



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"CUAUTITLAN"

SOBRE LA PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO
LIQUIDO-LIQUIDO-VAPOR, UTILIZANDO
ECUACIONES DE ESTADO.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
I N G E N I E R O Q U I M I C O
P R E S E N T A :

JESUS SALAZAR LIRA

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Miguel A. Leiva y Nuncio

CUAUTITLAN IZCALLI,
ESTADO DE MEXICO

1985



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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

Introducción

CAPITULO I	1
Consideraciones Termodinámicas	
1.1) Energía Libre de Gibbs	3
1.2) Fugacidad	9
1.3) Ecuaciones de Estado	13
CAPITULO II	27
Criterios para Equilibrio entre Fases	
2.1) Naturaleza del Equilibrio	28
2.2) Criterio de Equilibrio	29
2.3) Regla de las Fases	38
2.4) Métodos para Calcular Equilibrio entre Fases	39
CAPITULO III	47
Manejo de Ecuaciones de Estado para Predecir Equilibrio Líquido-Líquido-Vapor	
3.1) Ecuaciones de Estado Cúbicas	49
3.2) Reglas de Mezclado	52
3.3) Parámetros de Interacción	58
3.4) Equilibrio Líquido-Vapor	62
3.5) Estimaciones Iniciales	69

3.6) Ecuación de Estado de Peng-Robinson	70
3.7) Equilibrio Líquido-Líquido-Vapor	74
CAPITULO IV	86
Resultados	
Conclusiones	112
Apéndice .	
Programa Computacional para el cálculo de Equilibrio Líquido-Líquido-Vapor	
Bibliografía	

INTRODUCCION

Con frecuencia, el ingeniero químico requiere predecir las propiedades del equilibrio entre fases para la simulación de procesos, como por ejemplo en procesos unitarios, en donde se presenta transferencia de masa tales como columnas de destilación, torres de absorción y de enfriamiento. Por otro lado, el ingeniero petrolero requiere de modelos predictivos confiables de equilibrio entre fases para el cálculo de envolventes de fases de fluidos de yacimientos, para así establecer condiciones óptimas de explotación.

Los sistemas de mayor interés son aquellos que presentan dos fases líquidas, una fase vapor y una líquida y dos fases líquidas y una vapor.

La predicción de equilibrio líquido-vapor es un problema que se ha estudiado ampliamente contándose en la actualidad con métodos altamente adecuados. Es en el problema del equilibrio líquido-líquido-vapor donde se han presentado mayores dificultades, especialmente cuando se pretende utilizar una ecuación de estado en lugar de modelos de

solucion.

El utilizar una sola ecuación de estado presenta la ventaja de flexibilidad ya que solamente se requerirá de una sola ecuación aplicable tanto a las fases líquidas como vapor, asegurandose, por lo tanto, una simplificación en los algoritmos computacionales y por consiguiente un ahorro de tiempo de máquina.

Existen en la literatura diferentes métodos para la predicción del equilibrio líquido-líquido-vapor utilizando ecuaciones de estado. Es el propósito del presente trabajo el estudiar algunos de estos métodos y comparar resultados con los obtenidos aquí. Se inicia con un breve bosquejo de las consideraciones termodinámicas mas usuales en este tipo de problemas. En el siguiente capítulo se plantean los criterios de equilibrio necesarios para estimar los equilibrios entre fases; inmediatamente despues, se establece la forma de manejar las ecuaciones de estado para poder llegar a nuestro objetivo, para despues dar paso a los resultados con comentarios de cada uno de los ejemplos que se emplearon. Finalmente se dan las conclusiones a las que se llegaron en esta investigación.

CAPITULO I

CONSIDERACIONES
TERMODINAMICAS

La termodinámica estudia la energía interna y las transformaciones de ésta en uno o varios sistemas que interaccionan entre sí.

Un sistema termodinámico puede consistir en cualquier elemento de espacio o de materia específicamente apartado para su estudio, mientras que por ambiente o medio exterior se entenderá la restante porción del universo.

El sistema está separado del ambiente por su contorno, que puede ser real o imaginario. Un sistema al cual no se le permite intercambiar masa con el ambiente se le denomina sistema cerrado, en tanto que un sistema que intercambia masa con el ambiente se llama sistema abierto. Un sistema cerrado que no intercambia energía, calor y trabajo será un sistema aislado.

La condición en que existe un sistema en un instante particular se llama su estado. En un estado dado, el sistema poseerá un conjunto de propiedades único, tales como presión, temperatura y composición. Un cambio en el estado de un sistema, causado por alguna interacción en el

ambiente, siempre da por resultado un cambio de por lo menos una de las propiedades usadas para describir el estado. Sin embargo si, por una serie de interacciones con el ambiente, el sistema se lleva de nuevo a su estado primitivo, todas las propiedades que sirvieron para caracterizar originalmente ese estado deben retornar a sus valores originales. Por consiguiente una propiedad de estado es aquella cuyo valor corresponde a un estado particular y es completamente independiente de la secuencia de etapas por las que alcanza dicho estado.

Un sistema puede constar de una o más fases. Se define una fase como un estado material completamente homogéneo y uniforme, a lo cual se denominará fase en equilibrio.

1.1) ENERGIA LIBRE DE GIBBS

La termodinámica de equilibrio entre fases, establece las relaciones entre las diferentes propiedades, pero principalmente entre presión temperatura y composición que prevalecen cuando dos o más fases alcanzan un estado de equilibrio.

La termodinámica de equilibrio que permite obtener soluciones a los problemas de equilibrio entre fases utiliza varios conceptos, los cuales se desglosan a continuación.

Se sabe que la energía interna U , es una función de la presión, la temperatura y el número de moles (n), i.e. :

$$U = U(P, T, n) \quad (1.1)$$

$$dU = \left[\frac{\partial U}{\partial P} \right]_{T, n} dP + \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_{P, n} dT + \left[\frac{\partial U}{\partial n} \right]_{P, T} dn \quad (1.2)$$

La energía interna de un sistema de una fase de C componentes debe ser

$$U = U(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_C) \quad (1.3)$$

Para cualquier cambio de estado del sistema la variación de energía interna será la diferencial total

$$dU = \left[\frac{\partial U}{\partial P} \right]_{T, n_i} dp + \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^C \left[\frac{\partial U}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} dn_i \quad (1.4)$$

donde el subíndice n denota que las cantidades de todas las especies, excepto ^j el i -ésimo componente se mantienen constantes.

Por lo tanto la variación de la energía interna a partir de los componentes, manteniendo constante la presión y la temperatura, se puede expresar como:

$$dU = \sum_{i=1}^C \bar{U}_i dn_i \quad (1.5)$$

donde \bar{U}_i es la energía interna parcial molar = $\left[\frac{\partial U}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$

Puesto que U es una propiedad extensiva, o sea aquella que depende de la extensión o tamaño del sistema, y como en este caso solo se cambia el tamaño del sistema total, el aumento de la energía interna al agregar dn moles debe ser proporcional al cambio en el tamaño del sistema total.

$$dU = \frac{U}{n} dn \quad (1.6)$$

y

$$dn = \frac{n}{i} \frac{dn_i}{n} \quad (1.7)$$

Sustituyendo (1.7) y (1.6) en (1.5) se obtiene la relación general:

$$U = \sum_{i=1}^C \bar{U}_i n_i \quad (1.8)$$

Obteniéndose resultados similares para todas las otras propiedades extensivas, por ejemplo la entalpía " H "

$$dH = \left[\frac{\partial H}{\partial P} \right]_{T, n_i} dP + \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^C \bar{H}_i dn_i \quad (1.9)$$

donde $\bar{H}_i = \left[\frac{\partial H}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j}$ y $H = \sum_{i=1}^C \bar{H}_i n_i \quad (1.10)$

y en particular para la energía libre de Gibbs se obtiene :

$$dG = \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_{T, n_i} dP + \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^C \bar{G}_i dn_i \quad (1.11)$$

Esta expresión de la energía libre molar parcial de Gibbs representa un papel muy importante en los criterios de equilibrio, y por lo tanto conviene examinar un poco en detalle la conexión matemática entre ésta y las otras propiedades termodinámicas.

Cuando no hay cambio en la composición ($dn = 0$), la relación anterior (1.11) se reduce a

$$dG = VdP - SdT \quad (1.12)$$

$$\text{donde } \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_{T, n_i} = V \quad \text{y} \quad \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P, n_i} = S$$

que debe ser la misma que para componentes puros, pudiéndose también entonces escribir la ecuación (1.11) como :

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^C G_i dn_i \quad (1.13)$$

Se ha demostrado que la energía libre total de Gibbs está relacionada con las energías de Gibbs parciales molares por

$$G = \sum_{i=1}^C G_i n_i \quad (1.14)$$

Entonces para cualquier cambio pequeño

$$dG = \sum_{i=1}^C n_i dG_i + \sum_{i=1}^C G_i dn_i \quad (1.15)$$

Por comparación con la ec. (1.13) se observa que

$$\sum_{i=1}^C n_i dG_i = VdP - SdT \quad (1.16)$$

obteniéndose así la relación que es conocida como de Gibbs-Duhem :

$$\sum_{i=1}^C n_i dG_i = 0 \quad (1.17)$$

para cualquier cambio a temperatura y presión constantes.

Para muchas aplicaciones, a la energía libre molar parcial de Gibbs se le conoce como potencial químico y se le denota con el símbolo μ_i por lo que

$$\mu_i = G_i \quad \text{y} \quad \mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (1.18)$$

1.2) FUGACIDAD

La fugacidad (del latín fuga : vuelo o escape), es una propiedad artificial en el sentido de que no es medible directamente, pero lo mismo puede decirse de la entalpía y de la energía libre. Todas estas propiedades son introducidas por conveniencia y se justifican por el hecho de que nos ayudan a expresar ciertas relaciones termodinámicas.

En seguida se muestra como se introduce este concepto a partir de las expresiones encontradas para el potencial químico. A partir de la energía libre de Gibbs sabemos que

$$\left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T = V \quad (1.19)$$

y

$$dG = \underline{V} dP \quad \text{a } T = \text{constante} \quad (1.20)$$

Para el caso de un fluido que obedece la ecuación de estado del gas ideal se tiene

$$\underline{V} = \frac{R T}{P}$$

que introducida en la ec. (1.19), resulta

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = RT \frac{dP}{P} = RT d \ln P \quad (\text{gas ideal}) \quad (1.21)$$

La ecuación (1.21) no es correcta para fluidos que no obedecen la ecuación de estado del gas ideal. Sin embargo, su forma es muy útil y podemos, por tanto, definir una nueva cantidad - la fugacidad - de tal manera que la forma de la ec. (1.21) se conserve aún para gases que no obedecen la ecuación de estado del gas ideal. La fugacidad, f , se define pues, de modo que

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = \frac{VdP}{T} = RT d \ln f \quad \text{a } T = \text{constante} \quad (1.22)$$

Dado que (1.22) es una expresión diferencial, sólo se puede fijar la fugacidad mediante una constante. El valor de la constante se determina imponiendo la condición de que

$$f \rightarrow P \quad \text{cuando} \quad P \rightarrow 0$$

o

$$\frac{f}{P} \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad P \rightarrow 0$$

Ahora bien, partiendo de la condición de equilibrio

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i=1,2,\dots,C) \quad (1.23)$$

válida para cada componente i en un sistema de C componentes con π fases en equilibrio, la relación entre la fugacidad y la función de Gibbs expresada en (1.22), permite deducir un criterio alternativo de equilibrio de fases que es de mayor utilidad para problemas prácticos de ingeniería.

A partir de la ec. (1.22), aplicada a cada componente i

$$\mu_i^P(\text{final}) - \mu_i^P(\text{inicial}) = RT \ln \left[\frac{f_i(\text{final})}{f_i(\text{inicial})} \right] \quad (1.24)$$

donde P indica las diferentes fases.

Y ya que se puede hacer sin pérdida de generalidad, que el estado "inicial" sea el mismo para todas las fases

$$\begin{aligned} \mu_i^P(\text{inicial}) &= \mu_i^\pi \\ f_i^P(\text{inicial}) &= f_i^\pi \end{aligned}$$

Por lo que reorganizando la ec. (1.24) se obtiene en cada una de las fases α hasta $\pi - 1$:

$$\begin{aligned} \mu_i^\alpha &= \mu_i^\pi + RT \ln (f_i^\alpha / f_i^\pi) \\ \mu_i^\beta &= \mu_i^\pi + RT \ln (f_i^\beta / f_i^\pi) \\ &\dots \\ \mu_i^{\pi-1} &= \mu_i^\pi + RT \ln (f_i^{\pi-1} / f_i^\pi) \end{aligned}$$

Sustituyendo lo anterior en la relación de equilibrio (1.23)

$$\ln (f_i^\alpha / f_i^\pi) = \ln (f_i^\beta / f_i^\pi) = \dots = \ln (f_i^{\pi-1} / f_i^\pi) = 0$$

de lo cual se obtiene

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (1.25)$$

Por lo tanto la fugacidad f_i de un componente en un sistema multicomponente multifásico debe ser igual en todas las fases en las cuales esté presente un equilibrio. La ec. (1.25) constituye una justificación importante para la introducción de la fugacidad como variable termodinámica, y será el punto de partida de muchas aplicaciones que se consideran en capítulos posteriores.

1.3) ECUACIONES DE ESTADO (E.D.E.)

Para un sistema termodinámico (principalmente sistemas PVT) caracterizado por n variables independientes, se define una ecuación de estado como una expresión algebraica que relaciona $n+1$ variables de estado, tal ecuación describe el comportamiento físico inherente de un sistema o sustancia.

En sistemas de un componente y de una fase la ecuación de estado incluirá siempre 3 propiedades, dos de las cuales pueden ser adoptadas como variables independientes. Aunque en principio se podrían plantear relaciones funcionales en que intervengan tres propiedades termodinámicas cualesquiera tales como (T, P, V, U, S) , las expresiones analíticas de las

relaciones entre propiedades han sido limitadas casi completamente a Presión, Temperatura y Volumen (PVT). Debido al hecho de nuestra casi incompleta comprensión de las interacciones entre las moléculas, particularmente en los estados líquido y sólido, se han utilizado métodos empíricos para desarrollar muchas de las ecuaciones de estado de uso general. Dado que la presión, el volumen y la temperatura pueden medirse directamente, los datos necesarios para evaluar las constantes que intervienen en tales ecuaciones pueden obtenerse experimentalmente.

Una ecuación de estado puede ser larga y complicada, siendo a veces de hasta 40 términos, tal como la ecuación de Martin-How (2); o corta y sencilla, con tan pocos términos como el caso de la ecuación del gas ideal. La elección de la ecuación a usar en cada aplicación depende principalmente de la exactitud deseada y de la resistencia y paciencia del usuario. Dado que los coeficientes de casi todas las ecuaciones de estado deben ser evaluados ajustando o adaptando las ecuaciones a datos experimentales, esas ecuaciones nunca pueden ser más exactas que los datos que representan.

Examinaremos brevemente ahora algunas de las ecuaciones de estado usadas más comúnmente.

- Ecuación de Estado del Gas Ideal

La primera versión de la ecuación de estado del gas ideal parece haber sido la ley de Boyle, que expresa que el volumen específico de un gas a baja presión es inversamente proporcional a la presión a temperatura constante. Esto es

$$P V = f(T) \quad (1.29)$$

Años más tarde, Sir Charles notó que al expresar PV en función de T , se obtenía una relación lineal pudiéndose definir una nueva temperatura tal que

$$P V = n R T \quad (1.30)$$

donde T es la temperatura del gas ideal, n el número de moles y R la constante de los gases ideales.

Esta ecuación es válida a partir de observaciones experimentales de gases reales a bajas presiones, pero a medida que la presión aumenta (aproximadamente a más de 5 atm) la mayoría de los gases ya no se comportan de acuerdo a la ecuación del gas ideal y, por tanto, son necesarias

ecuaciones más complicadas para lograr una representación más adecuada.

- Ecuación de Van der Waals

Ya que las suposiciones de la ecuación del gas ideal no modelaban correctamente el comportamiento PVT, Van der Waals (3) en 1873, en su tesis doctoral, propuso una relación en la que incluye dos términos adicionales :

$$\left[P + \frac{a}{V^2} \right] (V - b) = RT \quad (1.31)$$

El término repulsivo " b ", se incluye para tener en cuenta el tamaño finito de las moléculas y por ello se llama algunas veces "volumen molecular". Su valor depende del tamaño y naturaleza de las moléculas del gas. El término $\frac{a}{V^2}$, representa el efecto de las fuerzas de atracción entre las moléculas. Esta fuerza de atracción tiende a aumentar la presión efectiva sobre el gas y ,por consiguiente, se agrega a la presión externa para obtener la presión efectiva total.

Los términos a y b están relacionados con la presión y la temperatura críticas del fluido en la forma siguiente

$$a = \frac{27}{64} R^2 \frac{T_c^2}{P_c} \quad (1.32)$$

$$b = \frac{R T_c}{8 P_c} = \frac{V_c}{3} \quad (1.33)$$

La forma de ésta ecuación cúbica en el volumen es :

$$P V^3 - (P b + R T) V^2 + a V - a b = 0 \quad (1.34)$$

- Ecuación de Redlich - Kwong (RK)

La ecuación de Van der Waals no representa particularmente bien los datos PVT, excepto a presiones muy bajas (donde es también aceptable la ecuación del gas ideal). Es por ello que desde su publicación se han propuesto un gran número de ecuaciones de estado, que en esencia han sido modificaciones a la ecuación de estado de Van der Waals. Sin embargo, no fue sino hasta 1949 que O.Redlich y J.Kwong

(4) propusieron una ecuación para poder predecir cuantitativamente el comportamiento real de los fluidos. La ecuación es

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{T^{1/2} V (V + b)} \quad (1.35)$$

donde a y b son constantes dependientes de cada sustancia que se obtienen aplicando la ecuación de estado en el punto crítico, en donde :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad \text{a} \quad T = T_c$$

por lo que para sustancias puras los valores de a y b son

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c} \quad (1.36)$$

$$b = 0.08664 \frac{R T_c}{P_c} \quad (1.37)$$

La extensión a mezclas se logra utilizando las llamadas reglas de mezclado, que establecen la dependencia de a y b con la composición. Las reglas de mezclado que (RK) usaron fueron las siguientes :

$$b = \sum_i^C x_i b_i \quad (1.38)$$

$$a = \sum_i^C \sum_j^C a_{ij} x_i x_j \quad (1.39)$$

donde $a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2}$

y $x_i =$ fracción mol del componente i

La dependencia entre la molécula i y la j se obtiene de consideraciones moleculares : a_{ij} es una medida de la atracción entre la molécula i y la j .

Aún cuando la ecuación de Redlich-Kwong logra predecir el comportamiento volumétrico de fluidos simples, en sistemas más complejos muestra deficiencias. En un intento por mejorar sus capacidades predictivas en los últimos 35 años se han propuesto más de 50 modificaciones de esta ecuación.

- Ecuación de Soave.

Una modificación relevante hecha a la ecuación de Redlich-Kwong es la ecuación de Soave, propuesta en 1972 (5); la cual tiene una característica principal : el suponer la dependencia del parámetro " a " con la temperatura. La introducción del factor acéntrico "w", el cual es una de los parámetros más comunes para caracterizar componentes puros y se define como

$$w = -\log P_{vp} \left(a T_r = 0.7 \right) - 1.0$$

donde el subíndice vp se refiere a presión de vapor

$$T_r = T / T_c = 0.7$$

que representa la no esfericidad de las moléculas. Para gases monoatómicos esta constante es cero, para el metano este valor es muy pequeño y para moléculas grandes e hidrocarburos pesados el valor aumenta tendiendo a uno, lo que permite la obtención de una correlación generalizada para el parámetro modificado " a ", en función de la sustancia de interés.

Esta ecuación ha tenido desde su publicación una rápida aceptación en la industria de los hidrocarburos debido a su simplicidad y al mismo tiempo, capacidad para reproducir el equilibrio entre fases.

La ecuación es de la forma :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (1.40)$$

donde

$$a(T) = 0.42747 \frac{R^2 T^2}{c} (T) \quad (1.41)$$

$$(T) = 1 + (0.48 + 1.574 w - 0.176 w^2) \left(1 - \frac{T}{r}\right)^{1/2} \quad (1.42)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT}{c} \quad (1.43)$$

Siendo las reglas de mezclado

$$a = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C x_i x_j a_{ij} \quad (1.44)$$

$$b = \sum_{i=1}^C x_i b_i \quad (1.45)$$

$$a_{ij} = (1 - K_{ij}) \left(a_i a_j \right)^{1/2} \quad (1.46)$$

donde K_{ij} es el parámetro de interacción binaria, y es una medida de las desviaciones del comportamiento en la interacción de los componentes i y j . En los dos

siguientes capitulos se hablará más ampliamente sobre este parámetro, ya que es de suma importancia.

- Ecuación de Peng - Robinson (PR)

La ecuación de Peng-Robinson (6), se propuso con la idea de mejorar la ecuación de Soave, particularmente en la predicción del volumen saturado. En la actualidad, la ecuación de PR es la que mayor difusión y aceptación ha tenido en la industria petrolera, tanto para predicción de equilibrios líquido-vapor así como para equilibrios en tres fases (líquido-líquido-vapor) principalmente. Se distingue de la ecuación de Soave no solo por su forma, sino que fue desarrollada para obtener mejores resultados en la predicción de la presión de vapor, y con tal fin se trataron de ajustar sus parámetros desde la temperatura normal de ebullición hasta la temperatura crítica, a diferencia de Soave que utiliza solamente la presión de vapor del punto crítico y aquella a $T_r = 0.7$.

La ecuación es :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + (V-b)b} \quad (1.47)$$

La ecuación de PR, como la de RK y de Soave, son ecuaciones cúbicas en el volumen, cuyas raíces reales dependen del número de fases en el sistema. Por ejemplo en la región de dos fases, existen tres raíces reales de las cuales a la de mayor valor le corresponde la fase vapor y la de menor valor la fase líquida.

En su forma cúbica la ec. (1.47) quedaría

$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-3B-2B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (1.48)$$

donde

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

Z es el factor de compresibilidad y es una función de la presión, la temperatura y la naturaleza del gas.

Para la ecuación de PR , en el punto crítico los parámetros son :

$$a_c(T_c) = 0.45724 \frac{R T_c^2}{P_c} \quad (1.49)$$

$$b_c(T_c) = 0.07780 \frac{R T_c}{P_c} \quad (1.50)$$

y para otra temperatura que no sea la temperatura crítica

$$a(T) = a_c(T_c) \alpha(T_r, w) \quad (1.51)$$

$$b(T) = b_c(T_c) \quad (1.52)$$

La relación entre α y T_r se linealiza, quedando

$$\alpha^{1/2} = 1 + k \left(1 - T_r^{1/2} \right) \quad (1.53)$$

y

$$k = 0.37464 + 1.54226 w - 0.2699 w^2 \quad (1.54)$$

Las reglas de mezclado sugeridas por los autores son las mismas propuestas por Soave, ecuación (1.44)

Hasta aquí todas las diferentes ecuaciones de estado que se han mencionado (VW , RK , PR) son cúbicas con dos parámetros; sin embargo también se han propuesto ecuaciones de estado cúbicas con 3 parámetros como por ejemplo la de Fuller y Lee-Edmister (1) (7). Por otro lado existen ecuaciones de estado multiparamétricas que son más exactas, pero presentan el inconveniente de su complejidad matemática y por lo tanto consumen mucho tiempo de cómputo para el cálculo de sus parámetros; aún más, debido a que frecuentemente forman parte de procesos iterativos, es que se buscan siempre aquellas ecuaciones de estado, que siendo precisas, también sean sencillas.

Estos son algunos ejemplos de ecuaciones de estado multiparamétricas

- Benedict-Webb-Rubbin (con 8 parámetros)

$$\begin{aligned}
 P = & \frac{RT}{V} + \frac{1}{V} \left[R T B_0 - A_0 - \frac{C_0}{T} \right] + \frac{1}{V} (R T b - a) \\
 & + \frac{a \alpha}{V} + \frac{C}{T V} \left[1 + \frac{\psi}{2} \right] \text{EXP} \left[\frac{-\psi}{2} \right] \quad (1.55)
 \end{aligned}$$

- Starling (con 11 parámetros)

$$\begin{aligned}
 P = & \frac{R T}{V} + \left[B_0 R T - A_0 - \frac{C_0}{T} + \frac{D_0}{T} - \frac{E_0}{T} \right] / V^2 \\
 & + \left[b R T - a - \frac{d}{T} \right] / V^3 + \alpha \left[a + \frac{d}{T} \right] / V^6 \\
 & + \frac{C}{3 \cdot 2} \left(1 + \psi / V^2 \right) \text{EXP} \left(- \psi / V^2 \right) \quad (1.56) \\
 & V T
 \end{aligned}$$

donde A_0 , B_0 , C_0 , D_0 , E_0 , a , b , c , d , α , ψ son constantes específicas para cada componente en estas dos ecuaciones de estado.

CAPITULO

II

CRITERIOS PARA
EQUILIBRIO
ENTRE FASES

Un número importante de procesos industriales, como destilación, absorción y extracción, conlleva contacto de por lo menos dos fases que no están en equilibrio. La velocidad en que las especies se transfieren de una fase a otra(s) depende del comportamiento del sistema en equilibrio; aún más, el tratamiento cuantitativo de estos procesos requiere saber del estado de equilibrio del sistema.

El criterio termodinámico para el equilibrio entre fases se expresa en términos de propiedades especiales, las cuales se interrelacionan con las composiciones de las fases, la temperatura y la presión. De este modo, la conexión entre el criterio de equilibrio y la realidad física se establece principalmente a través del coeficiente de fugacidad ϕ_i para la fase vapor y el coeficiente de actividad ψ_i para las fases líquidas.

2.1) NATURALEZA DEL EQUILIBRIO

Un estado de equilibrio es aquel en que no se presentan cambios macroscópicos con respecto al tiempo.

El equilibrio requiere de un balance de todos los potenciales que pueden provocar un cambio. Sin embargo, la velocidad de un cambio, y por tanto la rapidez para alcanzar el equilibrio, es proporcional a la diferencia de potenciales entre el estado actual y el estado de equilibrio.

2.2) CRITERIO DE EQUILIBRIO

Las diversas relaciones entre las propiedades termodinámicas desarrolladas en el capítulo anterior se aplican a sistemas en equilibrio. En este capítulo se consideran los requerimientos termodinámicos o criterios que deben satisfacerse para que exista un estado de equilibrio.

Las características generales de un estado de equilibrio son :

- a) No variancia con el tiempo
- b) El sistema es uniforme, o compuesto de varios subsistemas, cada uno de los cuales es uniforme.

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

- a) La temperatura debe ser la misma en todas las fases.
- b) La presión de las fases debe ser la misma.
- c) El potencial químico de un componente i (μ_i), debe ser el mismo en todas las fases en que ese componente esté presente.

Las restricciones impuestas por la termodinámica para estados de equilibrio interno de sistemas multifásicos multicomponentes fueron deducidas por Gibbs (8). Sea un sistema multicomponente, constituido por un número arbitrario de fases en las cuales la temperatura y presión son uniformes. Se considera que el sistema está inicialmente en un estado fuera del equilibrio respecto a la transferencia de masa entre las diferentes fases. Cualquier cambio que se presente en el sistema debe ser necesariamente irreversible, de tal manera que se aproxime en forma constante a un estado de equilibrio. Ahora bien, supóngase que el sistema ha alcanzado el equilibrio con los alrededores y que se conserve de esta manera. El trabajo y el intercambio de calor se consideran reversibles. En estas condiciones el cambio de entropía de los alrededores se calcula por

$$dS_{\text{alr}} = \frac{dQ_{\text{alr}}}{T_{\text{alr}}} = \frac{-dQ}{T}$$

donde el subíndice "alr" se refiere a los alrededores.

La transferencia de calor dQ respecto al sistema tiene signo opuesto al de dQ_{alr} , y la temperatura del sistema T reemplaza a T_{alr} , debido a que ambas deben tener el mismo valor para que la transferencia de calor sea en ambos sentidos. La segunda ley implica

$$dS^t + dS_{\text{alr}} \geq 0$$

donde S^t es la entropía total del sistema.

La combinación de estas expresiones resulta en

$$dQ^t \leq T dS \quad (2.1)$$

La aplicación de la primera ley dice que

$$dU^t = dQ - dW = dQ - P dV^t$$

o

$$dQ = dU + P dV$$

combinando esta ecuación con la ecuación (2.1) se obtiene

$$dU + P dV < T dS$$

$$dU + P dV - T dS < 0 \quad (2.2)$$

Como esta relación implica solo propiedades termodinámicas; siempre deberá satisfacerse para cambios de estado de cualquier sistema cerrado a temperatura y presión uniformes, sin restricción en las condiciones de reversibilidad mecánica y térmica consideradas en su derivación. La desigualdad se aplica a cualquier cambio del sistema entre estados que no están en equilibrio y señala la dirección del cambio que conduce hacia el equilibrio y, por lo tanto la igualdad se mantiene para cambios entre estados de equilibrio.

La ecuación (2.2) es tan general que su aplicación a problemas prácticos resulta difícil; para un proceso que está limitado a temperatura y presión constantes, la ecuación (2.2) puede escribirse como

$$d(U)_{T,P}^t + d(PV)_{T,P}^t - d(TS)_{T,P}^t \leq 0$$

$$d(U + PV - TS)_{T,P}^t \leq 0$$

De la definición de la energía libre de Gibbs

$$G^t = H^t - TS^t = U^t + PV^t - TS^t$$

Por lo tanto

$$(dG)_{T,P}^t \leq 0 \quad (2.3)$$

De las posibles expresiones que representan una especialización de la ecuación (2.2), la ecuación (2.3) es la más útil porque la temperatura y la presión se manejan como variables independientes (ya que se pueden medir experimentalmente), en lugar de otras variables de estado, tales como la energía interna "U" y el volumen "V".

La ecuación (2.3), indica que todos los procesos irreversibles que se llevan a cabo a temperatura y presión constantes se producen en la dirección que causa una disminución en la energía libre de Gibbs del sistema.

"Así, el estado de equilibrio de un sistema cerrado es aquél en el cual la energía libre de Gibbs total es un mínimo respecto a todos los cambios posibles a temperatura y presión dadas." (9)

Este criterio de equilibrio proporciona un método general para determinar los estados de equilibrio. Se escribe una expresión para G total como función del número de moles de los componentes en las diversas fases y se encuentra entonces el conjunto de valores de los números de moles que minimizan G total, sujeto a las restricciones de la conservación de masa.

En un estado de equilibrio pueden presentarse variaciones diferenciales en el sistema a temperatura y presión constantes sin producir ningún cambio en G total. Este es el significado de la igualdad en la ecuación (2.3); por lo tanto, otro criterio general para que un sistema esté en equilibrio es

$$\left(\frac{dG}{dT, P} \right)^t = 0 \quad (2.4)$$

Para aplicar este criterio se desarrolla una expresión para dG total como función de los números de moles de los componentes en las diversas fases y se hace igual a cero.

La ecuación resultante, junto con la que representa la conservación de la masa, permite resolver los números de moles.

Si se considera solo el equilibrio de fases, se puede aplicar la ecuación (2.4) para un desarrollo más especializado y el uso más directo del criterio de equilibrio. Para el caso de dos fases en equilibrio en un sistema cerrado, cada fase se considera independiente como un sistema abierto capaz de transferir material a la otra, la ecuación (1.13) puede escribirse para cada fase :

$$d(nG)^\alpha = - (nS)^\alpha dT + (nV)^\alpha dP + \sum_i (\mu_i^\alpha dn_i^\alpha)$$

y

$$d(nG)^\beta = - (nS)^\beta dT + (nV)^\beta dP + \sum_i (\mu_i^\beta dn_i^\beta)$$

donde los superíndices α y β denotan ambas fases. La suma de estas ecuaciones proporciona dG total, e imponiendo la condición de equilibrio, la ecuación (2.4) a temperatura y presión constantes, queda

$$\left(dG \right)_{T,P}^t = \sum_i \left(\mu_i^\alpha dn_i^\alpha \right) + \sum_i \left(\mu_i^\beta dn_i^\beta \right) = 0$$

Sin embargo, si el sistema es cerrado y sin reacción química; los balances de materia requieren que

$$dn_i^\beta = -dn_i^\alpha$$

con lo cual se obtiene

$$\sum_i \left(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta \right) dn_i^\alpha = 0$$

Como las cantidades dn_i^α son independientes y arbitrarias, la única forma general en que puede satisfacerse esta ecuación, es que cada término sea separadamente cero; esto es

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

Fácilmente se puede generalizar este resultado para más de dos fases considerando en forma sucesiva las fases por pares. El resultado general se expresa para π fases y N especies químicas por

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.5)$$

La ecuación (2.5) es un criterio general para el equilibrio entre fases. Establece que para un sistema multifásico a temperatura y presión constantes, la condición de equilibrio se satisface cuando el potencial químico es el mismo en todas las fases.

Otro criterio igualmente general para el equilibrio de fases se deriva con facilidad a partir de

$$d\bar{G}_i = R T d \ln f_i \quad (T = \text{constante}) \quad (2.6)$$

y como se mostró anteriormente (ecuación (1.18))

$$\mu_i = \bar{G}_i$$

la ecuación (2.6) puede escribirse

$$d\mu_i = R T d \ln f_i \quad (T = \text{constante})$$

integrando

$$\mu_i = R T \ln f_i + \theta_i$$

donde θ_i es una constante que depende solo de la temperatura. Como todas las fases están a la misma temperatura, la sustitución de la ecuación precedente para las μ_i en la ecuación (2.5) conduce inmediatamente a

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.7)$$

Este criterio establece que para que un sistema multifásico se encuentre en equilibrio termodinámico, la fugacidad de cada componente debe ser la misma en todas las fases donde esté presente. Esta ecuación, es la de mayor utilidad para resolver problemas de equilibrio entre fases.

2.3) REGLA DE LAS FASES (8)

En un sistema de π fases que contiene N especies químicas no reactivas, el número de grados de libertad F corresponde a la diferencia entre el número de variables necesarias para caracterizar el estado del sistema y el número de ecuaciones independientes que pueden escribirse relacionando estas variables.

Las variables de la regla de las fases son : temperatura, presión y $N-1$ fracciones molares para cada fase, (esto último debido a que $\sum X_i = 1$). El número total de estas variables es $2 + (N - 1) (\pi)$.

Las ecuaciones que pueden escribirse para relacionar las variables de la regla de las fases están dadas por la ecuación (2.7). El número de ecuaciones independientes para el equilibrio entre fases es $(\pi - 1) (N)$. Estas ecuaciones relacionan las fugacidades que son funciones de la temperatura, la presión y la composición; por tanto, las ecuaciones representan relaciones entre las variables de la regla de las fases. Como F se obtiene de la diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones, se tiene

$$F = 2 + (N - 1) (\pi) - (\pi - 1) (N)$$

o

$$F = 2 - \pi + N \quad (2.8)$$

2.4) METODOS PARA CALCULAR EQUILIBRIO ENTRE FASES

Existe una cantidad considerable de métodos que se han propuesto para describir o predecir el equilibrio entre fases. Sin embargo, estos métodos se pueden clasificar en dos grupos; empíricos y analíticos. En la tabla 2.I se

muestran los métodos más aceptados.

Métodos Empíricos	{	Presión de Convergencia
		Punto de Ebullición Molar Promedio
Métodos Analíticos	{	Ecuación de Estado
		Principio de Estados Correspondientes
		Modelos de Solución
		Termodinámica Estadística

T A B L A 2.I

- Métodos Empíricos

Los métodos empíricos se basan en monogramas que indican los valores ideales de la constante de equilibrio (K) (sección 3.3) referidos a la temperatura o la presión.

Para tomar en cuenta la dependencia en la composición se consideran dos alternativas :

a) Presión de Convergencia

Se define la presión de convergencia (P_k) de una mezcla binaria como la presión crítica de una mezcla, que tiene una temperatura crítica igual a la temperatura del sistema. Este valor de P_k da buenos resultados en el cálculo de equilibrios, cuando la temperatura del sistema está entre las temperaturas críticas de los componentes (puros). Este método también se ha aplicado a multicomponentes; para lo cual, se trata al sistema como un binario hipotético.

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 monogramas se evalúan con datos experimentales.

b) Punto de Ebullición Molar Promedio (PEMP)

Este método se utilizó mucho en material gráfico extensivo por los años 50's. Conocido como cartas de Kellog, fue desarrollado por el grupo de Benedict-Webb-Rubin, quienes propusieron la ecuación de estado multiparamétrica de BWR (9).

La construcción de los diagramas (cartas de Kellog) se basa, principalmente, en la evaluación del comportamiento PVT de componentes puros y mezclas por medio de un método analítico, que hace posible el cálculo de composiciones en equilibrio. La concentración variable se introduce utilizando el método del punto de ebullición molar promedio, definido como :

$$PEMP = \sum_i x_i T_{bi}$$

donde x_i es la fracción mol del componente i , T_{bi} es la temperatura de ebullición normal del componente i . La definición del PEMP se basa en la suposición de que la mezcla exhibirá el comportamiento termodinámico y PVT de un componente puro (hidrocarburo), con una temperatura de ebullición igual al PEMP.

Los dos métodos descritos no predicen 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 más precisos.

- Metodos Analíticos

Los métodos analíticos se basan fundamentalmente en el criterio termodinámico de equilibrio

$$f_i^\alpha = f_i^\beta$$

como se vió en el capítulo I.

En general estos métodos pueden clasificarse en

a) Ecuaciones de Estado

Este método es el más utilizado actualmente, debido a que posee las características de

Exactitud

Simplicidad

Generalidad

La descripción de este método por ser el tema central de la tesis se describe ampliamente en el capítulo III.

b) Principio de Estados Correspondientes

Se dice que dos fluidos están en estados correspondientes, cuando tienen los mismos valores de temperatura reducida

$T_r = T/T_c$, presión reducida $P_r = P/P_c$ y por consiguiente,

el mismo volumen reducido $V_r = V/V_c$.

Este método da buenas predicciones y estimaciones de propiedades en componentes puros, lo que motiva que se hayan hecho intentos para su aplicación a mezclas. Sin embargo, se presentan problemas en la determinación de las constantes pseudocríticas, que dependen de la composición. Hay casos en los que este método funciona bien para sistemas polares. Sin embargo, presenta dificultades debido a las imperfecciones en las reglas de mezclado.

c) Modelos de Solución

Se pueden calcular los coeficientes de actividad, a partir de la temperatura y de la composición en las mezclas líquidas mediante un modelo, que permite expresar la energía de Gibbs de exceso (G^E).

Hasta la fecha los mejores resultados obtenidos para el cálculo del equilibrio entre fases se han obtenido con el uso de modelos basados en teorías de solución. Dos conceptos fundamentales diferencian las varias teorías de solución que se han propuesto. Una considera a la mezcla líquida formada de especies moleculares, lo que ha originado modelos basados en la mecánica estadística, o más sencillamente en un tratamiento semi o totalmente empírico (ej. Van Laar, NRTL, UNIQUAC, Wilson) .

Sin embargo, las hipótesis en que se fundamentan los modelos empíricos consideran los efectos de las interacciones moleculares entre especies distintas. El modelo, a pesar de presentar un cierto grado de empirismo debido al uso de constantes ajustadas sobre datos experimentales, tiene cierto significado teórico.

El otro concepto utilizado es el de considerar a la mezcla como formada por grupos en lugar de moléculas. Los grupos y unidades estructurales, como por ejemplo CH_3OH , etc., una vez unidas forman moléculas "padres". En vez de considerar a la mezcla como una solución de moléculas, se le considera como una solución de grupos. Por correspondencia los coeficientes de actividad se calculan en función de las propiedades de los grupos y no de las moléculas.

Los modelos de grupo más conocidos son : UNIFAC (10) y ASOG (11).

d) Termodinámica Estadística

Estos métodos tienen un gran potencial de aplicaciones en la descripción de equilibrio entre fases. Recientemente, se han empezado a aplicar a sistemas binarios de moléculas esféricas; particularmente se ha aplicado la ecuación de estado perturbada de esferas duras, obteniéndose buenos resultados. (56) (57)

Estos métodos por utilizar ecuaciones multiparamétricas, requieren mas tiempo de cómputo, que los métodos descritos anteriormente. Es probable que en un futuro se apliquen a moléculas más complejas y polares.

CAPITULO

III

MANEJO DE ECUACIONES
DE ESTADO PARA PREDECIR
EQUILIBRIO
LIQUIDO-LIQUIDO-VAPOR

Aún cuando la termodinámica, por medio de la ley cero, fundamenta la existencia de una ecuación de estado, no proporciona una forma analítica de esta.

La ecuación de estado expresa una relación entre las variables de estado de un fluido homogéneo, en forma tal que una propiedad quede dependiente de las otras; la forma más usual presenta a la presión en término de la temperatura y el volumen.

La ecuación de estado debe satisfacer criterios de estabilidad termodinámica en el punto crítico :

$$\left[\frac{dP}{dV} \right]_{T=T_c} = 0$$

y

$$\left[\frac{d^2P}{dV^2} \right]_{T=T_c} = 0$$

Toda ecuación de estado se debe reducir a la ley del gas ideal cuando la presión tiende a cero.

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 un intervalo de validez, para el que fueron ajustados; aún más, una ecuación de estado es tan exacta como lo son los datos que se usaron para ajustarla.

La ecuación de estado nos permite predecir, a falta de o con pocos datos experimentales, propiedades volumétricas (PVT), equilibrios entre fases líquido-vapor (punto de burbuja, de rocío, cálculos flash, etc) cálculo de entalpías, equilibrios líquido-líquido, equilibrios líquido-líquido-vapor, simuladores de flujo en tuberías, simuladores de baterías de separación y plantas de gas entre otros.

3.1) ECUACIONES DE ESTADO CUBICAS

Ya que en capítulos anteriores se hizo un breve historial sobre las ecuaciones de estado y su uso, y recordando que se hizo mención que las ecuaciones de estado cúbicas de dos parámetros son muy usadas por su exactitud, simplicidad y generalidad y como este trabajo hace únicamente uso de estas, de aquí en adelante se detallará el manejo de este

tipo de ecuaciones de estado exclusivamente.

Las ecuaciones de estado cúbicas han tenido tanta importancia, que se han hecho intentos por encontrar una fórmula generatriz de dichas ecuaciones. Recientemente J.J. Martin (12), 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". La ecuación es de la forma

$$P = \frac{R T}{V} - \frac{\alpha (T)}{(V + \beta)(V + \psi)} + \frac{\delta (T)}{V (V + \beta)(V + \gamma)} \quad (3.1)$$

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

Al operar algebraicamente sobre la ecuación (3.1) 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 Van der Waals (VW), si $\delta = 0$ en la ecuación (3.1) y trasladamos el volumen por t , de manera que al rearmar queda

$$P = \frac{R T}{V - t} - \frac{\alpha}{(V - t + \beta)(V - t + \gamma)} \quad (3.2)$$

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

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V (V + b)}$$

La ecuación que propusieron RK en 1949 (13), tiene la forma

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{T^{1/2} V (V + b)} \quad (3.3)$$

Si $\beta = \gamma = t = b$ y $\alpha = a$, usando de nuevo la ecuación (3.2) y $\delta = 0$, se obtiene la ecuación de VW

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V} \quad (3.4)$$

Ahora bien a partir de la ecuación (3.2), haciendo $t=b$, $\beta = (2 + \sqrt{2})b$, $\gamma = (2 - \sqrt{2})b$ y $\alpha = a$ se llega a la expresión

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

la cual es la ecuación de estado de Peng-Robinson (PR) (6),

utilizada para llevar a cabo este trabajo.

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.

3.2) REGLAS DE MEZCLADO

Para predecir las propiedades de una mezcla es necesario contar con reglas de mezclado apropiadas que establezcan la dependencia de las constantes empíricas de una ecuación de estado con respecto a la composición.

Frecuentemente las reglas de mezclado no se pueden establecer de una manera confiable a menos de que se disponga de datos experimentales de la mezcla en estudio. Entre más constantes tiene una ecuación de estado, se requiere de un número mayor de reglas de mezclado (una para cada constante).

En estas condiciones, una regla de mezclado que es buena para un sistema puede no serlo para otro, por lo que las reglas de mezclado contienen uno o dos parámetros ajustables

que se determinan a partir de los datos de la mezcla estudiada.

La dependencia respecto a la composición de los parámetros de una ecuación se tiene que suponer, y ésta suposición no puede estar basada en razones termodinámicas, sino en razones de tipo molecular.

Si un parámetro "Y" se interpreta como proporcional al tamaño de las moléculas y además se supone que las moléculas son esféricas, entonces podemos promediar respecto a los diámetros moleculares, o bien respecto a los volúmenes moleculares, obteniendo respectivamente

$$Y_m = \sum_i y_i Y_i^{1/3}$$

$$Y_m = \sum_i y_i Y_i \quad (y_i = \text{fracción molar})$$

siendo la última expresión matemáticamente más sencilla. A densidades moderadas, y cuando las moléculas no son muy diferentes en tamaño, la regla de mezclado para un parámetro dependiente del tamaño molecular no afecta significativamente los resultados.

Si un parámetro Q es proporcional a la fuerza de atracción entre dos moléculas vecinas, podemos promediar respecto a todos los pares de moléculas, obteniéndose

$$Q_m = \frac{\sum_i \sum_j y_i y_j Q_{ij}}$$

en donde Q_{ij} es una medida de la fuerza de atracción entre moléculas i y j ; por lo que a falta de una medida experimental, se obtiene a partir de los valores de Q_i y Q_j .

Los conocimientos actuales sobre Física Molecular no son suficientes para proporcionar un método confiable en la predicción de propiedades de una mezcla usando solamente las propiedades de los componentes puros, aunque ya se han propuesto modelos de este tipo. (14)

Se puede suponer una relación del tipo

$$Q_{ij} = (0.5) (Q_i + Q_j)$$

la cual es una suposición de la ley de Amagat (o de la regla de Lewis).

Berthelot propuso de una manera completamente empírica una media geométrica

$$Q_{ij} = (Q_i Q_j)^{1/2}$$

esta relación fue adoptada por Van der Waals y sus seguidores y es usada extensivamente, siendo válida cuando el sistema está formado por moléculas similares con potenciales de ionización parecidos.

London demostró posteriormente que bajo ciertas circunstancias, existe una justificación teórica para la media geométrica.

Ya que las energías de interacción se encuentran asociadas con la temperatura crítica, es común encontrar esta regla de mezclado aplicada a T_{cij}

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2}$$

la media geométrica para la temperatura crítica es un límite superior para sistemas asimétricos (mezclas cuyos componentes difieren apreciablemente en tamaño). Para este

tipo de mezclas se puede usar la siguiente relación propuesta por Chueh y Prausnitz (15)

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2} (1 - K_{ij})$$

donde la constante binaria K_{ij} representa la desviación respecto la media geométrica y se obtiene a partir de datos experimentales para la mezcla.

Dependiendo de la selección del parámetro Q_{ij} , el parámetro total de mezcla Q_m asumirá diferentes formas; esto debido a que generalmente se pueden simplificar algunos términos. De esta manera si

$$Q_{ij} = (0.5)(Q_i + Q_j) \text{ entonces } Q_m = \sum_j y_j Q_j$$

$$\text{si } Q_{ij} = (Q_i Q_j)^{1/2} \text{ entonces } Q_m = \left(\sum_j y_j Q_j \right)^{1/2}^2$$

al introducir un parámetro de interacción binaria L_{ij}

$$Q_{ij} = L_{ij} (0.5)(Q_i + Q_j) \text{ entonces } Q_m = \sum_i \sum_j y_i y_j L_{ij} (0.5)(Q_i + Q_j)$$

$$\text{o si } Q_{ij} = L_{ij} (Q_i Q_j)^{1/2} \text{ entonces } Q_m = \sum_i \sum_j y_i y_j L_{ij} (Q_i Q_j)^{1/2}$$

En algunos casos es conveniente seleccionar una regla de mezclado cúbica

$$Q_m = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k Q_{ijk}$$

obteniéndose los siguientes resultados con

$$Q_{ijk} = (0.3)(Q_i + Q_j + Q_k) \text{ entonces } Q_m = \sum_j y_j Q_{jjj}$$

$$\text{y con } Q_{ijk} = (Q_i Q_j Q_k)^{1/3} \text{ entonces } Q_m = \left(\sum_j y_j Q_{jjj} \right)^{1/3}^3$$

Generalizando, para una regla de mezclado de orden n

$$Q_m = \sum_{i_1} \dots \sum_{i_n} y_{i_1} \dots y_{i_n} Q_{i_1 \dots i_n}$$

$$\text{y } Q_{1 \dots n} = 1/n \sum_i Q_{i i \dots i} \text{ se obtiene } Q_m = \sum_j y_j Q_{jjj}$$

$$\text{y si } Q_{1 \dots n} = \prod_i Q_i^{1/n} \text{ se obtiene } Q_m = \left(\sum_j y_j Q_{jjj} \right)^{1/n}^n \quad (3.6)$$

La suposición de que una mezcla de varias sustancias puede ser representada por un pseudocomponente y que, por lo tanto, los parámetros de la ecuación se pueden obtener a partir de los parámetros de los componentes que intervienen

en la mezcla, es una de las principales limitaciones que tiene el desarrollo de ecuaciones de estado para mezclas, ya que se ha observado que fallan en la precisión para mezclas consistentes de moléculas muy diferentes en tamaño, forma y estructura.

3.3) PARAMETROS DE INTERACCION

Las constantes de interacción (δ_{ij}), que aparecen en una regla de mezclado son producto de la no idealidad del gas ; son necesarias para representar la influencia de las fuerzas intermoleculares, cuando el modelo termodinámico es incapaz de predecir con la exactitud requerida las propiedades de una mezcla.

Para obtener estos coeficientes, se tiene que contar con datos experimentales de la mezcla, aunque se han tratado de obtener a partir de parámetros moleculares del componente puro.

Estas constantes de interacción binaria no son necesarias en el cálculo del equilibrio de mezclas de hidrocarburos saturados excepto para metano, que es muy volátil, y para mezclas de pseudocomponentes, pero son necesarias para

mezclas asimétricas o mezclas con diferencias significativas en su volatilidad.

Otra de las aplicaciones de estos parámetros es la predicción del equilibrio líquido-líquido y líquido-líquido-vapor que, según reportan varios autores, no sería factible predecir sin incluirlos. (16)

Es posible predecir las propiedades de una mezcla multicomponente a partir de constantes binarias, ya que existen reglas de mezclado que solo involucran datos de interacción binaria. Sin embargo se debe tener cuidado, debido a que experiencias han demostrado que las constantes difieren, entre las utilizadas para el cálculo de equilibrio en dos fases y aquellas empleadas en equilibrio en tres fases (L-L-V).

Se ha considerado que el coeficiente binario ajustable es independiente de la temperatura, la presión, la densidad y la composición ; sin embargo, se obtienen mejores resultados cuando se utilizan parámetros de interacción ajustados a las condiciones experimentales. Si se prevén grandes cambios de temperatura o presión, es aconsejable establecer parámetros de interacción como funciones de la temperatura o de la presión, según sea el caso.

Los parámetros de interacción son en general positivos y muy pequeños (de 0 a 0.25 aprox) y su valor aumenta a medida que se tiene mayor diferencia en tamaño y complejidad entre las especies. Para mezclas de hidrocarburos con ácido sulfhídrico, estos parámetros son menores que para mezclas que contienen dióxido de carbono. Para mezclas que contienen hidrocarburos e hidrógeno así como para la mezcla de nitrógeno-dióxido de carbono el coeficiente es negativo.

Se han llevado a cabo esfuerzos en el sentido de encontrar una relación entre los parámetros de interacción y una variable característica de los componentes. Se ha observado por ejemplo, la funcionalidad del parámetro para mezclas de metano e hidrocarburos con la densidad (o peso molecular) de éstos. No obstante, para series binarias de hidrocarburos y compuestos tales como dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, no se ha podido encontrar una correlación entre dicho coeficiente y un parámetro característico del hidrocarburo (número de átomos de carbono, factor acéntrico, peso molecular o constantes críticas).

Se han utilizado dos formas para obtener los parámetros de la mezcla. Chueh y Prausnitz (15), suponen a la mezcla como un pseudocomponente para el cual se obtienen a partir de las reglas de mezclado pseudopropiedades críticas y factor acéntrico; sustituyéndose a los parámetros de la ecuación

generalizados conforme al principio de estados correspondientes.

Este método es recomendable para ecuaciones multiparamétricas debido a que con ello se requiere un menor número de reglas de mezclado.

Para obtener las propiedades pseudocríticas se utilizan las ecuaciones

$$V_{cij}^{1/3} = (0.5) \left(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3} \right)$$

$$T_{cij} = \left(T_{ci} T_{cj} \right)^{1/2} (1 - K_{ij})$$

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij}$$

$$T_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij}$$

$$w_m = \sum_i x_i w_i$$

$$Z_{cm} = 0.2905 - 0.085 w_m$$

$$P_{cm} = \left(Z_{cm} R T_{cm} \right) / V_{cm}$$

La segunda alternativa es ajustar los parámetros de la ecuación de estado directamente. Esto se logra por medio de reglas de mezclado como las utilizadas en esta tesis.

3.4) EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Las relaciones de equilibrio líquido-vapor (ELV), son necesarias para resolver una gran cantidad de problemas de ingeniería. Los datos requeridos pueden medirse en forma directa en los laboratorios. Sin embargo, estas medidas suelen ser difíciles, incluso para sistemas binarios, y llegan a resultar progresivamente tediosas cuando aumenta el número de componentes. Este es el incentivo para aplicar la termodinámica al cálculo de las relaciones de equilibrio entre fases.

El problema fundamental del ELV aparece en un sistema de multicomponentes formado por N especies químicas no reactivas, para el cual las variables de la regla de las fases son : T , P , $N-1$ fracciones molares en el líquido y $N-1$ fracciones molares en el vapor, por lo que se tiene $2N$ variables. La regla de las fases establece que el número de grados de libertad es igual al número de componentes N ($F =$

N), lo cual significa que para un estado de equilibrio solo N variables de las $2N$ son independientes. Una vez que se especifican las variables de la regla de las fases, las N variables que quedan pueden determinarse, en principio, por la solución simultánea de las N relaciones de equilibrio de la ecuación (2.7)

$$f_i^v = f_i^l \quad (2.7)$$

donde los superíndices v y l denotan las fases vapor y líquida respectivamente.

En la práctica, se especifica generalmente la temperatura o presión y la composición de la fase líquida o de la fase vapor, fijando $1 + (N - 1) = N$ variables de la regla de las fases (donde el primer 1 se refiere a la P o T y la expresión entre paréntesis a la fracción mol). Las N variables restantes constituyen entonces el objetivo de los cálculos, dado que se tiene suficientes datos disponibles para determinar todas las propiedades termodinámicas necesarias. La solución formal del problema se presenta en seguida.

La expresión que define el coeficiente de fugacidad (ecuación 1.28) es para cada fase :

$$\text{vapor} \quad f_i^v = \phi_i^v y_i P$$

$$\text{líquido} \quad f_i^l = \phi_i^l x_i P$$

$$\text{entonces} \quad y_i \phi_i^v = x_i \phi_i^l \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (3.7)$$

Las fracciones molares del vapor y del líquido y_i y x_i respectivamente, aparecen ahora en la relación de equilibrio, pero ninguna es explícita porque los coeficientes de fugacidades (ϕ_i), son funciones de las composiciones. Además, las ϕ_i son funciones de la temperatura y presión por lo tanto, la ecuación (3.7) representa N relaciones complejas vinculando a la temperatura, la presión, las x_i y las y_i . Incluso para resolver por computación estas ecuaciones, es necesario que las ϕ_i se expresen analíticamente como funciones de la temperatura, presión y la composición.

La relación

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) dP$$

permite obtener el coeficiente de fugacidad analíticamente, a partir de una ecuación de estado (9). Esta ecuación de estado debe representar con exactitud las propiedades volumétricas de ambas fases, líquida y vapor, para intervalos de temperaturas, presiones y composiciones de interés.

De las ecuaciones de estado tipo Van der Waals usadas en la industria petrolera, las de mayor uso son las de Redlich-Kwong (RK), la de Soave, y la de Peng-Robinson (PR).

Como en este trabajo, el objetivo es manejar más de una fase líquida, se realizó un estudio bibliográfico (6) (17) (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26) (27), para elegir qué ecuación de estado puede predecir con mayor precisión los volúmenes en las fases líquidas y en sistemas próximos a la región crítica. Se llegó a la conclusión que la más apropiada para nuestro propósito es la ecuación de Peng-Robinson.

La ecuación de estado de Peng-Robinson por su estructura es conveniente en el cálculo de equilibrio entre fases a presiones elevadas o cerca de la región crítica, donde no es válido suponer a las funciones termodinámicas para la fase

líquida independientes de la presión.

En 1961, K.C. Chao y J.D. Seader (28), propusieron un método general para resolver este problema. El método de Chao-Seader y sus modificaciones posteriores (29) (30), han desempeñado un papel importante en la predicción del equilibrio entre fases a presiones elevadas en la industria petrolera.

La expresión básica de este método es :

$$K_i = y_i / x_i = \phi_i^l / \phi_i^v \quad (3.8)$$

donde K_i es conocida como la constante de equilibrio.

Aún cuando el uso de K no añade nada al conocimiento termodinámico de equilibrio entre fases, sí proporciona una medida de lo "ligero" que es un componente, o sea, de su tendencia a concentrarse en la fase vapor. Los componentes ligeros tienen valores de K mayores que la unidad; los componentes pesados tienen valores de K menores que la unidad.

Sea una mezcla con una composición total z_1, z_2, \dots, z_n a una temperatura y presión tales que haya 2 fases en equilibrio, una fase líquida con fracciones molares x_1, x_2, \dots, x_n , y una

fase vapor con fracciones molares y_1, y_2, \dots, y_n . Si se escoge 1 mol de mezcla total, el número de moles del componente i se calcula a partir de la fracción mol z_i , por lo que el balance de materia resulta

$$z_i = y_i V + x_i L \quad (3.9)$$

donde V y L son los volúmenes molares en el vapor y líquido con la restricción de que

$$\sum_i z_i = \sum_i x_i = \sum_i y_i = 1 \quad (3.10)$$

introduciendo la ecuación (3.8) en la ecuación (3.9) queda

$$x_i = \frac{z_i}{1 + V (K_i - 1)} \quad (3.11)$$

y

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 + V (K_i - 1)} \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (3.12)$$

que junto con la restricción impuesta por la expresión (3.10) da

$$\sum_{i=1}^N \frac{(K_i - 1) z_i}{1 + V (K_i - 1)} = 0 \quad (3.13)$$

Como se puede observar, una vez conocidos los valores de z_i , K_i y V es posible calcular los valores de x_i y y_i de las ecuaciones (3.11) y (3.12), por lo que la última ecuación

necesaria sería

$$F(T, P, V) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i (1 - K_i)}{1 + V (K_i - 1)} \quad (3.14)$$

La solución será pues aquel valor para el cual

$$F(T, P, V) = 0$$

Por ejemplo, en un cálculo con P, T y z especificadas, las variables a determinar serían L y K_1, K_2, \dots, K_n . En un cálculo de punto de rocío se especifican $V = 1$ y se calcula la temperatura o la presión. Similarmente en cálculos de punto de burbuja $V = 0$.

Para resolver las ecuaciones (3.8) y (3.14) se tienen que aplicar métodos numéricos ya que si se observa hay dos incógnitas. Los métodos numéricos aplicados a este tipo de ecuaciones más usuales son : (31)

- Sustituciones Sucesivas
- Newton Raphson de mínimas variables
- Powell

3.5) ESTIMACIONES INICIALES

El primer paso al realizar un cálculo de evaporación instantánea (flash), es dar una buena estimación de los valores de K .

Por lo general los valores utilizados como primera aproximación són

$$K_i = \left[\frac{1}{P} \right] \frac{1}{r_i} \text{EXP} \left[5.37 \left(1 + w_i \right) \left(1 - \frac{1}{T r_i} \right) \right] \quad (3.15)$$

con lo que a partir de esta expresión se obtienen las estimaciones iniciales de x_i y y_i

$$x_i = \frac{z_i}{L + V K_i} \quad (3.16)$$

y

$$y_i = x_i K_i \quad (3.17)$$

En el caso particular de cálculos de rocío y burbuja las estimaciones iniciales són

burbuja $y_i = \frac{P r_i x_i}{P}$ donde $P = \sum x_i P r_i$ (3.18)

rocio $x_i = \frac{P y_i}{Pr_i}$ donde $P = \frac{l}{\sum \frac{y_i}{Pr_i}}$ (3.19)

3.6) ECUACION DE ESTADO DE PENG-ROBINSON

La ecuación de Peng-Robinson (6), se propuso con la idea de mejorar la ecuación de Soave, particularmente en la predicción del volumen de la fase líquida; utiliza información experimental de la presión de vapor, que va de la temperatura normal de ebullición hasta la temperatura crítica. La ecuación es

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (3.20)$$

que en su forma cúbica para el volumen queda

$$V^3 + V^2 \left[b - \frac{RT}{P} \right] + V \left[a - \frac{2RTb}{P} - 3b^2 \right] + b \left[b + \frac{RTb}{P} - a \right] = 0 \quad (3.21)$$

donde los parámetros a y b son

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - K_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2} \quad (3.22)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.23)$$

donde

$$a_{ci} = a_{ci}^0$$

$$a_{ci} = 0.45724 \frac{R T_c}{P_c} \left(\frac{P}{P_c} \right)^{2.1775} \left(\frac{T_c}{T} \right)^{2.78612} \left(1 + \frac{0.1392 \left(\frac{P}{P_c} \right)^{1.62204} \left(\frac{T_c}{T} \right)^{4.23466}}{1 + \left(\frac{P}{P_c} \right)^{6.17777} \left(\frac{T_c}{T} \right)^{2.44789}} \right)$$

$$k_i = 0.37464 + 1.54226 \left(\frac{P}{P_c} \right)^{0.136077} - 0.26992 \left(\frac{P}{P_c} \right)^{2.42204}$$

$$b_i = 0.0778 \frac{R T_c}{P_c} \left(\frac{P}{P_c} \right)^{0.17726} \left(\frac{T_c}{T} \right)^{0.50073}$$

La ecuación (3.20) en forma cúbica también puede expresarse como

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 3B - 2B^2)Z - (AB - B^3 - B^2) = 0 \quad (3.24)$$

donde

$$Z = \frac{P V}{R T}$$

$$A = \frac{a P}{R T Z^2}$$

$$B = \frac{b P}{R T}$$

El coeficiente de fugacidad para cualquier componente i puede calcularse por esta ecuación

$$\ln \frac{f_i}{x_i P} = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln (Z - B)$$

$$- \frac{A}{2.828 B} \left[\frac{2 \sum x a}{k} - \frac{b}{k \cdot i k - i} \right] \ln \left[\frac{Z - 2.414 B}{Z - 0.414 B} \right] \quad (3.25)$$

La figura (3.I) muestra el diagrama de flujo para predecir el equilibrio líquido-vapor a partir de la ecuación de Peng-Robinson.

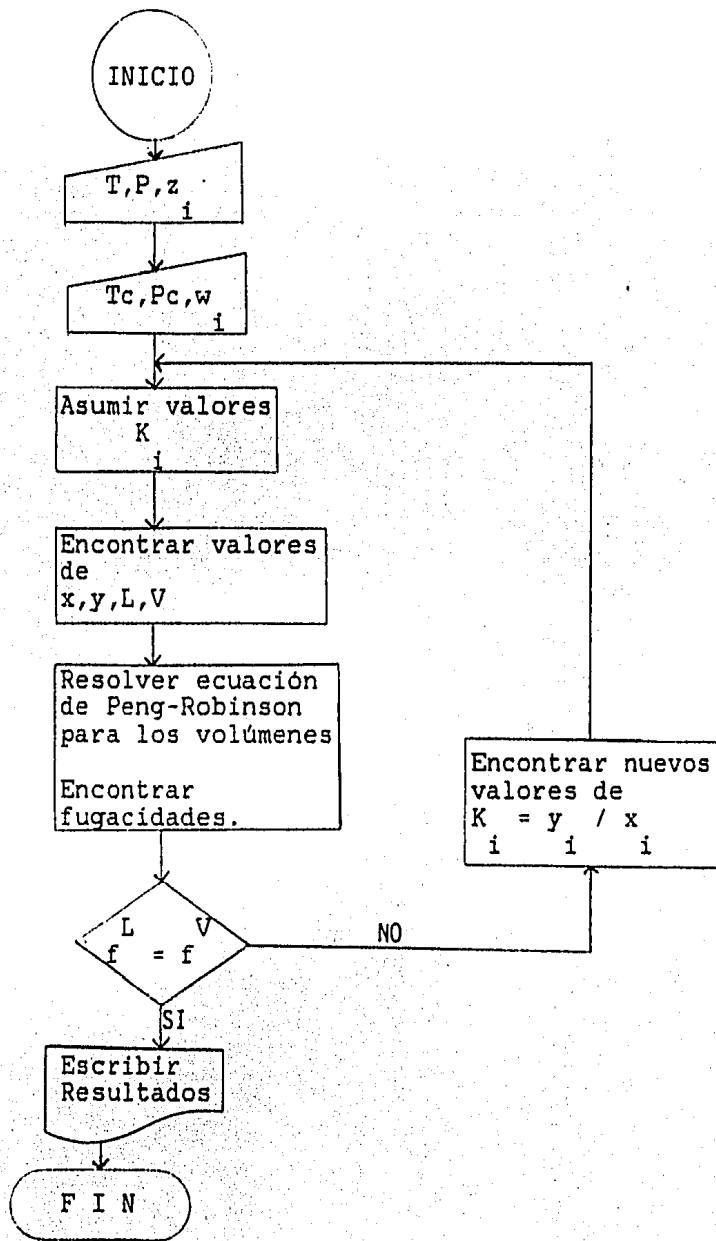


FIGURA 3.I

3.7) EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO-VAPOR (ELLV)

Ya que se ha descrito en una forma general el equilibrio físico cuando se encuentran únicamente dos fases en coexistencia, una líquida y una vapor, nos ocuparemos ahora de extender el problema para cuando están coexistiendo tres fases, dos líquidas y una vapor. Dos y tres fases al equilibrio ocurren frecuentemente durante el procesamiento de mezclas de hidrocarburos y sistemas relativos.

Muchos de los procedimientos de cálculo disponibles para el diseño ingenieril en el presente, no están previstos para la posible existencia de agua u otro elemento externo (CO₂, H₂S, etc.) en el sistema o la posible presencia de otra fase líquida.

La necesidad de desarrollar un seguro y eficiente método para simular éstas situaciones es evidente. A continuación se analiza brevemente como se han aplicado las ecuaciones de estado cúbicas, en la predicción de equilibrio líquido-líquido-vapor.

En 1974 Lu, C.Y. et al (47) , propusieron un método de Regula Falsi para calcular ELLV, usando "una ecuación de estado adecuada". Ellos usaron la ecuación de estado de

Redlich-Kwong .

El método propuesto, según los autores, predice bien el equilibrio líquido-líquido-vapor cerca del punto crítico. El método no es muy atractivo, porque para manejar multicomponentes se requiere de una gran cantidad de datos de entrada (17). El método usa ecuaciones algebraicas simples y no incluye derivadas de ninguna función. El criterio de equilibrio termodinámico que propusieron es el de igualdad de fugacidades entre las tres fases.

Otro método propuesto, fue el Heidemann (32) en 1974, que usa la versión de Wilson de la ecuación de Redlich-Kwong (33) . En esencia es un algoritmo para resolver el problema de ELLV, basado en la minimización de la energía libre de Gibbs (para eliminar soluciones falsas). El autor propone una evaporación instantánea para el cálculo de las tres fases (LLV). Sin embargo 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, las cuales tienen las composiciones indicadas en esos puntos". 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 líquido-líquido".

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

Más recientemente Peng y Robinson (17), proponen un método para el cálculo de ELLV, usando la ecuación propuesta por ellos (6).

Su algoritmo resulta más simple y eficiente que los métodos descritos anteriormente; como se menciona en el artículo "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 solo un grado de libertad cuando existen las tres fases". Los autores utilizan para el desarrollo del método, la constante de equilibrio

$$K_i = y_i / x_i$$

y del criterio de igualdad de fugacidades para encontrar el equilibrio

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = f_i^\delta$$

No obstante no hacen ninguna mención acerca de las soluciones falsas.

Uno de los criterios más recientes, es el propuesto por Risnes y Dalen (27) en 1984, siendo el principal objetivo de esta publicación optimizar cálculos y evitar soluciones falsas : "Uno de los problemas principales con cálculos de equilibrio de evaporación instantánea a partir de ecuaciones de estado, es la convergencia hacia soluciones triviales y un apropiado delineamiento de la envolvente de fases. Esto se presenta en problemas de dos fases, pero más acentuadamente para problemas de multifase, donde el límite de la fase puede estar muy cerca de cualquier otra y son más difíciles de obtener estimaciones buenas de valores de K al equilibrio".

Las soluciones triviales que se han mencionado son aquellas que se obtienen a partir de la resolución de la ecuación de estado cúbica en el volumen.

Cuando esta ecuación tiene tres raíces reales a una presión, temperatura y composiciones fijas, la raíz más grande representa el volumen de la fase vapor y el valor más

pequeño a la fase líquida, y a partir de estas cantidades se expresa las fugacidades y los nuevos valores de las K 's, si así se requiere.

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(s); fuera de este intervalo hay solo una raíz. Una solución trivial es cuando la composición del vapor es igual a la del líquido, o bien cuando las estimaciones iniciales de los valores de las K 's no son lo suficientemente amplios y se igualan a un valor de uno, siendo algunas veces difíciles de detectar, ya que este tipo de soluciones cumplen con las ecuaciones de balance de materia y de igualdad de fugacidades.

Los cálculos de vaporización instantánea para equilibrio entre tres fases, requiere determinar dos datos de equilibrio, para poder describir el equilibrio entre cada fase líquida y la fase vapor. Las relaciones de equilibrio y las ecuaciones de balance de materia se utilizan para obtener la solución requerida, de la misma forma como se describió para el equilibrio líquido-vapor.

Las relaciones y ecuaciones se obtienen a partir del principio de conservación de masa a una mol de N-componentes no reactantes, en una mezcla que está en un equilibrio termodinámico de tres fases, a una temperatura y presión fijas, obteniéndose

$$L_A + L_B + V = 1 \quad (3.26)$$

$$L_A x_{Ai} + L_B x_{Bi} + V y_i = z_i \quad (3.27)$$

$$\sum_{i=1}^N x_{Ai} = \sum_{i=1}^N x_{Bi} = \sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N z_i = 1 \quad (3.28)$$

En estas ecuaciones L_A , L_B y V son el número de moles en cada una de las fases líquidas y en la fase vapor respectivamente. La composición del componente i en la mezcla, en cada una de las distintas fases, se expresan por z_i , x_{Ai} , x_{Bi} , y y_i respectivamente.

Una vez que ambas fases líquidas están en equilibrio con la fase vapor, se deberán usar dos relaciones de equilibrio por cada componente

$$K_{Ai} = y_i / x_{Ai} \quad (3.29)$$

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

Las ecuaciones para encontrar la composición en cada fase se obtienen al combinar las ecuaciones de balance de materia con la ec. (3.29), resultando

$$y_i = \frac{z_i K_{Ai}}{L_A (1 - K_{Ai}) + L_B (K_{Ai}/K_{Bi} - K_{Ai}) + K_{Ai}} \quad (3.30)$$

$$x_{Ai} = \frac{z_i}{L_A (1 - K_{Ai}) + L_B (K_{Ai}/K_{Bi} - K_{Ai}) + K_{Ai}} \quad (3.31)$$

$$x_{Bi} = \frac{z_i K_{Ai} / K_{Bi}}{L_A (1 - K_{Ai}) + L_B (K_{Ai}/K_{Bi} - K_{Ai}) + K_{Ai}} \quad (3.32)$$

Al revisar las expresiones resultantes anteriores, se observa que el único dato que se tiene son las z_i , desconociéndose todas las demás variables.

La forma de resolver el problema es, primero proponer estimaciones iniciales de los valores de las K_A y K_B . La condición más importante de estas estimaciones es que el

valor sea lo suficientemente amplio, para evitar soluciones triviales (donde los valores de las K se igualan a uno). La idea básica es el suponer la mezcla o alimentación como líquido para después suponer la mitad del sistema en forma de fase gaseosa y de esta manera encontrar las fugacidades de cada componente en cada fase. Ya que se asume al inicio un sistema líquido-vapor la forma de la K_i inicial será a partir de la ecuación (3.15) :

$$K_i = \left[\frac{1}{\frac{P}{r_i}} \right] \text{EXP} \left[5.37 (1 + w_i) \left(1 - \frac{1}{\frac{T}{r_i}} \right) \right] \quad (3.15)$$

Una vez en equilibrio y habiéndose cumplido la condición de minimización de la energía libre de Gibbs (capítulo II), se presupone la existencia de una segunda fase líquida; se empieza con una gota de la segunda fase líquida con una composición que consiste principalmente de un componente específico con la adición de trazas de alrededor de 0.1% de cada uno de los otros componentes. Con ésta composición se calculan las fugacidades de los componentes en la gota.

Con las estimaciones iniciales de las K_A y K_B obtenidas de esta manera se determinan las fracciones líquidas, para lo cual se elimina la fracción vapor de la ecuación (3.27), además de sumar los resultados a la ecuación de todos los componentes (3.26) queda

$$\sum_i y_i + L \sum_i (x_{Ai} - y_i) + L \sum_i (x_{Bi} - y_i) = \sum_i z_i = 1 \quad (3.33)$$

Para lo cual, si ahora se definen en grupos de funciones g_j

$$g_1(L_A, L_B) = \sum_i (x_{Ai} - y_i)$$

$$g_2(L_A, L_B) = \sum_i (x_{Bi} - y_i)$$

Si se sustituye la expresión para la composición del vapor (ec. (3.30)) y las correspondientes para las otras fases, se obtiene

$$g_j(L_A, L_B) = \sum_i \frac{1/K_{ji} - 1}{1 + L_A/K_{Ai} - 1 + L_B/K_{Bi} - 1} z_i \quad (3.34)$$

la solución de la ecuación (3.34) cuando $g_j = 0$ da los valores de L_A y L_B para las fases líquidas existentes, pudiéndose resolver este sistema fácilmente por un método iterativo de Newton.

Va que se han obtenido todas las variables desconocidas que habíamos mencionado se prosigue con la aplicación de la ecuación de estado (en este caso la de Peng-Robinson) para obtener los volúmenes de cada fase y por último las fugacidades de los componentes.

El coeficiente de fugacidad para cualquier componente i puede calcularse a partir de la ecuación (3.25).

A las fugacidades resultantes se les aplica el criterio de igualdad de fugacidades (capítulo 2) para tres fases en equilibrio, a una temperatura y presión dadas

$$f_i^L = f_i^B = f_i^V \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (2.7)$$

el cual si no se cumple, se itera dando nuevos valores de K_A y K_B hasta el equilibrio.

La corrección consiste en

$$K_{ji} = \frac{y_i}{x_{ji}} = \frac{\phi_{iLj}}{\phi_{iV}} \quad (3.35)$$

En este procedimiento iterativo se usa el método de sustituciones sucesivas donde la corrección es el último valor de los coeficientes de fugacidad obtenidos, esto es

$$K_{ji}^{t+1} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} = \frac{y_i}{x_{ji}} = \frac{f_i^L}{f_i^V} \quad (3.36)$$

Donde para fases coexistiendo, el cociente de la división de las fugacidades, el cual es generalmente llamado radio de fugacidades, deberá tender a uno, cuando el sistema se aproxime al equilibrio.

El diagrama de flujo general que se utilizó para resolver el problema se muestra en la figura (3.II)

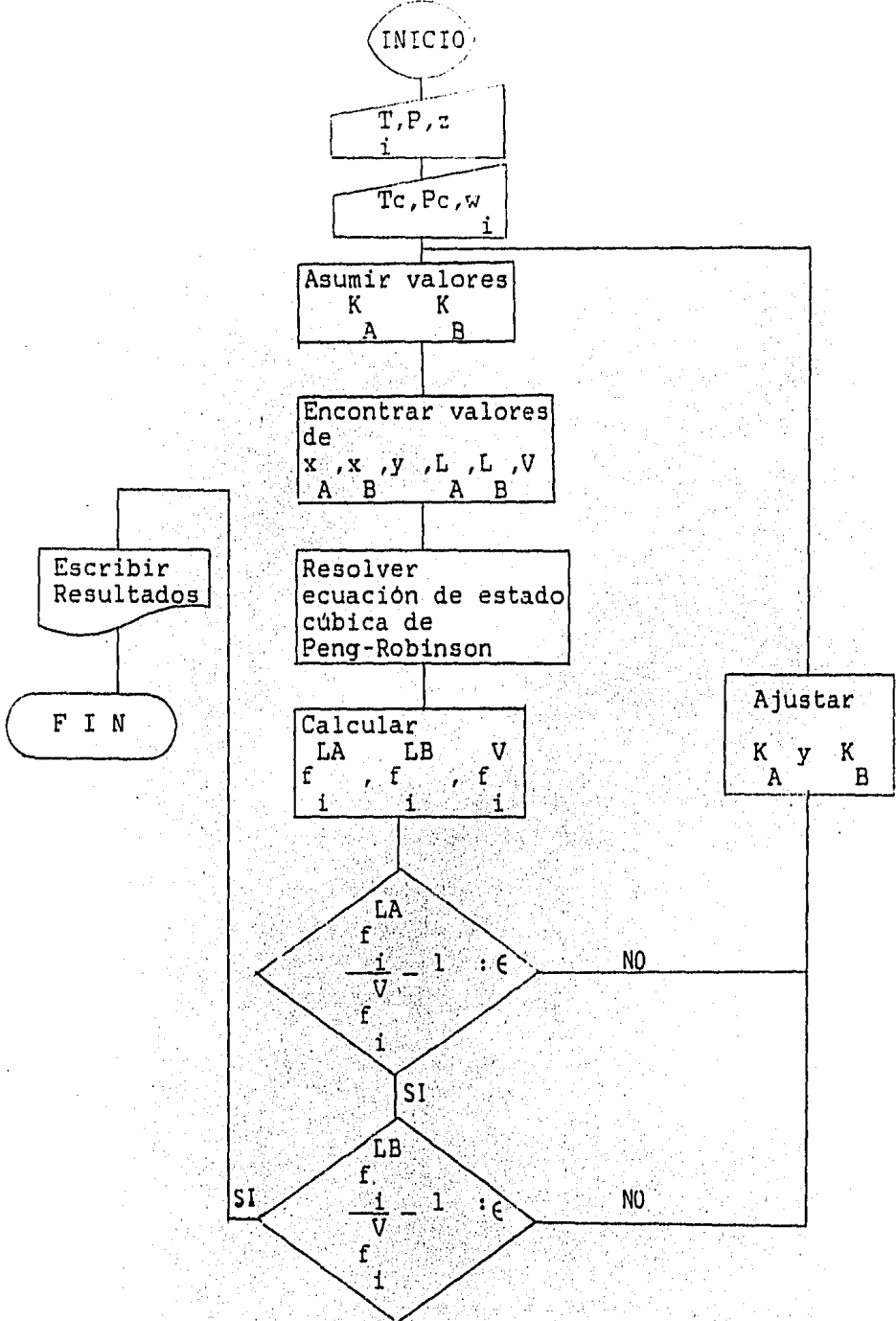


FIGURA 3.II

CAPITULO

IV

RESULTADOS

Los pasos para resolver el problema de equilibrio de vaporización instantánea en tres fases, consiste fundamentalmente en lo siguiente :

- 1) Suponer valores de equilibrio de K de acuerdo a la ecuación 3.8 .
- 2) Calcular la distribución de fases y composiciones correspondientes a los valores de K supuestos.
- 3) Calcular los componentes de fugacidad en cada fase y comprobar la igualdad de éstas.
- 4) Si no se cumple la igualdad en cada componente se corrigen los valores de las K 's en base a los valores de la fugacidad y se repite el procedimiento desde el paso 2.

Una parte esencial de este método es la prueba para la existencia de fases adicionales.

La condición para que se forme una segunda fase líquida, es que la energía libre de Gibbs se reduzca. Si éste es el caso, se forma una gota del segundo líquido y crecerá hasta que se alcancen las condiciones de equilibrio.

Puede formularse convenientemente en términos de fugacidades un procedimiento de comprobación para la existencia de una segunda fase líquida. Al iniciar los cálculos se principia con un sistema formado por una fase vapor y una fase líquida. El sistema se supone en equilibrio y las composiciones y fugacidades son obtenidas. Con este sistema se llevará a cabo la prueba para la existencia de una segunda fase líquida de una composición característica, pudiendo ser una fase rica en dióxido de carbono o rica en agua. Este procedimiento consiste esencialmente en lo siguiente.

Se inicia con una gota del segundo líquido y se asume una composición característica. Con estas composiciones se calculan las fugacidades de los componentes en la gota. Las fugacidades se comparan con las fugacidades de la primer fase líquida, y la composición se corrige tal como se describe más adelante. Este ciclo se repite hasta alcanzar la convergencia. El principio se ilustra en la figura 4.1 .

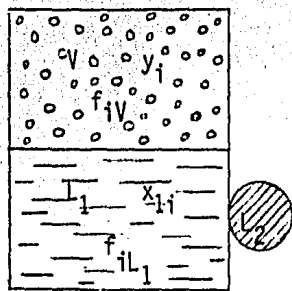


FIGURA 4.1

La composición inicial de la gota debe ser característica de la supuesta en la segunda fase líquida y al mismo tiempo ser lo suficientemente contrastante con la primera fase líquida. Un procedimiento que trabaja bien en la mayoría de los casos es el suponer que el segundo líquido consiste principalmente de un componente específico con ciertas trazas, digamos 0.1 %, de cada uno de los otros componentes. La composición de la gota se ajustará de acuerdo a las fugacidades obtenidas. Si la fugacidad de un componente en la gota es mayor que en el primer líquido, la concentración del componente deberá reducirse y viceversa. Despreciando la dependencia del coeficiente de fugacidad (Φ), con la composición se obtiene la siguiente expresión para corregir las composiciones

$$x_{2i}^t = x_{2i}^t \left[\frac{f_{i1}}{f_{i2}} \right]^t \quad (4.1)$$

Los nuevos valores de la composición pueden no sumar uno, sin embargo, normalizando los resultados de la ec. (4.1), se cumplirá con esta restricción

$$x_{2i}^{t+1} = \frac{x_{2i}^t}{\sum x_{2i}^t} \quad (4.2)$$

Debido a esta normalización, un factor común en las fugacidades del segundo líquido no tendrá influencia en la composición resultante.

Ya que el denominador de la ecuación (4.2) es igual al valor promedio del radio de fugacidad, se observa que las composiciones solo se corrigen hasta el punto en que exista desviación en los radios de fugacidad con respecto a este valor promedio. Si se asume que los coeficientes de fugacidad no dependen fuertemente de la composición, que normalmente es el caso, se tiene un sistema que convergirá hacia una composición determinada de la gota, y los radios de fugacidad tenderán hacia un valor constante.

Los resultados de esta prueba se pueden dividir en tres casos :

- 1) La composición de la gota es igual que la del líquido original. En este caso se concluye que la segunda fase líquida no existe, dado que la estimación inicial de la composición no fue nada cercana de la primer fase líquida.
- 2) La composición de la gota difiere de la del líquido original. El radio de fugacidades es menor que uno. La composición muestra que hay la posibilidad de una segunda fase líquida, pero ya que las fugacidades en

la gota son mayores que en el primer líquido, la gota deberá desaparecer inmediatamente.

- 3) La composición de la gota difiere de la del líquido original. El radio de fugacidades es mayor que uno. En este caso las condiciones son tales que la gota deberá crecer o desarrollarse. Si el radio de fugacidades es igual a uno se estará en condiciones de saturación.

En el estudio del algoritmo presentado en esta tesis, se analizan cuatro sistemas de diferentes autores que se encontraron en la literatura.

1) Agua - Mezcla de Alcanos (6 componentes)

Este sistema ha sido estudiado por varios autores : Erbar (34), Heidemann (32), y después por Peng-Robinson (17) con el cual se compararon los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Cálculos de vaporización instantánea en tres fases se realizaron para el sistema que se presenta en la tabla 4.1 a una presión de 2.41 MPa con las siguientes composiciones

Componente	Moles
-----	-----
Propano	16.67
n-Butano	16.67
n-Pentano	20.0
n-Hexano	6.67
n-Octano	13.33
Agua	26.67

Total	100.0

Tabla 4.1

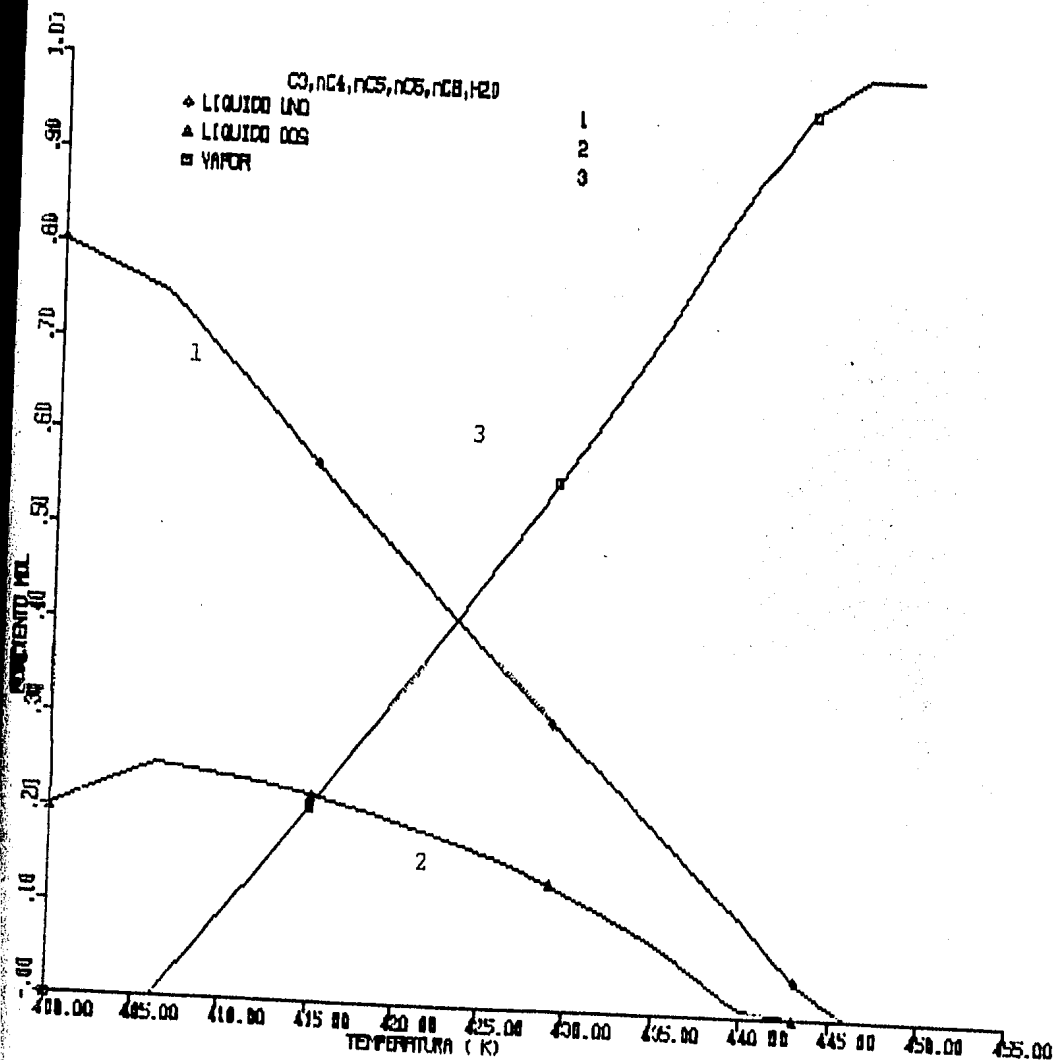
El número de moles en cada una de las tres fases y las composiciones de la fase, se calcularon dentro de un cierto rango de temperaturas.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.2 y en la tabla 4.2 .

Los resultados muestran que la fase líquida rica en hidrocarburos se forma primero cuando la mezcla cambia de su estado original o sea de fase vapor. A 422 K el programa predice una solubilidad del agua en el hidrocarburo líquido de 0.0353 fracción mol, que se compara favorablemente con la obtenida por Peng-Robinson de 0.035 fracción mol. Sin embargo, Erbar predice 0.0075 fracción mol y Heidemann de 0.0229 fracción mol. El valor resultante del procedimiento 9A1.5 en el API Technical Data Book es de 0.036 fracción mol.

Los parámetros de interacción utilizados para este sistema fueron de 0.48 para el agua con los hidrocarburos y de cero para los demás componentes.

FIGURA 4.2



TEMPERATURA K		C3	N-C4	N-C5	N-C6	N-C8	H2O	FRACCION
400.0	L1	0.2213	0.2213	0.2656	0.0885	0.1771	0.0262	0.7999
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2001
	V	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
403.0	L1	0.2217	0.2217	0.2660	0.0887	0.1773	0.0247	0.7749
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2251
	V	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
406.0	L1	0.2216	0.2218	0.2664	0.0888	0.1777	0.0237	0.7501
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2488
	V	0.4193	0.2410	0.1707	0.0338	0.0254	0.1099	0.0011
409.0	L1	0.2023	0.2172	0.2717	0.0929	0.1903	0.0256	0.6903
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2407
	V	0.3914	0.2427	0.1803	0.0368	0.0286	0.1202	0.0690
412.0	L1	0.1844	0.2111	0.2756	0.0969	0.2043	0.0276	0.6310
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2311
	V	0.3646	0.2425	0.1892	0.0400	0.0323	0.1314	0.1379
415.0	L1	0.1679	0.2038	0.2779	0.1008	0.2198	0.0298	0.5720
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2198
	V	0.3391	0.2406	0.1971	0.0432	0.0366	0.1434	0.2082
418.0	L1	0.1527	0.1954	0.2783	0.1045	0.2371	0.0321	0.5135
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2064
	V	0.3150	0.2369	0.2039	0.0465	0.0414	0.1563	0.2801
420.0	L1	0.1433	0.1893	0.2774	0.1067	0.2496	0.0336	0.4749
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.1963
	V	0.2998	0.2335	0.2076	0.0487	0.0450	0.1655	0.3289
422.0	L1	0.1345	0.1828	0.2756	0.1087	0.2631	0.0353	0.4365
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.1850
	V	0.2852	0.2295	0.2105	0.0508	0.0488	0.1751	0.3785

T A B L A 4.2

423.0	L1	0.1303	0.1795	0.2744	0.1096	0.2701	0.0361	0.4175
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.1789
	V	0.2782	0.2272	0.2117	0.0518	0.0509	0.1801	0.4036
426.0	L1	0.1184	0.1693	0.2692	0.1118	0.2927	0.0388	0.3609
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.1586
	V	0.2580	0.2197	0.2141	0.0548	0.0576	0.1959	0.4805
429.0	L1	0.1075	0.1587	0.2618	0.1132	0.3172	0.0415	0.3052
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.1349
	V	0.2391	0.2112	0.2145	0.0574	0.0652	0.2127	0.5599
432.0	L1	0.0976	0.1480	0.2526	0.1137	0.3438	0.0444	0.2502
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.1072
	V	0.2214	0.2018	0.2129	0.0595	0.0736	0.2308	0.6426
435.0	L1	0.0885	0.1373	0.2415	0.1130	0.3723	0.0475	0.1955
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0748
	V	0.2047	0.1916	0.2094	0.0611	0.0830	0.2502	0.7297
438.0	L1	0.0801	0.1266	0.2289	0.1112	0.4025	0.0507	0.1406
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0367
	V	0.1889	0.1809	0.2040	0.0620	0.0933	0.2709	0.8227
440.0	L1	0.0748	0.1196	0.2198	0.1094	0.4236	0.0529	0.1035
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0074
	V	0.1787	0.1735	0.1994	0.0622	0.1007	0.2855	0.8892
443.0	L1	0.0681	0.1102	0.2065	0.1062	0.4597	0.0493	0.0401
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	V	0.1709	0.1691	0.1997	0.0650	0.1193	0.2760	0.9599
446.0	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	V	0.1667	0.1667	0.2000	0.0667	0.1333	0.2667	1.0000
449.0	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	V	0.1667	0.1667	0.2000	0.0667	0.1333	0.2667	1.0000

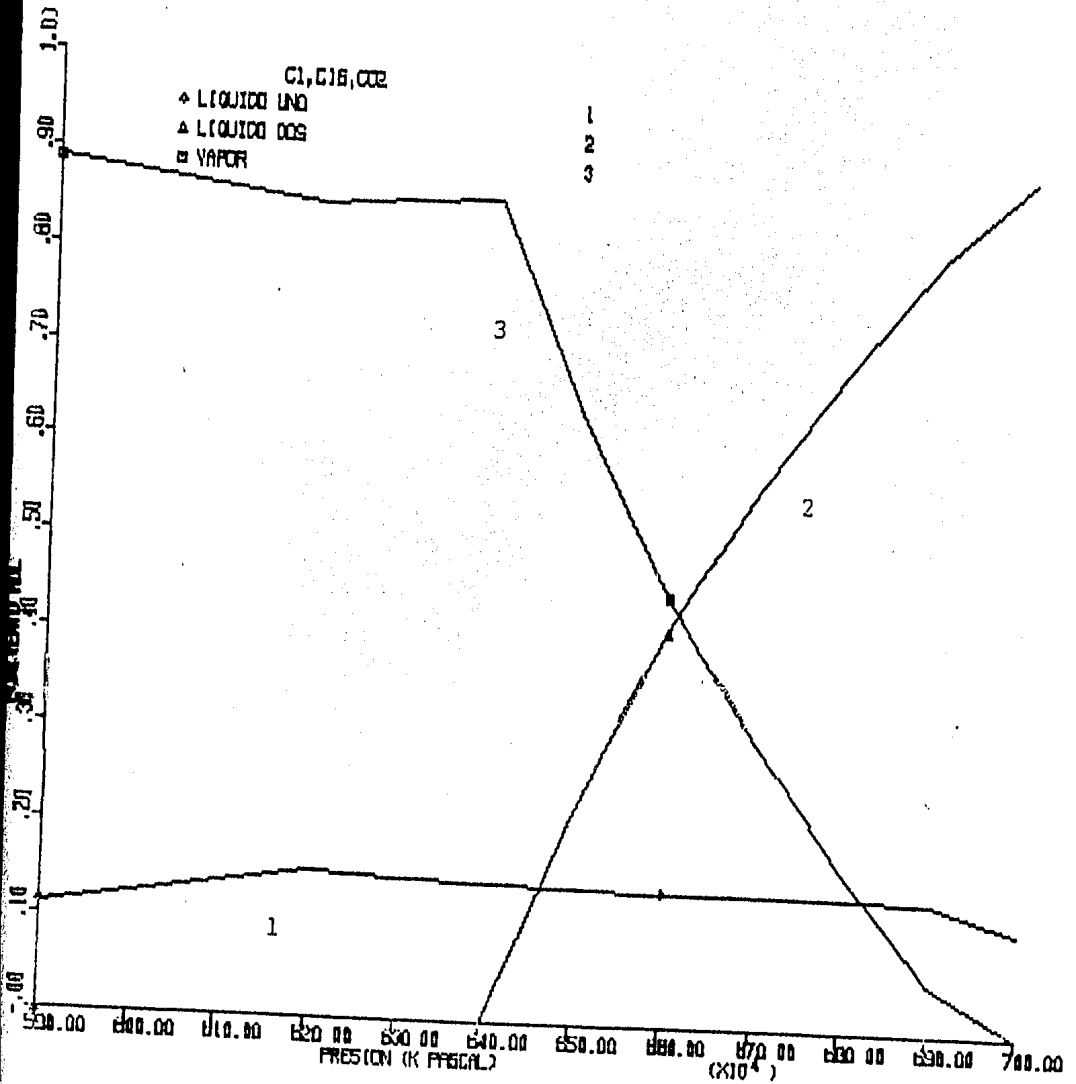
2) Sistema de tres componentes.

Sistemas simples ternarios de CO₂/hidrocarburos pueden en algunos casos exhibir un comportamiento de fases muy similar al sistema más complejo de CO₂ y crudos de yacimientos petroleros encontrados durante la operación de inyección de CO₂. Este sistema fue reportado por Risnes y Dalen (27) y consiste de mezclas equimolares de metano y hexadecano con CO₂ en una concentración del 90 %.

Como se observa en la figura 4.3 y tabla 4.3, a la temperatura de 294.3 K, la presión se varió desde un valor de 6 MPa hasta 7.2 MPa. Hasta una presión de 6.33 MPa sólo se presentan dos fases, una vapor y una líquida; a presiones mayores aparece una segunda fase líquida, correspondiente a una fase rica en CO₂, y consecuentemente disminuye la fase vapor hasta alcanzar el punto de burbuja, quedando al final dos fases líquidas.

Los valores predichos son muy similares con los obtenidos por Risnes, existiendo solamente una diferencia del 6 % entre ellos.

FIGURA 4.3



T A B L A 4.3

PRESSION MPA		C1	C16	C02	FRACCION
5.900	L1	0.0226	0.3274	0.6500	0.1587
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	V	0.0549	0.0000	0.9450	0.8413
6.200	L1	0.0235	0.3327	0.6458	0.1531
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	V	0.0547	0.0000	0.9453	0.8469
6.300	L1	0.0238	0.3399	0.6363	0.1484
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	V	0.0545	0.0000	0.9454	0.8516
6.400	L1	0.0241	0.3464	0.6295	0.1443
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	V	0.0544	0.0000	0.9456	0.8557
6.500	L1	0.0280	0.3447	0.6273	0.1419
	L2	0.0294	0.0046	0.9660	0.2250
	V	0.0623	0.0000	0.9377	0.6331
6.600	L1	0.0321	0.3425	0.6254	0.1403
	L2	0.0340	0.0046	0.9614	0.4115
	V	0.0703	0.0000	0.9296	0.4481
6.700	L1	0.0361	0.3404	0.6235	0.1392
	L2	0.0387	0.0046	0.9567	0.5639
	V	0.0780	0.0000	0.9219	0.2969
6.800	L1	0.0402	0.3383	0.6216	0.1383
	L2	0.0434	0.0046	0.9520	0.6937
	V	0.0854	0.0000	0.9145	0.1680
6.900	L1	0.0441	0.3362	0.6196	0.1377
	L2	0.0482	0.0046	0.9472	0.8084
	V	0.0925	0.0000	0.9074	0.0540
7.000	L1	0.0437	0.3951	0.5612	0.1082
	L2	0.0508	0.0058	0.9434	0.8918
	V	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

3) Sistema de cuatro componentes, dos polares y dos no polares.

Este sistema fue utilizado por Deam y Maddox (47) para demostrar las ventajas de resolver por medio de los balances de masa a comparación del método de Osborne (48).

Para el presente sistema se trabajó a 1.05 MPa y se calculó el equilibrio entre fases en un intervalo de temperatura de 270 a 420 K. La alimentación se presenta en la tabla 4.4

La gráfica de este sistema, figura 4.4 y los valores resultantes tabla 4.5, muestran que a bajas temperaturas (i.e. 290 K) coexisten las tres fases líquidas, pero a medida que se aumenta la temperatura el líquido uno (fase rica en hidrocarburos) disminuye hasta desaparecer y el líquido dos (fase rica en agua), también disminuye coexistiendo con el vapor hasta desaparecer. Con lo cual se concluye que en éste caso hay una total inmiscibilidad del agua con los demás compuestos del sistema, por lo que a temperaturas bajas existirán las tres fases pero al aumentar la temperatura (por su temperatura de ebullición) los compuestos se transferirán a la fase vapor, hasta que solo exista esta fase.

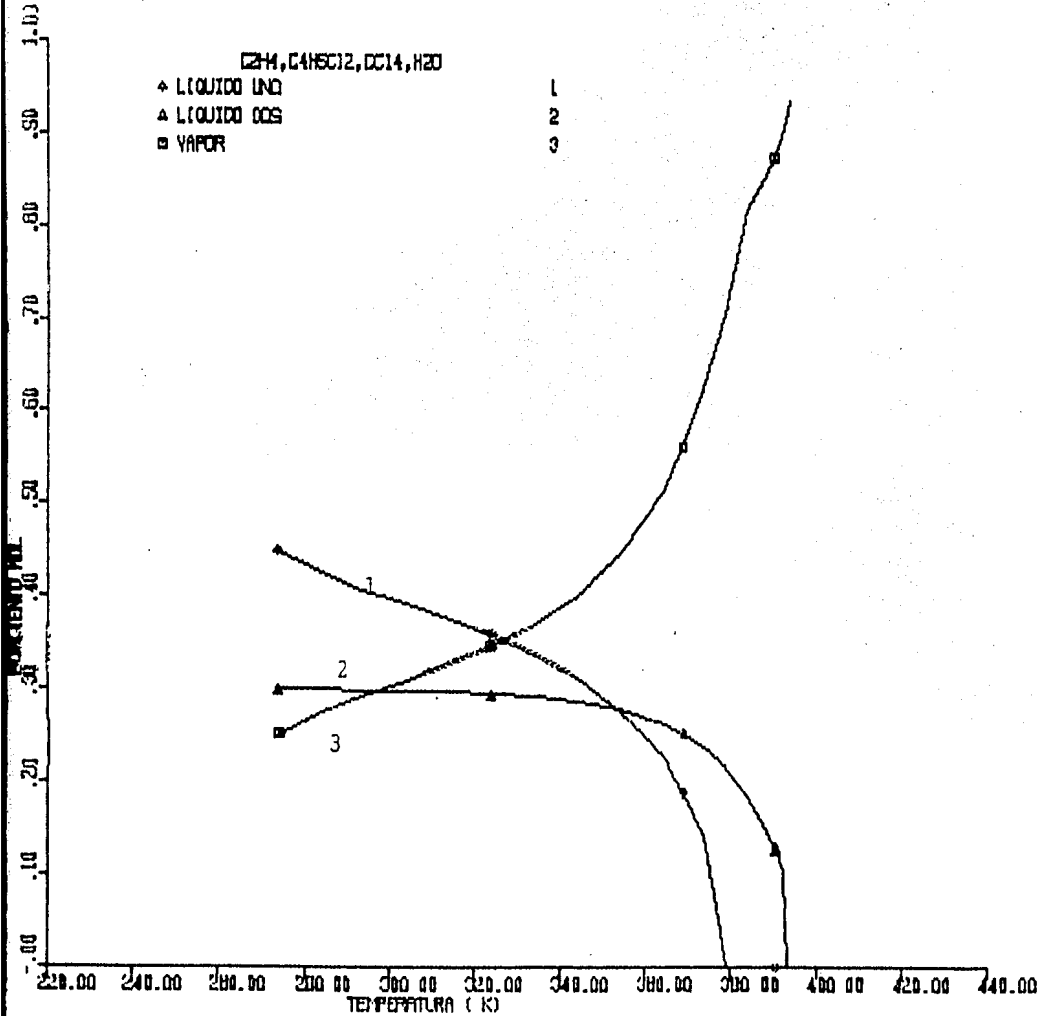
Los parámetros de interacción binaria utilizados aquí fueron únicamente del agua con los hidrocarburos, igualando a cero los restantes, ya que no se encontraron valores de estos parámetros en la literatura y se observó que el sistema trabaja bien sin ellos.

Componente	Moles
-----	-----
Etileno	35
Dicloroetano	30
Tetracloruro de	
Carbono	5
Agua	30

Total	100

Tabla 4.4

FIGURA 4.4



T A B L A 4.5

TEMPERATURA K		C2H4	C2H5CL2	CCl4	H2O	FRACCION
274.3	L1	0.2253	0.6634	0.1110	0.0003	0.4487
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2997
	V	0.9893	0.0093	0.0009	0.0006	0.2516
284.3	L1	0.1879	0.6951	0.1166	0.0004	0.4256
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2995
	V	0.9822	0.0152	0.0014	0.0011	0.2749
294.3	L1	0.1592	0.7190	0.1211	0.0007	0.4074
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2991
	V	0.9715	0.0240	0.0023	0.0022	0.2935
304.3	L1	0.1364	0.7376	0.1250	0.0011	0.3914
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2983
	V	0.9561	0.0364	0.0035	0.0040	0.3102
314.3	L1	0.1176	0.7522	0.1286	0.0016	0.3757
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2971
	V	0.9344	0.0533	0.0052	0.0071	0.3273
324.3	L1	0.1019	0.7636	0.1322	0.0024	0.3585
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2950
	V	0.9046	0.0753	0.0076	0.0120	0.3465
334.3	L1	0.0881	0.7724	0.1361	0.0034	0.3380
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2916
	V	0.8647	0.1051	0.0108	0.0195	0.3704
344.3	L1	0.0756	0.7787	0.1409	0.0047	0.3119
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2862
	V	0.8121	0.1422	0.0151	0.0307	0.4019
354.3	L1	0.0640	0.7823	0.1472	0.0055	0.2763
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2773
	V	0.7443	0.1879	0.0209	0.0469	0.4465
364.3	L1	0.0528	0.7819	0.1565	0.0088	0.2243
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2623
	V	0.6586	0.2427	0.0290	0.0697	0.5134
369.3	L1	0.0473	0.7794	0.1632	0.0102	0.1884
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2509
	V	0.6084	0.2732	0.0344	0.0841	0.5607

374.3	L1	0.0417	0.7743	0.1723	0.0117	0.1421
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2356
	V	0.5529	0.3053	0.0410	0.1009	0.6223
379.3	L1	0.0362	0.7650	0.1854	0.0154	0.0807
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.2141
	V	0.4922	0.3379	0.0497	0.1203	0.7052
384.3	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.1831
	V	0.4286	0.3674	0.0612	0.1423	0.8169
387.3	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.1586
	V	0.4182	0.3585	0.0597	0.1655	0.8414
390.3	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.1282
	V	0.4055	0.3476	0.0579	0.1889	0.8718
391.3	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.1161
	V	0.4005	0.3433	0.0572	0.1990	0.8839
392.3	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.1025
	V	0.3949	0.3385	0.0564	0.2102	0.8975
393.3	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0870
	V	0.3884	0.3329	0.0555	0.2231	0.9130
394.3	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0686
	V	0.3807	0.3263	0.0544	0.2386	0.9314

4) Sistema Multicomponente (7 componentes)

Este sistema, presentado por Peng y Robinson (22), consta de siete componentes (tabla 4.6)

Alimentacion

Componente	Moles
-----	-----
Agua	30
Metano	30
Etano	10
n-Butano	10
n-Hexano	5
Dióxido de	
Carbono,	10
Acido	
Sulfhidrico	5

Total	100

Tabla 4.6

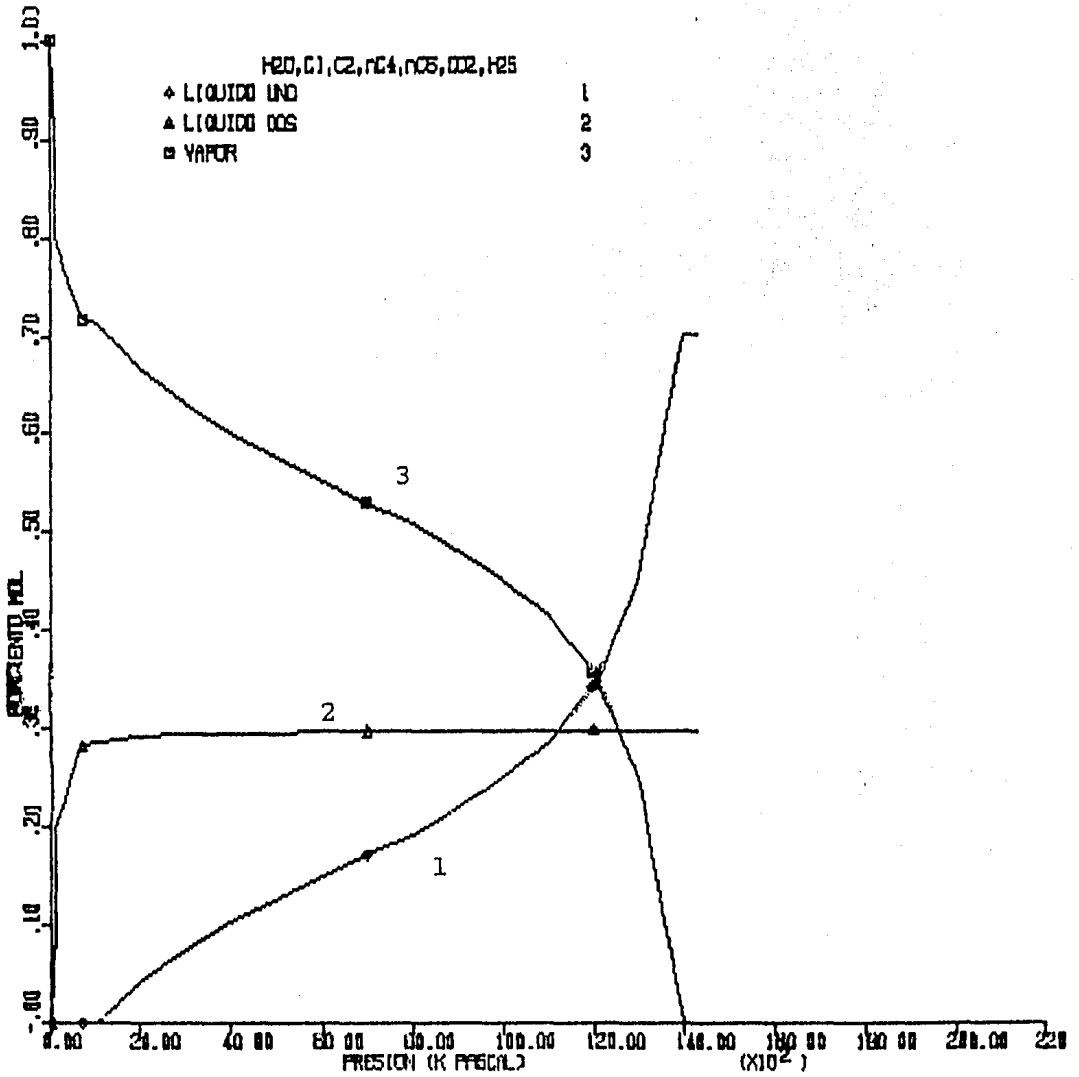
Este ejemplo se ilustra en la figura 4.5 y tabla 4.6 en que la temperatura se mantiene constante a 338.71 K y la presión se varía desde 0 a 14 MPa (0 a 2000 psia).

Este caso es interesante ya que muestra la condensación de hidrocarburos y agua. A presiones muy bajas se presenta vapor, al ir incrementando la presión aparece el primer punto de rocío, o sea se forma el primer líquido, que en este caso corresponde a la fase líquida rica en agua a una presión de 0.087 MPa (12 Psia), como se observa en la tabla 4.6. La cantidad de fase uno se incrementa rápidamente hasta un valor máximo en que se presenta el segundo punto de rocío, con lo cual se tiene la segunda fase que corresponde en este caso a los hidrocarburos, a una presión de 1.234 MPa (179 Psia).

En esta segunda fase líquida, el incremento no es brusco sino suave y se podría decir que su incremento es proporcional al decremento que va sufriendo la fase vapor.

Así, al seguir incrementando la presión, se llega a un punto (14 MPa) en que la velocidad de aparición de la fase líquida rica en hidrocarburos es muy rápida, con lo que se llega al punto de burbuja del sistema. A partir de esta presión, el sistema solo contará con dos fases líquidas

FIGURA 4.5



801 - 108

PRESION (MPA)		H2O	C1	C2	NC4	NC6	CO2	H2S	FRACCION
0.003000	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	V	0.3000	0.3000	0.1000	0.1000	0.0500	0.1000	0.0500	1.0000
0.004000	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	V	0.3000	0.3000	0.1000	0.1000	0.0500	0.1000	0.0500	1.0000
0.006000	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	V	0.3000	0.3000	0.1000	0.1000	0.0500	0.1000	0.0500	1.0000
0.007000	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.0154	0.4222	0.1407	0.1407	0.0704	0.1406	0.0700	0.1042
	V	0.9989	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0009	0.8958
0.01000	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.0225	0.4191	0.1397	0.1397	0.0698	0.1396	0.0696	0.1991
	V	0.9993	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0006	0.8009
0.08000	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.9994	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0005	0.2821
	V	0.0290	0.4162	0.1387	0.1387	0.0694	0.1387	0.0692	0.7179
0.09000	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.9994	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0005	0.2825
	V	0.0261	0.4175	0.1392	0.1392	0.0696	0.1391	0.0694	0.7175
1.000	L1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	L2	0.9993	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0006	0.2835
	V	0.0237	0.4185	0.1395	0.1395	0.0698	0.1395	0.0695	0.7165
1.300	L1	0.0026	0.0232	0.0342	0.2309	0.6683	0.0163	0.0246	0.0064
	L2	0.9991	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0007	0.2872
	V	0.0185	0.4245	0.1413	0.1395	0.0647	0.1413	0.0703	0.7064

T A B L A 4.6

1.600	L1	0.0026	0.0297	0.0422	0.2645	0.6106	0.0204	0.0301	0.0232
	L2	0.9989	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0009	0.2898
	V	0.0153	0.4357	0.1441	0.1366	0.0521	0.1448	0.0714	0.6870
1.900	L1	0.0027	0.0365	0.0498	0.2905	0.5608	0.0246	0.0353	0.0367
	L2	0.9987	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0010	0.2915
	V	0.0131	0.4446	0.1461	0.1330	0.0438	0.1474	0.0721	0.6718
2.200	L1	0.0027	0.0434	0.0572	0.3100	0.5179	0.0287	0.0401	0.0483
	L2	0.9985	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0012	0.2928
	V	0.0114	0.4521	0.1476	0.1290	0.0379	0.1495	0.0724	0.6590
2.500	L1	0.0027	0.0506	0.0642	0.3242	0.4807	0.0328	0.0447	0.0587
	L2	0.9983	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0013	0.2937
	V	0.0102	0.4586	0.1486	0.1250	0.0337	0.1513	0.0726	0.6476
2.800	L1	0.0028	0.0580	0.0709	0.3340	0.4485	0.0369	0.0489	0.0682
	L2	0.9982	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0015	0.2944
	V	0.0093	0.4645	0.1493	0.1212	0.0305	0.1528	0.0725	0.6374
3.100	L1	0.0028	0.0655	0.0773	0.3404	0.4202	0.0409	0.0528	0.0771
	L2	0.9980	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0016	0.2950
	V	0.0085	0.4698	0.1498	0.1175	0.0280	0.1540	0.0724	0.6279
4.000	L1	0.0068	0.4261	0.1420	0.1420	0.0710	0.1418	0.0702	0.1533
	L2	0.9977	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0005	0.0018	0.2959
	V	0.0068	0.4261	0.1420	0.1420	0.0710	0.1418	0.0702	0.5508
7.000	L1	0.0033	0.1757	0.1311	0.2961	0.2259	0.0884	0.0797	0.1720
	L2	0.9966	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0009	0.0025	0.2980
	V	0.0047	0.5090	0.1461	0.0926	0.0210	0.1595	0.0671	0.5300
7.300	L1	0.0033	0.1851	0.1333	0.2894	0.2170	0.0916	0.0803	0.1790
	L2	0.9966	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0009	0.0025	0.2981
	V	0.0045	0.5103	0.1456	0.0922	0.0213	0.1594	0.0667	0.5230
7.900	L1	0.0034	0.2133	0.1387	0.2701	0.1930	0.1003	0.0812	0.2010
	L2	0.9965	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0009	0.0026	0.2982
	V	0.0043	0.5134	0.1440	0.0913	0.0224	0.1589	0.0657	0.5008

8.800	L1	0.0034	0.2345	0.1415	0.2553	0.1773	0.1063	0.0816	0.2159
	L2	0.9964	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0010	0.0026	0.2984
	V	0.0041	0.5134	0.1430	0.0924	0.0241	0.1580	0.0650	0.4857
9.100	L1	0.0034	0.2450	0.1426	0.2483	0.1701	0.1091	0.0815	0.2240
	L2	0.9963	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0010	0.0026	0.2984
	V	0.0040	0.5132	0.1425	0.0929	0.0249	0.1576	0.0648	0.4777
9.400	L1	0.0035	0.2558	0.1435	0.2413	0.1629	0.1118	0.0813	0.2323
	L2	0.9963	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0011	0.0027	0.2984
	V	0.0040	0.5127	0.1420	0.0937	0.0259	0.1571	0.0646	0.4693
9.500	L1	0.0035	0.2594	0.1438	0.2389	0.1606	0.1127	0.0812	0.2351
	L2	0.9963	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0011	0.0027	0.2984
	V	0.0040	0.5124	0.1419	0.0940	0.0262	0.1569	0.0646	0.4664
9.700	L1	0.0035	0.2668	0.1443	0.2342	0.1559	0.1144	0.0810	0.2410
	L2	0.9963	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0011	0.0027	0.2985
	V	0.0039	0.5118	0.1416	0.0946	0.0270	0.1566	0.0645	0.4605
10.000	L1	0.0035	0.2782	0.1449	0.2270	0.1489	0.1170	0.0806	0.2502
	L2	0.9962	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0011	0.0027	0.2985
	V	0.0039	0.5105	0.1412	0.0957	0.0282	0.1560	0.0644	0.4513
10.300	L1	0.0035	0.2899	0.1454	0.2197	0.1420	0.1195	0.0801	0.2600
	L2	0.9962	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0011	0.0027	0.2985
	V	0.0038	0.5088	0.1409	0.0971	0.0296	0.1554	0.0643	0.4414
10.500	L1	0.0035	0.2980	0.1456	0.2148	0.1373	0.1212	0.0797	0.2670
	L2	0.9962	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0011	0.0027	0.2985
	V	0.0038	0.5074	0.1407	0.0982	0.0307	0.1549	0.0643	0.4345
10.600	L1	0.0035	0.3021	0.1457	0.2123	0.1350	0.1220	0.0794	0.2706
	L2	0.9962	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0011	0.0027	0.2985
	V	0.0038	0.5066	0.1406	0.0988	0.0313	0.1547	0.0643	0.4308
10.900	L1	0.0035	0.3149	0.1458	0.2047	0.1279	0.1245	0.0787	0.2823
	L2	0.9962	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0011	0.0027	0.2986
	V	0.0038	0.5037	0.1404	0.1008	0.0332	0.1539	0.0644	0.4191
11.200	L1	0.0035	0.3283	0.1458	0.1968	0.1206	0.1270	0.0779	0.2954
	L2	0.9962	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0011	0.0027	0.2986
	V	0.0037	0.5000	0.1402	0.1031	0.0354	0.1531	0.0645	0.4061

11.500	L1	0.0036	0.3427	0.1457	0.1886	0.1131	0.1295	0.0769	0.3105
	L2	0.9962	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0012	0.0027	0.2986
	V	0.0037	0.4953	0.1401	0.1060	0.0381	0.1521	0.0648	0.3909
11.800	L1	0.0036	0.3581	0.1454	0.1799	0.1052	0.1320	0.0758	0.3285
	L2	0.9962	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0012	0.0027	0.2986
	V	0.0037	0.4891	0.1401	0.1097	0.0414	0.1509	0.0652	0.3729
12.100	L1	0.0036	0.3745	0.1449	0.1709	0.0970	0.1346	0.0745	0.3505
	L2	0.9961	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0012	0.0027	0.2986
	V	0.0036	0.4808	0.1403	0.1143	0.0456	0.1496	0.0658	0.3509
12.400	L1	0.0036	0.3912	0.1442	0.1618	0.0889	0.1370	0.0732	0.3774
	L2	0.9961	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0012	0.0027	0.2986
	V	0.0036	0.4703	0.1407	0.1201	0.0508	0.1480	0.0666	0.3239
12.700	L1	0.0036	0.4061	0.1436	0.1539	0.0817	0.1391	0.0720	0.4108
	L2	0.9961	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0012	0.0027	0.2986
	V	0.0036	0.4584	0.1412	0.1265	0.0565	0.1463	0.0676	0.2905
13.000	L1	0.0036	0.4170	0.1431	0.1482	0.0765	0.1406	0.0711	0.4551
	L2	0.9961	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0012	0.0027	0.2987
	V	0.0036	0.4477	0.1417	0.1322	0.0617	0.1448	0.0684	0.2462
13.300	L1	0.0035	0.4235	0.1428	0.1448	0.0734	0.1415	0.0705	0.5199
	L2	0.9961	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0012	0.0027	0.2987
	V	0.0036	0.4400	0.1420	0.1362	0.0654	0.1437	0.0691	0.1814
13.600	L1	0.0035	0.4268	0.1426	0.1431	0.0718	0.1419	0.0702	0.6177
	L2	0.9961	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0012	0.0027	0.2987
	V	0.0035	0.4353	0.1423	0.1387	0.0677	0.1431	0.0695	0.0836
13.900	L1	0.0039	0.4276	0.1425	0.1425	0.0713	0.1420	0.0702	0.7220
	L2	0.9964	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0011	0.0024	0.2780
	V	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
14.000	L1	0.0039	0.4275	0.1425	0.1425	0.0713	0.1420	0.0702	0.7226
	L2	0.9965	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0011	0.0024	0.2774
	V	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

III

C O N C L U S I O N E S

Se presenta un novedoso esquema computacional para resolver problemas de vaporización instantánea multifásica que no contiene fases sólidas o reacciones químicas. El procedimiento es simple y termodinámicamente riguroso y converge hacia la solución a una velocidad que es significativamente rápida (0.4 - 2 segundos de CPU en una computadora VAX 11/750, según nos acerquemos al punto crítico).

Al implementar el método de cálculo multifásico escogido, el primer objetivo fue disponer de una herramienta de simulación capaz de predecir la formación de una segunda fase líquida a partir de la predicción de equilibrio líquido-vapor. Experiencias con el programa generado en este trabajo, demuestran que se ha alcanzado este objetivo. En este punto todavía se pueden hacer muchas mejoras, especialmente cuando el contraste entre la fase líquida y la fase vapor es pequeño. En un futuro se incluirán las funciones objetivas para poder calcular los puntos de rocío y burbuja directamente sin necesidad de extrapolar.

Se desarrollaron un sistema de ecuaciones incorporado a la ecuación de estado de Peng-Robinson, la cual funcionó bien en general para el desarrollo de este trabajo (tres fases a altas presiones y temperaturas a las que normalmente se encuentran los yacimientos), y una técnica iterativa para resolver un sistema de ecuaciones no lineales fue utilizada para alcanzar nuestro objetivo principal.

Se encontraron imprecisiones en los métodos de cálculo debido principalmente a :

- El cálculo de los parámetros de interacción.
- Criterios de convergencia (soluciones triviales), en los cuales la constante de equilibrio (K_o o $K_{A B}$), tiende a un valor de uno.
- Problemas de cálculo en las cercanías del punto crítico.

El conjunto de datos que se usó, sin ser exhaustivo se consideró representativo de los hidrocarburos que conforman los yacimientos; al mismo tiempo que se comparó con los resultados obtenidos en cuatro diferentes publicaciones.

```

CC
C   *** Programa que calcula equilibrio liquido-liquido-vapor ***
C   *** utilizando la ecuacion de estado de Peng-Robinson ***
C   *** Autor : Jesus Salazar Lira ***
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      COMMON/CT2/TC(20),PC(20),W(20)
      COMMON/PAR1/D(20,20),AA(20,20)
      COMMON/FRAC/X1(20),X2(20),Y(20)
      COMMON/IND3/NEAT,IPR,NC
      COMMON/AKAS/AKA1(20),AKA2(20)
      COMMON/ZETA/Z(20)
      COMMON/EFE/ET
      COMMON/ALIQ/ALI,AL2
      COMMON/MAS/AMA(20),BMA(20)
      COMMON/FUGA/FUG1(20),FUG2(20),FUG3(20)
      LOGICAL SZ1,SZ2,TRI
      DIMENSION AX1(20),AX2(20),AY(20),XN(20)
C   *** Lectura de datos ***
      PRINT *, '# DE FASES , TRI, TIPO DE IMPRESION , # DE COMP.?'
      READ(5,*)NEAT,TRI,IPR,NC
      NCONT=0
      PRINT *, 'TC,PC, Y W? (SUST POR RENGLON)'
      READ(5,*)(TC(I),PC(I),W(I),I=1,NC)
      PRINT *, 'INTERACCION ?'
      INTER = 0
      D(INTER,J) = 0.000
21  READ(5,*)INTER
      IE(INTER.EQ.0)GO TO 22
      INT1=INTER+1
      PRINT *, 'PARAMETRO DE INTERACCION ?'
      READ(5,*)(D(INTER,J),J=INT1,NC)
      DO 39 J=INT1,NC
39  D(J,INTER)=D(INTER,J)
      GO TO 21
22  CONTINUE
      PRINT *, 'FRACCION TOTAL POR COMP. ? UNA POR RENGLON'
      READ(5,*)(Z(I),I=1,NC)
      PRINT *, 'VALORES DE TOL . DEL , MAXIT ,MCONT?'
      READ(5,*)TOL,DEL,MAXIT,MCONT
1113 PRINT *, 'TEMP. PRESION, CARGA ?'
      READ(5,*)T,P,PT
      IE(T.EQ.(0.000)) GO TO 1115
      NCONT = 0
C   *** Estimaciones iniciales ***
      CALL PRIM(T,P,AL1,AL2,UV,MCONT,TOL,DEL,MAXIT)
C   *** Calculo de los parametros de los componentes ***
      CALL PAR(T)
      IF(TRI)GO TO 3333
      SZ1 = .FALSE.
      SZ2 = .FALSE.
C   *** Calcule de vaporizacion instantanea en dos fases ***
999  NCONT = NCONT+1
      NEAT = 2
      CALL NR3(AL1,UV,TOL,DEL,MAXIT)
      CALL MIXR(T,P)
      CALL CURV(T,P)
      CALL RUTCD
      CALL FUG(T,P,SZ1,SZ2,NCONT)
      CALL PRUDOS(T,P,DIF1,DIF,INC)
      IF(INC*2.LT.NC)GO TO 666
      GO TO 999
666  IF(NCONT.LT.MCONT).AND.(DIF1.GT.TOL).AND.(DIF.GT.TOL)GO TO 999
      CALL PRUTRI(T,P,TOL)
      IF(NEAT.EQ.2)GO TO 333
C   *** Calculo de vaporizacion instantanea en tres fases ***
3333 NEAT = 3
      NCONT = 0
1999 NCONT = NCONT+1
      SZ1 = .FALSE.

```



```

SZ2 = .FALSE.
IF(NCONT.GT.20) GO TO 333
CALL PR3(AL1,AL2,VV,TOL,DEL,MAXIT)
CALL MIXR(T,P)
CALL CURV(T,P)
CALL FUTCUR
CALL FUG(T,P,SZ1,SZ2,NCONT)
CALL CONVK(T,P,IE,IERR,TOL)
IF(IE.EQ.0)GO TO 112
GO TO 1999
C *** Verificar convergencia ***
112 IERR = IERR-IE*1000
IF((NCONT.LF.NCONT).AND.(IERR.GT.0)) GO TO 1999
333 IF(IPR.EQ.0.OR.IPR.EQ.1.OR.IPR.EQ.2)WRITE(6,*)'NUM DE ITERACIONES
* = ',NCONT
IF(IPR.EQ.0)WRITE(6,131)
131 FORMAT(1H0,2(/),5X,'LIQUIDO 1 LIQUIDO 2
* VAPOR')
DO 139 I=1,NC
AX1(I) = X1(I)*AL1
AX2(I) = X2(I)*AL2
AY(I) = Y(I)*VV
139 CONTINUE
IF(IPR.EQ.0.OR.IPR.EQ.1.OR.IPR.EQ.2)WRITE(6,*)AL1,AL2,VV
IF(IPR.EQ.0.OR.IPR.EQ.1.OR.IPR.EQ.2)WRITE(6,133)
133 FORMAT(1H0,2(/),5X,' X1(I) X2(I)
* Y')
IF(IPR.EQ.0.OR.IPR.EQ.1.OR.IPR.EQ.2)WRITE(6,*)(X1(I),X2(I),
* Y(I),I=1,NC)
IF(IPR.EQ.0.OR.IPR.EQ.1.OR.IPR.EQ.2)WRITE(6,135)
135 FORMAT(1H0,2(/),5X,' COMP LIQ 1 COMP LIQ 2
* COMP VAPOR')
IF(IPR.EQ.0.OR.IPR.EQ.1.OR.IPR.EQ.2) WRITE(6,1119)
1119 FORMAT(1H0,3X,2(/),'LOS VALORES FINALES DE FUGACIDAD SON',/,3X,
* FUG1(I), FUG2(I), FUG3(I)')
IF(IPR.EQ.0.OR.IPR.EQ.1.OR.IPR.EQ.2) WRITE(6,*)(FUG1(I),FUG2(I)
* FUG3(I),I=1,NC)
IF(IPR.EQ.4)WRITE(6,166)NCONT,P,T,AL1,AL2,VV
166 FORMAT(1H0,2X,1E,3X,D13.6,3X,D13.6,3X,D13.6,3X,D13.6,D13.6)
GO TO 1113
1115 STOP
END

```

```

C
C
SUBROUTINE CONVK(T,P,IE,IERR,TOL)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON/INDE/NFAT,IPR,NC
COMMON/FRAC/X1(20),X2(20),Y(20)
COMMON/AKAS/AKA1(20),AKA2(20)
COMMON/ZETA/Z(20)
COMMON/EE/FT
COMMON/FUGA/FUG1(20),FUG2(20),FUG3(20)
LOGICAL SZ1,SZ2,TRI
EPST = 1.0D-5
IERR = 0.0D0
DIF1 = 0.0D0
DIF2 = 0.0D0
X1S = 0.0D0
X2S = 0.0D0
INCL = 0.0D0
INCL = 0.0D0
DO 33 I=1,NC
X1S = X1S+X1(I)*(FUG1(I)/FUG2(I))
X2S = X2S+X2(I)*(FUG1(I)/FUG3(I))
33 CONTINUE
C *** Prueba de las fugacidades y calculo de las K's ***
DO 111 I=1,NC
AKA1(I) = Y(I)/X1(I)*FUG2(I)/FUG1(I)
DIF1 = DIF1+ABS(1.0D0-FUG2(I)*X1S/FUG1(I))

```

```

IF(DABS(1.000-AKA1(I)).LT.1.D-3) INCI=INCI+1
AKA2(I) = Y(I)/X2(I)*FUG3(I)/FUG1(I)
DIF2 = DIF2+DABS(1.000-FLG3(I)*X2S/FUG1(I))
IF(DABS(1.000-AKA2(I)).LT.1.D-3) INCI=INCI+1
111 CONTINUE
C *** Prueba de solucion trivial ***
IF(INCI*2.GE.NC) IERR=IERR+1000
IF(INCI*2.GE.NC) IERR=IERR+2000
DIF1 = DIF1/DRLE(NC)
DIF2 = DIF2/DRLE(NC)
C *** Prueba de convergencia ***
IF(DIF1.GT.TOL) IERR=IERR+1
IF(DIF2.GT.TOL) IERR=IERR+2
IE = IERR/1000
IF(IE.EQ.0) GO TO 112
GO TO (113,114,115) IE
C *** K's de liquido 1 en solucion trivial ***
113 CALL MIXR(T,P)
CALL CUBI(T,P)
SZ1 = .TRUE.
CALL FUG(T,P,SZ1,SZ2,NCONT)
SZ1 = .FALSE.
DO 116 I=1,NC
116 AKA1(I) = Y(I)/X1(I)*FUG2(I)/FUG1(I)
RETURN
C *** K's de liquido 2 en solucion trivial ***
114 CALL MIXR(T,P)
CALL CUBI(T,P)
SZ2 = .TRUE.
CALL FUG(T,P,SZ1,SZ2,NCONT)
SZ2 = .FALSE.
DO 117 I=1,NC
117 AKA2(I) = Y(I)/X2(I)*FUG3(I)/FUG1(I)
RETURN
C *** K's de ambos liquidos en solucion trivial ***
115 CALL MIXR(T,P)
CALL CUBI(T,P)
SZ1 = .TRUE.
SZ2 = .TRUE.
CALL FUG(T,P,SZ1,SZ2,NCONT)
SZ1 = .FALSE.
SZ2 = .FALSE.
DO 118 I=1,NC
118 AKA1(I) = Y(I)/X1(I)*FUG2(I)/FUG1(I)
112 AKA2(I) = Y(I)/X2(I)*FUG3(I)/FUG1(I)
RETURN
END

SUBROUTINE CUBI(T,P)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON/IND2/NEAT,IPR,NC
COMMON/RA1/COEF2(20),COEF1(20)
COMMON/MAS/AMA(20),BMA(20)
DATA R/8.31432D0/
RT = RAT
C *** Calculo de los coeficientes en forma de la ecuacion cubica ***
DO 1 I=1,NEAT
COEF2(I) = BMA(I)-RT/P
COEF1(I) = -3.DO*BMA(I)**2+(AMA(I)-2.DO*RT*BMA(I))/P
COEF1(I) = BMA(I)**3+(RT*BMA(I)**2-AMA(I)*BMA(I))/P
1 CONTINUE
IF(IPR.EQ.2) WRITE(6,11)
IF(IPR.EQ.2) WRITE(6,*) (COEF2(I),COEF1(I),COEF1(I),I=1,NEAT)
11 FORMAT(IH,3X,'VALORES DE COEF2(I),COEF1(I),COEF1(I)
* EN CUBI')
RETURN
END

```

```

C
C
SUBROUTINE FUG(T,P,SZ1,SZ2,NCONT)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON/IND3/NEAT,IPR,NC
COMMON/PARIJ/D(20,20),AA(20,20)
COMMON/AKAS/AKA1(20),AKA2(20)
COMMON/MAS/AMA(20),BMA(20)
COMMON/PARI/A(20),B(20)
COMMON/ERAC/X1(20),X2(20),Y(20)
COMMON/VOL/VL1,VL2,VU
COMMON/FUGA/FUG1(20),FUG2(20),FUG3(20)
LOGICAL SZ1,SZ2
DIMENSION ZFC(3),A1(3),B1(3)
DIMENSION PHI1(20),PHI2(20),PHI3(20),PHI4(20),PHI5(20),PHI6(20),
&PHI7(20),PHI8(20),PHI9(20)
DATA R/S.314328D0/
RT = RAT
C
C *** Calculo de las Z's a partir de los volúmenes encontrados ***
ZFC(1) = P*VU/RT
ZFC(2) = P*VL1/RT
IF(NEAT.EQ.3)ZFC(3) = P*VL2/RT
DO 66 I=1,NEAT
A1(I) = AMA(I)*P/RT/RT
B1(I) = BMA(I)*P/RT
66 CONTINUE
C
C *** Modificación de las Z's cuando se llega a soluciones triviales ***
IF(SZ1.EQ.TRUE)ZFC(2) = B1(2)*A1.2D0
IF(SZ2.EQ.TRUE)ZFC(3) = B1(3)*A1.2D0
C
C *** Evaluación de las fugacidades de las fases que existan ***
DO 1 I=1,NC
PHI2(I) = 0.D0
PHI5(I) = 0.D0
PHI8(I) = 0.D0
PHI1(I) = DEXP((B(I)/BMA(1))*ZFC(1)-1.D0)/(ZFC(1)-B1(1))
PHI4(I) = DEXP((B(I)/BMA(2))*ZFC(2)-1.D0)/(ZFC(2)-B1(2))
IF(NEAT.EQ.3)PHI7(I) = DEXP((B(I)/BMA(3))*ZFC(3)-1.D0)/
&(ZFC(3)-B1(3))
DO 2 J=1,NC
PHI2(I) = PHI2(I)+Y(J)*AA(I,J)
PHI5(I) = PHI5(I)+X1(J)*AA(I,J)
IF(NEAT.EQ.3)PHI8(I) = PHI8(I)+X2(J)*AA(I,J)
2 CONTINUE
PHI3(I) = ((ZFC(1)+2.414D0*B1(1))/DABS(ZFC(1)-0.414D0*B1(1)))
1***(A1(1)/2.828D0/B1(1))*((2.0D0*PHI2(I)/AMA(1)-B(I)/BMA(1)))
PHI6(I) = ((ZFC(2)+2.414D0*B1(2))/DABS(ZFC(2)-0.414D0*B1(2)))
1***(A1(2)/2.828D0/B1(2))*((2.0D0*PHI5(I)/AMA(2)-B(I)/BMA(2)))
IF(NEAT.EQ.3)PHI9(I) = ((ZFC(3)+2.414D0*B1(3))/DABS(ZFC(3)-
&0.414D0*B1(3)))*((A1(3)/2.828D0/B1(3))*((2.0D0*PHI8(I)/AMA(3)
&-B(I)/BMA(3)))
FUG1(I) = DABS(PHI1(I)/PHI3(I))
FUG2(I) = DABS(PHI4(I)/PHI6(I))
IF(NEAT.EQ.3)FUG3(I) = DABS(PHI7(I)/PHI9(I))
1 CONTINUE
DO 9 I=1,NC
FUG1(I) = FUG1(I)*Y(I)*P
FUG2(I) = FUG2(I)*X1(I)*P
IF(NEAT.EQ.3)FUG3(I) = FUG3(I)*X2(I)*P
9 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE MIXR(T,P)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON/IND2/NEAT,IPR,NC
COMMON/PARIJ/D(20,20),AA(20,20)
COMMON/MAS/AMA(20),BMA(20)
COMMON/ERAC/X1(20),X2(20),Y(20)

```

```

COMMON/PAR1/A(20),B(20)
AM1 = 0.00
BM1 = 0.00
C *** Calculo de los parametros de la mezcla ***
DO 1 I=1,NC
BM1 = BM1+Y(I)*B(I)
DO 1 J=1,NC
AA(I,J) = (1.00-D(I,J))*(A(I)*A(J))*0.5000
1 AM1 = AM1+Y(I)*Y(J)*AA(I,J)
CONTINUE
AM2 = 0.00
BM2 = 0.00
DO 11 I=1,NC
BM2 = BM2+X1(I)*B(I)
DO 11 J=1,NC
AA(I,J) = (1.00-D(I,J))*(A(I)*A(J))*0.5000
11 AM2 = AM2+X1(I)*X1(J)*AA(I,J)
CONTINUE
IF(NEAT.EQ.3)THEN
AM3 = 0.00
BM3 = 0.00
DO 21 I=1,NC
BM3 = BM3+X2(I)*B(I)
DO 21 J=1,NC
AA(I,J) = (1.00-D(I,J))*(A(I)*A(J))*0.5000
21 AM3 = AM3+X2(I)*X2(J)*AA(I,J)
CONTINUE
END IF
BMA(1) = BM1
AMA(1) = AM1
BMA(2) = BM2
AMA(2) = AM2
IF(NEAT.EQ.3)BMA(3) = BM3
IF(NEAT.EQ.3)AMA(3) = AM3
77 IF(IPR.EQ.2) WRITE(6,77) AM1,AM2,AM3 EN MIXR')
IF(IPR.EQ.2) WRITE(6,77)
79 IF(IPR.EQ.2) WRITE(6,79) BM1,BM2,BM3 EN MIXR')
IF(IPR.EQ.2) WRITE(6,79)
RETURN
END

C
C
C
SUBROUTINE NR2(ALI,VV,TOL,DEL,MAXIT)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON/IND2/NEAT,IPR,NC
COMMON/ZETA/Z(20)
COMMON/EFE/FT
COMMON/AKAS/AKA1(20),AKA2(20)
COMMON/FRAC/X1(20),X2(20),Y(20)
AV = VV/FT
NIT = 0
GA = 0.00
IA = 0.00
C *** Solucion de variables dependientes en la ecuacion para 2 fases ***
C *** Variable a solucionar es vapor ***
13 NIT = NIT+1
G1 = 0.00
DG1 = 0.00
C *** Calculo de la funcion ***
DO 11 I=1,NC
G1 = G1+Z(I)*(AKA1(I)-1.000)/(1.000+AV*(AKA1(I)-1.000))
11 DG1 = DG1+Z(I)*((AKA1(I)-1.000)/(1.000+AV*(AKA1(I)-1.000)))*2
CONTINUE
IF(DABS(G1).LT.TOL)GO TO 66
IF(DABS(DG1).LT.1D-35)THEN
IF (DG1.GE.0.00)DG1 = 1.D-35
IF (DG1.LT.0.00)DG1 = -1.D35

```

```

END IF
IF((AV.EQ.1.00).AND.(G1/DG1.LE.0.00))GO TO 66
IF((AV.EQ.0.00).AND.(G1/DG1.GE.0.00))GO TO 66
AV = AV-G1/DG1
AV = AV-DG1/21
AV = DMAX(0.00,AV)
AV = DMIN(1.00,AV)
IF(DABS(G-GA).LT.1E-5) IA=IA+1
GA = G
IF(IA.GT.5)GO TO 66
IF(NIT.LT.MAXIT)GO TO 13
IF(IPR.EQ.1.OR.IPR.EQ.2)WRITE(6,*)'NIT =',NIT,'AV =',AV
*** Asignacion de los valores encontrados a vapor y liquido ***
VV = ET*AV
AL1 = ET*VV
X11 = 0.000
Y11 = 0.000
*** Calculo de las fracciones molares en cada fase ***
DO 39 I=1,NC
X1(I) = (Z(I)*ET)/(1.00+VV*(AKA1(I)-1.00))
Y(I) = (Z(I)*ET*AKA1(I))/(1.00+VV*(AKA1(I)-1.00))
X11 = X11+X1(I)
Y11 = Y11+Y(I)
39 CONTINUE
*** Normalizacion de las fracciones mol ***
DO 37 I=1,NC
X1(I) = X1(I)/X11
Y(I) = Y(I)/Y11
37 IF(IPR.EQ.1.OR.IPR.EQ.2)WRITE(6,*)'VALOR X(I) Y(I)',X1(I),Y(I)
CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE NR3(AL1,AL2,VV,TOL,DEL,MAXIT)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON/INE2/NEAT,IPR,NC
COMMON/ZETA/Z(20)
COMMON/ETE/ET
COMMON/AKAS/AKA1(20),AKA2(20)
COMMON/FRAC/X1(20),X2(20),Y(20)
NIT = 0
A2 = AL2/ET
AV = VV/ET
*** Solucion de ecuacion de balance masico para tres fases ***
*** Las variables a solucionar son el liquido 2 y vapor ***
13 NIT = NIT+1
G1 = 0.00
G2 = 0.00
D11 = 0.00
D12 = 0.00
D21 = 0.00
D22 = 0.00
*** Funciones a evaluar ***
DO 11 I=1,NC
DNM = 1.00+A2*(AKA1(I)/AKA2(I)-1.00)+AV*(AKA1(I)-1.00)
G1 = G1+Z(I)*(AKA1(I)/AKA2(I)-1.00)/DNM
G2 = G2+Z(I)*(AKA1(I)-1.00)/DNM
D11 = D11-Z(I)*(AKA1(I)/AKA2(I)-1.00)**2/DNM/DNM
D12 = D12-Z(I)*(AKA1(I)/AKA2(I)-1.00)*(AKA1(I)-1.00)/DNM/DNM
D22 = D22-Z(I)*(AKA1(I)-1.00)**2/DNM/DNM
11 CONTINUE
D21 = D12
IF((DABS(G1).LT.TOL).AND.(DABS(G2).LT.TOL))GO TO 66
DNM1 = D11*D22-D12*D21
IF (DNM1.GE.0.00)DNM1 = DMAX1(DNM1,1.E-30)
IF (DNM1.LT.0.00)DNM1 = DMIN1(DNM1,-1.E30)
DA2 = (G2*D12-G1*D22)/DNM1
DAV = (G1*D21-G2*D11)/DNM1

```

```

A2 = A2+BA2
AV = AV+BAV
C   *** Verificacion de convergencia ***
   IF(A2.LT.0.000) A2=0.00
   IF(AV.LT.0.000) AV=0.00
   IF(A2.GT.1.000) A2=1.00
   IF(AV.GT.1.000) AV=1.00
1   IF(A2+AV-1.000) 1,1,2
2   A2=A2/(A2+AV)
   AV=AV/(A2+AV)
   IF(A1+A2.EQ.0.000)GO TO 4
   IF(NIT.LT.MAXIT)GO TO 13
66  IF(IPR.EQ.1.OR.IPR.EQ.2)WRITE(6,*)'NIT =',NIT,'A2 =',A2,'AV =',AV
C   *** Adoptar los valores encontrados a variables de masa ***
4   UV = AV*ET
   AL2 = A2*ET
   AL1 = ET-AL2-UV
   IF(AL1.GT.0.000)GO TO 35
   UV = UV+AL1/2.000
   AL2 = AL2+AL1/2.000
35  AL1 = 0.000
   X11 = 0.00
   X12 = 0.00
   Y1 = 0.00
C   *** Encontrar nuevos valores de fracciones mol en cada fase ***
DO 111 I=1,NC
X1(I) = ET*(Z(I)/(1.000+AV*(AKA1(I)-1.000)+A2*(AKA1(I)/AKA2(I)-
21.000))
Y(I) = X1(I)*AKA1(I)
X2(I) = Y(I)/AKA2(I)
X11 = X11+X1(I)
X12 = X12+X2(I)
Y1 = Y1+Y(I)
111 CONTINUE
C   *** Normalizar las fracciones encontradas ***
DO 23 I=1,NC
X1(I) = X1(I)/X11
X2(I) = X2(I)/X12
Y(I) = Y(I)/Y1
23  CONTINUE
RETURN
END

```

CCC

```

SUBROUTINE PAR(T)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON/IND3/NEAT, IPR, NC
COMMON/MAS/AMA(20), BMA(20)
COMMON/PAR1/A(20), B(20)
COMMON/CT2/TC(20), PC(20), W(20)
DATA R/8.3143200/
DATA OA/0.4572400/, OB/0.077800/
DATA AKO/0.374400/, AK1/1.5423600/, AK2/-0.2699200/
C   *** Calculo de los parametros ai y bi para cada componente ***
DO 1 I=1,NC
TR = T/TC(I)
COEFB = R*ATC(I)/PC(I)
COEFA = R*ATC(I)*COEFB
B(I) = OB*COEFA
AK = AKO+AK1*W(I)+AK2*W(I)*W(I)
1  ALFA = (1.00+AK*(1.00-DSQRT(TR)))*A2
A(I) = OA*COEFA*ALFA
10 IF(IPR.EQ.2) WRITE(6,10)
   IF(IPR.EQ.2) WRITE(6,*)'A(I), B(I), I=1, NC)
FORNAT(IH0,3X,'VALORES DE A(I) Y B(I) EN PAR')
IF(NC.GT.1)GO TO 2
AM = A(I)
BM = B(I)
2  RETURN

```

END

```
SUBROUTINE PRIM(T,P,AL1,AL2,VV,MCENT,TOL,DEL,MAXIT)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON/CT2/PC(20),PO(20),U(20)
COMMON/IND2/NEAT,IPR,NC
COMMON/EFE/ET
COMMON/ZETA/Z(20)
COMMON/ERAC/X1(20),X2(20),Y(20)
COMMON/AKAS/AKA1(20),AKA2(20)
DIMENSION PR(20),TR(20)
MAXAK=1
AKM=1.020
ALI = 0.5*ET
VV = ALI
*** Primera aproximacion en los valores de las K's ***
DO 1 I=1,NC
PR(I) = P/PC(I)
TR(I) = T/TE(I)
AKA1(I) = (1.00/PR(I))*DEXP(5.3727D0*(1.00+W(I)))*(1.00-(1.00/
&TR(I)))
AKA2(I) = (PR(I)/TR(I))
IF(AKM.GT.AKA2(I))THEN
MAXAK = I
AKM=AKA2(I)
ENDIF
CONTINUE
SMX = 0.000
SMY = 0.000
*** Calculo de las composiciones en cada una de las fases ***
DO 39 I=1,NC
X1(I) = (Z(I)*ET)/(VV*AKA1(I)+ALI)
Y(I) = AKA1(I)*X1(I)
X2(I) = 5.0-2/DELE(NC-1)
IF(I.EQ.MAXAK) X2(I)=0.95D0
SMX = SMX+X1(I)
SMY = SMY+Y(I)
39 CONTINUE
DO 17 I=1,NC
X1(I) = X1(I)/SMX
Y(I) = Y(I)/SMY
17 CONTINUE
IF(IPR.EQ.1.OR.IPR.EQ.2)WRITE(6,35)
FORMAT(1H0,3X,'X1(I)=',X2(I)=',Y(I)=',EN PRIM')
IF(IPR.EQ.1.OR.IPR.EQ.2)WRITE(6,*) (X1(I),X2(I),Y(I),I=1,NC)
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE PRUDOS(T,P,DIF1,DIF,INC)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON/IND2/NEAT,IPR,NC
COMMON/ERAC/X1(20),X2(20),Y(20)
COMMON/AKAS/AKA1(20),AKA2(20)
COMMON/ZETA/Z(20)
COMMON/EFE/ET
COMMON/EUGA/EUG1(20),EUG2(20),EUG3(20)
LOGICAL SZ1,SZ2,IRI
INC = 0.000
DIF = 0.000
*** Checar convergencia en las fugacidades ***
DO 23 I=1,NC
AKA1(I) = Y(I)/X1(I)+EUG2(I)/EUG1(I)
DIF = DIF+(1.000-EUG2(I)/EUG1(I))*2
IF(DABS(1.000-AKA1(I)).LT.1.0-3) INC=INC+1
23 CONTINUE
IF(INCA2.LT.NC)GO TO 101
```

```

C   *** Se llega a solución trivial en que K's = 1 ***
C   *** se modifica el valor de Z(I) ***
CALL MIXR(T,P)
CALL CURT(T,P)
SZ1 = .TRUE.
CALL FUG(T,P,SZ1,SZ2,NCONT)
SZ1 = .FALSE.
DO 102 I=1,NC
102 AKAI(I) = Y(I)/X1(I)*FUG2(I)/FUG1(I)
RETURN
C   *** Verificar convergencia ***
101 DIF = DIF/DBLE(NC)
DIF1 = DABS(DIAN-DIF)
DIAN = DIF
RETURN
END

C
C
SUBROUTINE PRUTRI(T,P,TOL)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON/INDE/NEAT,IPR,NC
COMMON/ERAC/X1(20),X2(20),Y(20)
COMMON/AKAS/AKA1(20),AKA2(20)
COMMON/ZETA/Z(20)
COMMON/EEF/ET
COMMON/FUGA/FUG1(20),FUG2(20),FUG3(20)
LOGICAL SZ1,SZ2,TRI
DIMENSION XN(20)
NIT = 0
NEAT = 3
AL2 = 1D-2*ET
C   *** Prueba de una posible tercera fase ***
103 NIT = NIT+1
C   *** Calculo de variables de la mezcla en tres fases ***
CALL MIXR(T,P)
CALL CURT(T,P)
CALL RUTCUB
CALL FUG(T,P,SZ1,SZ2,NCONY)
C   *** Correccion de composiciones hasta que no varien ***
BET = 0.0D0
SUMTX = 0.0D0
DO 104 I=1,NC
XN(I) = X2(I)*FUG2(I)/FUG3(I)
SUMTX = SUMTX+XN(I)
104 CONTINUE
DO 105 I=1,NC
XN(I) = XN(I)/SUMTX
BET = BET+DABS(X2(I)-XN(I))
105 X2(I) = XN(I)
IF((BET.GT.TOL).AND.(NIT.LT.30))GO TO 103
C   *** Evaluacion de otra fase si es >0 existe si es =< NO.
DE = 0.0D0
DO 106 I=1,NC
AKA2(I) = Y(I)/X2(I)
DE = DE-FUG3(I)/FUG1(I)+1.0D0
106 CONTINUE
IF(DE)107,107,100
107 NEAT = 2
PRINT *, 'SOLD HAY DOS FASES'
AL2 = 0.0D0
RETURN
100 NEAT = 3
RETURN
END

```

```

C
C
SUBROUTINE RUTCUB
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

```



```

DIMENSION A(50),B(50),C(50),REAL(50)
COMPLEX A,B,C,X,Y
COMMON/RAI/COEF2(20),COEF1(20),COEF1(20)
COMMON/INDC/NEAT,IPR,NC
COMMON/RAS/RA1(20),RA2(20),RA3(20)
COMMON/VOL/VL1,VL2,VV
E *** Solucion de la ecuacion cubica por el metodo de Newton ***
DO 1 KK=1,NEAT
EPS=0.0000100
X = 0.000
Y = 0.000
RA1(1) = 0.000
RA2(1) = 0.000
RA3(1) = 0.000
NMI = 1000
I = 0
M = 3
N = N+1
C *** Asignacion de los coeficientes al metodo matematico ***
DO 2 I=1,M
IF(I.EQ.1)A(1) = 1.000
IF(I.EQ.2)A(2) = COEF2(KK)
IF(I.EQ.3)A(3) = COEF1(KK)
IF(I.EQ.4)A(4) = COEF1(KK)
I = I+1
2 CONTINUE
IF(IPR.EQ.2) WRITE(6,65)
65 FORMAT(1H0,3X,'VALORES DE A E (I) EN RUTCUB')
IF(IPR.EQ.2) WRITE(6,*)((A(I),I,I=1,NC)
APROX = 1.00-5
II = 1
DO 3 NRAIZ=1,3
X = (0.,1.)
DO 5 L=1,1000
B(1) = A(1)
DO 3 K=2,M
3 B(K) = A(K)+X*B(K-1)
C(1) = B(1)
DO 4 K=2,N
4 C(K) = B(K)+X*C(K-1)
Y = X-B(M)/C(N)
REL = (CABS((X-Y)/Y))
IF(REL.LE.APROX)GO TO 63
X = Y
IF(IPR.EQ.1.OR.IPR.EQ.2) WRITE(6,108)NMI
63 CONTINUE
REAL(II) = Y
IF(IPR.EQ.2)WRITE(6,77)REAL(II)
77 FORMAT(3X,E20.10)
II = II+1
DO 7 K=2,N
7 A(K) = B(K)
N = N-1
8 M = M-1
IF(IPR.EQ.0)WRITE(6,*)'RAIZ R Y I =',Y
RA1(KK) = REAL(1)
RA2(KK) = REAL(2)
RA3(KK) = REAL(3)
C *** Checa cuantas raices reales se encontraron ***
IF((DABS(RA1(KK)-RA2(KK)).LT.EPS).OR.
&((RA1(KK)-RA2(KK)).EQ.(0.00)))THEN
IF(KK.EQ.1)VV=RA3(KK)
IF(KK.EQ.2)VL1=RA3(KK)
IF(NEAT.EQ.3.AND.KK.EQ.3)VL2 = RA3(KK)
GO TO 37
ENDIF
IF((DABS(RA1(KK)-RA3(KK)).LT.EPS).OR.
&((RA1(KK)-RA3(KK)).EQ.(0.00)))THEN
IF(KK.EQ.1)VV=RA2(KK)
IF(KK.EQ.2)VL1=RA2(KK)

```

```

IF(NEAT.EQ.3.AND.KK.EQ.3)VLE = RA1(KK)
GO TO 37
ENDIF
IF((ABS(RA2(KK)-RA3(KK)).LT.EPS).OR.
&((RA2(KK)-RA3(KK)).EQ.(0.00)))THEN
IF(KK.EQ.1)VV=RA1(KK)
IF(KK.EQ.2)VLE=RA1(KK)
IF(NEAT.EQ.3)VLE = RA1(KK)
GO TO 37
ENDIF
IF(RA1(KK).NE.RA2(KK).AND.RA1(KK).NE.RA3(KK)
1.AND.RA2(KK).NE.RA3(KK))THEN
*** Asignar valores de resultados obtenidos a volúmenes ***
*** de las diferentes fases, vol. mayor a vapor y volumen ***
*** menor a las fases líquidas. ***
VV = DMAX1(RA1(1),RA2(1),RA3(1))
VLE = DMIN1(RA1(2),RA2(2),RA3(2))
IF(NEAT.EQ.3)VLE = DMIN1(RA1(3),RA2(3),RA3(3))
ENDIF
37 CONTINUE
1 CONTINUE
33 FORMAT(1H0,3X,'SOLO HUBO UNA RAIZ, POR LO TANTO VLE=',G17.6,
*VV=',G17.6)
IF(IPR.EQ.1.OR.IPR.EQ.2) WRITE(6,99)VLE,VV
99 FORMAT(13X,'VOL LIQ1',15X,'VOL LIQ2',15X,'VOL VAP',/,
110X,G17.6,9X,G17.6,9X,G17.6)
107 FORMAT(1H0,'/,/,I5,2E20.10)
108 FORMAT(1H0,'EL METODO NO CONVERGE EN ',I3,' ITERACIONES')
RETURN
END

```

B I B L I O G R A F I A

- 1) Balzhizer, R.E., Samuels, M.R., Eliassen, J.D.:
"Chemical Engineering Thermodynamics",
Prentice Hall Inc., 1972.
- 2) Abbot & Van Ness : " Termodinamica "
Mc Graw Hill (1975).
- 3) Partington, J.R. : "The Properties of Gases", Green
& Company Londres 1949.
- 4) Redlich, O., Kwong, J.: Chemical Rev., 44, 233 (1949)
- 5) Soave, G. : Chemical Eng. Sci. 27:1197 (1972)
- 6) Peng, D.Y., Robinson, D.B.: Ind. Eng. Chem. Fund.,
15:59 (1976).
- 7) King, M.B.: "Phase Equilibrium in Mixtures"
Pergamon Press, 1969.
- 8) Gibbs, J.W. : "The Scientific Paper of J.W.Gibbs"
vol. 1, Pag. 55-349, Dover, N.Y., 1961.
- 9) Smith & Van Ness : "Introduction to Chemical Engineering
Thermodynamics", Mc Graw Hill, 1975.
- 10) Fredenslund, A., Gmehling, J., Michelsen, M.L., Rasmussen, P.,
Prausnitz, J.M.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.,
16,4(1977).
- 11) Tichigi, K., Minami, S., Kojima, K.: J. Chem. Eng. of Japan,
vol. 10, No 5, 1977.
- 12) Martin, J.J. : Ind. Eng. Chem. Fund., vol 18, No. 2,

1979.

- 13) Tsonopoulos, C., Prausnitz, J.M.: Cryogenics ,
Oct., 1969.
- 14) Pasutt, D.R. : Ind. Eng. Chem. Fund., 17,4:235(1978).
- 15) Chueh, P.L., Prausnitz, J.M.: Ind. Eng. Chem. Fund.,
6,4:493(1967).
- 16) Huron, M.J., Dufour, G.N., Vidal, J.: Fluid Phase Equil.,
1:247(1977/1978).
- 17) Peng, D.Y., Robinson, D.B.: Can. J. Chem. Eng.,
54:595 (1976).
- 18) Peng, D.Y., Robinson, D.B.: AIChE Journal, 23:137 (1977).
- 19) Peng, D.Y., Robinson, D.B.: "Equation of State in Eng.
& Research" , Cap. 10, Advances in Chemistry Series,
No. 182, 1979.
- 20) Firoozabadi, A., Hekim, Y. Katz, D.L.: Can. J. Chem. Eng.,
56:610 (1978).
- 21) Robinson, D.B., Peng, D.Y., Ng, H.J.: Hydrocarbon Process,
57(4):95, 1978.
- 22) Robinson, D.Y., Peng, D.Y., Ng, H.J.: Hydrocarbon Process,
58(9):269, 1979.
- 23) Rowlinson, J.S.: Cap. 8, ACS Symposium Series No. 60,
(1977).
- 24) Shah, M.K., Bishnoi, P.R.: Can. J. Chem. Eng.,
56:478 (1978).
- 25) Lin, C.T., Daubert, T.E.: Ind. Eng. Chem. Process Des.

- Dev. , 19:51 (1980).
- 26) Grigg, R.B., Lingane, P.J.: SPE 11960, (1983).
 - 27) Risnes, R., Dalen, V.: Society of Petroleum Eng.,
Feb., (1984).
 - 28) Chao, R.E., Seader, J.D.: AIChE, J., 7:598 (1961).
 - 29) Chao, R.E., Robinson, R.L.: IEC Process Des. Dev.,
10:221 (1971).
 - 30) Lu, B.L., Erber, J.H., Edmister, W.C.: AIChE, J.,
19:349 (1973).
 - 31) Carnahan, N.B., Luther, H.A., Wilkes, J.O.:
"Applied Numerical Methods", John Wiley & Sons Inc., (1969).
 - 32) Heidemann, R.A.: AIChE, J., vol 20, No. 5, Sep(1974).
 - 33) Wilson, G.M. : Adv. Cryogenic Eng., 9,168(1964).
 - 34) Erbar, J.H. : Proc. 52nd Ann. National Gas Processors Assoc.
Meeting, 62 (1973).
 - 35) Kremer & Knapp : Hydrocarbon Proc., April (1983).
 - 36) Baker, L.E. : SPE/DOE 9806.
 - 37) Michelsen, M.L., : Fluid Phase Equilibria, 9, 1-19
y 21-40, (1982).
 - 38) Sanchez, J.C., Leiva, M.A.: Rev. IMP, vol XII, No 2,(1980).
 - 39) Leiva, M.A., Sanchez, J.C.: Rev. IMP, vol XIII, No 3,(1981).
 - 40) Leiva, M.A. Sanchez, J.C.: Rev. IMP, vol XIII, No 4,(1981).
 - 41) Pitzer, K.S.: ACS Symposium Series 60, Ch. 1, (1977).
 - 42) Fussel, L.T.: SPE 6722 (1977).
 - 43) Orr, F.M., Yu, A.D., Lien, C.C.: SPEJ, Aug., 1981.

- 44) Orr, F.M., Yu, A.D., Lien, C.C.: DOE/ET/12082-9.
- 45) Fussel, F.M.: SPE 6050 (1978).
- 46) Li, Y.K., Nghiem, L.X.: SPE 11198 (1982).
- 47) Deam, J.R., Maddox, R.N.: Hydrocarbon Proc., July(1969).
- 48) Osborne, A.: Chemical Engineering, Vol. 71, No. 12,
97 (1964)
- 49) Lu, B.L.: Chem. Eng. Sc., vol 29, 321-326, (1974).
- 50) Kuan, D.Y., Kilpatrick, P.K., Sahimi, M., Scriuen, L.E.:
SPE 11961 (1983).
- 51) Merril, R.C., Luks, K.D., Kohn, J.P.:
J. Chem. Eng. Data, 1983,28
- 52) Merril, R.C., Luks, K.D., Kohn, J.P.:
J. Chem. Eng. Data, 1984,29
- 53) Metcalfe, R.S., Yarborough, L.: SPE, J. August (1979).
- 54) Mehra, R.K., Heidemann, R.A., Aziz, K.:
SPE, J. February (1982).
- 55) Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K., Reid, R.C.:
"Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria",
Prentice Hall Inc., 1969.
- 56) McQuarrie Donald A.: "Statistical Mechanics"
Harper & Row Publishers, New York, 1976.
- 57) Terrel, L. Hill.: "Introduction to Statistical
Thermodynamics", Addison Wesley Publ. Co., USA, 1960.