parámetro, tiene un efecto significativo en el cálculo de la razón de equilibrio K . En la figura 4 se muestra un diagrama de flujo para el cálculo de los parámetros de interacción binarios.⁵⁴ En nuestros cálculos con mezclas, usamos los --

k_{ij} reportados en la literatura; para aquellos sistemas que no había, se calcularon con el programa descrito.

iii) Cálculo de la Razón de Equilibrio $K=y/x$, usando una Ecuación de Estado.

Para el cálculo de la constante K , se utilizan Ω_a , Ω_b y k_{ij} , para calcular el coeficiente de fugacidad de la fase líquida ϕ_i^l y el de la fase vapor ϕ_i^v , los cuales se sustituyen en la relación (23):

$$K = y_i/x_i = \phi_i^l / \phi_i^v \quad (23)$$

que resulta de igualar las fugacidades, en la forma

$$f_i^v = \phi_i^v y_i P = \phi_i^l x_i P = f_i^l \quad (24)$$

El coeficiente de fugacidad para el componente i se obtiene sustituyendo la ecuación de estado (c.f. ecuación (20 y (14)) en la ecuación

$$RT \ln \phi_i^v = \int_v^\infty \left((\partial P / \partial n_i)_{T, P, n_{j \neq i}} - RT/V \right) dV - RT \ln(Pv/RT) \quad (25)$$

donde V es el volumen total $V=n_t v$ (n_t es el número total de moles, v el volumen molar); la ecuación para la fase líquida es similar.

Para calcular el coeficiente de fugacidad de un componente a una temperatura, presión y composición dadas, se obtiene el volumen molar de la mezcla, para vapor o líquido, -

resolviendo la ecuación de estado (v.gr. la ec. (14)). Al resolver la ecuación de estado cúbica en el volumen, el volumen más grande (la raíz más grande) se toma para el cálculo de ϕ_i^V y la raíz más pequeña, para el cálculo de ϕ_i^L a una composición líquida dada.

A continuación se muestra un tipo de cálculo de presión de burbuja (ver fig. 5), en este caso se especifican la temperatura T y la composición líquida x ; por un método de prueba y error se estiman la presión P y la composición del vapor y . Se estima un valor inicial "conveniente", para lograr la convergencia más rápidamente.

iv) Ecuaciones de Presión de Saturación.

Un fluido saturado puede describirse matemáticamente - por las ecuaciones de igualdad de fugacidades (ecuación (13)), la solución de la ecuación de estado cúbica (para obtener los volúmenes de líquido y de vapor), la expresión de las fugacidades con la ecuación de estado (para líquido y vapor), una ecuación de presión de saturación (ec. 28) y las simplificaciones correspondientes a los balances de materia por componente y total.

a) Líquido saturado.

Se dice que existe un líquido saturado, cuando éste está en su punto de burbuja. Así, la ecuación de balance de materia total (ec. 8), para este caso queda de la forma

$$L = 1 \quad (26)$$

y la ecuación de balance de materia por componente queda:

$$x_i = z_i \quad ; i=1, \dots, N \quad (27)$$

La ecuación (11) es redundante puesto que, en este caso, la suma de z_i es uno (ec. 10). La presión de burbuja se relaciona con las fugacidades de los componentes en la fase líquida y con el coeficiente de fugacidad en la fase vapor, por la ecuación

$$P_s = \sum_{i=1}^N f_i^l / \phi_i^v \quad (28)$$

donde ϕ está definida en la ec. (24). Para que la presión P del sistema sea igual a la presión de saturación P_s , en el equilibrio, las composiciones de la fase vapor deben sumar la unidad. Esto puede verse de las ecuaciones (28) y (24). Véase la figura 5.

b) Vapor saturado.

Existe un vapor saturado, cuando éste está en su punto de rocío. Las ecuaciones para este caso se obtienen de una manera similar al inciso anterior.

v) Predicción de la Constante de Equilibrio K .
(Método usado en el Programa CMIX.^{52,57})

Para el ELV de un sistema multicomponente (de N componentes), las variables de interés son la temperatura T , la presión P total, $N-1$ fracciones molares independientes para

la fase líquida y otras $N-1$ para la fase vapor. Entonces -- hay $2N$ variables de las cuales se satisfacen N independiente_{mente}; las otras N se determinan al resolver N ecuaciones si_{multáneas}, de igualdad de fugacidades. La fugacidad del -- i -ésimo componente en una mezcla, está relacionada con la -- ecuación de estado por la ecuación (25).

De la ecuación de balance de materia por componente -- (ec. 9) y de la ecuación (8), se obtiene que:

$$z_i = Vy_i + (1-V)x_i \quad (29)$$

y de las ecs. (29) y (23), se obtiene:

$$x_i = z_i / (1 + V(K_i - 1)) \quad (30)$$

$$y_i = z_i K_i / (1 + V(K_i - 1)) \quad (31)$$

de las ecuaciones de restricción (11) y (12), se obtiene la FUNCION OBJETIVO:

$$F(V) = \sum_i^N (y_i - x_i) = \sum_i^N (K_i - 1) z_i / (1 + V(K_i - 1)) = 0 \quad (32)$$

En un cálculo de punto de rocío $V=1$ y las variables a calcular son T ó P . En el cálculo de punto de burbuja $V=0$ y se busca T ó P . Para otros casos se especifican valores de V entre 0 y 1.

En el cálculo de ELV para un sistema multicomponente, el sistema de ecuaciones resultantes es no-lineal. Para resolverlo se aplican métodos numéricos de convergencia. Para

el presente trabajo se usaron sólo el Método de Newton-Raphson de Mínimas Variables⁵³ y el de Sustituciones Sucesivas.⁵⁵

En el equilibrio, de la ecuación (24), se tiene que -
 $x_i \phi_i(x) = y_i \phi_i(y)$, por lo que

$$K_{i,eq} = \phi_i(x) / \phi_i(y) \quad (33)$$

La primera estimación de los valores K_i que se usa en el CMIX es la propuesta por Fussel.⁵³

$$K_i = \exp(5.37(1+w_i)(1-(1/Tr_i)))/Pr_i \quad (34)$$

donde Tr y Pr son la T y P reducidas.[#] En el cálculo flash - se predicen los valores de L y V (ver ec. 8) y de las fracciones molares y_i de los componentes para la fase vapor y los correspondientes x_i , para la fase líquida. Con estos valores - se calculan las densidades del vapor y del líquido con la -- ecuación de estado que se use.

Las composiciones y las densidades se utilizan para - el cálculo de las fugacidades para cada fase. Si la fugaci-- dad del vapor no iguala a la del líquido de cualquier compo-- nente, se propone un nuevo valor de K_i , con la relación (33). Se repite el ciclo hasta que se igualan las fugacidades.

A continuación se presenta la descripción de las subrutinas del programa CMIX, así como su diagrama de bloques.

[#]En el artículo de la Li & Nghiem⁵⁸ se propone una K_i de la forma:

$$K_i = Pc_i/P \cdot \exp(5.42(1-Tc_i/T))$$

en la que no se utiliza el factor acéntrico w_i .

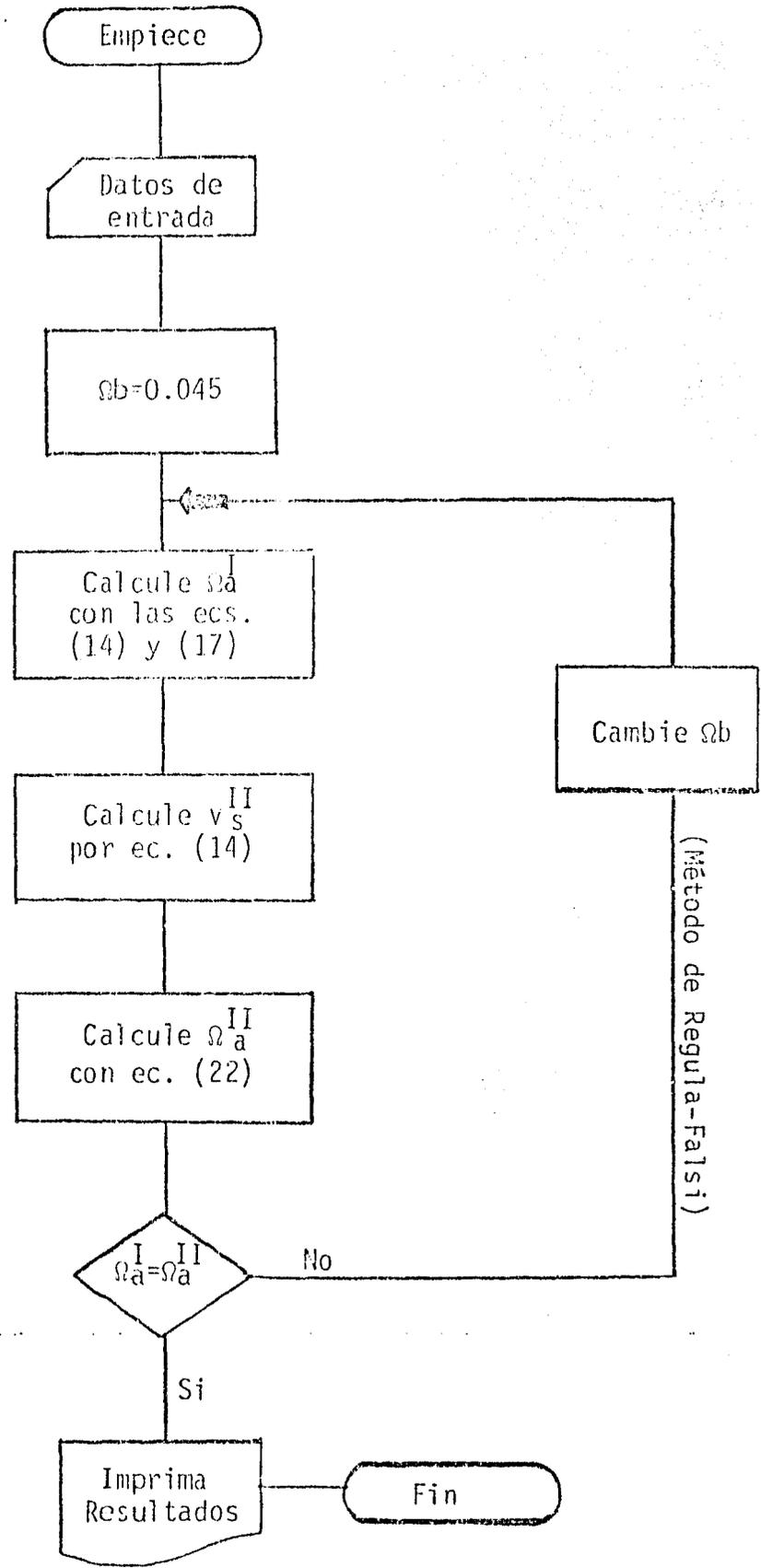


Fig. 3.- Diagrama de flujo para el cálculo de las Omegas. 54

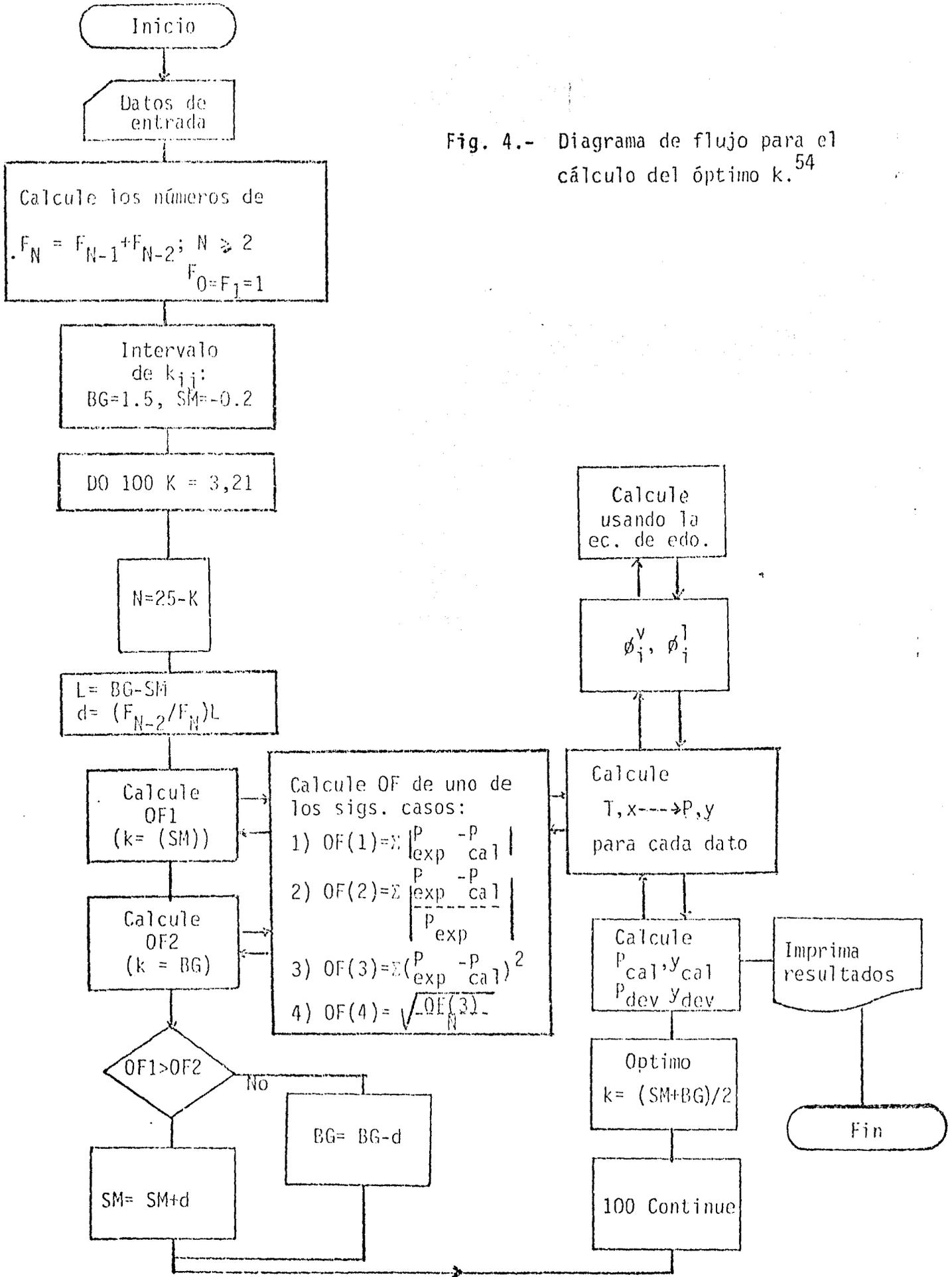
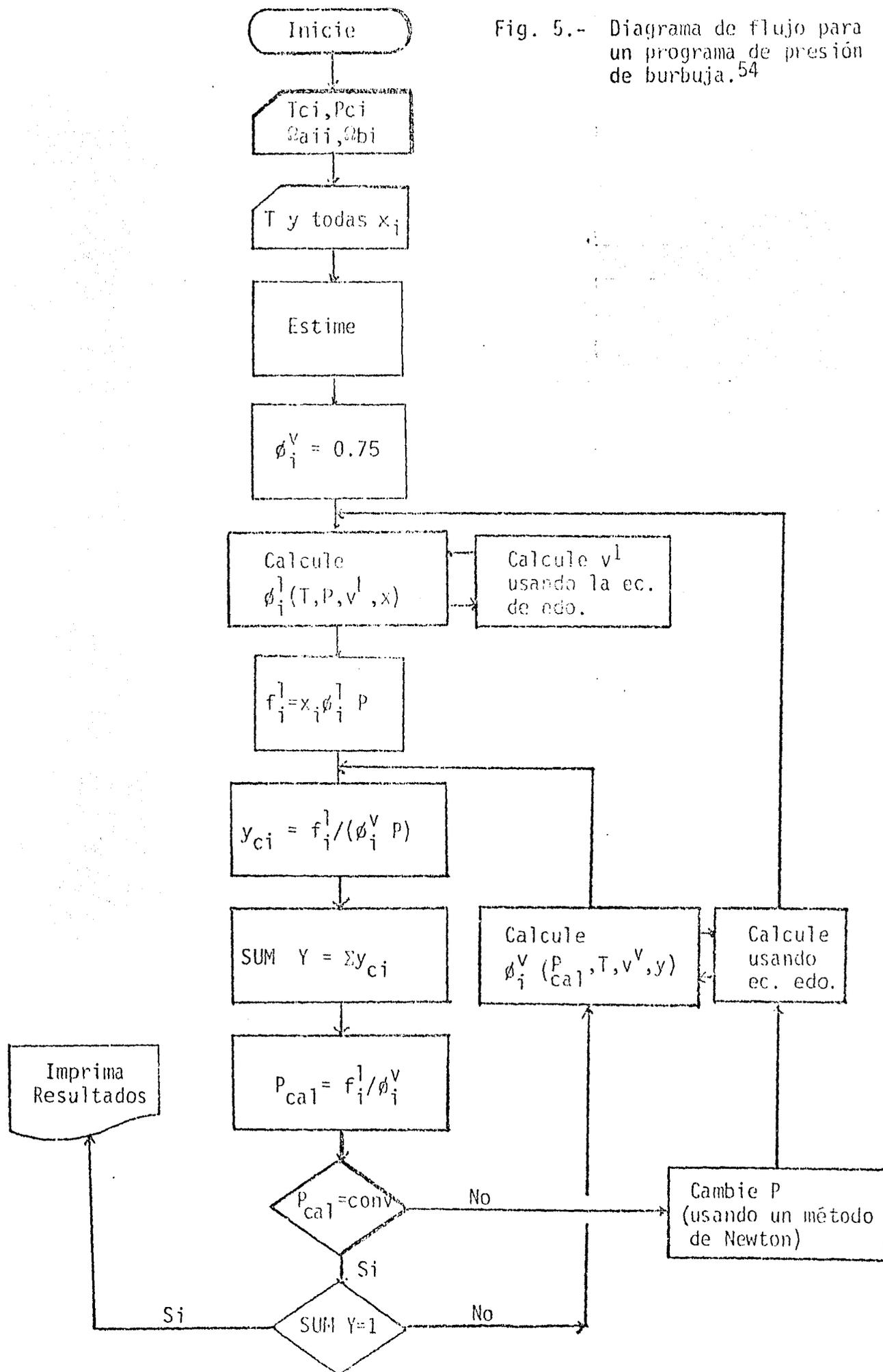


Fig. 4.- Diagrama de flujo para el cálculo del óptimo k.⁵⁴

Fig. 5.- Diagrama de flujo para un programa de presión de burbuja.⁵⁴



USO DEL PROGRAMA CMIX.⁵²

"El programa CMIX fue diseñado para calcular y comparar las propiedades volumétricas, termodinámicas y de equilibrio de fases de mezclas de fluidos, a partir de diversas condiciones de alimentación".

Las subrutinas que integran el programa CMIX se ha clasificado en:

Subrutinas de lectura y escritura (I/O).

Subrutinas de control.

Subrutinas de cálculo.

Subrutinas de convergencia.

Se muestra en la Fig. 6 el diagrama de bloques de las subrutinas de que consta el mencionado programa. A continuación se describen las subrutinas de acuerdo a la clasificación de arriba (tomada del manual de uso del CMIX).⁵²

Subrutinas de lectura y escritura.

MAIN Se encarga de: la lectura de las variables de control.

Lectura de las variables de identificación.

Lectura de la matriz de interacciones binarias.

Coordina a las demás subrutinas, ya que es el programa principal.

CONST Se encarga de leer las propiedades básicas de las sustancias de un banco de datos.

DIJ Escribe la matriz de interacciones binarias.

TITULO Escribe los resultados finales del cálculo.

Subrutinas de control

MAIN Es el programa principal que coordina a las -- subrutinas que cargan toda la información necesaria (READ, CONST), para realizar el cálculo de las propiedades que se desean (con MONIT) y escribirlas posteriormente (con TITULO).

MONIT Llama a las subrutinas correspondientes para -- realizar los siguientes cálculos (dependiendo -- de las variables de control):

- a) Cálculos en una fase (ya sea líquido o vapor).
- b) Cálculos en dos fases (ELV). Tabla 4.

Tabla 4.- Diferentes tipos de cálculo hechos por MONIT

Entrada	Salida	Tipo de Cálculo
P , Y_i	T , x_i	Punto de rocío
T , Y_i	P , x_i	" " "
P , Y_i	T , Y_i	Punto de burbuja
T , x_i	P , Y_i	" " "
T, P, z_i	L , x_i	Flash isotérmico
T, P, z_i	V , Y_i	" "

- INVER De acuerdo a las variables de control llama a METCAL, operando en dos fases (para calcular P, T, x_i, y_i, z_i , entre otros cálculos)
- METCAL De acuerdo a las variables de control direcciona hacia los diferentes métodos numéricos usados en la obtención de las K_i . Nosotros usaremos el Método de Sustituciones Sucesivas⁵⁵ y el de Newton-Raphson de mínimas variables,⁵³ aunque se tienen implementados otros métodos.
- SOLVC Direcciona a las ecuaciones cúbicas en el volumen (CUBI-1, etc.) Las ecuaciones cúbicas en el volumen se resuelven con las Reglas de Cardan⁴⁸ mediante RUTCUB). Como este programa también maneja ecs. multiparamétricas, éstas se resuelven por un método de Regula Falsi⁵⁵ (REFA), necesitando para ello encontrar el intervalo de la solución (INTER).
- PARC Llama a las subrutinas adecuadas para calcular los parámetros de las ecs. de estado (PAR1, etc.).
- MIXRC Llama a las subrutinas adecuadas para calcular las reglas de mezclado (MIXR1, MIXR2, etc.) de las ecs. de estado.
- EVAFUG Coordina el cálculo de las fugacidades de cada componente a partir de las ecuaciones de estado.

- TERMIC Coordina el cálculo de las propiedades termodinámicas como entalpía, entropía, etc., las cuales no serán tratadas en esta tesis.
- PREC Coordina el cálculo de las presiones directamente de las ecs. de estado.
- RUTCUB Coordina el cálculo de los coeficientes de las ecs. de estado.

Subrutinas de cálculo.

- ISOCAL Realiza cálculos isoentrópicos e isoentálpicos en dos fases.
- PROM Calcula entalpías y entropías.
- ESTIMA Estima las condiciones iniciales (T, P, x_i, y_i) - con la ec. de Gómez-Nieto-Thodos,⁴⁹ en caso que no se den, de lo contrario las lee de un archivo.
- OBJECT Calcula la función objetivo a minimizar.
- MATRIX Resuelve el sistema de ecs. simultáneas por el Método de Gauss con pivote.
- REFA Halla las raíces de una función no-lineal. Usa el Método de Regula Falsi, en el cual es importante dar buenos intervalos para la búsqueda de la raíz.

PAR1,... Calcula los parámetros de las ecs. de estado,
 CUBI1,.. Calculan los coeficientes de las ecs. de esta
 do.
 FUG1,... Calcula las fugacidades de las ecs. de estado.
 TERM1,.. Calcula H,S,G,U.
 PRE1,... Calcula las presiones de las ecs. de estado.
 TEMP Calcula la temperatura inicial.
 PVAP Calcula la presión inicial.
 NEWDAT Caracteriza las fracciones pesadas o Pseudo-
 componentes.

--Subrutinas de convergencia.

REFA Método de Regula Falsi.
 MET1 " " Sustituciones Sucesivas.
 MET2 " " Newton-Raphson de Mínimas Variables.
 METn Hay otros métodos más, los cuales están imple
 mentados, que no serán usados, por considerar
 se suficientes los dos mencionados.

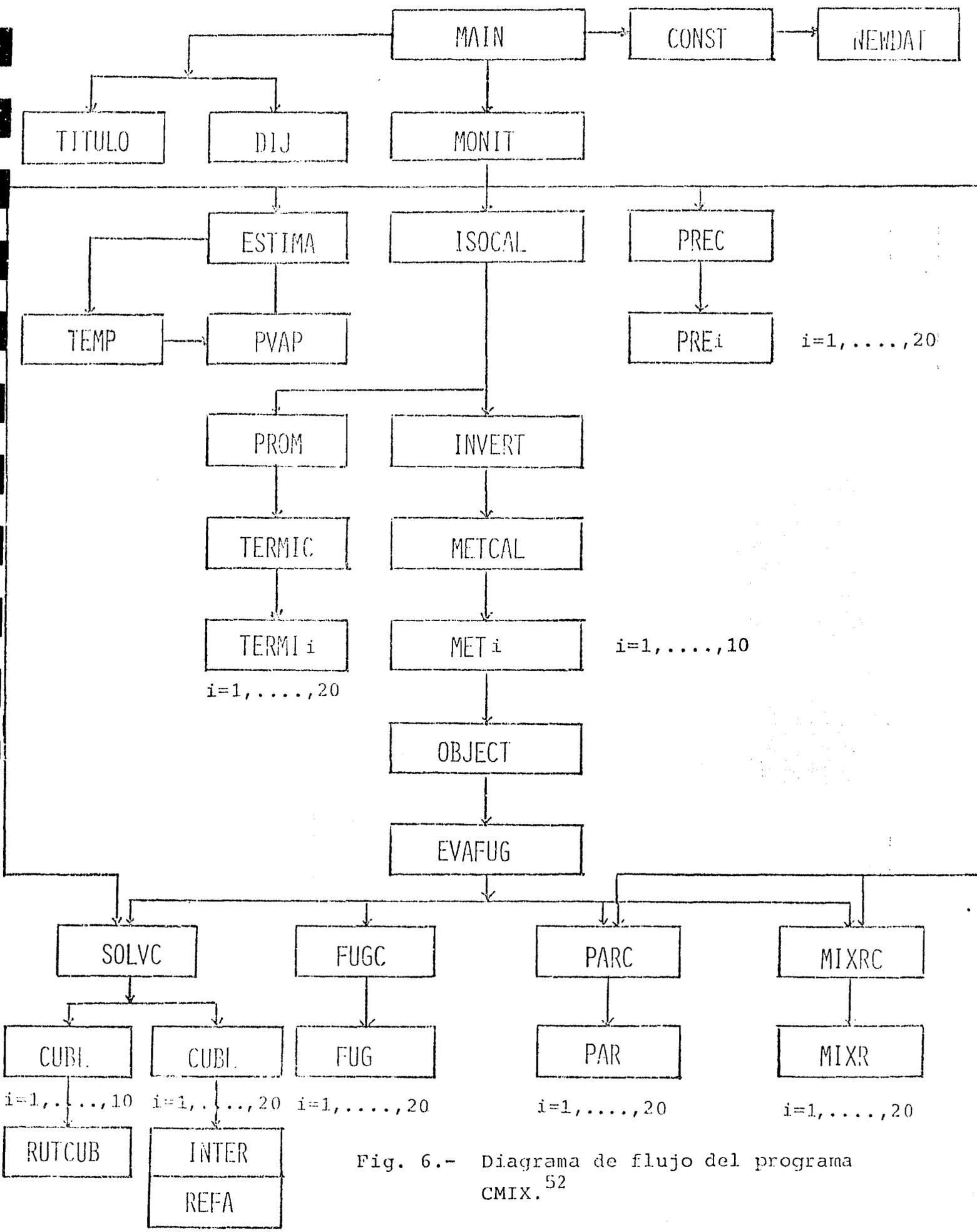


Fig. 6.- Diagrama de flujo del programa CMIX. ⁵²

ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DEL CALCULO DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE MEZCLAS DE CO₂-HIDROCARBUROS.

i). Soluciones Triviales.

Hemos mencionado que uno de los pasos a seguir, para obtener los valores de las propiedades termodinámicas, es resolver la ecuación de estado cúbica en el volumen. Cuando esta ecuación tiene tres raíces reales a una temperatura y composición fijas, la raíz más grande representa a la fase vapor y la más pequeña a la fase líquida. Con esos valores de los volúmenes se calculan las fugacidades y los valores K. Debajo del punto pseudocrítico, hay un intervalo de temperaturas para una composición y presión dadas, para el cual se obtienen las tres raíces de la ecuación de estado. Sobre este intervalo, la ecuación de estado puede representar adecuadamente las propiedades de vapor y líquido. Fuera de este intervalo hay sólo una raíz.⁵⁹

Las técnicas iterativas usadas en este método de cálculo para equilibrio líquido-vapor, nos pueden conducir a una "solución trivial": la composición del vapor es igual a la del líquido. Esto sucede porque con las estimaciones iniciales, con una sola raíz, ésta puede no corresponder a la fase deseada. Las soluciones triviales siguen cumpliendo con las ecuaciones de balance de materia y de igualdad de fugacidades. Al usar el programa CMIX,⁵² al igual que a otros investigadores que usan estos métodos de cálculo, las soluciones triviales resultan cuando se hacen cálculos cerca del punto crítico de la mezcla, también cuando los cálculos se

hacen cerca de puntos azeotrópicos.

Huron et.al.²⁷ proponen un método para remover algunas soluciones triviales, para sus resultados con la ecuación de Soave. También Poling⁵⁹ et. al. proponen otros métodos. Más adelante mencionaremos un método confiable para tratar a las soluciones falsas.

ii) Análisis de Datos y Resultados.

A continuación se presentan los resultados de las predicciones de equilibrio líquido-vapor (ELV), para las mezclas de CO₂-Hidrocarburos (CO₂-HC), utilizando las ecuaciones de Soave (S) y de Peng-Robinson (PR). Se han conservado las reglas de mezclado de ambas ecuaciones (las originales), puesto que en un estudio reciente⁶⁰ se comprobó que éstas funcionaban mejor que las modificaciones, para el caso de sistemas de CO₂-HC (en ese estudio usaron $k_{ij}=0$).

Se ha recopilado un banco de datos para mezclas de CO₂-HC. Los datos obtenidos cubren intervalos muy amplios de temperatura y presión. Como el enfoque del presente trabajo es aplicar las ecuaciones de estado a mezclas de hidrocarburos (aceite o petróleo), a valores de temperaturas a las que normalmente se encuentran los yacimientos de petróleo (de 20 a 200°C, aproximadamente), el número de valores experimentales es muy reducido para poder analizar nuestras predicciones. Las corridas de los datos con el programa CMIX se hicieron en orden creciente del número de átomos de carbono de que constan los hidrocarburos. Así, empezamos con las mezclas de CO₂-etano, -propano, -butano, -pentano, -hexano, -decano, hexadecano, -eicosano y una mezcla multicomponente. Las mez-

clas anteriores, son mezclas de CO_2 con alcanos, pero se consideran representativas del comportamiento de los demás componentes del petróleo.³³

Los parámetros de interacción, como hemos dicho, se obtienen al ajustar los datos experimentales con las presiones de burbuja. De esta forma se obtienen los mejores resultados en las predicciones de ELV.⁶¹ Normalmente, realizarcmos primero los cálculos de presiones de burbuja y después los de rocío; esto se debe a que los cálculos de burbuja son, en general, mejores que los de rocío. El cálculo de puntos de rocío, presenta problemas, debido a la presencia del fenómeno de condensación retrógrada (hay un punto de rocío inferior y otro superior).⁵⁸

En la tabla 5 se muestran los parámetros de interacción binaria k_{ij} usados y las fuentes de donde se tomaron. Cuando los k_{ij} deseados no estaban reportados, se calcularon con un programa de cómputo, cuyo diagrama se muestra en la figura 4. Algunos k_{ij} para la ecuación de PR, se calcularon usando las correlaciones de Kato⁶² en términos del factor acéntrico y la temperatura.

Para la ecuación de Soave, en el cálculo de k_{ij} , además del programa mencionado, se usaron los artículos de Huron,²⁷ de Graboski et.al.⁶³ y el de Knapp,⁶⁴ éste último también reporta k_{ij} 's para la ec. de PR y otras.

Para la comparación de las predicciones de ambas ecuaciones de estado, se utilizó un programa de regresión. Este programa calcula el coeficiente de regresión y el índice de correlación, el ajuste se hace mediante mínimos cua---

Mezcla de CO ₂ con:	Intervalo de Temperaturas	k_{ij} (PR) Referencia	k_{ij} (S)	Referencia
Etano	293 K	0.1397 Kato et al	0.134	Huron et al ²⁷
Propano	233-360 K	0.1380 Knapp ⁶⁴	0.1453	Knapp
Butano	310-411 K	0.1366 "	0.1443	"
Pentano	277-378 K	0.1412 "	0.1302	"
Hexano	298-313 K	0.1153 "	0.131	Li et al. ⁶⁵
Decano	462-583 K	0.1132 Calculado	0.1321	Knapp
Hexa- decano	463-663 K	0.0548 "	-----	
Eicosano	310.15 K	0.093 Kato ⁶²	0.110	Calculado

TABLA 5.- Parámetros de Interacción k_{ij} para las mezclas binarias que estudiaremos.

drados para cada una de las siguientes curvas: lineal, cuadrática, exponencial y logarítmica. Para nuestros propósitos es suficiente comparar los coeficientes de correlación lineal.

Para algunas mezclas se presentan los resultados de la regresión en unas tablas, se especifican los coeficientes de correlación lineal. La notación usada es: CCP es el coeficiente de correlación para las presiones, CCL para el líquido y CCV para el vapor, según el tipo de cálculo (rocío o burbuja). X_{CO_2} es la fracción mol de CO_2 líquido y Y_{CO_2} la del vapor.

Mezcla de CO_2 -Etano.

Los datos para esta mezcla se han tomado de los artículos de Fredenslung et.al.⁶⁶ y de Khazanova et.al.⁶⁷ Ambos artículos cubren un intervalo de temperaturas de -50 a 20°C y presiones de 37.3 a 57.2 bares (en el programa CMIX se maneja esta unidad de presión). El comportamiento de esta mezcla se muestra en la figura 7, tomada de la referencia 66. Siguiendo el criterio mencionado antes, usaremos sólo los datos a la temperatura de 20°C. Se observa en la figura, que en esta mezcla se presentan azeótropas, por lo que debemos esperar más soluciones triviales que las normales, cerca del punto crítico (una azeótropa, gráficamente es un punto de intersección de las curvas de rocío y burbuja en el plano, el cual expresa composición idéntica de las fases coexistentes, sin ser el punto crítico).

En la tabla 6 se muestran los datos de entrada que -

se utilizaron

En la tabla 7 se presenta el resultado de la regresión lineal de los datos experimentales con las predicciones, en la correlación no se tomaron en cuenta las soluciones triviales, en este caso.

Deberá tomarse en cuenta, que las dos ecuaciones que se están comparando, no fueron diseñadas para utilizarse con sustancias polares y sí para manejar hidrocarburos. En este caso el etano y el CO_2 tienen ambos un momento cuadrupolar distinto de cero, aun cuando sus momentos de dipolo sí son cero.

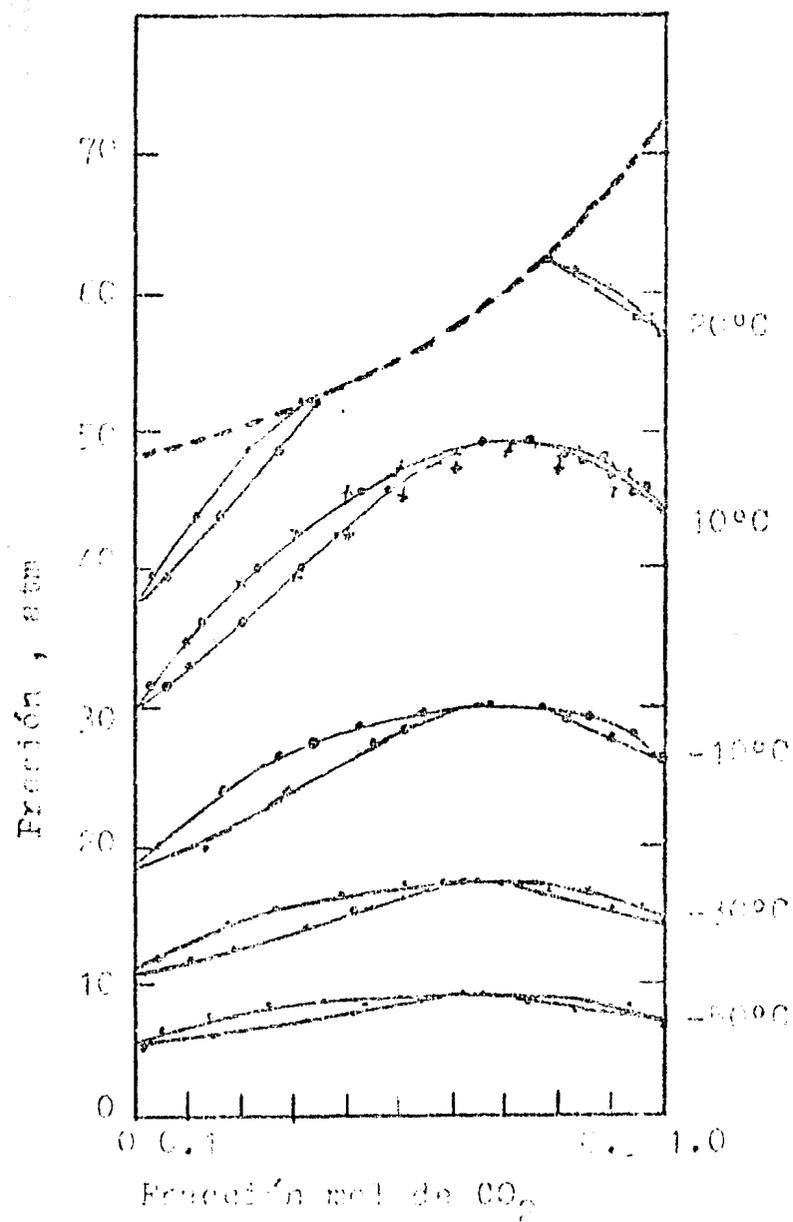
Para este sistema y a esta temperatura de 20°C , Huron et.al.²⁷ también tuvieron problemas con sus predicciones.

Mezcla de CO_2 -Propano.

Para esta mezcla se tomaron los datos del artículo de Reamer et.al.⁶⁸ Se hicieron corridas para el cálculo de puntos de rocío ($T, y_i \longrightarrow P, x_i$). Los parámetros de interacción se tomaron del artículo de Knapp, para ambas ecuaciones. Se hicieron corridas para cuatro temperaturas: 294.3, 310.9, -- 327.6 y 344.3 °K, en un intervalo de presiones de 10 hasta -- 69 bares. Para todas esas temperaturas se usó el mismo valor de k_{ij} .

En este caso, en la obtención de los coeficientes de correlación, sí se tomaron en cuenta las soluciones triviales, debido a que se tienen más datos y las soluciones triviales son pocas, éstas suceden en la cercanía del punto --

Figura 7.- Equilibrio líquido-vapor en el sistema CO_2 -etano. Datos de Kharinova et. al.⁶⁷ y de Fredenslung et. al.⁶⁶



PRESION (Bares)	X _{CO₂}	Y _{CO₂}
37.66	0.000	0.000
40.03	0.037	0.058
44.46	0.119	0.159
49.28	0.216	0.263
52.72	0.313	0.341
63.05	0.774	0.771
62.34	0.822	0.812
60.99	0.889	0.876
58.84	0.961	0.952
57.19	1.000	0.000

TABLA 6.- Equilibrio L-V en el sistema
CO₂-Etano. T=293.15 K.

T (K)	CCP		CCV		
	PR	S	PR	S	CALCULO
293.15	0.9998	0.984	0.9997	0.9993	Burbuja
	CCP		CCL		
293.15	0.9703	0.9997	0.9993	0.9997	Rocío

TABLA 7.- Coeficientes de correlación --
obtenidos para los cálculos de
presión y fracciones mol para
el Sistema CO₂-etano.
Datos de Fredenslung et al.⁶⁶

T = 293.15 K

P (E)	P (PR)	P (S)	YCO ₂ (E)	YCO ₂ (PR)	YCO ₂ (S)
37.66	37.95	38.12	0.000	0.000	0.000
40.03	40.16	40.12	0.058	0.0559	0.0544
44.46	44.69	(40.54)	0.159	0.1594	(0.1190)
49.28	(24.52)	48.66	0.263	(0.2160)	0.2578
52.72	52.85	51.89	0.341	0.3123	0.3102
63.05	(46.55)	(77.26)	0.771	(0.7740)	(0.7740)
62.34	(32.43)	62.41	0.812	(0.8220)	0.8165
60.99	(28.50)	(94.00)	0.876	(0.8890)	(0.8890)
58.84	59.41	59.28	0.952	0.9504	0.9525
57.19	57.35	57.64	1.000	1.000	1.000

TABLA 8.- Cálculo de puntos de burbuja para el sistema - CO₂-Etano. P(E) es la presión experimental. Las soluciones triviales están entre paréntesis.

T = 293.15 K

P (E)	P (PR)	P (S)	XCO ₂ (E)	XCO ₂ (PR)	XCO ₂ (S)
37.66	37.95	38.12	0.000	0.000	0.000
40.03	40.24	40.26	0.037	0.0385	0.0396
44.46	50.21	44.32	0.119	0.1590	0.1203
49.28	(50.84)	(52.00)	0.216	(0.2630)	(0.2630)
52.72	54.45	52.98	0.313	0.3412	0.3415
63.05	(81.91)	(86.30)	0.774	(0.7710)	(0.7710)
62.34	(125.67)	(30.27)	0.822	(0.8120)	(0.8120)
60.99	(31.01)	(125.58)	0.889	(0.8760)	(0.8760)
58.84	59.35	59.30	0.961	0.9624	0.9606
57.19	57.35	57.64	1.000	1.0000	1.0000

TABLA 9.- Cálculo de puntos de rocío. Las soluciones triviales están entre paréntesis (sistema CO₂-Etano)

T (K)	CCP		CCL	
	PR	S	PR	S
294.3	0.9513	0.9989	0.9995	0.9987
310.9	0.9827	0.9982	0.9940	0.9970
327.6	0.9863	0.9861	0.9855	0.9726
344.3	0.9933	0.9947	0.9693	0.9792

TABLA 10.- Coeficientes de correlación lineal obtenidos de los datos del cálculo de puntos de puntos de rocío (sistema CO₂-C₃H₈)

P (E)	P (PR)	P (S)	XCO ₂ (E)	XCO ₂ (PR)	XCO ₂ (S)
10.34	10.43	10.53	0.0245	0.0252	0.0255
13.79	13.88	13.98	0.0742	0.0746	0.0753
17.24	17.35	17.43	0.1274	0.1261	0.1269
20.69	20.77	20.82	0.1834	0.1790	0.1797
24.13	24.18	24.17	0.2423	0.2342	0.2344
27.58	27.74	27.67	0.3048	0.2952	0.2944
31.03	31.75	31.58	0.3727	0.3683	0.3660
34.48	35.93	35.66	0.4443	0.4508	0.4464
37.92	39.72	39.37	0.5178	0.5314	0.5250
41.37	43.44	43.06	0.5937	0.6154	0.6077
44.82	47.01	46.64	0.6722	0.6982	0.6907
48.27	50.50	50.21	0.7516	0.7791	0.7732
51.71	53.65	(70.74)	0.8275	0.8521	(0.9011)
55.16	56.47	56.47	0.9046	0.9219	0.9201
58.61	58.51	58.72	0.9805	0.9850	0.9846

TABLA 11.- Cálculo de puntos de rocío a T = 294.3 K.
Sistema CO₂-Propano.

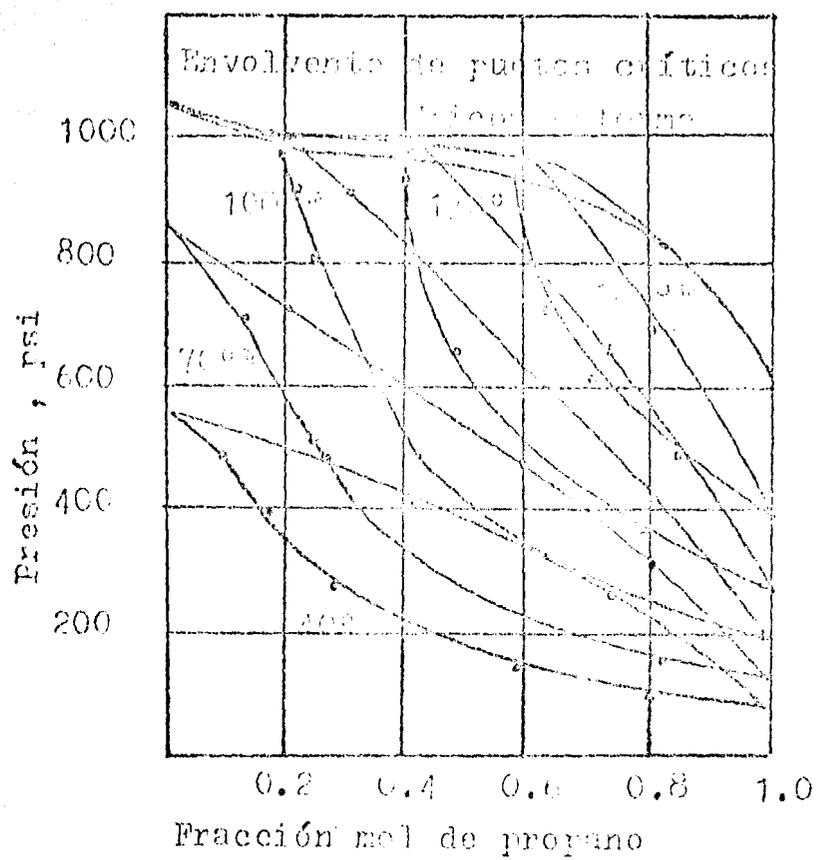


Figura 8.- Diagrama Presión-composición para
el sistema propano- CO_2 .⁶⁸

crítico. En todas las mezclas siguientes no se reportan -- azeótropas. En la tabla 10 se muestran los resultados de la regresión lineal de los datos, para la ecuación PR y de Soave.

Los datos del artículo mencionado son termodinámica-- mente consistentes, debido a que no se presentan desviaciones serias en el cálculo de puntos de rocío, ya que de acuerdo al artículo de Van Ness et.al.⁶⁹ y al de Wenzel:⁷⁰ "Si los -- cálculos de presiones de burbuja se ajustan bien a los datos experimentales y los correspondientes cálculos de puntos de -- rocío presentan serias desviaciones de los valores experimentales, los datos experimentales son termodinámicamente inconsistentes" (prueba de consistencia termodinámica de los datos experimentales).

En la tabla 11 se muestra el resultado del cálculo de puntos de rocío para este sistema. P es la presión y E se refiere a datos experimentales. La figura 8 es el diagrama presión-composición para el sistema CO_2 -Propano.

Mezcla de CO_2 -Butano

La referencia usada para este sistema fue el artículo de Olds et.al.⁷⁰ El parámetro k_{ij} para la ecuación de Soave se tomó del artículo de Knapp, que es aproximadamente el mismo valor usado por Huron,²⁷ de allí también se tomó el k_{ij} -- para la ecuación de PR. Huron menciona que este sistema es difícil de predecir con la ecuación de Soave. Peng y Robinson¹⁶ usaron este sistema binario en sus predicciones de la composición líquida y las compararon con las de la ec. de -- Soave.

Los problemas en las predicciones pueden deberse a que los datos tengan errores, probablemente en la medición de las composiciones de la fase líquida, como lo mencionan Besserer y Robinson⁷¹ en su artículo. La inconsistencia termodinámica de estos datos, se refleja en los bajos valores de los coeficientes de correlación CCL (tabla 12) y se ve en la tabla 13. Por lo antes dicho, estos datos y los resultados deberán tomarse con reservas.

Mezcla de CO₂-Pentano

Los datos para este sistema se tomaron del mencionado artículo de Besserer y Robinson⁷¹. Los cálculos de burbuja realizados dan buenos resultados, no así los de rocío, pues como puede verse en la figura 9, hay composiciones en las que la curva de rocío se hace casi vertical. Para estos casos se tiene que dar una muy buena aproximación inicial, para poder realizar un buen cálculo. En la región vertical, se obtienen muchas soluciones triviales, en las que por lo general, las presiones calculadas tienen valores con desviaciones muy grandes de los experimentales. Se presenta la tabla 14 con el resultado de la regresión lineal, para los cálculos de puntos de burbuja. La tabla 15 muestra los resultados de los cálculos de puntos de rocío, obsérvense todas las soluciones triviales que resultan.

Los parámetros de interacción usados fueron: $k_{ij}(\text{PR}) = 0.1302$ y $k_{ij}(\text{S}) = 0.1412$, tomados del artículo de Knapp ya mencionado.

T(K)	CCP		CCL	
	PR	S	PR	S
310.93	0.9904	0.9968	0.9955	0.9976
344.26	0.7986	0.7893	0.7940	0.7704
377.59	0.8176	0.8842	0.7241	0.8188
410.93	0.9386	0.9407	0.8795	0.8728

TABLA 12.- Coeficientes de correlación para el sistema CO_2 -n-Butano. Para puntos de rocío.

P(E)	P(PR)	P(S)	XCO_2 (E)	XCO_2 (PR)	XCO_2 (S)
31.03	31.30	31.42	0.0060	0.0075	0.0076
34.45	34.90	34.92	0.0270	0.0340	0.0345
37.92	38.51	38.39	0.0490	0.0615	0.0619
41.37	42.07	41.75	0.0730	0.0898	0.0994
44.82	45.82	45.15	0.1000	0.1218	0.1187
48.27	49.33	47.95	0.1310	0.1557	0.1447
51.71	48.19	47.13	0.1690	0.1441	0.1369
52.26	45.38	44.77	0.1880	0.1179	0.1153

TABLA 13.- Cálculo de puntos de rocío a $T = 410.93$ K.
Sistema CO_2 -N-Butano.

T(K)	CCP		CCV	
	PR	S	PR	S
311.03	0.9993	0.9992	0.9993	0.9993
344.15	0.9970	0.9988	0.9896	0.9965
377.59	0.9942	0.9996	0.9640	0.9899

TABLA 14.- Coeficientes de correlación lineal para el cálculo de puntos de burbuja del sistema CO_2 -n-Pentano.

P(E)	P(PR)	P(S)	XCO_2 (E)	XCO_2 (PR)	XCO_2 (S)
1.05	1.08	1.07	0.0000	0.0000	0.0000
4.62	4.42	4.38	0.0344	0.0373	0.0366
8.48	8.55	8.45	0.0890	0.0833	0.0814
15.86	16.54	16.19	0.1689	0.1725	0.1670
21.79	24.28	23.50	0.2379	0.2598	0.2484
29.51	35.82	33.70	0.3357	0.3952	0.3666
36.41	39.79	36.93	0.4223	0.4445	0.4056
43.85	46.25	41.61	0.5321	0.5299	0.4643
53.09	(72.74)	(76.04)	0.6674	(0.9663)	(0.9663)
59.23	(77.32)	(74.63)	0.7702	(0.9692)	(0.9692)
62.33	(78.35)	(77.05)	0.8109	(0.9699)	(0.9699)
65.36	(77.41)	(85.95)	0.8553	(0.9704)	(0.9704)
67.98	(69.84)	(77.86)	0.8763	(0.9701)	(0.9701)
69.98	(78.94)	(69.64)	0.8963	(0.9745)	(0.9745)
73.85	(79.95)	(76.13)	0.9416	(0.9724)	(0.9724)

TABLA 15.- Cálculo de puntos de rocío a $T = 311.03$. Nótese que las soluciones triviales son en la zona vertical de la curva de rocío. Ver Fig. 9.

Mezcla de CO₂-Hexano

Para este sistema se encontraron dos referencias: la de Ohgaki y Katayama⁷² y la de Li et.al.⁶⁵ Esta última fue la que se usó, por ser la más reciente. En ambos artículos se menciona que los datos de la composición líquida de hexano-CO₂, presentan fuertes no-idealidades y que los datos de la referencia 72 tienen muy poco contenido de hexano. Li et. al. proponen un valor de k_{ij} para sus datos, para ser tratados con la ecuación de Soave. Para la ecuación de PR se usó el parámetro del artículo de Knapp (valor aproximado al reportado por Kato).

En la tabla 16 se presentan los coeficientes de correlación lineal para el cálculo de puntos de burbuja. Para el caso de los cálculos de puntos de rocío, como en el sistema anterior, se presentaron las soluciones triviales en la región en la que la curva de rocío se hace casi vertical. Ver la figura 10.

Mezcla de CO₂-n-Decano y CO₂-n-Hexadecano.

Ambas mezclas vienen reportadas en el artículo de Sebastian et.al.⁷³ Los parámetros de interacción para la ecuación de PR se calcularon con un programa que ajusta las presiones de burbuja; por esto mismo, si se tiene un buen k_{ij} , se tendrán buenos resultados en las predicciones de puntos de burbuja. El problema es entonces con los puntos de rocío. Ya hemos mencionado que en los puntos de rocío hay soluciones triviales, donde para una misma fracción mol de componente, se tiene una presión inferior y una superior.

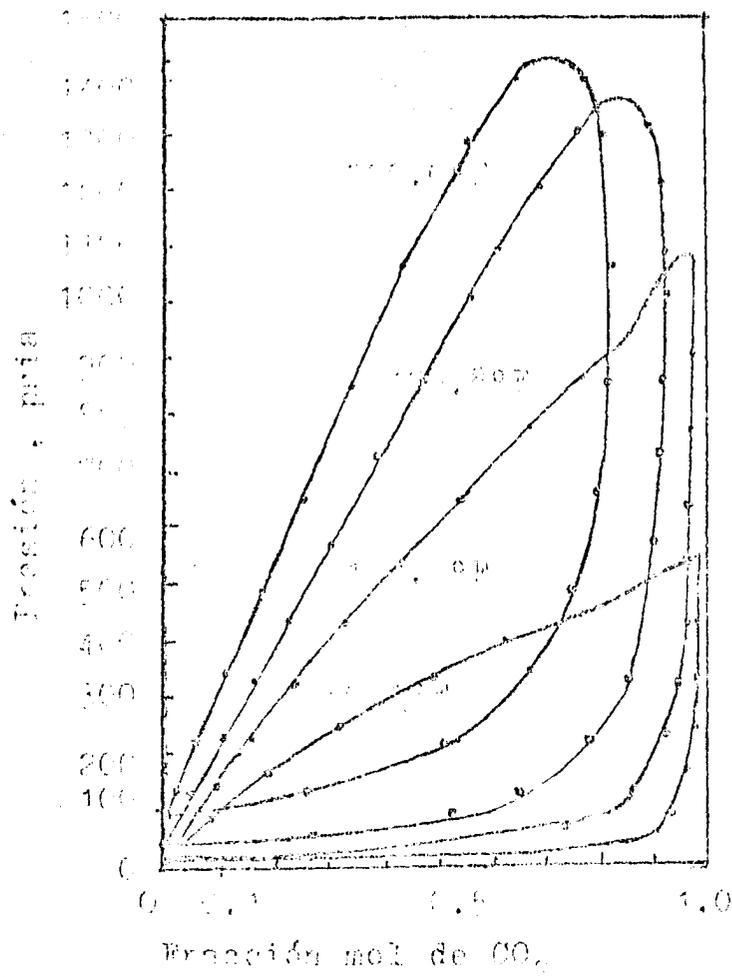


Figura 9.- Diagrama Presión-composición para el sistema CO_2 -pentano.⁷¹

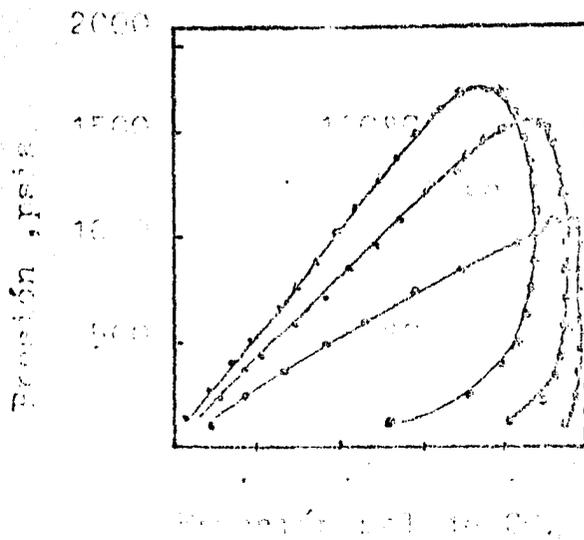


Figura 10.- Diagrama Presión-composición para el sistema CO_2 -n-Hexano.⁷¹

T (K)	CCP		CCY	
	PR	S	PR	S
313.15	0.9995	0.9992	0.9923	0.9918
353.15	0.9908	0.9922	0.8544	0.8374
393.15	0.9367	0.9313	0.8886	0.8870

TABLA 16.- Coeficientes de correlación para el sistema CO₂-Hexano. Cálculo de puntos de burbuja.

P(E)	P(PR)	P(S)	YCO ₂ (E)	YCO ₂ (PR)	YCO ₂ (S)
7.79	7.30	7.50	0.9490	0.9421	0.9449
16.55	15.25	15.68	0.9720	0.9684	0.9701
24.41	22.59	23.21	0.9770	0.9758	0.9772
33.10	31.92	32.75	0.9820	0.9798	0.9809
41.37	40.21	41.17	0.9820	0.9812	0.9822
50.54	50.49	51.54	0.9840	0.9814	0.9824
58.19	58.72	59.68	0.9850	0.9806	0.9817
67.10	67.31	67.89	0.9840	0.9790	0.9800
71.64	70.63	70.99	0.9820	0.9782	0.9793
74.81	73.14	73.36	0.9810	0.9777	0.9788

TABLA 17.- Cálculo de puntos de burbuja ($T, x_i \rightarrow P, y_i$) para CO₂-Hexano a T = 313.15 K.

CCP		CCV		
PR	S	PR	S	T(K)
0.9997	0.9997	0.9969	0.9978	462.55
0.9999	0.9999	0.9993	0.9995	476.95

TABLA 18.- Cálculo de coeficientes de correlación para el sistema CO₂-n-Decano. Puntos de burbuja. Cada isoterma tiene cuatro puntos.

CCP	CCV	
PR	PR	T(K)
0.9998	0.12527(?)	463.05
0.9998	0.9994	542.85

TABLA 19.- Coeficientes de correlación para el sistema CO₂-n-Hexadecano. Puntos de burbuja. Cada isoterma tiene cuatro puntos.

T = 462.55 K					
P (E)	P (PR)	P (S)	Y _{CO₂} (E)	Y _{CO₂} (PR)	Y _{CO₂} (S)
19.62	19.95	19.40	0.9075	0.8991	0.8990
30.78	31.90	31.00	0.9306	0.9260	0.9273
40.63	41.03	39.90	0.9410	0.9350	0.9371
51.31	51.94	50.57	0.9478	0.9407	0.9435
T = 476.95 K					
14.44	14.94	14.50	0.8340	0.8268	0.8242
27.47	27.74	26.90	0.8966	0.8902	0.8907
41.34	41.78	40.55	0.9240	0.9131	0.9154
50.77	51.22	49.77	0.9303	0.9203	0.9235

TABLA 20.- Cálculos de puntos de burbuja para el sistema CO₂-n-Decano a dos temperaturas.

T = 462.55 K					
P (E)	P (PR)	P (S)	XCO ₂ (E)	XCO ₂ (PR)	XCO ₂ (S)
19.62	22.52	21.77	0.0913	0.1035	0.1030
30.78	35.85	33.41	0.1472	0.1651	0.1585
40.63	52.89	45.49	0.1883	0.2399	0.2134
51.37	(233.03)	66.45	0.2358	(0.9478)	0.3031
T = 476.95 K					
14.44	15.75	15.53	0.0635	0.0674	0.0687
27.47	30.48	29.15	0.1239	0.1365	0.1346
41.34	59.93	50.59	0.1872	0.2650	0.2318
50.77	(231.11)	65.23	0.2282	0.9303	0.2940

TABLA 21.- Resultados de los cálculos de puntos de rocío para el sistema CO₂-n-Decano. Las soluciones triviales están entre paréntesis. Para CO₂-n-Hexadecano los valores calculados presentan más desviaciones.

Para el caso de la mezcla de CO_2 -Decano, el k_{ij} para la ecuación de Soave se tomó del artículo de Knapp. Para el caso del hexadecano no se dispuso de ese parámetro.

Para las dos mezclas, sólo se reportan cuatro mediciones para cada isoterma, en todo caso, se obtuvieron los coeficientes de correlación. Estos se muestran en la tabla 18. Se muestran también, unas tablas de los cálculos de equilibrio líquido-vapor.

Mezcla de CO_2 -n-Eicosano

Esta mezcla incluye al hidrocarburo más pesado que se pudo hallar en la literatura. Los datos para el cálculo de puntos de burbuja, fueron tomados de la referencia 74 (Huie et.al.). En los datos reportados en este artículo, se supuso que la fase vapor fue CO_2 .

El parámetro k_{ij} para la ecuación de Peng-Robinson se tomó del artículo de Kato et.al., para la ecuación de Soave se calculó: $k_{ij}(\text{PR}) = 0.093$ y $k_{ij}(\text{S}) = 0.11$.

Se presenta la tabla con los coeficientes de correlación lineal (tabla 22).

T(K)	CCP	
	PR	S
310.15	0.99518	0.99524

TABLA 22.- Coeficientes de correlación para el cálculo de puntos de burbuja del sistema CO_2 -n-Eicosano.

Mezcla de CO₂-Hidrocarburos

(Mezcla Multicomponente)

Después de haber analizado las mezclas binarias anteriores, pasemos ahora a estudiar una mezcla multicomponente. Esta mezcla viene reportada en el artículo de Turek et.al.⁷⁵ y consta de las siguientes sustancias: CO₂, metano, etano, propano, n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano y n-tetradecano; algunas de las cuales se trataron ya como mezclas binarias con CO₂.

Los parámetros de interacción se tomaron de las referencias 27, 62, 63 y algunos se calcularon con una relación en términos del factor acéntrico y la temperatura.⁶² Para cada par hidrocarburo-hidrocarburo, se tomó $k_{ij} = 0$.

Se presenta una tabla con los resultados de los cálculos de presiones de burbuja y sus coeficientes de correlación, -- así como los datos de entrada que se usaron en el programa -- CMI X.

iii) Equilibrio Líquido-Líquido-Vapor.

En todos los casos anteriores se ha tratado el equilibrio físico cuando existen solamente dos fases en coexistencia, una líquida y una vapor. Sin embargo, como se ha mencionado, en recuperación mejorada de petróleo mediante inyección de CO₂, se presentan tres fases: una fase vapor y dos líquidas. De las fases líquidas formadas hay una rica en hi

$$T = 338.7 \text{ K}$$

P (E)	P (PR)	P (S)	YCO ₂ (E)	YCO ₂ (PR)	YCO ₂ (S)
41.58	39.25	40.38	0.89294	0.89023	0.8924
69.05	67.10	69.00	0.8924	0.89798	0.90013
86.32	86.70	89.18	0.88979	0.89765	0.89998
103.70	112.12	115.42	0.88304	0.89148	0.89338
117.97	121.15	125.11	0.87516	0.87971	0.88012
124.59	119.14	122.52	0.86974	0.88153	0.88360
T=338.7K CCP			T=338.7 K CCV		
0.98664		0.98576	0.91895		0.91007

TABLA 23.- Resultados de los cálculos de puntos de burbuja realizados para una mezcla multicomponente. Se proporcionan también los coeficientes de correlación.

EQUILIBRIUM PHASE COMPOSITIONS AND K-VALUES FOR NOMINAL 80 MOL PERCENT CO₂ IN SYNTHETIC OIL AT 338.7 K

Compositions in Mole Percent

Pressure MPa	Sample Type	Nitrogen	Carbon Dioxide	Methane	Ethane	Propane	n-Butane	n-Pentane	n-Hexane	n-Heptane	n-Octane	n-Decane	n-Tetradecane
Single Phase	Sample 1		79.96	6.85	0.52	0.75	1.14	0.79	0.60	0.96	0.96	6.53	0.94
	Sample 2		79.832	6.830	0.516	0.756	1.198	0.826	0.627	0.992	0.984	6.524	0.915
13.059	Vapor		86.112	8.518	0.504	0.644	0.820	0.489	0.321	0.444	0.376	1.660	0.112
	Liquid K-Value		79.555 1.082	6.619 1.287	0.528 0.955	0.787 0.818	1.170 0.705	0.852 0.574	0.637 0.504	1.022 0.434	1.018 0.369	6.860 0.243	0.872 0.115
12.459	Vapor		86.974	8.734	0.509	0.638	0.757	0.447	0.257	0.345	0.264	1.034	0.044
	Liquid K-Value		75.613 1.147	5.669 1.541	0.530 0.920	0.855 0.746	1.382 0.548	1.026 0.436	0.820 0.313	1.356 0.254	1.402 0.188	9.754 0.106	1.393 0.0297
11.797	Vapor		87.516	8.618	0.571	0.618	0.730	0.401	0.240	0.293	0.221	0.787	0.0245
	Liquid K-Value		71.772 1.219	4.857 1.774	0.655 0.944	0.919 0.672	1.615 0.446	1.259 0.319	1.032 0.233	1.759 0.167	1.840 0.120	12.513 0.0613	1.803 0.0136
10.370	Vapor		88.384	8.450	0.519	0.620	0.703	0.362	0.195	0.226	0.154	0.450	0.017
	Liquid K-Value		68.158 1.367	4.032 2.174	0.445 1.045	1.106 0.605	1.765 0.344	1.432 0.221	1.235 0.138	2.168 0.0909	2.305 0.0583	15.013 0.0261	2.211 0.0077
8.632	Vapor		88.979	8.143	0.549	0.627	0.705	0.339	0.168	0.167	0.102	0.219	0.00214
	Liquid K-Value		55.578 1.601	2.980 2.733	0.509 1.079	1.175 0.534	2.457 0.267	2.129 0.159	1.633 0.0914	3.278 0.0509	3.470 0.0294	22.559 0.0097	4.026 0.00053
6.909	Vapor		89.240	8.054	0.526	0.643	0.706	0.327	0.150	0.138	0.0758	0.1347	0.0017
	Liquid K-Value		45.170 1.976	2.292 3.514	0.415 1.267	1.215 0.529	2.812 0.250	2.599 0.176	2.341 0.0641	4.347 0.0318	4.695 0.0161	28.974 0.0048	5.173 0.00033
4.158	Vapor		89.294	7.850	0.513	0.703	0.816	0.370	0.162	0.135	0.0655	0.0909	0.00044
	Liquid K-Value		28.211 3.165	1.311 5.988	0.341 1.504	1.095 0.642	3.002 0.272	3.144 0.118	3.034 0.0534	5.821 0.0232	6.327 0.0104	40.576 0.00224	7.138 0.00062

TABLA 24.- Mezcla utilizada en el cálculo de la tabla 23.
Tomada de Turek et al. ⁷⁵

drocarburos y otra rica en CO_2 . Las condiciones para que es te fenómeno ocurra, se discuten en el capítulo III.

El algoritmo utilizado carece de subrutinas capaces de predecir este comportamiento, es necesario entonces contar con métodos de cálculo para la predicción del equilibrio de las tres fases mencionadas. En los párrafos siguientes se analizan las relaciones de equilibrio para las tres fases.

En 1955 Meldrum et.al.⁷⁶ introducen un método para -- realizar el cálculo del equilibrio L-L-V, para una mezcla de hidrocarburos con CO_2 . Introducen los llamados "coeficien-- tes de distribución" para las dos fases líquidas. Si

x_i = fracción mol del i-ésimo componente en la fase -
líquida rica en hidrocarburos.

x_i' = fracción mol del i-ésimo componente en la fase -
líquida rica en CO_2 .

entonces el coeficiente de distribución c es:

$$c = x_i' / x_i$$

Cuando hay dos fases líquidas se toma un valor dife-- rente de las constantes de equilibrio K_i para cada fase. Así, la K_i para cada fase rica en hidrocarburos es $K_i = y_i/x_i$ y la correspondiente para la fase rica en CO_2 es $K_i = y_i/x_i'$, donde y_i es, como antes, la fracción mol del i-ésimo compo-- nente en la fase vapor. El método de cálculo que proponen - Meldrum et.al. está basado en idealizaciones y no trabaja mez

clas en que no predomina el CO_2 ; si hay metano presente en la mezcla, tampoco se puede aplicar.

El problema de equilibrio L-L se ha tratado principalmente, usando modelos para coeficientes de actividad (funciones de exceso de Gibbs) y mediante ecuaciones de estado. La energía de exceso de Gibbs G^{ex} , está relacionada con el coeficiente de actividad mediante las relaciones:^{77,78}

$$G^{\text{ex}} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad \text{y} \quad RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial n_t G^{\text{ex}}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

donde n_i es el número de moles del componente i ($i=1, \dots, N$), n_t es el número total de moles, γ_i es el coeficiente de actividad y x_i la fracción mol del componente i .

Como se vio en el capítulo V el método utilizado para el equilibrio líquido-vapor pertenece a los llamados directos (ver Cap. IV), que con todas sus ventajas y desventajas son los que mejor se aplican a altas presiones, por lo que se sugiere que para el algoritmo para equilibrio LLV, se utilicen estos métodos.

A continuación se analiza brevemente cómo se han aplicado las ecuaciones de estado cúbicas, en la predicción de -- equilibrio líquido-líquido y líquido-líquido-vapor.

En 1974 Lu, C.Y., et.al.⁷⁹ propusieron un método de Regula Falsi para calcular equilibrio LLV, usando "una ecuación de estado adecuada". Ellos usaron la ecuación de RK.

El método propuesto, según los autores predice bien el equilibrio LL cerca del punto crítico (plait point). El mé-

todo no es muy atractivo, porque para manejar multicomponentes se requiere una gran cantidad de datos de entrada.⁸⁰ El método usa ecuaciones algebraicas simples y no incluye derivadas de ninguna función. El criterio de equilibrio termodinámico que se utiliza es el de la igualdad de fugacidades para las fases líquidas 11 y 12 y la fase vapor v

$$f_i^{11} = f_i^{12} = f_i^v$$

En términos de coeficientes de fugacidad la ecuación anterior quedaría:

$$x_i^{11} \phi_i^{11} = x_i^{12} \phi_i^{12}$$

y

$$x_i^{11} \phi_i^{11} = y_i \phi_i^v$$

para las dos fases líquidas y una vapor. Los coeficientes de fugacidad se evalúan con la ecuación de estado. Las ecuaciones de restricción que usaron Lu et.al. son:

$$\sum_i x_i^{11} = 1$$

$$\sum_i x_i^{12} = 1$$

$$\sum_i y_i = 1$$

Heidemann⁸¹ (1974) usa la versión de Wilson de la ec. de Redlich-Kwong,⁸² para implementar un algoritmo para resolver el problema de equilibrio LLV, basado en la minimización de la energía libre de Gibbs (para eliminar soluciones falsas). Aquí se propone un método flash para calcular las tres fases mencionadas, el cual tiene problemas de convergencia si la -

cantidad de una de las fases es pequeña en equilibrio. Heidemann utiliza un argumento de Gibbs para resolver el problema de la separación de fases: "si podemos dibujar una tangente a la curva de la energía libre de mezclado en dos puntos, cualquier mezcla de composición entre los dos puntos de tangencia, en el equilibrio se debe separar en dos fases, la cual tiene las composiciones indicadas en esos puntos" (diagrama energía libre de mezclado vs. composición). Además, - usa el criterio: "la condición necesaria de equilibrio entre dos fases se logra si la curva de energía de mezclado tiene una línea tangente común, justamente como en el equilibrio - LL". Este último criterio lo usa Heidemann para eliminar -- las soluciones falsas en el equilibrio LV.

Aun cuando los métodos propuestos por Lu et.al. y Heidemann, no siempre logran buenas predicciones, sus resultados mostraron que se puede usar una sola ecuación de estado para predecir las tres fases en equilibrio.

Peng y Robinson⁸⁰ proponen un método para el cálculo - de ELLV, usando la ecuación propuesta por ellos.¹⁶ Dicen -- que su algoritmo resulta más simple y eficiente que los métodos descritos anteriormente; pero como se menciona "el procedimiento que implementamos está limitado a sistemas que contienen agua y al menos otros dos componentes. Esto resulta del hecho de que los sistemas con dos componentes tienen sólo un grado de libertad cuando existen las tres fases".⁸⁰ Las relaciones de equilibrio para el cálculo flash (sistemas no-reactantes) en sistemas con tres fases (LLV) a una T y P fijas son:

$$L_a + L_b + V = 1$$

$$L_a x_{ai} + L_b x_{bi} + V y_i = z_i$$

$$\sum_i x_{ai} = \sum_i x_{bi} = \sum_i y_i = \sum_i z_i = 1$$

donde L_a, L_b y V son los números de moles en las fases rica en hidrocarburos, la fase rica en agua ó CO_2) y la fase vapor, - respectivamente. Al igual que Meldrum et.al.,⁷⁶ Peng y Robinson definen coeficientes de distribución de los componentes - en las tres fases:

$$K_{ai} = y_i / x_{ai}$$

$$K_{bi} = y_i / x_{bi}$$

Estos coeficientes combinados con las ecuaciones de balance - anteriores dan las siguientes relaciones:⁸⁰

$$x_{ai} = z_i / F$$

$$x_{bi} = (z_i K_{ai} / K_{bi}) / F$$

$$y_i = z_i K_{ai} / F$$

donde

$$F = L_a (1 - K_{ai}) + L_b (K_{ai} / K_{bi} - K_{ai}) + K_{ai}$$

En la figura 11, se muestra un diagrama de flujo de un cálculo flash para tres fases. Un diagrama de flujo similar puede escribirse para las predicciones de rocío y burbuja, -

donde adicionalmente deberá suponerse la T o la P y ajustarse después de cada iteración. Peng et.al. proponen un método de ajuste para la presión ecuaciones para los valores iniciales de los coeficientes de distribución. En el artículo no se menciona nada sobre soluciones falsas.

Deam y Maddox⁸³ propusieron también un método de cálculo flash, para tres fases, parecido al de Peng et.al.

En general la función objetivo para sistemas multifásicos tiene la forma:⁵⁷

$$\sum_i z_i (K_{im} - 1) / H_i = 0 \quad , \quad m=1, \dots, J-1$$

donde $H_i = 1 + \sum_{m=1}^{J-1} V_m (K_{im} - 1)$, para J fases, V_m es la fracción de fase m.

Kremer y Knapp⁸⁴ usan también ecuaciones de estado para predecir tres fases, como criterio de equilibrio termodinámico usan el de igualdad de fugacidades y calculan coeficientes de fugacidad para todas las fases (métodos directos). Al graficar fugacidades (calculadas con una ecuación de estado) vs. mol % para el sistema $N_2-C_6H_6$, hacen notar que hay temperaturas en las que hay dos concentraciones con igual fugacidad. Sin embargo, hay sólo una temperatura en la cual las fugacidades en las dos fases líquidas y en la fase vapor son iguales tanto para N_2 como para C_2H_6 . La tercera concentración corresponde a una condición inestable (falsa solución).

Para eliminar las soluciones inestables o falsas soluciones, a las técnicas usadas para la solución de equilibrio

entre fases, se tiene que añadir la condición de que las fases en equilibrio predichas, deben tener la energía de Gibbs más baja posible a la temperatura y presión del sistema. La igualdad de los potenciales químicos es una condición necesaria pero no suficiente para la minimización de la energía de Gibbs.

Las soluciones de equilibrio entre fases que satisfacen las ecuaciones de balance de materia y la igualdad de los potenciales químicos en todas las fases, nos conducen a soluciones triviales, ya que no se satisface el criterio de minimización de la energía de Gibbs. Aún más para equilibrio LLV, estas soluciones se dan además, cerca de la región de tres fases. En el artículo de Baker et.al.⁸⁵ se trata este tema teóricamente, pero en los artículos de Michelsen^{57,86} además se describen métodos numéricos para hacer el análisis de estabilidad, basado en el criterio del plano Tangente de Gibbs. La implementación de estos métodos en la computadora, así como los de equilibrio en tres fases, se salen del tema de esta tesis.

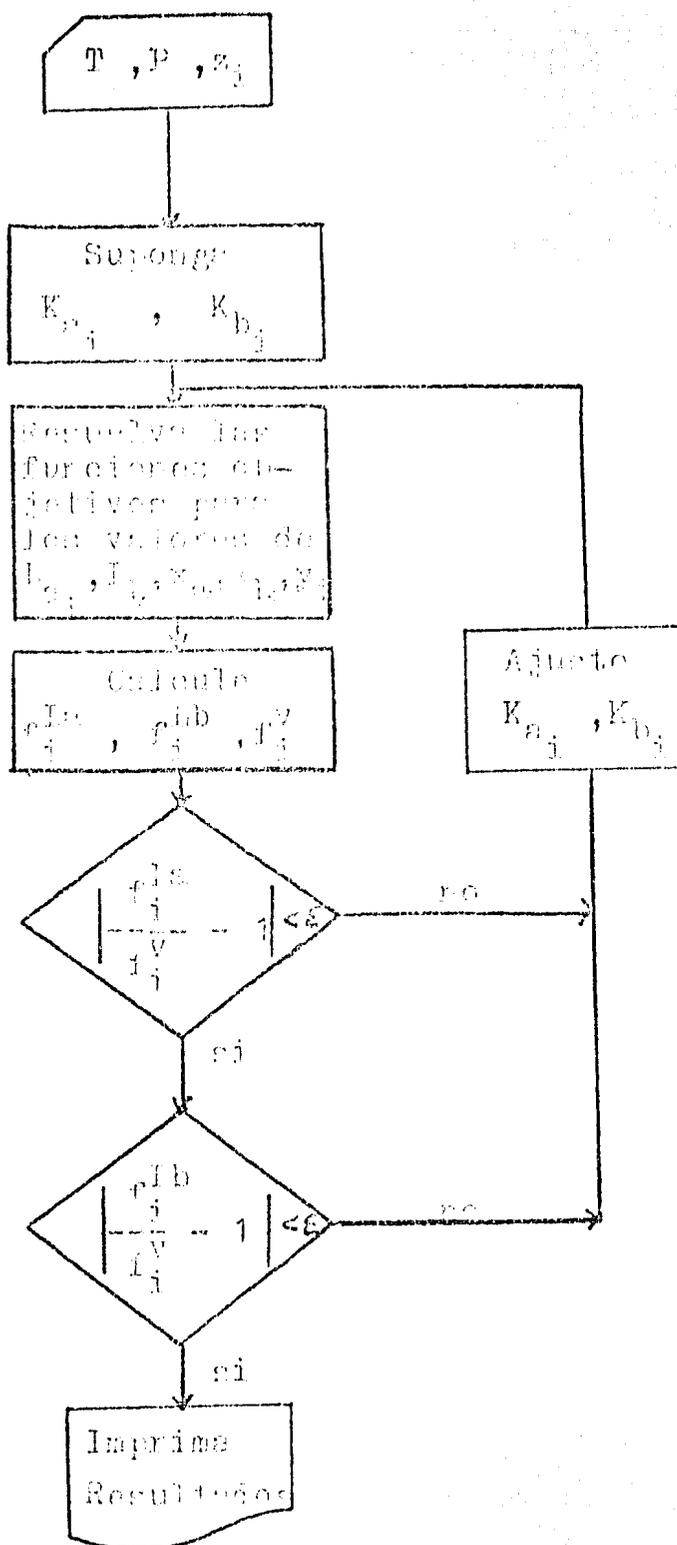


Figura 11.- Diagrama de flujo mostrando el procedimiento usado para cálculos flash con tres fases. 80

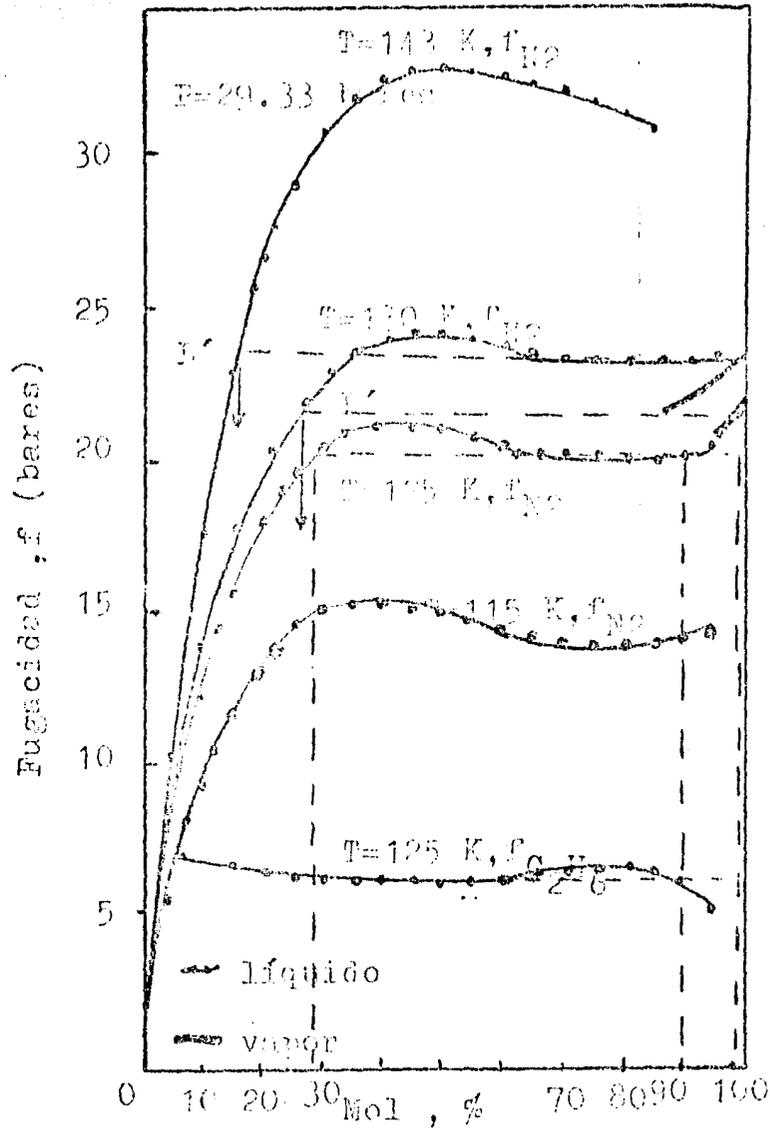


Figura 12.- Diagrama fugacidad-concentración para el sistema $N_2-C_2H_6$.⁸⁴

CONCLUSIONES

En esta tesis se han dado los fundamentos termodinámicos y los métodos de cálculo que se utilizan para describir cuantitativamente el equilibrio entre fases. Se encontraron imprecisiones en los métodos de cálculo debidas principalmente: al cálculo de los parámetros de interacción, en el método de cálculo de puntos de rocío (región retrógrada) y en los criterios de convergencia (soluciones triviales). La envolvente de fases debe irse calculando por partes: curva de rocío, de burbuja y un método especial para calcular puntos críticos.

Las ecuaciones de estado usadas tienen sus intervalos de validez en el espacio PVT. La eficiencia de una ecuación de estado depende del tipo de compuestos para la que fue diseñada. Las ecuaciones de Soave y de Peng-Robinson, con todas sus limitaciones, en general dan buenos resultados en la predicción de equilibrio entre fases CO_2 -Hidrocarburos, a altas presiones y a las temperaturas a las que normalmente se encuentran los yacimientos. Los méritos relativos de estas ecuaciones variaron de sistema a sistema y de composición a composición para un sistema dado.

El conjunto de datos que se usó, sin ser exhaustivo, se consideró representativo de los hidrocarburos que forman el petróleo. En esta tesis se pretendió presentar los métodos que se usan para describir el equilibrio L-V con mezclas.

La elección de las ecuaciones probadas se debió al conocimiento de que daban excelentes predicciones para hidrocarburos a altas presiones.

Con ecuaciones multiparamétricas del tipo BWR se espera que se obtengan mejores resultados, pero con el inconveniente de presentar un alto costo de tiempo de máquina y no siempre se pueden garantizar buenos resultados para sustancias polares. Se encontró que hay modificaciones a la ec. de Soave que manejan sustancias polares, pero que no describen bien la fase líquida.

Se sugiere que se siga trabajando en la implementación de métodos más eficientes para calcular envolventes de fases; en la mejor fundamentación de las ecuaciones de estado; lo mismo de las reglas de mezclado. Se deben estudiar más los sistemas con moléculas grandes, no esféricas y polares. Se deben implantar métodos eficientes para probar la consistencia termodinámica de los datos de que se dispone, para obtener mejores ajustes de las ecuaciones de estado.

Para el cálculo de equilibrio líquido-líquido-vapor y líquido-líquido se propone que se implemente el método propuesto por Heidemann⁸¹, añadiendo el análisis de estabilidad propuesto en los artículos de Michelsen^{57,86}.

NOTACION USADA

A	Energía de Helmholtz
a	Parámetro de las ecuaciones de estado cúbicas
b	" " " " " " "
BWR	Ecuación de Benedict-Webb-Rubin
C_k	k átomos de Carbono de los hidrocarburos
CO ₂	Bióxido de Carbono
CCV	Coefficiente de Correlación para la fase vapor
CCL	" " " " " " líquida
CCP	" " " " las presiones
d	Indica derivada
D.S.	Desviación estándar
ELV	Equilibrio Líquido-Vapor
ELLV	" Líquido-Líquido-Vapor
F	Grados de libertad
f	Fugacidad
G	Energía libre de Gibbs
g	" " " " molar
g(v)	Función del volumen molar (Cap. II)
H	Entalpía
h	Parámetro de las ecuaciones de estado (Cap. II)
K	Constante de equilibrio (Razón de equilibrio)

$k_{i,j}$	Parámetro de interacción binaria
L	Moles de líquido por mol de mezcla fluida
L	Líquido
L-V	Líquido-Vapor
L-L-V	Líquido-Líquido-Vapor (ó L_1-L_2-V)
M	Pendiente de una recta (Cap. V)
N	Número de componentes de la mezcla
n	Número de moles
P	Presión
PR	Ecuación de Peng-Robinson
Q	Calor
R	Constante Universal de los Gases
RK	Ecuación de Redlich-Kwong
S	Entropía (Cap. I)
s	Entropía molar
S	Ecuación de Soave (Cap. V)
T	Temperatura Absoluta
Tc	Temperatura crítica
t	Traslación en el volumen (Cap. II)
U	Energía Interna
V	Volumen total
V	Moles de vapor por mezcla fluida (Cap. V)
v	Volumen molar
VW	Ecuación de Van der Waals

W	Trabajo
w	Factor acéntrico
x	Fracción mol de líquido o composición en general
x_{CO_2}	Fracción mol de CO_2 líquido
y_{CO_2}	" " " " vapor
y	Fracción mol de vapor
Z	Factor de compresibilidad (cc. para gases reales)
z_i	Moles del componente i (Cap. V)
$\alpha(T)$	Parámetro de las ecuaciones de edo. (Cap. II)
β	Parámetro de la ecuación de estado cúbica general
γ	Parámetro de la ecuación de estado cúbica general
γ_i	Coefficiente de Actividad
$\delta(T)$	Parámetro de la ecuación de estado cúbica general
∂	Derivada Parcial
ϵ	Tolerancia
μ	Potencial químico
Σ	Símbolo de Sumatoria
π	Número de fases (Cap. I)
ϕ	Coefficiente de fugacidad
Ω_a, Ω_b	Parámetros de las ecuaciones tipo VW

Superíndices

$\alpha, \beta, \dots, \Omega$	Fases de un sistema
ex	Propiedad de exceso
l	Líquido
l1	Líquido 1
l2	" 2
s	Estado saturado
v	Vapor
'	Fase rica en CO_2 (coef. de distribución)
-	Propiedad molar parcial
o	Estado estándar

Subíndices

A	Término de atracción (Cap. II)
c	Propiedad crítica
cte	Constante
eq	En equilibrio
i	Se refiere al componente i
j	" " " " j
m	Número de componentes
R	Término de repulsión (Cap. II)
r	Propiedad reducida
M, X	Proceso a M y X constantes

LITERATURA CITADA

- 1).- Prausnitz, J.M.: "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prentice Hall Inc. (1969). Caps. 1 y 2.
- 2).- Sandler, S.I.: "Chemical and Engineering Thermodynamics", J. Wiley & Sons, Inc. (1977).
- 3).- King, M.B.: "Phase Equilibrium in Mixtures", Pergamon Press, (1969), Caps. 1 y 2.
- 4).- Callen, H.B.: "Thermodynamics", J. Willey & Sons, Inc. (1960), Cap. 1.
- 5).- García-Colín, L.: "Introducción a la Termodinámica Clásica", Editorial Trillas, (1976).
- 6).- Pippard, A.B.: "The Elements of Classical Thermodynamics", Cambridge University Press, (1974).
- 7).- Zemansky, M.W.: "Heat and Thermodynamics", McGraw-Hill, (1968).
- 8.- Balzhizer, R.E., et.al.: "Chemical Engineering Thermodynamics", Prentice Hall Inc. (1972).
- 9.- Adler, S.B., et.al.: "Industrial Uses of Equations of State: A State-of-the-Art-Review". ACS Symposium Series 60 (1977).

- 10).- Hopke, S. W.: 'Application of Equation of State in Exxon's Production Operations', ACS Symposium Series 60, (1977).
- 11).- Ashton, G.J. et. al.: 'Measurement of Enthalpy and Phase Equilibria for Simulated Natural Gas Mixtures and correlation of the Results by a Modified Starling Equation', University of Leeds, England.
- 12).- Martin, J.J.: 'Cubic Equations of State-Which?', Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 18, No. 2, 1979, P. 81-97.
- 13).- Kumar, K. H. et. al.: 'Comments on: "Cubic Equations of State-Which?" ', Ind. Eng. Chem. Fundam..1980, 19, 128-129.
- 14).- Tsonopoulos, C. et. al.: 'Equations of State. A Review for Engineering Applications', Criogenics, Oct., 1969.
- 15).- Sánchez, J. C.: 'Modificación a la Ecuación de Estado de Redlich-Kwong-Soave', Tesis de Licenciatura, Fac. Ciencias, (1979).
- 16).- Peng, D. Y. et. al.: 'A new two Constante Equation of State', Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 15, No.1, 1976.
- 17).- Daubert, T.E. : 'Phase Equilibria from Equations of State', ACS Symposium Series 60, (1977), P. 224.
- 18).- Burcik, E.J.: 'Properties of Petroleum Reservoir Fluids', IHRDC, 1956.

- 19).- Jeans, J.H.: 'Dynamical Theory of Gases', Dover
- 20).- Vetere, A.: 'A Semiempirical Equation of State for Fluids', Chem.Eng.Sci., Vol.37, No. 4, pp. 601-610, 1982.
- 21).- Sánchez, J.C..Leiva, M.A.: 'Estudio Comparativo de Ecuaciones de Estado. I. Modificaciones a la Ecuación de Estado de Redlich-Kwong', Rev. del IMP, Vol. XII, No. 2 (1980).
- 22).- Leiva, M. A.et.al.: 'Estudio Comparativo de Ecuaciones de Estado II. Estudio de Sustancias puras.', Rev. del IMP Vol. XIII, No.3, Julio de 1981.
- 23).- Leiva, M.A.et.al.: 'Estudio Comparativo de Ecuaciones de Estado III. Una Nueva Modificación la Ecuación de Estado de Redlich-Kwong-Soave', Rev. del IMP, Vol. XIII, No. 4, Octubre de 1981.
- 24).- Leiva, M.A. Et.al.: 'A New Modification of the Soave-Redlich-Kwong Equation of State', Chap. 19 of the 'Chemical Engineering Thermodynamics', Ann Arbor Science, (1982).
- 25).- Zudkevitch, D.,et.al.: 'Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibria with the Redlich-Kwong Equation of State', AIChE Journal, Vol.16, No,1, pp. 112, (1970)
- 26).- Pitzer, K.S.: 'Origin of the Acentric Factor', ACS Symposium Series 60, Ch. 1, (1977).
- 27).- Huron, M.J., et. al.: 'Vapor-Liquid Equilibrium and Critical locus Curve Calculations with the Soave Equation for Hydrocarbons Systems with CO₂ and H₂S', Fluid Phase Equilibria, 1(1977/1978) 247-265.

- 28).- Wichterle, I: 'High Pressure Vapour-Liquid Equilibrium I. Phenomenological Description. Part 1', Fluid Phase Equilibria, 1 (1977) 161-172.
- 29).- Wichterle, I: 'High Pressure Vapour-Liquid Equilibrium II. Phenomenological Description. Part 2', Fluid Phase Equilibria, 1 (1977/1978) 225-245.
- 30).- Fussel, L.T.: 'A technique for calculating phase Equilibria of Three Coexisting Hydrocarbon Phases.', SPE 6722 (1977).
- 31).- Orr, F.M., et. al.: 'Phase Behavior of CO₂ and Crude Oil in Low-Temperature Reservoirs', SPEJ, August 1981.
- 32).- Chierici, G.L.: 'Enhanced Oil Recovery Techniques: State of the art and Potential', Paper EP/SEM.4/R3 United Nations, Economic Commission for Europe.
- 33).- Orr, F.M., et. al.: 'Liquid-liquid Phase Behavior in CO₂-Hydrocarbon Systems.', Displacement of oil by Carbon Dioxide (May 1981), DOE/ET/12082-9
- 34).- Méndez, T y Teyssier, J.: 'Caracterización de Fluidos de yacimientos petroleros', Revista del IMP, Vol. XI, No. 4, Octubre de 1979, pp. 21.
- 35).- Wichterle, I.: 'High Pressure Vapour-Liquid Equilibrium III. Quantitative Description. Part 1.', Fluid Phase Equilibria, 1 (1977/1978) 305-316.
- 36).- Wichterle, I.: 'High Pressure Vapour-Liquid Equilibrium IV. Quantitative Description. Part 2.', Fluid Phase Equilibria, 2, (1978), 59-78.

- 37).- Long, R.E., et. al.: 'Techniques for the Prediction of Carbon Dioxide-Hydrocarbon Systems Phase Behavior'.
- 38).- Chao, K. C., et al.: 'A General Correlation of Vapor-Liquid Equilibria in Hydrocarbon Mixtures', AIChE, J., Vol. 7, 598-605, (1961).
- 39).- Edmister, W.C.: 'Applied Hydrocarbon Thermodynamics', Gulf Publishing Company, (1961).
- 40).- Rowe, A.M.: 'The Critical Composition Method-A New Convergence Pressure Method', SPEJ, March 1967.
- 41).- Kaliappan, C.S., et. al.: 'Calculation of Pressure-Temperature Phase Envelopes of Multicomponent Systems', SPEJ, September 1971.
- 42).- Prausnitz, J. M.: 'State-of-the-Art-Review of Phase Equilibria', ACS Symp. Series 60, (1977), Ch. 2.
- 43).- Hicks, C.P.: 'Theoretical Prediction of Phase Behavior at High Temperatures and Pressures for non-polar Mixtures. Part 4', J. Chem. Soc. Far. Trans., 2, 73, 1884 (1977).
- 44).- Vidal, J.: 'Mixing Rules and Excess Properties in Cubic Equations of State', Chem. Eng.Sc. (1978), Vol. 33, p. 787-791.
- 45).- Gmehling, J. et.al.: 'High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures containing one more polar Components', J. Chem. Eng. Sc., Vol. 34, pp. 951-958.

- 46).- Lira, R., et. al.: 'Comparative Study of Cubic and multiparametric Equations of State in the Saturation Region', Chem. Eng. Thermodynamics, Ch. 14, (1982), Ann Arbor Science.
- 47).- Leiva, M.A., et. al.: 'Programa CFLUID Diseñado para Calcular y Comparar Propiedades Termodinámicas de Sustancias Puras a Partir de Ecuaciones de Estado.', UAM, Reporte de Investigación 52, (1981).
- 48).- Pastor, E.: 'Elementos de Análisis Algebraico', Buenos Aires, Argentina, (1945).
- 49).- Gómez-Nieto, M., et. al.: 'Generalized Vapor Pressures for nonpolar substances', Ind. Eng. Chem. Fundam., 17, 45 (1978).
- 50).- Tablas de la IUPAC, pp. 78 (1976)
- 51).- Larson, H.J.: 'Introduction to Probability Theory and Statistical Inference', Wiley Int. Edition (1974).
- 52).- Leiva, M. A., et. al.: "CMIX un simulador para estudio comparativo de ecuaciones. Manual de utilización. "IMP.
- 53).- Fussel, D.D. et. al.: "An iterative sequence for phase equilibrium calculations incorporating the Redlich-Kwong equation of state", SPE 6050, 1978.
- 54).- Hirata, M., Ohe, S. et. al.: "Computer aided data book of vapor-liquid equilibria", Elsevier (1975). Pp.1-23.
- 55).- Carnahan, R., et. al.: "Applied numerical methods", John Wiley & Sons Inc. (1969).

- 56).- Vorobyov, N.N.: "Los números de Fibonacci", Limusa-Wiley (1973).
- 57).- Michelsen, M.L. : "The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculations." Fluid Phase Equilibria, vol. 9 (1982), pags. 21-40.
- 58).- Li, Y.-K.et.al.: "The development of a general phase envelope construction algorithm for reservoir fluid studies", SPE 11198 (1982).
- 59).- Poling, B.E., et.al.: "Thermodynamic properties from a Cubic equation of state: avoiding trivial roots and spurious derivatives. "Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. vol. 20,127-130, 1981.
- 60).- Galicia, A., et. al.: "Cálculo del equilibrio líquido vapor con diferentes reglas de mezclado", apuntes de un curso de ecuaciones de estado cúbicas, impartido en mayo de 1983. (IMP).
- 61).- Wenzel, H.et.al.: "Calculation of vapor-liquid equilibrium of associated systems by an equation of state". Fluid Phase Equilibria, vol. 9 (1982) 225-266.
- 62).- Kato, K., et.al.: "Generalized interaction parameters for the Peng-Robinson equation of state: Carbon dioxide-n-paraffin bynary systems", Fluid Phase Equilibria, vol. 7 (1981) 219-231 .
- 63).- Graboski, M.S. et.al.: "A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 2. Systems containing CO₂, H₂S, N₂ and CO., "Ind.Eng.Chem.Process Dev., vol.17, no. 4, 1978.

- 64).- Knapp, H.: "Vapor liquid phase equilibria correlation by generalized equations of state". Correcciones al artículo de Chem. Ing. Tech. 49 (1977) Nr.12, 8955-965.
- 65).- Li, Y.-H., et.al.: "Vapor-liquid equilibrium for carbon dioxide-n-hexane at 40, 80, and 120 °C", J. Chem. Eng. Data (1981), vol. 26, no. 1, 53-55.
- 66).- Fredenslung, A., et.al.: "Measurement and prediction of equilibrium ratios for the C₂H₆ + CO₂ system." J.Chem. Soc. Far. Trans.I, 1974, vol. 70, 1653-1660.
- 67).- Khazanova, N.E., et.al. (en ruso): "Equilibrio líquido vapor del sistema etano-dióxido de carbono", Khim. Promy, 44 (364-365), 1966.
- 68).- Reamer, H.H., et.al.: "Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and phase behavior of the propane-carbon dioxide system", Ind. Eng. Chem., vol 43, No. 11 (1951).
- 69).- Van Ness, H.C., et.al.: "Vapor-liquid equilibrium: Part. I. An appraisal of data reduction Methods." AIChE J. vol. 19, No. 2, 238-244 (1973).
- 70).- Olds, R. H., et.al.: "Phase Equilibria in hydrocarbon Systems, The n-butane-carbon dioxide system", Ind. and Eng. Chem., vol 41, No. 3 (1949).
- 71).- Besserer, G.J., et.al.: "Equilibrium phase properties of n-pentane-carbon dioxide system.", "J. Chem. and Eng. Data. vol. 18 No. 4 (1973).

- 72).- Ohgaki, K., et.al.: "Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems containing carbon dioxide at high pressures: methanol-CO₂, n-hexane-CO₂, and benzene-CO₂ systems", J. Chem. and Eng. Data, vol. 21, No. 1, (1976).
- 73).- Sebastian, H. M., et.al.: "Vapor-liquid equilibrium in binary mixtures of carbon dioxide+n-decane and carbon dioxide+n-hexadecane.", "J. Chem. Eng. Data, 1980, 25. 138-140.
- 74).- Huie, N.C., et.al.: "Phase equilibria behavior of systems carbon dioxide-eicosano and dioxide-n-decane-n-eicosano. "J. Chem. Eng. Data, vol. 18, No. 3, 1973, p: 1311.
- 75).- Turek, E.A., et.al.: "Phase equilibria in carbon dioxide multicomponent hydrocarbon systems: experimental data and improved prediction technique", SPE 9231.
- 76).- Meldrum, A.H., et.al.: "A study of three-phase equilibria for carbon dioxide-hydrocarbon mixtures", Producers Monthly, Aug. 1955. p. 22.
- 77).- Sørensen, J.M., et.al.: "Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction. Part II: Correlation", Fluid Phase Equilibria, vol. 3 (1979) 47-82.
- 78).- Nagata, I., et.al.: Ternary liquid-liquid equilibria: the associated solution Theory", Fluid Phase Equilibria, vol. 1 (1977/1978) 267-275.

- 79).- Lu, B.C.-Y., et.al.: "Prediction of vapor-liquid-liquid equilibria by means of a modified Regula Falsi method", Chem. Eng. Sc., vol. 29, (1974), 321-326.
- 80).- Peng, D.-Y., et.al.: "Two and three phase equilibrium calculations for systems containing water", The Can. J. of. Chem. Eng., vol. 54, (1976).
- 81).- Heidemann, R.A.: "Three phase equilibria using equations of state", AIChE J., vol. 20, No. 5, 847-855 (1974).
- 82).- Wilson, G.M.: "Vapor-liquid equilibria, correlation by means of a modified Redlich-Kwong equation of state", Adv. Cryogenic Eng., 9, 168 (1964).
- 83).- Deam, J.R., et.al.: "How to figure three-phase flash", Hydroc. Processing, July 1969.
- 84).- Kremer, H. et.al.: "Three-phase conditions are predictable", Hydrocarbon Processing, April 1983.
- 85).- Baker, L.E., et.al.: "Gibbs energy analysis of phase equilibria", SPE/DOE 9806.
- 86).- Michelson, M.L.: "The isothermal flash problem. Part I: Stability", Fluid Phase Equilibria, 9 (1982) 1-19.
- 87).- Fuller, G.G.: Ind. Eng. Chem. Fund., 15 (1976) 254.
- 88).- Lee, B.I. & Edmister W.C.; Ing. Eng. Chem. F., 10 (1971) 32.
- 89).- Redlich, O. and Kwong, J.: "On the thermodynamics of Solutions", Chem. Rev., Vol. 44, 233 (1949).