



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE UN MÓDULO COMPUTACIONAL PARA EL  
CÁLCULO DE LÍNEAS DE EQUILIBRIO PRESIÓN-  
TEMPERATURA DE LOS EQUILIBRIOS LÍQUIDO-VAPOR,  
LÍQUIDO-LÍQUIDO Y LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR Y LA  
GENERACIÓN DE DIAGRAMAS DE FASE DE SISTEMAS  
ACEITE GAS**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**CINDY ITZEL GONZÁLEZ AGUILAR**



**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda  
VOCAL: Dr. José Fernando Barragán Aroche  
SECRETARIO: Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira  
1° SUPLENTE: Dra. Carolina Bermúdez Salguero  
2° SUPLENTE: Ing. Mario Eduardo Cruz Sánchez

## SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Departamento de Ingeniería Química, División de estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA:

---

Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda

SUPERVISOR TÉCNICO:

---

Dr. Humberto Hinojosa Gómez

SUSTENTANTE:

---

Cindy Itzel González Aguilar

# Índice general

Introducción . . . . .	5
Objetivo . . . . .	7
<b>1. Ecuaciones cúbicas de estado</b>	<b>8</b>
1.1. Ecuación de estado de Van der Waals . . . . .	8
1.2. Ecuación de estado de Peng-Robinson . . . . .	9
<b>2. Equilibrio de fases</b>	<b>11</b>
2.1. Fugacidad y Coeficiente de Fugacidad . . . . .	14
2.2. Equilibrio Líquido-Vapor (LV) . . . . .	14
2.2.1. Flash Líquido-Vapor (LV) . . . . .	15
2.2.2. Razón de Equilibrio LV . . . . .	16
2.2.3. Procedimiento Rachford-Rice para el cálculo flash LV . . . . .	16
2.2.4. Temperatura y Presión de burbuja para el equilibrio LV . . . . .	18
2.2.5. Temperatura y Presión de rocío para el equilibrio LV . . . . .	18
2.3. Equilibrio Líquido-Líquido (LL) . . . . .	18
2.3.1. Flash Líquido-Líquido (LL) . . . . .	19
2.3.2. Razón de Equilibrio LL . . . . .	20
2.3.3. Procedimiento Rachford-Rice para el cálculo flash LL . . . . .	21
2.3.4. Temperatura y Presión incipientes para el equilibrio LL . . . . .	22
2.4. Equilibrio Líquido-Líquido-Vapor (LLV) . . . . .	22
2.4.1. Flash Líquido-Líquido-Vapor(LLV) . . . . .	22
2.4.2. Razón de equilibrio LLV . . . . .	23
2.4.3. Procedimiento para el cálculo flash LLV . . . . .	24
2.4.4. Temperatura y presión incipientes en el equilibrio LLV . . . . .	25

<b>3. Módulo Computacional para la Construcción de Diagramas de Fase</b>	<b>26</b>
3.1. Líneas de Equilibrio líquido - vapor:	
Programa LEQLV . . . . .	27
3.1.1. Subrutina TEMRB . . . . .	27
3.1.2. Subrutina PRESRB . . . . .	32
3.1.3. Subrutina FLASHVFPLV . . . . .	36
3.1.4. Subrutina FLASHTPLV . . . . .	39
3.1.5. Programa LEQLV . . . . .	43
3.2. Líneas de equilibrio líquido - líquido:	
Programa LEQLL . . . . .	49
3.2.1. Subrutina FLASHTPLL . . . . .	49
3.2.2. Subrutina TEMLL y Subrutina PRESLL . . . . .	54
3.2.3. Programa LEQLL . . . . .	59
3.3. Líneas de equilibrio líquido - líquido - vapor	
Programa LEQLLV . . . . .	65
3.3.1. Subrutina FLASTPLLV . . . . .	65
3.3.2. Subrutina TEMLLV y Subrutina PRESLLV . . . . .	70
3.3.3. Programa LEQLLV . . . . .	76
3.4. Programa de construcción de las líneas de equilibrio:	
Programa DIAGRAMA LLV . . . . .	82
<b>4. Resultados y Análisis</b>	<b>90</b>
4.1. Programa DIAGRAMA LLV . . . . .	90
4.1.1. Sistema A . . . . .	90
4.1.2. Sistema B . . . . .	99
4.1.3. Sistema C . . . . .	107
4.2. Programa LEQLL . . . . .	114
4.3. Diagramas de fase . . . . .	117
4.3.1. Sistema A . . . . .	117
4.3.2. Sistema B . . . . .	121
4.3.3. Sistema C . . . . .	124
Conclusiones . . . . .	127
Anexo A . . . . .	128

4.4. Sistema A . . . . .	128
4.4.1. Propiedades del Sistema A . . . . .	128
4.5. Sistema B . . . . .	129
4.5.1. Propiedades del Sistema B . . . . .	129
4.6. Sistema C . . . . .	130
4.6.1. Propiedades del Sistema C . . . . .	130
4.7. Regla de mezclado de Van Der Waals . . . . .	131
4.8. Regla de mezclado de Huron y Vidal . . . . .	131
4.9. Anexo B . . . . .	141

## Introducción

Algunos de los procesos más importantes en el área de la ingeniería química tales como mezclado, conversión y separación, involucran gases, líquidos y sólidos, es decir existen condiciones con múltiples fases [1]. El comportamiento de fases tiene también, múltiples aplicaciones en la ingeniería petrolera, la predicción de la producción, la eficiencia de los métodos para la recuperación del crudo, etc. Los ingenieros se basan en las relaciones presión - volumen - temperatura (PVT) para realizar este tipo cálculos[2]. He ahí la gran importancia de herramientas prácticas para la obtención de estas propiedades PVT.

Un diagrama de fase es una serie de datos en forma de representaciones geométricas, sobre los efectos de la temperatura, presión y composición en los tipos y numeros de fases que pueden existir en equilibrio con alguna otra fase. El número de fases está dado por la regla de las fases de Gibbs. El tipo de fases que pueden existir en cualquier condición particular son características de la naturaleza química de los componentes. Estas representaciones geo-métricas tienen la ventaja de ubicar fácilmente las interrelaciones entre todas las variables. Las variables que necesitan ser representadas en un diagrama de fase de un sistema de  $n$  componentes son: temperatura, presión y  $n - 1$  fracciones mol[1].

Los diagramas de fase presentados en esta tesis se componen de las siguientes partes: las áreas abiertas, las líneas que cruzan a lo largo de estas áreas o bien líneas de equilibrio que se refieren a dos ó tres fases coexistiendo en equilibrio y la intersección de estas líneas de equilibrio que está relacionada con la existencia de un punto crítico en condiciones específicas. En el capítulo 1 se describen las características de la ecuación de estado, empleada para los cálculos y las reglas de mezclado que fueron utilizadas. En el capítulo 2 se realiza el planteamiento del equilibrio de fases; específicamente para los equilibrios líquido-vapor, líquido-líquido, líquido-líquido-vapor y las características propias de cada equilibrio. El módulo de construcción de diagramas de fase se expone en el capítulo 3, donde se mencionan los programas y subrutinas que este módulo emplea. Los resultados obtenidos con este módulo se presentan en el capítulo 4 y por último se exponen las conclusiones obtenidas y un anexo de propiedades. En el anexo B se comparan los resultados obtenidos en este trabajo con un software comercial (PVTsim®)

## Objetivo

Desarrollo de un módulo computacional para calcular diagramas de fase de sistemas que presenten equilibrios de 3 fases Líquido-Líquido-Vapor (LLV) utilizando lenguaje de programación FORTRAN®.



# Capítulo 1

## Ecuaciones cúbicas de estado

Una ecuación cúbica de estado EoS (Equation of state) es una expresión analítica que relaciona la presión  $P$ , con la temperatura  $T$ , y el volumen  $V$ , para una cantidad definida de material  $n$ . Una adecuada descripción de la relación  $PVT$  (Presión, Volumen, Temperatura), es esencial, para determinar el comportamiento volumétrico y de las fases, en un fluido de yacimiento y, predecir el comportamiento de la separación de las mismas, para sistemas de hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos con agua  $CO_2$  y  $CH_4$ . Esto puede ser descrito con precisión mediante una EoS.[3] En general, la mayoría de las EoS cúbicas convencionales requieren solamente las propiedades críticas y el factor acéntrico de los componentes individuales. La principal ventaja de utilizar una EoS cúbicas, es que la misma ecuación puede ser empleada para modelar el comportamiento de todas las fases presentes en un sistema.

### 1.1. Ecuación de estado de Van der Waals

La primera ecuación de estado cúbica que se considera práctica fue propuesta por J. D. Van der Waals en 1873.[10]

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (1.1.1)$$

En este caso  $a$  y  $b$ , son constantes positivas.

El comportamiento volumétrico se calcula al resolver una simple ecuación cúbica,

usualmente expresada en términos del factor acéntrico  $Z$ :

$$Z^3 + A_2Z^2 + A_1Z + A_0 = 0 \quad (1.1.2)$$

Donde

$$Z = \frac{P\nu}{RT} \quad (1.1.3)$$

La variable,  $\nu$ , es el volumen específico o molar,  $P$  es la presión del sistema,  $T$  es la temperatura y  $R$  es la constante universal de los gases. Las constantes  $A_0$ ,  $A_1$  y  $A_2$  son funciones de la presión, temperatura y la composición de la fase en cuestión, y su forma funcional dependerá de la ecuación de estado seleccionada.

El equilibrio entre fases se calcula con una EoS, al satisfacer la condición de igualdad de potencial químico.

## 1.2. Ecuación de estado de Peng-Robinson

La ecuación de Peng Robinson (PR) está dada por la ecuación 1.2.1. [5]

$$P = \frac{RT}{\nu - b} - \frac{a}{\nu(\nu + b) + b(\nu - b)} \quad (1.2.1)$$

Donde las  $a$  y  $b$  para componentes puros, están dadas por las ecuaciones 1.2.2 y 1.2.5

$$a = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T) \quad (1.2.2)$$

$$\alpha = \left[ 1 + m \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (1.2.3)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (1.2.4)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.2.5)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (1.2.6)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (1.2.7)$$

Expresando la ecuación 1.2.1 en términos del factor de compresibilidad se obtiene la ecuación 1.2.8

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (1.2.8)$$

Para esta ecuación de estado las constantes  $A_0$ ,  $A_1$  y  $A_2$  se muestran a continuación.

$$A_0 = AB - B^2 - B^3 \quad (1.2.9)$$

$$A_1 = A - 3B^2 - 2B \quad (1.2.10)$$

$$A_2 = 1 - B \quad (1.2.11)$$

Para el caso de mezclas multicomponentes, las constantes  $A$  y  $B$  de la mezcla, se obtienen con reglas de mezclado. En esta tesis se utilizó la regla de mezclado de Van der Waals y la regla de mezclado de Huron y Vidal. Ver anexo A.

# Capítulo 2

## Equilibrio de fases

Un estado de equilibrio se caracteriza por tener un valor máximo en la entropía ó un valor mínimo en alguna función de energía ,dados dos valores de otras propiedades específicas establecidas por una ecuación fundamental.[1]

Tabla 2.0.1: Posibles máximos y mínimos para los estados de equilibrio

Variables independientes	Propiedades	
	Máximo	Mínimo
U, V	S	-
S, V	-	U
P, H	S	-
P, S	-	H
T, V	-	A
P, T	-	G

En la presente tesis, se utilizan: la temperatura  $T$  y la presión  $P$ , como variables independientes, es por eso que nos interesa el comportamiento de la energía de Gibbs,  $G$ . En una mezcla el número de moles de las especies individuales son variables de la ecuación fundamental, para el caso de la energía,  $G$ .

Entonces, definiremos el **estado de equilibrio** de un sistema cerrado como aquél, para el cual, la energía total de Gibbs  $G$  es un mínimo con respecto a todos los cambios posibles a las  $T$  y  $P$  dadas.

Este criterio de equilibrio proporciona un método general para la determinación de estados de equilibrio, se escribe una expresión para  $G$  como función del número de moles de las especies en las diversas fases, encontrando así el conjunto de valores para los números de moles que minimizan a  $G$ , sujetos a las restricciones de conservación de masa [10].

Considere un sistema heterogéneo a  $T$  y  $P$  constantes formado por dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ . Se permite intercambio de materia entre las fases pero no reacciones químicas.

$$T^\alpha = T^\beta = T \quad (2.0.1)$$

$$P^\alpha = P^\beta = P \quad (2.0.2)$$

Para cada fase se aplica la ecuación fundamental en términos de la energía de Gibbs:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha + V^\alpha dP^\alpha + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i^\alpha dN_i^\alpha \quad (2.0.3)$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT^\beta + V^\beta dP^\beta + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i^\beta dN_i^\beta \quad (2.0.4)$$

Donde:

$S^\alpha$  = Entropía de la fase  $\alpha$

$S^\beta$  = Entropía de la fase  $\beta$

$V^\alpha$  = Volumen de la fase  $\alpha$

$V^\beta$  = Volumen de la fase  $\beta$

$\hat{\mu}_i^\alpha$  = Potencial químico de la fase  $\alpha$

$\hat{\mu}_i^\beta$  = Potencial químico de la fase  $\beta$

$N_i^\alpha$  = Numero de moles de la especie  $i$  en la fase  $\alpha$

$N_i^\beta$  = Numero de moles de la especie  $i$  en la fase  $\beta$

Utilizando la restricción de  $P$  y  $T$  constantes

$$dG^\alpha = \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i^\alpha dN_i^\alpha \quad (2.0.5)$$

$$dG^\beta = \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i^\beta dN_i^\beta \quad (2.0.6)$$

Para el sistema total

$$G_{TOTAL} = G^\alpha + G^\beta \quad (2.0.7)$$

Por lo tanto  $G_{TOTAL}$  puede expresarse como:

$$dG_{TOTAL} = \sum_{i=1}^{nc} \left( \widehat{\mu}_i^{\alpha} dN_i^{\alpha} + \widehat{\mu}_i^{\beta} dN_i^{\beta} \right) \quad (2.0.8)$$

Como el sistema es cerrado y no se permiten reacciones químicas.

$$dN_{iTOTAL} = dN_i^{\alpha} + dN_i^{\beta} = 0 \quad (2.0.9)$$

Despejando  $dN_i^{\beta} = -dN_i^{\alpha}$  y sustituyendo en 2.0.8.

$$dG_{TOTAL} = \sum_{i=1}^{nc} \left( \widehat{\mu}_i^{\alpha} - \widehat{\mu}_i^{\beta} \right) dN_i^{\alpha} \quad (2.0.10)$$

La condición de equilibrio es  $dG_{TOTAL} \leq 0$ , por lo tanto.

$$\sum_{i=1}^{nc} \left( \widehat{\mu}_i^{\alpha} - \widehat{\mu}_i^{\beta} \right) dN_i^{\alpha} \leq 0 \quad (2.0.11)$$

Si  $\widehat{\mu}_i^{\alpha} > \widehat{\mu}_i^{\beta}$  entonces  $dN_i^{\alpha} < 0$  y se transferirá el componente  $i$  de la fase  $\alpha$  a la fase  $\beta$ .

En el equilibrio se aplica el signo de igualdad y se obtiene que:

$$\widehat{\mu}_i^{\alpha} = \widehat{\mu}_i^{\beta} \quad (2.0.12)$$

Cuando la transferencia de más de una sustancia entre dos o más fases ocurre, la igualdad de los potenciales químicos se extiende a todas las fases y a todas las sustancias [1]. La condición de equilibrio puede ser encontrada por la minimización directa de la energía de Gibbs o utilizando el principio de igualdad de potenciales químicos.

El potencial químico usualmente se expresa en términos de fugacidad, y se relacionan de la siguiente manera:

$$\widehat{\mu}_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{\widehat{f}_i}{P_0} \quad (2.0.13)$$

El término  $\widehat{\mu}_i$  es el potencial químico del componente  $i$  como gas ideal a la temperatura del sistema  $T$  y a la presión de referencia  $P_0$ . Al sustituir la ecuación 2.0.13 en la condición de equilibrio, ecuación 2.0.12, se obtiene una forma alternativa de la condición de equilibrio:

$$\widehat{f}_i^{\alpha} = \widehat{f}_i^{\beta} \quad (2.0.14)$$

## 2.1. Fugacidad y Coeficiente de Fugacidad

**Fugacidad:** La fugacidad  $\hat{f}$  es una medida de la energía molar de Gibbs de una fase dada. Posee unidades de presión, así que, puede ser vista como una presión modificada para representar correctamente la tendencia de escape de las moléculas de una fase a otra. Físicamente la fugacidad de un componente en una fase con respecto a la fugacidad del componente en una segunda fase, es una medida del potencial de transferencia del componente entre fases. La fase con menor fugacidad de un componente, acepta al componente de una segunda fase. Fugacidades iguales de un componente en dos fases resulta en una transferencia neta de cero; una transferencia neta de zero en todos los componentes implica que, el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico.[7]

**Coeficiente de fugacidad:** La relación adimensional entre la fugacidad y la presión se conoce como coeficiente de fugacidad  $\hat{\varphi}$ . [7]

$$\ln \hat{\varphi}_i = \ln \frac{\hat{f}_i}{P x_i} = \int_{\infty}^V \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \right) dV - \ln Z \quad (2.1.1)$$

El término  $\hat{\varphi}_i$  es el coeficiente de fugacidad del componente  $i$  en la mezcla. Nótese que, para evaluar la fugacidad, es necesario resolver la integral del lado derecho de la ecuación 2.1.1, por lo tanto, se necesita una ecuación explícita en la presión, es decir, una ecuación de estado del tipo.[4]

$$P = P(T, V, N_i) \quad (2.1.2)$$

## 2.2. Equilibrio Líquido-Vapor (LV)

Una **fase** se define como la parte de un sistema que es uniforme en sus propiedades físicas y químicas, homogéneo en composición y que se encuentra separada de otras fases que coexisten con ella por medio de una superficie límite. Las fases más importantes en la producción petrolera, son la fase líquida y fase gaseosa. El agua se encuentra comúnmente presente como fase adicional líquida. Ambas fases pueden coexistir en equilibrio cuando las variables que cambian en el sistema, se mantienen constantes con el tiempo y la posición. Este tipo de cálculos está basado en las razones de equilibrio [7].

### 2.2.1. Flash Líquido-Vapor (LV)

Los cálculos flash son parte integral en los procesos de ingeniería y yacimientos. Estos cálculos tienen como objetivo determinar la composición de las fases de hidrocarburos existentes, en este caso líquido-vapor [3]. El problema consiste en definir las cantidades y composiciones de las fases en equilibrio, dada una presión, una temperatura y una composición global. El flash LV se resuelve cumpliendo la ecuación 2.3.4 y el balance de materia ecuación 2.2.2 con ayuda del algoritmo de sustitución-sucesiva de Newton Raphson [2]. La tabla 2.2.1 muestra el análisis de grados de libertad del problema flash para el equilibrio LV. Donde:

Tabla 2.2.1: Variables y Ecuaciones en el Problema Flash L-V

Variables	Ecuaciones
Datos: $F, T, P, z_i$ $n_C + 2$	Balance de materia global: $F = L + V$ (2.2.1)
Incógnitas: $V, L, y_i, x_i,$ $2n_C$	Balance de materia por componente: $Fz_i = Lx_i + Vy_i$ (2.2.2)
	Equilibrio: $\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$ (2.2.3)
Total de variables: $3n_C + 2$	Total de ecuaciones: $2n_C$

$F$  = Flujo molar total de la mezcla

$L$  = Flujo molar de la fase líquida

$V$  = Flujo molar de la fase vapor

$z_i$  = Fracción mol del componente  $i$  en la mezcla

$x_i$  = Fracción mol del componente  $i$  en la fase líquida

$y_i$  = Fracción mol del componente  $i$  en la fase vapor

$T$  = Temperatura

$P$  = Presión

$n_C$  = Número de componentes

$\hat{f}_i^L$  = Fugacidad del componente  $i$  en la fase líquida

$\hat{f}_i^V$  = Fugacidad del componente  $i$  en la fase vapor



### 2.2.2. Razón de Equilibrio LV

La **razón de equilibrio**  $K_i$  de un componente dado, se define como la razón entre la fracción mol de un componente  $i$  en la fase gas  $y_i$  y la fracción mol del componente  $i$  en la fase líquida  $x_i$ , expresión matemática dada por la ecuación

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.2.4)$$

La razón de equilibrio puede expresarse en función del coeficiente de fugacidad, empleando la ecuación 2.0.14 del capítulo 1, obteniéndose la ecuación 2.2.5.

$$\hat{\varphi}_i^V P y_i = \hat{\varphi}_i^L P x_i \quad (2.2.5)$$

Al sustituir ecuación 2.2.5 en la ecuación 2.2.4 se obtiene una nueva expresión para la razón de equilibrio en función de los coeficientes de fugacidad, dada por la ecuación 2.2.6.[7]

$$K_i = \frac{\hat{\varphi}_i^L}{\hat{\varphi}_i^V} \quad (2.2.6)$$

Esto nos permite el uso de una ecuación de estado para obtener la razón de equilibrio.

### 2.2.3. Procedimiento Rachford-Rice para el cálculo flash LV

Dividiendo la ecuación 2.2.2 entre la variable  $F$  y empleando en esta misma ecuación la razón de equilibrio de la ecuación 2.2.4 se obtienen las ecuaciones 2.2.7 y 2.2.8.

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)} \quad (2.2.7)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)} \quad (2.2.8)$$

Adicionalmente las fracciones mol de las fases en equilibrio a lo largo de toda la mezcla deben sumar la unidad.

$$\sum_{i=1}^{n_C} y_i = \sum_{i=1}^{n_C} x_i = \sum_{i=1}^{n_C} z_i = 1 \quad (2.2.9)$$

La ecuación 2.2.9 puede escribirse como la ecuación

$$\sum_{i=1}^{n_C} (y_i - x_i) \quad (2.2.10)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.2.7 y 2.2.8 en la ecuación 2.2.10, se obtiene una ecuación cuya incógnita única es la razón de vaporización  $\frac{V}{F}$ .

$$S = \sum_{i=1}^{n_C} (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^{n_C} \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)} \quad (2.2.11)$$

La ecuación 2.2.11, es la ecuación de Rachford-Rice. Con la composición de la alimentación y las razones de equilibrio la única incógnita es la razón de vaporización  $\frac{V}{F}$ .  $S$  tiene asíntotas en  $S = \frac{1}{1-K_i}$ , donde cada valor de  $K$  genera una asíntota. Matemáticamente, puede demostrarse que, la única solución con significado físico para  $S$ , es aquella para la cual todas las composiciones  $x_i$  y  $y_i$  son positivas, es decir, debe cumplirse la siguiente aseveración.

$$\left(\frac{V}{F}\right)_{min} < \frac{V}{F} < \left(\frac{V}{F}\right)_{max} \quad (2.2.12)$$

Donde

$$\left(\frac{V}{F}\right)_{min} = \frac{1}{1 - K_{max}} \quad y \quad \left(\frac{V}{F}\right)_{max} = \frac{1}{1 - K_{min}} \quad (2.2.13)$$

Puede ser demostrado también que  $\left(\frac{V}{F}\right)_{min} < 0$  y  $\left(\frac{V}{F}\right)_{max} > 1$  si al menos uno de los valores de  $K$  es  $< 1$  y uno de los valores de  $K$  es  $> 1$ , esto implica que la solución para  $S = 0$  siempre se limita a la región dada por la ecuación 2.2.12. Como  $S$  es monótona y su derivada  $S' = \frac{dS}{d\frac{V}{F}}$  puede ser expresada analíticamente, así que, se utiliza el método de Newton Raphson para obtener el valor de  $\frac{V}{F}$ .

$$\frac{V^{n+1}}{F} = \frac{V^n}{F} - \frac{S^n}{S'^n} \quad (2.2.14)$$

$$S' = \frac{\delta S}{\delta \frac{V}{F}} = - \sum_{i=1}^{n_C} \frac{z_i(K_i - 1)^2}{\left[\frac{V}{F}(K_i - 1) + 1\right]^2} \quad (2.2.15)$$

Donde  $n$  se refiere al contador de la iteración. El primer estimado para  $\frac{V}{F}$  puede ser escogido arbitrariamente como 0.5 [2].

### 2.2.4. Temperatura y Presión de burbuja para el equilibrio LV

Para una mezcla que se encuentra inicialmente en fase líquida, la presión en el punto de saturación se define como, la presión a la cual la primera burbuja de una fase vapor se forma en la fase líquida, esta presión se conoce como presión de burbuja. Análogamente la temperatura de burbuja se define como la temperatura a la cual ocurre el mismo fenómeno. En un punto de burbuja, la razón de vaporización es igual a cero [8].

### 2.2.5. Temperatura y Presión de rocío para el equilibrio LV

Para una mezcla que se encuentra inicialmente en fase vapor, el punto de saturación es la presión a la cual se forma la primera gota de la fase líquida, esta presión se conoce como presión de rocío. Análogamente la temperatura de rocío se refiere a la temperatura a la cual ocurre este fenómeno. En un punto de rocío la razón de vaporización es igual a la unidad [8]. La tabla muestra los datos necesarios para el cálculo de los puntos de rocío y burbuja y las incógnitas para cada caso. En todos los casos se conoce  $T$  ó  $P$  y la composición de una

Tabla 2.2.2: Datos e incógnitas para el cálculo de puntos de burbuja y rocío

Caso	Datos	Incógnitas
Temperatura de burbuja	$P, x_1, x_2, \dots, x_{n_C}$	$T, y_1, y_2, \dots, y_{n_C}$
Presión de burbuja	$T, x_1, x_2, \dots, x_{n_C}$	$P, y_1, y_2, \dots, y_{n_C}$
Temperatura de rocío	$P, y_1, y_2, \dots, y_{n_C}$	$T, x_1, x_2, \dots, x_{n_C}$
Presión de rocío	$T, y_1, y_2, \dots, y_{n_C}$	$P, x_1, x_2, \dots, x_{n_C}$

de las fases y se busca  $T$  ó  $P$  y la composición de una de las fases.[9]

## 2.3. Equilibrio Líquido-Líquido (LL)

Muchos pares de especies químicas que se mezclan para formar una sola fase líquida, dentro de ciertos límites de composición, se pueden separar en dos fases líquidas de composiciones diferentes. Si las fases están en equilibrio termodinámico, el fenómeno es un ejemplo de equilibrio líquido-líquido, el cual es importante para operaciones industriales, por ejemplo, la extracción con disolventes. Los criterios para el equilibrio LL, son los mismos

que para el equilibrio LV, es decir, uniformidad de T y P y de la fugacidad  $\hat{f}_i$  para cada una de las especies químicas a través de dos fases líquidas L y W, reescribiendo el criterio de equilibrio como se muestra en la ecuación [10].

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^W \quad (2.3.1)$$

### 2.3.1. Flash Líquido-Líquido (LL)

En este tipo de problemas, una corriente de proceso de composición conocida se lleva a condiciones de temperatura y presión, tales que se separa en dos fases líquidas, líquido L y líquido W. En estos problemas de equilibrio LL es conveniente reconocer a la pareja de componentes que son responsables de la separación de fases, esto es, los dos componentes que son más inmiscibles entre sí. A estos componentes se les conoce como componentes clave [9].

El problema consiste en definir las cantidades y composiciones de las fases en equilibrio, dada una P, una T y una composición global. El flash LL se resuelve cumpliendo la ecuación 2.3.1 y el balance de materia ecuación 2.3.3 con ayuda del algoritmo de sustitución-sucesiva de Newton Raphson. La tabla 2.3.1 muestra el análisis de grados de libertad del problema flash para el equilibrio LL. Donde:

Tabla 2.3.1: Variables y Ecuaciones en el Problema Flash LL

Variables	Ecuaciones
Datos: $F, T, P, z_i$ $n_C + 2$	Balance de materia global: $F = L + W$ (2.3.2)
Incógnitas: $W, L, w_i, x_i,$ $2n_C$	Balance de materia por componente: $Fz_i = Lx_i + Ww_i$ (2.3.3)
	Equilibrio: $\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^W$ (2.3.4)
Total de variables: $3n_C + 2$	Total de ecuaciones: $2n_C$

$F$  = Flujo molar total de la mezcla

$L$  = Flujo molar de la fase líquida

$W$  = Flujo molar de la segunda fase líquida

$z_i$  = Fracción mol del componente  $i$  en la mezcla

$x_i$  = Fracción mol del componente  $i$  en la fase líquida

$w_i$  = Fracción mol del componente  $i$  en la segunda fase líquida

$T$  = Temperatura

$P$  = Presión

$n_C$  = Número de componentes

$\hat{f}_i^L$  = Fugacidad del componente  $i$  en la fase líquida

$\hat{f}_i^W$  = Fugacidad del componente  $i$  en la segunda fase líquida

### 2.3.2. Razón de Equilibrio LL

En el equilibrio LL, la razón de equilibrio se define como la razón entre la fracción mol de un componente  $i$  en la fase líquida  $w_i$  y la fracción mol del componente  $i$  en la fase líquida  $x_i$ , expresión matemática dada por la ecuación 2.3.5.

$$K_i = \frac{w_i}{x_i} \quad (2.3.5)$$

La razón de equilibrio puede expresarse en función del coeficiente de fugacidad, empleando la ecuación 2.3.1, obteniéndose la ecuación 2.3.6.

$$\hat{\varphi}_i^W P w_i = \hat{\varphi}_i^L P x_i \quad (2.3.6)$$

Al sustituir ecuación 2.3.6 en la ecuación 2.3.5 se obtiene una nueva expresión para la razón de equilibrio en función de los coeficientes de fugacidad, dada por la ecuación 2.3.7.

$$K_i = \frac{\hat{\varphi}_i^L}{\hat{\varphi}_i^W} \quad (2.3.7)$$

Esto nos permite el uso de una ecuación de estado para obtener la razón de equilibrio.

### 2.3.3. Procedimiento Rachford-Rice para el cálculo flash LL

Dividiendo la ecuación 2.3.3 entre la variable  $F$  y empleando en esta misma ecuación la razón de equilibrio de la ecuación 2.3.5 se obtienen las ecuaciones 2.3.8 y 2.3.9.

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \frac{W}{F}(K_i - 1)} \quad (2.3.8)$$

$$w_i = \frac{z_i K_i}{1 + \frac{W}{F}(K_i - 1)} \quad (2.3.9)$$

Adicionalmente, las fracciones mol de las fases en equilibrio a lo largo de toda la mezcla deben sumar la unidad.

$$\sum_{i=1}^{n_C} w_i = \sum_{i=1}^{n_C} x_i = \sum_{i=1}^{n_C} z_i = 1 \quad (2.3.10)$$

La ecuación 2.3.10 puede escribirse como la ecuación

$$\sum_{i=1}^{n_C} (w_i - x_i) \quad (2.3.11)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.3.8 y 2.3.9 en la ecuación 2.3.11, se obtiene una ecuación cuya incógnita única es la razón de flujo  $\frac{W}{F}$ .

$$S = \sum_{i=1}^{n_C} (w_i - x_i) = \sum_{i=1}^{n_C} \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \frac{W}{F}(K_i - 1)} \quad (2.3.12)$$

La ecuación 2.3.12, es la ecuación de Rachford-Rice desarrollada para el equilibrio LL. Con la composición de la alimentación y las razones de equilibrio la única incógnita, es la razón de flujo  $\frac{W}{F}$ . La cual se calcula mediante el método de Newton Raphson por las mismas razones mencionadas en el Rachford-Rice para el cálculo de un flash LV.

$$\frac{W^{n+1}}{F} = \frac{W^n}{F} - \frac{S^n}{S'^n} \quad (2.3.13)$$

$$S' = \frac{\delta S}{\delta \frac{W}{F}} = - \sum_{i=1}^{n_C} \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[\frac{W}{F}(K_i - 1) + 1]^2} \quad (2.3.14)$$

Donde  $n$  se refiere al contador de la iteración. El primer estimado para  $\frac{W}{F}$ , puede ser escogido arbitrariamente como 0.5. [2]

### 2.3.4. Temperatura y Presión incipientes para el equilibrio LL

Un sistema que inicialmente se encuentra en fase líquida, cuya composición y presión son conocidas se enfría hasta que aparece la primera gota de una segunda fase líquida, la temperatura a la que ocurre este fenómeno, se conoce como temperatura incipiente [9]. Análogamente, la presión incipiente se refiere al valor de la presión en el que ocurre el mismo fenómeno físico, pero esta vez, a una composición y temperatura dadas.

## 2.4. Equilibrio Líquido-Líquido-Vapor (LLV)

Existen dos métodos para resolver el equilibrio LLV:

1. Resolviendo directamente el sistema de ecuaciones que surgen del balance de materia y las ecuaciones de equilibrio de fases.
2. Encontrar el mínimo de la energía de Gibbs en toda la mezcla.

En la presente tesis, este problema se resuelve mediante el primer punto planteado.

### 2.4.1. Flash Líquido-Líquido-Vapor(LLV)

Una corriente de proceso se encuentra a una temperatura y presión dadas. Se desea encontrar el flujo y composición de las fases en equilibrio. Se postula que pueden existir hasta tres fases; dos líquidas y un vapor. Las propiedades de las tres fases se calculan mediante una ecuación de estado. La tabla 2.4.1 muestra el análisis de variables y ecuaciones en el problema flash LLV. Donde:

$F$  = Flujo molar total de la mezcla

$L$  = Flujo molar de la fase líquida

$V$  = Flujo molar de la fase vapor

$W$  = Flujo molar de la segunda fase líquida

$z_i$  = Fracción mol del componente  $i$  en la mezcla

$x_i$  = Fracción mol del componente  $i$  en la fase líquida

$y_i$  = Fracción mol del componente  $i$  en la fase vapor

$w_i$  = Fracción mol del componente  $i$  en la segunda fase líquida

$T$  = Temperatura

$P$  = Presión

$n_C$  = Número de componentes

Tabla 2.4.1: Variables y Ecuaciones en el Problema Flash LLV

Variables	Ecuaciones
Datos: $F, T, P, z_i$ $n_C + 2$	Balance de materia global: $F = V + L + W$ (2.4.1)
Incógnitas: $V, W, L, w_i, x_i, y_i$ $3n_C$	Balance de materia por componente: $Fz_i = Vy_i + Lx_i + Ww_i$ (2.4.2)
	Equilibrio: $\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$ (2.4.3)
	$\hat{f}_i^W = \hat{f}_i^L$ (2.4.4)
Total de variables: $3n_C + 2$	Total de ecuaciones: $3n_C$

$\hat{f}_i^L$  = Fugacidad del componente  $i$  en la fase líquida

$\hat{f}_i^V$  = Fugacidad del componente  $i$  en la fase vapor

$\hat{f}_i^W$  = Fugacidad del componente  $i$  en la segunda fase líquida

### 2.4.2. Razón de equilibrio LLV

Utilizando las ecuaciones 2.4.4 y 2.4.3 y sustituyendo la fugacidad por el coeficiente de fugacidad, tendremos las siguientes relaciones matemáticas:

$$y_i \hat{\varphi}_i^V = x_i \hat{\varphi}_i^L \quad ; i = 1, 2, \dots, n_C \quad (2.4.5)$$

$$w_i \hat{\varphi}_i^W = x_i \hat{\varphi}_i^L \quad ; i = 1, 2, \dots, n_C \quad (2.4.6)$$

Las ecuaciones anteriores también pueden expresarse como:

$$y_i = x_i \left( \frac{\hat{\varphi}_i^L}{\hat{\varphi}_i^V} \right) \quad ; i = 1, 2, \dots, n_C \quad (2.4.7)$$

$$w_i = x_i \left( \frac{\hat{\varphi}_i^L}{\hat{\varphi}_i^W} \right) \quad ; i = 1, 2, \dots, n_C \quad (2.4.8)$$



Utilizando la definición de razón de equilibrio ecuaciones 2.4.9 y 2.4.10

$$y_i = x_i K_i^{VL} \quad ; i = 1, 2, \dots, n_C \quad (2.4.9)$$

$$w_i = x_i K_i^{WL} \quad ; i = 1, 2, \dots, n_C \quad (2.4.10)$$

Se obtienen las ecuaciones 2.4.11 y 2.4.12.

$$K_i^{VL} = \frac{\hat{\varphi}_i^L}{\hat{\varphi}_i^V} \quad ; i = 1, 2, \dots, n_C \quad (2.4.11)$$

$$K_i^{WL} = \frac{\hat{\varphi}_i^L}{\hat{\varphi}_i^W} \quad ; i = 1, 2, \dots, n_C \quad (2.4.12)$$

Nótese que, las  $K_i$  dependen de la temperatura, presión y composición de las dos fases involucradas en cada caso. [9]

### 2.4.3. Procedimiento para el cálculo flash LLV

Sustituyendo las ecuaciones 2.4.9 y 2.4.10 en 2.4.2, eliminando  $L$  con el balance de materia total, factorizando y despejando la composición de la fase líquida se obtiene la ecuación

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (K_i^V L - 1) \frac{V}{F} + (K_i^W L - 1) \frac{W}{F}} \quad ; i = 1, 2, \dots, n_C \quad (2.4.13)$$

Utilizando las ecuaciones 2.4.9 y 2.4.10 se obtienen las ecuaciones para el cálculo de la composición en la fase vapor y en la segunda fase líquida.

$$y_i = \frac{z_i K_i^{VL}}{1 + (K_i^V L - 1) \frac{V}{F} + (K_i^W L - 1) \frac{W}{F}} \quad ; i = 1, 2, \dots, n_C \quad (2.4.14)$$

$$w_i = \frac{z_i K_i^{WL}}{1 + (K_i^V L - 1) \frac{V}{F} + (K_i^W L - 1) \frac{W}{F}} \quad ; i = 1, 2, \dots, n_C \quad (2.4.15)$$

Debe tenerse en cuenta que las composiciones calculadas mediante las ecuaciones 2.4.13, 2.4.14 y 2.4.15 deben cumplir con la siguiente condición.

$$\sum_{i=1}^{n_C} x_i = \sum_{i=1}^{n_C} y_i = \sum_{i=1}^{n_C} w_i = 1 \quad (2.4.16)$$

El algoritmo para resolver el problema flash consta de dos ciclos:

1. **Ciclo interno:** Considera constantes las razones de equilibrio  $K_i^{VL}$  y  $K_i^{WL}$  y encuentra los valores de  $\frac{V}{F}$  y  $\frac{W}{F}$  que satisfagan las condiciones de las ecuaciones 2.4.16, calculando estas composiciones con las ecuaciones 2.4.13, 2.4.14 y 2.4.15. Las fracciones mol de todos los componentes en todas las fases deben ser positivas.

2. **Ciclo Externo:** Utiliza las composiciones calculadas en el ciclo interno y calcula los coeficientes de fugacidad de cada componente en las tres fases, mediante una ecuación de estado. Con los coeficientes de fugacidad se calcula una nueva estimación de las razones de equilibrio por medio de las ecuaciones 2.4.11 y 2.4.12 y se repite el ciclo interno hasta lograr la convergencia.

#### 2.4.4. Temperatura y presión incipientes en el equilibrio LLV

Un sistema que inicialmente se encuentra en fase líquida  $L$  en equilibrio con una segunda fase líquida  $W$ , cuyas composiciones y presión son conocidas se calienta hasta que aparece la primera burbuja de una fase vapor  $V$ , la temperatura a la que ocurre este fenómeno, se conoce como temperatura incipiente de tres fases o bien, temperatura de burbuja de tres fases. Análogamente, la presión incipiente de tres fases se refiere al valor de la presión en el que ocurre el mismo fenómeno físico, pero esta vez, a una composición y temperatura dadas. Ahpra bien, si un sistema que inicialmente se encuentra en fase líquida  $L$  en equilibrio con una fase vapor  $V$ , cuyas composiciones y presión son conocidas se enfria hasta que aparece la primera gota de una segunda fase líquida  $W$ , la temperatura a la que ocurre este fenómeno, también se conoce como temperatura incipiente de tres fases. Análogamente, la presión incipiente de tres fases se refiere al valor de la presión en el que ocurre el mismo fenómeno físico, pero esta vez, a una composición y temperatura dadas.

## Capítulo 3

# Módulo Computacional para la Construcción de Diagramas de Fase

El módulo tiene por objetivo construir diagramas de fase mediante el cálculo de las líneas de equilibrio líquido-vapor, con el programa LEQLV, líquido-líquido con el programa LEQLL y líquido-líquido-vapor con el programa LEQLLV. Cada programa utiliza a su vez, programas auxiliares como herramientas de cálculo. A continuación se enlistan los programas auxiliares que utiliza cada programa principal.

Líneas de equilibrio líquido - vapor: Programa LEQLV

Subrutina FLASHVFPLV

Subrutina FLASHTPLV

Subrutina TEMRB

Subrutina PRESRB

Líneas de equilibrio líquido - líquido: Programa LEQLL

Subrutina FLASHTPLL

Subrutina TEMLL

Subrutina PRESLL

Líneas de equilibrio líquido - líquido - vapor: Programa LEQLLV

Subrutina FLASHTPLLV

Subrutina TEMLLV

Subrutina PRESLLLV

Programa de construcción de las líneas de equilibrio: DIAGRAMA LLV

Los programas fueron desarrollados en lenguaje FORTRAN®.

### 3.1. Líneas de Equilibrio líquido - vapor:

#### Programa LEQLV

Las líneas de equilibrio líquido-vapor se refieren a, la línea formada por la sucesión de puntos de temperatura y presión de rocío, línea de rocío, y a, la línea formada por las temperaturas y presiones de burbuja, línea de burbuja. La línea de rocío marca la frontera entre la existencia de una fase vapor y la existencia de dos fases, un vapor y un líquido. La línea de rocío representa, físicamente, las condiciones de temperatura y presión a las que existe el equilibrio entre una fase vapor  $V$  y la primera gota de una fase líquida  $L$ . La línea de burbuja se refiere a las condiciones de temperatura y presión a las que existe el equilibrio entre una fase líquida  $L$  y la primera burbuja de una fase vapor  $V$ . Esta línea define la frontera entre la existencia de una fase líquida y dos fases, una fase vapor  $V$  y una fase líquida  $L$ . Las líneas de equilibrio líquido - vapor se construyen mediante el programa LEQLV que utiliza los siguientes programas auxiliares.

#### 3.1.1. Subrutina TEMRB

Esta subrutina permite calcular la temperatura de rocío y de burbuja, a una presión  $P$  dada. La subrutina sigue el algoritmo de cálculo que se muestra en las figuras 3.1.1 y 3.1.2.

#### Variables de entrada para la subrutina TEMRB

El programa requiere de las variables que corresponden a las propiedades de los componentes que forman la mezcla, las cuales se presentan en la tabla 3.1.1 Además requiere de las variables de entrada presentadas en la tabla 3.1.2.

Tabla 3.1.1: Propiedades de los componentes que forman la mezcla

Variable	Símbolo	Descripción
Temperatura crítica	$\overline{T}_c$	Vector con dimensión( $n_c$ ), contiene las temperaturas críticas de cada componente de la mezcla
Presión crítica	$\overline{P}_c$	Vector con dimensión ( $n_c$ ), contiene las presiones críticas de cada componente de la mezcla
Omega	$\overline{\omega}$	Vector con dimensión ( $n_c$ ), contiene los factores acéntricos de cada componente de la mezcla
Peso molecular	$\overline{PM}$	Vector con dimensión ( $n_c$ ), contiene los pesos moleculares de cada componente de la mezcla
tolerancia	$tol$	tolerancia para detener los programas y subprogramas

Tabla 3.1.2: Variables de entrada para el programa TEMRB

Variable	Símbolo	Descripción
Número de componentes	$n_c$	Número de componentes que forman la mezcla
Presión	$P$	Presión del sistema
Razón de flujo	$\frac{V}{F}$	Flujo total de la fase vapor $V$ con respecto al flujo total de la mezcla $F$
Composición global de la mezcla	$\overline{z}$	Vector con dimensión ( $n_c$ ), contiene las fracciones molares de cada componente $i$ de la mezcla
Bandera	$ie$	Si $ie = 1$ se asigna un valor de $\frac{V}{F} = 0$ , es decir calcula temperatura de burbuja Si $ie = 2$ se asigna un valor de $\frac{V}{F} = 1$ , es decir calcula temperatura de rocío.

### Criterio para detener la subrutina TEMRB

El criterio que detiene el algoritmo de cálculo del diagrama de 3.1.1 es el valor de la función error,  $E$ . Si el valor de variable  $ie = 1$ , la función error se calcula con la ecuación

3.1.1, si el valor de  $ie = 2$  se utiliza el valor de la ecuación 3.1.2.

$$E = \ln Sy \quad (3.1.1)$$

$$E = \ln Sx \quad (3.1.2)$$

El objetivo es que el valor absoluto de la función error  $E$ , cumpla con la condición establecida en la ecuación 3.1.3

$$E \leq tol \quad (3.1.3)$$

Esta condición implica que las funciones  $Sy$  y  $Sx$  han alcanzado el valor de 1.

### VARIABLES CALCULADAS POR LA SUBROUTINA TEMRB

Las variables calculadas por esta subrutina se muestran en la tabla 3.1.3.

Tabla 3.1.3: Variables calculadas por la subrutina TEMRB y subrutina FLASHVFPLV

Variable	Símbolo	Descripción
Temperatura de burbuja	$T_b$	Se refiere a la temperatura en la que aparece la primera gota de la fase vapor $V$ en una fase líquida $L$
Composición de la fase vapor	$\bar{Y}$	Vector con dimensión $n_c$ , que contiene las fracciones mol de cada componente $y_i$ en la fase vapor $V$
Temperatura de rocío	$T_r$	Se refiere a la temperatura en la cual coexiste una burbuja de la fase líquida $L$ en equilibrio con una fase vapor $V$
Composición de la fase líquida	$\bar{X}$	Vector con dimensión $n_c$ , que contiene las fracciones mol de cada componente $x_i$ en la fase líquida $L$

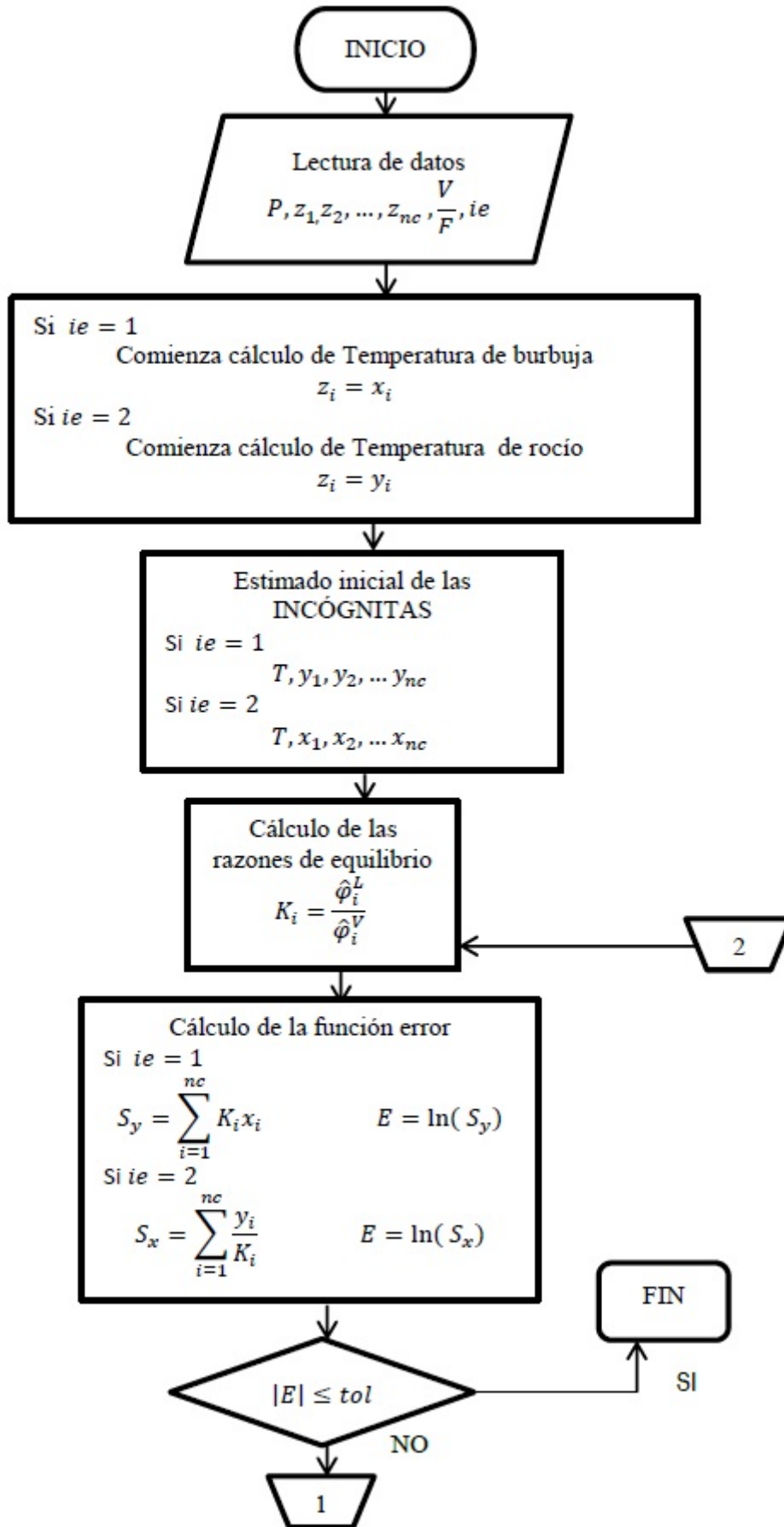


Figura 3.1.1: (1) Algoritmo de cálculo subrutina TEMRB

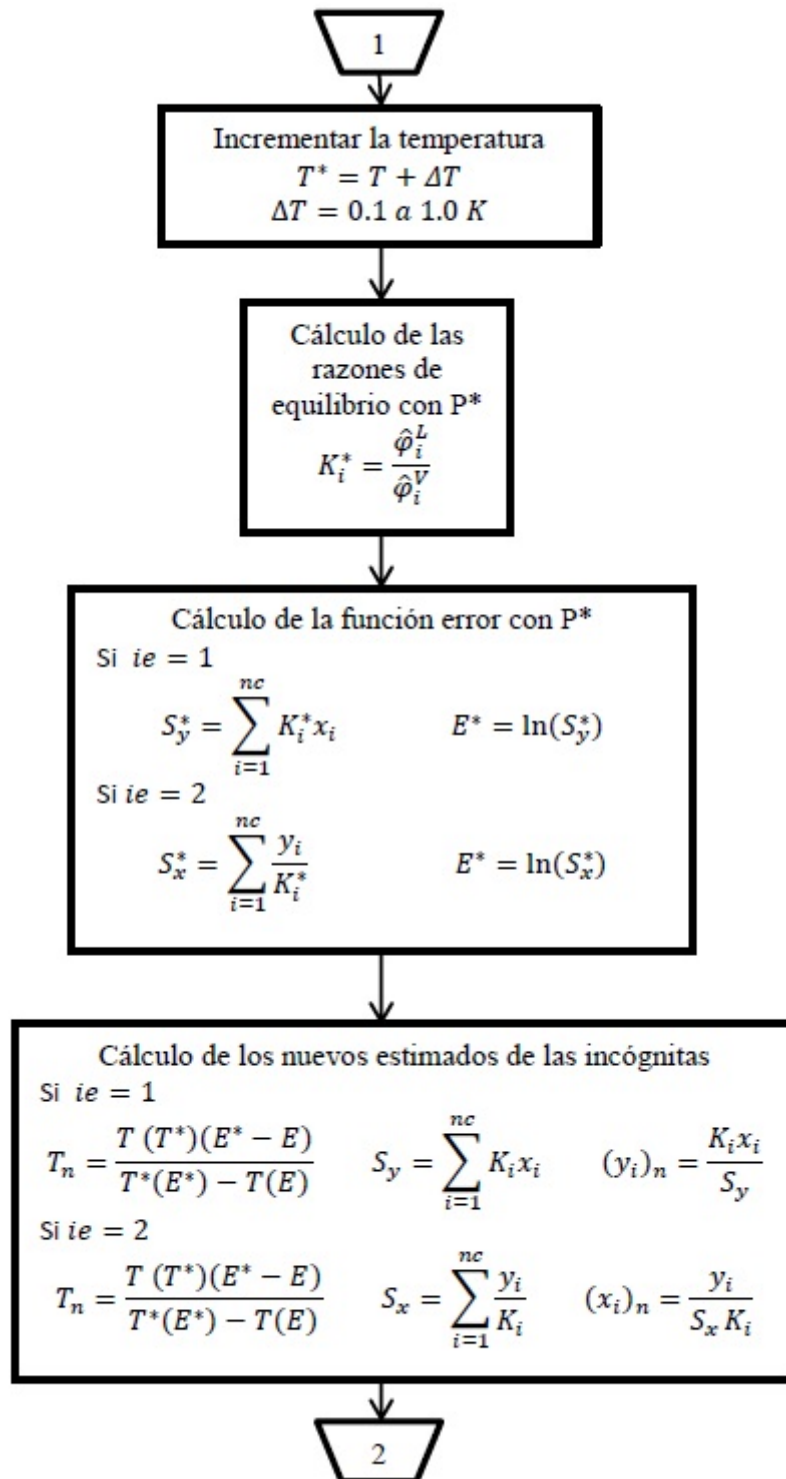


Figura 3.1.2: (2) Algoritmo de cálculo subrutina TEMRB



### 3.1.2. Subrutina PRESRB

Esta subrutina realiza el cálculo de la presión de rocío y la presión de burbuja, a una temperatura  $T$  dada. El algoritmo de cálculo se muestra en las figuras 3.1.3 y 3.1.4.

#### VARIABLES DE ENTRADA PARA LA SUBROUTINA PRESRB

Para comenzar los cálculos, la subrutina requiere de los datos presentados en la tabla 3.1.1 para caracterizar la mezcla y los datos de la tabla 3.1.4

Tabla 3.1.4: Variables de entrada para la subrutina PRESRB

Variable	Símbolo	Descripción
Número de componentes	$n_c$	Número de componentes que forman la mezcla
Temperatura	$P$	Temperatura del sistema
Razón de flujo	$\frac{V}{F}$	Flujo total de la fase vapor $V$ con respecto al flujo total de la mezcla $F$
Composición global de la mezcla	$\bar{z}$	Vector con dimensión ( $n_c$ ), contiene las fracciones molares de cada componente $i$ de la mezcla
Bandera	$ie$	Si $ie = 1$ se asigna un valor de $\frac{V}{F} = 0$ , es decir, calcula presión de burbuja Si $ie = 2$ se asigna un valor de $\frac{V}{F} = 1$ , es decir calcula presión de rocío.

#### CRITERIO PARA DETENER LA SUBROUTINA PRESRB

El valor de la función error  $E$ , es el criterio para detener el algoritmo de cálculo de la subrutina PRESRB, la función  $E$  está dada por la ecuación 3.1.4 si se calcula la presión de burbuja, y por la ecuación 3.1.5 si se calcula la presión de rocío.

$$E = S_y - 1 \tag{3.1.4}$$

$$E = S_x - 1 \tag{3.1.5}$$

La subrutina se detiene cuando la función  $E \leq tol$ , esto se debe, a que  $S$  tiende a la unidad cuando la condición de equilibrio dada por la igualdad de las fugacidades en ambas fases ha sido satisfecha.

### Variables calculadas subrutina PRESRB

Las variables calculadas por la subrutina PRESRB se encuentran en la tabla 3.1.5

Tabla 3.1.5: Variables calculadas por la subrutina PRESRB

Variable	Símbolo	Descripción
Presión de burbuja	$P_b$	Se refiere a la presión en la que la fase líquida $L$ esta en equilibrio con una burbuja de la fase vapor $V$ .
Composición de la fase vapor	$\bar{Y}$	Vector de dimensión $n_c$ , contiene las fracciones molares de cada componente $i$ en la fase vapor $V$
Presión de rocío	$P_r$	Se refiere a la presión en la que la fase vapor $V$ se encuentra en equilibrio con la fase líquida $L$
Composición de la fase líquida	$\bar{X}$	Vector con dimensión $(n_c)$ , contiene las fracciones molares de cada componente $i$ en la fase líquida $L$

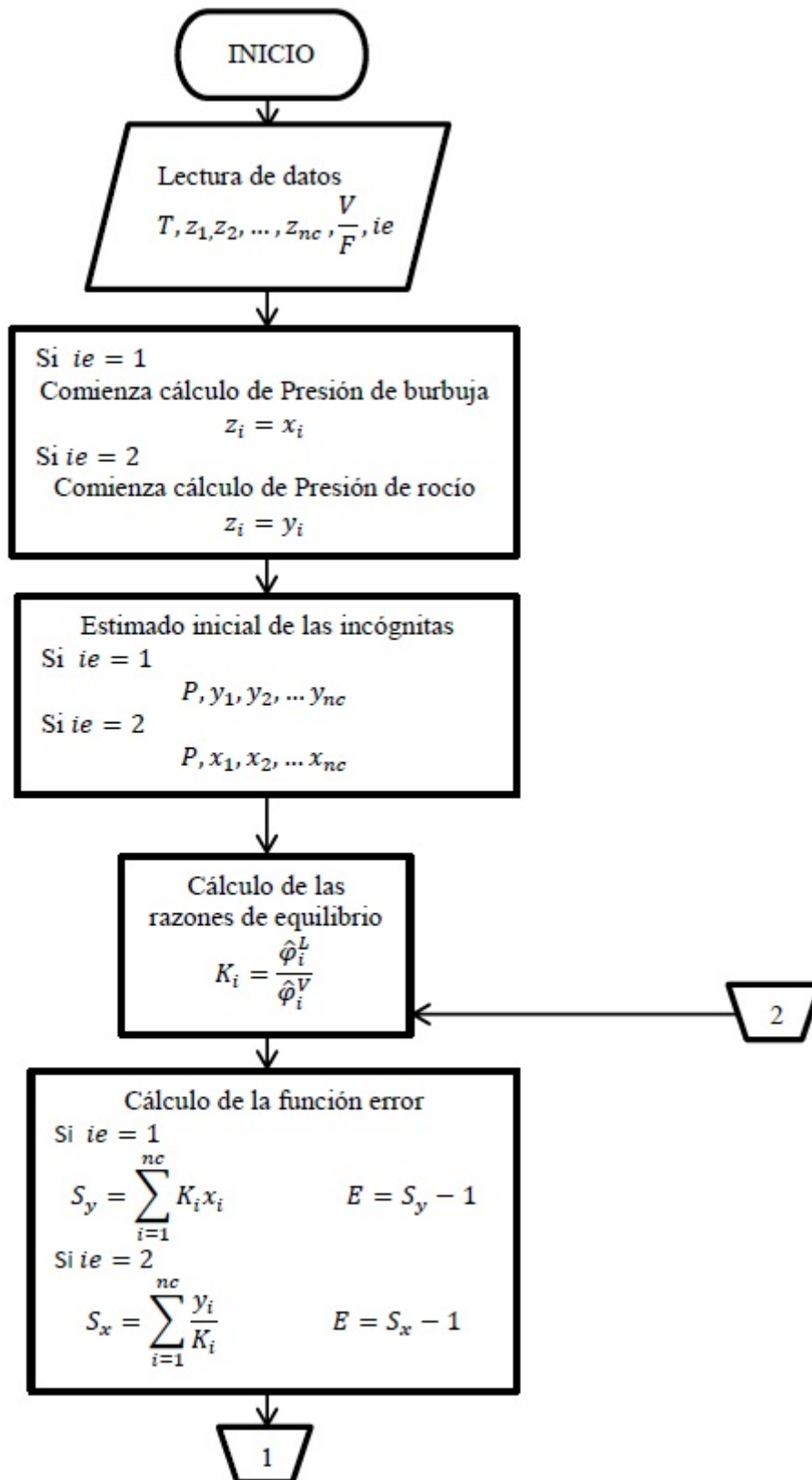


Figura 3.1.3: (1) Algoritmo de cálculo subrutina PRESRB

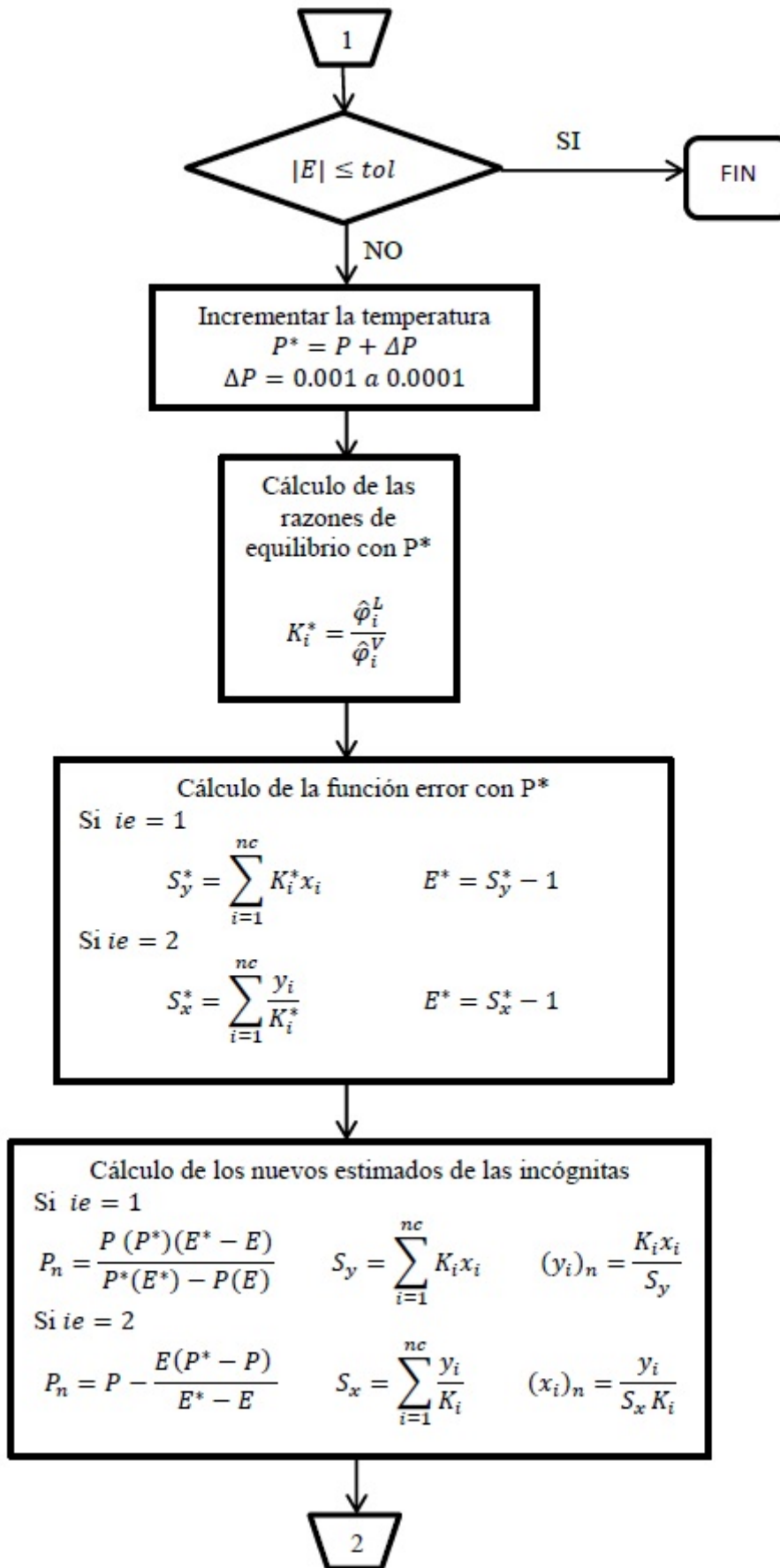


Figura 3.1.4: (2) Algoritmo de cálculo subrutina PRESRB

### 3.1.3. Subrutina FLASHVFPLV

Esta subrutina realiza cálculos flash a una razón de flujo  $\frac{V}{f}$  y una presión  $P$  dadas para el equilibrio líquido - vapor, requiere de las variables de entrada de las tablas 3.1.1 y 3.1.2. El algoritmo de cálculo se muestra en las figuras 3.1.5 y 3.1.6, las variables calculadas por la subrutina se encuentran en la tabla 3.1.3.

#### Criterio para detener la subrutina

#### FLASHVFPLV

La subrutina se detiene cuando la función error  $E$ , dada por la ecuación 3.1.6, cumple con la condición  $|E| \leq tol$ . Cuando esta condición se cumple quiere decir que la fugacidad del componente  $i$  en la fase líquida  $L$  y la fugacidad del componente  $i$  en la fase vapor  $V$  se igualan, ecuación 3.1.7.

$$E = \sum_{i=1}^n |x_i \widehat{\varphi}_i^L - y_i \widehat{\varphi}_i^V| \quad (3.1.6)$$

$$\widehat{f}_i^L = \widehat{f}_i^V \quad (3.1.7)$$

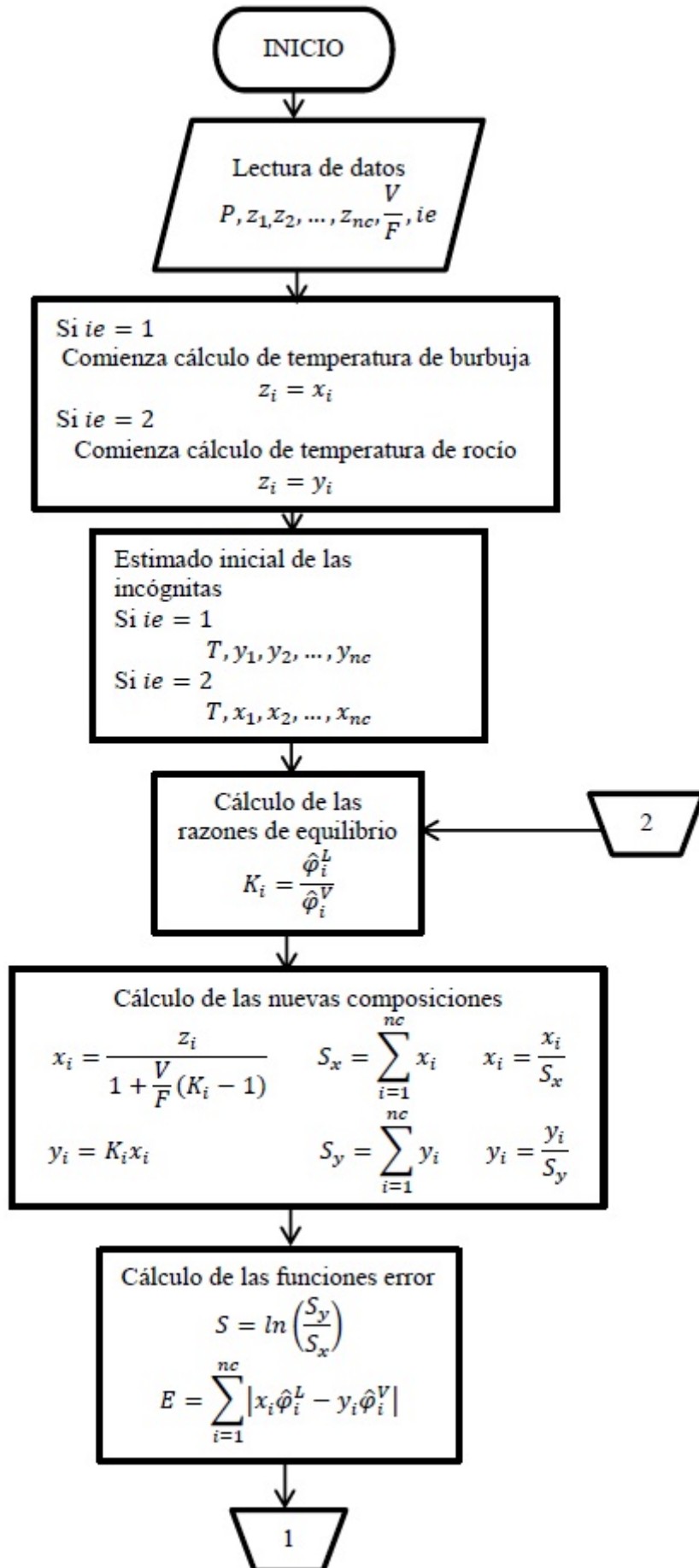


Figura 3.1.5: (1) Algoritmo de cálculo subrutina FLASHVFPLV

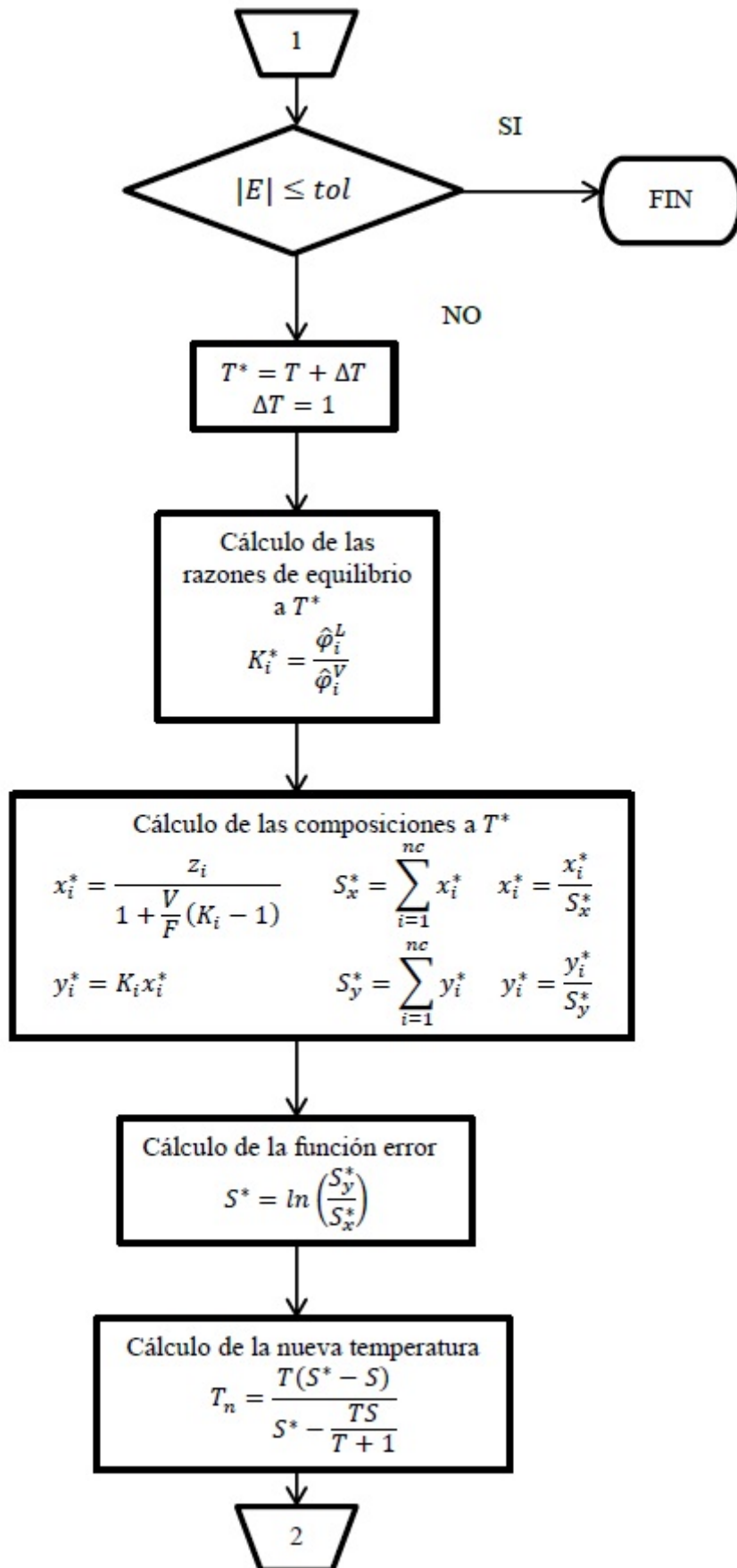


Figura 3.1.6: (2) Algoritmo de cálculo subrutina FLASHVFPLV

### 3.1.4. Subrutina FLASHTPLV

Esta subrutina realiza cálculos en el equilibrio líquido-vapor a una presión  $P$  y temperatura  $T$  dados. El algoritmo de cálculo se muestra en las figuras 3.1.7 y 3.1.8.

#### VARIABLES DE ENTRADA PARA LA SUBROUTINA FLASHTPLV

La subrutina FLASHTPLV utiliza las variables de entrada que se muestran en las tablas 3.1.1 y 3.1.6.

Tabla 3.1.6: Variables de entrada para el programa FLASHTPLV

Variable	Símbolo	Descripción
Número de componentes	$n_c$	Número de componentes que forman la mezcla
Presión	$P$	Presión del sistema
Temperatura	$T$	Temperatura del sistema
Composición global de la mezcla	$\bar{z}$	Vector con dimensión $(n_c)$ , contiene las fracciones molares de cada componente $i$ de la mezcla

#### CRITERIOS PARA DETENER LA SUBROUTINA FLASHTPLV

La subrutina se detiene cuando la función error  $E$ , misma función error que utiliza la subrutina FLASHVFPLV dada por la 3.1.6 es menor o igual a la tolerancia. Se eligió este criterio pues se refiere a que ha sido satisfecha la condición de equilibrio dada por la ecuación 3.1.8.

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (3.1.8)$$

#### VARIABLES CALCULADAS POR LA SUBROUTINA FLASHTPLV

La tabla 3.1.7 contiene las variables calculadas por la subrutina FLASHTPLV



Tabla 3.1.7: Variables calculadas por la subrutina FLASHPLV

Variable	Símbolo	Descripción
Composición de la fase vapor	$\bar{Y}$	Vector con dimensión $n_c$ , que contiene las fracciones mol de cada componente $y_i$ en la fase vapor $V$
Composición de la fase líquida	$\bar{X}$	Vector con dimensión $n_c$ , que contiene las fracciones mol de cada componente $x_i$ en la fase líquida $L$
Razón de flujo	$\frac{V}{F}$	Flujo total de la fase vapor $V$ con respecto al flujo total de la mezcla $F$

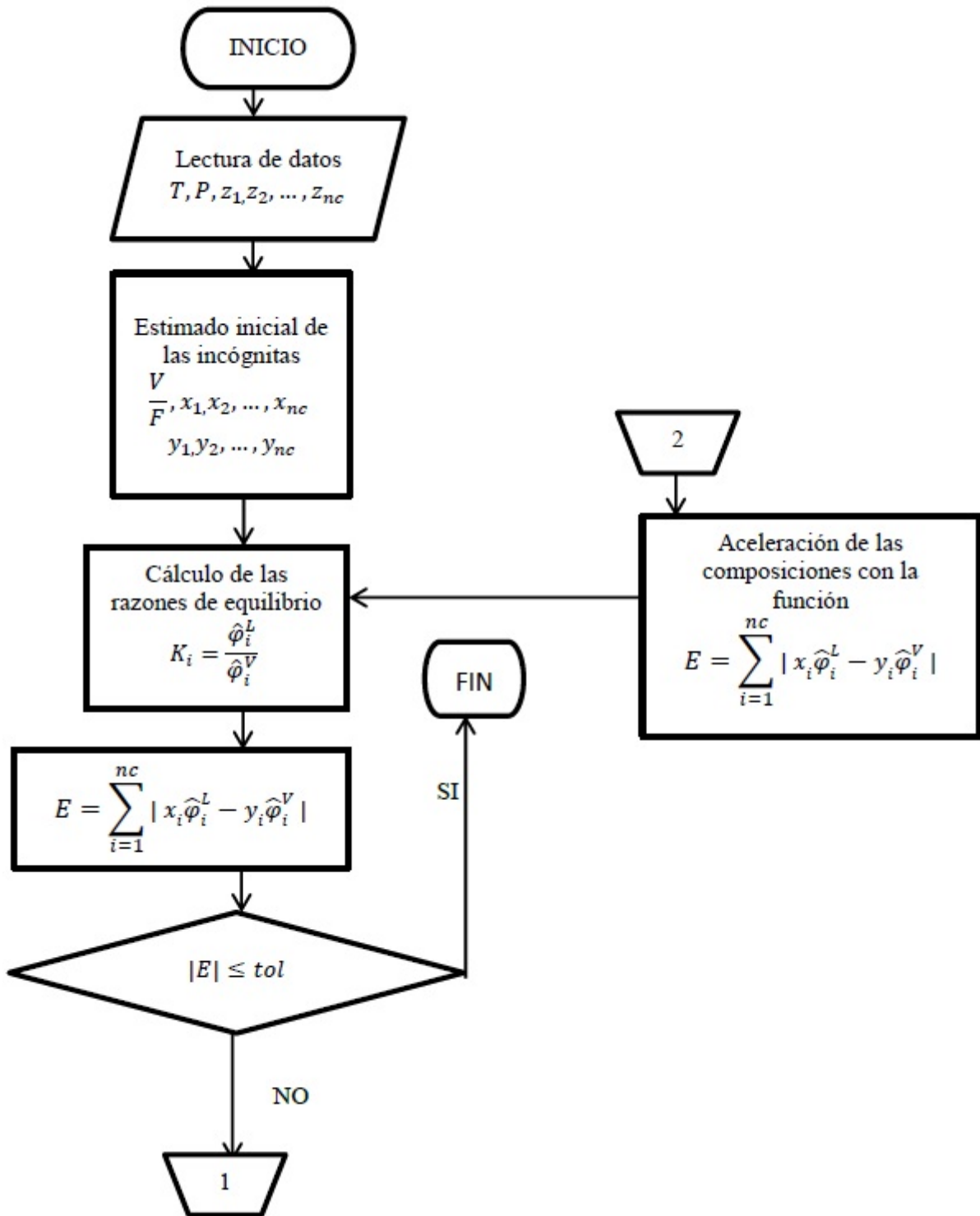


Figura 3.1.7: (1) Algoritmo de cálculo subrutina FLASHTPLV

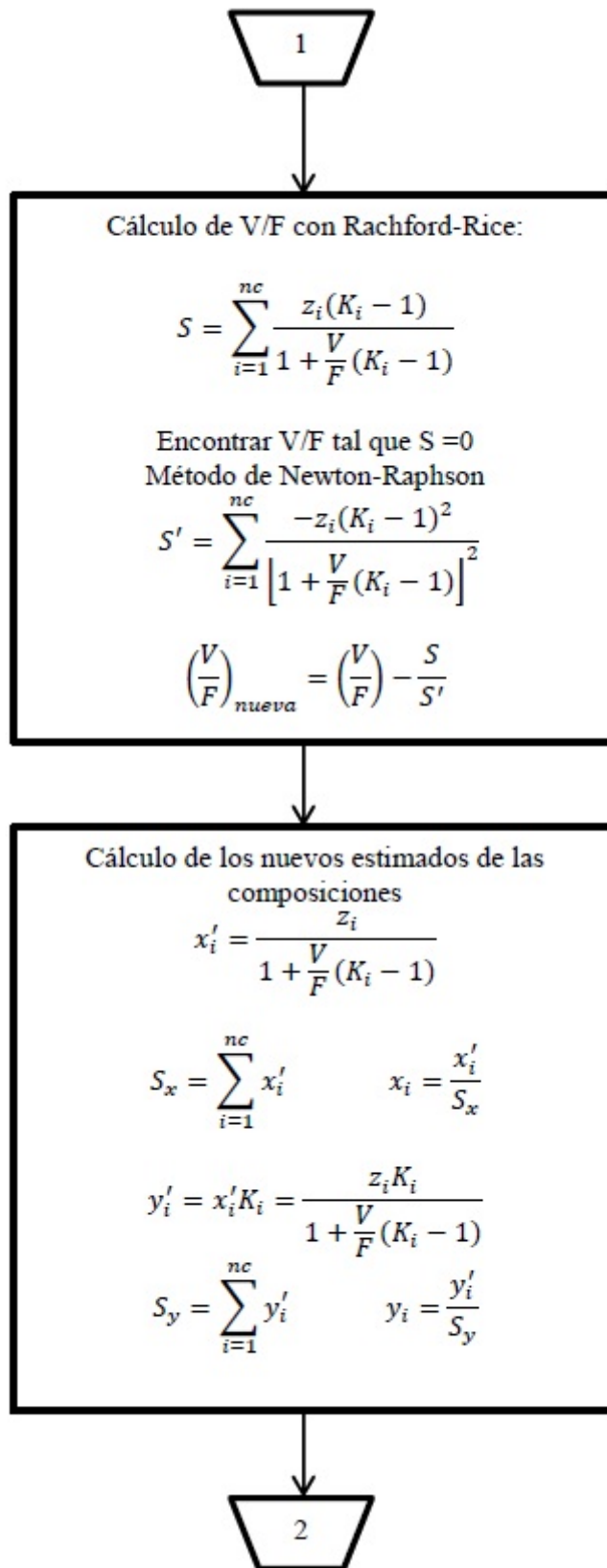


Figura 3.1.8: (2) Algoritmo de cálculo subrutina FLASH TPLV

### 3.1.5. Programa LEQLV

El programa LEQLV se encarga del cálculo de las líneas de puntos de burbuja y puntos de rocío. Una vez conocidas las herramientas de cálculo que utiliza dicho programa nos es posible, explicar su funcionamiento. Las figuras 3.1.9, 3.1.10 y 3.1.11 muestran el algoritmo de cálculo que sigue este programa. Para los valores de temperatura, presión y composición del punto de la línea ir a la sección 3.4.1. La subrutina TEMRB calcula una temperatura, a la cual se realiza un incremento e ingresa como dato a la subrutina PRESRB, donde se obtiene una nueva presión  $P$  de rocío o de burbuja, esta vez se realiza un incremento en la presión, ingresando con este nuevo valor de presión a la subrutina TEMRB, la cual obtiene como resultado una nueva temperatura  $T$  de rocío o de burbuja. A continuación aparece en el diagrama de flujo una nueva variable,  $m$ , la que representa la pendiente dada por la ecuación 3.1.9.

$$m = \frac{P(j) - P(j - 1)}{T(j) - T(j - 1)} \quad (3.1.9)$$

Como puede verse en el diagrama de flujo del programa LEQLV se hacen incrementos a la temperatura y presión, pero debe usarse el criterio idóneo para realizar estos incrementos, es por eso que existe la variable  $m$ . Si  $m \leq 0.5$  significa que, si se incrementa la temperatura y se llama al programa PRESRB para calcular la presión, pues el valor calculado de la presión incrementará en poco. Si  $m \geq 0.5$  quiere decir que, hacer incrementos en la presión es la mejor opción, pues se obtendrán, mediante la subrutina TEMRB, incrementos de  $T$  pequeños. Es importante mencionar que después de la ejecución de las subrutinas TEMRB y PRESRB se guardan los valores de las temperaturas y presiones de rocío o de burbuja en los vectores correspondientes, los cuales se muestran en la sección de variables calculadas por el programa LEQLV. En el diagrama de flujo también se encuentra una variable llamada  $num$ , esta variable se refiere a un número de puntos con coordenadas (temperatura, presión) que forman las líneas de rocío o de burbuja y cuyo valor está dado por la siguiente ecuación  $num = 400$ .

#### Variables de entrada para el programa LEQLV

El programa LEQLV requiere de las variables de las tablas 3.1.1 y 3.1.8 para iniciar los cálculos

Tabla 3.1.8: Variables de entrada para el programa LEQLV

Variable	Símbolo	Descripción
Número de componentes	$n_c$	Número de componentes que forman la mezcla
Presión	$P$	Presión del sistema
Razón de flujo	$\frac{V}{F}$	Flujo total de la fase vapor $V$ con respecto al flujo total de la mezcla $F$
Composición global de la mezcla	$\bar{z}$	Vector con dimensión ( $n_c$ ), contiene las fracciones molares de cada componente $i$ de la mezcla
Bandera	$ie$	Si $ie = 1$ se asigna un valor de $\frac{V}{F} = 0$ , es decir, calcula temperatura de burbuja Si $ie = 2$ se asigna un valor de $\frac{V}{F} = 1$ , es decir calcula temperatura de rocío.

### Criterio para detener el programa LEQLV

Este programa se detiene por dos motivos. El primero y más importante, es el relacionado con la función error  $E$ , si dicha función, dada por la ecuación 3.1.10, cumple con la condición  $E \leq tol$  entonces el programa LEQLV se detiene.

$$E = \sum_{i=1}^{n_c} |x_i - y_i| \quad (3.1.10)$$

Esto se debe a que, cuando la función error  $E$  tiende a cero, la composición de la fase líquida  $L$  es semejante a la composición de la fase vapor  $V$ , lo que quiere decir que, nos acercamos al punto crítico. El segundo motivo por el cual se detienen los cálculos en este programa, es por el valor de la variable  $num$ . En términos generales puede describirse esta variable como solo un contador que ayuda a dimensionar los vectores  $\bar{P}_b, \bar{P}_r, \bar{T}_b$  y  $\bar{T}_r$ , cuyo contenido se explica en la tabla 3.1.9 de variables calculadas por el programa LEQLV.

### Variables calculadas por el programa LEQLV

El programa LEQLV calcula las variables de la tabla

Tabla 3.1.9: Variables calculadas por el programa LEQLV

Variable	Símbolo	Descripción
Presión de burbuja	$\bar{P}_b$	Vector con dimensión <i>num</i> que contiene las presiones de burbuja calculadas $P_b$
Presión de rocío	$\bar{P}_r$	Vector con dimensión <i>num</i> que contiene las presiones de rocío calculadas $P_r$
Temperatura de burbuja	$\bar{T}_b$	Vector con dimensión <i>num</i> que contiene las temperaturas de burbuja calculadas $T_b$
Temperatura de rocío	$\bar{T}_r$	Vector con dimensión <i>num</i> que contiene las temperaturas de rocío calculadas $T_r$

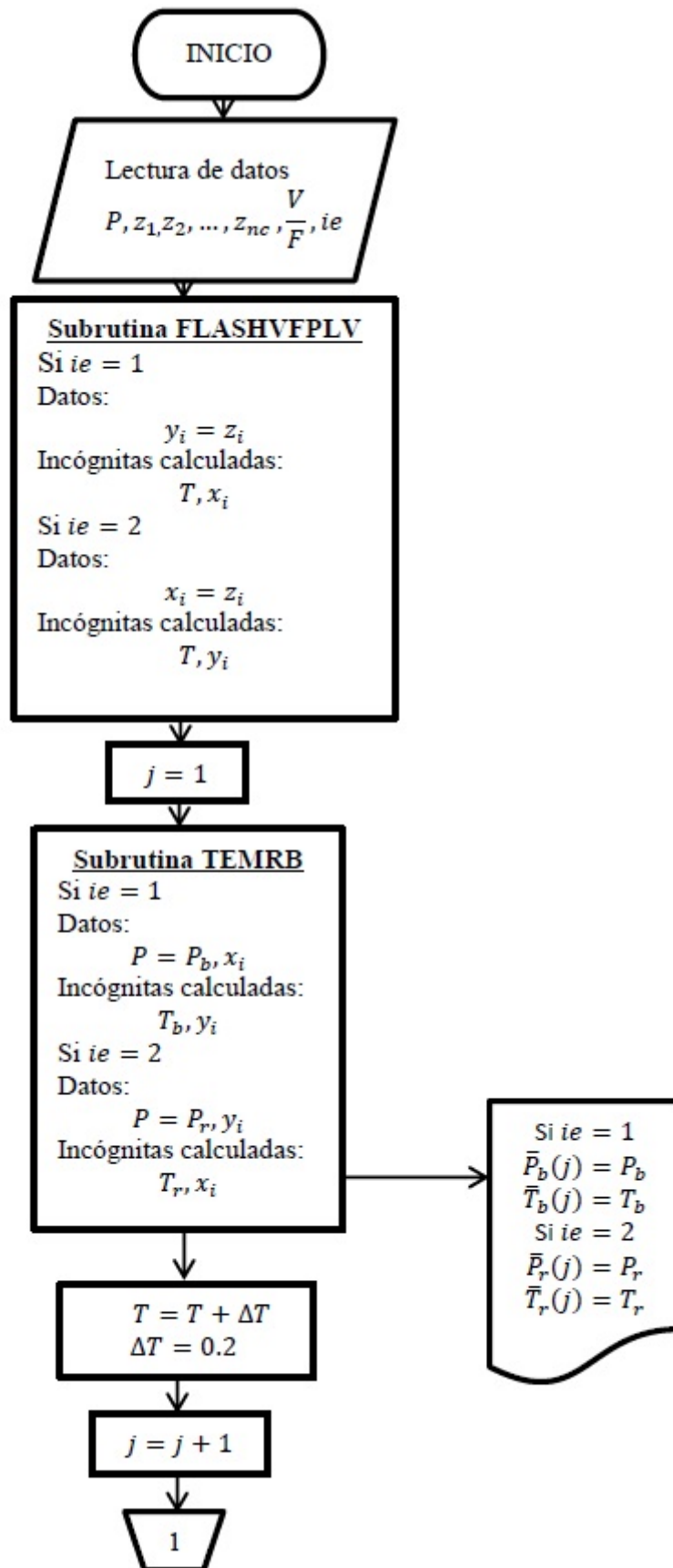


Figura 3.1.9: (1) Algoritmo de cálculo programa LEQLV

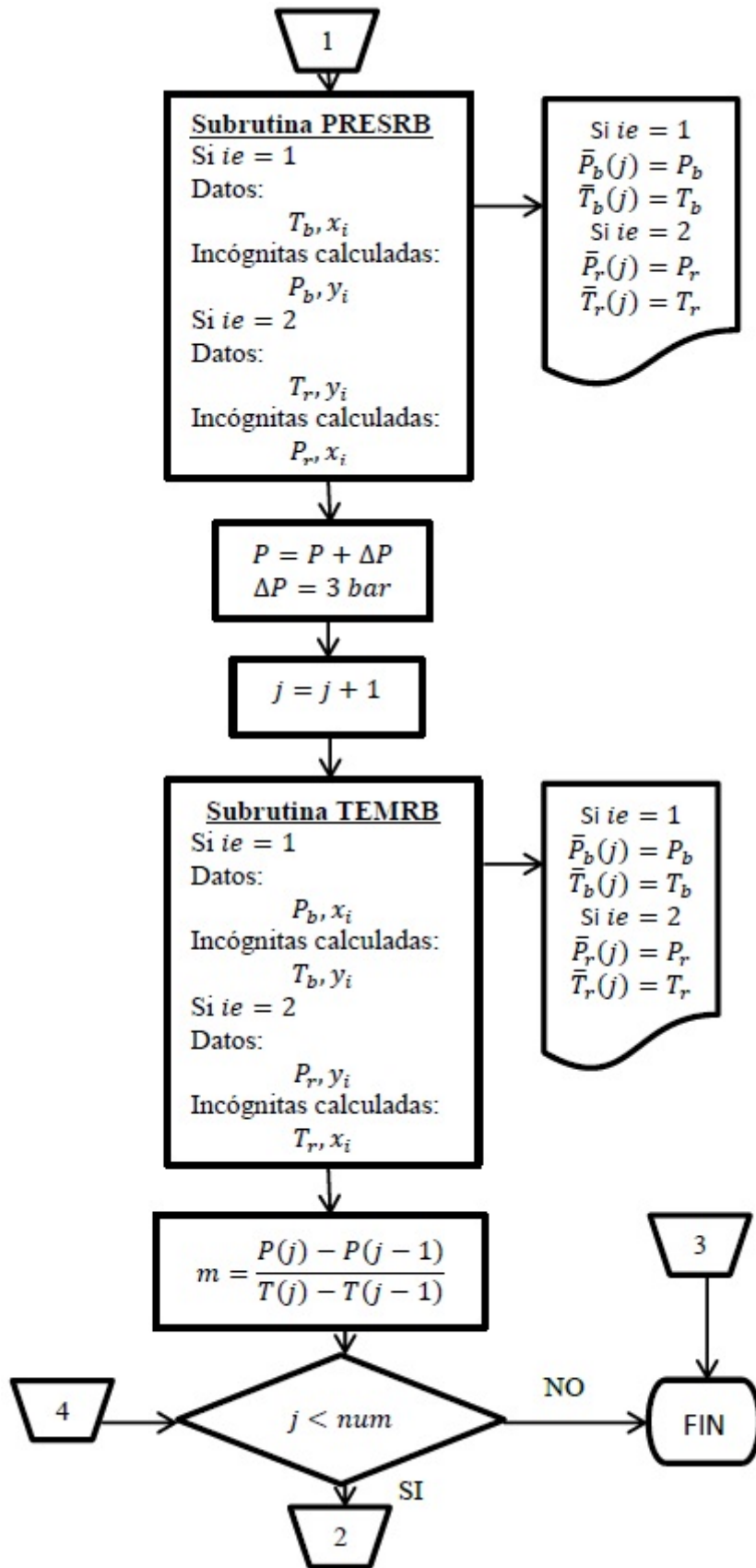


Figura 3.1.10: (2) Algoritmo de cálculo programa LEQLV



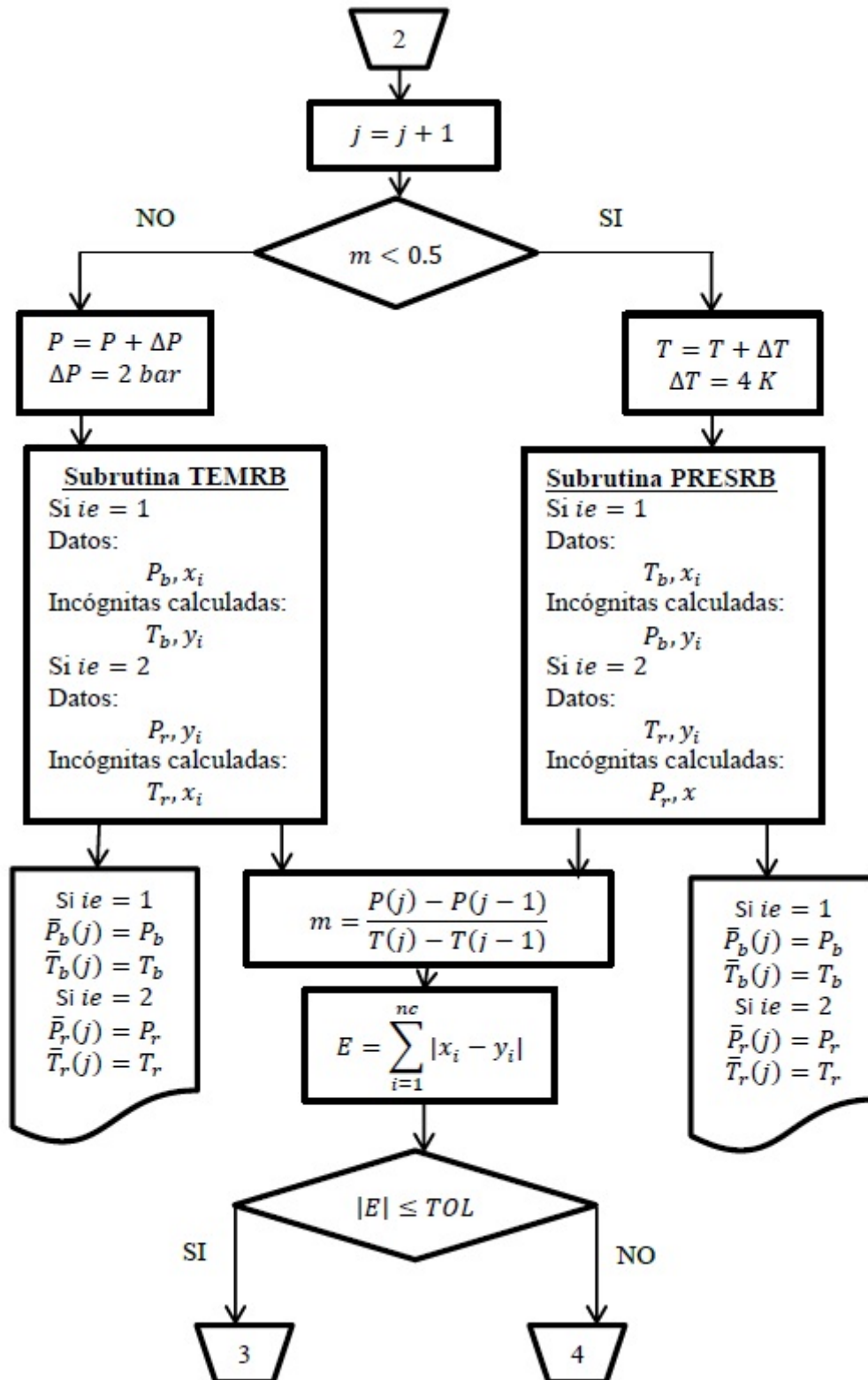


Figura 3.1.11: (3) Algoritmo de cálculo programa LEQLV

## 3.2. Líneas de equilibrio líquido - líquido:

### Programa LEQLL

Las líneas de equilibrio líquido -líquido, se construyen con los puntos cuyas coordenadas son: la presión incipiente y la temperatura incipiente. Estas variables se refieren a las condiciones a las cuales existe el equilibrio entre una fase líquida  $L$  y una segunda fase líquida  $W$ , específicamente, a las condiciones a las que se cumple alguno de los criterios establecidos por las ecuaciones 3.2.1 ó 3.2.2

$$\frac{L}{F} = 0 \quad (3.2.1)$$

$$\frac{W}{F} = 0 \quad (3.2.2)$$

Si se cumple la ecuación 3.2.1,significa que existe una fase líquida  $W$  en equilibrio con una gota de la segunda fase líquida  $L$ . Por otro lado, si se cumple con la condición de la ecuación 3.2.2, quiere decir que existe una fase líquida  $L$  en equilibrio con una gota de una segunda fase líquida  $W$ . Ambos casos ocurren a las condiciones de presión y temperatura incipientes. Para la construcción de las líneas de equilibrio líquido - líquido se utiliza el programa LEQLL, pero éste, al igual que el programa LEQLV, requiere de una serie de programas auxiliares o subrutinas de los que se habla a continuación.

#### 3.2.1. Subrutina FLASHTPLL

En el cálculo de equilibrio líquido - líquido es más conveniente mencionar en primer lugar, el funcionamiento del programa que realiza cálculos flash para el equilibrio líquido - líquido a una temperatura  $T$  y presión  $P$  dadas "subrutina FLASHTPLL". De esta forma será más sencillo entender los programas subsecuentes. La subrutina FLASHTPLL sigue el algoritmo de cálculo mostrado en las figuras 3.2.1 y 3.2.2.

#### Variables de entrada para la subrutina

#### FLASHTPLL

La subrutina FLASHTPLL utiliza las variables de las tablas 3.1.1 y 3.2.1 como variables de entrada.

Tabla 3.2.1: Variables de entrada para la subrutina FLASHTPLL

Variable	Símbolo	Descripción
Composición global de la mezcla	$\bar{Z}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene las fracciones molares $z_i$ de cada componente en la mezcla
Temperatura	$T$	Temperatura del sistema
Presión	$P$	Presión del sistema
Razón de flujo	$\frac{W}{F}$	Estimado inicial para la razón entre el flujo de la fase líquida $W$ con respecto al flujo total de la mezcla $F$
Composición de la fase líquida $L$	$\bar{X}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene estimados iniciales para las fracciones molares $x_i$ de cada componente en la fase líquida $L$
Composición de la fase líquida $W$	$\bar{W}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene estimados iniciales para las fracciones molares $w_i$ de cada componente en la fase líquida $W$

### Criterio para detener la subrutina FLASHTPLL

La función  $E$ , es la función error que detiene el cálculo de esta subrutina, ecuación 3.2.3.

$$E = \sum_{i=1}^{n_C} |x_i \hat{\varphi}_i^L - w_i \hat{\varphi}_i^W| \quad (3.2.3)$$

La subrutina se detiene cuando  $E \leq tol$ , condición a la que la fase líquida  $L$  es igual a la composición en la fase líquida  $W$ , indicando que se cumple la condición de equilibrio dada por la ecuación 3.2.4

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^W \quad (3.2.4)$$

### Variables calculadas por la subrutina FLASHTPLL

La tabla 3.2.2 contiene las variables que la subrutina FLASHTPLL se encarga de calcular.

Tabla 3.2.2: Variables calculadas por la subrutina FLASHPLL

Variable	Símbolo	Descripción
Razón de flujo	$\frac{W}{F}$	Razón calculada entre el flujo de la fase líquida $W$ con respecto al flujo total de la mezcla $F$
Composición de la fase líquida $L$	$\bar{X}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene las fracciones molares $x_i$ de cada componente en la fase líquida $L$ , calculadas
Composición de la fase líquida $W$	$\bar{W}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene las fracciones molares $w_i$ de cada componente en la fase líquida $W$ , calculadas

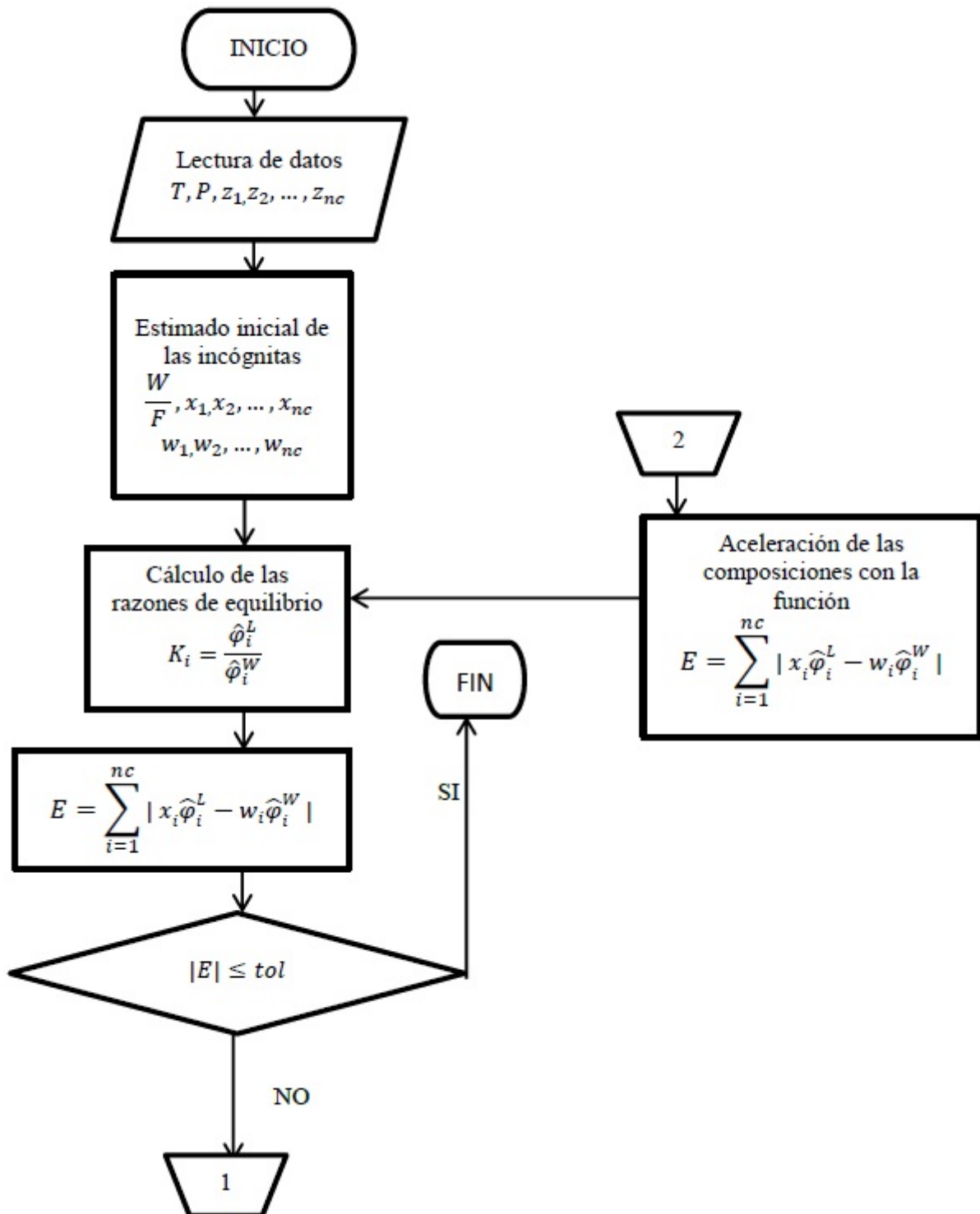


Figura 3.2.1: (1) Algoritmo de cálculo subrutina FLASHTPLL

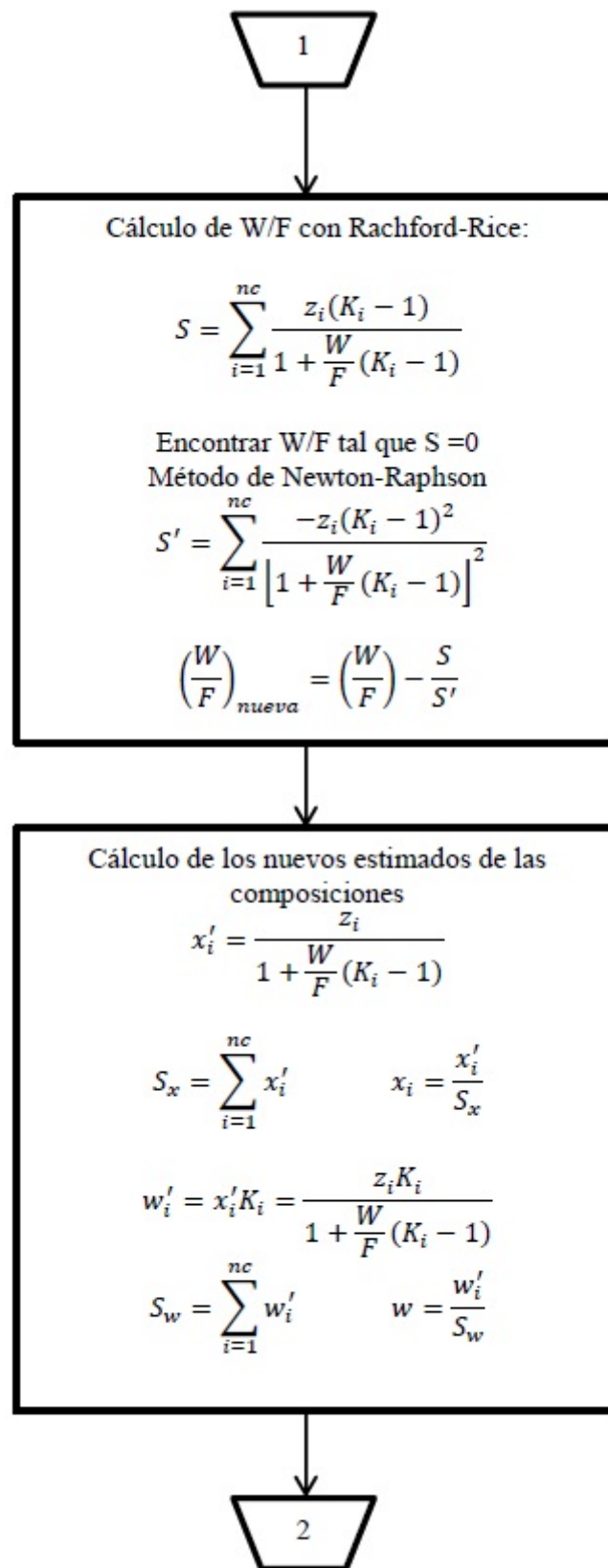


Figura 3.2.2: (2) Algoritmo de cálculo subrutina FLASHTPLL

### 3.2.2. Subrutina TEMLL y Subrutina PRESLL

Las subrutinas TEMLL y PRESLL se encargan del cálculo de temperaturas y presiones incipientes respectivamente. En la presente tesis, para los sistemas analizados sólo existe el caso en el que se cumple con la ecuación 3.2.2, así que nos enfocaremos a éste. Ambas subrutinas siguen el algoritmo de las figuras 3.2.3, 3.2.4 y 3.2.5.

#### Variables de entrada para las subrutinas

#### TEMLL y PRESLL

Las variables de entrada para ambas subrutinas se encuentran en las tablas 3.1.1 y 3.2.3. Para la subrutina TEMLL son tomadas en cuenta la presión y la composición global y para la subrutina PRESLL la temperatura y composición global.

Tabla 3.2.3: Variables de entrada para las subrutinas TEMLL y PRESLL

Variable	Símbolo	Descripción
Presión	$P$	Estimado inicial para la presión
Temperatura	$T$	Estimado inicial para la temperatura
Composición global de la mezcla	$\bar{Z}$	Vector con dimensión $n_c$ que contiene las fracciones molares $z_i$ de cada componente de la mezcla

#### Criterio para detener las subrutinas

#### TEMLL y PRESLL

Las subrutinas TEMLL y PRESLL se detienen cuando se cumple la ecuación 3.2.5, que se refiere a la función error. Cuando la función error  $E_0 \leq tol$ , la fase líquida  $W$  se hace despreciable, es decir existe sólo una gota de ella en equilibrio con la fase líquida  $L$ , siendo ésta, la codición de temperatura ó presión incipiente.

$$E_0 = \frac{W}{F} \tag{3.2.5}$$

**Variables calculadas por las subrutinas**

**TEMLL y PRESLL**

Las subrutinas TEMLL y PRESLL calculan las variables de la tabla 3.2.4

Tabla 3.2.4: Variables calculadas por las subrutinas TEMLL y PRESLL

Variable	Símbolo	Descripción
Presión	$P$	Presión incipiente
Temperatura	$T$	Temperatura incipiente
Composición de la fase líquida $W$	$\overline{W}$	Vector con dimensión $n_c$ que contiene las fracciones molares $w_i$ de cada componente en la fase líquida $w$
Composición de la fase líquida $L$	$\overline{X}$	Vector con dimensión $n_c$ que contiene las fracciones molares $x_i$ de cada componente en la fase líquida $L$



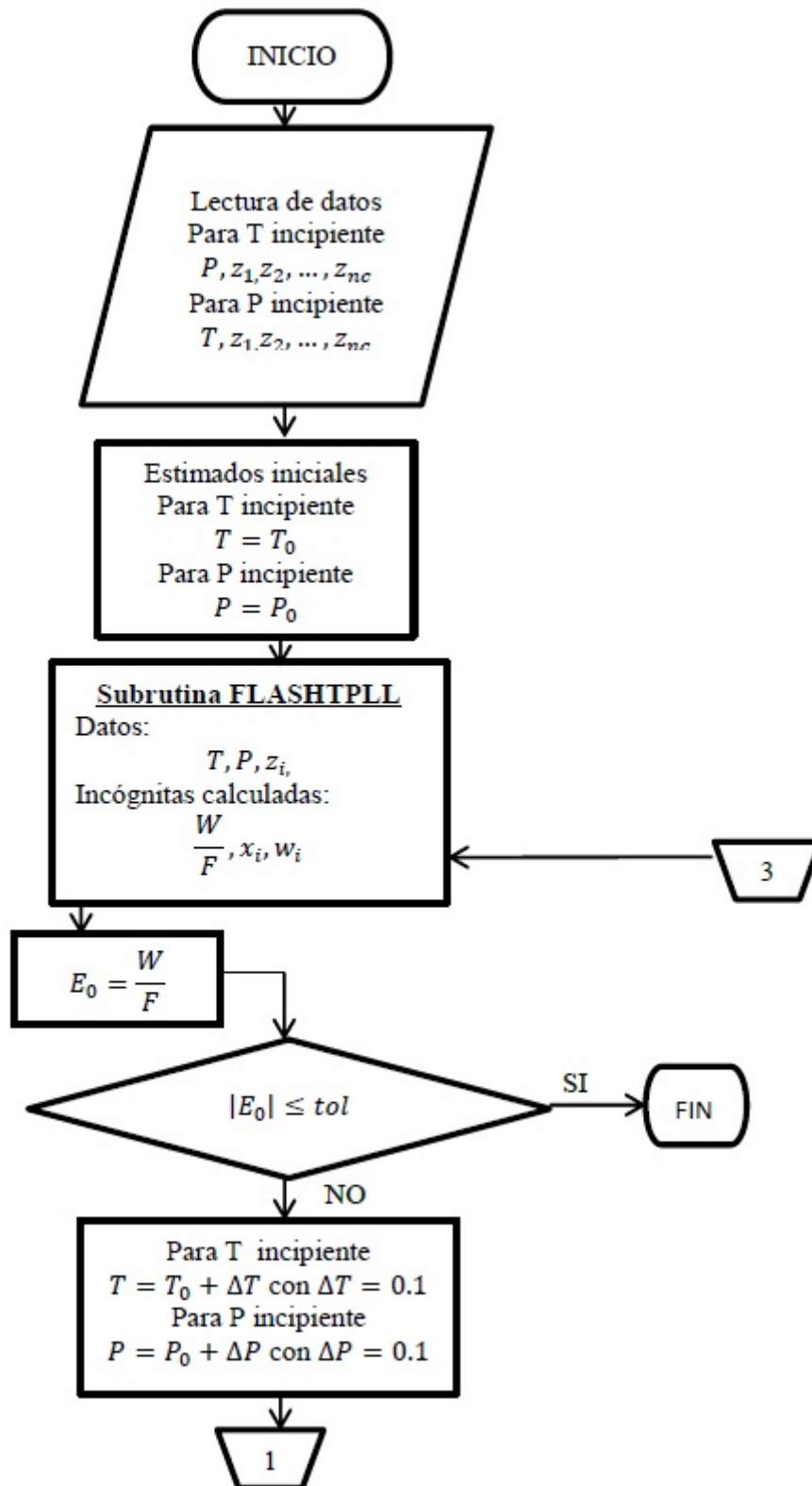


Figura 3.2.3: (1) Algoritmo de cálculo subrutinas TEMLL y PRESLL

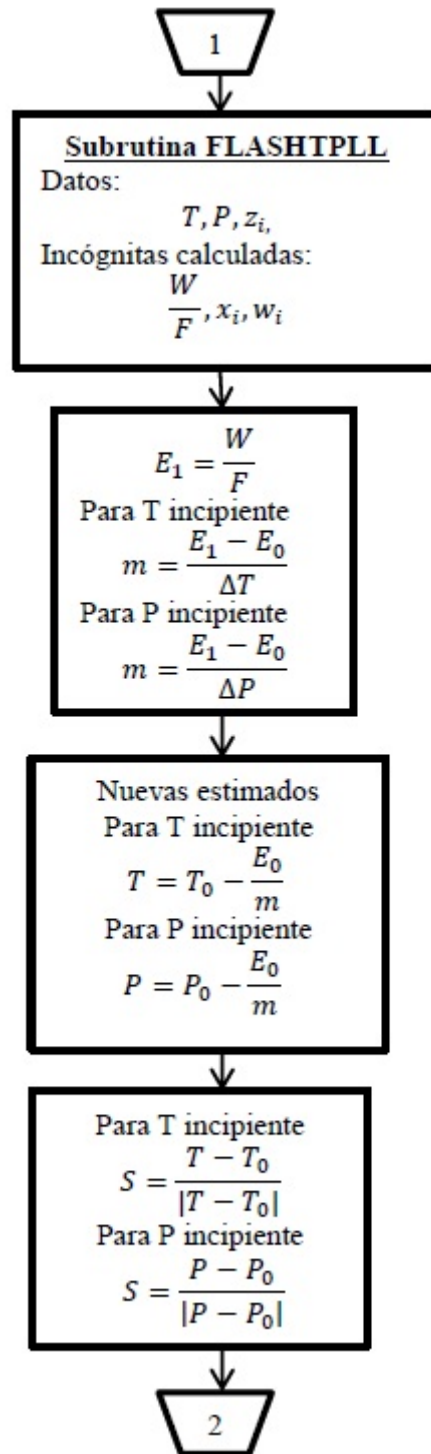


Figura 3.2.4: (2) Algoritmo de cálculo subrutinas TEMLL y PRESLL

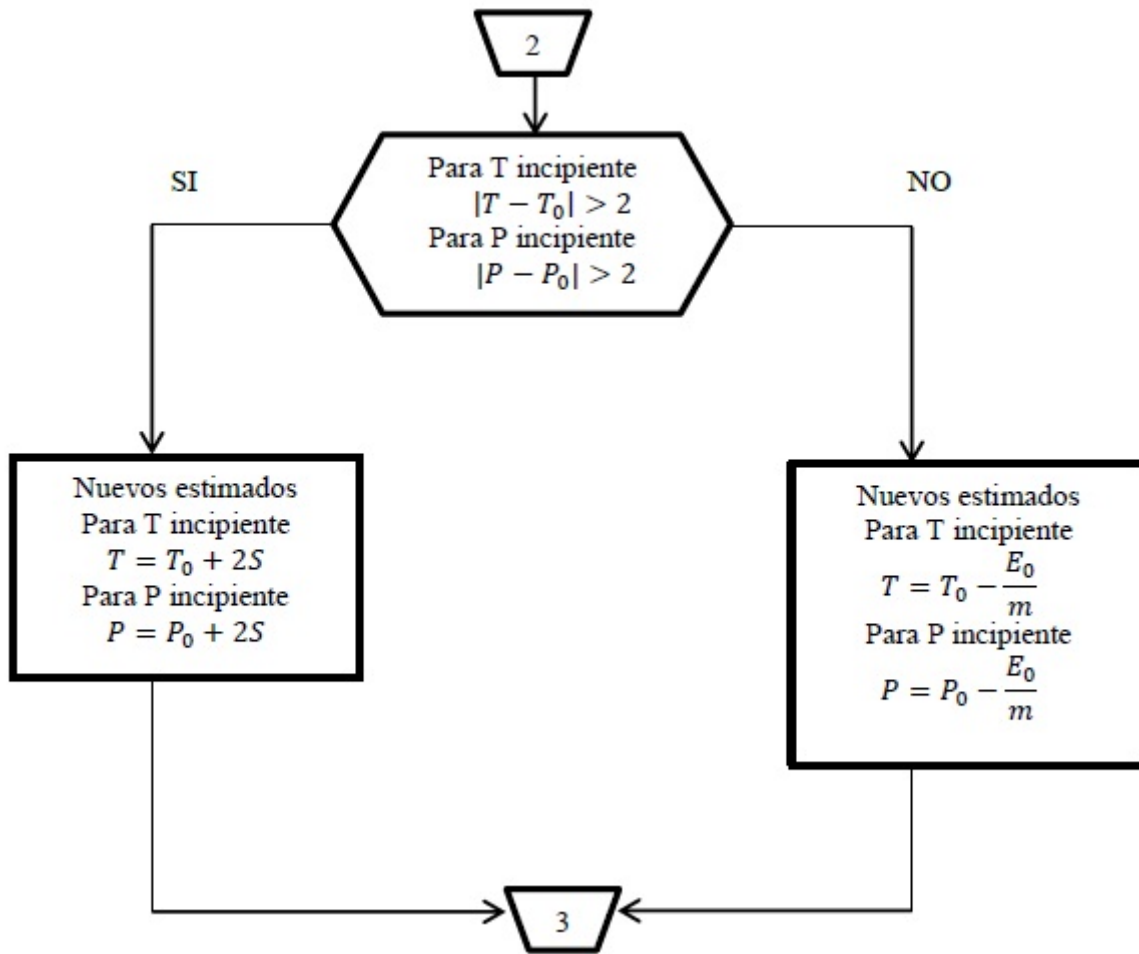


Figura 3.2.5: (3) Algoritmo de cálculo subrutinas TEMLL y PRESLL

### 3.2.3. Programa LEQLL

El programa LEQLL construye la línea de equilibrio líquido - líquido, que cumple con la condición dada por la ecuación 3.2.2, con puntos cuyas coordenadas son presión y temperatura incipientes. Como puede verse en el algoritmo de cálculo representado en las figuras 3.2.6, 3.2.7 y 3.2.8, el programa requiere de la información presentada en las tablas 3.1.1. Para los valores de temperatura, presión y composición del primer punto de la línea de equilibrio ir a la sección 3.4.1, con estos valores se ingresa al programa TEMLL donde calcula a la presión inicial  $P$ , una temperatura incipiente  $T_{inc}$ , posteriormente se realiza un incremento a esta temperatura, para ingresar con este valor de temperatura al programa PRESLL, de donde se obtiene una presión incipiente  $P_{inc}$ . A continuación realiza el cálculo de la variable  $m$ , ecuación 3.2.6.

$$m = \frac{P_{inc(i)} - P_{inc(i-1)}}{T_{inc(i)} - T_{inc(i-1)}} \quad (3.2.6)$$

La variable  $m$ , es fundamental para decidir si los incrementos se realizarán en la temperatura ó en la presión. Si  $|m| < 1$ , entonces el incremento debe realizarse en la temperatura. Si  $|m| \geq 1$ , entonces el incremento debe realizarse en la presión. Una vez realizado el incremento, ya sea en la temperatura o presión, se llama a la subrutina PRESLL ó bien a la subrutina TEMLL respectivamente. Cada vez que estos programas se ejecutan y se obtienen temperaturas o presiones incipientes para presiones o temperaturas dadas, estos valores, son almacenados en los vectores  $\bar{T}_{inc}$  y  $\bar{P}_{inc}$ , cuyo contenido se explica en la tabla 3.2.6 y que poseen una dimensión dada por la variable  $num$ , la cual aparece al inicio del diagrama para el algoritmo de cálculo. El programa LEQLL calcula las temperaturas y presiones incipientes que forman la línea de equilibrio líquido - líquido, pero no conoce en un principio, el comportamiento que tendrá esta línea, es por esta razón, que el programa realiza un escaneo, es decir, obtiene la variable  $m$  con los dos primeros puntos incipientes calculados y toma la decisión propia de esta variable, a continuación toma en cuenta la variable  $DIR$  y comienza el escaneo que consiste en los siguientes comandos del algoritmo de cálculo.

Si  $|m| < 1$  y  $DIR = 1$  entonces  $\Delta T < 0$

Si  $|m| < 1$  y  $DIR = 0$  entonces  $\Delta T > 0$

Si  $|m| \geq 1$  y  $DIR = 1$  tomará en cuenta, además de la inclinación de la pendiente, el signo de la pendiente.

Si  $m > 0$ , entonces  $\Delta P < 0$

Si  $m < 0$ , entonces  $\Delta P > 0$

Si  $|m| \geq 1$  y  $DIR = 0$  incrementa temperatura

Es importante señalar que estos comandos sólo son ejecutados para realizar el escaneo, es por eso que  $i = 3$  en el algoritmo de cálculo. Gracias a la variable  $DIR$ , basta con calcular dos puntos iniciales de temperatura y presión incipientes para garantizar la construcción completa de la línea de equilibrio líquido - líquido, y no sólo de una parte de ella.

### Variables de entrada para el programa LEQLL

El programa LEQLL utiliza las variables de las tablas 3.1.1 y 3.2.5.

Tabla 3.2.5: Variables de entrada para el programa LEQLL

Variable	Símbolo	Descripción
Composición global de la mezcla	$\bar{Z}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene las fracciones molares $z_i$ de cada componente en la mezcla
num	$num$	Dimensión de los vectores $\bar{P}_{inc}$ y $\bar{T}_{inc}$
DIR	$DIR$	Describe la dirección del cálculo
Presión	$P$	Presión del sistema
Temperatura	$T$	Temperatura inicial estimada
Composición de la fase líquida $L$	$\bar{X}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene estimados iniciales para las fracciones molares $x_i$ de cada componente en la fase líquida $L$
Composición de la fase líquida $W$	$\bar{W}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene estimados iniciales para las fracciones molares $w_i$ de cada componente en la fase líquida $W$

### Criterio para detener el programa LEQLL

El programa LEQLL se detiene cuando la función error  $E$ , ecuación 3.2.7, cumple con la condición  $E \leq tol$ . La función error tiende a cero, cuando nos acercamos a la región del punto crítico, ya que, las propiedades de la fase líquida  $L$  y la fase líquida  $W$  son iguales en este punto.

$$E = \sum_{i=1}^{n_C} |x_i - w_i| \quad (3.2.7)$$

### Variables calculadas por el programa LEQLL

El programa calcula las variables de la tabla 3.2.6, además de, las variables calculadas por los programas internos utilizados.

Tabla 3.2.6: Variables calculadas por el programa LEQLL

Variable	Símbolo	Descripción
Presión incipiente	$\bar{P}$	Vector con dimensión $num$ que contiene las presiones incipientes calculadas $P_{inc}$
Temperatura incipiente	$\bar{T}$	Vector con dimensión $num$ que contiene las temperaturas incipientes calculadas $T_{inc}$

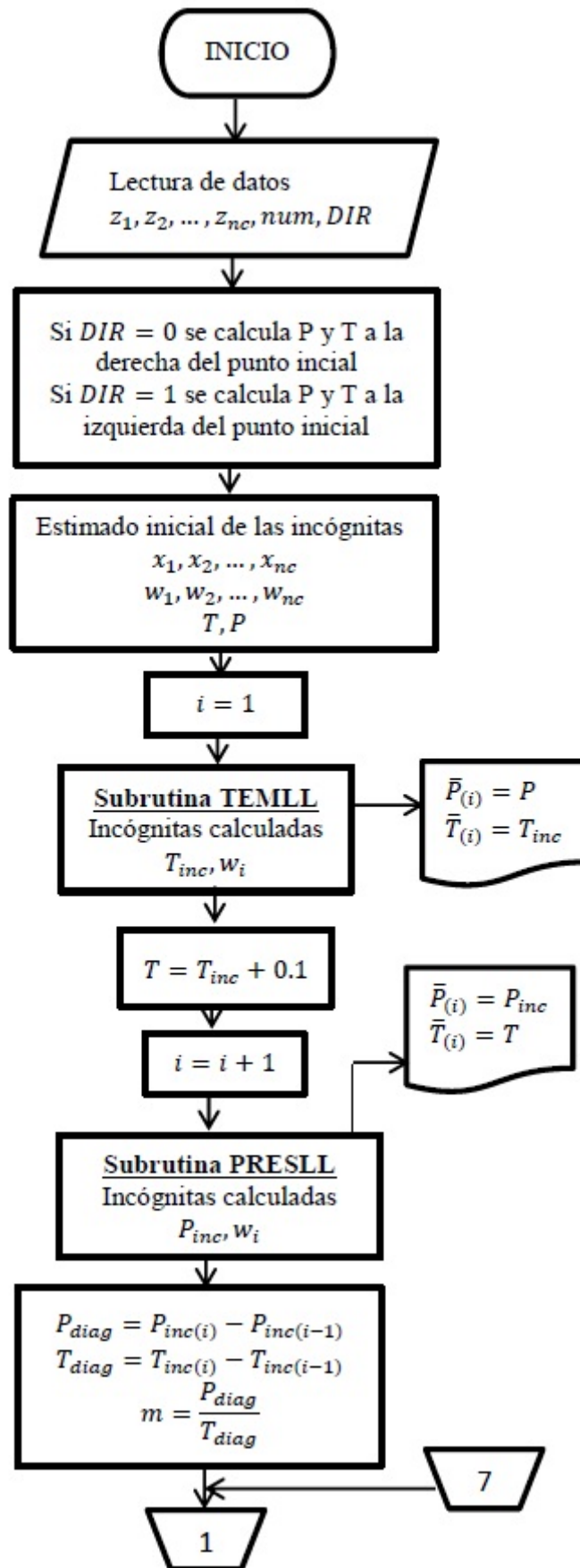


Figura 3.2.6: (1)Algoritmo de cálculo programa LEQLL

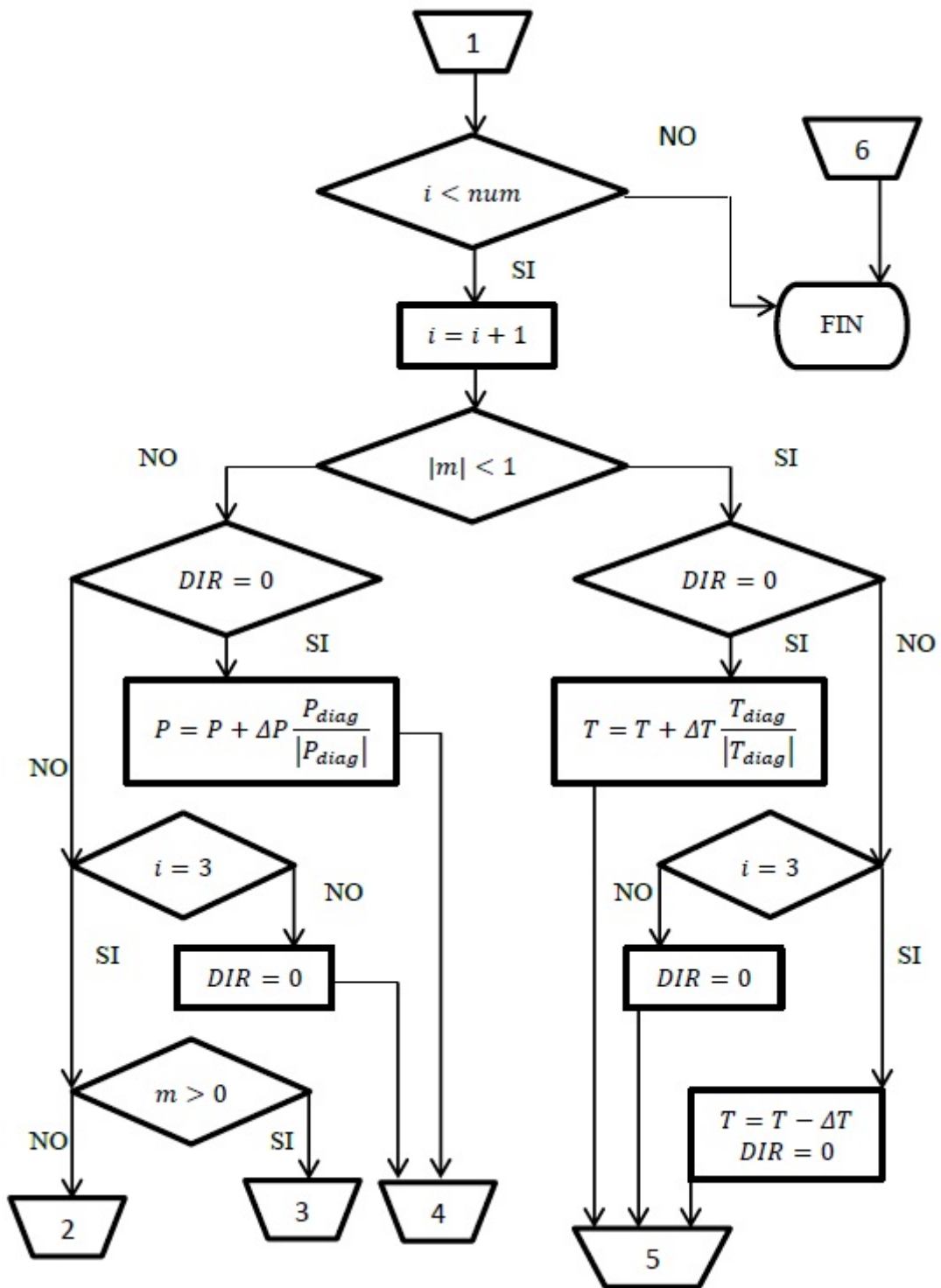


Figura 3.2.7: (2) Algoritmo de cálculo programa LEQLL



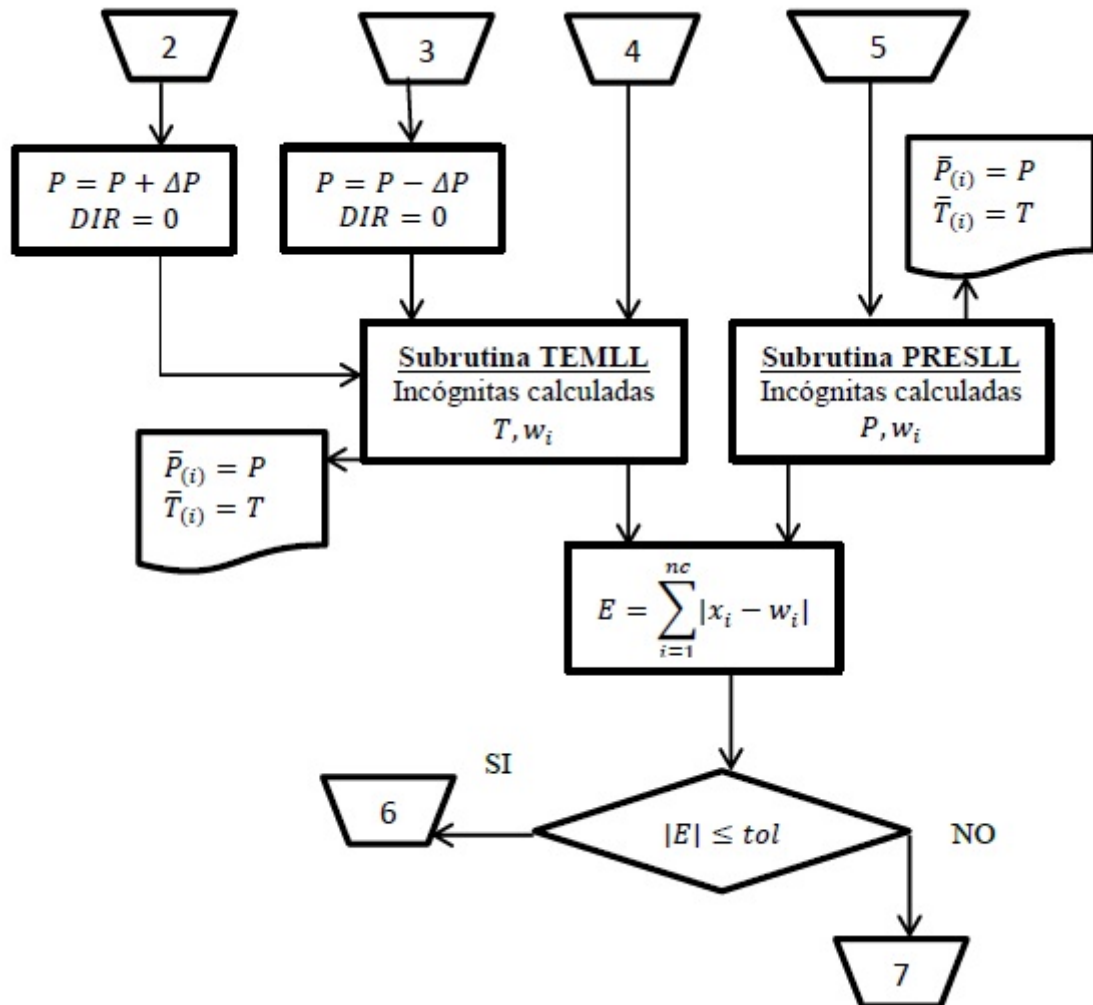


Figura 3.2.8: (3) Algoritmo de cálculo programa LEQLL

### 3.3. Líneas de equilibrio líquido - líquido - vapor

#### Programa LEQLLV

Existen dos tipos de líneas de equilibrio líquido - líquido - vapor (LLV) ambas, formadas por los puntos cuyas coordenadas son temperaturas y presiones incipientes, pero el primer tipo de línea, "línea de burbuja LLV", cumple con la condición de la ecuación 3.3.1 y el segundo tipo "Línea de rocío LLV", cumple con la ecuación 3.3.2.

$$\frac{V}{F} = 0 \quad (3.3.1)$$

$$\frac{W}{F} = 0 \quad (3.3.2)$$

La ecuación 3.3.1 significa que la fase vapor  $V$ , es despreciable, existe un equilibrio entre una fase líquida  $L$ , una segunda fase líquida  $W$  y una burbuja de la fase  $V$ .

La ecuación 3.3.2 quiere decir que la fase líquida  $W$ , es despreciable, es decir, la fase líquida  $L$  se encuentra en equilibrio con la fase vapor  $V$  y una gota de la segunda fase líquida  $W$ .

#### 3.3.1. Subrutina FLASTPLLV

Esta subrutina realiza cálculos flash para el equilibrio LLV, calcula las razones de flujo  $\frac{V}{F}$  y  $\frac{W}{F}$  a una temperatura y presión dadas. Sigue el algoritmo de cálculo representado en las figuras 3.3.1 y 3.3.2. La subrutina Newton que utiliza este programa no fue desarrollada en este proyecto.

#### Variables de entrada para la subrutina FLASHTPLLV

FLASHTPLLV utiliza las variables de entrada de las tablas 3.1.1 y 3.3.1.

Tabla 3.3.1: Variables de entrada para la subrutina FLASHTPLLV

Variable	Símbolo	Descripción
Composición global de la mezcla	$\bar{Z}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene las fracciones molares $z_i$ de cada componente en la mezcla
Temperatura	$T$	Temperatura del sistema
Presión	$P$	Presión del sistema
Composición de la fase líquida $L$	$\bar{X}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene estimados iniciales para las fracciones molares $x_i$ de cada componente en la fase líquida $L$
Composición de la fase vapor $V$	$\bar{Y}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene estimados iniciales para las fracciones molares $y_i$ de cada componente en la fase vapor $V$
Composición de la fase líquida $W$	$\bar{W}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene estimados iniciales para las fracciones molares $w_i$ de cada componente en la fase líquida $W$

### Criterio para detener la subrutina FLASHTPLLV

La subrutina calcula la función error  $E$ , dada por la ecuación 3.3.3.

$$E = \sum_{i=1}^{n_C} |y_i \hat{\varphi}_i^V - x_i \hat{\varphi}_i^L| + |w_i \hat{\varphi}_i^W - x_i \hat{\varphi}_i^L| \quad (3.3.3)$$

La subrutina se detiene cuando se cumple la condición  $E \leq tol$ . Esto significa que se cumple la condición de equilibrio dada por las ecuaciones 3.3.4 y 3.3.5.

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (3.3.4)$$

$$\hat{f}_i^W = \hat{f}_i^L \quad (3.3.5)$$

**Variables calculadas por la subrutina FLASHTPLLV**

Las variables calculadas por la subrutina FLASHTPLLV se encuentran en la tabla 3.3.2.

Tabla 3.3.2: Variables calculadas por la subrutina FLASHTPLLV

Variable	Símbolo	Descripción
Razón de flujo	$\frac{V}{F}$	Razón de flujo calculada entre la fase vapor $V$ y el flujo total de la mezcla $F$
Razón de flujo	$\frac{W}{F}$	Razón de flujo calculada entre la fase líquida $W$ y el flujo total de la mezcla $F$
Composición de la fase líquida $L$	$\bar{X}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene las fracciones molares $x_i$ calculadas de cada componente en la fase líquida $L$
Composición de la fase vapor $V$	$\bar{Y}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene las fracciones molares $y_i$ calculadas de cada componente en la fase vapor $V$
Composición de la fase líquida $W$	$\bar{W}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene las fracciones molares $w_i$ calculadas de cada componente en la fase líquida $W$

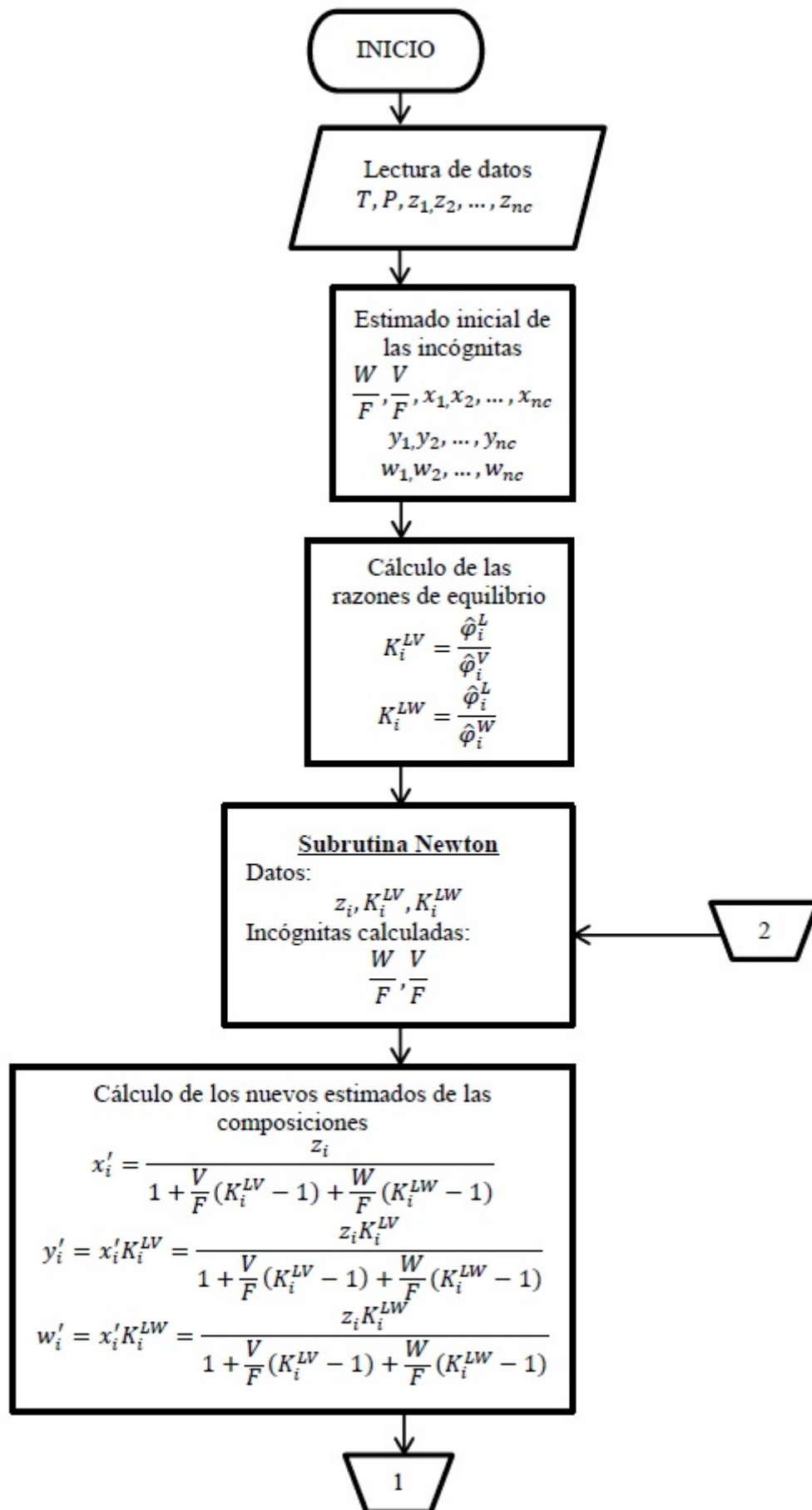


Figura 3.3.1: (1) Algoritmo de cálculo subrutina FLASH TPLLV

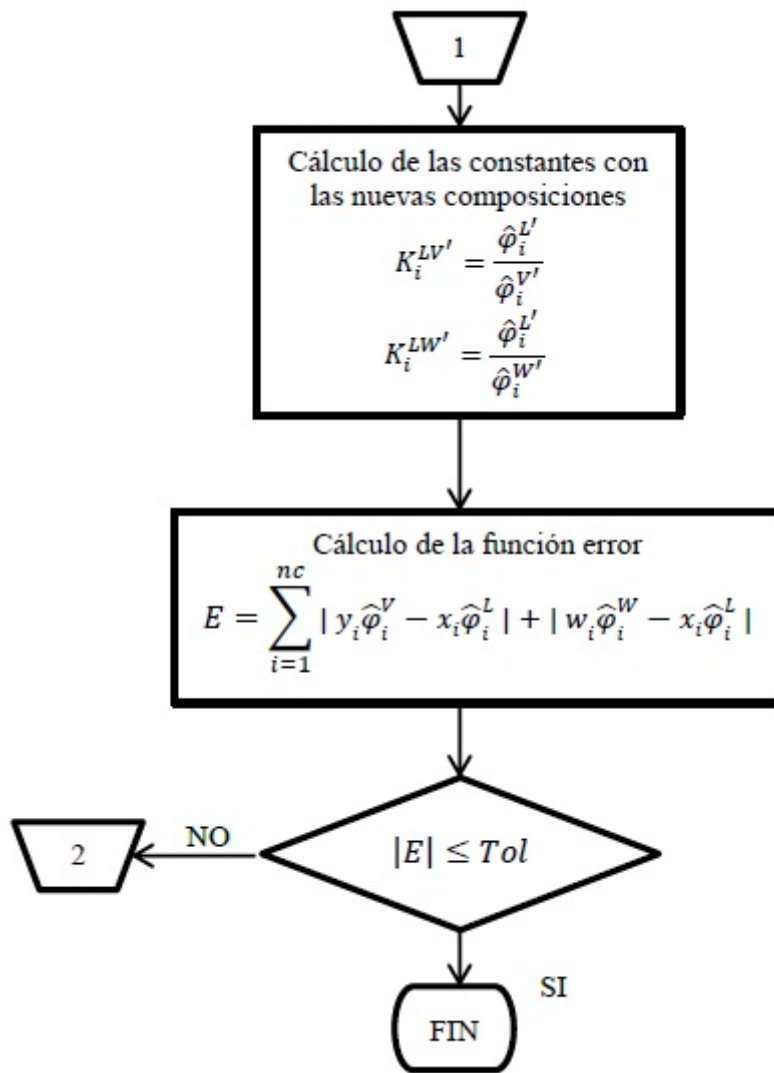


Figura 3.3.2: (2) Algoritmo de cálculo subrutina FLASHTPLLV

### 3.3.2. Subrutina TEMLLV y Subrutina PRESLLV

La subrutina TEMLLV y la subrutina PRESLLV, se encargan de calcular la temperatura y presión incipientes para el equilibrio LLV, respectivamente. Ya sea a la condición dada por la ecuación 3.3.1 ó bien por la ecuación 3.3.2. Estas subrutinas siguen el algoritmo de cálculo de las figuras 3.3.3, 3.2.4 y 3.2.5.

#### Variables de entrada para las subrutinas TEMLLV y PRESLLV

Las variables de entrada para las subrutinas se encuentran en la tabla 3.3.3. Además de las variables de entrada que la subrutina interna, FLASHLLV utilizada por TEMLLV ó PRESLLV requiere.

#### Criterio para detener las subrutinas TEMLLV y PRESLLV

Para detener el cálculo de ambas subrutinas existe una función error  $E_0$ , que depende del tipo de línea de equilibrio LLV que se esté calculando.

$$E_0 = \frac{V}{F} \quad (3.3.6)$$

$$E_0 = \frac{W}{F} \quad (3.3.7)$$

La función error está dada por la ecuación 3.3.6 si se construye la línea de puntos de burbuja LLV, y por la ecuación 3.3.7 si se construye la línea de puntos de rocío LLV. Las subrutinas se detienen cuando la función error cumple la condición  $E_0 \leq tol$ . Se eligió este criterio para detener la subrutina, pues en los puntos incipientes las razones de flujo  $\frac{V}{F}$  y  $\frac{W}{F}$  son iguales a cero.

#### Variables calculadas por las subrutinas TEMLLV y PRESLLV

Las subrutinas calculan las variables de la tabla 3.3.4.

Tabla 3.3.3: Variables de entrada para las subrutinas TEMLLV Y PRESLLV

Variable	Símbolo	Descripción
Composición global de la mezcla	$\bar{Z}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene las fracciones molares $z_i$ de cada componente en la mezcla
Temperatura	$T$	Temperatura inicial estimada (Sólo para la subrutina PRESLLV)
Presión	$P$	Presión inicial estimada (Sólo para la subrutina TEMLLV)
Composición de la fase líquida $L$	$\bar{X}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene estimados iniciales para las fracciones molares $x_i$ de cada componente en la fase líquida $L$
Composición de la fase vapor $V$	$\bar{Y}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene estimados iniciales para las fracciones molares $y_i$ de cada componente en la fase vapor $V$
Composición de la fase líquida $W$	$\bar{W}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene estimados iniciales para las fracciones molares $w_i$ de cada componente en la fase líquida $W$
Bandera	$ie$	Si $ie = 0$ se asigna un valor de $\frac{V}{F} = 0$ , es decir calcula temperatura ó presión de burbuja líquido - líquido - vapor. Si $ie = 1$ se asigna un valor de $\frac{W}{F} = 0$ , es decir calcula temperatura ó presión de rocío líquido - líquido - vapor.



Tabla 3.3.4: Variables calculadas por las subrutinas TEMLLV y PRESLLV

Variable	Símbolo	Descripción
Temperatura	$T$	Temperatura incipiente LLV (Sólo para subrutina TEMLLV)
Presión	$P$	Presión incipiente LLV (Sólo para subrutina PRESLLV)
Composición de la fase líquida $L$	$\bar{X}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene las fracciones molares $x_i$ calculadas de cada componente en la fase líquida $L$
Composición de la fase vapor $V$	$\bar{Y}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene las fracciones molares $y_i$ calculadas de cada componente en la fase vapor $V$
Composición de la fase líquida $W$	$\bar{W}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene las fracciones molares $w_i$ calculadas de cada componente en la fase líquida $W$

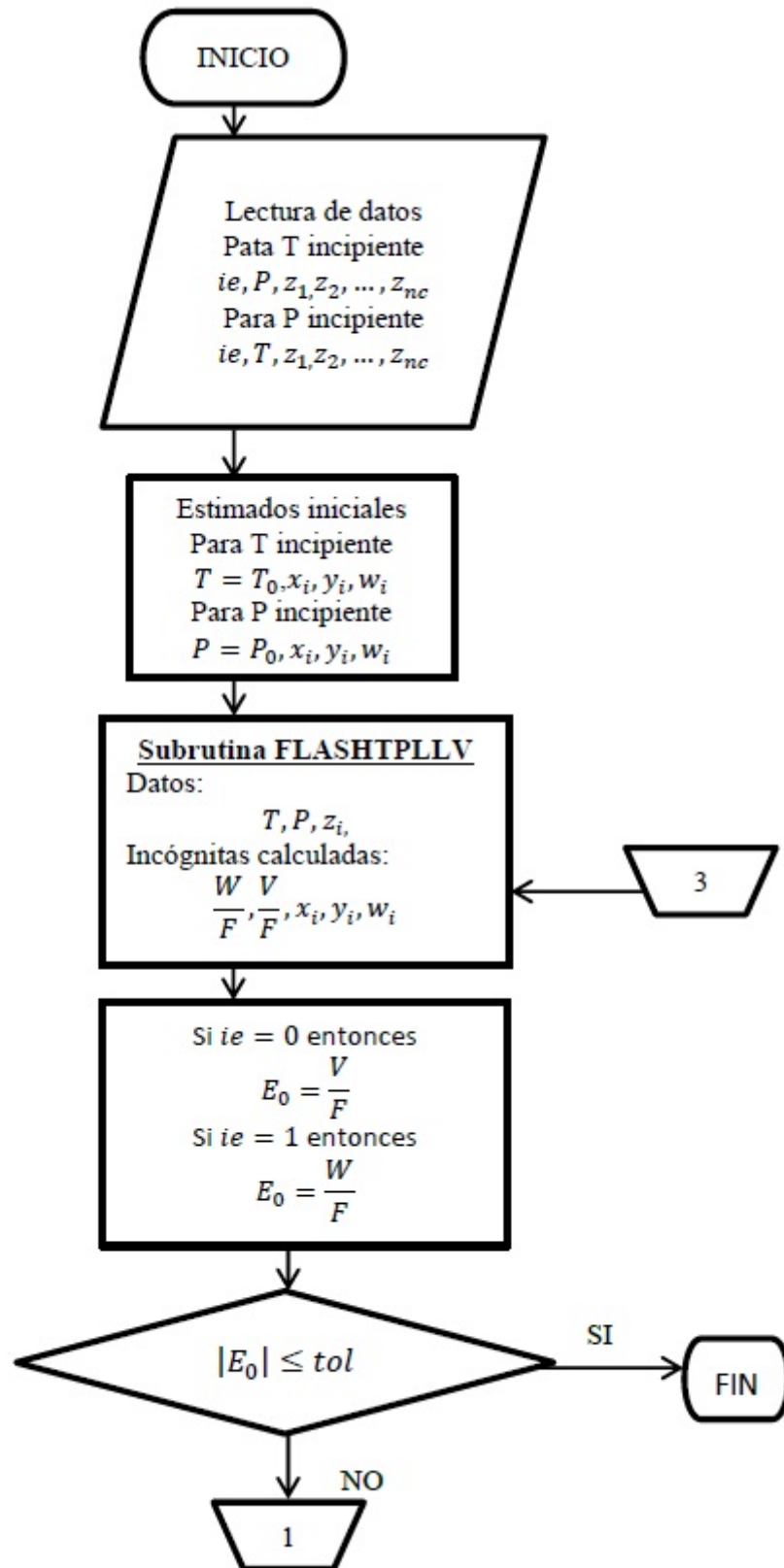


Figura 3.3.3: (1) Algoritmo de cálculo subrutina TEMLLV y PRESLLV

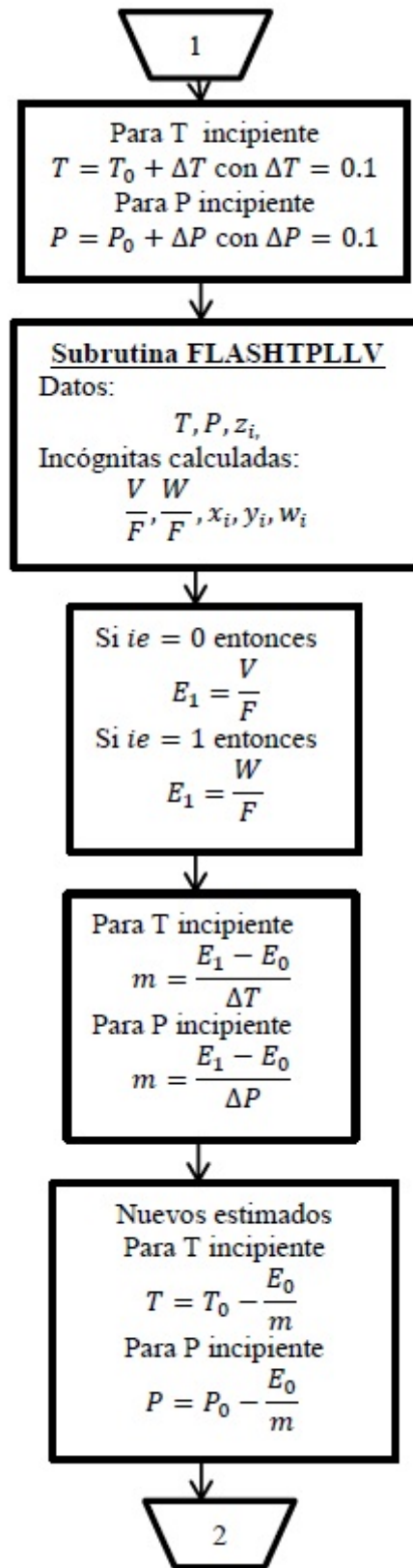


Figura 3.3.4: (2) Algoritmo de cálculo subrutina TEMLLV y PRESLLV

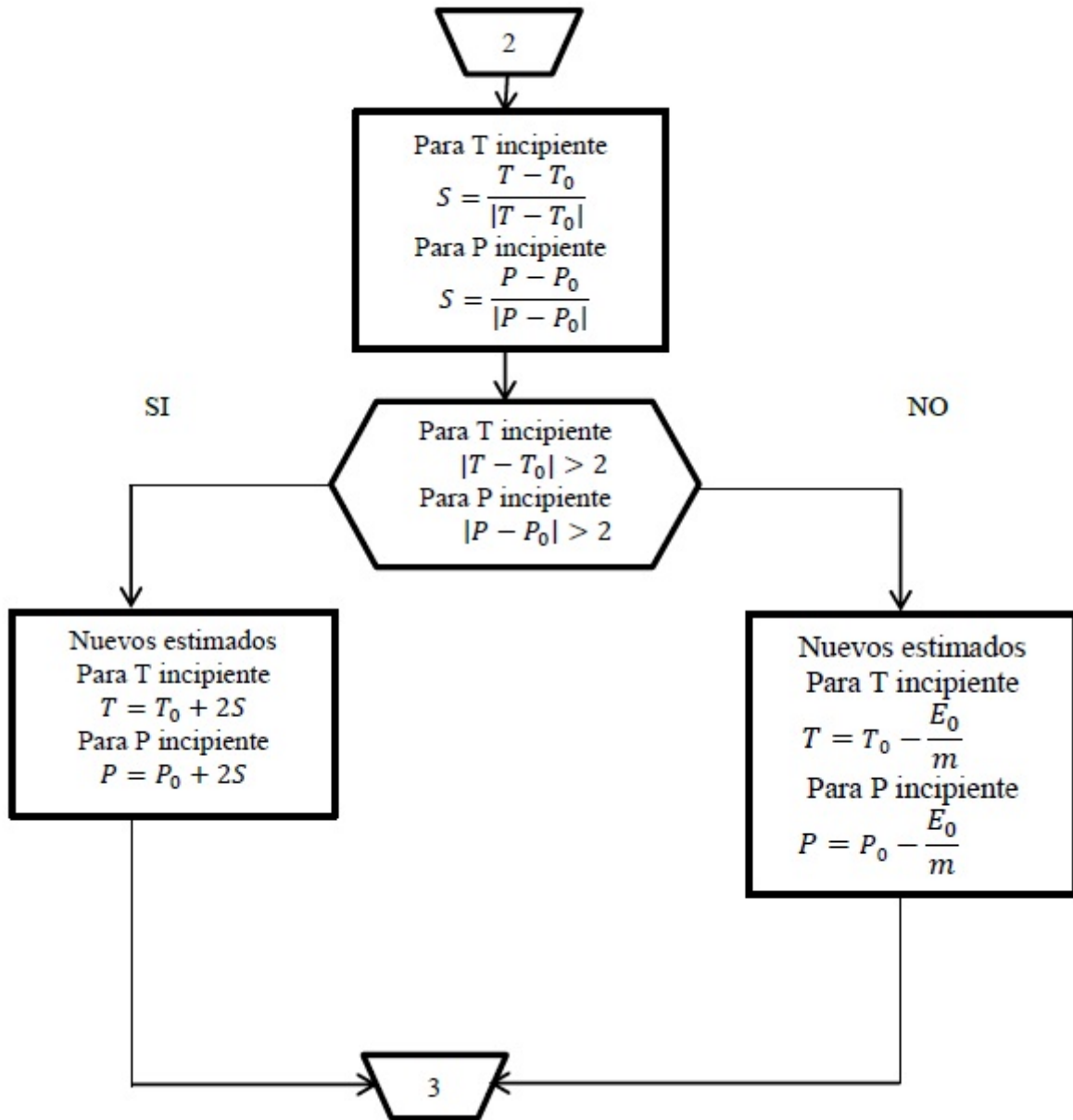


Figura 3.3.5: (3) Algoritmo de cálculo subrutina TEMLLV y PRESLLV

### 3.3.3. Programa LEQLLV

El programa LEQLLV se encarga de la construcción de las líneas de equilibrio LLV. Sigue el algoritmo de cálculo de las figuras 3.3.6, 3.3.7 y 3.3.8. Después de recopilar la información necesaria para comenzar con el algoritmo de cálculo, el programa LEQLLV requiere de los valores de: temperatura, presión y composición que corresponden al primer punto de la línea de equilibrio LEQLLV, los cuales se obtienen del programa DIAGRAMA LLV 3.4.1. El programa LEQLLV comienza por llamar a la subrutina TEMLLV la cual, calcula la primera temperatura incipiente a la presión inicial dada. Se incrementa esta temperatura calculada y se ingresa con este valor a la subrutina PRESLLV, que calcula una presión incipiente a la temperatura incrementada. Posteriormente, incrementa esta presión para ingresar a la subrutina TEMLLV y obtener una nueva temperatura incipiente a la presión incrementada. Enseguida, aparece en el diagrama del algoritmo de cálculo la variable  $m$ , dada por la ecuación 3.3.8.

$$m = \frac{P_{inc(i)} - P_{inc(i-1)}}{T_{inc(i)} - T_{inc(i-1)}} \quad (3.3.8)$$

El programa LEQLLV funciona haciendo una serie de incrementos a las variables temperatura y presión, pero debe tener el criterio idóneo para saber, sobre qué variable es correcto realizar dicho incremento, es ésta la función de la variable  $m$ .

Si  $|m| < 1$  entonces el incremento se realizará en la temperatura.

Si  $|m| \geq 1$  entonces el incremento será realizado en la presión.

Después de haber realizado el incremento en la temperatura ó la presión, el programa LEQLLV ejecuta las subrutinas PRESLLV ó TEMLLV respectivamente. La variable  $num$  que aparece en el diagrama de flujo hace referencia al tamaño de los vectores que alojarán las temperaturas y las presiones incipientes calculadas.

#### Variables de entrada para el programa LEQLLV

El programa LEQLLV utiliza las variables de entrada de la tabla 3.3.5. Además de las variables que cada subrutina interna requiere.

Tabla 3.3.5: Variables de entrada para el programa LEQLLV

Variable	Símbolo	Descripción
Composición global de la mezcla	$\bar{Z}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene las fracciones molares $z_i$ de cada componente en la mezcla
num	$num$	Variable que representa la extensión de los vectores que almacenarán las temperaturas y presiones incipientes LLV.
Temperatura	$T$	Temperatura inicial estimada
Presión	$P$	Presión inicial estimada
Composición de la fase líquida $L$	$\bar{X}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene estimados iniciales para las fracciones molares $x_i$ de cada componente en la fase líquida $L$
Composición de la fase vapor $V$	$\bar{Y}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene estimados iniciales para las fracciones molares $y_i$ de cada componente en la fase vapor $V$
Composición de la fase líquida $W$	$\bar{W}$	Vector con dimensión $n_C$ que contiene estimados iniciales para las fracciones molares $w_i$ de cada componente en la fase líquida $W$
Bandera	$ie$	Si $ie = 0$ se asigna un valor de $\frac{V}{F} = 0$ , es decir, calcula temperatura ó presión de burbuja líquido - líquido - vapor. Si $ie = 1$ se asigna un valor de $\frac{W}{F} = 0$ , es decir calcula temperatura ó presión de rocío líquido - líquido - vapor.

### Criterio para detener el programa LEQLLV

Este programa cuenta con una función error  $E$ , dada por la ecuación 3.3.9. El programa se detiene cuando se cumple la condición  $E \leq tol$ .

$$E = \sum_{i=1}^{n_C} |y_i - w_i| \quad (3.3.9)$$

Cuando las condiciones de temperatura y presión se acercan al punto crítico, las propiedades en la fase vapor  $V$  y la fase líquida  $W$  son semejantes; por esta razón, la función error tiende a cero, y los cálculos que realiza el programa LEQLLV en la vecindad del punto crítico, dada por la tolerancia.

### Variables calculadas por el programa LEQLLV

El programa LEQLLV calcula las variables de la tabla 3.3.6, además de las variables que cada subrutina interna calcula.

Tabla 3.3.6: Variables calculadas por el programa LEQLLV

Variable	Símbolo	Descripción
Presión de burbuja LLV	$\bar{P}_b$	Vector con dimensión $num$ que contiene las presiones de burbuja LLV calculadas $P_b$
Temperatura de burbuja LLV	$\bar{T}_b$	Vector con dimensión $num$ que contiene las temperaturas de burbuja LLV calculadas $T_b$
Presión de rocío LLV	$\bar{P}_r$	Vector con dimensión $num$ que contiene las presiones de rocío LLV calculadas $P_r$
Temperatura de rocío LLV	$\bar{T}_r$	Vector con dimensión $num$ que contiene las temperaturas de rocío LLV calculadas $T_b$

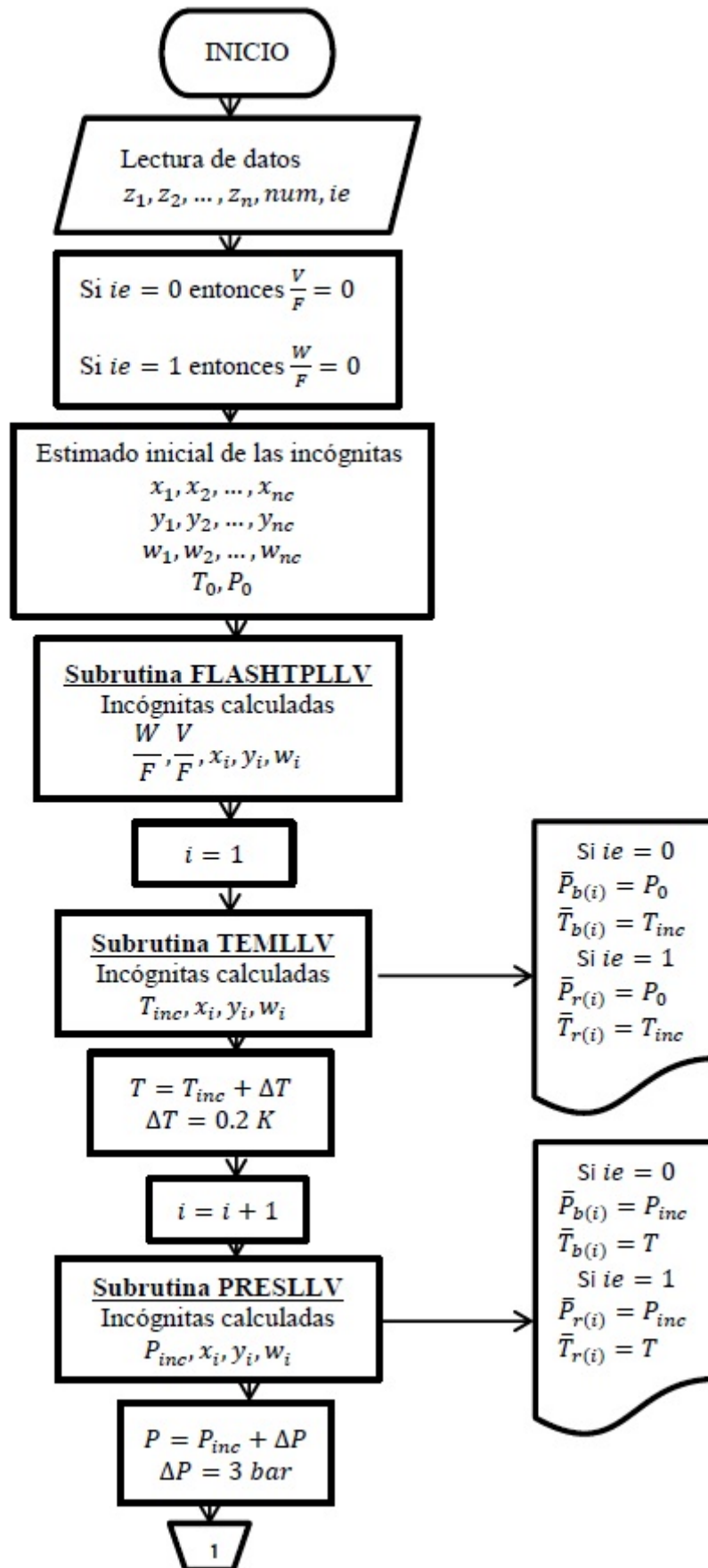


Figura 3.3.6: (1) Algoritmo de cálculo programa LEQLLV



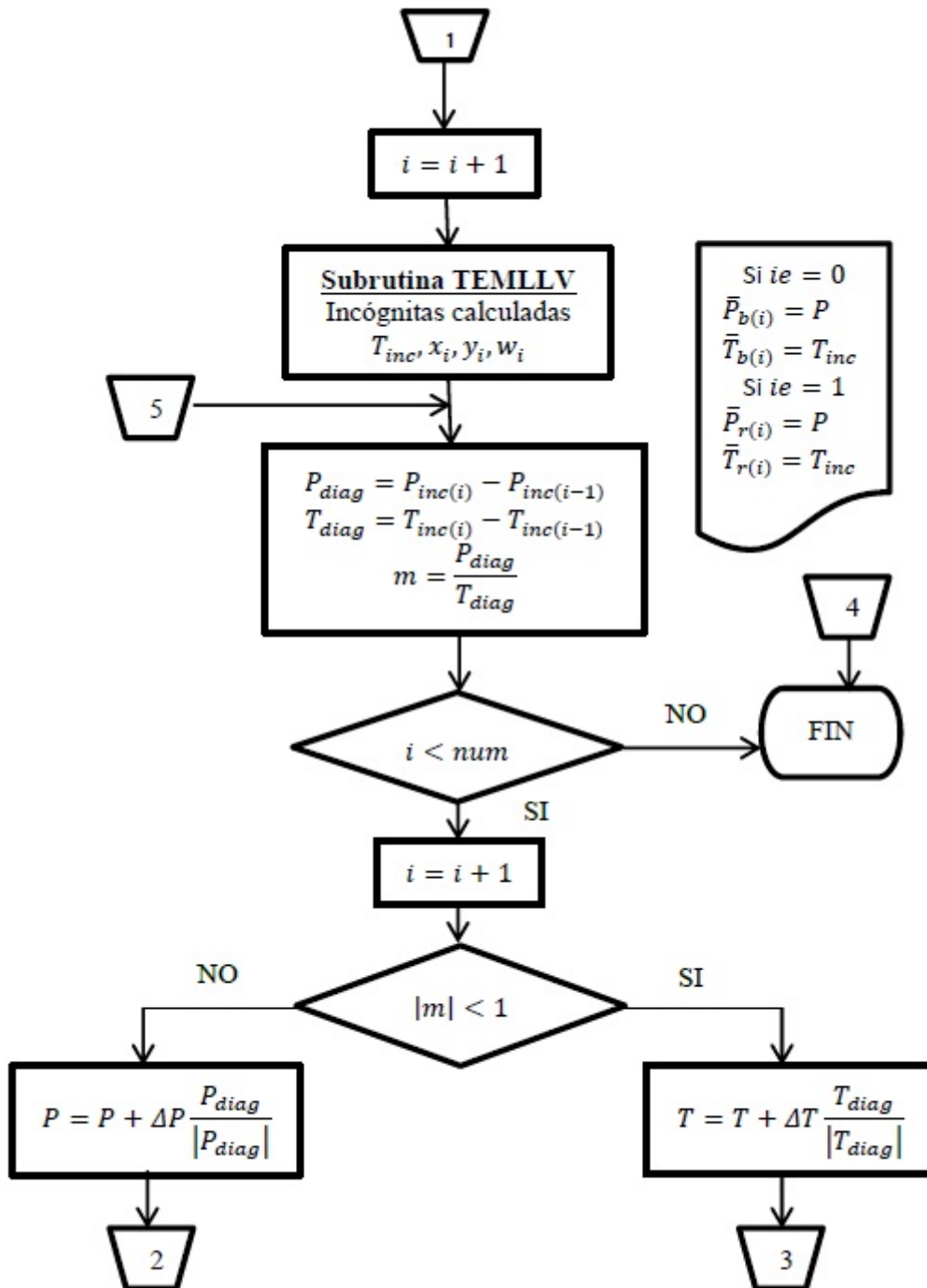


Figura 3.3.7: (2) Algoritmo de cálculo programa LEQLLV

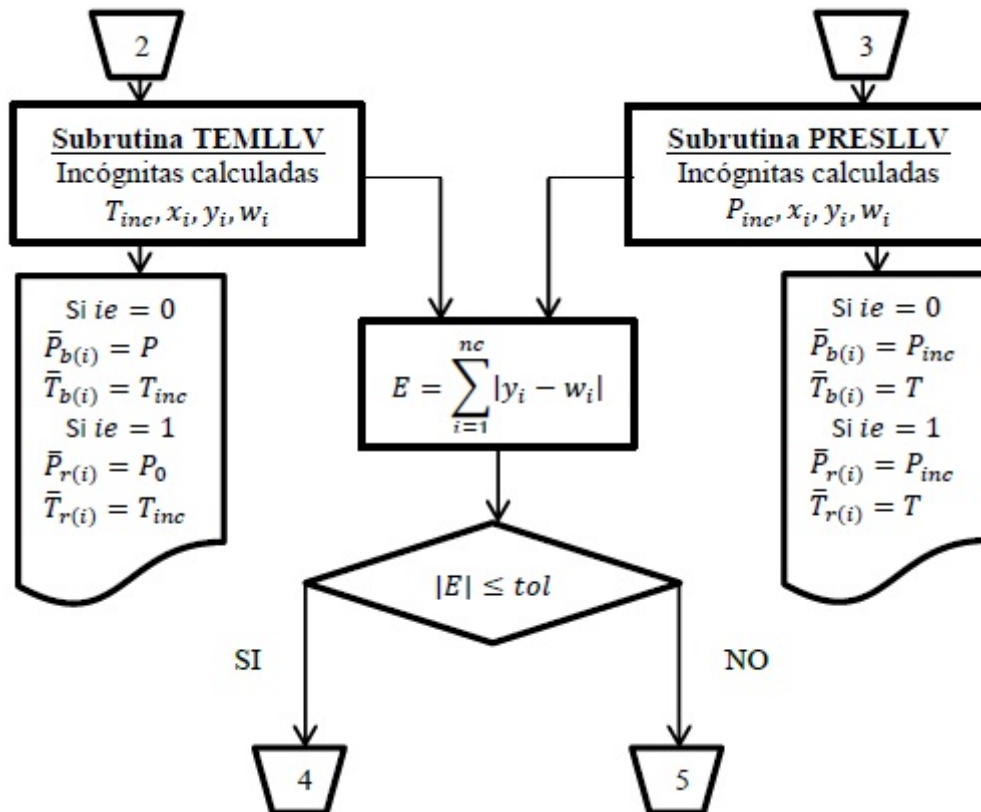


Figura 3.3.8: (3) Algoritmo de cálculo programa LEQLLV

### 3.4. Programa de construcción de las líneas de equilibrio:

#### Programa DIAGRAMA LLV

Una vez explicado el funcionamiento de los programas que construyen las líneas de equilibrio, surge una pregunta importante. ¿Cual es el primer punto de temperatura, presión y composición para la construcción de las líneas de equilibrio?. Este programa, utiliza todas las subrutinas que han sido mencionadas hasta ahora, es por eso que, era necesario explicar, en primera instancia, el funcionamiento de cada subrutina. El programa DIAGRAMA LLV, utiliza un valor de presión baja  $P = 3bar$  y un valor de temperatura  $T = 800K$ , de esta forma con baja presión y alta temperatura esperamos que la mezcla exista en fase vapor  $V$ . A continuación el programa DIAGRAMA LLV calcula una temperatura de rocío y a partir de este valor, hace decrementos en la temperatura a la presión inicial dada, manteniéndolo la presión constante. Para cada temperatura efectúa cálculos flash líquido-vapor, flash líquido-líquido y flash líquido-líquido-vapor. Para cada punto se obtiene una serie de información, pero las razones de flujo posibles  $\frac{V}{F}$ ,  $\frac{L}{F}$ ,  $\frac{W}{F}$  para cada equilibrio LV, LL y LLV, junto con las energías de Gibbs divididas por la constante  $R$  y la temperatura  $G/RT_{(LV)}$ ,  $G/RT_{(LL)}$  y  $G/RT_{(LLV)}$ , son las variables que utiliza este programa para elegir las fases más estables. Es posible que exista solución a los tres equilibrios de fase LV, LL y LLV para determinados valores de temperatura y presión, es por esto, que el programa debe discriminar con los criterios necesarios y elegir las fases más estables a las condiciones dadas. El primero de estos criterios se refiere al número de iteraciones que realiza cada flash. El número de iteraciones que realiza cada flash debe cumplir con la condición de la ecuación 3.4.1, entonces se almacena la información necesaria (razones de flujo y energías de Gibbs).

$$iteraciones \leq 250 \tag{3.4.1}$$

El flash que no cumple con el criterio de la ecuación 3.4.1, es discriminado porque no alcanzó la convergencia, y los cálculos flash sobrantes son sometidos al segundo criterio de discriminación, las fracciones de fase deben cumplir con la ecuación 3.4.2.

$$0 \leq \frac{V}{F}, \frac{L}{F}, \frac{W}{F} \leq 1 \tag{3.4.2}$$

El cálculo flash que no cumpla con la condición de la ecuación 3.4.2 es discriminado, y los cálculos flash que cumplen con dicha ecuación son sometidos al tercer y último criterio. El tercer criterio es el más importante, pues es el que se refiere a la estabilidad de fases específicamente. Utiliza el principio de que la condición más estable LV, LL O LLV es aquella que presenta la menor energía de Gibbs, entonces, en este criterio, se comparan los valores de la energía libre de Gibbs divididos por la constante  $R$  y la temperatura, calculados para cada flash. De manera que, existen las siguientes posibilidades:

a) Si  $G/RT_{(LV)} < G/RT_{(LL)} \wedge G/RT_{(LV)} < G/RT_{(LLV)}$

Condiciones de equilibrio más estables:  $L-V$ .

b) Si  $G/RT_{(LL)} < G/RT_{(LV)} \wedge G/RT_{(LL)} < G/RT_{(LLV)}$

Condiciones de equilibrio más estables:  $L-W$ .

c) Si  $G/RT_{(LLV)} < G/RT_{(LL)} \wedge G/RT_{(LLV)} < G/RT_{(LV)}$

Condiciones de equilibrio más estables:  $L-V-W$ .

Los criterios de discriminación deben ser cumplidos en el orden en que fueron mencionados. El programa DIAGRAMA LLV se encarga además, de la localización de puntos incipientes, monitoreando las fracciones de fase. Si alguna de estas razones se acerca a cero ó a uno, el programa calcula el punto incipiente existente, estos puntos nos permiten ver la transición entre las fases. Las condiciones de temperatura, presión y composición en los puntos incipientes serán precisamente los valores necesarios para ingresar a cada programa de construcción de línea de equilibrio.

### **Variables de entrada para el programa DIAGRAMA LLV**

El programa DIAGRAMA LLV sigue el algoritmo de cálculo de las figuras 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3 y 3.4.4. Dicho programa requiere de las variables presentadas en las tablas 3.1.1 y 3.4.1.

Tabla 3.4.1: Variables de entrada para el programa DIAGRAMA LLV

Variable	Símbolo	Descripción
Presión inicial	$P$	Presión inicial
Temperatura inicial	$T$	Temperatura inicial
Temperatura usuario	$T_u$	Temperatura dada por el usuario
Composición global de la mezcla	$\bar{z}$	Vector con dimensión ( $n_c$ ), contiene las fracciones molares de cada componente $i$ de la mezcla
Bandera	$ie$	$ie = 2$ se asigna un valor de $\frac{V}{F} = 1$ , es decir, calcula temperatura de rocío.

### Criterio para detener el programa DIAGRAMA LLV

El programa DIAGRAMA LLV realiza, como ya fue mencionado, decrementos en la temperatura a una presión constante, el programa se detiene cuando se alcanza un valor de temperatura que cumpla con la condición dada por la ecuación 3.4.3

$$T \leq T_u \tag{3.4.3}$$

### Variables calculadas por el programa DIAGRAMA LLV

Tabla 3.4.2: Variables calculadas por el programa DIAGRAMA LLV

Variable	Símbolo	Descripción
Razón de flujo $\frac{V}{F(LV)}$	$VF1$	Razón de flujo de fase vapor $V$ y flujo de la mezcla $F$ ; $\frac{V}{F(LV)}$ para cálculo en el equilibrio liquido-vapor.
Razón de flujo $\frac{L}{F(LV)}$	$LF1$	Razón de flujo de fase líquida $L$ y flujo de la mezcla $F$ ; $\frac{L}{F(LV)}$ para cálculo en el equilibrio liquido-vapor.
Razón de flujo $\frac{W}{F(LL)}$	$WF2$	Razón de flujo de fase líquida $W$ y flujo de la mezcla $F$ ; $\frac{W}{F(LL)}$ para cálculo en el equilibrio liquido-Líquido.
Razón de flujo $\frac{L}{F(LL)}$	$LF2$	Razón de flujo de fase líquida $L$ y flujo de la mezcla $F$ ; $\frac{L}{F(LL)}$ para cálculo en el equilibrio liquido-líquido.
Razón de flujo $\frac{V}{F(LLV)}$	$VF3$	Razón de flujo de fase vapor $V$ y flujo de la mezcla $F$ ; $\frac{V}{F(LLV)}$ para cálculo en el equilibrio liquido-líquido-vapor.
Razón de flujo $\frac{L}{F(LLV)}$	$LF3$	Razón de flujo de fase líquida $L$ y flujo de la mezcla $F$ ; $\frac{L}{F(LLV)}$ para cálculo en el equilibrio liquido-líquido-vapor.
Razón de flujo $\frac{W}{F(LLV)}$	$WF3$	Razón de flujo de fase líquida $W$ y flujo de la mezcla $F$ ; $\frac{W}{F(LLV)}$ para cálculo en el equilibrio liquido-líquido-vapor.
Energía de Gibbs equilibrio LV	$GRT1$	Energía libre de Gibbs, dividida por la constante $R$ de los gases y la temperatura $T$ , para el equilibrio líquido-vapor con la subrutina FLASHTPLV
Energía de Gibbs equilibrio LL	$GRT2$	Energía libre de Gibbs, dividida por la constante $R$ de los gases y la temperatura $T$ , para el equilibrio líquido-líquido con la subrutina FLASHTPLL
Energía de Gibbs equilibrio LLV	$GRT3$	Energía libre de Gibbs, dividida por la constante $R$ de los gases y la temperatura $T$ , para el equilibrio líquido-líquido-vapor con la subrutina FLASHTPLL

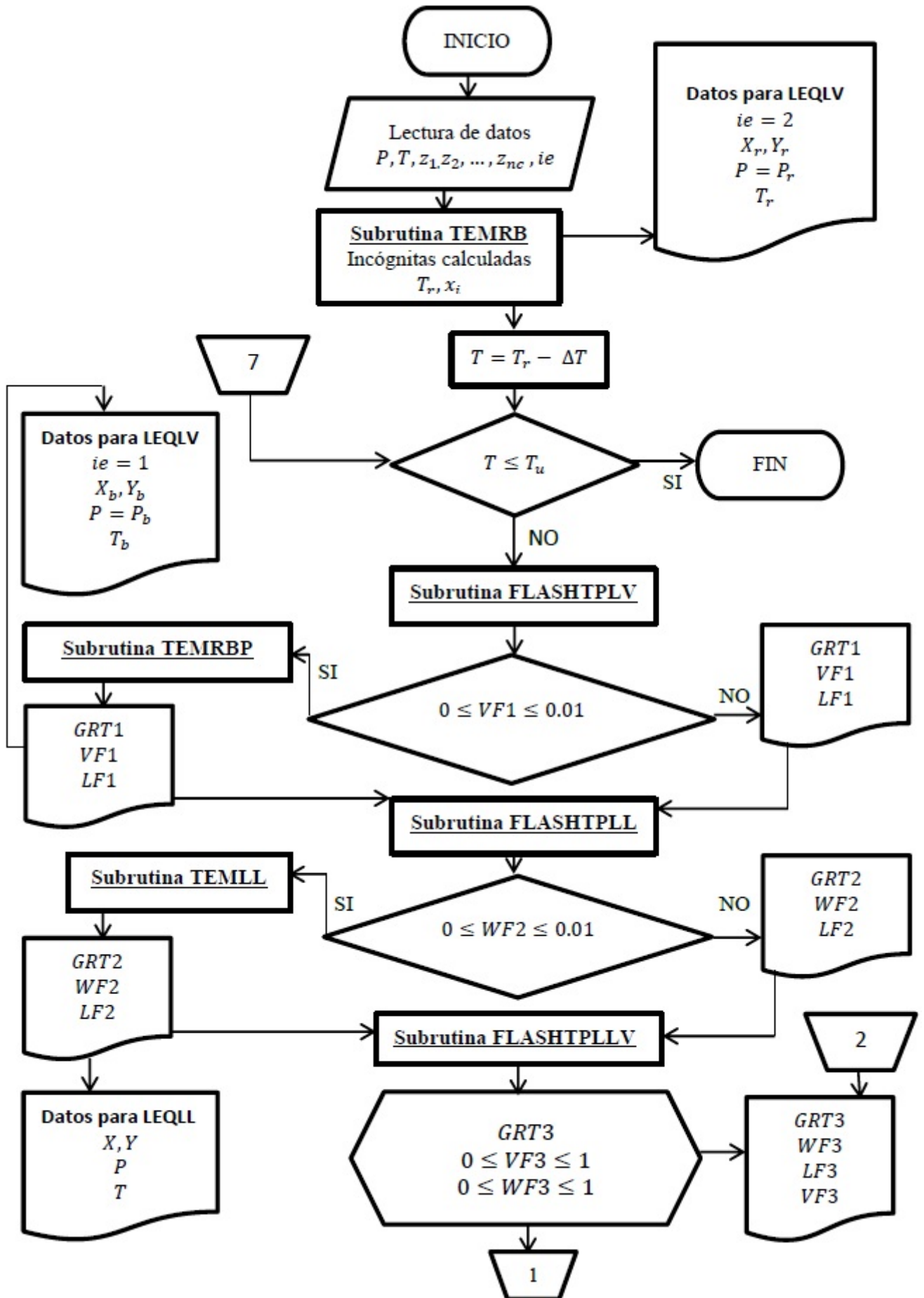


Figura 3.4.1: (1) Algoritmo de cálculo programa DIAGRAMA LLV

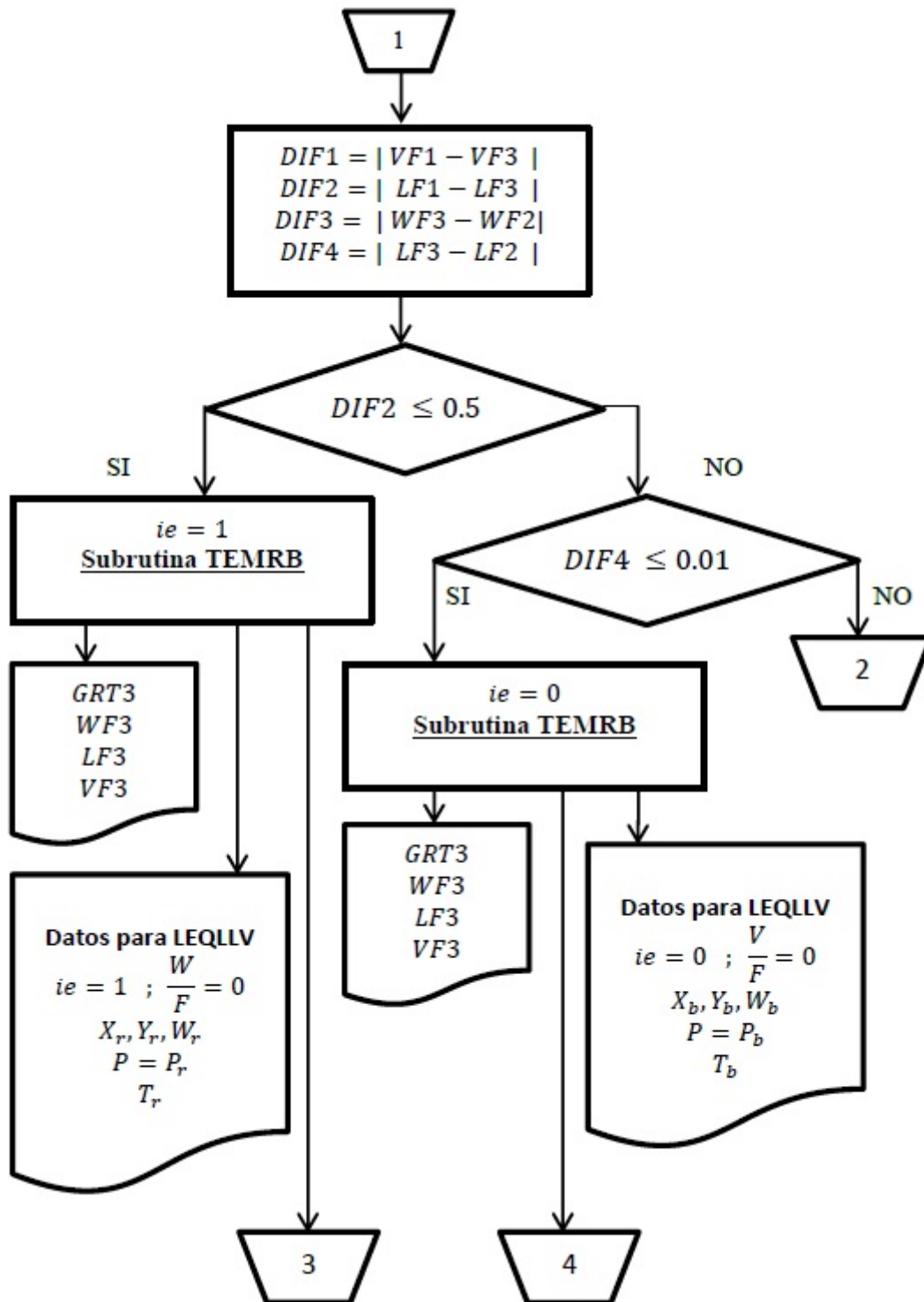


Figura 3.4.2: (2) Algoritmo de cálculo programa DIAGRAMA LLV



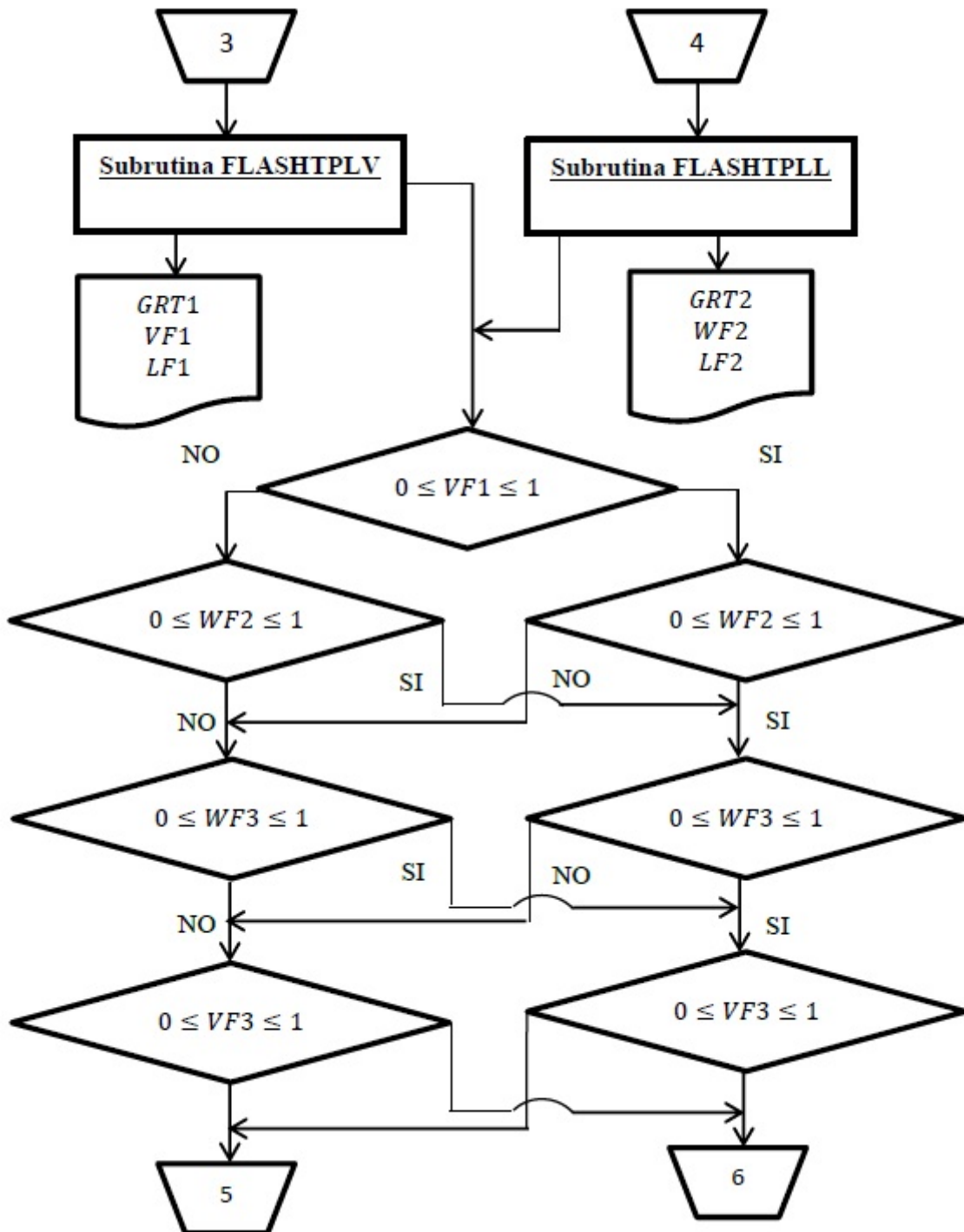


Figura 3.4.3: (3) Algoritmo de cálculo programa DIAGRAMA LLV

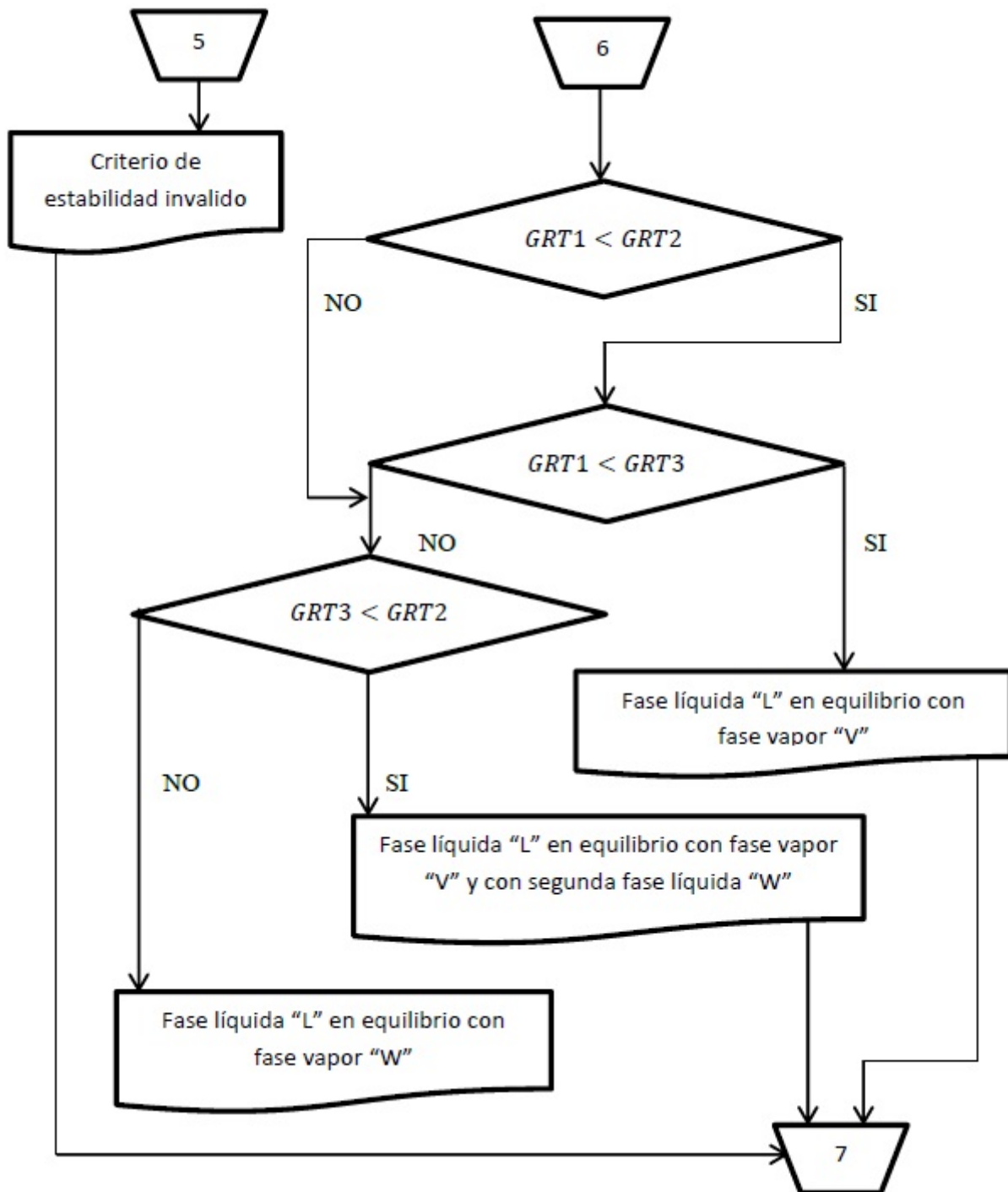


Figura 3.4.4: (4) Algoritmo de cálculo programa DIAGRAMA LLV

# Capítulo 4

## Resultados y Análisis

### 4.1. Programa DIAGRAMA LLV

El programa DIAGRAMA LLV fue ejecutado a diferentes presiones, para los sistemas A, B y C, cuyas características se presentan en el anexo A. Las gráficas 4.1.1 a 4.1.19 muestran los resultados obtenidos para las transiciones de fase. Debe recordarse, del capítulo 3, que la información presentada en los gráficos 4.1.1 al 4.1.19, obtenida mediante los cálculos flash LV, LL o LLV fue sujeta a las siguientes restricciones:

- 1.- Convergencia
- 2.-  $0 \leq \frac{V}{F}, \frac{W}{F}, \frac{L}{F} \leq 1$
- 3.-  $\frac{G}{RT}$  mínima

En cada gráfico las líneas verticales, representan las temperaturas donde se hayan los puntos incipientes. Las condiciones de temperatura, presión y composición en estos puntos son los valores que ingresarán para localizar el primer punto en los programas que construyen las líneas de equilibrio.

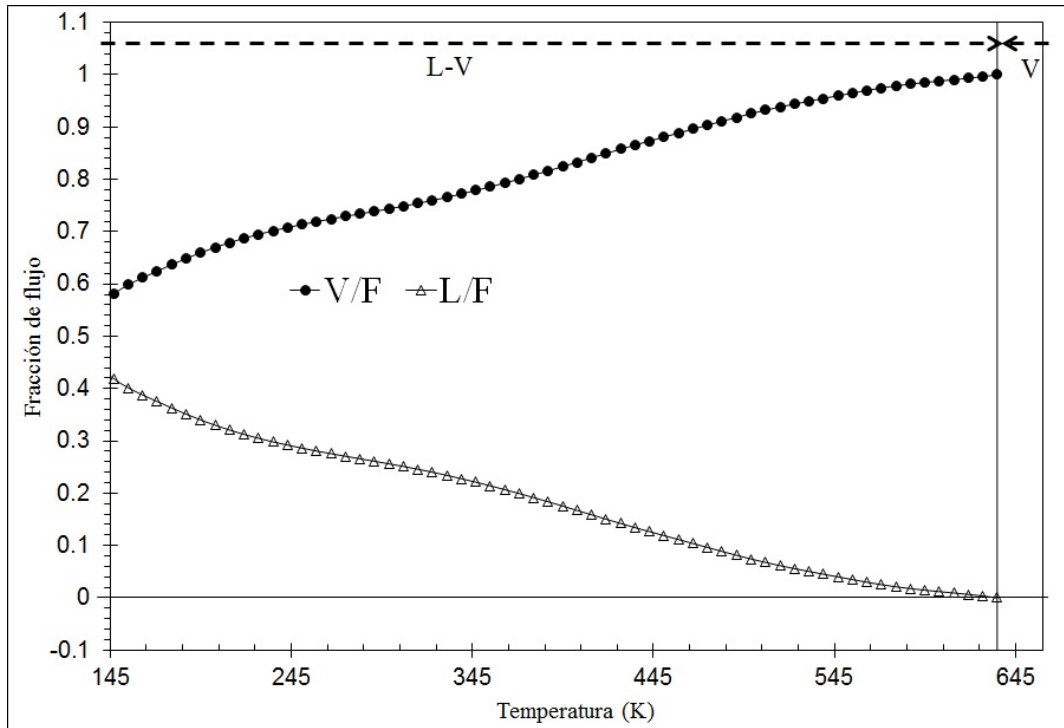
#### 4.1.1. Sistema A

En el sistema A, se utiliza la ecuación de Peng Robinson y la regla de mezclado de van der Waals obteniéndose los siguientes resultados. Para una presión  $P = 3 \text{ bar}$  se tienen las gráficas 4.1.2 y 4.1.1. Podemos comenzar el análisis de las mismas, localizando en la gráfica 4.1.1 la temperatura de rocío  $T = 634.88K$  que corresponde a la línea vertical, al desplazarse a la derecha de esta línea, el sistema se encuentra en una sola fase, la fase vapor V, esto debido a las condiciones de presión y temperatura. Al desplazarnos a la izquierda

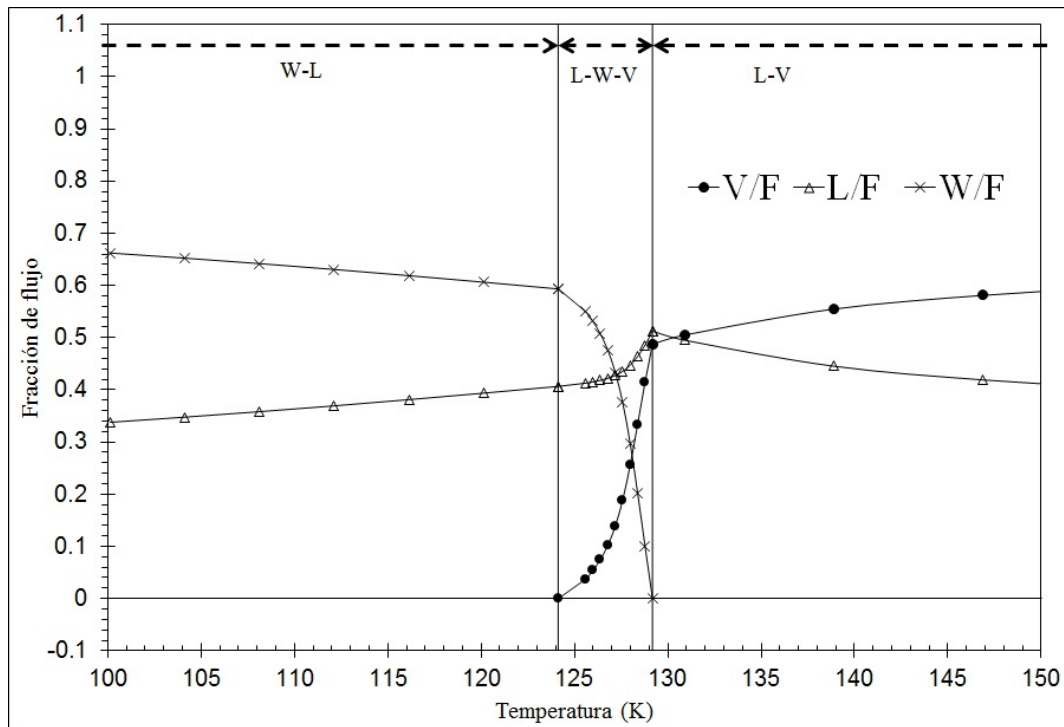
de esta línea, el sistema se encuentra en dos fases, una fase vapor  $V$  en equilibrio con una fase líquida  $L$ , al disminuir la temperatura podemos ver como la fase vapor disminuye, se condensa; por lo tanto la fase líquida  $L$  aumenta. Este comportamiento continúa hasta llegar a una temperatura de  $T=129.17K$ , que corresponde a la segunda línea vertical de izquierda a derecha, ver gráfica 4.1.2, es la temperatura de un punto incipiente de tres fases, en la cual se tiene una fase vapor  $V$ , en equilibrio con una fase líquida  $L$  y la primera gota de la segunda fase líquida  $W$ . Cuando la temperatura continúa disminuyendo, la fase vapor  $V$  también lo hace, pero, en esta ocasión, lo hace de forma más rápida, por su parte, la fase líquida  $W$  crece a expensas de esta fase vapor, razón por la cual, también, crece rápidamente, este comportamiento continúa hasta encontrar la siguiente temperatura incipiente  $T=124.12K$ , la cual corresponde a un punto de burbuja de tres fases, donde se tiene una fase líquida  $L$ , en equilibrio con una segunda fase líquida  $W$  y una última burbuja de una fase vapor  $V$ . A la izquierda de esta temperatura existen dos fases líquidas en equilibrio  $L$  y  $W$ , pues la fase vapor ha desaparecido. El mismo comportamiento sucede a la presión  $P = 10 \text{ bar}$ , ver gráficas 4.1.4 y 4.1.3. Puede observarse en la gráfica 4.1.5 a la presión  $P = 100 \text{ bar}$  que el comportamiento del sistema es diferente. Comenzando por la temperatura de rocío, de nuevo representada por la línea vertical en la gráfica 4.1.5, en esta línea existe una fase vapor  $V$ , en equilibrio con una gota de una fase líquida  $L$ , a la derecha de esta línea, el sistema se encuentra en una sola fase vapor  $V$ , a la izquierda de esta línea existe una fase vapor  $V$  en equilibrio con una fase líquida  $L$ . Como puede verse en la gráfica, la fase vapor disminuye cuando la temperatura disminuye, por lo tanto, la fase líquida aumenta, sin embargo existe un comportamiento retrógrado, pues a una temperatura aproximada  $T = 200 \text{ K}$  las funciones que representan las fracciones de fase vapor y fase líquida, en función de la temperatura, presentan un mínimo y un máximo respectivamente, a partir de los cuales el comportamiento de las fases se invierte, es decir, al disminuir la temperatura la fase vapor aumenta y la fase líquida disminuye. Por último, cuando se tiene una presión  $P = 350 \text{ bar}$ , es conveniente dividir la gráfica 4.1.6 en regiones. En la región IV de la gráfica, existe una sola fase, la cual puede llamarse líquido o vapor, esto se debe a que se tiene un valor elevado en la presión, por lo tanto el sistema presenta altas densidades, es decir, no puede diferenciarse una fase de la otra, debido a las similitudes en la densidad. La frontera entre la región III y la región IV está representada por la línea vertical que corresponde a una temperatura incipiente  $T = 484.00 \text{ K}$  a la que el sistema se encuentra en una fase

líquida  $L$  en equilibrio con la última gota de una segunda fase líquida  $W$ , o bien podríamos decir que el sistema se encuentra en una fase vapor  $V$  en equilibrio con la última gota de una fase líquida  $W$ , esto se debe, de nuevo a las similitudes de las densidades. En la región III puede verse cómo a medida que la temperatura disminuye la fase líquida  $W$  aumenta, hasta alcanzar un máximo para luego disminuir, hasta llegar a la siguiente frontera donde  $T = 356K$ , es aquí donde queda la última gota de la fase  $W$  en equilibrio con una fase líquida  $L$  o bien con una fase vapor  $V$ . En la región II existe de nuevo una sola fase que, como se mencionó anteriormente, puede nombrarse como vapor o líquido, al disminuir la temperatura encontramos la última frontera con  $T = 220K$ , temperatura incipiente a la cual aparece la primera gota de la fase líquida  $W$  en equilibrio con una fase vapor o bien una fase líquida. Por último en la región I tenemos dos fases en equilibrio que, como se dijo con anterioridad, puede tratarse de una fase líquida  $W$  en equilibrio con una fase vapor  $V$  o bien una fase líquida  $W$  en equilibrio con una segunda fase líquida  $L$ .

P = 3 bar

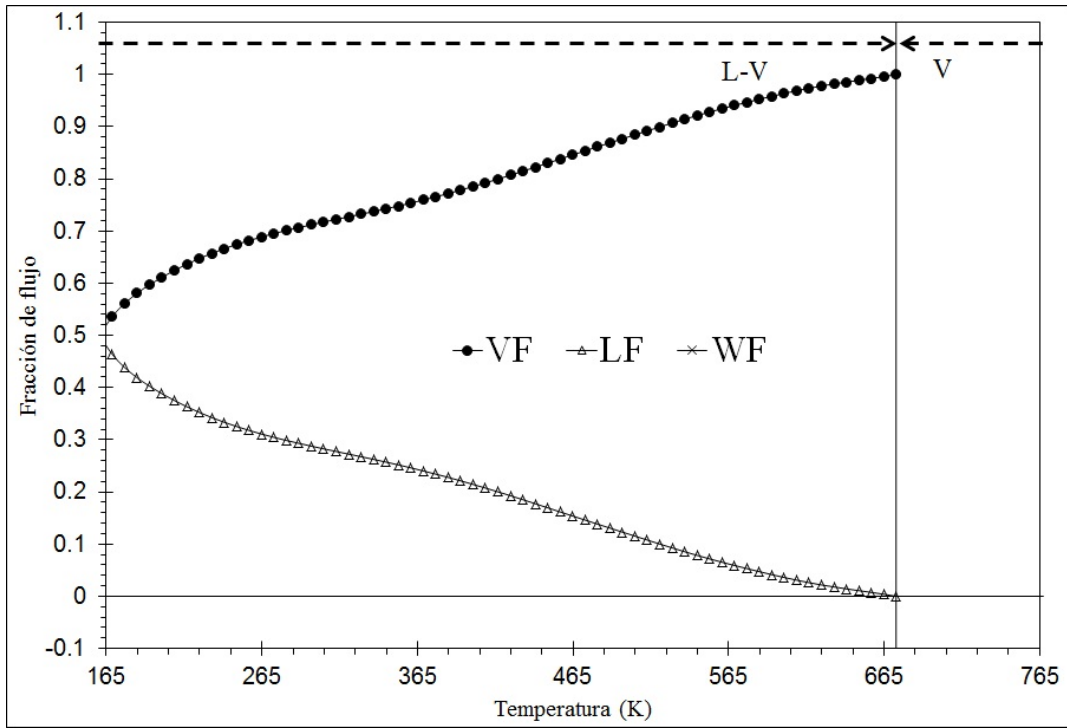


Gráfica 4.1.1: (1) Transición de fases sistema A con P = 3 bar

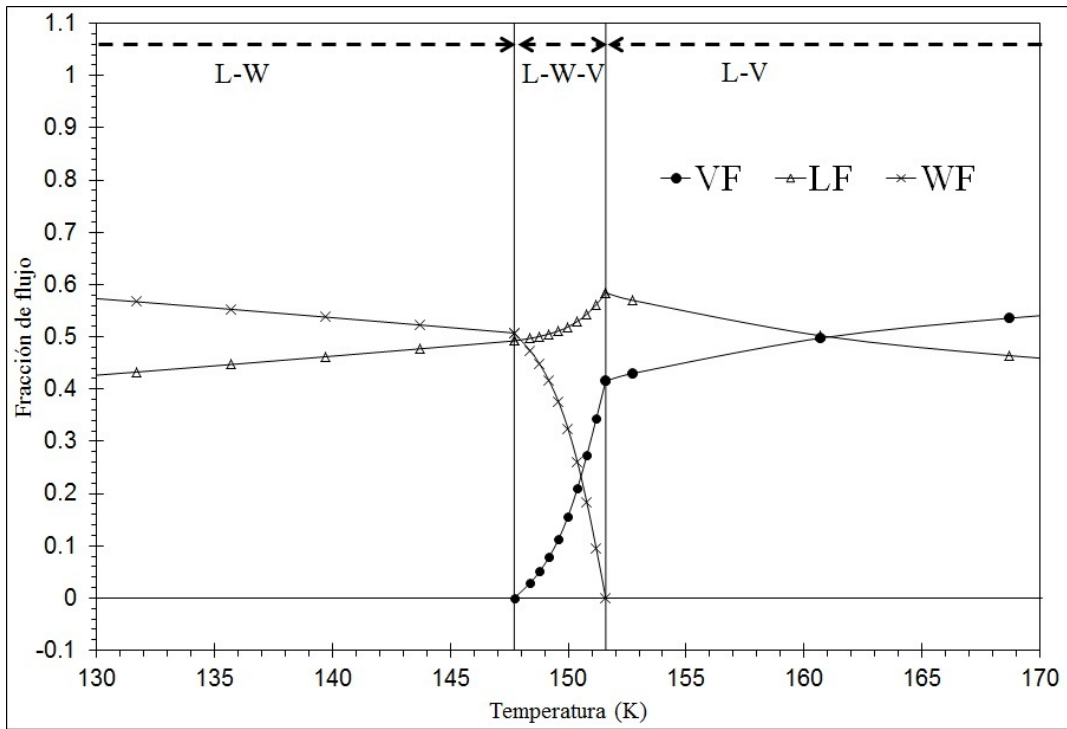


Gráfica 4.1.2: (2) Transición de fases sistema A con P = 3 bar

P = 10 bar

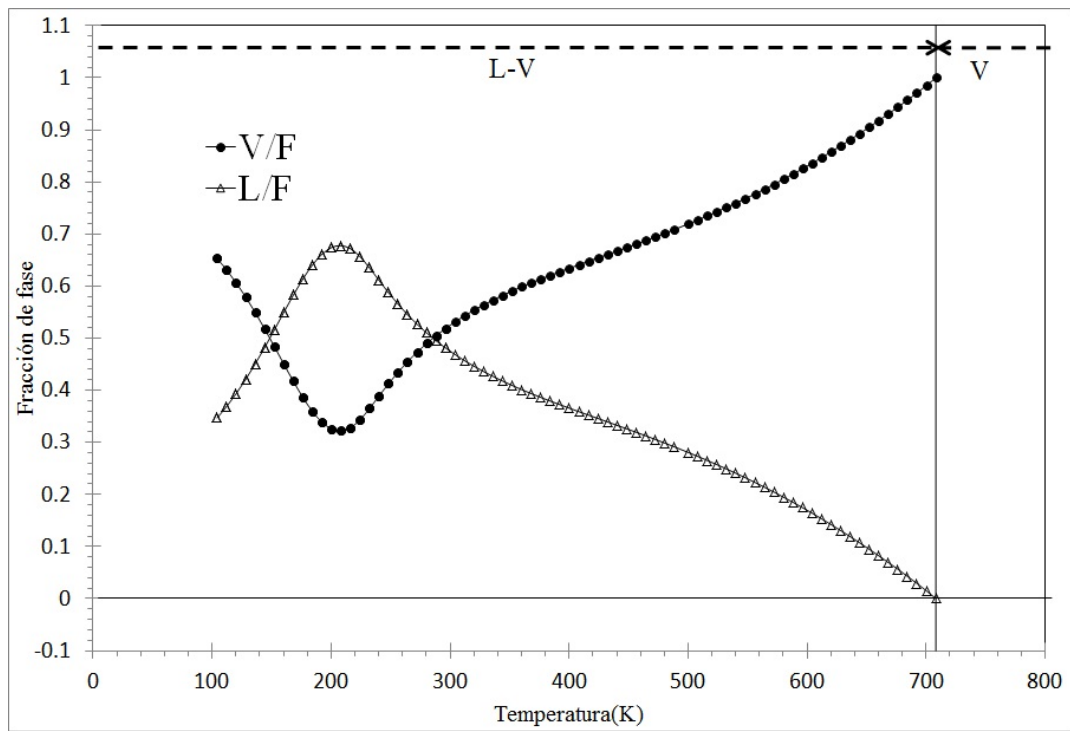


Gráfica 4.1.3: (1) Transición de fases sistema A con P = 10 bar



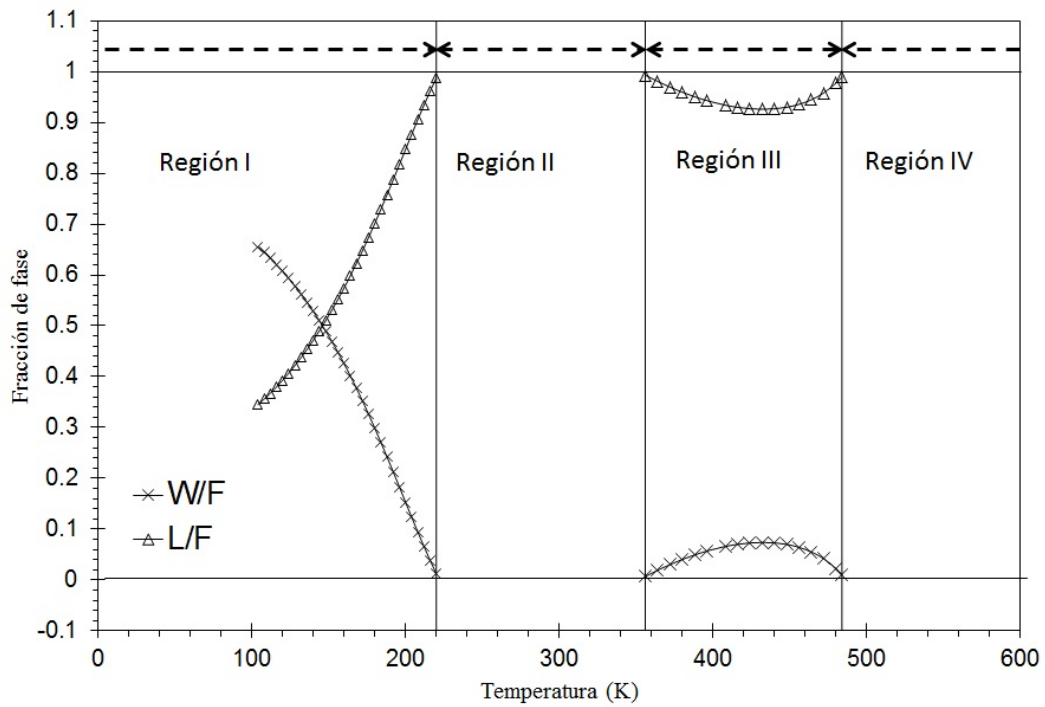
Gráfica 4.1.4: (2) Transición de fases sistema A con P = 10 bar

P = 100 bar



Gráfica 4.1.5: Transición de fases sistema A con P = 100 bar

P = 350 bar



Gráfica 4.1.6: Transición de fases sistema A con P = 350 bar



Las tablas 4.1.1, 4.1.2 y 4.1.3 muestran la composición del sistema A en la transición de fases a  $P = 10$  bar.

En la tabla 4.1.1 se muestran las fracciones molares  $x$  de cada componente  $i$  en la fase líquida  $L$  y las fracciones molares  $w$  de cada componente  $i$  en la fase líquida  $W$  a  $T = 143.70$  K

Tabla 4.1.1: Transición de fases líquido-líquido sistema A

$n_C$	$x_i$	$w_i$
1. $N_2$	0.012700	0.022111
2. $CO_2$	0.012904	0.006450
3. $H_2S$	0.002019	0.000796
4. $C_1$	0.335941	0.871533
5. $C_2$	0.066440	0.046510
6. $C_3$	0.034341	0.018923
7. $iC_4$	0.005147	0.002743
8. $nC_4$	0.019812	0.008714
9. $iC_5$	0.007772	0.003235
10. $nC_5$	0.011033	0.004084
11. $C_6$	0.044196	0.013084
12. $Ps_1$	0.084652	0.001198
13. $Ps_2$	0.145646	0.000567
14. $Ps_3$	0.127332	0.000049
15. $Ps_4$	0.068780	0.000000
16. $Ps_5$	0.021287	0.000000

En la tabla 4.1.2 se muestran las fracciones molares  $x$  de cada componente  $i$  en la fase líquida  $L$ , las fracciones molares  $w$  de cada componente  $i$  en la fase líquida  $W$  y las fracciones molares  $y$  de cada componente  $i$  en la fase vapor  $V$  a  $T = 150.39 K$

Tabla 4.1.2: Transición de fases líquido-líquido-vapor sistema A

$n_C$	$x_i$	$w_i$	$y_i$
1. $N_2$	0.004822	0.008336	0.061415
2. $CO_2$	0.014202	0.007530	0.000226
3. $H_2S$	0.002156	0.0.000907	0.000009
4. $C_1$	0.365148	0.867136	0.937137
5. $C_2$	0.077754	0.056027	0.001187
6. $C_3$	0.038747	0.022094	0.000025
7. $iC_4$	0.005785	0.003171	0.000000
8. $nC_4$	0.021597	0.009874	0.000001
9. $iC_5$	0.008414	0.003624	0.000000
10. $nC_5$	0.011746	0.004527	0.000000
11. $C_6$	0.045779	0.014146	0.000000
12. $Ps_1$	0.076639	0.001648	0.000000
13. $Ps_2$	0.131346	0.000880	0.000000
14. $Ps_3$	0.114720	0.000096	0.000000
15. $Ps_4$	0.061967	0.000003	0.000000
16. $Ps_5$	0.019178	0.000000	0.000000

En la tabla 4.1.3 se muestran las fracciones molares  $x$  de cada componente  $i$  en la fase líquida  $L$  y las fracciones molares  $y$  de cada componente  $i$  en la fase vapor  $V$  a  $T = 400.70$   $K$

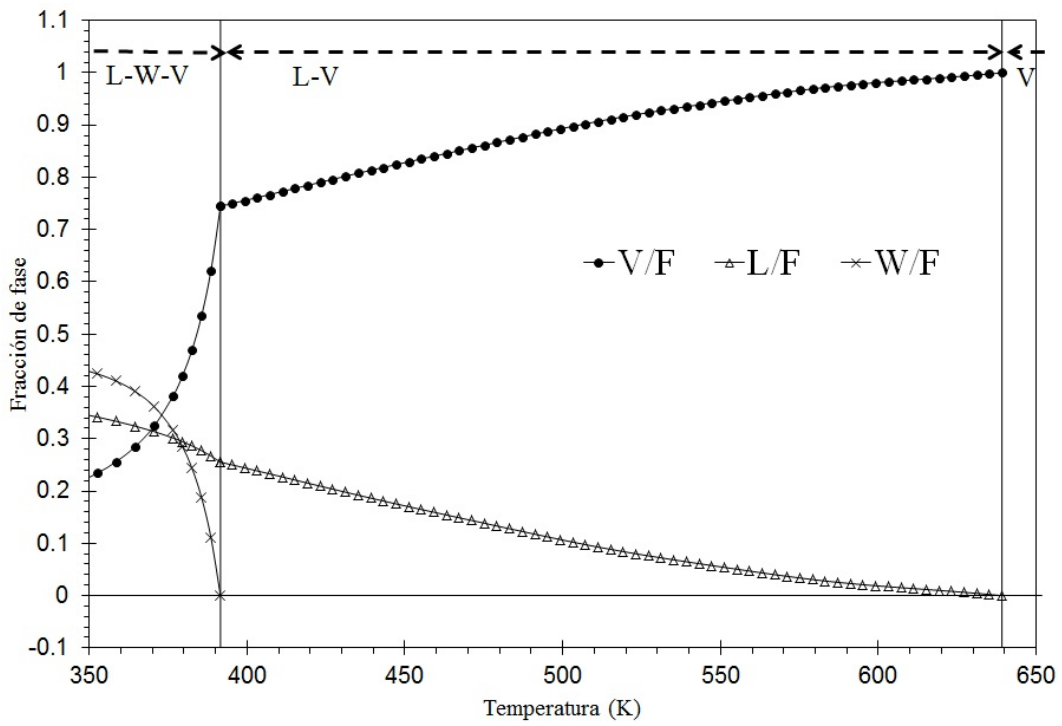
Tabla 4.1.3: Transición de fases líquido-vapor sistema A

$n_C$	$x_i$	$y_i$
1. $N_2$	0.000331	0.022342
2. $CO_2$	0.000880	0.011892
3. $H_2S$	0.000237	0.001692
4. $C_1$	0.025044	0.777357
5. $C_2$	0.006851	0.069450
6. $C_3$	0.006922	0.031567
7. $iC_4$	0.001724	0.004482
8. $nC_4$	0.007519	0.015783
9. $iC_5$	0.004730	0.005583
10. $nC_5$	0.007338	0.007417
11. $C_6$	0.051754	0.021423
12. $Ps_1$	0.113312	0.021275
13. $Ps_2$	0.290955	0.009390
14. $Ps_3$	0.282073	0.000346
15. $Ps_4$	0.152982	0.000001
16. $Ps_5$	0.047348	0.000000

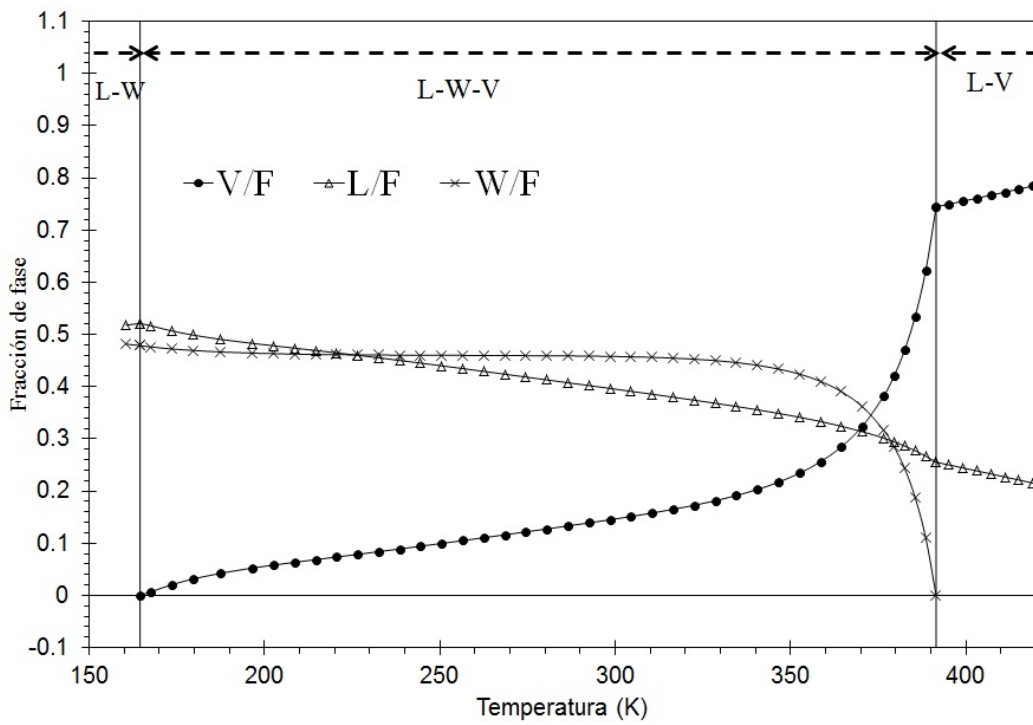
### 4.1.2. Sistema B

Se utilizó la ecuación de Peng Robinson y la regla de mezclado de Huron y Vidal. En  $P = 3 \text{ bar}$ , ver gráfica 4.1.7 aparece una línea vertical que corresponde a la temperatura de rocío del sistema  $T = 639.16K$ , es decir, la temperatura a la cual coexisten en equilibrio una fase vapor  $V$  con una gota de la fase líquida  $L$ . A la derecha de esta línea, el sistema existe únicamente, en forma de fase vapor  $V$  y a la izquierda de esta línea existe una fase vapor  $V$  en equilibrio con una fase líquida  $L$ , al disminuir la temperatura la fase vapor  $V$  disminuye y la fase líquida  $L$  aumenta. Comportamiento que continúa hasta alcanzar una temperatura  $T = 391.55K$ , representada con la segunda línea vertical de izquierda a derecha, ver gráfica 4.1.8, valor que corresponde a la siguiente temperatura incipiente de tres fases, es decir, existe una fase vapor  $V$  en equilibrio con una fase líquida  $L$  y la primera gota de una segunda fase líquida  $W$ . Al continuar enfriando el sistema, la fase vapor  $V$  disminuye al principio rápidamente, y después gradualmente. La fase líquida  $W$  aumenta de la misma forma que disminuye la fase  $V$  y a expensas de ella. Tendencia que se mantiene hasta encontrar la siguiente temperatura incipiente,  $T = 164.49K$ , o bien temperatura de burbuja de tres fases, representada por la primera línea vertical de izquierda a derecha en la gráfica 4.1.8. A esta temperatura existe una fase líquida  $L$  en equilibrio con una segunda fase líquida  $W$  y con la última burbuja de la fase vapor  $V$ . A la izquierda de esta temperatura la gráfica muestra que existe una fase líquida  $L$  en equilibrio con una segunda fase líquida  $W$ . Se observa el mismo comportamiento a  $P = 10 \text{ bar}$ ,  $P = 50 \text{ bar}$  y  $P = 100 \text{ bar}$ , ver gráficas 4.1.9 a 4.1.14.

P = 3 bar

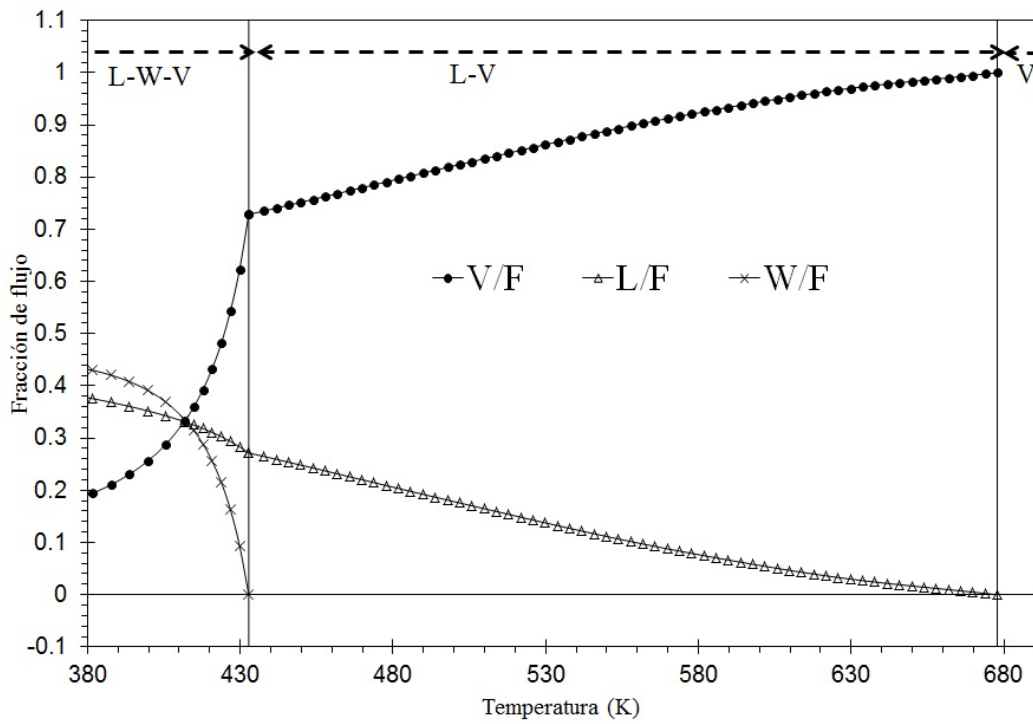


Gráfica 4.1.7: (1) Transición de fases sistema B con P = 3 bar

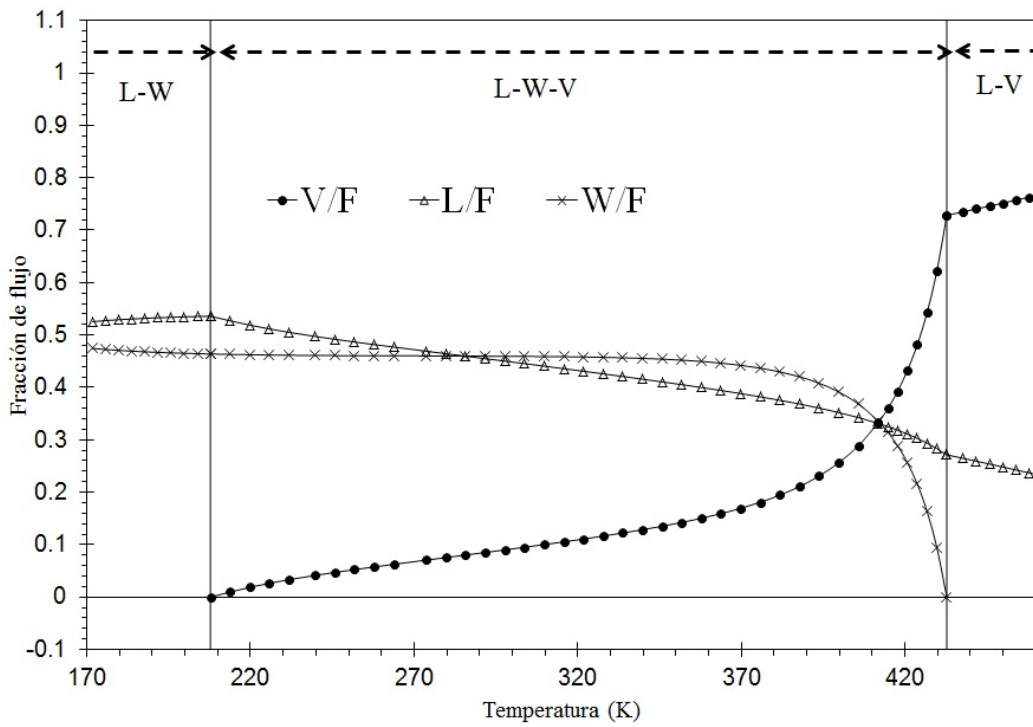


Gráfica 4.1.8: (2) Transición de fases sistema B con P = 3 bar

P = 10 bar

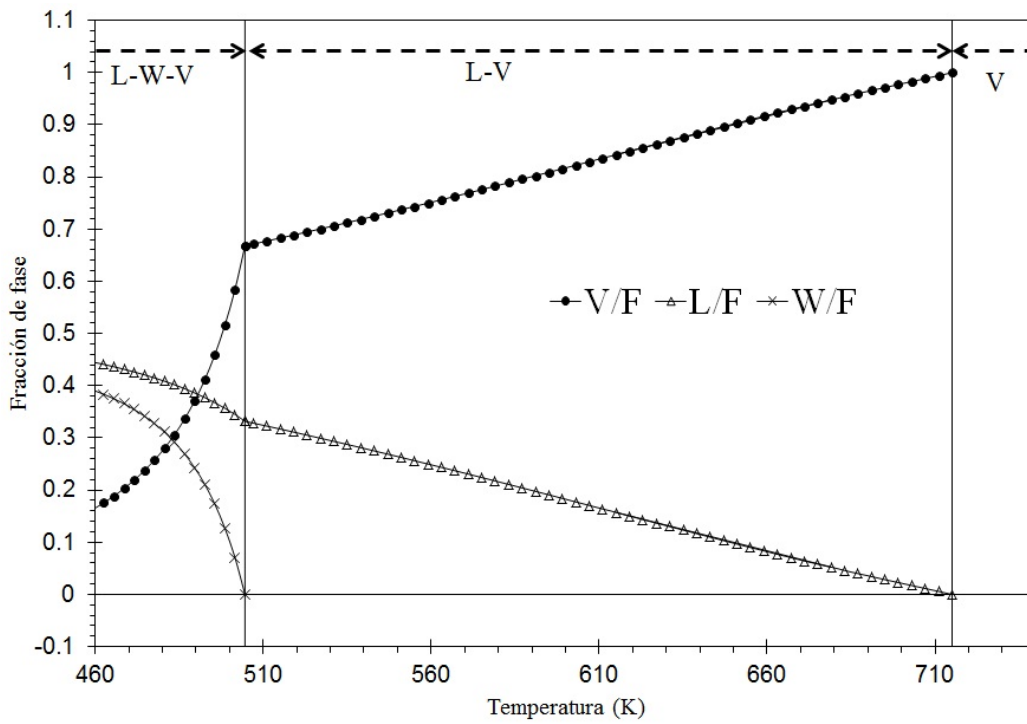


Gráfica 4.1.9: (1) Transición de fases sistema B con P = 10 bar

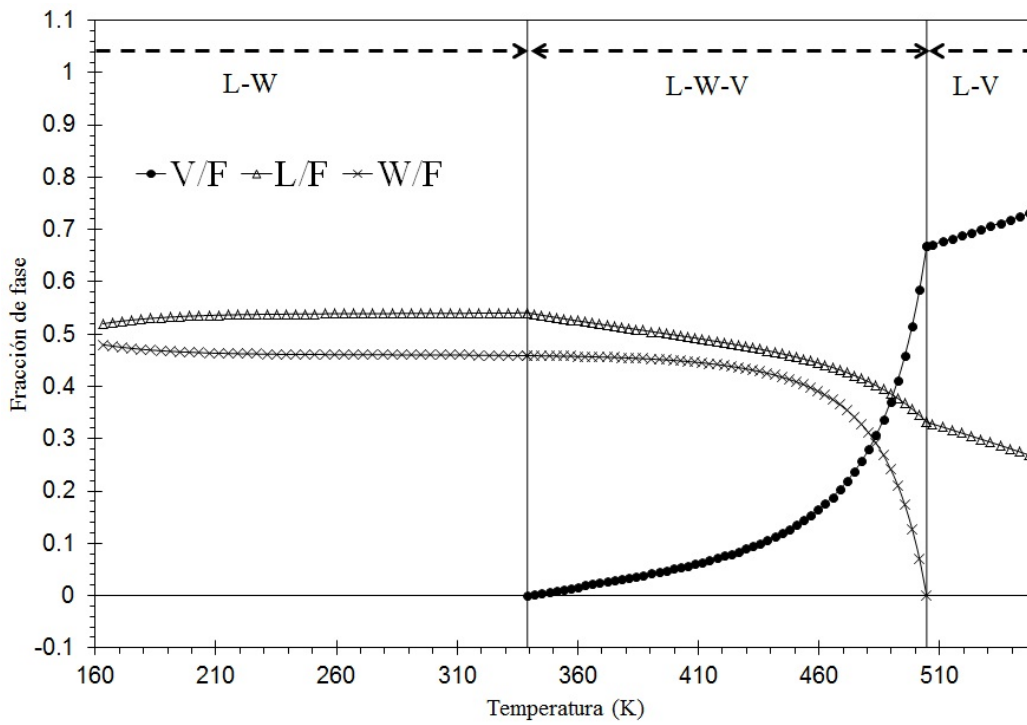


Gráfica 4.1.10: (2) Transición de fases sistema B con P = 10 bar

P = 50 bar

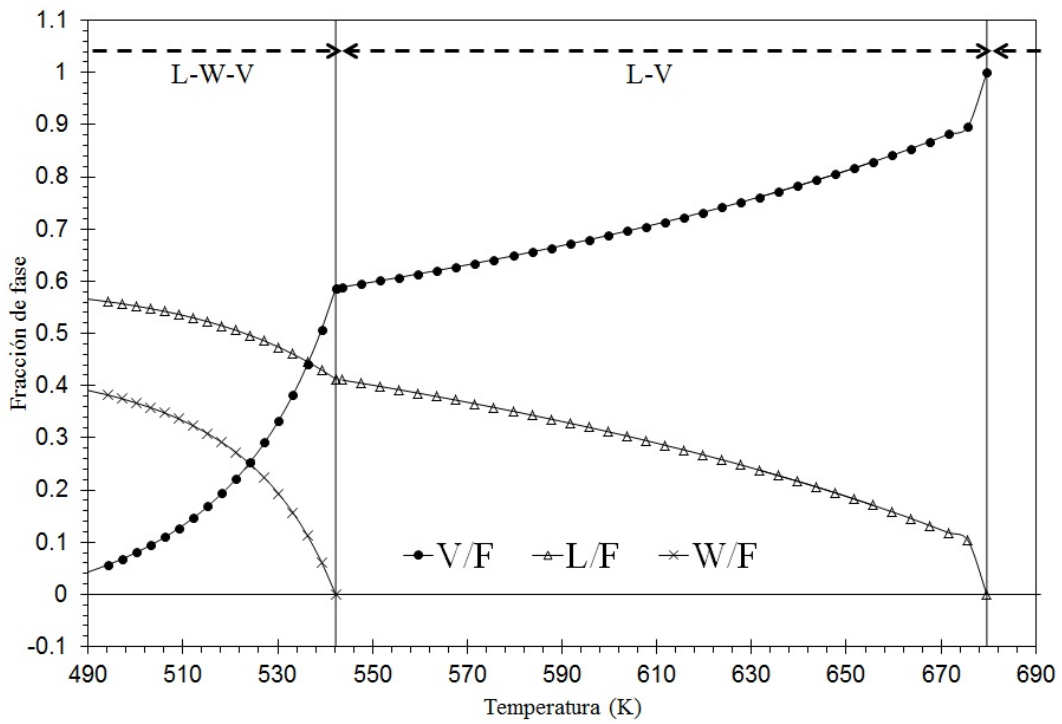


Gráfica 4.1.11: (1) Transición de fases sistema B con P = 50 bar

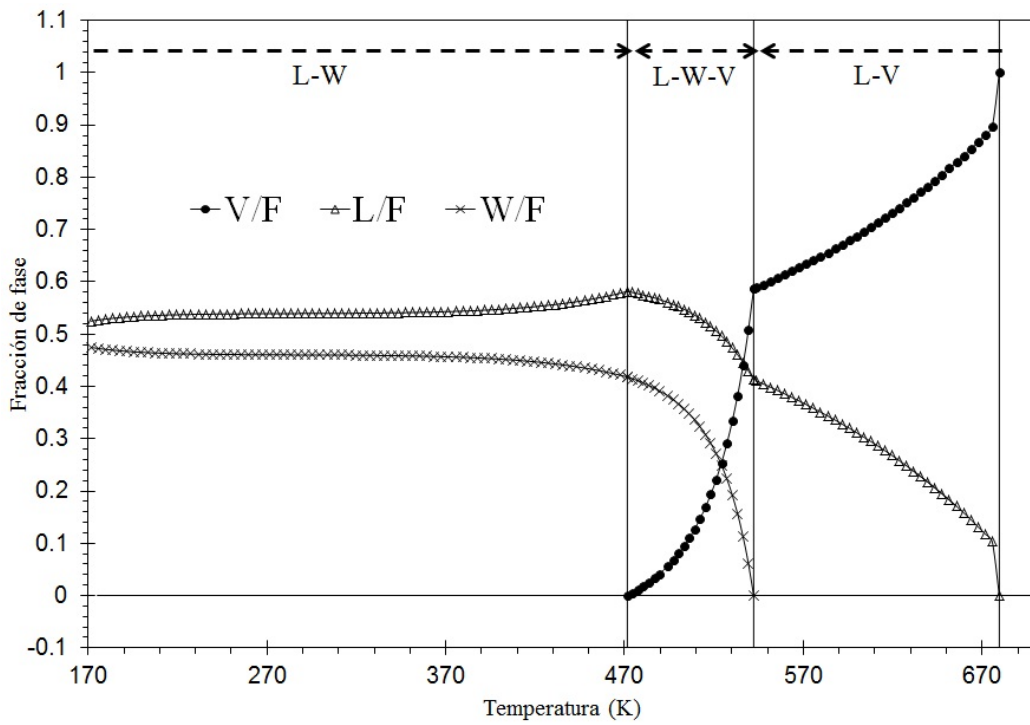


Gráfica 4.1.12: (2) Transición de fases sistema B con P = 50 bar

P = 100 bar



Gráfica 4.1.13: (1) Transición de fases sistema B con P = 100 bar



Gráfica 4.1.14: (2) Transición de fases sistema B con P = 100 bar



Las tablas 4.1.4, 4.1.5 y 4.1.6 muestran la composición del sistema B en la transición de fases a  $P = 10$  bar.

En la tabla 4.1.4 se muestran las fracciones molares  $x$  de cada componente  $i$  en la fase líquida  $L$  y las fracciones molares  $w$  de cada componente  $i$  en la fase líquida  $W$  a  $T = 199.77$  K

Tabla 4.1.4: Transición de fases líquido-líquido sistema B

$n_C$	$x_i$	$w_i$
1. $N_2$	0.000495	0.000012
2. $CO_2$	0.005874	0.003669
3. $H_2S$	0.025894	0.003033
4. $C_1$	0.138382	0.004547
5. $C_2$	0.062960	0.000926
6. $C_3$	0.060057	0.000138
7. $iC_4$	0.014598	0.000008
8. $nC_4$	0.043287	0.000024
9. $iC_5$	0.019738	0.000001
10. $nC_5$	0.031715	0.000001
11. $C_6$	0.049605	0.000000
12. $Ps_1$	0.109114	0.000000
13. $Ps_2$	0.182583	0.000000
14. $Ps_3$	0.154052	0.000000
15. $Ps_4$	0.079070	0.000000
16. $Ps_5$	0.022575	0.000000
17. $H_2O$	0.000000	0.987640

En la tabla 4.1.5 se muestran las fracciones molares  $x$  de cada componente  $i$  en la fase líquida  $L$ , las fracciones molares  $w$  de cada componente  $i$  en la fase líquida  $W$  y las fracciones molares  $y$  de cada componente  $i$  en la fase vapor  $V$  a  $T = 333.75\text{ K}$

Tabla 4.1.5: Transición de fases líquido-líquido-vapor sistema B

$n_C$	$x_i$	$w_i$	$y_i$
1. $N_2$	0.000028	0.000000	0.002113
2. $CO_2$	0.002695	0.000087	0.030025
3. $H_2S$	0.017329	0.000580	0.062918
4. $C_1$	0.022083	0.000084	0.545793
5. $C_2$	0.030985	0.000030	0.171975
6. $C_3$	0.048800	0.000013	0.095067
7. $iC_4$	0.014592	0.000001	0.013625
8. $nC_4$	0.045784	0.000004	0.031754
9. $iC_5$	0.022908	0.000001	0.007455
10. $nC_5$	0.037462	0.000001	0.009727
11. $C_6$	0.061603	0.000000	0.004865
12. $Ps_1$	0.137298	0.000000	0.004532
13. $Ps_2$	0.231749	0.000000	0.000689
14. $Ps_3$	0.195702	0.000000	0.000007
15. $Ps_4$	0.100449	0.000000	0.000000
16. $Ps_5$	0.028679	0.000000	0.000000
17. $H_2O$	0.001854	0.999188	0.019455

En la tabla 4.1.6 se muestran las fracciones molares  $x$  de cada componente  $i$  en la fase líquida  $L$  y las fracciones molares  $y$  de cada componente  $i$  en la fase vapor  $V$  a  $T = 581.82$   $K$

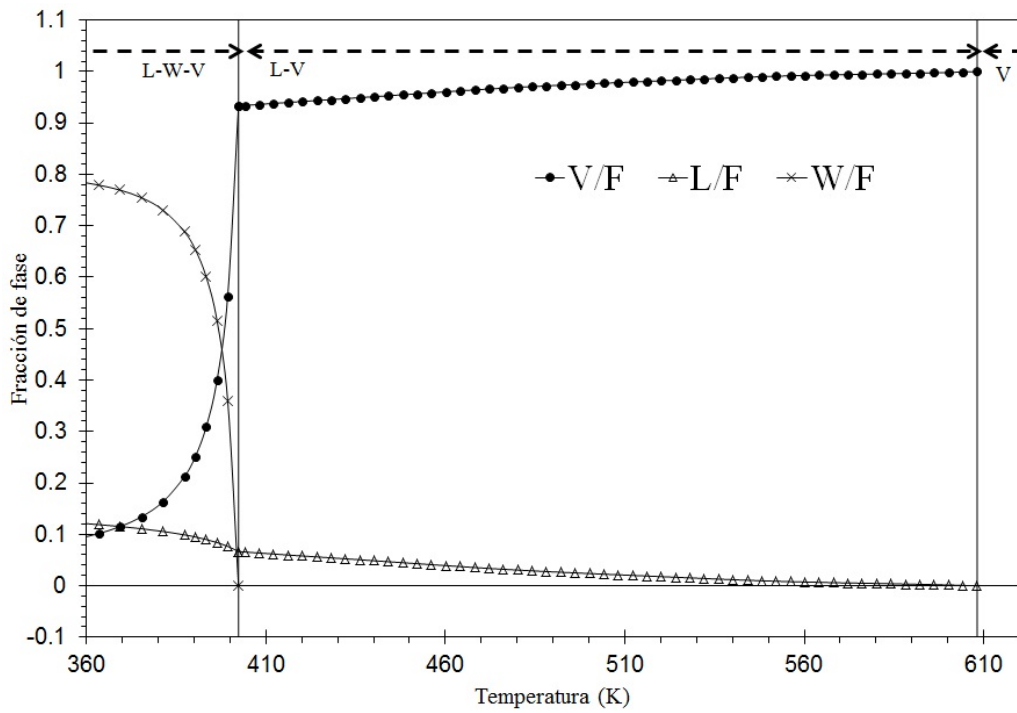
Tabla 4.1.6: Transición de fases líquido-vapor sistema B

$n_C$	$x_i$	$y_i$
1. $N_2$	0.000006	0.000292
2. $CO_2$	0.000204	0.005224
3. $H_2S$	0.001098	0.016405
4. $C_1$	0.002616	0.082070
5. $C_2$	0.002018	0.036698
6. $C_3$	0.002840	0.034557
7. $iC_4$	0.000919	0.008368
8. $nC_4$	0.003011	0.024792
9. $iC_5$	0.001851	0.011261
10. $nC_5$	0.003158	0.018079
11. $C_6$	0.007659	0.028056
12. $Ps_1$	0.022647	0.061243
13. $Ps_2$	0.084017	0.098747
14. $Ps_3$	0.261884	0.067857
15. $Ps_4$	0.424884	0.011318
16. $Ps_5$	0.159254	0.000160
17. $H_2O$	0.021933	0.494874

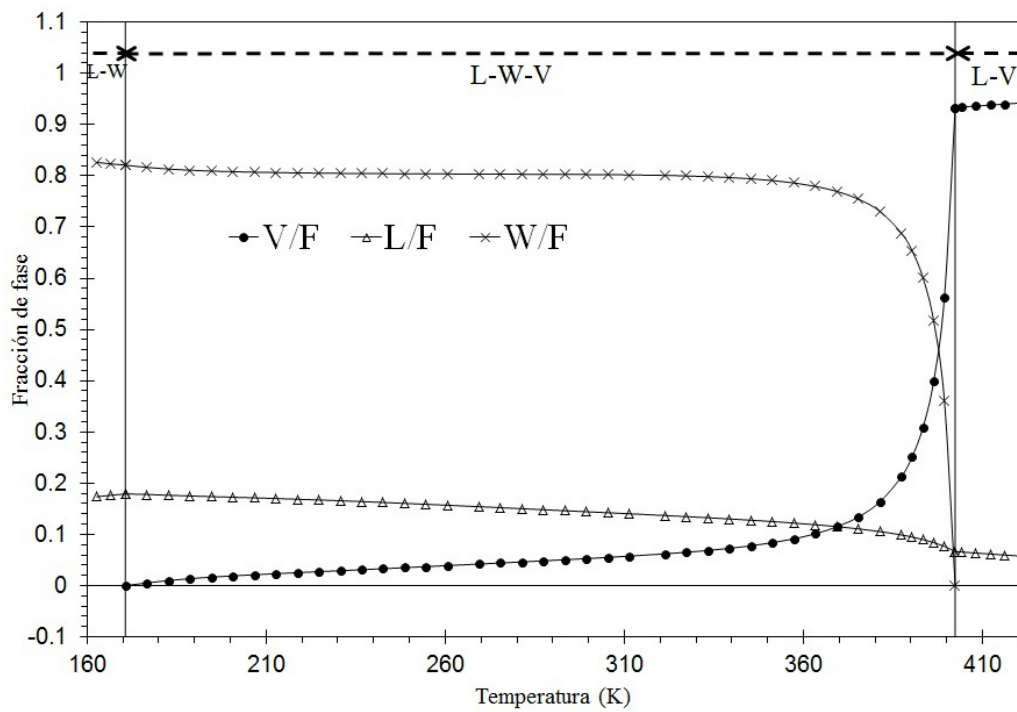
### 4.1.3. Sistema C

Se utilizó la ecuación de Peng Robinson y la regla de mezclado de Huron y Vidal. Este sistema se comporta de manera similar al sistema B. Realizaremos el análisis con un valor de presión  $P = 3 \text{ bar}$ , gráficas 4.1.16 y 4.1.15. En la gráfica 4.1.15 aparece la temperatura de rocío, denotada por la línea vertical, con un valor de  $T = 608.15 \text{ K}$ , temperatura a la cual existe una fase vapor  $V$  en equilibrio con una gota de la fase líquida  $L$ , al aumentar la temperatura, es decir, al desplazarse a la derecha de esta línea el sistema se encuentra en una única fase vapor  $V$ , mientras que, al disminuir la temperatura, es decir, al desplazarse a la izquierda de esta línea coexiste una fase vapor  $V$  en equilibrio con una fase líquida  $L$ . Si continuamos disminuyendo la temperatura la fase vapor  $V$  disminuye, debido a la condensación y la fase líquida  $L$  aumenta. Tendencia que continúa hasta que la temperatura  $T = 170.66 \text{ K}$ , representada en la gráfica 4.1.16 por la segunda línea vertical de izquierda a derecha, condición en la que existe una fase vapor  $V$ , en equilibrio con una fase líquida  $L$  y la primera gota de una segunda fase líquida  $W$ , es decir, se trata de una temperatura de incipiente de tres fases, al decrecer la temperatura la fase vapor  $V$  sigue disminuyendo y las fases  $L$  y  $W$  continúan aumentando a expensas de la fase vapor, comportamiento que continúa hasta el punto donde coexisten la última burbuja de la fase vapor  $V$ , en equilibrio con la fase líquida  $L$  y la fase líquida  $W$ , es decir, existe una temperatura de burbuja de tres fases. Al seguir enfriando el sistema, la gráfica 4.1.16 muestra que coexisten en equilibrio dos fases líquidas  $L$  y  $W$ , este mismo comportamiento se observa cuando la presión  $P = 10 \text{ bar}$  y  $P = 50 \text{ bar}$ , ver gráficas 4.1.17 a 4.1.19

P = 3 bar

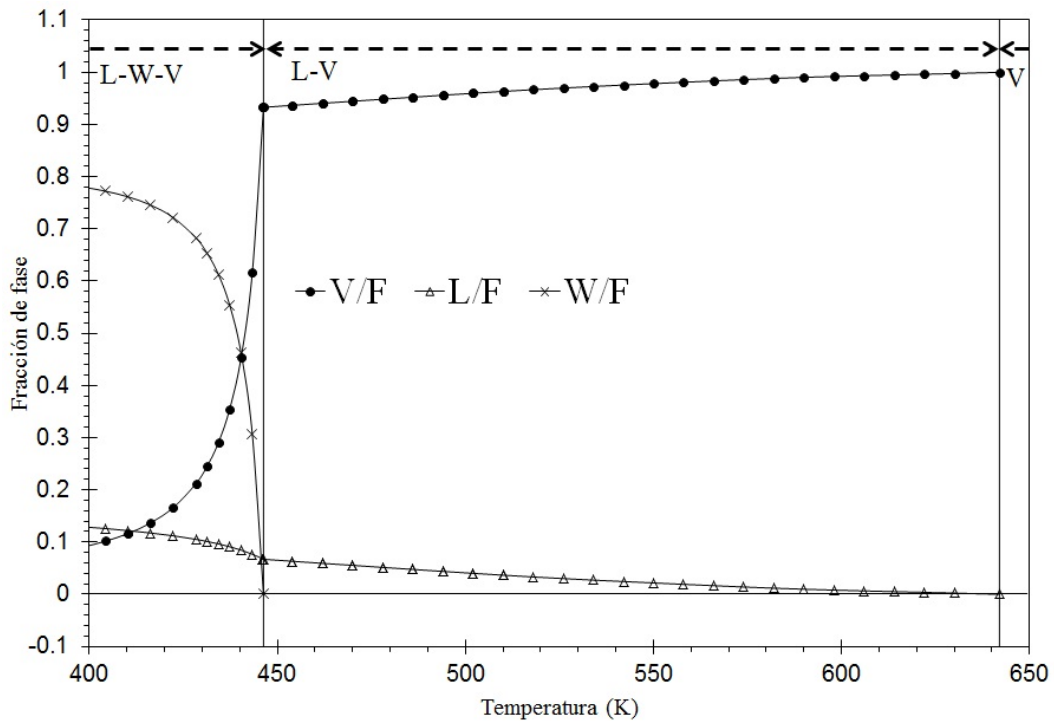


Gráfica 4.1.15: (1)Transición de fases sistema C con P = 3 bar

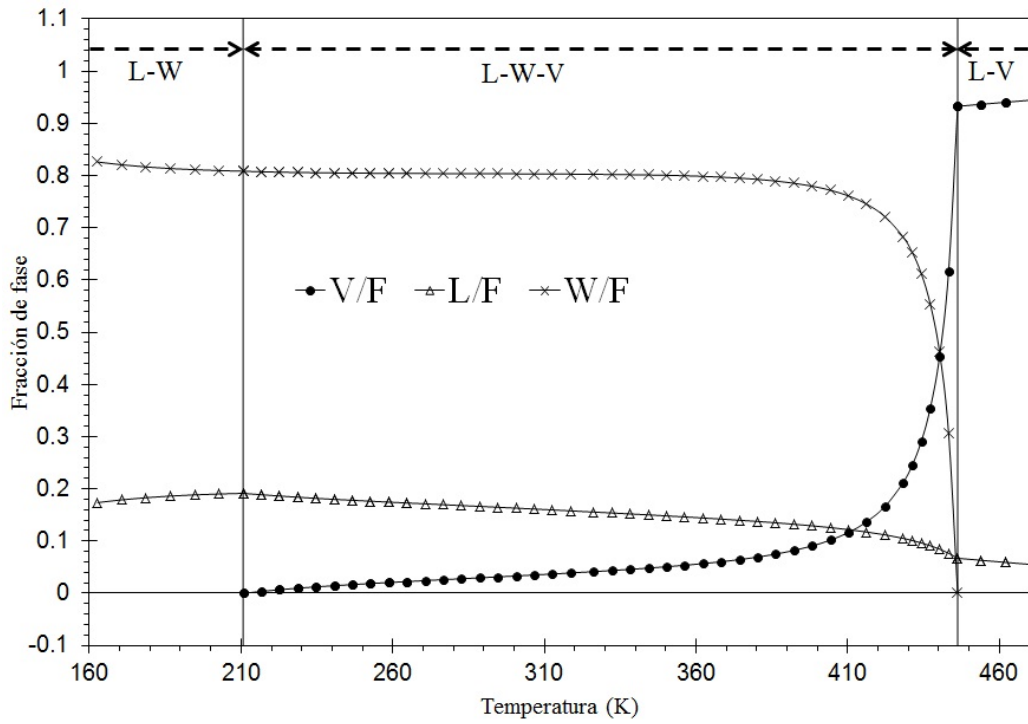


Gráfica 4.1.16: (2)Transición de fases sistema C con P = 3 bar

P = 10 bar

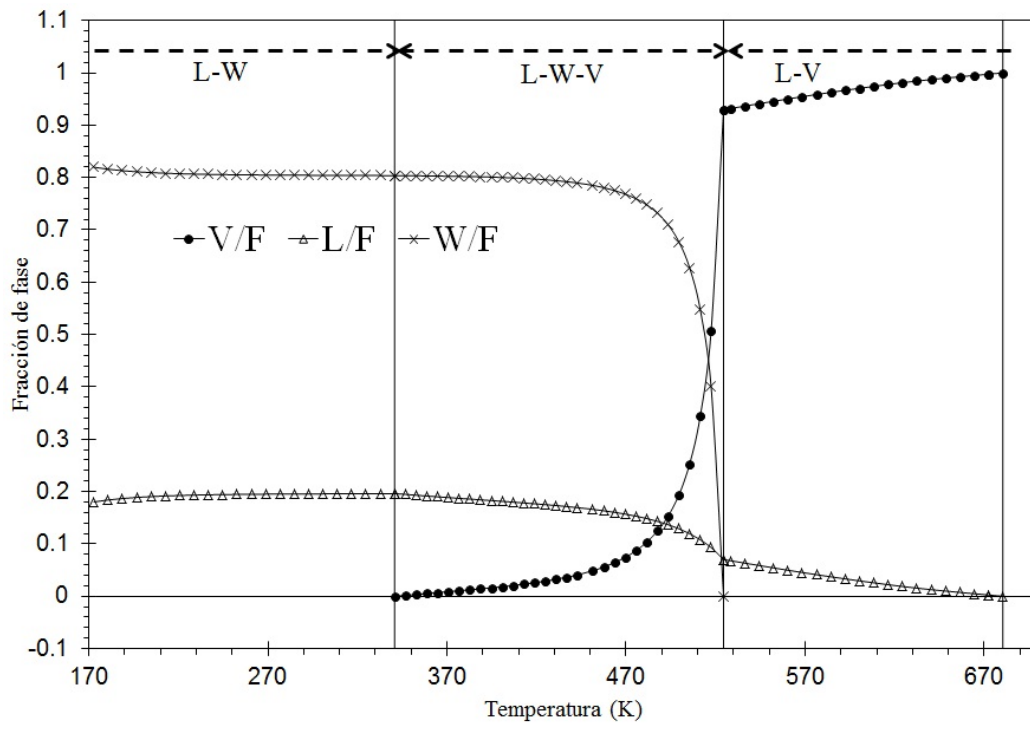


Gráfica 4.1.17: (1) Transición de fases sistema C con P = 10 bar



Gráfica 4.1.18: (2) Transición de fases sistema C con P = 10 bar

P = 50 bar



Gráfica 4.1.19: Transición de fases sistema C con P = 50 bar

Las tablas 4.1.7, 4.1.8 y 4.1.9 muestran la composición del sistema C en la transición de fases a  $P = 10$  bar.

En la tabla 4.1.7 se muestran las fracciones molares  $x$  de cada componente  $i$  en la fase líquida  $L$  y las fracciones molares  $w$  de cada componente  $i$  en la fase líquida  $W$  a  $T = 186.69$  K

Tabla 4.1.7: Transición de fases líquido-líquido

$n_C$	$x_i$	$w_i$
1. $N_2$	0.000466	0.000015
2. $CO_2$	0.001304	0.001876
3. $H_2S$	0.017218	0.002900
4. $C_1$	0.121550	0.006300
5. $C_2$	0.058348	0.001930
6. $C_3$	0.061690	0.000304
7. $iC_4$	0.015221	0.000017
8. $nC_4$	0.045131	0.000051
9. $iC_5$	0.020668	0.000001
10. $nC_5$	0.033209	0.000001
11. $C_6$	0.051945	0.000001
12. $Ps_1$	0.114268	0.000000
13. $Ps_2$	0.191207	0.000000
14. $Ps_3$	0.161328	0.000000
15. $Ps_4$	0.082805	0.000000
16. $Ps_5$	0.023642	0.000000
17. $H_2O$	0.000000	0.986605



En la tabla 4.1.8 se muestran las fracciones molares  $x$  de cada componente  $i$  en la fase líquida  $L$ , las fracciones molares  $w$  de cada componente  $i$  en la fase líquida  $W$  y las fracciones molares  $y$  de cada componente  $i$  en la fase vapor  $V$  a  $T = 362.30 K$

Tabla 4.1.8: Transición de fases líquido-líquido-vapor sistema C

$n_C$	$x_i$	$w_i$	$y_i$
1. $N_2$	0.000022	0.000000	0.001675
2. $CO_2$	0.001813	0.000054	0.025725
3. $H_2S$	0.012067	0.000403	0.061557
4. $C_1$	0.016050	0.000060	0.446438
5. $C_2$	0.021824	0.000024	0.162921
6. $C_3$	0.037482	0.000011	0.111075
7. $iC_4$	0.02237	0.000001	0.019014
8. $nC_4$	0.039700	0.000004	0.047722
9. $iC_5$	0.021454	0.000001	0.013240
10. $nC_5$	0.035686	0.000001	0.018196
11. $C_6$	0.062604	0.000001	0.011259
12. $Ps_1$	0.142736	0.000000	0.012025
13. $Ps_2$	0.245769	0.000000	0.002255
14. $Ps_3$	0.208197	0.000000	0.000045
15. $Ps_4$	0.106870	0.000000	0.000000
16. $Ps_5$	0.030512	0.000000	0.000000
17. $H_2O$	0.004977	0.999440	0.066553

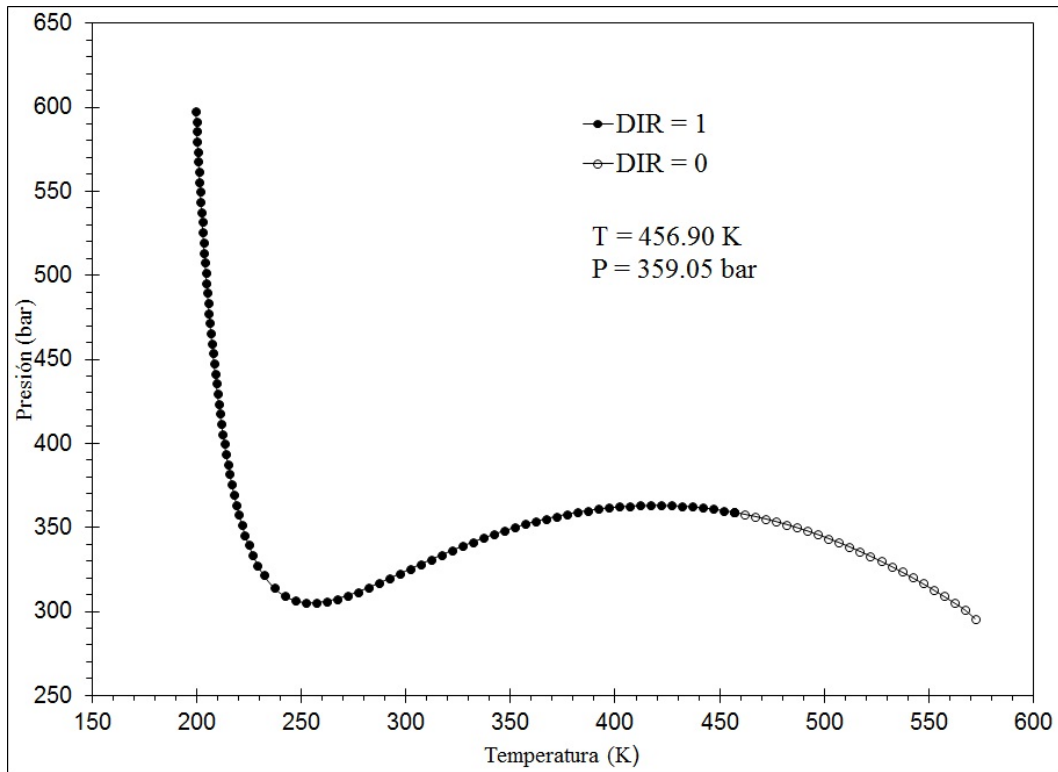
En la tabla 4.1.9 se muestran las fracciones molares  $x$  de cada componente  $i$  en la fase líquida  $L$  y las fracciones molares  $y$  de cada componente  $i$  en la fase vapor  $V$  a  $T = 550.03$   $K$

Tabla 4.1.9: Transición de fases líquido-vapor sistema C

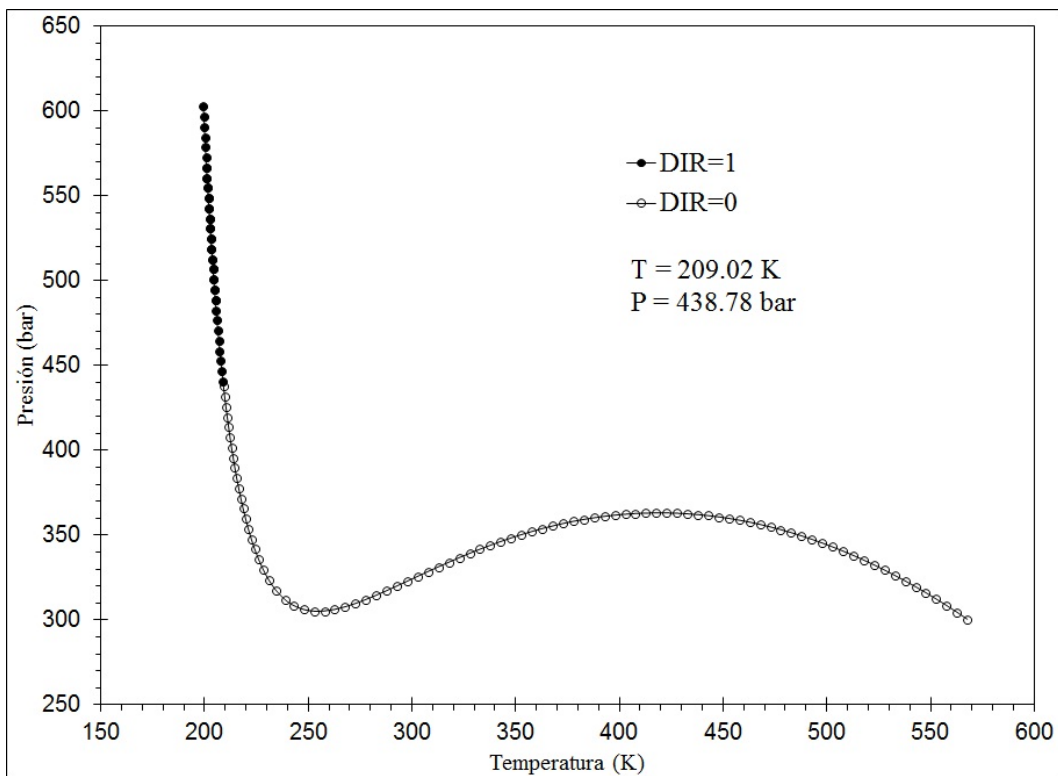
$n_C$	$x_i$	$y_i$
1. $N_2$	0.000002	0.000101
2. $CO_2$	0.000069	0.001807
3. $H_2S$	0.000396	0.005683
4. $C_1$	0.000848	0.028376
5. $C_2$	0.000711	0.012705
6. $C_3$	0.001061	0.011981
7. $iC_4$	0.000357	0.002906
8. $nC_4$	0.001189	0.008613
9. $iC_5$	0.000761	0.003921
10. $nC_5$	0.001314	0.006298
11. $C_6$	0.003396	0.009820
12. $Ps_1$	0.010712	0.021528
13. $Ps_2$	0.046164	0.035395
14. $Ps_3$	0.198892	0.026300
15. $Ps_4$	0.498857	0.004657
16. $Ps_5$	0.200262	0.000041
17. $H_2O$	0.035010	0.819870

## 4.2. Programa LEQLL

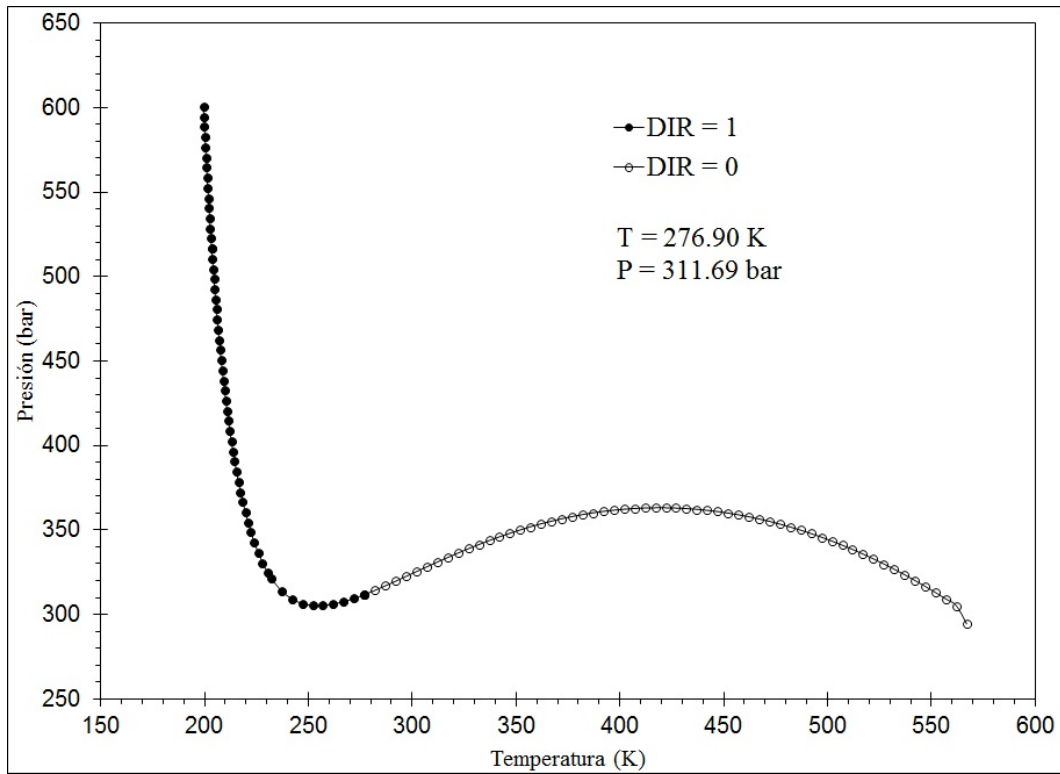
Las gráficas 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3 y 4.2.4 muestran las líneas de puntos incipientes para el equilibrio líquido-líquido, construídas con el programa LEQLL. Como se menciona en el capítulo 3, la línea de equilibrio puede construirse a partir de cualquier punto de temperatura y presión inicial. Para demostrar esto, el programa LEQLL fue ejecutado para el sistema A con diferentes valores de temperatura y presión. De este modo puede verse como sin importar el punto de temperatura y presión, la línea de equilibrio LL es construída en su totalidad, con ayuda de la variable DIR.



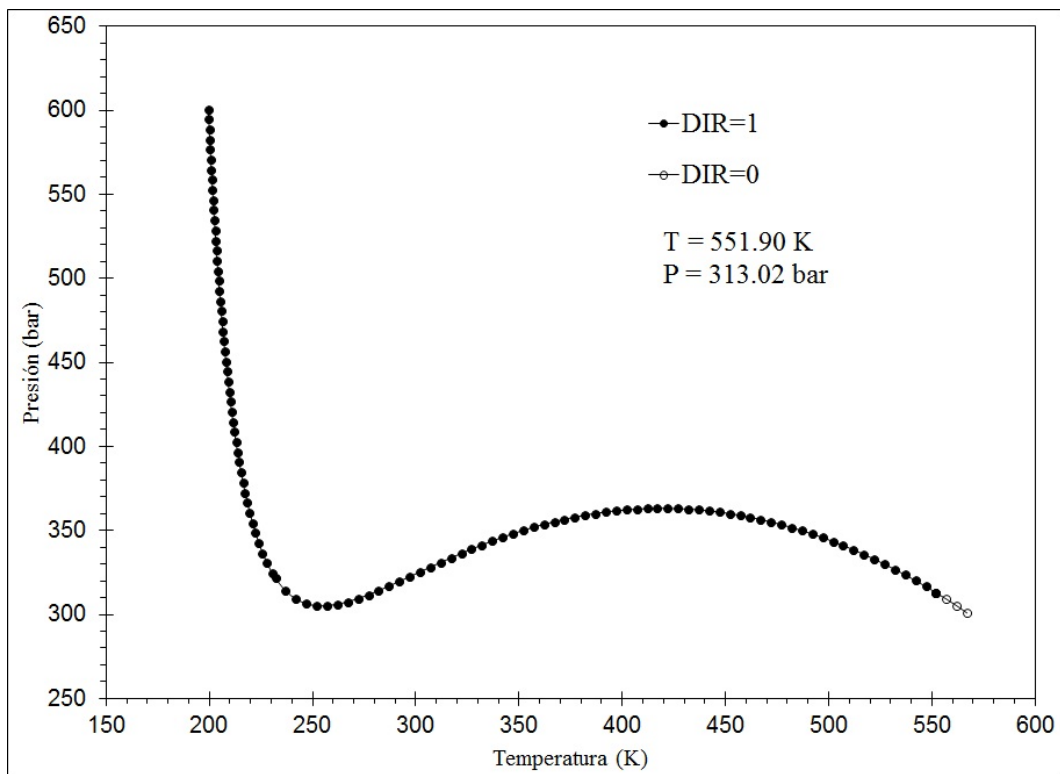
Gráfica 4.2.1: Puntos incipientes equilibrio L-L



Gráfica 4.2.2: Puntos incipientes equilibrio L-L



Gráfica 4.2.3: Puntos incipientes equilibrio L-L



Gráfica 4.2.4: Puntos incipientes equilibrio L-L

### 4.3. Diagramas de fase

Los diagramas de fase se construyen con los programas LEQLV, LEQLL y LEQLLV. Para el sistema A, el diagrama de fase corresponde a las gráficas 4.3.1 y 4.3.2, para el sistema B, 4.3.3 y para el sistema C la gráfica 4.3.4.

#### 4.3.1. Sistema A

El diagrama de fase de este sistema presenta las siguientes líneas de equilibrio:

1.- **Línea de equilibrio líquido-vapor (LV):** En esta línea se tiene en equilibrio una fase vapor  $V$ , con una gota de la fase líquida  $L$ . Se cumplen las siguientes condiciones para las fracciones de fase:

$$\frac{V}{F} = 1 \quad \frac{L}{F} = 0 \quad (4.3.1)$$

2.- **Línea de equilibrio líquido-líquido(LL):** Esta línea se construye con temperaturas y presiones a las que se encuentran en equilibrio una fase líquida  $L$ , con una gota de la fase líquida  $W$ , cumpliendo la siguiente restricción:

$$\frac{W}{F} = 0 \quad \frac{L}{F} = 1 \quad (4.3.2)$$

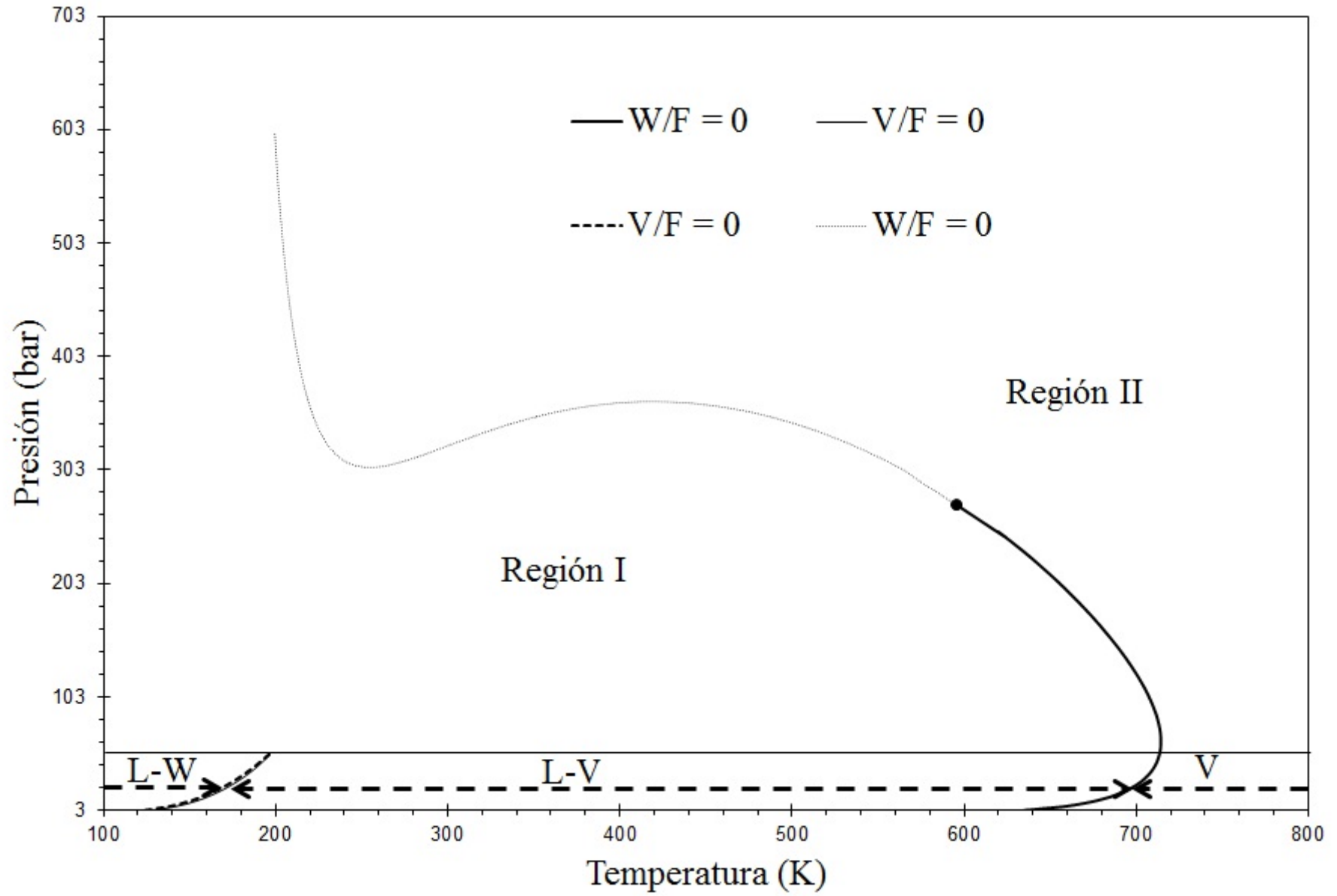
3.- **Línea de equilibrio líquido-líquido-vapor(LLV):** Se refiere a las condiciones de temperatura y presión a las que coexisten en equilibrio, una fase vapor  $V$ , una fase líquida  $L$  y una gota de una segunda fase líquida  $W$ , se cumple la siguiente condición para la fracción de fase:

$$\frac{W}{F} = 0 \quad (4.3.3)$$

4.- **Línea de equilibrio líquido-líquido-vapor(LLV):** Es la última línea de equilibrio presente en este diagrama. Podemos nombrarla, línea de burbuja de tres fases, se compone de temperaturas y presiones a las que existen en equilibrio, una fase líquida  $L$ , una fase líquida  $W$  y una burbuja de la fase vapor  $V$ , la fracción de fase cumple con la siguiente condición:

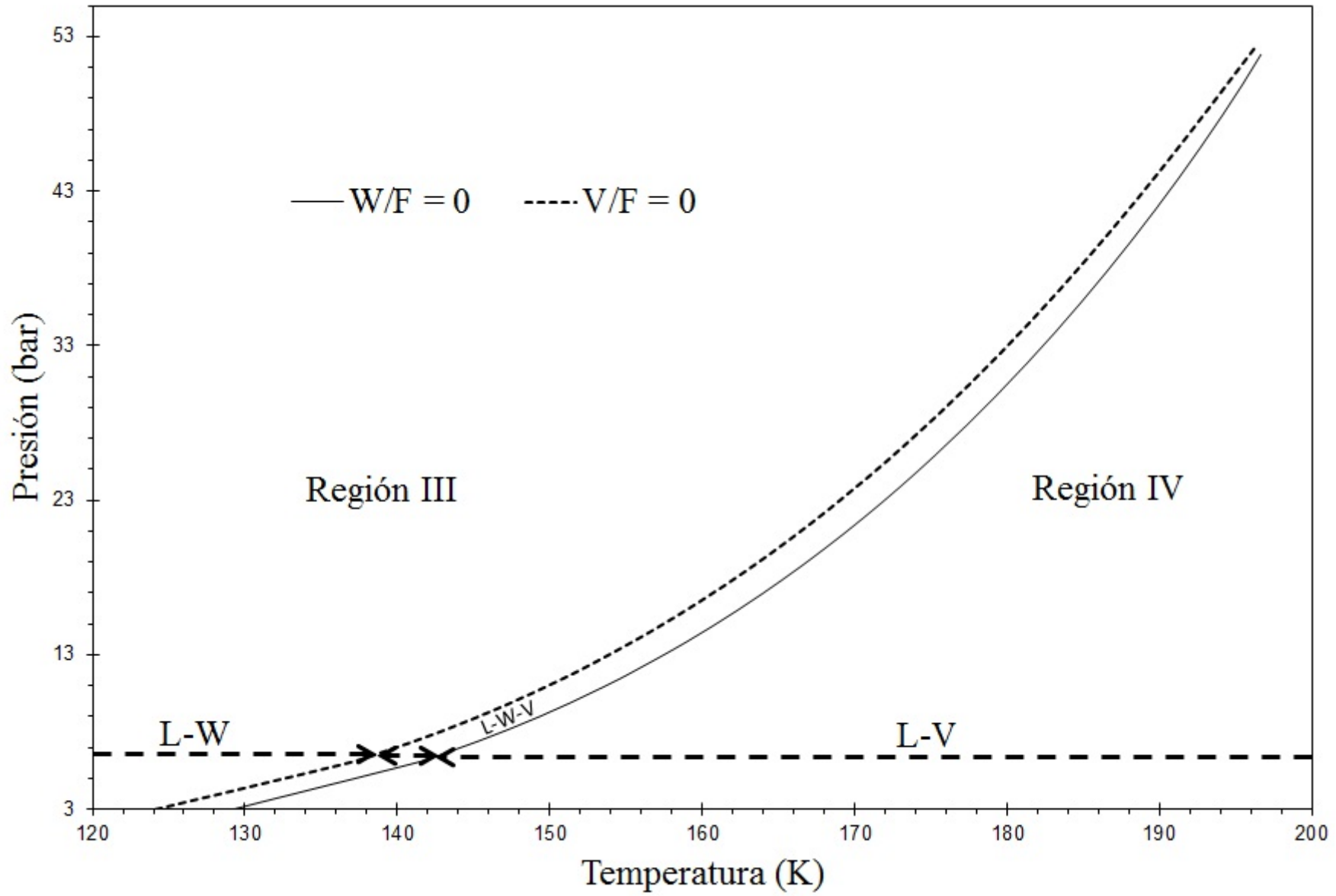
$$\frac{V}{F} = 0 \quad (4.3.4)$$

Una vez mencionadas las líneas de equilibrio presentes, procedamos a explicar el comportamiento del sistema mediante el diagrama de fase. Comencemos por analizar la parte del diagrama que se encuentra por debajo de la línea continua horizontal. La primera línea de equilibrio que aparece de mayor a menor temperatura, es una línea de equilibrio(LV). Al aumentar la temperatura, lo que significa desplazarse a la derecha de esta línea de equilibrio, el sistema se encuentra en una sola fase vapor  $V$ , al disminuir la temperatura, desplazándose a la izquierda de esta línea de equilibrio, existe una fase vapor  $V$  en equilibrio con una fase líquida  $L$ , región IV. Al seguir enfriando el sistema, aparece una nueva línea de equilibrio, línea incipente de tres fases. A la izquierda de esta línea, coexisten en equilibrio una fase líquida  $L$ , una segunda fase líquida  $W$  y una fase vapor  $V$ . Mientras la temperatura decrece, aparece una última línea de equilibrio, línea de equilibrio de burbuja de tres fases. A la izquierda de esta línea de equilibrio sólo existe una fase líquida  $L$  en equilibrio con una fase líquida  $W$ , región III. Ahora analicemos la regiones I y II del sistema, por encima de la línea horizontal continua. La frontera entre ambas regiones está marcada por la línea de equilibrio (LV) y la línea de equilibrio (LL). En este caso, aún si nos situamos a altas temperaturas, es decir, a temperaturas más altas que las que corresponden a los puntos de la línea (LV) ó la línea (LL), no es posible clasificar la fase en la que el sistema existe, como una fase vapor  $V$ . Esto se debe a que apesar, de que la temperatura es alta, la presión también lo es, por lo que la densidad de la fase es semejante a la densidad que presentaría una fase líquida, razón por la cual, es válido afirmar que, en la región II, se tiene una fase vapor, o bien una fase líquida. Ahora bien, a temperaturas más bajas que las temperaturas de la línea (LV) ocurre algo similar, podríamos pensar que al seguir enfriando el sistema a presión constante, a partir de cualquiera de las dos líneas de equilibrio, coexisten en equilibrio una fase líquida  $L$  y una fase vapor  $V$ , pero de nuevo se tienen presiones altas, por lo que la fase vapor tiene una densidad semejante a la de una fase líquida, entonces es correcto a ce verar que en la región I, existe una fase líquida en equilibrio con una fase vapor, o una fase líquida en equilibrio con una segunda fase líquida.



Gráfica 4.3.1: (1)Diagrama de Fase sistema A





Gráfica 4.3.2: (2)Diagrama de Fase sistema A

### 4.3.2. Sistema B

El diagrama de fase de este sistema presenta tres tipos de líneas de equilibrio:

1.-**Línea de equilibrio líquido-vapor (LV)**: En esta línea se tiene en equilibrio una fase vapor  $V$ , con una gota de la fase líquida  $L$ . Se cumplen las siguientes condiciones para las fracciones de fase:

$$\frac{V}{F} = 1 \quad \frac{L}{F} = 0 \quad (4.3.5)$$

2.-**Línea de equilibrio líquido-líquido-vapor(LLV)**: Esta línea incipiente de tres fases, se refiere a las condiciones de temperatura y presión a las que coexisten en equilibrio, una fase vapor  $V$ , una fase líquida  $L$  y una gota de una segunda fase líquida  $W$ , se cumple la siguiente condición para la fracción de fase:

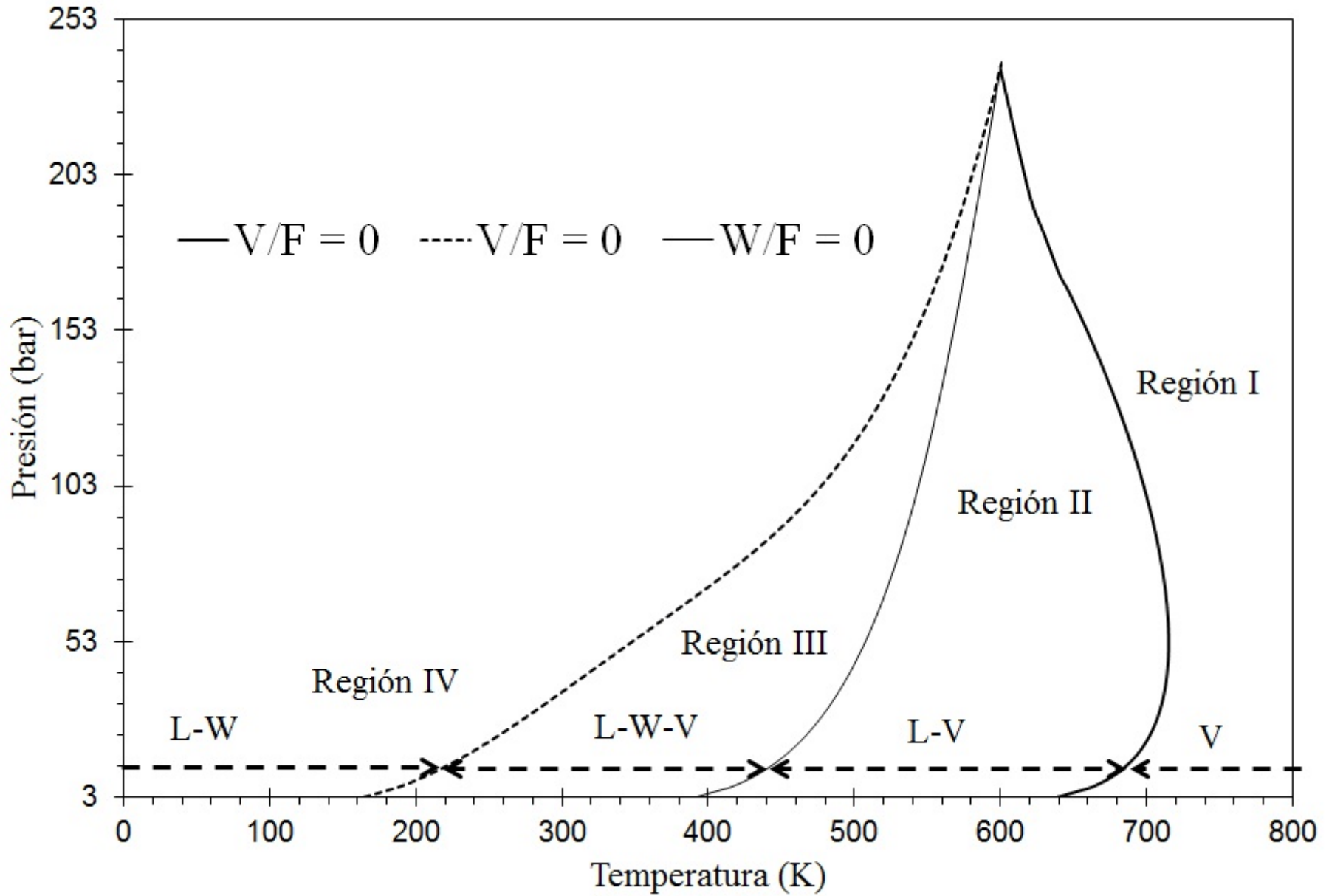
$$\frac{W}{F} = 0 \quad (4.3.6)$$

3.-**Línea de equilibrio líquido-líquido-vapor(LLV)**: Es la última línea de equilibrio presente en este diagrama, podemos nombrarla, línea de burbuja de tres fases, se compone de temperaturas y presiones a las que existen en equilibrio, una fase líquida  $L$ , una fase líquida  $W$  y una burbuja de la fase vapor  $V$ , la fracción de fase cumple con la siguiente condición:

$$\frac{V}{F} = 0 \quad (4.3.7)$$

La región I del sistema, se sitúa a altas temperaturas y tiene un rango de baja a alta presión. A bajas presiones el sistema se encuentra en fase vapor, pero en esta misma región a altas presiones, debido a que la fase vapor aumenta su densidad, es válido decir que se trata de una fase líquida, es decir, se pierde la caracterización de fases y no puede distinguirse, si es un vapor o un líquido. Si seguimos una trayectoria a presión baja y constante, desde la región I, hasta la región II, disminuyendo la temperatura, encontraremos una frontera entre ambas regiones, esta frontera es la línea de equilibrio LV. Esta línea de equilibrio LV, fue construida con el programa LEQLV comenzando por una presión  $P = 3 \text{ bar}$  hasta una presión  $P = 166.55 \text{ bar}$ . A partir de esta presión, las temperaturas y presiones incipientes para continuar con la construcción de esta línea fueron calculadas con el programa FLASHTPLV, esto debido a que la composición en la fase líquida  $L$  y la fase vapor  $V$  es cada vez mas parecida

y el programa LEQLV se detiene por esta razón. En la región II está presente una fase líquida  $L$  en equilibrio con una fase vapor  $V$ , al seguir enfriando el sistema a la misma presión, encontramos una nueva frontera que da lugar a la región III, se trata de la línea incipiente de tres fases. En la región III coexisten en equilibrio una fase líquida  $L$ , una fase vapor  $V$  y una segunda fase líquida  $W$ , estas tres fases coexisten hasta encontrar la última frontera, la línea de burbuja de tres fases, la cual da lugar a la región IV, región en la que existe un líquido  $L$  en equilibrio con un segundo líquido  $W$ .



Gráfica 4.3.3: Diagrama de Fase sistema B

### 4.3.3. Sistema C

Para este sistema, el diagrama de fase, tiene un comportamiento similar al sistema B. De nuevo aparecen en el diagrama las siguientes líneas de equilibrio:

1.- **Línea de equilibrio líquido-vapor (LV)**: En esta línea se tiene en equilibrio una fase vapor  $V$ , con una gota de la fase líquida  $L$ . Se cumplen las siguientes condiciones para las fracciones de fase:

$$\frac{V}{F} = 1 \quad \frac{L}{F} = 0 \quad (4.3.8)$$

2.- **Línea de equilibrio líquido-líquido-vapor(LLV)**: Puede llamarse también a esta línea, línea incipiente de tres fases esto, porque se refiere a las condiciones de temperatura y presión a las que coexisten en equilibrio, una fase vapor  $V$ , una fase líquida  $L$  y una gota de una segunda fase líquida  $W$ . Se cumple la siguiente condición para la fracción de fase:

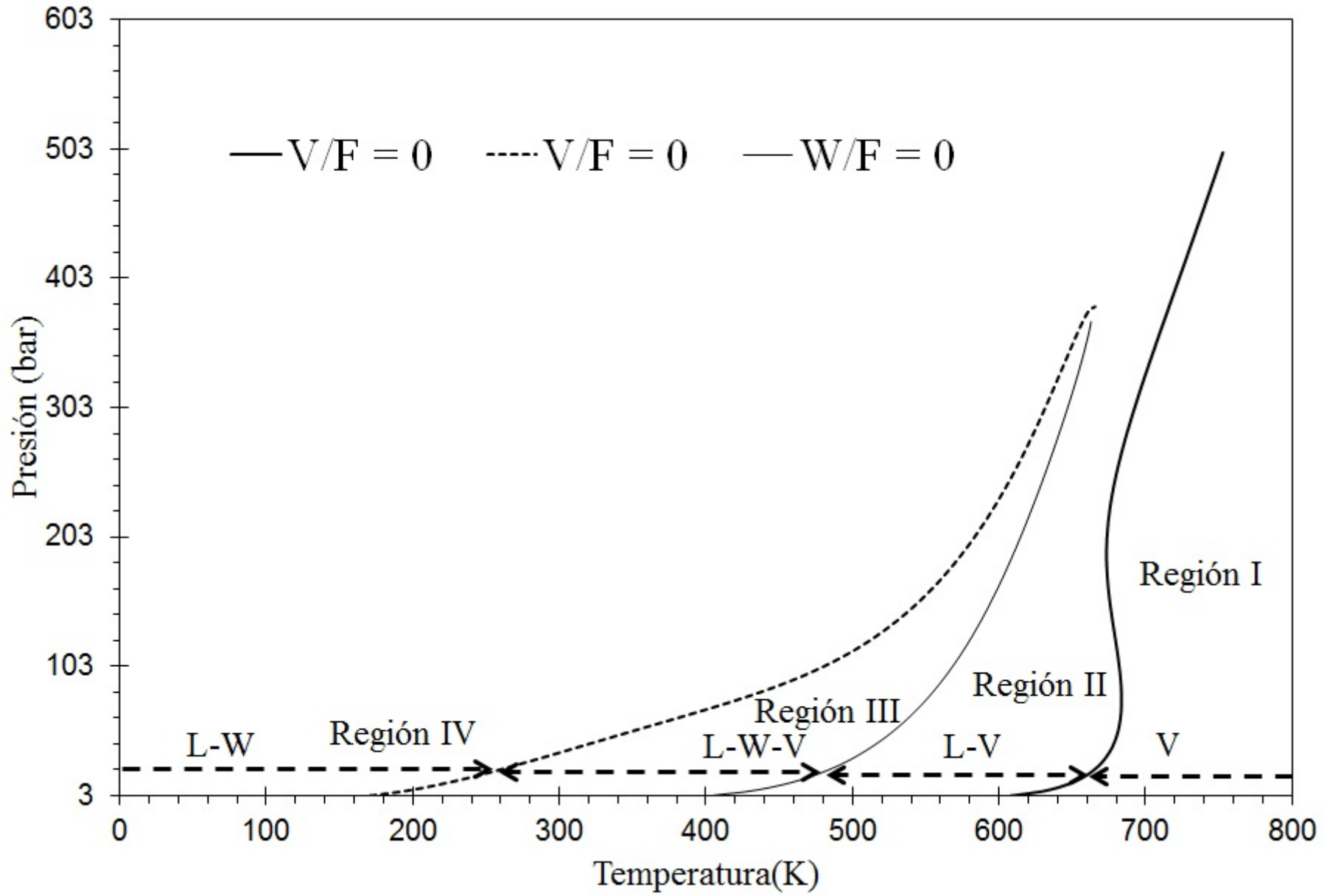
$$\frac{W}{F} = 0 \quad (4.3.9)$$

3.- **Línea de equilibrio líquido-líquido-vapor(LLV)**: Es la última línea de equilibrio presente en este diagrama, podemos nombrarla, línea de burbuja de tres fases, se compone de temperaturas y presiones, a las que existen en equilibrio, una fase líquida  $L$ , una fase líquida  $W$  y una burbuja de la fase vapor  $V$ , la fracción de fase cumple con la siguiente condición:

$$\frac{V}{F} = 0 \quad (4.3.10)$$

Se dividió el diagrama en regiones para poder explicar la transición de fases en el sistema. Podemos seguir una trayectoria a presión baja y constante que comience en la región I, en estas condiciones de temperatura y presión, el sistema se encuentra en fase vapor  $V$ , a medida que la temperatura disminuye nos encontramos con la línea de equilibrio (LV), que es la frontera entre la región I y la región II. En la región II existe una fase vapor  $V$  en equilibrio con una fase líquida  $L$ , si se continúa enfriando el sistema a presión constante, la fase vapor irá disminuyendo y la fase líquida aumentará, esta tendencia continúa hasta encontrar la siguiente frontera entre la región II y la región III, la línea incipiente de tres fases. En la región III hay una fase líquida  $L$  en equilibrio con una fase vapor  $V$  y una segunda fase líquida  $W$ . Al decrecer la temperatura la fase vapor  $V$  disminuye hasta quedar la última gota,

fenómeno que sucede justo en la línea de burbuja de tres fases, si la temperatura continúa disminuyendo se llega a la región IV , en la que hay una fase líquida  $L$ , en equilibrio con una segunda fase líquida  $W$ .



Gráfica 4.3.4: Diagrama de Fase sistema C

## Conclusiones

El programa construye satisfactoriamente los diagramas de fase de los sistemas presentados en esta tesis. En el anexo B, se muestran los diagramas de fase para los mismos sistemas, obtenidos mediante PVTsim®. Podemos ver que las tendencias son similares para los tres sistemas.

Es posible construir un programa integral para el cálculo de líneas de equilibrio mediante el uso de subrutinas sencillas que calculan presiones y temperaturas incipientes para cualquiera de los tres equilibrios LV, LL o LLV, las cuales a su vez, utilizan cálculos flash para obtener estas presiones y temperaturas, mediante el uso de herramientas, como los métodos numéricos.

Podría crearse una interfaz gráfica que utilice este programa y ayude al usuario en la elaboración de diagramas de fase, pero tendrían que añadirse al código nuevas ecuaciones de estado, reglas de mezclado, etc. Para que pudiera utilizarse en sistemas con características químicas diferentes.

**Limitación:** A pesar de las bajas temperaturas a las que fueron efectuados los cálculos, el programa no predice la formación de fases sólidas.

### Recomendaciones y trabajo futuro:

- 1.- Una nueva forma de clasificación de fases debido a que, a presiones altas las densidades de las fases son similares, haciendo imposible la distinción de cada fase.
- 2.- Una metodología para el análisis a fondo de las composiciones de cada componente en cada fase.
- 3.- Metodología de análisis de regiones retrógradas en los diagramas de fase. Estas interrogantes pueden ser tema de investigaciones futuras y valdría la pena desarrollarlas para formar un programa más sólido y completo.



## Anexo A

### 4.4. Sistema A

#### 4.4.1. Propiedades del Sistema A

El sistema A esta formado por 12 componentes cuyas propiedades se muestran en la tabla 4.4.1.

Tabla 4.4.1: Propiedades de caracterización del sistema A

$n_C$	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$\omega$	PM $\frac{g}{gmol}$	$z_i$
1. $N_2$	126.20	33.00	0.0373	28.01	0.01762
2. $CO_2$	304.21	73.83	0.2236	44.01	0.00953
3. $H_2S$	373.53	89.63	0.0942	34.08	0.00138
4. $C_1$	190.56	45.99	0.0115	16.04	0.61596
5. $C_2$	305.32	48.72	0.0995	30.07	0.05602
6. $C_3$	369.83	42.48	0.1523	44.01	0.02628
7. $iC_4$	407.80	36.40	0.1835	58.12	0.00389
8. $nC_4$	425.12	37.96	0.2002	58.12	0.01401
9. $iC_5$	460.40	33.80	0.2279	72.15	0.00540
10. $nC_5$	469.70	33.70	0.2515	72.15	0.00740
11. $C_6$	519.73	30.50	0.2987	86.00	0.02793
12. $Ps_1$	563.59	30.53	0.3396	102.83	0.04102
13. $Ps_2$	632.81	24.92	0.4540	140.35	0.06979
14. $Ps_3$	724.86	17.96	0.6635	211.57	0.06078
15. $Ps_4$	820.91	12.42	0.9533	325.41	0.03282
16. $Ps_5$	916.55	8.59	1.3164	506.65	0.01016

## 4.5. Sistema B

### 4.5.1. Propiedades del Sistema B

Este sistema consta de 17 componentes, la tabla 4.5.1 contiene las propiedades de caracterización de la mezcla.

Tabla 4.5.1: Propiedades de caracterización del sistema B

$n_C$	$T_c(\text{K})$	$P_c$ (bar)	$\omega$	PM $\frac{g}{gmol}$	$z_i$
1. $N_2$	126.3000	33.99000	0.045000	28.01	0.00027026
2. $CO_2$	304.2100	73.83000	0.223621	44.01	0.00484841
3. $H_2S$	373.5300	89.62910	0.094168	34.08	0.01525870
4. $C_1$	190.5640	45.99000	0.011548	16.04	0.07612052
5. $C_2$	305.3200	48.72000	0.099493	30.07	0.03410010
6. $C_3$	369.8300	42.48000	0.152291	44.10	0.03218217
7. $iC_4$	407.8000	36.40000	0.183521	58.12	0.00781042
8. $nC_4$	425.1200	37.96000	0.200164	58.12	0.02316100
9. $iC_5$	460.4000	33.80000	0.227875	72.15	0.01055623
10. $nC_5$	469.7000	33.70000	0.251506	72.15	0.01696131
11. $C_6$	519.7341	30.50453	0.298710	84.00	0.02652840
12. $Ps_1$	557.4984	31.38788	0.328381	99.58	0.05835324
13. $Ps_2$	629.3530	25.62335	0.442201	137.26	0.09764384
14. $Ps_3$	723.6993	18.42741	0.651380	208.80	0.08238585
15. $Ps_4$	821.1599	12.74514	0.938941	323.16	0.04228612
16. $Ps_5$	917.6046	8.84417	1.296244	505.21	0.01207307
17. $H_2O$	647.1300	220.55000	0.344861	18.00	0.45945946

## 4.6. Sistema C

### 4.6.1. Propiedades del Sistema C

Este sistema consta de 17 componentes, la tabla 4.6.1 contiene las propiedades de caracterización de la mezcla.

Tabla 4.6.1: Propiedades de caracterización del sistema C

$n_C$	$T_c(\text{K})$	$P_c$ (bar)	$\omega$	PM $\frac{g}{gmol}$	$z_i$
1. $N_2$	126.3000	33.99000	0.045000	28.01	0.00009861
2. $CO_2$	304.2100	73.83000	0.223621	44.01	0.00176914
3. $H_2S$	373.5300	89.62910	0.094168	34.08	0.00556777
4. $C_1$	190.5640	45.99000	0.011548	16.04	0.02777573
5. $C_2$	305.3200	48.72000	0.099493	30.07	0.01244316
6. $C_3$	369.8300	42.48000	0.152291	44.10	0.01174300
7. $iC_4$	407.8000	36.40000	0.183521	58.12	0.00284996
8. $nC_4$	425.1200	37.96000	0.200164	58.12	0.00845125
9. $iC_5$	460.4000	33.80000	0.227875	72.15	0.00385188
10. $nC_5$	469.7000	33.70000	0.251506	72.15	0.00618904
11. $C_6$	519.7341	30.50453	0.298710	84.00	0.00967999
12. $Ps_1$	557.4984	31.38788	0.328381	99.58	0.02129260
13. $Ps_2$	629.3530	25.62335	0.442201	137.26	0.03562941
14. $Ps_3$	723.6993	18.42741	0.651380	208.80	0.03006190
15. $Ps_4$	821.1599	12.74514	0.938941	323.16	0.01542985
16. $Ps_5$	917.6046	8.84417	1.296244	505.21	0.00440536
17. $H_2O$	647.1300	220.55000	0.344861	18.00	0.80276134

## 4.7. Regla de mezclado de Van Der Waals

A continuación se presentan las ecuaciones para el cálculo de los parámetros de la ecuación de estado, utilizando la regla de mezclado de Van der Waals.

$$k_{ij} = k_{ji} \quad (k_{ii} = 0); i = 1, 2, \dots, nc; \quad j = 1, 2, \dots, nc \quad (4.7.1)$$

$$A_i = \frac{a_i p}{(RT)^2} = \Omega_a \left( \frac{P}{P_{ci}} \right) \left( \frac{T_{ci}}{T} \right)^2 \alpha_i \quad (4.7.2)$$

$$A_{ij} = \frac{a_{ij} p}{(RT)^2} = \sqrt{A_i A_j} (1 - k_{ij}) \quad (4.7.3)$$

$$A = \frac{a_{ij} p}{(RT)^2} = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j A_{ij} \quad (4.7.4)$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \sum_{i=1}^{nc} x_i B_i \quad (4.7.5)$$

El parámetro de interacción binario, para el sistema A, esta dado por la ecuación

$$k_{ij} = K_0_{ij} + K b_{ij} \left( \frac{T}{1000} \right) \quad (4.7.6)$$

## 4.8. Regla de mezclado de Huron y Vidal

A bajas presiones, los sistemas parcialmente miscibles, por ejemplo, las mezclas de agua e hidrocarburos pueden ser bien representadas utilizando un modelo adecuado para el coeficiente de actividad. Huron y Vidal (1979) sugirieron una modificación a la ecuación NRTL, modelo que representa satisfactoriamente fases donde la composición a nivel microscópico se desvia de la composición global. Este tipo de desviaciones, se ven en sistemas donde el agua esta disuelta en una fase orgánica y para una fase orgánica contenida en una fase acuosa [8].

La regla propuesta por Huron y Vidal introduce los modelos de energía libre de Gibbs de exceso como un paso intermedio para determinar la forma de la regla de mezclado aplicable al parámetro  $a$  [6].

La expresión matemática para el parámetro  $a$  de la mezcla es:

$$a = b \left[ \sum_{i=1}^{nc} \left[ z_i \frac{a_i}{b_i} \right] - \frac{G_{\infty}^E}{\lambda} \right] \quad (4.8.1)$$

Desarrollando la regla de mezclado para la ecuación de Peng Robinson

$$\lambda = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left( \frac{\sqrt{2} + 1}{\sqrt{2} - 1} \right) \quad (4.8.2)$$

Para aplicar la regla de mezclado deben conocerse los parámetros de interacción  $a_{ji}$  y  $g_{ji} - g_{ii}$  para cada par de componentes contenidos en la mezcla. Huron y Vidal sugieren la siguiente expresión para la energía de Gibbs de exceso a presión infinita

$$\frac{G_{\infty}^E}{RT} = \sum_{i=1}^{Nc} z_i \frac{\sum_{j=1}^{Nc} \tau_{ij} b_j z_j \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})}{\sum_{k=1}^{Nc} b_k z_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})} \quad (4.8.3)$$

Donde

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (4.8.4)$$

La regla de Huron y Vidal estableció que se requerían al menos dos constantes empíricas dentro de la regla de mezclado si se quería describir las condiciones del equilibrio de sistemas altamente no ideales con las ecuaciones cúbicas disponibles.

La regla de mezclado de Huron y Vidal se reduce a la regla de mezclado de Van der Waals, cuando:

$$\alpha_{ij} = 0 \quad (4.8.5)$$

$$g_{ii} = -\frac{a_i}{b_i} \lambda \quad (4.8.6)$$

$$g_{ji} = -2 \frac{\sqrt{b_i b_j}}{b_i + b_j} \sqrt{g_{ii} g_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (4.8.7)$$

Tabla 4.8.1: Parámetros de Interacción sistema A (a- $K_{0ij}$ )

	1. $N_2$	2. $CO_2$	3. $H_2S$	4. $C_1$	5. $C_2$	6. $C_3$
1. $N_2$	0	0	0	0	0	0
2. $CO_2$	0	0	0	0	0	0
3. $H_2S$	0	0	0	0	0	0
4. $C_1$	0	0	0	0	0	0
5. $C_2$	0	0	0	0	0	0
6. $C_3$	0	0	0	0	0	0
7. $iC_4$	0	0	0	0	0	0
8. $nC_4$	0	0	0	0	0	0
9. $iC_5$	0	0	0	0	0	0
10. $nC_5$	0	0	0	0	0	0
11. $C_6$	0	0	0	0	0	0
12. $Ps_1$	0	0	0	0.14205	0	0
13. $Ps_2$	0	0	0	0.14205	0	0
14. $Ps_3$	0	0	0	0.14205	0	0
15. $Ps_4$	0	0	0	0.14205	0	0
16. $Ps_5$	0	0	0	0.14205	0	0

Tabla 4.8.2: Parámetros de Interacción sistema A (b- $K_{0ij}$ )

	7. $iC_4$	8. $nC_4$	9. $iC_5$	10. $nC_5$	11. $C_6$	12. $Ps_1$
1. $N_2$	0	0	0	0	0	0
2. $CO_2$	0	0	0	0	0	0
3. $H_2S$	0	0	0	0	0	0
4. $C_1$	0	0	0	0	0	0.14205
5. $C_2$	0	0	0	0	0	0
6. $C_3$	0	0	0	0	0	0
7. $iC_4$	0	0	0	0	0	0
8. $nC_4$	0	0	0	0	0	0
9. $iC_5$	0	0	0	0	0	0
10. $nC_5$	0	0	0	0	0	0
11. $C_6$	0	0	0	0	0	0
12. $Ps_1$	0	0	0	0	0	0
13. $Ps_2$	0	0	0	0	0	0
14. $Ps_3$	0	0	0	0	0	0
15. $Ps_4$	0	0	0	0	0	0
16. $Ps_5$	0	0	0	0	0	0

Tabla 4.8.3: Parámetros de Interacción sistema A ( $c-K0_{ij}$ )

	13. $P_{s_2}$	14. $P_{s_3}$	15. $P_{s_4}$	16. $P_{s_5}$
1. $N_2$	0	0	0	0
2. $CO_2$	0	0	0	0
3. $H_2S$	0	0	0	0
4. $C_1$	0.14205	0.14205	0.14205	0.14205
5. $C_2$	0	0	0	0
6. $C_3$	0	0	0	0
7. $iC_4$	0	0	0	0
8. $nC_4$	0	0	0	0
9. $iC_5$	0	0	0	0
10. $nC_5$	0	0	0	0
11. $C_6$	0	0	0	0
12. $P_{s_1}$	0	0	0	0
13. $P_{s_2}$	0	0	0	0
14. $P_{s_3}$	0	0	0	0
15. $P_{s_4}$	0	0	0	0
16. $P_{s_5}$	0	0	0	0

Tabla 4.8.4: Parámetros de Interacción sistema A ( $a-Kb_{ij}$ )

	1. $N_2$	2. $CO_2$	3. $H_2S$	4. $C_1$	5. $C_2$	6. $C_3$
1. $N_2$	0	0	0	0	0	0
2. $CO_2$	0	0	0	0	0	0
3. $H_2S$	0	0	0	0	0	0
4. $C_1$	0	0	0	0	0	0
5. $C_2$	0	0	0	0	0	0
6. $C_3$	0	0	0	0	0	0
7. $iC_4$	0	0	0	0	0	0
8. $nC_4$	0	0	0	0	0	0
9. $iC_5$	0	0	0	0	0	0
10. $nC_5$	0	0	0	0	0	0
11. $C_6$	0	0	0	0	0	0
12. $P_{s_1}$	0	0	0	-0.365131	0	0
13. $P_{s_2}$	0	0	0	-0.365131	0	0
14. $P_{s_3}$	0	0	0	-0.365131	0	0
15. $P_{s_4}$	0	0	0	-0.365131	0	0
16. $P_{s_5}$	0	0	0	-0.365131	0	0

Tabla 4.8.5: Parámetros de Interacción sistema A (b- $Kb_{ij}$ )

	7. $iC_4$	8. $nC_4$	9. $iC_5$	10. $nC_5$	11. $C_6$	12. $Ps_1$
1. $N_2$	0	0	0	0	0	0
2. $CO_2$	0	0	0	0	0	0
3. $H_2S$	0	0	0	0	0	0
4. $C_1$	0	0	0	0	0	-0.365131
5. $C_2$	0	0	0	0	0	0
6. $C_3$	0	0	0	0	0	0
7. $iC_4$	0	0	0	0	0	0
8. $nC_4$	0	0	0	0	0	0
9. $iC_5$	0	0	0	0	0	0
10. $nC_5$	0	0	0	0	0	0
11. $C_6$	0	0	0	0	0	0
12. $Ps_1$	0	0	0	0	0	0
13. $Ps_2$	0	0	0	0	0	0
14. $Ps_3$	0	0	0	0	0	0
15. $Ps_4$	0	0	0	0	0	0
16. $Ps_5$	0	0	0	0	0	0

Tabla 4.8.6: Parámetros de Interacción sistema A (c- $Kb_{ij}$ )

	13. $Ps_2$	14. $Ps_3$	15. $Ps_4$	16. $Ps_5$
1. $N_2$	0	0	0	0
2. $CO_2$	0	0	0	0
3. $H_2S$	0	0	0	0
4. $C_1$	-0.365131	-0.365131	-0.365131	-0.365131
5. $C_2$	0	0	0	0
6. $C_3$	0	0	0	0
7. $iC_4$	0	0	0	0
8. $nC_4$	0	0	0	0
9. $iC_5$	0	0	0	0
10. $nC_5$	0	0	0	0
11. $C_6$	0	0	0	0
12. $Ps_1$	0	0	0	0
13. $Ps_2$	0	0	0	0
14. $Ps_3$	0	0	0	0
15. $Ps_4$	0	0	0	0
16. $Ps_5$	0	0	0	0



Tabla 4.8.7: Parámetros de Interacción para sistemas B y C ((1)[ $g_{ji} - g_{ii}$ ])

	1. $N_2$	2. $CO_2$	3. $H_2S$	4. $C_1$	5. $C_2$	6. $C_3$
1. $N_2$	0	539.84	968.66	186.08	605.58	954.37
2. $CO_2$	-274.49	0	339.16	-126.07	158.77	436.48
3. $H_2S$	-248.03	-63.2	0	-278.23	-48.86	211.4
4. $C_1$	-106.36	395.83	646.02	0	332.62	628.79
5. $C_2$	-227.74	139.79	334.52	-208.26	0	220.05
6. $C_3$	-256.68	39.76	217.04	-289.82	-157.69	0
7. $iC_4$	-257.7	11.39	124.61	-313.09	-222.15	-107.33
8. $nC_4$	-289.08	-25.19	96.39	-342.82	-267.51	-161.85
9. $iC_5$	-289.97	-45.79	69.86	-359.72	-316.33	-246.14
10. $nC_5$	-292.74	-61.6	54.39	-372.61	-338.95	-276.7
11. $C_6$	-309.04	-74.04	18.37	-382.85	-377.71	-350.83
12. $Ps_1$	0	0	0	0	0	0
13. $Ps_2$	0	0	0	0	0	0
14. $Ps_3$	0	0	0	0	0	0
15. $Ps_4$	0	0	0	0	0	0
16. $Ps_5$	0	0	0	0	0	0
17. $H_2O$	119.74D0 + 1.53T	-4247.21D0 + 8.8T	-1069.86	-557.66D0 + 3.26T	-1186.26D0 + 2.04T	-1633.18D0 - 1.34T

Tabla 4.8.8: Parámetros de Interacción para sistemas B y C ((2)[ $g_{ji} - g_{ii}$ ])

	$7.iC_4$	$8.nC_4$	$9.iC_5$	$10.nC_5$	$11.C_6$	$12.P_{S_1}$
1. $N_2$	1202.43	1292.04	1555.66	1639.71	1953.03	0
2. $CO_2$	657.19	741.6	985.51	1056.5	1373.7	0
3. $H_2S$	368.05	460.83	698.8	770.16	1063.75	0
4. $C_1$	854.61	945.87	1193.48	1267.41	1586.78	0
5. $C_2$	404.67	480.3	695.98	760.19	1051.04	0
6. $C_3$	141.75	208.22	388.44	444.71	700.19	0
7. $iC_4$	0	61.53	211.55	261.99	485.06	0
8. $nC_4$	-59.46	0	146.02	195.2	414.55	0
9. $iC_5$	-173.95	-118.49	0	43.99	232.5	0
10. $nC_5$	-210.33	-156.13	-42.83	0	182.9	0
11. $C_6$	-316.87	-266.4	-183.93	-146.72	0	0
12. $P_{S_1}$	0	0	0	0	0	0
13. $P_{S_2}$	0	0	0	0	0	0
14. $P_{S_3}$	0	0	0	0	0	0
15. $P_{S_4}$	0	0	0	0	0	0
16. $P_{S_5}$	0	0	0	0	0	0
17. $H_2O$	-612.45D0 + 1.8T	-608.87D0 + 1.82T	728.19	726.42	682.61	0

Tabla 4.8.9: Parámetros de Interacción para sistemas B y C ( $(3)[g_{ji} - g_{ii}]$ )

	13. $P_{s_2}$	14. $P_{s_3}$	15. $P_{s_4}$	16. $P_{s_5}$	17. $H_2O$
1. $N_2$	0	0	0	0	5330.18D0 - 6.1T
2. $CO_2$	0	0	0	0	4104.13D0 - 6.0T
3. $H_2S$	0	0	0	0	2575.58
4. $C_1$	0	0	0	0	4629.5D0 - 6.53T
5. $C_2$	0	0	0	0	4749.85D0 - 4.93T
6. $C_3$	0	0	0	0	3625.16D0 + 0.28T
7. $iC_4$	0	0	0	0	196.44D0 - 1.85T
8. $nC_4$	0	0	0	0	3194.75D0 - 1.86T
9. $iC_5$	0	0	0	0	2514.02
10. $nC_5$	0	0	0	0	2513.95
11. $C_6$	0	0	0	0	2510.21
12. $P_{s_1}$	0	0	0	0	0
13. $P_{s_2}$	0	0	0	0	0
14. $P_{s_3}$	0	0	0	0	0
15. $P_{s_4}$	0	0	0	0	0
16. $P_{s_5}$	0	0	0	0	0
17. $H_2O$	0	0	0	0	0

Tabla 4.8.10: Parámetros de Interacción binarios para sistema B y C ( $(1)\alpha_{ij}$ )

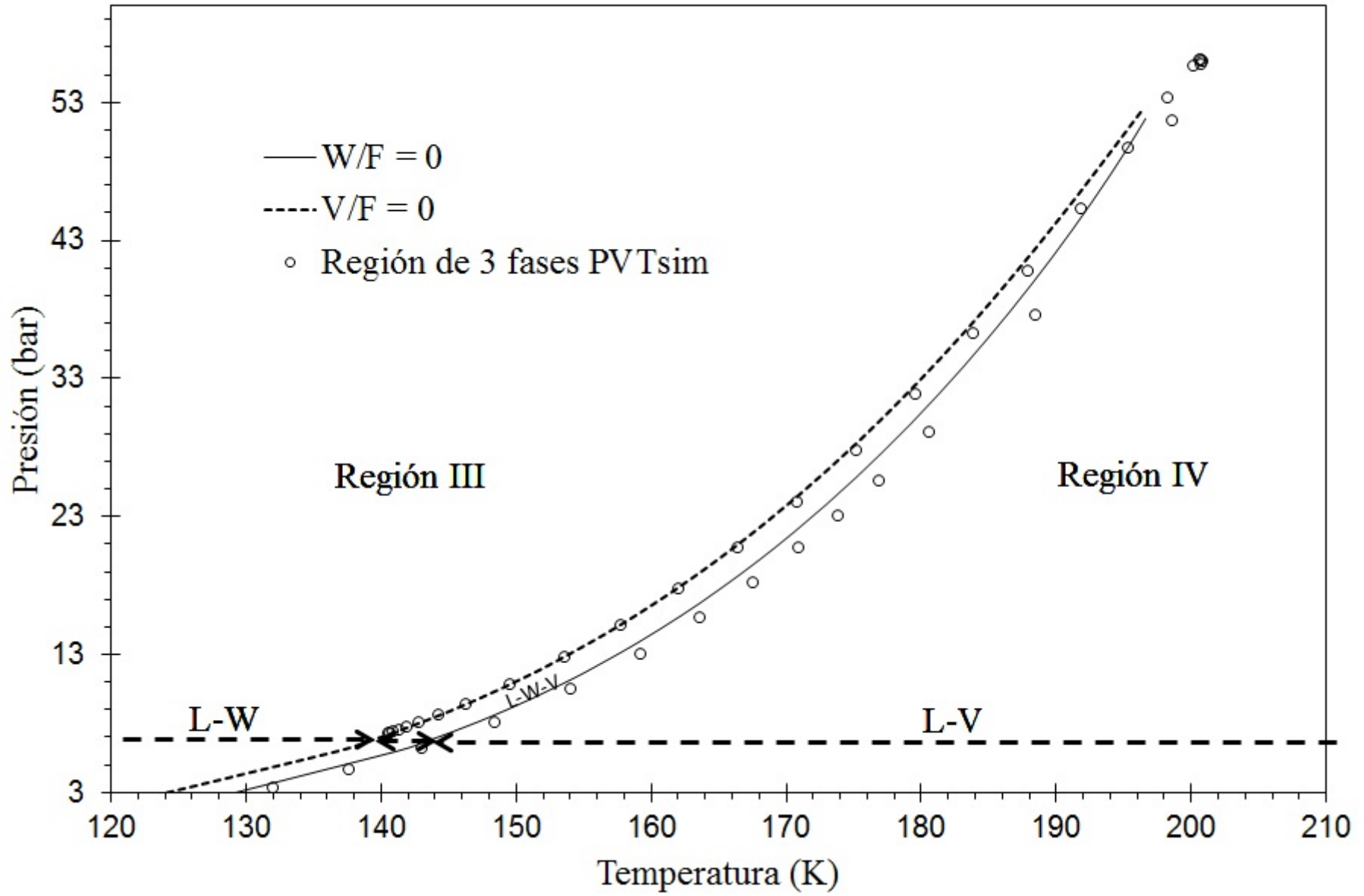
	1. $N_2$	2. $CO_2$	3. $H_2S$	4. $C_1$	5. $C_2$	6. $C_3$	7. $iC_4$	8. $nC_4$	9. $iC_5$	10. $nC_5$
1. $N_2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2. $CO_2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3. $H_2S$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4. $C_1$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5. $C_2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6. $C_3$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7. $iC_4$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8. $nC_4$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9. $iC_5$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10. $nC_5$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11. $C_6$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12. $Ps_1$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13. $Ps_2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14. $Ps_3$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15. $Ps_4$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16. $Ps_5$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17. $H_2O$	0.1474	0.0285	0.0659	0.1444	0.0855	0.0654	0.1168	0.117	0.1465	0.1464

Tabla 4.8.11: Parámetros de Interacción binarios para sistema B y C ( $(2)\alpha_{ij}$ )

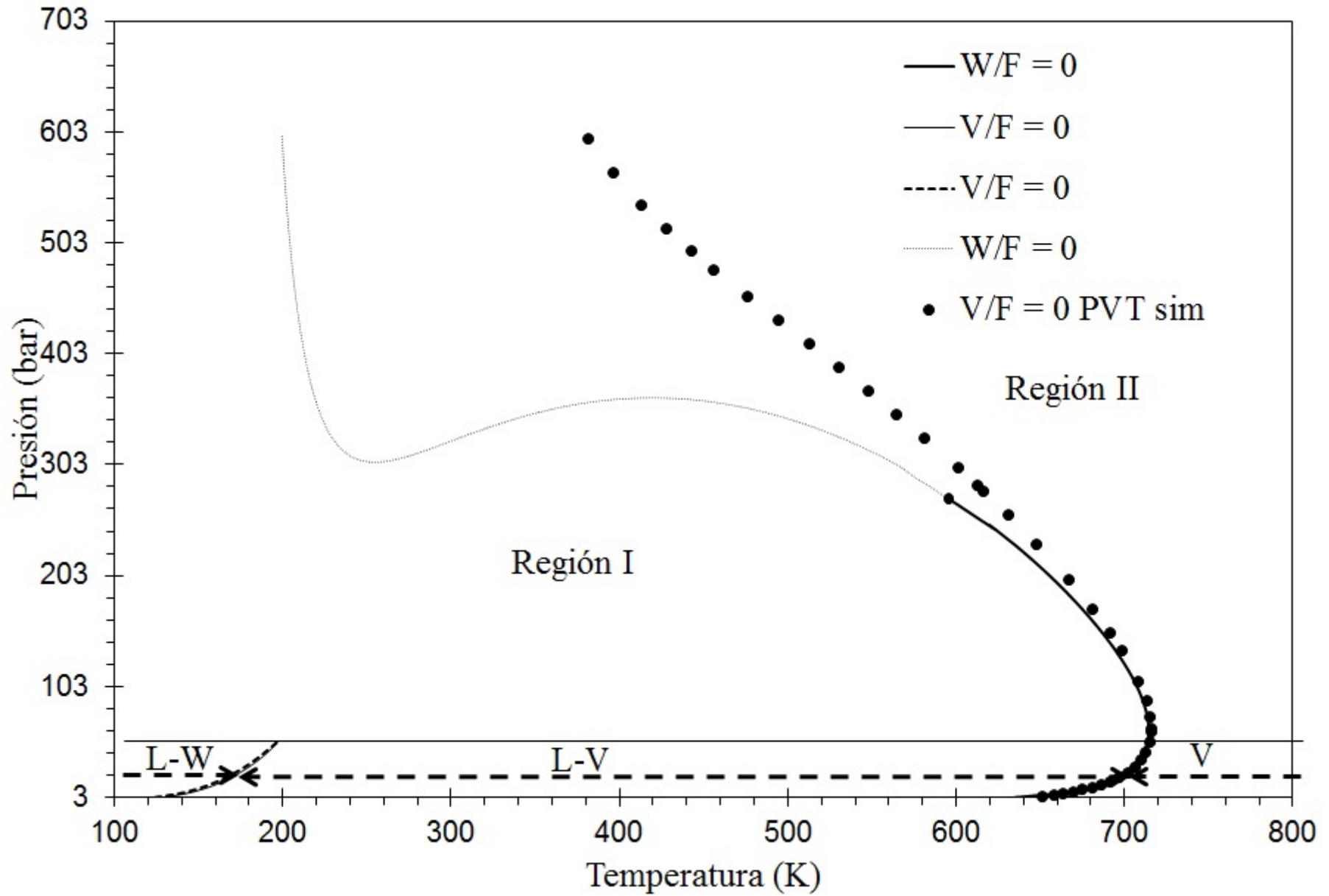
	11. $C_6$	12. $P_{S_1}$	13. $P_{S_2}$	14. $P_{S_3}$	15. $P_{S_4}$	16. $P_{S_5}$	17. $H_2O$
1. $N_2$	0	0	0	0	0	0	0.1474
2. $CO_2$	0	0	0	0	0	0	0.0285
3. $H_2S$	0	0	0	0	0	0	0.0659
4. $C_1$	0	0	0	0	0	0	0.1444
5. $C_2$	0	0	0	0	0	0	0.0855
6. $C_3$	0	0	0	0	0	0	0.0654
7. $iC_4$	0	0	0	0	0	0	0.1168
8. $nC_4$	0	0	0	0	0	0	0.117
9. $iC_5$	0	0	0	0	0	0	0.1465
10. $nC_5$	0	0	0	0	0	0	0.1464
11. $C_6$	0	0	0	0	0	0	0.1449
12. $P_{S_1}$	0	0	0	0	0	0	0
13. $P_{S_2}$	0	0	0	0	0	0	0
14. $P_{S_3}$	0	0	0	0	0	0	0
15. $P_{S_4}$	0	0	0	0	0	0	0
16. $P_{S_5}$	0	0	0	0	0	0	0
17. $H_2O$	0.1449	0	0	0	0	0.0654	0

## 4.9. Anexo B

Para comparar los resultados obtenidos mediante este programa, se construyeron los diagramas de fase para los mismos tres sistemas utilizando el programa PVTsim<sup>®</sup>. Obteniéndose los siguientes resultados. Es importante mencionar que los cálculos realizados con PVTsim<sup>®</sup> fueron hechos utilizando los parámetros de interacción binarios que el programa utiliza por sí mismo, razón principal de las diferencias entre las líneas calculadas en esta tesis y las calculadas con PVTsim<sup>®</sup>. Para el sistema A, la línea de equilibrio mas parecida a la calculada por PVTsim, corresponde a la línea de tres fases, gráfica 4.9.3. Mientras que, para la línea de rocío (LV) y la línea de equilibrio (LL), gráfica 4.9.2, la tendencia en el programa es similar a la tendencia en PVTsim, pero las líneas no presentan tantos puntos incipientes coincidentes. En cuanto a los sistemas B y C podemos decir que ambos programas, el presentado en esta tesis y PVTsim<sup>®</sup> son muy similares.

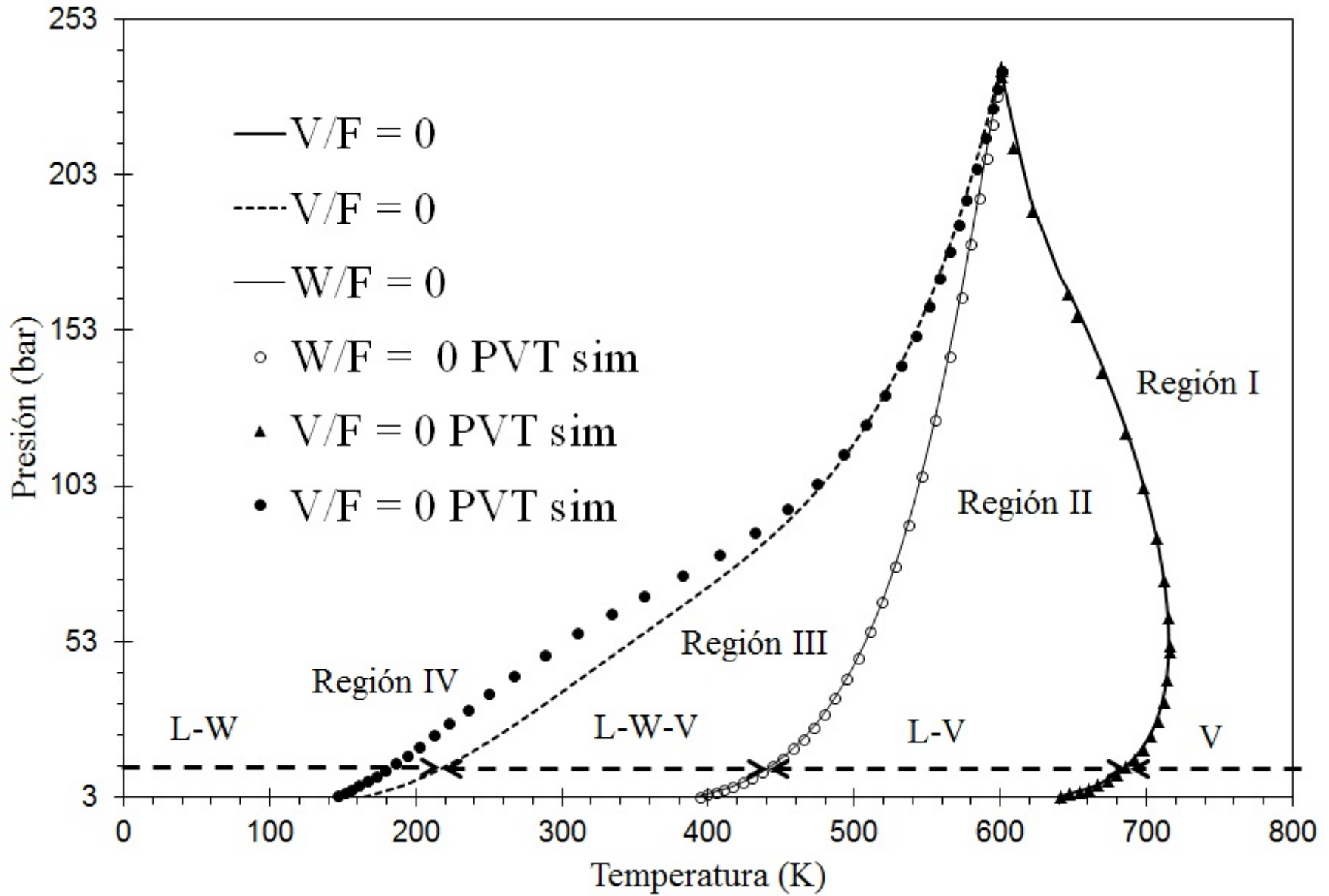


Gráfica 4.9.1: (1)Diagrama de Fase sistema A

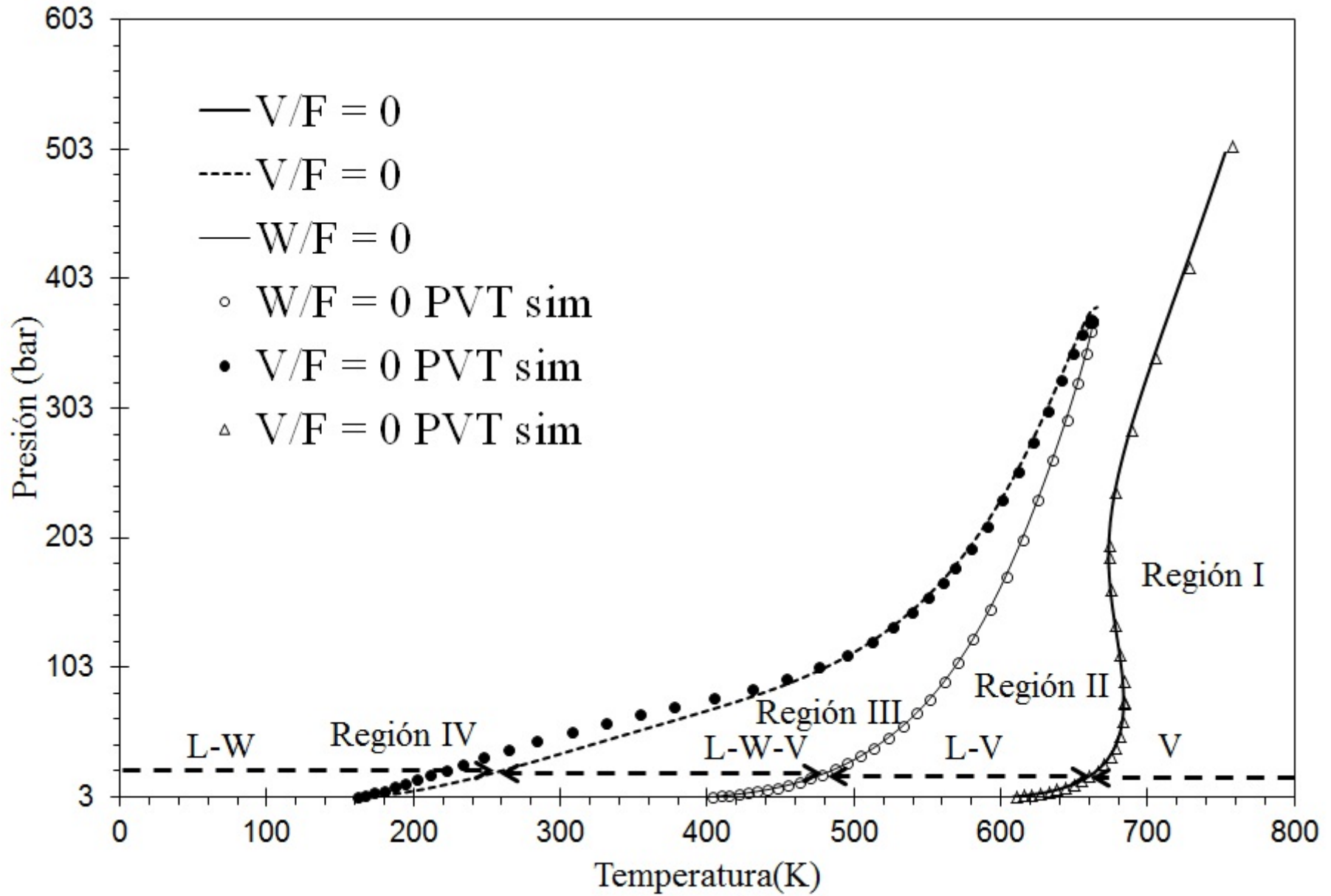


Gráfica 4.9.2: (2)Diagrama de Fase sistema A





Gráfica 4.9.3: Diagrama de Fase sistema B



Gráfica 4.9.4: Diagrama de Fase sistema C

## Bibliografía

- [1] WALAS, M. STANLEY, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, USA , BUTTERWORTH PUBLISHERS (1985)
- [2] WHITSON, C.H. Y BRULE, M.R, *Phase Behavior*, Monograph Volume 20, Society of Petroleum Engineers, (2000).
- [3] AHMED, TAREK, *Equations of State and PVT Analysis Applications for Improved Reservoir Modeling*, Houston Texas, Gulf Publishing Company, (2007).
- [4] HINOJOSA, GÓMEZ, HUMBERTO, *Caracterización y propiedades termodinámicas de petróleos pesados mexicanos*. Tesis Dr. Ing. Q. UNAM Fac. Química (2013) 146 p.
- [5] PENG, D. Y., ROBINSON, D. B, *New-Constant Equation of State*, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15(1), 59-65, (1976).
- [6] SANDOVAL G. REYNALDO Y BAZÚA R. ENRIQUE, *Reglas de mezclado para ecuaciones cúbicas*, Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ),5 (1):39-44 (1990)
- [7] AHMED, TAREK, *Contributions in Petroleum Geology and Engineering Volumen 7 Hydrocarbon Phase Behavior* , Houston Texas, Gulf Publishing Company, (1989)
- [8] PEDERSEN, SHOU, KAREN Y CHRISTENSEN, L., PETER, *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*, Taylor and Francis Group, U.S.A. (2007)
- [9] BAZÚA-RUEDA, E. R., *Notas del Curso Equilibrio Físico*, Facultad de Química, UNAM. (1994).
- [10] SMITH, J.M., VAN NESS H.C., ABBOT, M.M, *Introduction to Thermodynamics in Chemical Engineering*, 7th Edition, Mc Graw Hill, New York. (2005).