



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA - PROCESOS

DESARROLLO DE UN ALGORITMO COMPUTACIONAL EFICIENTE
PARA LA CONSTRUCCIÓN DE DIAGRAMAS MULTIFÁSICOS BASADO
EN EL ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE FASES

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
JAVIER MORLET ESPINOSA

TUTOR
DR. ENRIQUE RODOLFO BAZÚA RUEDA
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2019
SEPTIEMBRE



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Samaniego Verduzco Fernando
Secretario: Dr. García Medeiros De Oliveira Milton T.
Vocal: Dr. Rivera Toledo Martín
1er. Suplente: Dr. Barragán Aroche José Fernando
2o. Suplente: Dr. Bazúa Rueda Enrique Rodolfo

La tesis se realizó en Departamento de Ingeniería Química, División de estudios de posgrado, Facultad de Química, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda

Agradecimientos

Quisiera agradecer al CONACYT por la beca de maestría.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química, por las oportunidades brindadas para formarme como ingeniero y ahora como maestro y por permitirme seguir creciendo.

A mi hermana Adriana, por la falta que me haces, que me alienta a perseverar para lograr mis objetivos, me motiva a salir adelante y me inspira a dar lo mejor de mi cada día.

A mis padres, a mi mamá Adriana y a mi padre Javier, por criarme y cuidarme, por darme el mejor ejemplo a seguir, y por todo su apoyo y amor incondicional.

A mi esposa Anete, por su amor, su cariño y comprensión, y al bebé que viene en camino, que aunque aún no esté aquí todavía, no hay nada que no haría por él.

A mi familia, a mis abuelas Maru y Conchita, y a mi abuelo Humberto. A mis tíos Ajooni, Irma, la Nena, Chunchun, Ricardo, Omar y Hermes. A mis primos Richi, Keto, Ángel, Geo, Pau, Monse, Stepha, Dharma, Hermes, Grecia, Adesh, Anamari y a Mariana. A mi suegra Ana, mi cuñada Fanny, y toda mi familia política.

A mis amigos, en especial a Chucho Meza, Joab Monsalvo y Ulises Torres. A Vicky, Chucho, Alex, Ale, Raúl, Paco, Alan, Gabi, Pablo, Coshi, De Ita, Charles, Sahed, Juanka, Chevy, Rafa y Fausto.

A mi tutor, el Dr. Enrique Bazúa Rueda, por su tiempo, su apoyo y por ser un ejemplo a seguir.

A Grupo SSC, en especial al Dr. Humberto Hinojosa por toda su ayuda brindada, y a Cesar, Moisés y Jorge.

Al jurado de este trabajo, al Dr. Fernando Samaniego, Dr. Milton Medeiros, Dr. Rivera Toledo, Dr. Fernando Barragán, y al Dr. Enrique Bazúa.

Índice general

Índice de figuras	IX
Índice de tablas	XI
Notación	XII
Resumen	1
Objetivo	2
1. Introducción	5
1.1. Motivación	5
1.2. Planteamiento del problema	5
1.3. Antecedentes	6
1.4. Metodología	6
1.5. Estructura de la tesis	7
2. Análisis de estabilidad de fases	9
2.1. Ecuación fundamental de la termodinámica	9
2.1.1. Criterio de equilibrio y estabilidad	10
2.2. Plano tangente de Gibbs	12
2.3. Criterio de fase incipiente	16
2.4. Construcción de diagramas	21
3. Métodos de solución	23
3.1. Método quasi-Newton BFGS	23
3.1.1. Algoritmo del método	24
3.1.2. Formación del modelo de la matriz Hessiana	25
3.1.3. Método secante	25
3.1.4. Factorización de Cholesky	26
3.1.5. Búsqueda lineal	28
3.1.6. Actualización BFGS	29
3.2. Inicializaciones	30
3.2.1. Para el plano tangente de Gibbs	30

ÍNDICE GENERAL

3.2.2. Para el criterio de fase incipiente	31
4. Resultados	33
4.1. Oil B	35
4.1.1. Oil B a 80.0 % mol de CO ₂	38
4.1.2. Oil B a 99.4 % mol de CO ₂	46
4.1.3. Diagramas de fase	51
4.2. Bob Slaughter	53
4.2.1. Bob Slaughter a 70.0 % mol de CO ₂	56
4.2.2. Bob Slaughter a 97.0 % mol de CO ₂	64
4.2.3. Diagramas de fase	69
4.3. Pemex gas condensate	71
4.3.1. Pemex gas condensate a 155 K	73
4.3.2. Diagramas de fase	79
5. Conclusiones	81
A. Ecuación de Estado PRSV	83
A.1. Forma semi-general	83
A.2. Regla de mezclado de Van der Waals	84
A.3. Factor de compresibilidad	85
A.4. Cálculo del coeficiente de fugacidad	87
Bibliografía	89

Índice de figuras

2.1.	Algoritmo del análisis de estabilidad del criterio del plano tangente . . .	15
2.2.	Algoritmo del análisis de estabilidad con criterio de fase incipiente . . .	20
4.1.	Diagrama de fases para el fluido Oil B mezclado con CO ₂ a una temperatura de 307.6 K.	36
4.2.	Diagrama de fases para el fluido Oil B mezclado con CO ₂ a una temperatura de 307.6 K. Ampliación alrededor del punto bicrítico.	37
4.3.	Diagrama de fases para el fluido Oil B mezclado con CO ₂ a una temperatura de 307.6 K, obtenido empleando la estrategia del plano tangente de Gibbs.	52
4.4.	Diagrama de fases para el fluido Oil B mezclado con CO ₂ a una temperatura de 307.6 K, obtenido empleando la estrategia de fase incipiente. . .	52
4.5.	Diagrama de fases para el fluido Bob Slaughter mezclado con CO ₂ a una temperatura de 313.71 K.	54
4.6.	Diagrama de fases para el fluido Bob Slaughter mezclado con CO ₂ a una temperatura de 313.71 K.	55
4.7.	Diagrama de fases para el fluido Bob Slaughter mezclado con CO ₂ a una temperatura de 313.71 K, obtenido empleando la estrategia del plano tangente de Gibbs.	70
4.8.	Diagrama de fases para el fluido Bob Slaughter mezclado con CO ₂ a una temperatura de 313.71 K, obtenido empleando la estrategia fase incipiente. . .	70
4.9.	Diagrama de fases para el fluido Pemex gas condensate mezclado con CO ₂	72
4.10.	Diagrama de fases para el fluido Pemex gas condensate mezclado con CO ₂ a una composición global de CO ₂ fija a 16.0 % mol, obtenido empleando la estrategia de fase incipiente.	79

Índice de tablas

4.1. Composición, propiedades críticas y parámetros de interacción binarios del fluido Oil B	35
4.2. Resultados del flash LV y del flash LL para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO ₂	39
4.3. Resultados del criterio del plano tangente y de fase incipiente para las fases del flash LV y LL para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO ₂ a 307.6 K.	44
4.3. Valores del criterio del plano tangente y de fase incipiente para las fases del flash LL, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO ₂ a 307.6 K. La composición global del CO ₂ se mantiene constante a 80.0% mol.	44
4.4. Composición, propiedades críticas y parámetros de interacción binarios del fluido Bob Slaughter	53
4.5. Resultados del criterio del plano tangente y de fase incipiente para las fases del flash LV y LL para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Bob Slaughter mezclado con CO ₂ a 313.71 K.	61
4.5. Valores del criterio del plano tangente y de fase incipiente para las fases del flash LL, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Bob Slaughter mezclado con CO ₂ a 313.71 K. La composición global del CO ₂ se mantiene constante a 70.0% mol.	62
4.6. Composición, propiedades críticas y parámetros de interacción binarios del fluido Pemex gas condensate	71

Notación

Lista de símbolos

g, g^*	Función objetivo
G	Energía de Gibbs
h_i	$\ln(\mathbf{z}_i) + \ln(\hat{\varphi}_i(\mathbf{z}))$
\mathbf{H}	Matriz Hessiana
k	$\ln(y_i^\beta) + \ln(\hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta)) - h_i$
N_i	Moles del componente i
P	Presión
R	Constante de los gases ideales
S	Entropía
T	Temperatura
U	Energía interna
V	Volumen
w_i	Composición de la fase acuosa
x_i	Composición de la fase líquida
y_i	Composición de la fase vapor
y_i^β	Composición de la fase de prueba
Y_i	Moles de la fase de prueba
z_i	Composición de la fase global

Letras griegas

α_i	Variable de iteración.
λ	Parámetro de amortiguamiento
$\hat{\varphi}_i$	Coefficiente de fugacidad del componente i en la mezcla
$\hat{\mu}_i$	Potencial químico del componente i en la mezcla
μ	Escalar agregado a la matriz Hessiana.
Σ	$\sum_{i=1}^{nc} \bar{y}_i^\beta$

Resumen

El problema de determinar el número correcto de fases en equilibrio que presenta un fluido a ciertas condiciones de temperatura, presión y composición puede ser desafiante.

En las décadas pasadas, la estrategia empleada para resolver este problema ha sido el análisis de estabilidad de fases. La prueba de estabilidad sirve para determinar si un sistema formado por una o más fases es estable o inestable. El problema flash se resuelve de forma subsecuente para determinar las composiciones y cantidad de las fases encontradas. Un nuevo análisis se puede aplicar a las nuevas fases para establecer si son estables o no. El procedimiento se repite iterativamente hasta que se obtenga un equilibrio estable.

El análisis de estabilidad se puede formular como un problema de minimización sin restricciones. El problema de minimización resulta complejo, ya que un algoritmo eficiente pero poco robusto puede fallar en localizar el mínimo correcto, mientras que los algoritmos robustos pueden ser computacionalmente costosos.

Como método de minimización, en el trabajo presente se utilizó un método quasi-Newton BFGS con un algoritmo de búsqueda lineal, empleando inicializaciones múltiples para garantizar la localización del mínimo correctamente.

A fin de reducir el tiempo de cómputo, se plantea un método nuevo para el análisis de estabilidad de fases. El método propuesto resuelve el análisis de estabilidad mientras se calcula el problema flash de forma iterativa. El método que se presenta en este trabajo, realiza un cálculo adicional en el flash, sin que se alteren sus resultados, que permite establecer si el nuevo equilibrio es termodinámicamente estable o no. De esta manera se evita el análisis de estabilidad subsecuente por el método del plano tangente.

Objetivo

Desarrollar un algoritmo computacional eficiente para determinar el equilibrio de fases de mezclas multicomponente, empleando el análisis de estabilidad de fases, utilizando el lenguaje de programación FORTRAN 90.

1. Introducción

1.1. Motivación

El problema de determinar el número de fases en equilibrio que presenta un sistema es fundamental para la ingeniería química, porque en todo proceso industrial químico se trabaja con mezclas multicomponente que pueden exhibir fases múltiples.

El comportamiento de fases de los fluidos que se procesan, transportan y se tratan, es de esencial importancia para el manejo adecuado de los mismos. En particular, en el campo de la industria petrolera, el comportamiento de fases de los fluidos de yacimiento se utiliza para evaluar las reservas de los yacimientos, para generar su plan óptimo de desarrollo y de explotación, para diseñar, dimensionar y construir instalaciones apropiadas, y para determinar la cantidad y calidad de los fluidos producidos.

1.2. Planteamiento del problema

El problema de equilibrio de fases es el siguiente: Dada la composición global, temperatura y presión de un fluido, determinar el número de fases en equilibrio que presenta un fluido.

Una solución a este problema consiste en proponer un número de fases y resolver las ecuaciones de equilibrio y el balance de materia. Esta estrategia es apropiada para fluidos que presentan típicamente dos fases, pero existen complicaciones cuando se obtienen soluciones múltiples del problema flash a unas mismas condiciones de temperatura, presión y composición.

Existen ocasiones donde se pueden obtener soluciones erróneas del equilibrio de fases y el balance de materia. Para discriminar si una solución es termodinámicamente estable se emplea el análisis de estabilidad de fases.

1.3. Antecedentes

Baker y col. [1] presentaron una prueba extensa del método del plano tangente de Gibbs para poder identificar soluciones incorrectas del equilibrio de fases empleando ecuaciones de estado.

Michelsen [2] sugirió plantear el problema del plano tangente de Gibbs como un problema de minimización multivariable y emplear un método quasi-Newton. El método propuesto por Michelsen presenta dificultades para localizar el mínimo en regiones difíciles.

Las regiones más difíciles del diagrama de fases son los puntos críticos y el límite de prueba de estabilidad (STTL). Para estas condiciones todos los algoritmos presentan dificultades para converger [3]. Esto se debe a que en el STTL, el punto estacionario de la función del plano tangente es un punto de silla, y para presiones por arriba del STTL la matriz Hessiana está mal condicionada [4]. Esto ha llevado a una gran cantidad de propuestas de métodos y algoritmos de minimización global.

Algunos de los métodos propuestos en la última década son, el método de “optimización por enjambre de partículas y algunas de sus variantes introducido” empleado por Bonilla-Petriciolet y Segovia-Hernandez [5], el “método de los productos de punto mínimo” desarrollado por Henderson y col. [6], “métodos de aprendizaje automático” utilizado por Gaganis y Varotsis [7], “algoritmos de búsqueda de sistemas cargados” por Elnabawy y col. [8], “algoritmos metaheurísticos inspirados en la naturaleza” desarrollado por Fateen y Bonilla-Petriciolet [9], el “algoritmo de ramificación y unión” empleado por Neto y Oliveira [10], asimismo el “uso de redes neuronales artificiales” implementado por Wang y col. [11, 12].

La implementación de estos métodos robustos pueden incrementar el éxito de encontrar el mínimo global de la función del plano tangente, pero estas aún son muy sensibles a las inicializaciones y son generalmente muy lentas [13], y computacionalmente costosas.

Por otra parte, Hinojosa-Gómez y col. [14] determinaron un equilibrio de cuatro fases resolviendo un Flash LLV agregando un cálculo adicional de una fase incipiente al flash, sin que se alteraran sus resultados.

1.4. Metodología

En este presente trabajo se propone plantear el cálculo de fase incipiente empleado por Hinojosa-Gómez y col. [14] como una estrategia equivalente a la estrategia del plano tangente de Gibbs, a la que se le denominará criterio de fase incipiente, además de resolver un algoritmo eficiente para el plano tangente de Gibbs.

Se programaron rutinas en el lenguaje de programación Fortran 90, partiendo del módulo “Básicas” desarrollado por el Dr. Fernando Barragán Aroche y Dr. Enrique Bazúa Rueda, en la Facultad de Química para las dos estrategias del análisis de estabilidad de fases: el plano tangente de Gibbs y el criterio de fase incipiente.

Para la estrategia del plano tangente, se empleó un método quasi-Newton BFGS ya que es un método robusto y eficiente. Este método solo permite localizar mínimos locales, por lo que se empleó un algoritmo de búsqueda lineal para garantizar la convergencia global del método. Se implementó además una factorización de Cholesky modificada para garantizar que la matriz Hessiana esté definida positiva en cada iteración.

Para el criterio de fase incipiente, a los flash líquido-vapor (LV), líquido-líquido (LL) y líquido-líquido-vapor (LLV) del módulo “Básicas”, se les agrego el cálculo del criterio de fase incipiente.

Las rutinas se probaron y compararon para diferentes fluidos de yacimientos que en la literatura se reportan como sistemas difíciles, que sirven para probar la robustez de los algoritmos.

1.5. Estructura de la tesis

Este trabajo está dividido en 5 capítulos.

En el capítulo 2 se deduce la ecuación del plano tangente de Gibbs partiendo de la ecuación fundamental de la termodinámica. Posteriormente, se deduce el criterio de fase incipiente como método de estabilidad. Se presentan los algoritmos para establecer el número de fases al equilibrio empleando ambos criterios, y el algoritmo para la construcción de los diagramas de fase.

En el capítulo 3 se describe, de forma breve, el método numérico empleado en la minimización de la función objetivo del plano tangente de Gibbs, y las inicializaciones utilizadas para el criterio del plano tangente y el criterio de fase incipiente.

En el capítulo 4 se presentan los resultados de las rutinas programadas para fluidos de yacimientos que presentan diversos equilibrios de fase, y los diagramas de fases construidos empleando el análisis de estabilidad de fases.

Por último, se presentan las conclusiones del trabajo en el capítulo 5.

2. Análisis de estabilidad de fases

2.1. Ecuación fundamental de la termodinámica

La ecuación fundamental de la termodinámica es una relación de la forma:

$$U = U(S, V, \mathbf{N}) \quad (2.1)$$

Que describe por completo todos los equilibrios estables termodinámicos [15].

La ecuación fundamental, para un sistema abierto, es

$$dU = T dS - P dV + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i dN_i \quad (2.2)$$

Donde $\hat{\mu}_i$ es el potencial químico del componente i en la mezcla.

La ecuación 2.2 tiene por variables independientes S , V y \mathbf{N} , las cuales no son muy convenientes desde un punto de vista experimental. Las variables deseadas son T , P y \mathbf{N} .

Se hace uso de la transformada de Legendre para reescribir la ecuación fundamental en términos de estas variables.

La transformada de Legendre es un cambio lineal de variables donde uno o más productos de variables conjugadas se substraen de la energía interna para definir potenciales termodinámicos nuevos [16].

La transformada que introduce la presión y temperatura como variables naturales es

$$G = U - T S + P V \quad (2.3)$$

Que se define como la *energía de Gibbs* (G).

La ecuación fundamental en términos de la energía de Gibbs, para un sistema abierto, es

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i dN_i \quad (2.4)$$

2.1.1. Criterio de equilibrio y estabilidad

El equilibrio es un estado de un sistema, donde sus propiedades no varían con el tiempo, es decir, los potenciales que pueden ocasionar un cambio en las variables del sistema están equilibrados [17]. Un sistema aislado busca llegar al equilibrio, y permanece en él, a menos que se perturbe [18].

La condición de equilibrio para un sistema, a T y P constantes, es

$$dG \leq 0 \quad (2.5)$$

La ecuación 2.5 expresa que la energía de Gibbs es un mínimo para un sistema en equilibrio ($dG = 0$)¹, y que disminuye a medida que el sistema se aproxima al equilibrio ($dG < 0$).

Para un sistema heterogéneo y aislado, a T y P constantes y formado por dos fases (α, β), la ecuación fundamental 2.4 se cumple para cada fase

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha + V^\alpha dP^\alpha + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\alpha) dN_i^\alpha \quad (2.6)$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT^\beta + V^\beta dP^\beta + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\beta) dN_i^\beta \quad (2.7)$$

La energía de Gibbs total del sistema es

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta \leq 0 \quad (2.8)$$

Con las restricciones de T y P constantes la ecuación fundamental para cada fase se simplifica a

$$dG^\alpha = \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\alpha) dN_i^\alpha \quad (2.9)$$

$$dG^\beta = \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\beta) dN_i^\beta \quad (2.10)$$

Donde

- \mathbf{y}^α y \mathbf{y}^β son los vectores de composición para las fases α y β .
- $\hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\alpha)$ y $\hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\beta)$ son los potenciales químicos del componente i en la mezcla para cada una de las fases α y β .

¹También se debe cumplir que $d^2G > 0$

Se sustituyen las ecuaciones 2.9 y 2.10 en la ecuación 2.8, dando como resultado

$$\begin{aligned}
 dG &= \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\alpha) dN_i^\alpha + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\beta) dN_i^\beta \\
 &= \sum_{i=1}^{nc} \left(\hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\alpha) dN_i^\alpha + \hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\beta) dN_i^\beta \right) \leq 0
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Como el sistema es aislado, solo se permite el intercambio de materia entre las fases, por lo que se tiene que

$$\begin{aligned}
 N_i &= N_i^\alpha + N_i^\beta = \text{constante} \\
 dN_i &= dN_i^\alpha + dN_i^\beta = 0 \\
 dN_i^\alpha &= -dN_i^\beta
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Al sustituir la ecuación 2.12 en la ecuación 2.11, se obtiene

$$dG = \sum_{i=1}^{nc} \left(\hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\beta) - \hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\alpha) \right) dN_i^\beta \leq 0 \tag{2.13}$$

La ecuación 2.13 indica que se transfiere el componente i de la fase donde su potencial químico es mayor, a la fase donde es menor, y que en el equilibrio el potencial químico del componente i es igual en todas las fases donde esté presente, para todos los componentes [18], esto es

$$\hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\alpha) = \hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\beta), \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, nc$$

El análisis de estabilidad de una fase cuya composición es \mathbf{z} , se formula de la manera siguiente: Si existe una fase de composición \mathbf{y}^β , que al formarse a expensas de la fase global, disminuye la energía de Gibbs total del sistema, la fase β se formará y el sistema original es inestable

Por lo tanto para que un sistema de una fase, de composición (\mathbf{z}), sea estable se tiene que cumplir el criterio de estabilidad siguiente

$$dG(\mathbf{y}^\beta) = \sum_{i=1}^{nc} \left(\hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\beta) - \hat{\mu}_i(\mathbf{z}) \right) dN_i^\beta \geq 0 \tag{2.14}$$

2.2. Plano tangente de Gibbs

El análisis de estabilidad, empleando el criterio del plano tangente de Gibbs, consiste en buscar si existe alguna composición y_i^β para la cual no se cumple el criterio dado por la ecuación 2.14.

Se tiene que

$$dN_i^\beta = y_i^\beta dN^\beta$$

Por lo que la ecuación 2.14 se puede reescribir como

$$dG(\mathbf{y}^\beta) = \sum_{i=1}^{nc} y_i^\beta \left(\hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\beta) - \hat{\mu}_i(\mathbf{z}) \right) dN^\beta \geq 0 \quad (2.15)$$

Al integrar la ecuación 2.15, se obtiene

$$\Delta G(\mathbf{y}^\beta) = \sum_{i=1}^{nc} y_i^\beta \left(\hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\beta) - \hat{\mu}_i(\mathbf{z}) \right) N^\beta \geq 0 \quad (2.16)$$

La cantidad N^β , los moles de la nueva fase, es siempre positiva y se puede despreciar, por lo que el criterio de estabilidad 2.14 se puede reescribir como

$$g(\mathbf{y}^\beta) = \sum_{i=1}^{nc} y_i^\beta \left(\hat{\mu}_i(\mathbf{y}^\beta) - \hat{\mu}_i(\mathbf{z}) \right) \geq 0 \quad (2.17)$$

A la ecuación 2.17 se le conoce como el plano tangente de Gibbs.

Para garantizar que el sistema es estable se debe probar que, para todos los valores de y_i^β permisibles, se cumple el criterio de la ecuación 2.17.

En vez de probar todos los valores de y_i^β , se minimiza la función del plano tangente, ya que si la función es positiva al evaluarla el mínimo, entonces la función será positiva para todo valor de y_i^β .

La estabilidad del sistema requiere que su energía de Gibbs este en el mínimo global [2]. Por lo tanto, el análisis de estabilidad de fases consiste en buscar el mínimo global de la ecuación 2.17 y evaluar la función en el mínimo.

Si la función es positiva en el mínimo la mezcla es estable, si es negativa la mezcla es inestable y si es igual a cero (solución no trivial), el sistema esta en equilibrio con la nueva fase.

Una solución trivial es aquella donde

$$y_i^\beta = z_i$$

Es importante identificar que la solución encontrada no sea una solución trivial.

Para poder resolver la ecuación del plano tangente es necesario evaluar $\hat{\mu}_i$ como función de la temperatura, la presión y de la composición. Para este propósito se emplea una función auxiliar, el coeficiente de fugacidad $\hat{\varphi}_i$.

Para el calculo del coeficiente de fugacidad se emplea la ecuación de estado de Peng-Robinson-Styvek-Vera (PRSV) con la regla de mezclado de Van der Waals clásica.

La ecuación del plano tangente 2.17 se puede reescribir, en términos del coeficiente de fugacidad, como

$$\frac{g(\mathbf{y}^\beta)}{RT} = \sum_{i=1}^{nc} y_i^\beta \{ \ln(y_i^\beta) + \ln(\hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta)) - \ln(z_i) - \ln(\hat{\varphi}_i(\mathbf{z})) \} \geq 0 \quad (2.18)$$

Las variables de la función, y_i^β , tienen las restricciones siguientes

- $0 \leq y_i^\beta \leq 1$
- $\sum_{i=1}^{nc} y_i^\beta = 1$

Estas restricciones pueden generar inconvenientes al momento de implementar un método de minimización. Para eliminar estas restricciones, Michelsen [2] propone un cambio de variable de la forma

$$Y_i = y_i \exp(-k)$$

Donde

- $k = \ln(y_i^\beta) + \ln(\hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta)) - h_i$

Esta variable se puede definir como los moles de la nueva fase.

Con el cambio de variable, se obtiene la función objetivo a minimizar

$$g^*(\mathbf{Y}) = 1 + \sum Y_i (\ln(Y_i) + \ln(\hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta)) - h_i - 1) \geq 0 \quad (2.19)$$

Donde

- $h_i = \ln(z_i) + \ln(\hat{\varphi}_i(\mathbf{z}))$

Algoritmo del plano tangente de Gibbs

La prueba del análisis de estabilidad se puede extender de sistemas de una fase a sistemas multifásicos.

El procedimiento para encontrar el número de fases al equilibrio de un fluido es el siguiente:

1. Se comienza realizando un análisis de estabilidad sobre la mezcla.
 - a) Si el resultado del análisis es que la mezcla es estable, se tiene una fase.
 - b) Si es inestable, se procede a calcular la composición de las nuevas fases, que están dadas por el problema flash de dos fases.
2. Como se desconoce de antemano si se tiene un equilibrio líquido-vapor (LV) o líquido-líquido (LL), se resuelven el flash LV y el flash LL, empleando diferentes inicializaciones de cada flash, y se analizan solo las soluciones que tienen cantidades positivas de todas las fases. Si el flash LV y/o el flash LL tienen soluciones múltiples, se selecciona la solución con menor energía de Gibbs para cada flash. Se puede tener el caso que solo uno de los flash tenga solución, que ambos tengan solución y que ninguno de los flash tenga solución. En el caso de que los dos flash LV y LL tengan solución, se selecciona el flash con la menor energía de Gibbs. En el caso que ambos flash no tengan solución, se tiene una inconsistencia y se tiene que revisar cuál de los problemas, si el flash o el de estabilidad, es incorrecto y se requiere mejorar los algoritmos de solución.
3. Se realiza un análisis de estabilidad sobre las fases del flash LV o del flash LL. En el caso del Flash LV se realiza la prueba de estabilidad en las fases líquida y vapor, y para el Flash LL se aplica el análisis de estabilidad sobre los dos líquidos.
 - a) Si el análisis de estabilidad de las fases del flash son estables, se tiene un equilibrio de dos fases.
 - b) Si alguna de las fases del flash es inestable, se tiene una nueva fase. Se procede a resolver el problema flash de tres fases.
4. Se resuelve el flash LLV, empleando diferentes inicializaciones de cada flash, y se analizan solo las soluciones que tienen cantidades positivas de todas las fases. Si el flash tiene soluciones múltiples, se selecciona la solución con menor energía de Gibbs.
5. Se realiza un análisis de estabilidad sobre las fases del flash LLV. En este caso, la prueba de estabilidad se realiza a los dos líquidos y la fase vapor.
 - a) Si todas las fases del flash son estables, se tiene un equilibrio de tres fases.
 - b) Si el análisis de estabilidad de alguna de las fases es inestable, se concluye que se tiene un equilibrio de cuatro fases.

En la figura 2.1 se muestra un diagrama de flujo del algoritmo.

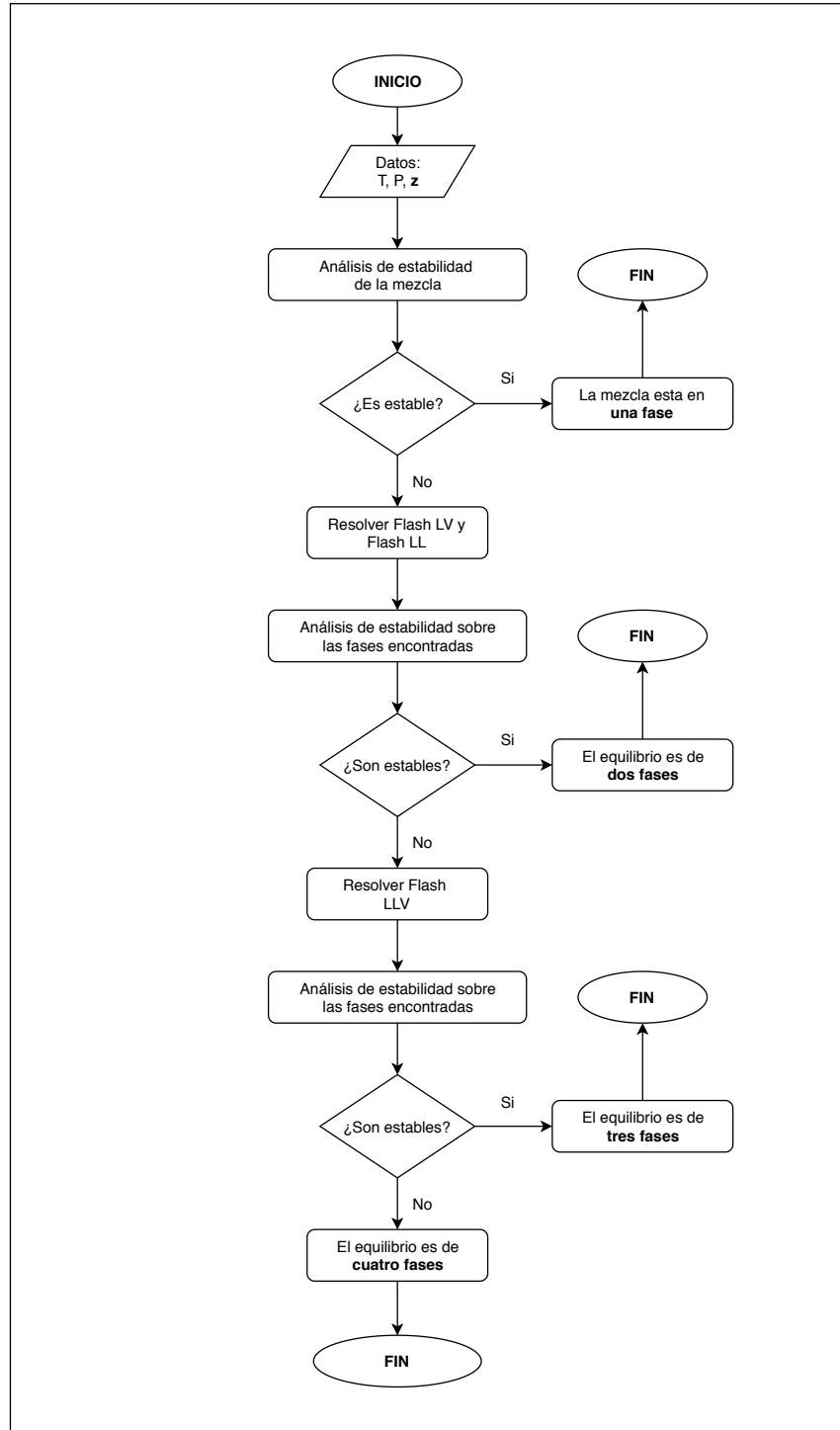


Figura 2.1: Algoritmo del análisis de estabilidad del criterio del plano tangente

2.3. Criterio de fase incipiente

Para determinar el equilibrio de sistemas de dos o más fases, se requiere realizar un análisis de estabilidad sobre las fases del flash correspondiente. Sería deseable poder realizar el análisis de estabilidad de forma simultánea con el flash sin que se modifique su convergencia, es decir, realizar un calculo adicional en el flash que permita establecer si existe una nueva fase, y así evitar minimizar la función objetivo (ecuación 2.19) con el algoritmo subsecuente del plano tangente.

Este cálculo adicional, o criterio nuevo, se obtiene considerando que si existe una nueva fase, de composición \bar{y}_i^β , se cumple la ecuación de equilibrio entre la nueva fase y alguna de las fases del flash: x_i o y_i para el flash LV, x_i o w_i para el flash LL, y x_i , w_i o y_i para el flash LLV. Por simplicidad considere el caso de una fase líquida del flash que se denominara x_i , que está en equilibrio con la nueva fase, que puede ser un líquido o un vapor, según sea el caso

$$\bar{y}_i^\beta \hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta) = x_i \hat{\varphi}_i(\mathbf{x}) \quad (2.20)$$

El problema flash se resuelve de forma iterativa. En cada iteración se actualizan los valores de la composición de las fases del flash (x_i). Se asume que la ecuación de equilibrio 2.20 se cumple en cada iteración del flash.

Entonces, en cada iteración del flash se puede calcular la composición de la nueva fase y_i^β al despejarla de la ecuación 2.20

$$y_i^\beta = \frac{x_i \hat{\varphi}_i(\mathbf{x})}{\hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta)}$$

La suma de la composición de la nueva fase \bar{y}_i^β no es necesariamente igual a uno en cada iteración, por lo que se debe normalizar con

$$y_i^\beta = \frac{\bar{y}_i^\beta}{\sum_{j=1}^{nc} \bar{y}_j^\beta} = \frac{x_i \hat{\varphi}_i(\mathbf{x})}{\hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta) \sum_{j=1}^{nc} \bar{y}_j^\beta} \quad (2.21)$$

Note que la composición calculada con la ecuación 2.20 es \bar{y}_i^β y la composición normalizada (ecuación 2.21) es y_i^β .

El criterio de estabilidad del plano tangente, dado por la ecuación 2.18, se puede reescribir como

$$\sum_{i=1}^{nc} y_i^\beta \ln \left(\frac{y_i^\beta \hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta)}{x_i \hat{\varphi}_i(\mathbf{x})} \right) \geq 0 \quad (2.22)$$

Al sustituir la fracción mol normalizada de la nueva fase, expresado por la ecuación 2.21, en la ecuación 2.22, y simplificando, se obtiene

$$\sum_{i=1}^{nc} y_i^\beta \ln \left(\sum_{j=1}^{nc} \frac{1}{\bar{y}_j^\beta} \right) \geq 0 \quad (2.23)$$

El término dentro del logaritmo es una constante y puede salir de la sumatoria

$$\ln \left(\sum_{j=1}^{nc} \frac{1}{\bar{y}_j^\beta} \right) \sum_{i=1}^{nc} y_i^\beta \geq 0 \quad (2.24)$$

La suma de y_i^β que es igual a uno, por lo que la ecuación anterior se simplifica a

$$-\ln \left(\sum_{i=1}^{nc} \bar{y}_i^\beta \right) \geq 0 \quad (2.25)$$

La ecuación 2.25 es el nuevo criterio de estabilidad. A este criterio se le llama el criterio de la fase incipiente.

- Si $\sum_{i=1}^{nc} \bar{y}_i^\beta \geq 1$ el sistema es estable y no se formara la nueva fase
- Si $\sum_{i=1}^{nc} \bar{y}_i^\beta < 1$ el sistema es inestable y se formará la nueva fase

Algoritmo de fase incipiente

Esta estrategia consiste en revisar el criterio 2.25, una vez terminado el procedimiento iterativo del flash. Al igual que en el criterio del plano tangente, la prueba se realiza sobre todas las fases del flash de dos fases que tengan solución, esto es, la ecuación 2.20 se debe aplicar a todas las fases del flash.

En el caso del flash LV y del flash LLV la nueva fase debe ser un nuevo líquido, mientras que en el caso del flash LL la nueva fase puede ser un nuevo líquido o un vapor, por lo que se deben probar ambas posibilidades.

El algoritmo comienza si el análisis de estabilidad sobre la mezcla es inestable.

Se procede a resolver el problema flash de dos fases con el criterio de la fase incipiente. Se resuelven el flash LV y el flash LL, empleando diferentes inicializaciones de cada flash, y se analizan solo las soluciones que tienen cantidades positivas de todas las fases. Si el flash LV o el flash LL tienen soluciones múltiples, se selecciona la solución con menor energía de Gibbs para cada flash. Se pueden presentar los mismos casos que los mencionados en el algoritmo del criterio del plano tangente.

Posteriormente, se revisa el criterio de fase incipiente. Si el fluido es estable, se tiene un equilibrio de dos fases. Si el sistema es inestable, se resuelve el problema flash de tres fases con el cálculo del criterio de fase incipiente.

2. ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE FASES

Se resuelve el flash LLV, empleando diferentes inicializaciones de cada flash, y se analizan solo las soluciones que tienen cantidades positivas de todas las fases. Si el flash tiene soluciones múltiples, se selecciona la solución con menor energía de Gibbs.

Finalmente, se revisa el criterio de fase incipiente para establecer si se tiene un equilibrio de tres o cuatro fases.

Las pruebas de fase incipiente que se deben realizar son las siguientes:

Para el flash LV

- Aplicar la ecuación 2.25 con

$$y_i^\beta \hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta) = x_i \hat{\varphi}_i(\mathbf{x})$$

β es una segunda fase líquida.

- Aplicar la ecuación 2.25 con

$$y_i^\beta \hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta) = y_i \hat{\varphi}_i(\mathbf{y})$$

β es una segunda fase líquida.

Para el flash LL

- Aplicar la ecuación 2.25 con

$$y_i^\beta \hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta) = x_i \hat{\varphi}_i(\mathbf{x})$$

β es una tercera fase líquida.

- Aplicar la ecuación 2.25 con

$$y_i^\beta \hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta) = x_i \hat{\varphi}_i(\mathbf{x})$$

β es una fase vapor.

- Aplicar la ecuación 2.25 con

$$y_i^\beta \hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta) = w_i \hat{\varphi}_i(\mathbf{w})$$

β es una tercera fase líquida.

- Aplicar la ecuación 2.25 con

$$y_i^\beta \hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta) = w_i \hat{\varphi}_i(\mathbf{w})$$

β es una fase vapor.

Para el flash LLV

- Aplicar la ecuación 2.25 con

$$y_i^\beta \hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta) = x_i \hat{\varphi}_i(\mathbf{x})$$

β es una tercera fase líquida.

- Aplicar la ecuación 2.25 con

$$y_i^\beta \hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta) = w_i \hat{\varphi}_i(\mathbf{w})$$

β es una tercera fase líquida.

- Aplicar la ecuación 2.25 con

$$y_i^\beta \hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta) = y_i \hat{\varphi}_i(\mathbf{y})$$

β es una tercera fase líquida.

El diagrama de flujo del algoritmo se muestra en la figura 2.2

2. ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE FASES

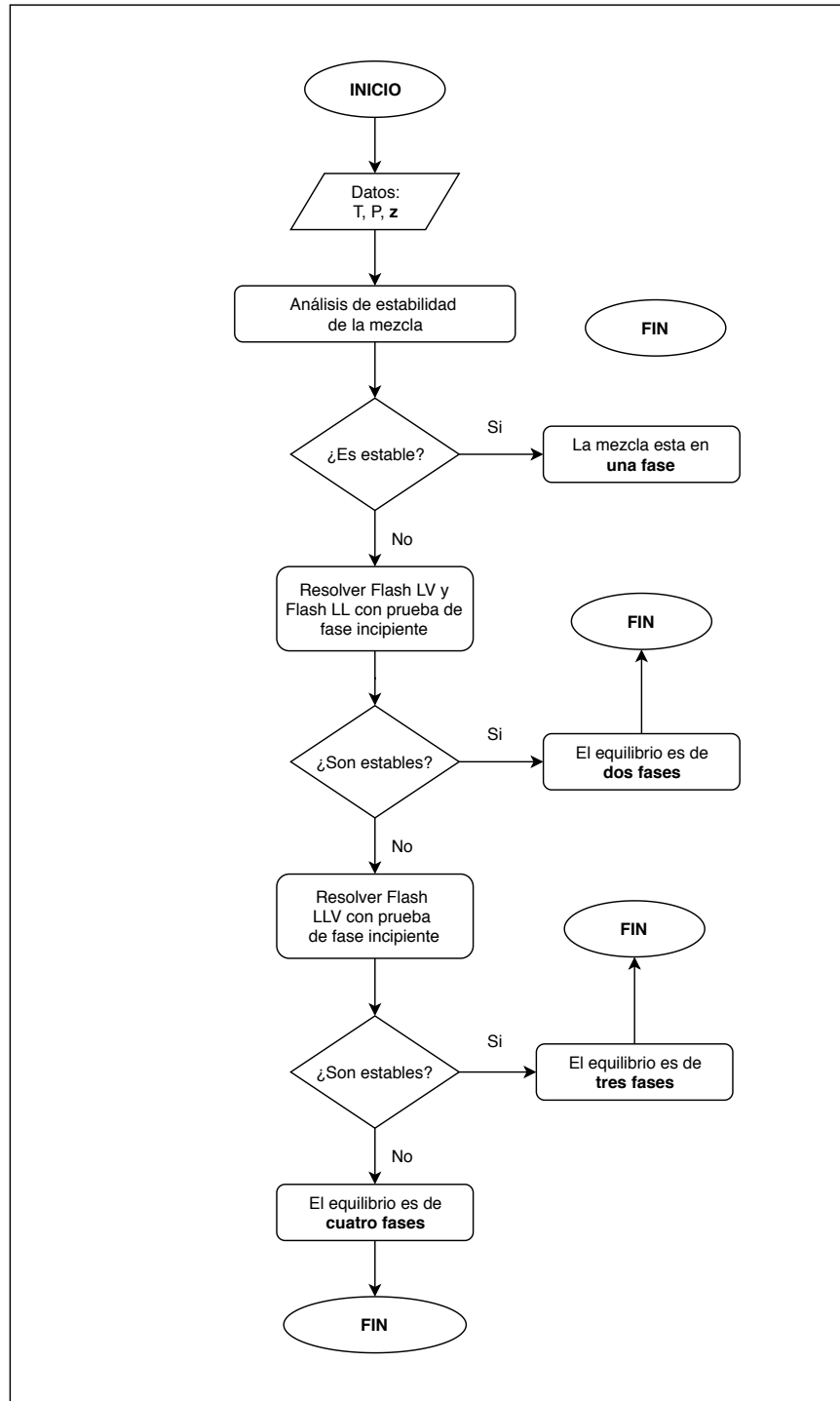


Figura 2.2: Algoritmo del análisis de estabilidad con criterio de fase incipiente

2.4. Construcción de diagramas

Un diagrama de fases es la representación gráfica de las fases y los equilibrios estables que presenta un fluido, en función de ciertas variables, como son la temperatura, presión o la composición de algún componente clave de la mezcla.

Los equilibrios de fase que se pueden determinar empleando los algoritmos programados son

- Equilibrio líquido-vapor (LV)
- Equilibrio líquido-líquido (LL)
- Equilibrio líquido-líquido-vapor (LLV)
- Equilibrio líquido-líquido-líquido (LLL)
- Equilibrio líquido-líquido-líquido-vapor (LLLV)

Para el equilibrio LLL, no se cuenta con una rutina del módulo “Básicas” para el problema flash LLL.

La construcción de diagramas de fase empleando el análisis de estabilidad de fases consiste en realizar escaneo sobre alguna de las variables del diagrama, manteniendo el resto de las variables constantes, y buscar el cambio del sistema de un equilibrio estable a uno inestable. Se procede a realizar un escaneo más fino para mejorar la precisión del cambio de estabilidad.

Para los propósitos de este trabajo, los cambios de equilibrios de fase de interés son: de dos a tres fases, y de tres a cuatro fases.

En el presente trabajo se construyeron diagramas de fases de los sistemas estudiados empleando el criterio del plano tangente y el criterio de fase incipiente. Los diagramas construidos de diferentes fluidos de yacimientos se presentan en la sección de resultados.

3. Métodos de solución

El problema del análisis de estabilidad de fases, empleando el criterio del plano tangente, consiste en buscar el mínimo de una función objetivo. Dicha función es altamente no lineal y de forma no-convexa [19], por lo que localizar su mínimo global puede ser difícil.

El método empleado para minimizar la ecuación 2.19 es un método quasi-Newton Broyden-Fletcher-Golbano-Shano (BFGS), con un algoritmo de búsqueda lineal y una factorización de Cholesky modificada.

3.1. Método quasi-Newton BFGS

En el problema de minimizar una función, se busca un punto \mathbf{x}^* que cumpla con

$$F(\mathbf{x}^*) \leq F(\mathbf{x})$$

Si se cumple solo para puntos próximos de \mathbf{x}^* , se dice que es un mínimo local, mientras que si se cumple para todo valor de \mathbf{x} , se dice que se tiene un mínimo global.

Un método muy eficiente para encontrar el mínimo de una función es el método de Newton.

El método de Newton para minimización busca generar una secuencia de puntos que, partiendo de un estimado inicial, se aproxime al mínimo de la función. El método tiene la limitación de encontrar mínimos locales.

Una desventaja del método de Newton es que requiere determinar la derivada de la función. Los métodos quasi-Newton son variantes del método de Newton, que ofrecen técnicas para aproximar la de la derivada de la función sin calcularla.

El algoritmo del método se adaptó de [20], al que se le agregó una rutina para distinguir las soluciones triviales de las no triviales.

La variable de iteración, propuesta por Michelsen [2], es

$$\alpha_i = 2 \sqrt{Y_i}$$

3.1.1. Algoritmo del método

El algoritmo empleado en este trabajo es el siguiente:

1. Inicializar: Y_i^0 y $(y_i^\beta)^0$
2. Calcular: α_i^0 , $\hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta)^0$ y h_i .
3. Calcular: $g^*(\alpha^0)$ y $\nabla g^*(\alpha^0)$
4. Aproximar $\bar{\mathbf{H}}^0$
5. Proceso iterativo
 - 5.1. Buscar definir positiva a la matriz Hessiana: $\bar{\mathbf{H}}^t = \bar{\mathbf{H}}^t + \mu^t \mathbf{I}$
 - 5.2. Realizar descomposición de Cholesky: $\bar{\mathbf{H}}^t = (\mathbf{L} \mathbf{L}^T)^t + \mathbf{D}^t$
 - 5.3. Resolver: $(\mathbf{L} \mathbf{L}^T)^t \mathbf{s}^t = -\nabla g^*(\alpha^t)$
 - 5.4. Actualizar la variable/realizar de búsqueda lineal: $\alpha^{t+1} = \alpha^t - \lambda^t \mathbf{s}^t$
 - 5.5. Actualizar: Y_i^t y $(y_i^\beta)^t$
 - 5.6. Calcular: $\hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta)^t$
 - 5.7. Calcular: $g^*(\alpha^t)$ y $\nabla g^*(\alpha^t)$
 - 5.8. Decidir si terminar el algoritmo
 - a) Si: Terminar y hacer $\alpha^* = \alpha^{t+1}$
 - b) No: Continuar y aproximar $\bar{\mathbf{H}}^{t+1}$
 - 5.9. Hacer:
 - $\alpha^t = \alpha^{t+1}$
 - $Y_i^t = Y_i^{t+1}$
 - $(y_i^\beta)^t = (y_i^\beta)^{t+1}$
 - $g^*(\alpha^t) = g^*(\alpha^{t+1})$
 - $\nabla g^*(\alpha^t) = \nabla g^*(\alpha^{t+1})$
 - 5.10. Calcular: $\hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta)^t$

Donde

$$\nabla g^* = \frac{\partial g^*}{\partial \alpha_i} = \sqrt{Y_i} (\ln(Y_i) + \ln(\hat{\varphi}_i(\mathbf{y}^\beta)) - h_i)$$

En los apartados siguientes se explican varios de los términos y se establecen las bases del método.

En el apartado 3.2 se explican las inicializaciones empleadas.

3.1.2. Formación del modelo de la matriz Hessiana

Un mínimo debe cumplir con dos condiciones

- Condición necesaria: $\nabla F(\mathbf{x}^*) = 0$
- Condición suficiente: Que la matriz Hessiana $\nabla^2 F(\mathbf{x}^*)$ sea definida positiva

Una matriz \mathbf{M} se define como positiva si se cumple, para todo vector \mathbf{x} diferente de cero, que

$$\mathbf{x} \mathbf{M} \mathbf{x}^T > 0$$

Como un punto crítico de la función es un mínimo si la matriz Hessiana en el punto crítico es definida positiva, parecería deseable que la matriz Hessiana, o su aproximación, sea definida positiva [21]. Con este se garantiza que la función vaya disminuyendo en cada iteración, además se busca forzar que la matriz sea positiva en cada iteración para acercar el método a la región de convergencia.

Una forma de hacer que la matriz sea definida, cuando no lo es, puede lograrse agregando elementos a la diagonal de la matriz.

$$\mathbf{H}^t = \mathbf{H}^t + \mu^t \mathbf{I} \quad (3.1)$$

El valor de $\mu^t > 0$ se elige para que \mathbf{H}^t sea definida positiva cuando no lo es. Esto ocurre si

- Si \mathbf{H} tiene elementos negativos en la diagonal
- El valor absoluto del valor más grande fuera de la diagonal de \mathbf{H} es mayor que el valor absoluto del elemento más grande de la diagonal.

Si \mathbf{H} es definida positiva, entonces $\mu^t = 0$, y no se agregan elementos a la diagonal. Una vez agregado μ^t a la matriz Hessiana, se procede a realizar una descomposición de Cholesky.

3.1.3. Método secante

La fórmula de recurrencia del método de Newton y quasi-Newton, en el caso de minimización multivariable, es

$$\mathbf{x}^{t+1} = \mathbf{x}^t - (\mathbf{H})^{-1} \nabla F(\mathbf{x}^t) \quad (3.2)$$

Donde \mathbf{H} es la matriz Hessiana de F , o su aproximación.

$$\mathbf{H} = \nabla^2 F(\mathbf{x})$$

3. MÉTODOS DE SOLUCIÓN

Al producto

$$\mathbf{s}^t = (\mathbf{H}^t)^{-1} \nabla F(\mathbf{x}^t) \quad (3.3)$$

Se le denomina la dirección de descenso.

La iteración requiere de la inversa de \mathbf{H} en cada paso. La iteración requiere además que \mathbf{H} sea definida positiva en cada paso. Computar directamente la inversa de \mathbf{H} puede ser computacionalmente costoso, y se vuelve difícil controlar que \mathbf{H} sea definida positiva.

Una forma más estable y eficiente del método consiste en reescribir la ecuación 3.2 como

$$\mathbf{H}^t \mathbf{s}^t = -\nabla F(\mathbf{x}^t) \quad (3.4)$$

A la ecuación 3.4 se le conoce como la ecuación secante, donde

$$\mathbf{s}^t = \mathbf{x}^{t+1} - \mathbf{x}^t$$

El algoritmo del método consiste en resolver el sistema de ecuaciones lineal dado por 3.4 para \mathbf{s}^t y actualizar posteriormente las variables. El sistema se resuelve empleando una descomposición de Cholesky.

3.1.4. Factorización de Cholesky

Resolver la ecuación secante consiste en resolver un sistema lineal de la forma

$$\mathbf{M} \mathbf{x} = \mathbf{b} \quad (3.5)$$

Una forma de resolver este problema es invirtiendo la matriz \mathbf{M} y multiplicando por \mathbf{b}

$$\mathbf{x} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}$$

Encontrar la inversa de \mathbf{M} es un proceso computacionalmente costoso. Un método menos costoso para resolver un sistema lineal consiste en descomponer la matriz \mathbf{M} en el producto de matrices más sencillas. Uno de esos métodos es la descomposición de Cholesky, que convierte a la matriz \mathbf{M} en el producto de dos matrices

$$\mathbf{M} = \mathbf{L} \mathbf{L}^T$$

Donde la matriz \mathbf{L} es una matriz triangular inferior, de la forma

$$\begin{pmatrix} l_{1,1} & 0 & \cdots & 0 \\ l_{2,1} & l_{2,1} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ l_{n,1} & l_{n,2} & \cdots & l_{n,n} \end{pmatrix}$$

Una matriz tiene una descomposición de Cholesky solo si es definida positiva.

Una vez obtenida la factorización, se realiza una sustitución hacia adelante y luego una sustitución hacia atrás para resolver el sistema.

El sistema 3.5 se puede reescribir como

$$(\mathbf{L}\mathbf{L}^T)\mathbf{x} = \mathbf{b} \tag{3.6}$$

Se define

$$\mathbf{L}^T\mathbf{x} = \mathbf{y} \tag{3.7}$$

Con lo que el sistema 3.6 se reescribe como

$$\mathbf{L}\mathbf{y} = \mathbf{b} \tag{3.8}$$

Que se resuelve para \mathbf{y} empleando sustituciones hacia adelante.

Se procede a resolver el sistema 3.7 para \mathbf{x} empleando sustituciones hacia atrás.

Modificaciones a la factorización:

Hay ocasiones donde el paso 4.1) del algoritmo del método no es suficiente para definir a la matriz Hessiana como positiva, por lo que se realiza una factorización de Cholesky modificada [21].

La modificación consiste en agregar elementos a la diagonal a medida que la descomposición procede, y buscar asegurar que se obtiene la factorización de una matriz definida positiva, que difiere de la matriz original mínimamente, dando como resultado

$$\mathbf{H} + \mathbf{D} = \mathbf{L}\mathbf{L}^T \tag{3.9}$$

Si la matriz \mathbf{H} es definida positiva en una iteración dada, entonces $\mathbf{D} = 0$.

3.1.5. Búsqueda lineal

En una minimización, se busca que en cada iteración se mejore el estimado inicial, es decir

$$F(\mathbf{x}^{t+1}) < F(\mathbf{x}^t)$$

La condición anterior se cumple si la matriz Hessiana, o su aproximación, es definida positiva.

Ahora bien, sería ideal que en cada iteración, la función descendiera lo más posible, ya que hay veces donde no es conveniente tomar el paso completo de la dirección de descenso, sino una fracción de esta:

$$F(\mathbf{x}^{t+1}) = F(\mathbf{x}^t + \lambda^t \mathbf{s}^t)$$

Se le llama búsqueda lineal a un algoritmo para buscar el valor de λ^t .

El algoritmo consiste en realizar una minimización inexacta de λ cuando no se cumpla algún criterio.

El criterio empleado es el siguiente

$$F(\mathbf{x}^{t+1}) \leq F(\mathbf{x}^t) + c_1 \lambda^t (\nabla F(\mathbf{x}^t))^T \mathbf{s}^t \quad (3.10)$$

Que se le conoce como condición de Wolfe, donde c_1 es una constante cuyo valor se recomienda sea 10^{-4} .

El algoritmo sugiere iniciar un proceso iterativo nuevo, comenzando con $\lambda = 1$. Si no se cumple la condición 3.10, se reduce el valor de λ^t hasta que se cumpla la condición empleando interpolaciones polinómicas.

Interpolación cuadrada

Si no se cumple el criterio 3.10 cuando $\lambda^0 = 1$, se realiza una interpolación cuadrática.

Un método para hallar mínimos de una función es por medio de una sucesión de mínimos generados por una función cuadrática.

La estimación de λ empleando una interpolación cuadrada es

$$\lambda^{t+1} = -\frac{F'(0)}{2(F(1) - F(0) - F'(0))}$$

Interpolación cúbica

Si con la estimación de λ empleando la interpolación cuadrada aún no se cumple la condición de Wolfe, se procede a realizar interpolaciones cúbicas.

Se procede de la misma forma que en la interpolación cuadrada, solo que en este caso la sucesión de mínimos se generan mediante una función cúbica.

$$\lambda^{t+1} = -\frac{-b + \sqrt{b^2 - 3aF'(0)}}{3a}$$

Donde los valores de a y b se obtienen al resolver el sistema de ecuaciones siguiente:

$$\begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \frac{1}{\lambda^t - \lambda^{t-1}} \begin{bmatrix} \frac{1}{(\lambda^t)^2} & \frac{-1}{(\lambda^{t-1})^2} \\ \frac{-\lambda^{t-1}}{(\lambda^t)^2} & \frac{\lambda^2}{(\lambda^{t-1})^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F(\mathbf{x}^t) - F(0) - \lambda^t F'(0) \\ F(\mathbf{x}^{t-1}) - F(0) - \lambda^{t-1} F'(0) \end{bmatrix}$$

3.1.6. Actualización BFGS

Cuando no es posible o factible encontrar la matriz Hessiana de una función, esta se puede aproximar empleando diferencias finitas o algún método quasi-Newton.

Los métodos quasi-Newton buscan aproximar la matriz Hessiana utilizando operaciones aritméticas.

$$\mathbf{H}^{t+1} \approx \bar{\mathbf{H}}^{t+1}$$

La actualización de la matriz Hessiana, viene dada por la siguiente ecuación

$$\bar{\mathbf{H}}^{t+1} = \bar{\mathbf{H}}^t + \mathbf{U}^t$$

Donde

- \mathbf{U} se le llama matriz de actualización, que se construye con el producto de dos vectores

$$\mathbf{U} = \mathbf{u} \mathbf{v}^T$$

Además, los métodos quasi-Newton están diseñados para que se satisfaga la ecuación siguiente

$$\bar{\mathbf{H}}^{t+1} \mathbf{s}^t = \mathbf{y}^t$$

Que se le conoce como la ecuación secante, donde

$$\mathbf{y}^t = \nabla F(\mathbf{x}^{t+1}) - \nabla F(\mathbf{x}^t)$$

Existen cuatro tipos de aproximaciones quasi-Newton, pero el que se ha encontrado que tiene un desempeño mejor es la aproximación de BFGS [22].

La aproximación BFGS de la matriz Hessiana, está dada por

$$\bar{\mathbf{H}}^{t+1} = \bar{\mathbf{H}}^t + \left[\frac{\mathbf{y}(\mathbf{y})^T}{(\mathbf{y})^T \mathbf{s}} - \frac{\bar{\mathbf{H}} \mathbf{s}(\mathbf{s})^T \bar{\mathbf{H}}}{(\mathbf{s})^T \bar{\mathbf{H}} \mathbf{s}} \right]^t \quad (3.11)$$

La matriz obtenida con esta aproximación siempre es simétrica, y es definida positiva si se cumple que [20]

$$\mathbf{s}^T \mathbf{y} > 0 \quad (3.12)$$

3.2. Inicializaciones

Para poder encontrar una nueva fase, empleando ambas estrategias del análisis de estabilidad, se requiere de inicializaciones múltiples.

3.2.1. Para el plano tangente de Gibbs

La búsqueda de la nueva fase requiere que se den valores iniciales a la composición de la fase. Para garantizar la localización del mínimo, es necesario emplear inicializaciones múltiples.

El conjunto de inicializaciones empleado en este trabajo es el siguiente.

Una primer inicialización es emplear un componente clave k

$$Y_k = 0.99; \quad Y_i = \frac{1 - Y_k}{k - 1} \quad \text{para } i \neq k$$

En principio, todos los componentes de una mezcla pueden seleccionarse como componente clave, y se prueban como líquido o vapor.

Una segunda inicialización consiste en utilizar la correlación de Wilson [23] para la razón de equilibrio líquido-vapor, que esta dada por

$$K_{w_i} = \frac{P_{c_i}}{P} \exp \left[5.37 (1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{c_i}}{T} \right) \right]$$

Para inicializar la fase de prueba como un vapor se utiliza

$$Y_i = z_i K_{w_i}$$

Para inicializar la fase de prueba como un líquido se utiliza

$$Y_i = \frac{z_i}{K_{w_i}}$$

Un tercer conjunto de inicializaciones es el sugerido por Michelsen [2], que emplea la media aritmética de las composiciones utilizando las K_{w_i} de Wilson para líquido y vapor

$$Y_i = \frac{1}{2 \left(z_i K_{w_i} + \frac{z_i}{K_{w_i}} \right)}$$

Y otra correspondiente a un gas ideal hipotético

$$Y_i = e^{h_i}$$

Un cuarto conjunto de estimados iniciales empleado en este trabajo es el propuesto por Li y Firoozabadi [13], que consiste en tomar la raíz cúbica de las K_{w_i} de Wilson.

$$Y_i = z_i \sqrt[3]{K_{w_i}}$$

Y

$$Y_i = \frac{z_i}{\sqrt[3]{K_{w_i}}}$$

En el caso que se tengan raíces múltiples del factor de compresibilidad, Michelsen [2] sugiere seleccionar la raíz correspondiente al estado con menor energía de Gibbs.

En este trabajo se probaron todas las inicializaciones sugeridas para lograr encontrar la composición de la nueva fase.

3.2.2. Para el criterio de fase incipiente

En esta estrategia de estabilidad se propone la composición de la nueva fase durante la ejecución del algoritmo del flash LV, LL y LLV. En el flash LV la nueva fase se propone como líquido. En el flash LL se realizan dos búsquedas para la nueva fase, una como un líquido y otra como un vapor. En el flash LLV la nueva fase se propone como un líquido.

Las inicializaciones que se utilizaron en este trabajo son los siguientes: Como primer conjunto de inicializaciones es emplear la inicialización del componente clave. Un segundo conjunto de inicializaciones consiste en tomar las K_{w_i} de Wilson con la expresión correspondiente para la fase vapor o líquido. Estas dos inicializaciones son iguales a los primeros conjuntos de inicializaciones empleados para el criterio del plano tangente.

Este conjunto de inicializaciones fue suficiente para resolver satisfactoriamente el análisis de estabilidad de fases con el criterio de fase incipiente.

En este sentido, el criterio de fase incipiente requiere de un número menor de inicializaciones, que las empleadas en el criterio de fase incipiente, para determinar la estabilidad del sistema.

4. Resultados

Las rutinas programadas, de las estrategias del plano tangente y de fase incipiente, se probaron en algunas mezclas de hidrocarburos reportadas en la literatura como desafiantes, como lo son

1. Oil B
2. Bob Slaughter
3. Pemex Gas Condensate

Con objeto de probar la estrategia propuesta en este trabajo, para cada uno de los sistemas analizados se estableció la metodología siguiente de análisis de estabilidad de fases:

- a) Se analiza el fluido con la composición global y se utiliza el método de plano tangente para determinar si es estable o no.
- b) Se resuelven los problemas flash LV y LL para cada caso. Como parte de la solución de los problemas flash; se prueba la metodología de fase incipiente para determinar si el resultado es un sistema estable o no.
- c) De los resultados de los problemas flash LV y LL se prueba la estabilidad de cada fase encontrada por el método de plano tangente, para determinar si el resultado es un sistema estable o no.
- d) Se resuelve el problema flash LLV. Como parte de la solución del flash, se prueba la estabilidad de cada fase con el método de fase incipiente
- e) De los resultados del problema flash LLV, se prueba la estabilidad de cada fase encontrada para establecer si el resultado es un sistema estable o no, empleando el método de plano tangente.

Con este análisis exhaustivo se prueban las ventajas del método propuesto y su equivalencia con el método del plano tangente.

4. RESULTADOS

El criterio de estabilidad del plano tangente, ecuación 2.19, es

- a) Si $g^* > 0$ el sistema es estable.
- b) Si $g^* < 0$ el sistema es inestable.

El criterio de estabilidad de la fase incipiente, ecuación 2.25, indica que

- a) Si $-\ln \Sigma > 0$ el sistema es estable.
- b) Si $-\ln \Sigma < 0$ el sistema es inestable.

Donde

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{nc} \bar{y}_i^\beta$$

En muchos casos, los algoritmos de plano tangente y de fase incipiente convergen a una solución trivial, es decir, que la nueva fase encontrada es igual a una de las fases existentes. En este caso, se reporta $g^* = 0$ para el algoritmo de plano tangente, y $-\ln \Sigma = 0$ para el algoritmo de fase incipiente.

4.1. Oil B

Es una mezcla de 10 componentes y 6 pseudo-componentes. En la tabla 4.1 se muestran los datos del fluido, tomados de Li y Firoozabadi [13]. En la figura 4.1 se muestra el diagrama de fases del fluido mezclado con CO₂, y en la figura 4.2 se muestra el diagrama de fases del fluido con CO₂, cerca del punto bicrítico, obtenidos por Hinojosa-Gómez y col. [14].

Para este fluido se probaron dos trayectorias de presión:

- A una composición fija de 80.0 % mol en CO₂ (Figura 4.1)
- A una composición fija de 99.4 % mol en CO₂ (Figura 4.2)

Tabla 4.1: Composición, propiedades críticas y parámetros de interacción binarios del fluido Oil B

Componente	z_i (inicial)	T_c (K)	P_c (bar)	ω	k_{i,CO_2}	k_{i,N_2}	k_{i,C_1}
CO ₂	0.0011	304.21	73.82	0.225			
N ₂	0.0048	126.20	33.50	0.040	-0.02		
C ₁	0.1630	190.60	45.40	0.008	0.075	0.08	
C ₂	0.0403	305.40	48.20	0.098	0.08	0.07	0.003
C ₃	0.0279	369.80	41.90	0.152	0.08	0.07	0.01
iC ₄	0.0036	408.10	36.0	0.176	0.085	0.06	0.018
nC ₄	0.0329	425.20	37.50	0.193	0.085	0.06	0.018
iC ₅	0.0158	460.40	33.40	0.227	0.085	0.06	0.025
nC ₅	0.0215	469.60	33.30	0.251	0.085	0.06	0.026
C ₆	0.0332	506.35	33.90	0.229	0.095	0.05	0.036
Pc ₁	0.181326	566.55	25.30	0.3884	0.095	0.1	0.049
Pc ₂	0.161389	647.06	19.10	0.5289	0.095	0.12	0.073
Pc ₃	0.125314	719.44	14.20	0.6911	0.095	0.12	0.098
Pc ₄	0.095409	784.93	10.50	0.8782	0.095	0.12	0.124
Pc ₅	0.057910	846.33	7.50	1.1009	0.095	0.12	0.149
Pc ₆	0.022752	919.39	4.76	1.4478	0.095	0.12	0.181

4. RESULTADOS

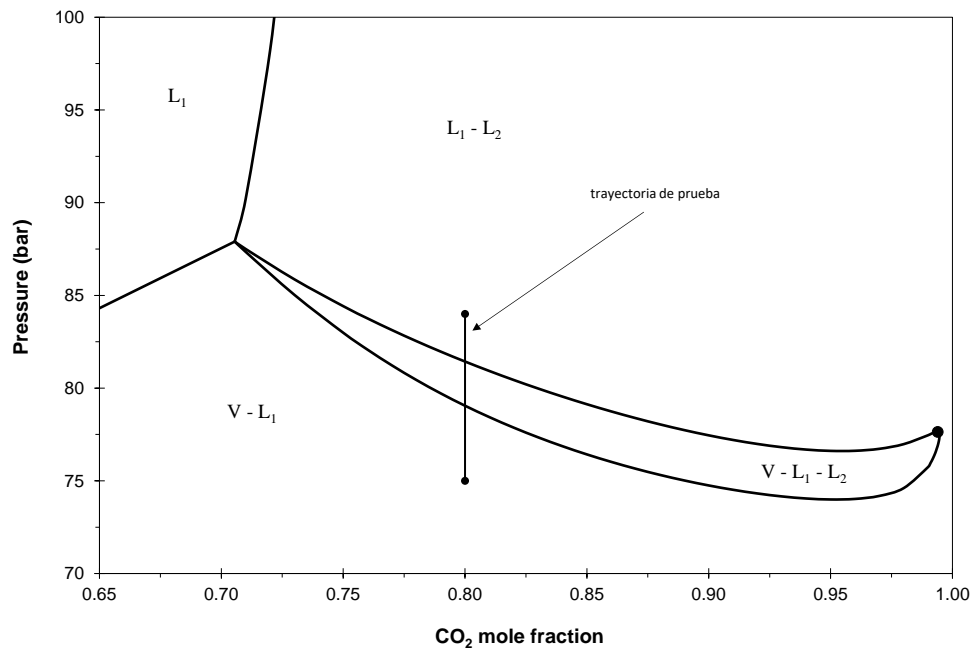


Figura 4.1: Diagrama de fases para el fluido Oil B mezclado con CO₂ a una temperatura de 307.6 K, mostrando las regiones las fases. Se le denomina V a la fase vapor, L_1 al líquido pobre en CO₂ y L_3 al líquido rico en CO₂. La línea sólida representa las fronteras de las fases y el círculo sólido representa el punto bicrítico [14].

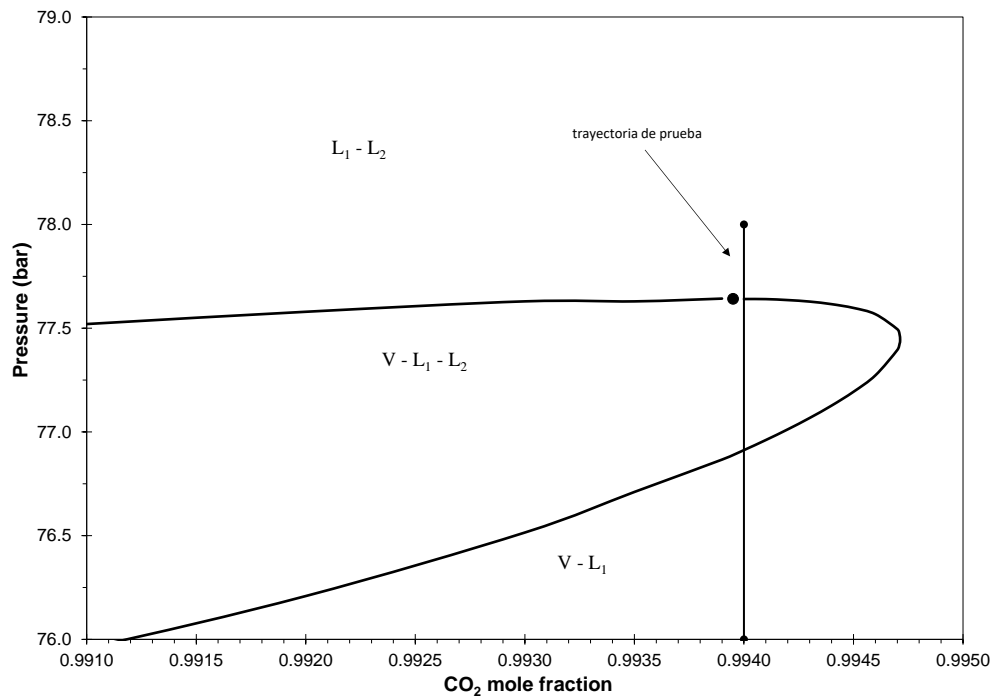


Figura 4.2: Diagrama de fases para el fluido Oil B mezclado con CO₂ a una temperatura de 307.6 K cerca del punto bicrítico, mostrando las regiones de dos y tres fases. Se le denomina V a la fase vapor, L₁ al líquido pobre en CO₂ y L₃ al líquido rico en CO₂. La línea sólida representa las fronteras de las fases y el círculo sólido representa el punto bicrítico [14].

4. RESULTADOS

4.1.1. Oil B a 80.0 % mol de CO₂

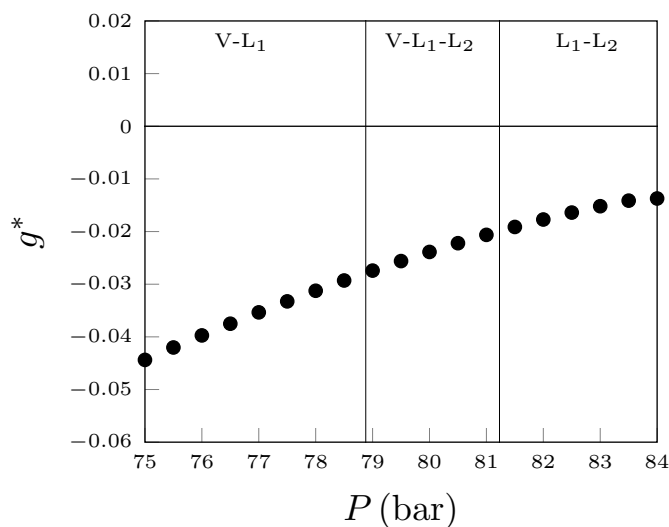
Para esta composición, se tiene un equilibrio LV por abajo de una presión de 78.88 bar, un equilibrio de tres fases LLV en un rango de presiones de 78.88 bar a 81.23 bar, y un equilibrio de dos líquidos LL por arriba de una presión de 81.23 bar, con base en los resultados obtenidos.

A continuación se muestran los resultados de la metodología de estabilidad para una trayectoria de presión cercana a la región de tres fases.

Criterio del plano tangente de la mezcla global.

En la gráfica 4.1 se presentan los resultados del análisis de estabilidad de fases empleando el criterio del plano tangente sobre la fase global.

Se observa que en el rango de presiones los mínimos encontrados tienen valores negativos, lo que indica que la fase global es inestable en dicho intervalo de presiones, por lo que se formará al menos una nueva fase.



Gráfica 4.1: Mínimo de la función objetivo de la mezcla, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO₂ a 307.6 K. La composición global del CO₂ se mantiene constante a 80.0 % mol.

Resolución del flash LV y LL, y prueba de fase incipiente.

En la tabla 4.2 se muestran los resultados del flash LV y del flash LL. Para el rango de presiones, el flash LV y el flash LL tienen solución. La solución del flash LV y del flash LL es la misma para un rango de presión 75 a 79 bar y de de 81 a 84 bar, y se tienen soluciones diferentes en un rango de presiones de 79.5 a 80.5 bar. Cuando el flash LV y el flash LL llegan a la misma solución, se encuentra que la fase vapor del flash LV es igual a una de las fases líquidas del flash LL.

Esto se debe a que en esa región la fase fluida puede ser nombrada como un vapor o como un líquido indistintamente. Este fenómeno fue reconocido por Van der Waals en su tesis doctoral [24].

Tabla 4.2: Fracciones de las fases y energía de Gibbs del flash LV y del flash LL, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO₂ a 307.6 K. La composición global del CO₂ se mantiene constante a 80.0 % mol.

P (bar)	Flash LV			Flash LL		
	V	L	$\frac{G}{RT}$	L ₁	L ₂	$\frac{G}{RT}$
75	0.4052	0.5948	-2.9367	0.4052	0.5948	-2.9367
75.5	0.3975	0.6025	-2.9405	0.6025	0.3975	-2.9405
76	0.3896	0.6104	-2.9444	0.6104	0.3896	-2.9444
76.5	0.3817	0.6183	-2.9482	0.6183	0.3817	-2.9482
77	0.3738	0.6262	-2.952	0.6262	0.3738	-2.952
77.5	0.3659	0.6341	-2.9558	0.6341	0.3659	-2.9559
78	0.3581	0.6419	-2.9597	0.3581	0.6419	-2.9597
78.5	0.3504	0.6496	-2.9635	0.3504	0.6496	-2.9635
79	0.343	0.657	-2.9673	0.657	0.343	-2.9673
79.5	0.3361	0.6639	-2.9712	0.4029	0.5971	-2.9708
80	0.3301	0.6699	-2.975	0.5933	0.4067	-2.9749
80.5	0.3262	0.6738	-2.9788	0.4089	0.5911	-2.9791
81	0.4104	0.5896	-2.9832	0.4104	0.5896	-2.9832
81.5	0.4116	0.5884	-2.9873	0.4116	0.5884	-2.9873
82	0.4125	0.5876	-2.9913	0.4125	0.5876	-2.9913
82.5	0.4131	0.5869	-2.9953	0.4131	0.5869	-2.9953
83	0.4137	0.5863	-2.9993	0.5863	0.4137	-2.9993
83.5	0.4141	0.5859	-3.0033	0.4142	0.5858	-3.0033
84	0.4145	0.5855	-3.0072	0.5855	0.4145	-3.0072

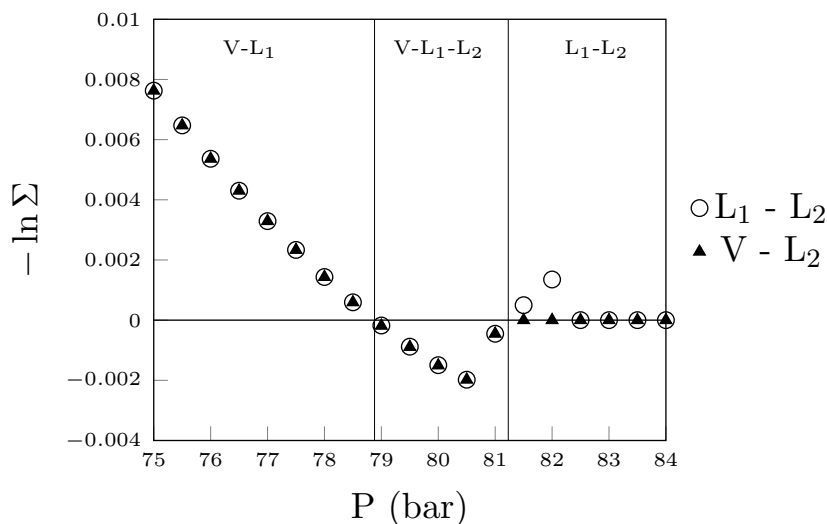
4. RESULTADOS

En la gráfica 4.2 se muestran los resultados del criterio de fase incipiente para las fases del flash LV, buscando un nuevo líquido L_2 .

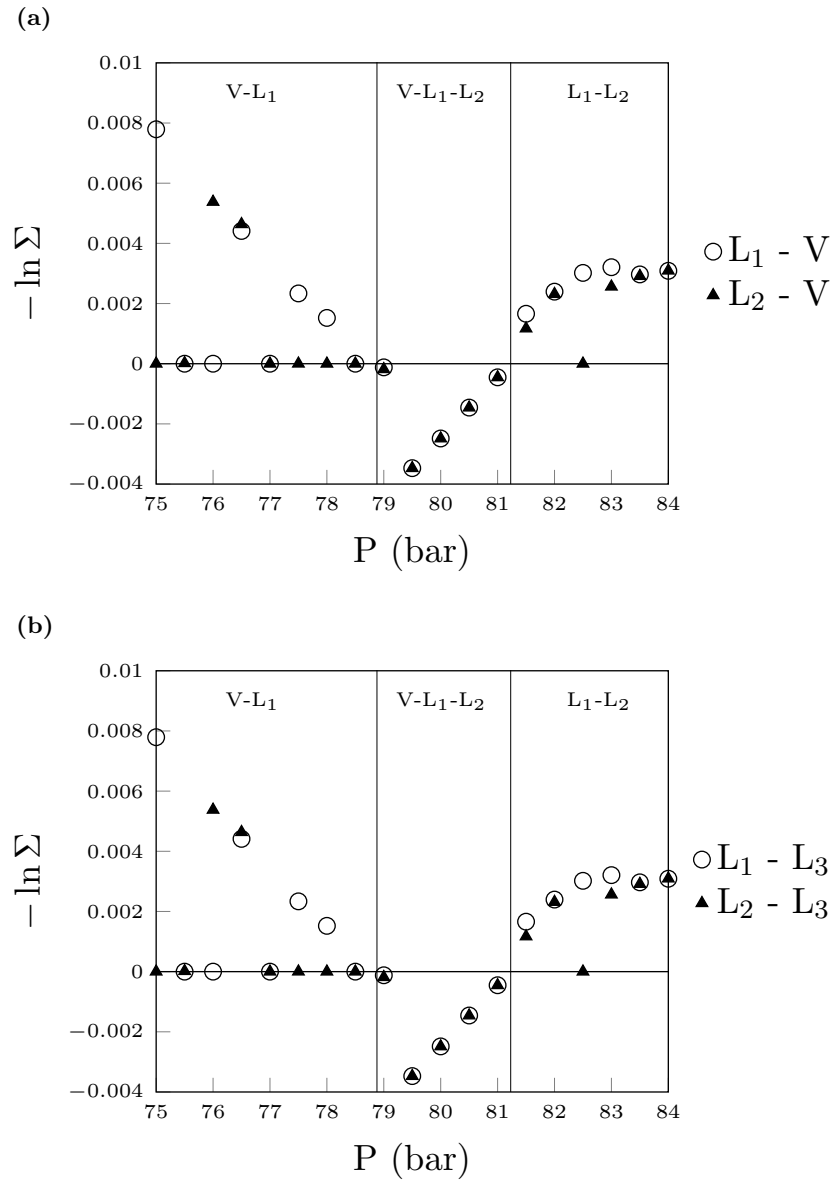
Para la gráfica se observa que, para las fases vapor y líquido del flash LV, el criterio de fase incipiente fue capaz de detectar la inestabilidad en el intervalo de presiones del equilibrio LLV, además de encontrar soluciones estables fuera de la región de tres fases.

En la gráfica 4.3a y en la gráfica 4.3b se muestran los resultados del criterio de fase incipiente de las fases del flash LL, buscando una nueva fase vapor y buscando un nuevo líquido L_3 , respectivamente.

Para ambas gráficas se tiene un comportamiento similar. Para las dos fases líquidas del flash LL, se detectó la inestabilidad en la región de tres fases, y se obtienen resultados dispersos para las soluciones estables. Note que solo se detectaron soluciones triviales en la región donde se tiene un equilibrio de dos fases.



Gráfica 4.2: Criterio de fase incipiente de la fase líquida L_1 (círculos) y de la fase vapor (triángulos) del Flash LV, buscando una fase líquida L_2 , para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO_2 a 307.6 K. La composición global del CO_2 se mantiene constante a 80.0%.



Gráfica 4.3: Criterio de fase incipiente de la fase líquido L_1 (círculos) y de la fase líquido L_2 (triángulos), (a) buscando una fase vapor y (b) buscando una nueva fase líquida, del Flash LL para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO_2 a 307.6 K. La composición global del CO_2 se mantiene constante a 80.0%.

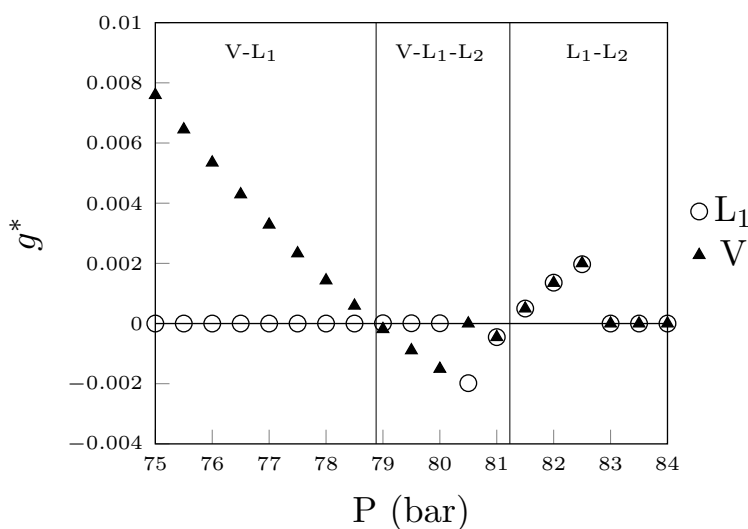
Criterio del plano tangente de las fases del flash LV y flash LL.

En la gráfica 4.4 se presentan los mínimos obtenidos de la función objetivo del criterio del plano tangente para las fases del flash LV.

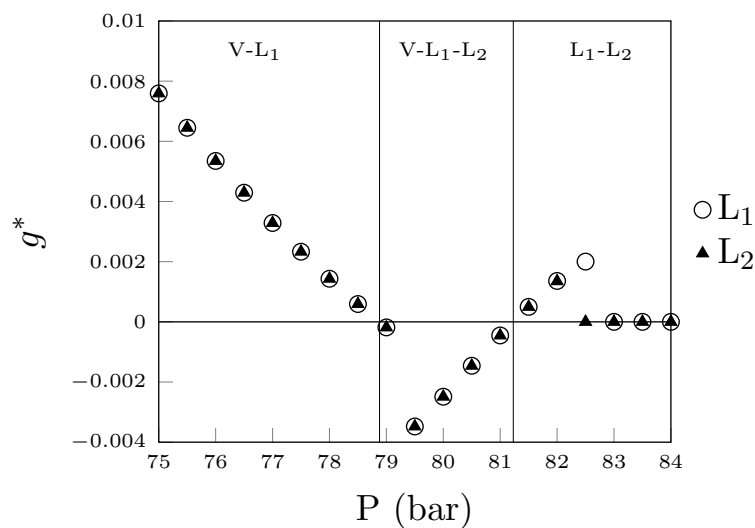
En la gráfica se observa que para la fase vapor se detectó la inestabilidad en la región del equilibrio de tres fases, excepto en un punto donde se tiene una solución trivial (a una presión de 80.5 bar). Para la fase líquida del flash, la prueba de estabilidad con el criterio del plano tangente no pudo detectar la inestabilidad en la mayoría de los casos, excepto en un par de puntos cerca de la región LL. Se encontró que los mínimos fuera de la región de tres fases, de la fase vapor, son soluciones no triviales que son positivas. Estas soluciones corresponden a una nueva fase que no es estable.

En la gráfica 4.5 se muestran los mínimos encontrados de la función objetivo del criterio del plano tangente para las fases del flash LL.

Para esta gráfica se obtuvieron soluciones estables en la región del equilibrio LV, soluciones triviales y estables en el equilibrio LL, y soluciones inestables en el intervalo de presiones del equilibrio LLV.



Gráfica 4.4: Mínimo de la función objetivo de la fase líquida (círculos) y de la fase vapor (triángulos) del Flash LV, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO₂ a 307.6 K. La composición global del CO₂ se mantiene constante a 80.0% mol.



Gráfica 4.5: Mínimo de la función objetivo de la fase líquido L₁ (círculos) y de la fase líquido L₂ (triángulos) del Flash LL, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO₂ a 307.6 K. La composición global del CO₂ se mantiene constante a 80.0% mol.

En la tabla 4.3 se muestran los valores del mínimo del criterio del plano tangente y los valores de convergencia del criterio de fase incipiente, para las fases del flash LV y del flash LL, para una trayectoria de presión en la región del equilibrio de tres fases.

En la tabla se puede corroborar que los resultados obtenidos para ambos criterios, el mínimo del plano tangente y el valor al que converge el criterio de fase incipiente, son muy similares. Solo se encuentran resultados diferentes donde se tienen soluciones triviales. Esto indica que ambos criterios son completamente equivalentes.

4. RESULTADOS

Tabla 4.3: Valores del criterio del plano tangente y de fase incipiente para las fases del flash LV, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO₂ a 307.6 K. La composición global del CO₂ se mantiene constante a 80.0% mol.

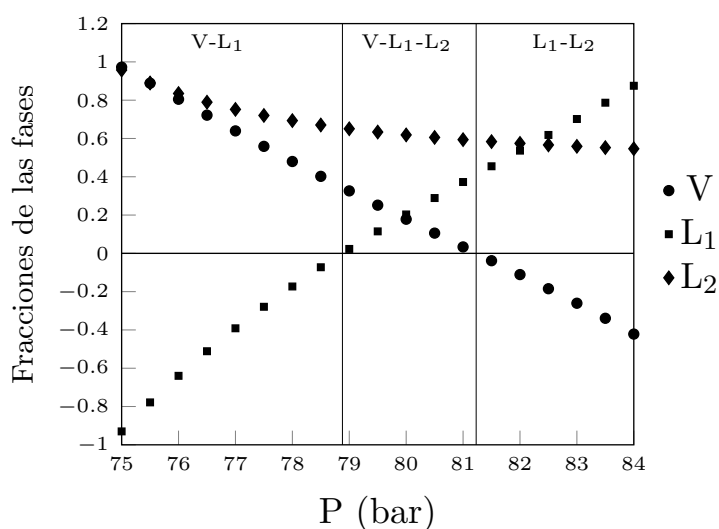
P (bar)	g^*		$-\ln \Sigma$	
	V	L	L ₁ -L ₂	V-L ₂
79	$9.74 \cdot 10^{-6}$	$-1.87 \cdot 10^{-4}$	$-1.77 \cdot 10^{-4}$	$-1.87 \cdot 10^{-4}$
79.5	$9.22 \cdot 10^{-6}$	$-8.91 \cdot 10^{-4}$	$-8.82 \cdot 10^{-4}$	$-8.91 \cdot 10^{-4}$
80	$9.15 \cdot 10^{-6}$	$-1.51 \cdot 10^{-3}$	$-1.5 \cdot 10^{-3}$	$-1.51 \cdot 10^{-3}$
80.5	$-1.98 \cdot 10^{-3}$	$-3.07 \cdot 10^{-10}$	$-1.98 \cdot 10^{-3}$	$-1.98 \cdot 10^{-3}$
81	$-4.52 \cdot 10^{-4}$	$-4.52 \cdot 10^{-4}$	$-4.52 \cdot 10^{-4}$	$-4.52 \cdot 10^{-4}$

Tabla 4.3: Valores del criterio del plano tangente y de fase incipiente para las fases del flash LL, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO₂ a 307.6 K. La composición global del CO₂ se mantiene constante a 80.0% mol.

P (bar)	g^*		$-\ln \Sigma$			
	L ₁	L ₂	L ₁ -L ₃	L ₁ -V	L ₂ -L ₃	L ₂ -V
79	$-1.84 \cdot 10^{-4}$	$-1.84 \cdot 10^{-4}$	$-1.21 \cdot 10^{-4}$	$-1.21 \cdot 10^{-4}$	$-1.83 \cdot 10^{-4}$	$-1.83 \cdot 10^{-4}$
79.5	$-3.48 \cdot 10^{-3}$	$-3.48 \cdot 10^{-3}$	$-3.47 \cdot 10^{-3}$	$-3.47 \cdot 10^{-3}$	$-3.47 \cdot 10^{-3}$	$-3.47 \cdot 10^{-3}$
80	$-2.49 \cdot 10^{-3}$	$-2.49 \cdot 10^{-3}$	$-2.48 \cdot 10^{-3}$	$-2.48 \cdot 10^{-3}$	$-2.48 \cdot 10^{-3}$	$-2.48 \cdot 10^{-3}$
80.5	$-1.46 \cdot 10^{-3}$	$-1.46 \cdot 10^{-3}$	$-1.46 \cdot 10^{-3}$	$-1.46 \cdot 10^{-3}$	$-1.46 \cdot 10^{-3}$	$-1.46 \cdot 10^{-3}$
81	$-4.52 \cdot 10^{-4}$	$-4.52 \cdot 10^{-4}$	$-4.52 \cdot 10^{-4}$	$-4.52 \cdot 10^{-4}$	$-4.52 \cdot 10^{-4}$	$-4.52 \cdot 10^{-4}$

Resolución flash LLV y criterio de fase incipiente

En la gráfica 4.6 se muestran las fracciones mol de las fases del flash LLV. Como se puede observar, las fracciones son positivas en la región donde el análisis de estabilidad, con los criterios de plano tangente y de fase incipiente, predicen la formación de una nueva fase.



Gráfica 4.6: Fracciones de la fase vapor (círculos), de la fase L_1 (cuadrados) y de la fase L_2 (diamantes) del flash LLV, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO_2 a 307.6 K. La composición global del CO_2 se mantiene constante a 80.0 % mol.

En este caso, solo se obtuvieron soluciones triviales para los resultados del criterio de fase incipiente aplicado a las fases del flash LLV, lo que indica que el equilibrio de tres fases es estable y no existe una cuarta fase.

Criterio del plano tangente de las fases del flash LLV.

Se encontraron soluciones triviales para las fases del flash LLV con el criterio del plano tangente, lo que concuerda con los resultados obtenidos del criterio de fase incipiente, por lo que se puede concluir que no se formará una cuarta fase.

4.1.2. Oil B a 99.4 % mol de CO₂

Para esta composición, el fluido Oil B se encuentra muy cerca del punto bicrítico (ver figura 4.2), lo cual constituye una prueba extrema del algoritmo propuesto en este trabajo.

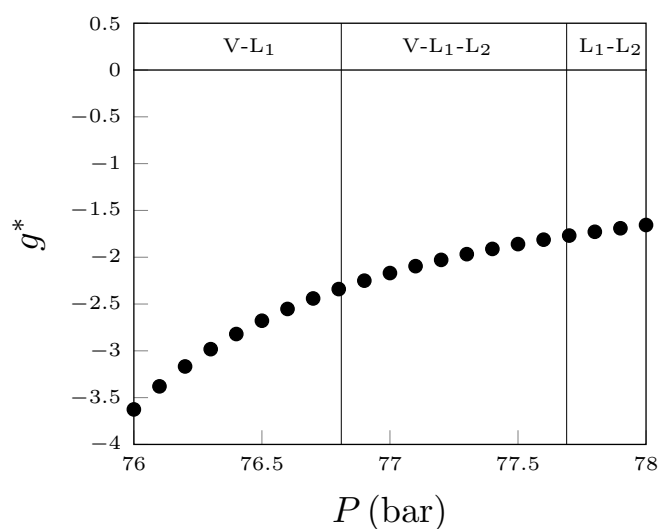
Para una composición fija de 99.4% mol en CO₂ se tiene un equilibrio LV por debajo de una presión de 76.81 bar, un equilibrio de tres fases para una presión de 76.81 bar a una presión 77.69 bar, y un equilibrio LL para presiones superiores a 77.69 bar.

En las secciones siguientes se muestran los resultados obtenidos del algoritmo de estabilidad para una trayectoria de presiones cercana al equilibrio LLV y al punto bicrítico.

Criterio del plano tangente de la mezcla global

En la gráfica 4.7 se muestran los resultados del criterio del plano tangente sobre la fase global.

En la gráfica se observa que todos los mínimos encontrados son negativos, lo que indica que se formará al menos una nueva fase en ese intervalo de presiones.



Gráfica 4.7: Mínimo de la función objetivo de la mezcla, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO₂ a 307.6 K. La composición global del CO₂ se mantiene constante a 99.4 % mol.

Resolución del flash LV y LL, y prueba de fase incipiente.

Los problemas flash LV y flash LL tienen solución en el rango de presiones, y la solución del flash LV y del flash LL es la misma en dicho intervalo.

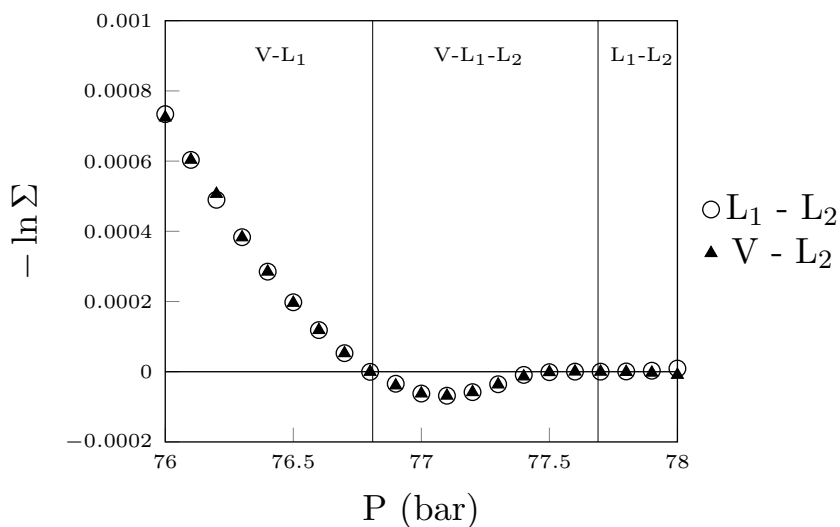
En la gráfica 4.8 se tienen los resultados del criterio de fase incipiente para las fases del flash LV, buscando un nuevo líquido L_2 .

Se observa que para las fases del flash, el criterio de fase incipiente fue capaz de detectar la formación de una nueva fase en la región del equilibrio LLV, excepto para una presión de 76.6 bar, y solo se detectaron soluciones triviales fuera de la región de tres fases.

Note que los valores del criterio encontrados en la región de tres cercana a la región del equilibrio LL son muy cercanos a cero, pero no corresponden a una solución trivial.

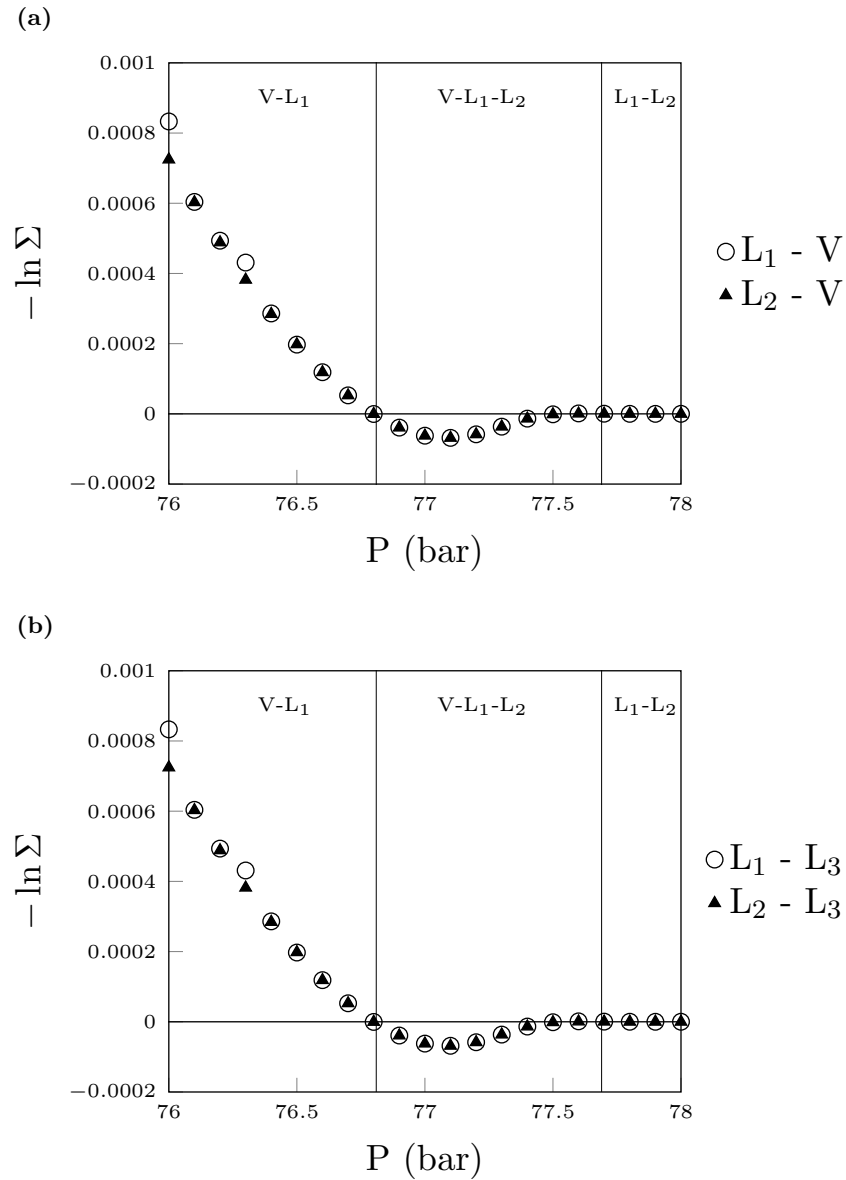
En las gráficas 4.9a y 4.9b se muestran los resultados del criterio de fase incipiente, de las fases del flash LL buscando una fase vapor, y buscando una nueva fase líquida.

Para estas gráficas, las fases líquidas del flash LL detectaron la inestabilidad en la región del equilibrio de tres fases, excepto para una presión de 76.6 bar, y se encontraron soluciones estables fuera de la región de tres fases. En la región donde el equilibrio de dos líquidos LL es estable, se obtuvieron soluciones triviales.



Gráfica 4.8: Criterio de fase incipiente de la fase líquida L_1 (círculos) y de la fase vapor (triángulos), del Flash LV, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO_2 a 307.6 K. La composición global del CO_2 se mantiene constante a 99.4%.

4. RESULTADOS



Gráfica 4.9: Criterio de fase incipiente de la fase liquido L_1 (círculos) y de la fase liquido L_2 (triángulos), (a) buscando una fase vapor y (b) buscando una nueva fase líquida, del Flash LL para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO_2 a 307.6 K. La composición global del CO_2 se mantiene constante a 99.4%.

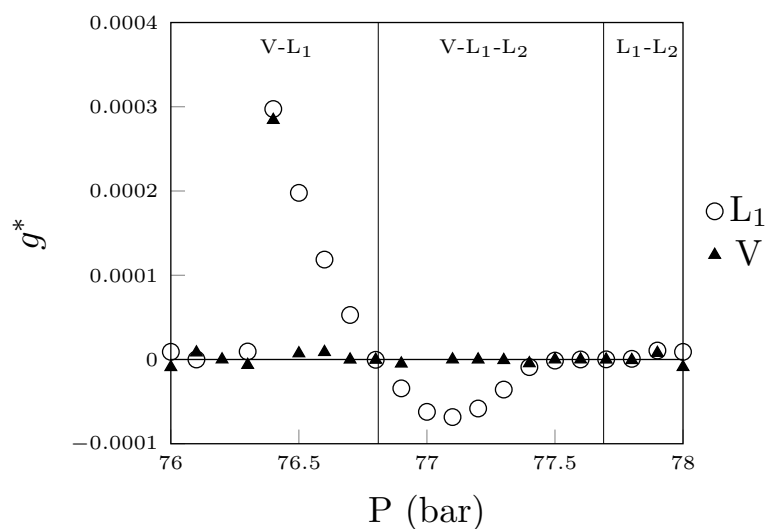
Criterio del plano tangente de las fases del flash LV y flash LL.

En la gráfica 4.10 se muestran los mínimos encontrados de la función objetivo empleando el criterio del plano tangente para las fases del flash LV.

El criterio del plano tangente de la fase líquida detectó las inestabilidades en la región de tres fases, excepto para una presión de 76.6 bar, mientras que para la fase vapor no se pudo detectar la formación de una nueva fase para la mayoría de las presiones en la región del equilibrio LLV. Esto se debe a que la composición de la fase vapor es muy similar a la composición de la nueva fase, lo que dificulta al método numérico escapar de la solución no trivial.

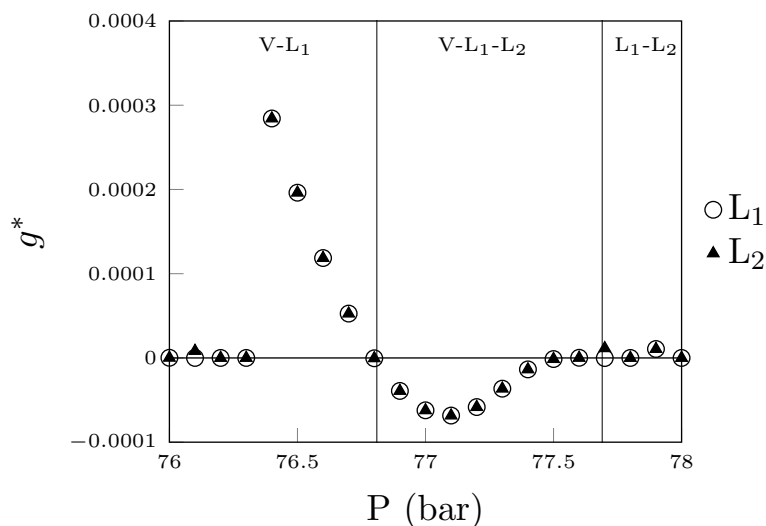
En la gráfica 4.11 se presentan los mínimos obtenidos de la función objetivo del criterio del plano tangente para las fases L_1 y L_2 del flash LL.

En este caso, se encontró las inestabilidades con el criterio del plano tangente, para ambas faes del flash LL, en la región de tres fases, excepto para una presión de 76.6 bar, y se encontraron soluciones estables y triviales fuera de la región de tres fases.



Gráfica 4.10: Mínimos de la función objetivo de la fase líquido L_1 (círculos) y de la fase vapor V (triángulos) del Flash LV, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO_2 a 307.6 K. La composición global del CO_2 se mantiene constante a 99.4 % mol.

4. RESULTADOS



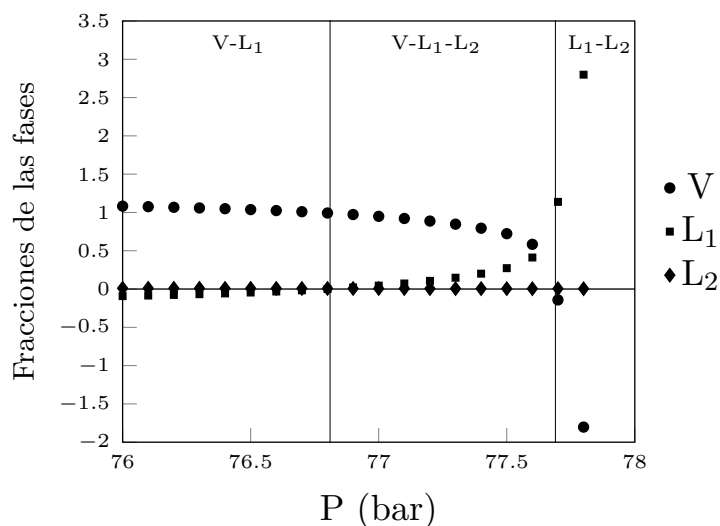
Gráfica 4.11: Mínimo de la función objetivo de la fase líquido L₁ (círculos) y de la fase líquido L₂ (triángulos) del Flash LL, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO₂ a 307.6 K. La composición global del CO₂ se mantiene constante a 99.4 % mol.

Resolución flash LLV y criterio de fase incipiente

Se obtuvo solución del problema flash LLV para un rango de presiones de 76.0 bar a 77.8 bar. El flash tiene solución positiva en un intervalo de 76.81 a 77.69 bar, mientras que los criterios de plano tangente y de fase incipiente predicen la formación de una nueva fase de 76.81 a 77.5 bar. En este caso, los criterios de estabilidad para el flash LV y el flash LL, no fueron capaces de detectar la inestabilidad por arriba de una presión de 77.55 bar.

Esto se debe a que en esa región (de 77.55 bar a 77.69 bar), hay dos fases que presentan composiciones muy similares, lo que dificulta distinguir al mínimo global de una solución trivial, debido a que los valores numéricos que adoptan los criterios de fase incipiente y de plano tangente son muy pequeños (de un orden de magnitud de 10^{-8}), por lo que la precisión de la máquina presenta problemas.

En la gráfica 4.12 se muestran las fracciones mol de las fases del flash LLV.



Gráfica 4.12: Fracciones de la fase vapor (círculos), de la fase L_1 (cuadrados) y de la fase L_2 (diamantes) del flash LLV, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO_2 a 307.6 K. La composición global del CO_2 se mantiene constante a 99.4% mol.

En el caso del criterio de fase incipiente, para las fases del flash LLV, solo se obtuvieron soluciones triviales a lo largo de la trayectoria examinada.

Criterio del plano tangente de las fases del flash LLV.

Se encontraron soluciones triviales para los resultados del criterio del plano tangente para las fases del flash LLV. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos con el criterio de fase incipiente, lo que indica que no se formará una cuarta fase.

4.1.3. Diagramas de fase

En las figuras 4.3 y 4.4 se presentan los diagramas de fase construidos, del fluido Oil B mezclado con CO_2 (cerca del punto bicrítico), empleando la metodología de estabilidad con los criterios de fase incipiente y de plano tangente.

Los resultados para el fluido Oil B muestran que la estrategia de fase incipiente es equivalente a la estrategia de plano tangente. En la mayoría de los casos se detectó correctamente la estabilidad o la inestabilidad del sistema.

4. RESULTADOS

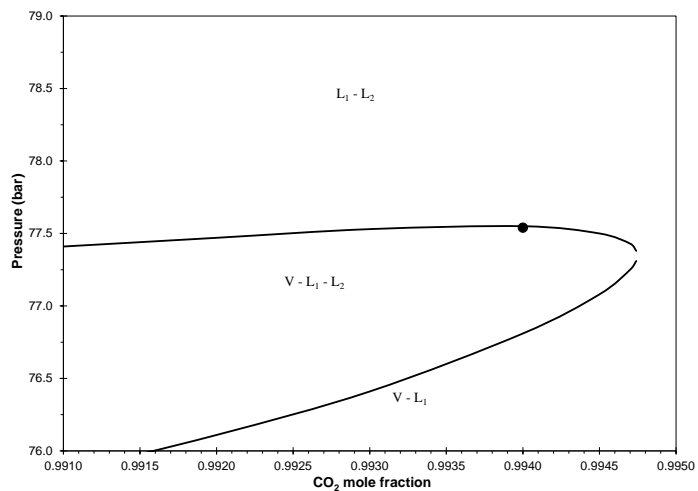


Figura 4.3: Diagrama de fases para el fluido Oil B mezclado con CO₂ a una temperatura de 307.6 K mostrando las regiones de dos y tres fases, obtenido empleando la estrategia del plano tangente de Gibbs.

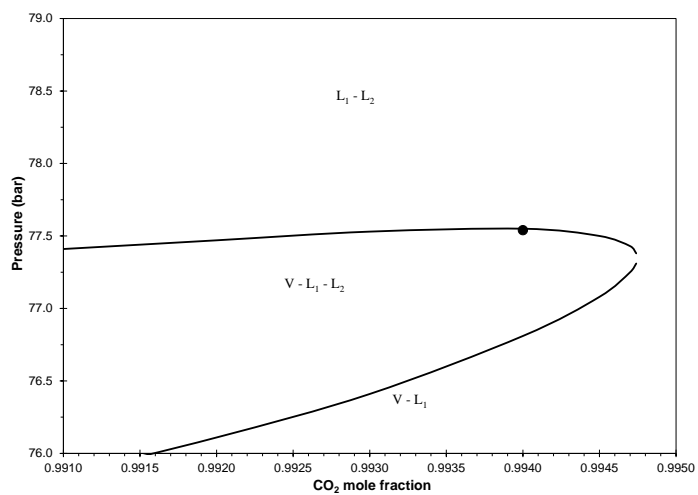


Figura 4.4: Diagrama de fases para el fluido Oil B mezclado con CO₂ a una temperatura de 307.6 K mostrando las regiones de dos y tres fases, obtenido empleando la estrategia de criterio de fase incipiente.

4.2. Bob Slaughter

Es una mezcla de 2 componentes y 2 pseudo-componentes. La composición, propiedades críticas y parámetros de interacción binarios de los componentes del fluido se muestran en la tabla 4.4, tomados de [13].

En la figura 4.5 se muestra el diagrama de fases del fluido mezclado con CO₂, y en la figura 4.6 se muestra el diagrama de fases del fluido cerca del punto bicrítico, obtenidos por Hinojosa y col. [14].

Para este fluido se probaron dos trayectorias de presión:

- A una composición fija de 70.0 % mol en CO₂ (Figura 4.5)
- A una composición fija de 97.0 % mol en CO₂ (Figura 4.6)

Tabla 4.4: Composición, propiedades críticas y parámetros de interacción binarios del fluido Bob Slaughter

Componente	z_i (inicial)	T_c (K)	P_c (bar)	ω	k_{i,CO_2}
CO ₂	0.0337	304.21	73.77	0.225	
C ₁	0.0861	160.60	46.0	0.008	0.055
Pc ₁	0.6478	529.03	27.32	0.481	0.081
Pc ₂	0.2324	795.33	17.31	1.042	0.105

4. RESULTADOS

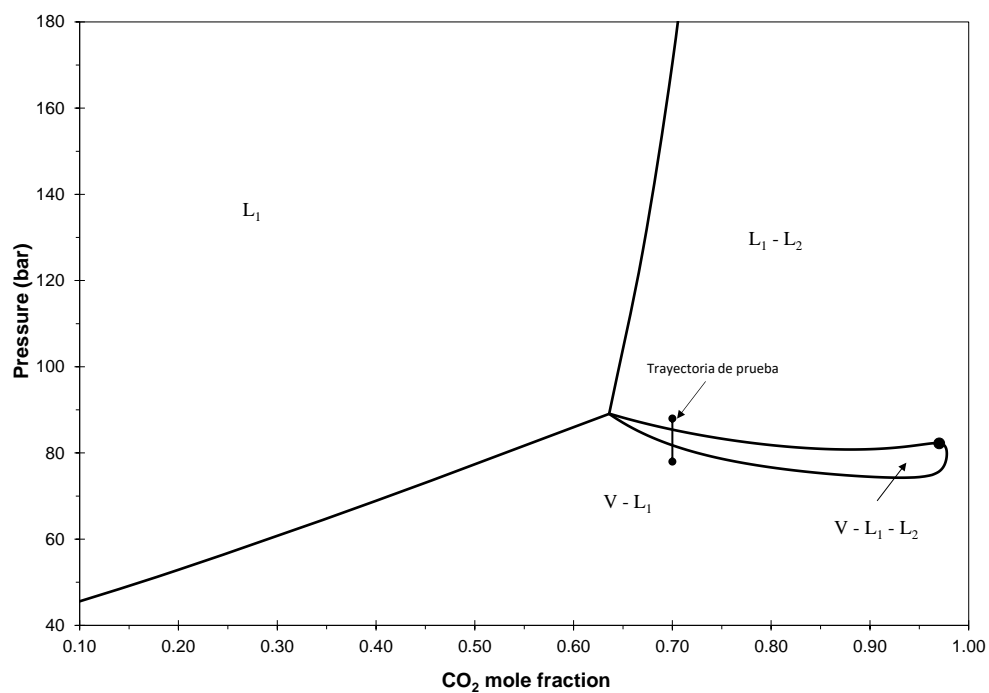


Figura 4.5: Diagrama de fases para el fluido Bob Slaughter con CO₂ a una temperatura de 313.71 K, mostrando las regiones las fases. Se le denomina V a la fase vapor, L₁ al líquido pobre en CO₂ y L₃ al líquido rico en CO₂. La línea sólida representa las fronteras de las fases y el círculo sólido representa el punto bicrítico [14].

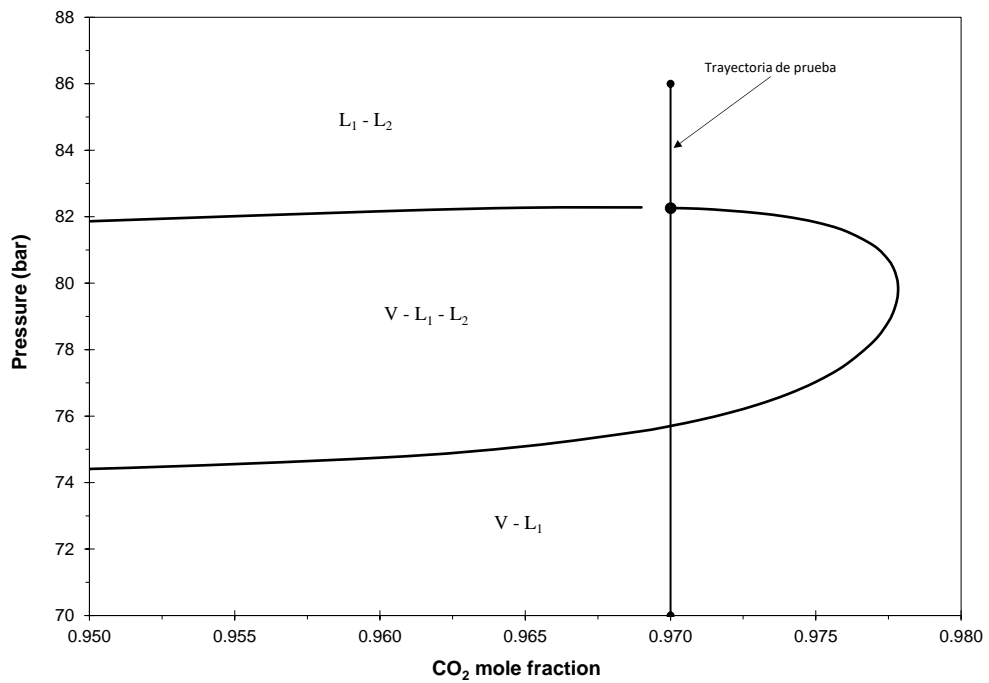


Figura 4.6: Diagrama de fases para el fluido Bob Slaughter con CO₂ a una temperatura de 313.71 K cerca del punto bicrítico, mostrando las regiones de dos y tres fases. Se le denomina V a la fase vapor, L₁ al líquido pobre en CO₂ y L₃ al líquido rico en CO₂. La línea sólida representa las fronteras de las fases y el círculo sólido representa el punto bicrítico [14].

4. RESULTADOS

4.2.1. Bob Slaughter a 70.0 % mol de CO₂

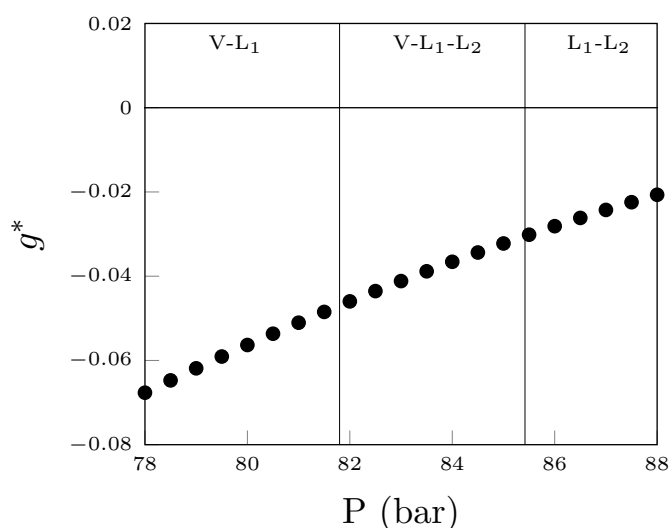
Para esta composición, se tiene un equilibrio LV por debajo de una presión de 81.80 bar, un equilibrio de tres fases LLV de 81.80 a 85.42 bar, y un equilibrio LL para presiones por arriba de 85.42 bar, de acuerdo a los resultados obtenidos.

A continuación se presentan los resultados del algoritmo de estabilidad para el fluido a una trayectoria de presiones cercana a la región de tres fases.

Criterio del plano tangente de la mezcla global.

En la gráfica 4.13 se muestran los resultados del criterio del plano tangente sobre la fase global.

En la gráfica se observa que para el rango de presiones, los mínimos localizados son negativos. Esto indica que se formará al menos una nueva fase en dicho intervalo de presiones.



Gráfica 4.13: Mínimo de la función objetivo de la mezcla para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Bob Slaughter mezclado con CO₂ a 313.71 K. La composición global del CO₂ se mantiene constante a 70.0% mol.

Resolución del flash LV y LL, y prueba de fase incipiente.

Los resultados obtenidos del flash LV y del flash LL son diferentes en la trayectoria de prueba.

En la gráfica 4.14 se muestran las energías de Gibbs del flash LV y del flash LL.

En la gráfica se muestra una línea punteada que representa el límite donde cada flash tiene menor energía de Gibbs. A la izquierda del diagrama, para una presión por debajo de 83.70 bar, el flash LV tiene menor energía de Gibbs. El flash LL tiene una menor energía de Gibbs a la derecha del diagrama, para una presión de 83.70 bar en adelante.

En la gráfica 4.15 se muestran los resultados del criterio de fase incipiente para las fases del flash LV.

En la gráfica se observa que el criterio encontró soluciones estables en la región del equilibrio LV, soluciones inestables en el equilibrio LLV y soluciones inestables en el equilibrio LL. Es de notar que en la región donde el flash LV es una solución local (el mínimo global corresponde al equilibrio LL), el criterio de fase incipiente indica la formación de una segunda fase líquida. Este punto refuerza la robustez del algoritmo propuesto.

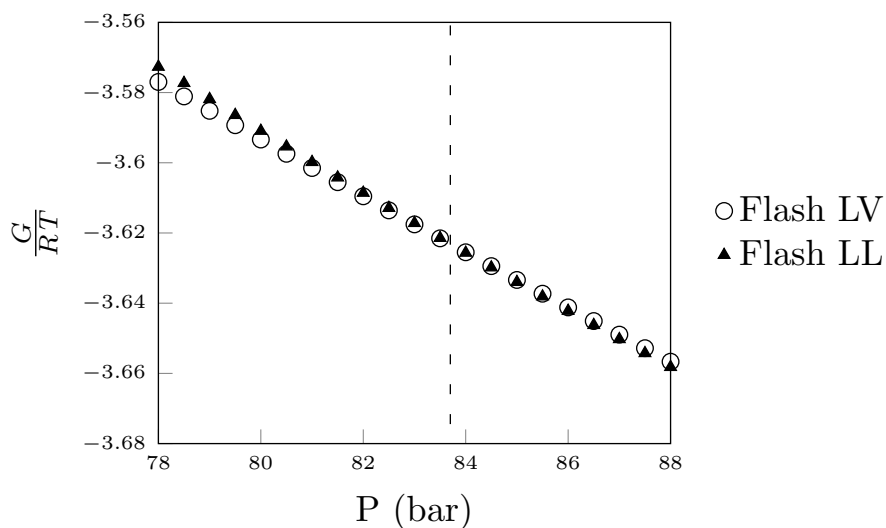
En la gráfica 4.16a y en la gráfica 4.16b se muestran los resultados del criterio de fase incipiente para las fases del flash LL, buscando una nueva fase vapor y un nuevo líquido L_3 , respectivamente.

En este caso, para ambas gráficas, se tienen soluciones estables en la región del equilibrio LL, y se detectó la formación de una nueva fase en el intervalo de presiones donde se tiene un equilibrio LLV y en la región del equilibrio LV. Cuando el flash LL se encuentra en la región donde es solución local, el criterio de fase incipiente predice la formación de una nueva fase vapor.

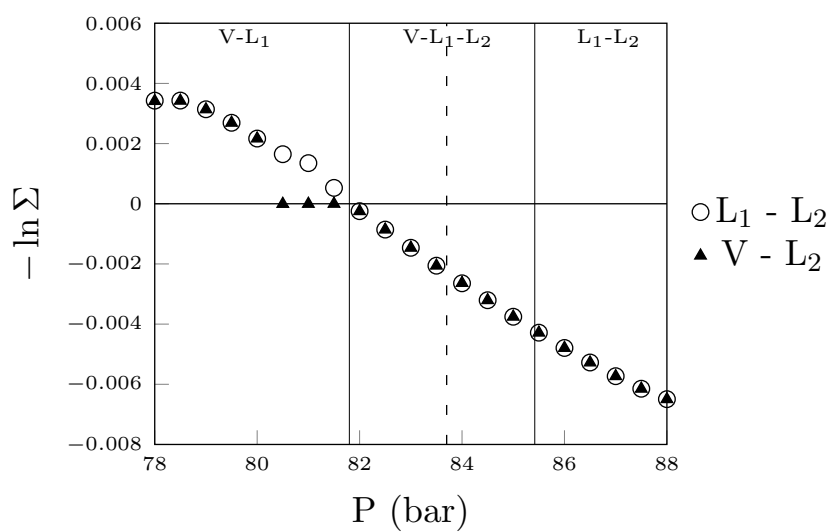
Cuando alguno de los problemas flash es solución local, se predice la formación de una nueva fase de forma correcta, pero si solo se consideran los resultados dicho flash, se puede establecer un equilibrio de fases de forma errónea. Por este motivo, se debe tomar en cuenta los resultados del flash con una menor energía de Gibbs.

Si no se descarta ninguno de los problemas flash de dos fases, para poder establecer que existe una nueva fase, los resultados de ambos flash deben indicar que se tiene un equilibrio inestables. En el caso que uno de los flash es inestable, y el otro no, se obtiene que el flash, cuyo análisis de estabilidad indica que es estable, corresponde al flash con menor energía de Gibbs (solución global).

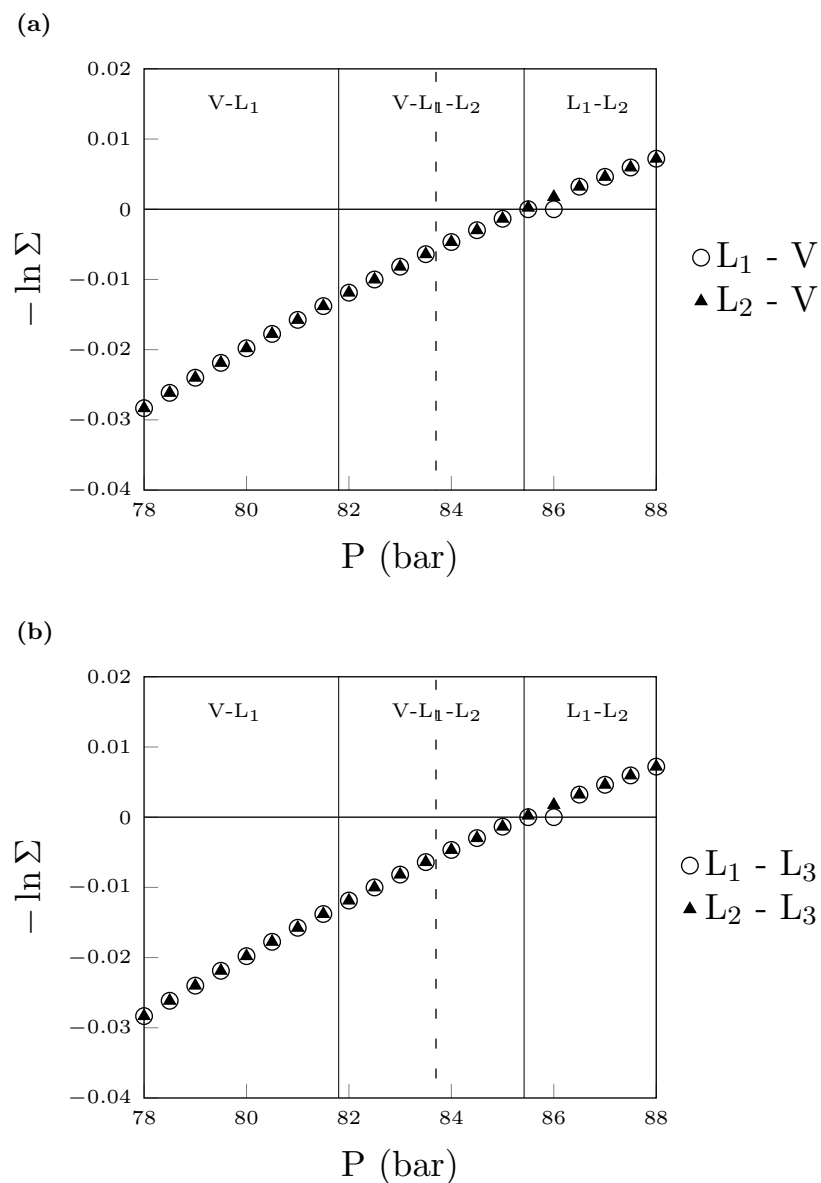
4. RESULTADOS



Gráfica 4.14: Energía de Gibbs del flash LV (círculos), y del flash LL (triángulos) para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Bob Slaughter mezclado con CO₂ a 313.71 K. La composición global del CO₂ se mantiene constante a 70.0 % mol.



Gráfica 4.15: Criterio de fase incipiente para las fases del Flash LV, la fase vapor (cuadros), y la fase líquida (triángulos) para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Bob Slaughter mezclado con CO₂ a 313.71 K. La composición global del CO₂ se mantiene constante a 70.0 % mol. La línea punteada representa el límite donde el flash LV tienen menor energía de Gibbs (por debajo de 83.70 bar).



Gráfica 4.16: Criterio de fase incipiente para las fases del Flash LL, la fase líquido L_1 (cuadrados), y la fase líquido L_2 (triángulos): (a) buscando una fase vapor; y (b) buscando una nueva fase líquida del flash LL para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Oil B mezclado con CO_2 a 313.71 K. La composición global del CO_2 se mantiene constante a 70.0%. La línea punteada representa el límite donde el flash LV tienen menor energía de Gibbs (por debajo de 83.70 bar).

Criterio del plano tangente de las fases del flash LV y flash LL.

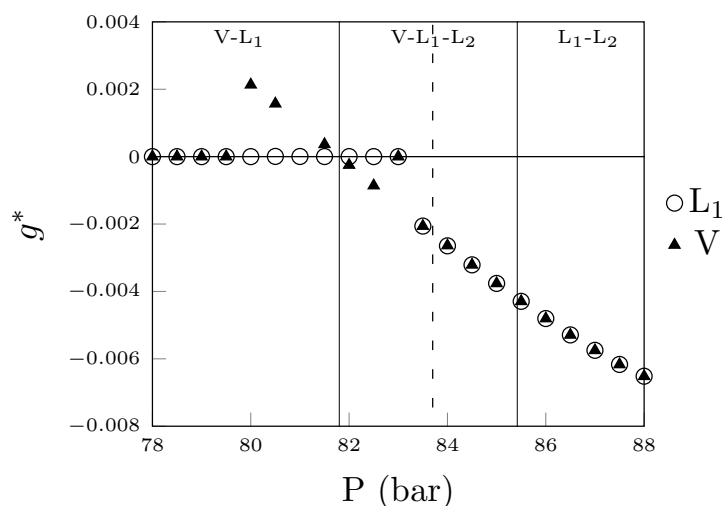
En la gráfica 4.17 se muestran los resultados del análisis de estabilidad empleando el criterio del plano tangente.

Se tiene un comportamiento similar al observado en la gráfica 4.15, donde se tienen soluciones estables en el equilibrio LV, soluciones inestables en el equilibrio LLV, excepto en un punto donde el criterio falló en detectar la inestabilidad (a 83.0 bar), y soluciones inestables en el equilibrio LL. La diferencia es que en este caso los resultados de fase líquida del flash LV no fueron capaces de detectar la inestabilidad en algunos puntos del equilibrio LLV, y la estrategia de plano tangente falla en detectar la inestabilidad para una presión de 83.0 bar en la región del equilibrio LLV.

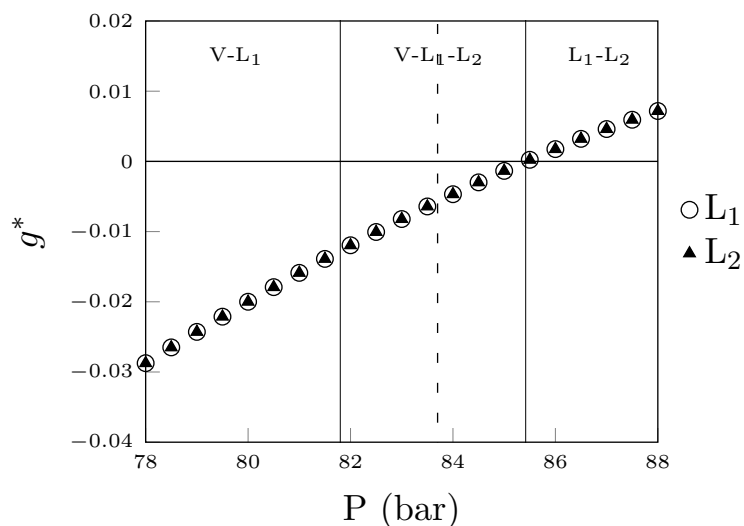
En la gráfica 4.18 se exhiben los mínimos del plano tangente para las fases del flash LL. En este caso, los resultados son similares a los resultados reortados en las gráficas 4.16a y 4.16b, donde se obtuvieron soluciones estables en el equilibrio LL, y se encontraron soluciones inestables en el intervalo de presiones donde se tiene un equilibrio LLV y del equilibrio LV.

En la tabla 4.5 se muestran los mínimos encontrados con el criterio del plano tangente y los valores de convergencia del criterio de fase incipiente, para las fases del flash LV y del flash LL, para una trayectoria de presión en el equilibrio de tres fases.

En la tabla se puede corroborar que el valor obtenido de ambos criterios, el mínimo global del plano tangente y el resultado al que converge el criterio de fase incipiente, son muy similares. Esto indica que ambos criterios son completamente equivalentes.



Gráfica 4.17: Mínimo de la función objetivo para las fases del Flash LV, la fase vapor (cuadrados), y la fase líquida (triángulos) para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Bob Slaughter mezclado con CO₂ a 313.71 K. La composición global del CO₂ se mantiene constante a 70.0% mol. La línea punteada representa el límite donde el flash LV tienen menor energía de Gibbs (por debajo de 83.70 bar).



Gráfica 4.18: Mínimo de la función objetivo para las fases del Flash LL, una fase líquida L_1 (cuadrados), y la fase líquida L_2 (triángulos) para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Bob Slaughter mezclado con CO_2 a 313.71 K. La composición global del CO_2 se mantiene constante a 70.0% mol. La línea punteada representa el límite donde el flash LV tienen menor energía de Gibbs (por debajo de 83.70 bar).

Tabla 4.5: Valores del criterio del plano tangente y de fase incipiente para las fases del flash LV, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Bob Slaughter mezclado con CO_2 a 313.71 K. La composición global del CO_2 se mantiene constante a 70.0% mol.

P (bar)	g^*		$-\ln \Sigma$	
	V	L	L_1-L_2	V- L_2
82	$1.57 \cdot 10^{-6}$	$-2.48 \cdot 10^{-4}$	$-2.46 \cdot 10^{-4}$	$-2.48 \cdot 10^{-4}$
82.5	$7.75 \cdot 10^{-7}$	$-8.6 \cdot 10^{-4}$	$-8.58 \cdot 10^{-4}$	$-8.59 \cdot 10^{-4}$
83	$3.04 \cdot 10^{-7}$	$-3.04 \cdot 10^{-7}$	$-1.46 \cdot 10^{-3}$	$-1.46 \cdot 10^{-3}$
83.5	$-2.06 \cdot 10^{-3}$	$-2.06 \cdot 10^{-3}$	$-2.06 \cdot 10^{-3}$	$-2.06 \cdot 10^{-3}$
84	$-2.65 \cdot 10^{-3}$	$-2.64 \cdot 10^{-3}$	$-2.64 \cdot 10^{-3}$	$-2.63 \cdot 10^{-3}$
84.5	$-3.21 \cdot 10^{-3}$	$-3.21 \cdot 10^{-3}$	$-3.21 \cdot 10^{-3}$	$-3.21 \cdot 10^{-3}$
85	$-3.76 \cdot 10^{-3}$	$-3.76 \cdot 10^{-3}$	$-3.76 \cdot 10^{-3}$	$-3.76 \cdot 10^{-3}$

4. RESULTADOS

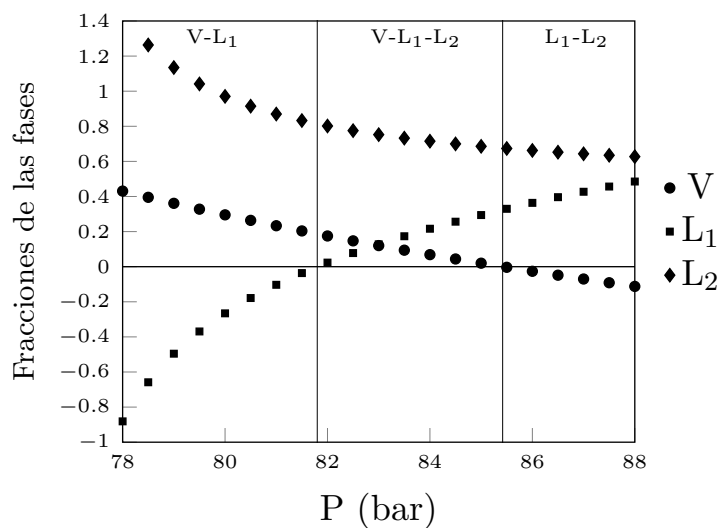
Tabla 4.5: Valores del criterio del plano tangente y de fase incipiente para las fases del flash LL, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Bob Slaughter mezclado con CO₂ a 313.71 K. La composición global del CO₂ se mantiene constante a 70.0% mol.

P (bar)	g^*		$-\ln \Sigma$			
	L ₁	L ₂	L ₁ -L ₃	L ₁ -V	L ₂ -L ₃	L ₂ -V
82	$-1.19 \cdot 10^{-2}$	$-1.19 \cdot 10^{-2}$	$-1.19 \cdot 10^{-2}$	$-1.19 \cdot 10^{-2}$	$-1.19 \cdot 10^{-2}$	$-1.19 \cdot 10^{-2}$
82.5	$-1.01 \cdot 10^{-2}$	$-1.01 \cdot 10^{-2}$	$-1 \cdot 10^{-2}$	$-1 \cdot 10^{-2}$	$-1 \cdot 10^{-2}$	$-1 \cdot 10^{-2}$
83	$-8.21 \cdot 10^{-3}$	$-8.21 \cdot 10^{-3}$	$-8.18 \cdot 10^{-3}$	$-8.18 \cdot 10^{-3}$	$-8.18 \cdot 10^{-3}$	$-8.18 \cdot 10^{-3}$
83.5	$-6.42 \cdot 10^{-3}$	$-6.42 \cdot 10^{-3}$	$-6.4 \cdot 10^{-3}$	$-6.4 \cdot 10^{-3}$	$-6.4 \cdot 10^{-3}$	$-6.4 \cdot 10^{-3}$
84	$-4.68 \cdot 10^{-3}$	$-4.68 \cdot 10^{-3}$	$-4.67 \cdot 10^{-3}$	$-4.67 \cdot 10^{-3}$	$-4.67 \cdot 10^{-3}$	$-4.67 \cdot 10^{-3}$
84.5	$-2.99 \cdot 10^{-3}$	$-2.99 \cdot 10^{-3}$	$-2.98 \cdot 10^{-3}$	$-2.98 \cdot 10^{-3}$	$-2.98 \cdot 10^{-3}$	$-2.98 \cdot 10^{-3}$
85	$-1.35 \cdot 10^{-3}$	$-1.35 \cdot 10^{-3}$	$-1.35 \cdot 10^{-3}$	$-1.35 \cdot 10^{-3}$	$-1.35 \cdot 10^{-3}$	$-1.35 \cdot 10^{-3}$

Resolución flash LLV y criterio de fase incipiente

El flash LLV tiene solución en el rango de presiones de prueba, y las fracciones de las fases del flash están comprendidas entre cero y uno en el intervalo de presiones donde el algoritmo de estabilidad con los criterios de fase incipiente y de plano tangente predicen la formación de una nueva fase.

En la gráfica 4.19 se muestran las fracciones mol de las fases del flash LLV.



Gráfica 4.19: Fracciones de la fase vapor (círculos), de la fase L_1 (cuadrados) y de la fase L_2 (diamantes) del flash LLV, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Bob Slaughter mezclado con CO_2 a 313.71 K. La composición global del CO_2 se mantiene constante a 70.0% mol.

En este caso, solo se obtuvieron soluciones triviales de los resultados del criterio de fase incipiente para las fases del flash LLV.

Criterio del plano tangente de las fases del flash LLV.

Se obtuvieron soluciones triviales para las fases del flash LLV con el criterio del plano tangente, lo que concuerda con los resultados obtenidos con el criterio de fase incipiente. Se puede concluir que no se formará una cuarta fase.

4.2.2. Bob Slaughter a 97.0 % mol de CO₂

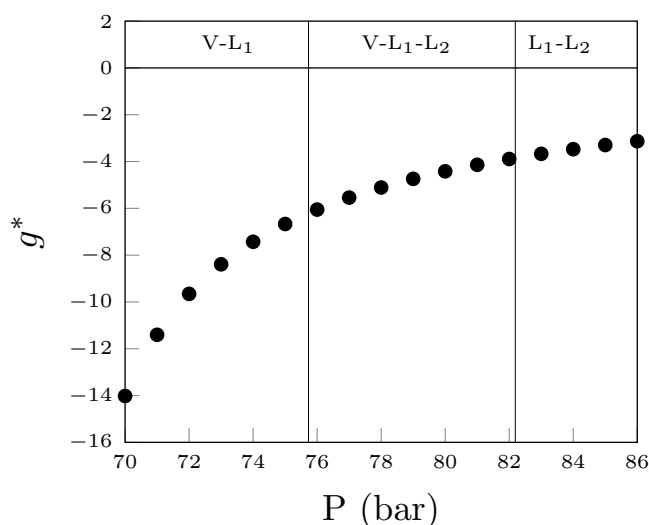
Para una composición fija de 97.0 % mol en CO₂, se tiene un equilibrio LV por debajo de 75.73 bar, un equilibrio LLV en un rango de presiones de 75.73 a 82.19 bar, y un equilibrio LL por arriba de 82.19 bar. Esta composición se encuentra muy cerca del punto bicrítico (ver figura 4.6), lo que representa un reto desafiante para el algoritmo propuesto en este trabajo.

A continuación se presentan los resultados del algoritmo de estabilidad para el fluido Bob Slaughter en una trayectoria de presiones cercana a la región de tres fases y del punto bicrítico.

Criterio del plano tangente de la mezcla global.

En la gráfica 4.13 se muestran los resultados del criterio del plano tangente sobre la fase global.

En la gráfica se observa que todos los mínimos encontrados son negativos, lo que indica que se formará al menos una nueva fase en el intervalo de presiones.



Gráfica 4.20: Mínimo de la función objetivo de la mezcla para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Bob Slaughter mezclado con CO₂. La composición global del CO₂ se mantiene constante a 97.0 % mol.

Resolución del flash LV y LL, y prueba de fase incipiente.

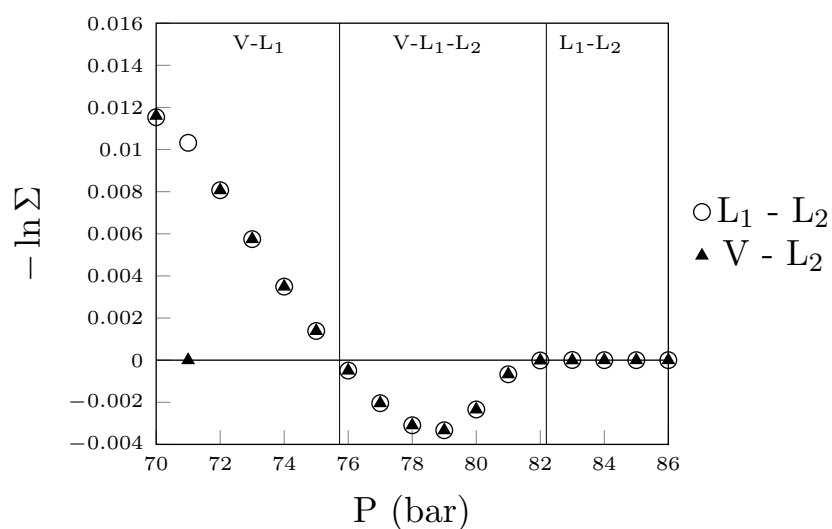
Los problemas flash LV y flash LL tienen solución en el rango de presiones de prueba. La solución del flash LV y del flash LL es la misma en el intervalo de presiones.

En la gráfica 4.21 se muestran los resultados del criterio de fase incipiente para las fases del flash LV buscando un nuevo líquido L₂.

De la gráfica se observa que el criterio de fase incipiente para las fases del flash LV fue capaz de detectar la inestabilidad en la región de tres fases, y se obtuvieron soluciones estables para la región del equilibrio LV, y soluciones triviales en la región de dos fases LL.

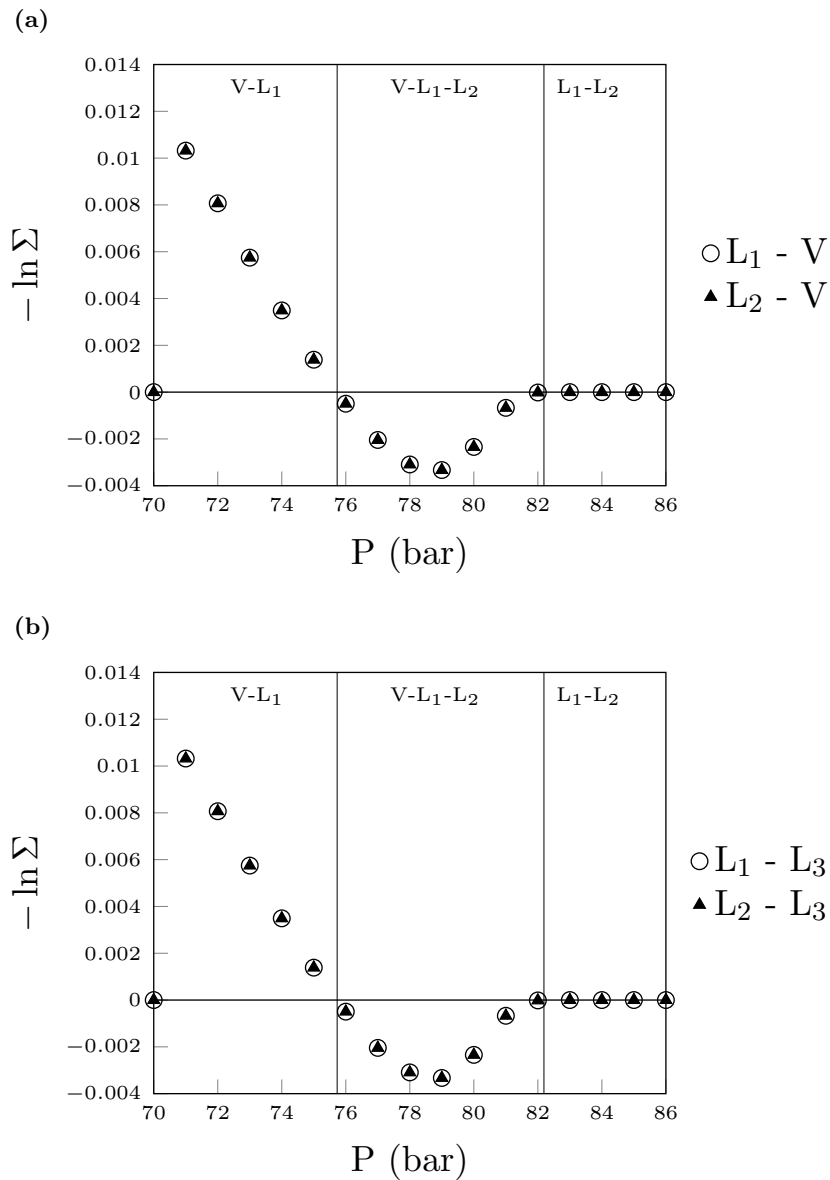
En las gráficas 4.22a y 4.22b se muestran los resultados del criterio de fase incipiente, de las fases del flash LL, buscando una fase vapor y buscando una nueva fase líquida, respectivamente.

Se obtuvieron resultados similares para estas gráficas, ambas fases del flash LL detectaron la formación de una nueva fase en la región del equilibrio LLV, y se encontraron soluciones estables en el intervalo de presiones del equilibrio LV, y soluciones triviales en la región del equilibrio LL.



Gráfica 4.21: Criterio de fase incipiente de la fase líquida L_1 (círculos) y de la fase vapor (triángulos), del Flash LV, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Bob Slaughter mezclado con CO_2 cerca del punto bicrítico. La composición del global CO_2 se mantiene constante a 97.0%.

4. RESULTADOS



Gráfica 4.22: Criterio de fase incipiente de la fase líquido L_1 (círculos) y de la fase líquido L_2 (triángulos), (a) buscando una fase vapor y (b) buscando una nueva fase líquida, del Flash LL para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Bob Slaughter mezclado con CO_2 cerca del punto bicrítico. La composición global del CO_2 se mantiene constante a 97.0%.

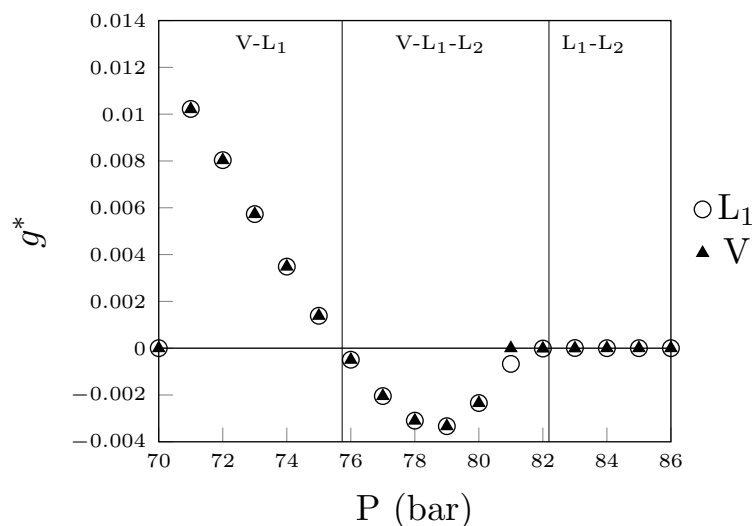
Criterio del plano tangente de las fases del flash LV y flash LL.

En la gráfica 4.23 se muestran los mínimos obtenidos de la función objetivo para el criterio del plano tangente de las fases del flash LV.

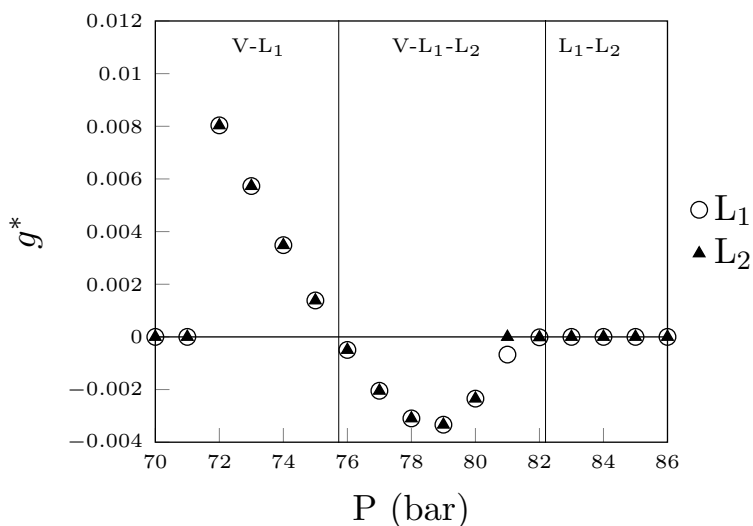
Para la fase líquida del flash LV, el criterio del plano tangente detectó las inestabilidades en la región de tres fases, mientras que para la fase vapor no se detectó la inestabilidad en un punto (81.0 bar), y se encontraron soluciones estables y soluciones triviales fuera de la región de tres fases.

En la gráfica 4.24 se tienen resultados del criterio del plano tangente para las fases líquidas, L_1 y L_2 , del flash LL.

La gráfica tiene un comportamiento muy similar al de la gráfica 4.23. Los resultados de la fase del líquido L_2 del flash LL son los mismos que los obtenidos para la fase vapor del flash LV



Gráfica 4.23: Mínimos de la función objetivo de la fase líquida L_1 (círculos) y de la fase vapor V (triángulos) del Flash LV, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Bob Slaughter mezclado con CO_2 cerca del punto bicrítico. La composición global del CO_2 se mantiene constante a 97.0% mol.

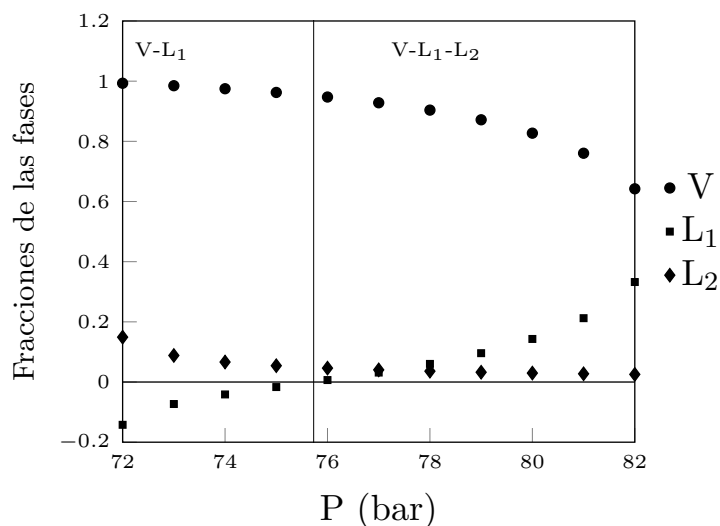


Gráfica 4.24: Mínimo de la función objetivo de la fase líquido L₁ (círculos) y de la fase líquido L₂ (triángulos) del Flash LL, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Bob Slaughter mezclado con CO_2 cerca del punto bicrítico. La composición global del CO_2 se mantiene constante a 97.0% mol.

Resolución flash LLV y criterio de fase incipiente

El problema flash tuvo solución en la trayectoria de presiones examinada, y se encontró que las fases del flash LLV son positivas en el rango de presiones donde el criterio de fase incipiente y el criterio del plano tangente detectaron la inestabilidad.

En la gráfica 4.25 se muestran las fases de las fracciones mol del flash LLV, para un intervalo de presiones de 72.0 bar a 82.0 bar. Esto debido a que fuera del intervalo, las fracciones mol de las fases adoptan valores muy grandes que no permiten apreciar el intervalo donde las fracciones son positivas.



Gráfica 4.25: Fracciones de la fase vapor (círculos), de la fase L₁ (cuadrados) y de la fase L₂ (diamantes) del flash LLV, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Bob Slaughter mezclado con CO₂ a 313.71 K. La composición global del CO₂ se mantiene constante a 97.0 % mol.

En el caso del flash LLV, solo se obtuvieron soluciones triviales para el criterio de fase incipiente, a lo largo de toda la trayectoria examinada.

Criterio del plano tangente de las fases del flash LLV.

Se obtuvieron soluciones triviales para las fases del flash LLV con el criterio del plano tangente, lo que indica que no se formará una cuarta fase.

4.2.3. Diagramas de fase

En las figuras 4.7 y 4.8 se muestran los diagramas de fase construidos, para el fluido Bob Slaughter mezclado con CO₂ (cerca del punto bicrítico), empleando el análisis de estabilidad con los criterios de fase incipiente y de plano tangente, respectivamente.

4. RESULTADOS

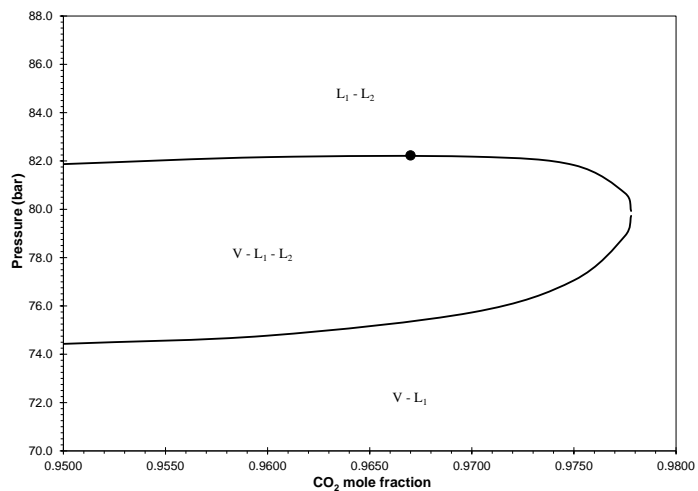


Figura 4.7: Diagrama de fases para el fluido Bob Slaughter mezclado con CO₂ a una temperatura de 313.71 K mostrando las regiones de dos y tres fases, obtenido empleando la estrategia del plano tangente de Gibbs.

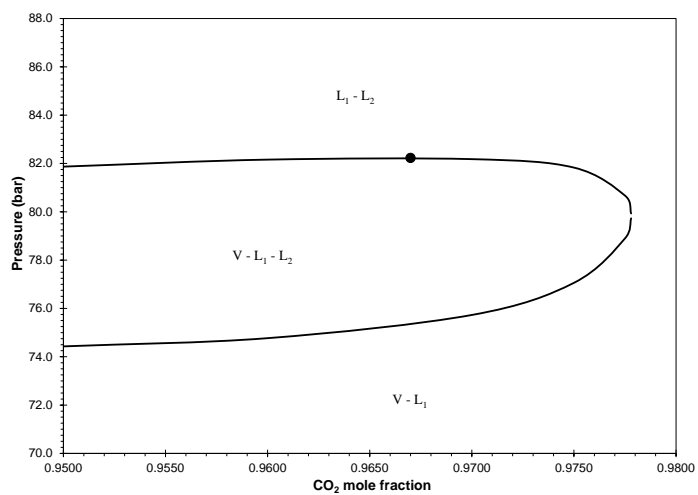


Figura 4.8: Diagrama de fases para el fluido Bob Slaughter mezclado con CO₂ a una temperatura de 313.71 K mostrando las regiones de dos y tres fases, obtenido empleando la estrategia de criterio de fase incipiente.

4.3. Pemex gas condensate

Es una mezcla de 11 componentes y 5 pseudo-componentes. En la tabla 4.6 se muestran la composición, las propiedades críticas y parámetros de interacción binarios de los componentes del fluido dependientes de la temperatura [14]. Los parámetros de interacción binarios se calculan como

$$k_{i,j}(T) = k_{i,j}^0 + \frac{T}{1000} k_{i,j}^1$$

En la figura 4.9 se muestra el diagrama de fases del fluido mezclado con CO₂ a una composición fija de 16.0 % mol, obtenido por Hinojosa-Gómez y col. [14].

Para este fluido se probó una trayectoria de presión a una temperatura de 155.0 K.

Tabla 4.6: Composición, propiedades críticas y parámetros de interacción binarios del fluido Pemex gas condensate

Componente	z_i (inicial)	T_c (K)	P_c (bar)	ω	k_{i,C_1}^0	k_{i,C_1}^1	k_{i,CO_2}
N ₂	0.017620	126.20	34.40	0.0373			-0.017
CO ₂	0.009530	304.21	73.83	0.2236			
N ₂	0.001380	373.53	89.63	0.0942			0.0974
C ₁	0.615960	190.56	45.99	0.0115			0.0919
C ₂	0.056020	305.32	48.72	0.0995			0.1322
C ₃	0.026280	369.83	42.48	0.1523			0.1241
iC ₄	0.003890	407.80	36.40	0.1835			0.12
nC ₄	0.014010	425.12	37.96	0.2002			0.1333
iC ₅	0.005400	460.40	33.80	0.2279			0.1219
nC ₅	0.007400	469.70	33.70	0.2515			0.1222
C ₆	0.027930	519.73	30.50	0.2987			0.12
Pc ₁	0.041020	563.595	30.527	0.3396	0.14205	-0.36513	0.12
Pc ₂	0.069796	632.811	24.921	0.4540	0.14205	-0.36513	0.12
Pc ₃	0.060786	724.857	17.962	0.6635	0.14205	-0.36513	0.12
Pc ₄	0.032821	820.911	12.419	0.9533	0.14205	-0.36513	0.12
Pc ₅	0.010158	916.547	8.592	1.3164	0.14205	-0.36513	0.12

4. RESULTADOS

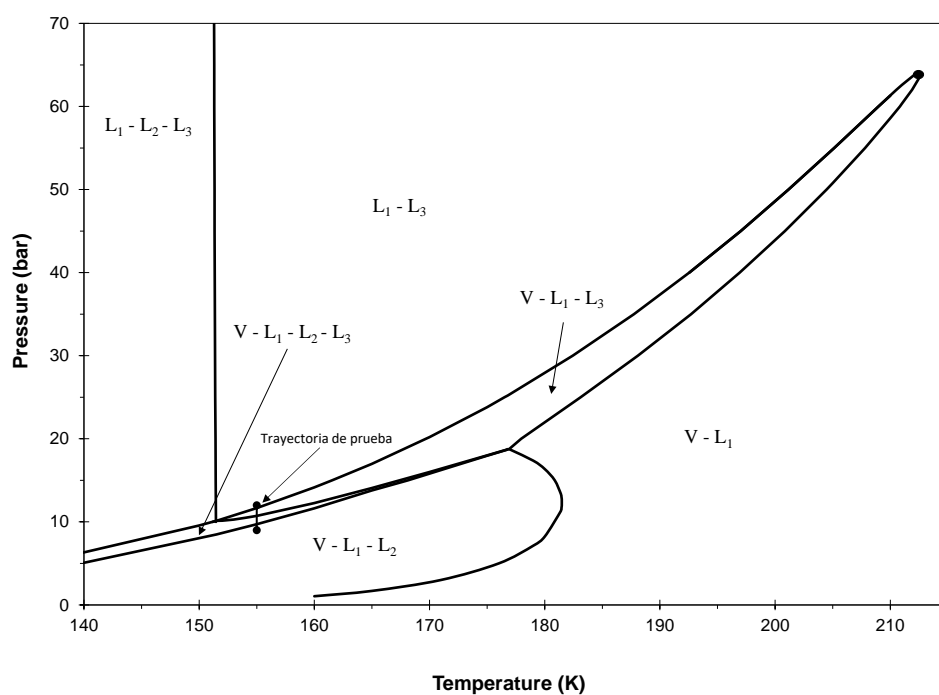


Figura 4.9: Diagrama de fases para el fluido Pemex gas condensate mezclado con CO₂, la composición global de CO₂ se mantiene constante a 16.0 % mol. Se le denomina V al vapor, L₁ al líquido rico en hidrocarburos pesados, L₂ al líquido rico en CO₂, L₃ a la fase rica en CH₄ y V a la fase vapor. La línea sólida representa las fronteras de las fases y el círculo sólido representa el punto bicrítico [14].

4.3.1. Pemex gas condensate a 155 K

Esta mezcla de hidrocarburos se probó a una temperatura de 155 K en un intervalo de presiones de 9 a 12 bar debido a que, aunque estas condiciones no son físicamente prácticas, los cálculos del modelo de la ecuación de estado PRSV establecen que el fluido pasa por diferentes equilibrios de fase (ver figura 4.9), lo que representa una prueba desafiante para la estrategia de estabilidad propuesta.

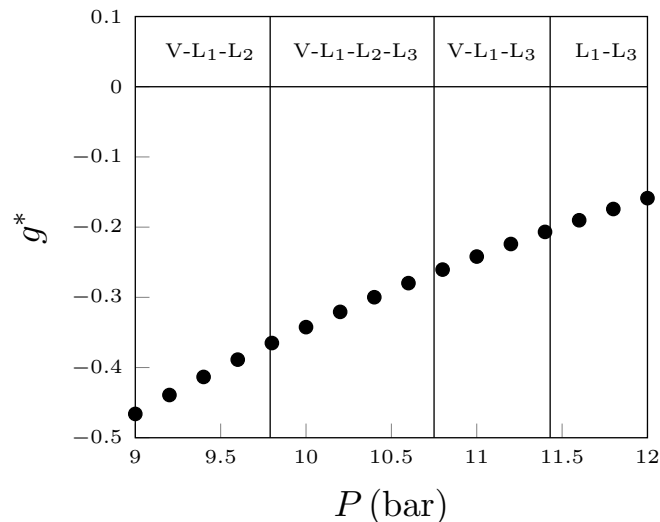
Para esta composición y esta temperatura, se tiene un equilibrio LLV por abajo de una presión de 9.79 bar, un equilibrio de cuatro fases LLLV en un rango de presiones de 9.79 bar a 10.75 bar, otro equilibrio LLV en un rango de presiones de 10.75 bar a 11.43 bar, y un equilibrio de dos líquidos LL por arriba de una presión de 11.43 bar, de acuerdo a los resultados obtenidos.

A continuación se muestran los resultados de la metodología de estabilidad para una trayectoria de presión.

Criterio del plano tangente de la mezcla global.

En la gráfica 4.26 se muestra el resultado del análisis de estabilidad empleando el criterio del plano tangente sobre la fase global.

Se observa que en el intervalo de presiones los mínimos tienen valores negativos, lo que indica que la fase global es inestable en ese rango de presiones, por lo tanto se formará al menos una nueva fase.



Gráfica 4.26: Mínimo de la función objetivo de la mezcla, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Pemex gas condensate mezclado con CO₂, a una composición global de CO₂ fija a 16.0 % mol. La temperatura se mantiene constante a 155.0 K.

4. RESULTADOS

Resolución del flash LV y LL, y prueba de fase incipiente.

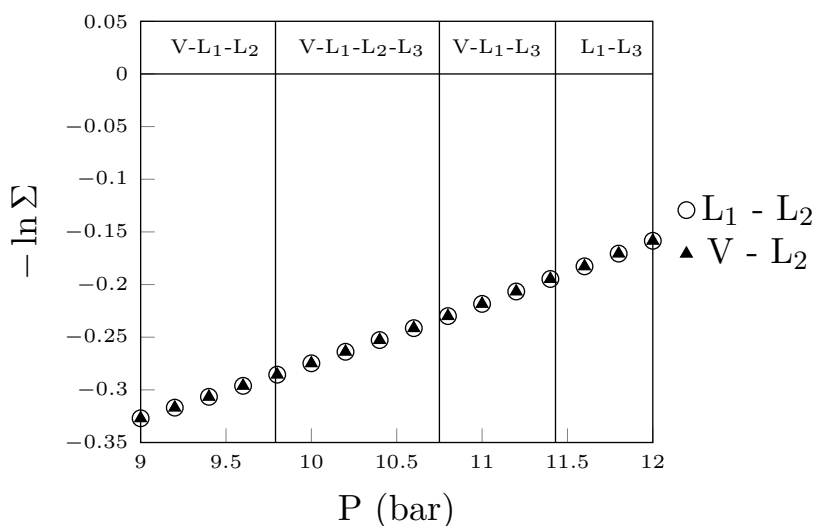
El flash LV y el flash LL tienen solución en el intervalo de presiones, y las soluciones encontradas de los flash son diferentes. El flash LV tiene una menor energía de Gibbs por debajo de 9.88 bar, y el flash LL por arriba de dicha presión.

En la gráfica 4.27 se muestran los resultados del criterio de fase incipiente para las fases del flash LV.

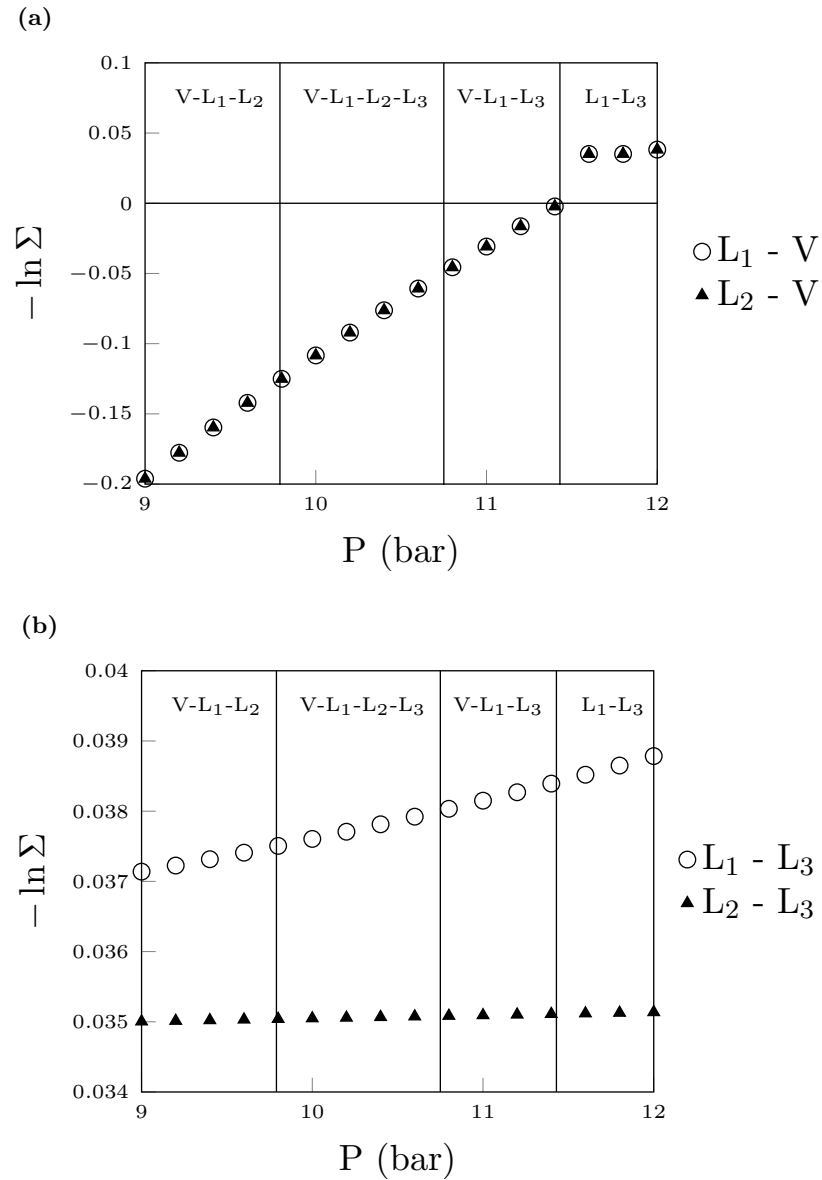
En la gráfica se observa que obtuvieron soluciones inestables en todo el intervalo de presiones, lo que indicaría que se forma una nueva fase líquida, lo cual es correcto, incluso para presiones arriba de 11.43 bar, donde desaparece la fase vapor.

En las gráficas 4.28a y 4.28b se muestran los resultados del criterio de fase incipiente para las fases del flash LL, buscando una fase vapor y un nuevo líquido, respectivamente. Para la gráfica 4.28a se obtuvieron soluciones inestables para las regiones de tres y cuatro fases, y solo se obtienen soluciones estables en la región del equilibrio LL. Este resultado es congruente, ya que detecta cuando debe existir una fase vapor y cuando no. Para la gráfica 4.28b se obtienen soluciones triviales en todo el rango de presiones de la gráfica, lo que indica que no se formará una tercera fase líquida.

Combinando los resultados de las figuras 4.27 y 4.28a, se concluye que: 1) en todo el intervalo de presiones analizado están presentes por lo menos dos fases líquidas, y 2) a presiones por arriba de 11.43 bar el resultado del flash LL es estable y no existe una fase vapor.



Gráfica 4.27: Criterio de fase incipiente de la fase líquida L₁ (círculos) y de la fase vapor (triángulos) del Flash LV, buscando una fase líquida L₂, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Pemex gas condensate mezclado con CO₂, a una composición global de CO₂ fija a 16.0 % mol. La temperatura se mantiene constante a 155.0 K.



Gráfica 4.28: Criterio de fase incipiente de la fase líquido L₁ (círculos) y de la fase líquido L₂ (triángulos), (a) buscando una fase vapor y (b) buscando una nueva fase líquida, del Flash LL para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Pemex gas condensate mezclado con CO₂, a una composición global de CO₂ fija a 16.0 % mol. La temperatura se mantiene constante a 155.0 K.

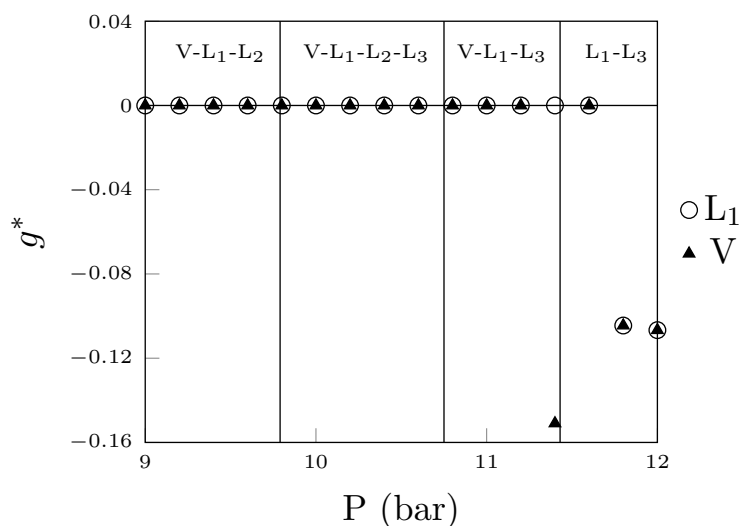
Criterio del plano tangente de las fases del flash LV y flash LL.

En la gráfica 4.29 se muestran los mínimos encontrados para la función objetivo del criterio del plano tangente para las fases del flash LV.

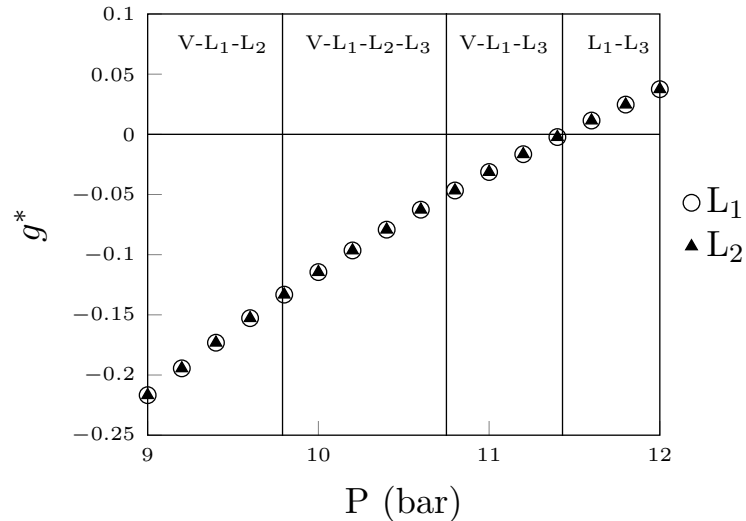
En la gráfica se tienen soluciones triviales en todo el intervalo de presiones donde se tienen equilibrios de tres y cuatro fases, y se detectaron soluciones inestables en la región del equilibrio LL. Para este caso, el criterio del plano tangente falló rotundamente en detectar la formación de una nueva fase líquida.

En la gráfica 4.30 se muestran los resultados del criterio del plano tangente para las fases del flash LL.

Los resultados obtenidos para esta gráfica concuerdan con los resultados obtenidos con respecto a los de la gráfica 4.28a, se obtuvieron soluciones inestables para las regiones de tres y cuatro fases, y solo se obtienen soluciones estables en la región del equilibrio LL.



Gráfica 4.29: Mínimo de la función objetivo de la fase líquida (círculos) y de la fase vapor (triángulos) del Flash LV, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Pemex gas condensate mezclado con CO₂, a una composición global de CO₂ fija a 16.0 % mol. La temperatura se mantiene constante a 155.0 K.



Gráfica 4.30: Mínimo de la función objetivo de la fase líquido L₁ (círculos) y de la fase líquido L₂ (triángulos) del Flash LL, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Pemex gas condensate mezclado con CO₂, a una composición global de CO₂ fija a 16.0 % mol. La temperatura se mantiene constante a 155.0 K.

Resolución flash LLV, y criterio de fase incipiente

Para esta trayectoria, se encontraron dos soluciones de acuerdo a lo reportado por Hinojosa y col. [14], y detectadas en el presente trabajo; una empleando CO₂ como componente clave, y otra empleando CH₄ como componente clave. Por debajo de una presión de 10.13 bar, la solución empleando el CO₂ como componente clave tiene menor energía de Gibbs, y para una presión por arriba de 10.13 bar, la solución empleando CH₄ como componente clave tiene una menor energía de Gibbs.

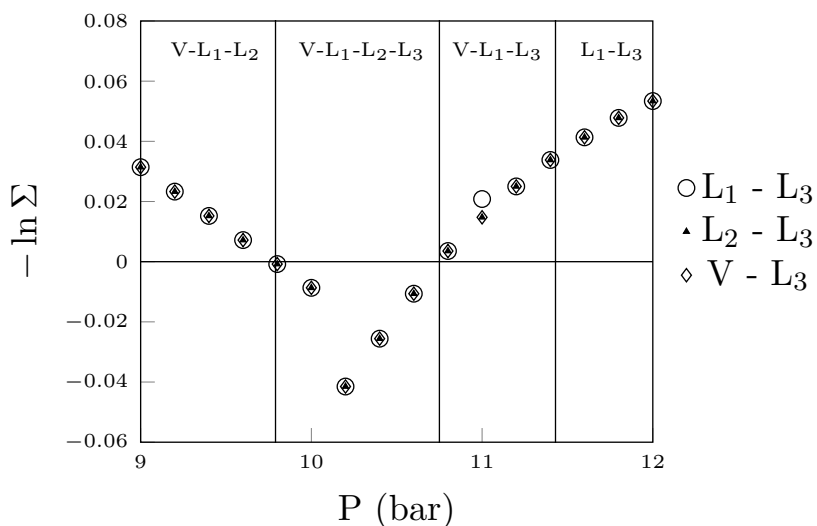
En la gráfica 4.31 se muestran los resultados del criterio de fase incipiente para las fases del flash LLV. Se muestran los resultados para la solución con menor energía de Gibbs. En la gráfica se observa que se tienen soluciones inestables en el intervalo del equilibrio LLLV, y soluciones estables en las regiones de los equilibrios LLV y del equilibrio LL. El criterio de fase incipiente fue capaz de detectar la formación de una nueva fase correctamente.

Criterio del plano tangente de las fases del flash LLV.

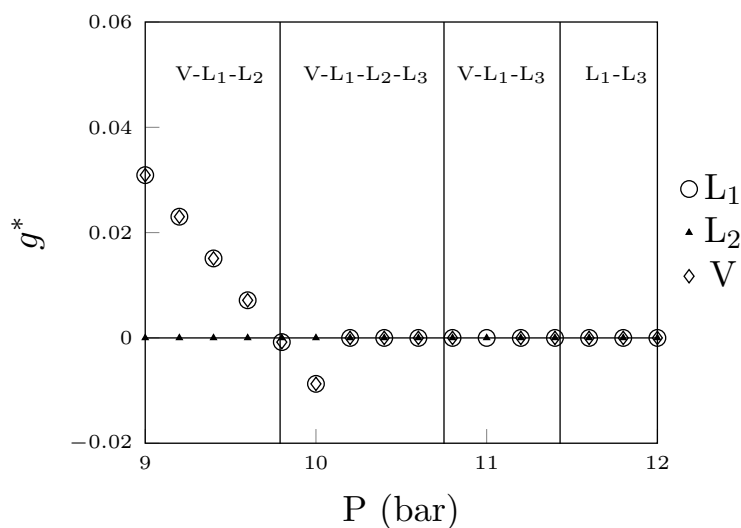
En la gráfica 4.32 se muestran los mínimos de la función objetivo del criterio del plano tangente para las fases del flash LLV.

En la gráfica se observa que las fases L₁ y vapor del flash fueron capaces de detectar algunas inestabilidades en la región del equilibrio LLLV, pero en la mayoría del intervalo de presiones donde se tiene un equilibrio de cuatro fases se detectaron soluciones triviales. En la región del equilibrio V-L₁-L₃ y del equilibrio L₁-L₃ solo se encontraron soluciones triviales.

4. RESULTADOS



Gráfica 4.31: Criterio de fase incipiente de la fase líquida L_1 (círculos), de la fase líquida L_2 (triángulos) y de la fase vapor (diamantes), del flash LLV, buscando una nueva fase líquida L_2 , para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Pemex gas condensate mezclado con CO_2 , a una composición global de CO_2 fija a 16.0 % mol. La temperatura se mantiene constante a 155.0 K.



Gráfica 4.32: Mínimo de la función objetivo de la fase líquido L_1 (círculos), de la fase líquido L_2 (triángulos) y de la fase vapor (diamantes) del flash LLV, para una trayectoria de presión a través del diagrama de fase Pemex gas condensate mezclado con CO_2 , a una composición global de CO_2 fija a 16.0 % mol. La temperatura se mantiene constante a 155.0 K.

4.3.2. Diagramas de fase

En la figura 4.10 se muestra el diagrama de fase construido, para el fluido Pemex gas condensate mezclado con CO_2 a una composición global de CO_2 fija a 16.0 % mol, empleando la metodología de estabilidad con el criterio de fase incipiente.

Para este caso, no fue posible contruir el diagrama de fases empleando el criterio del plano tangente.

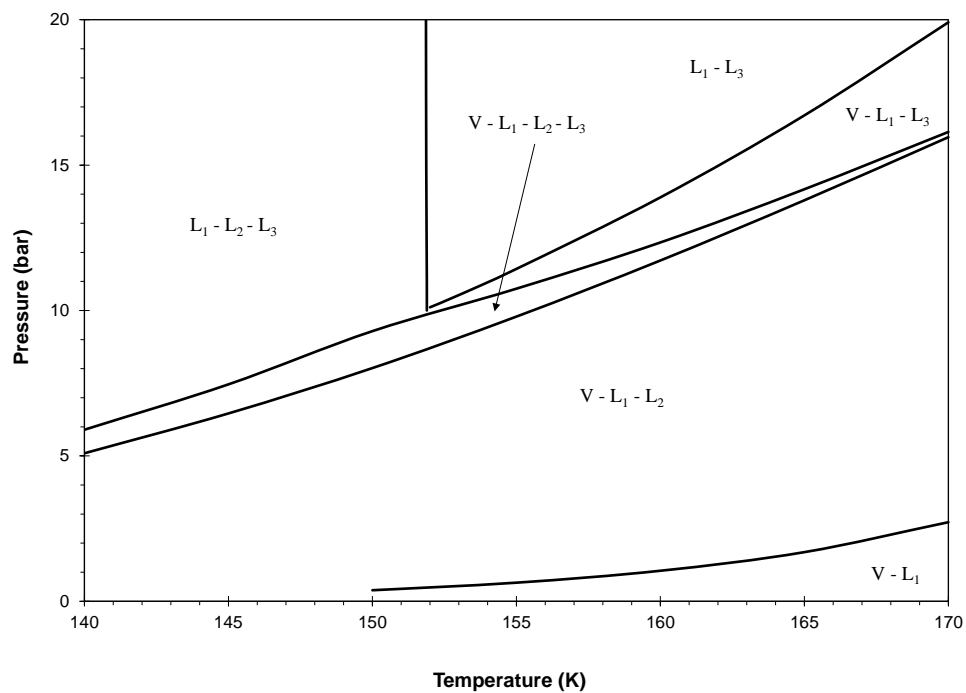


Figura 4.10: Diagrama de fases para el fluido Oil B mezclado con CO_2 a una composición global de CO_2 fija a 16.0 % mol, mostrando las regiones de dos, tres fases y cuatro fases, obtenido empleando el criterio de fase incipiente.

5. Conclusiones

Se logró la construcción de diagramas de fases empleando el algoritmo de estabilidad de fases utilizando los criterios de

- Plano tangente de Gibbs.
- Fase incipiente.

Se encontró que ambos criterios son numéricamente idénticos. El criterio de fase incipiente ofrece las ventajas, sobre el criterio de plano tangente, de evitar todo el cálculo del problema de minimización.

Para los fluidos Oil B y Bob Slaughter, se logró la construcción de los diagramas de fase de los fluidos, mezclados con CO_2 , empleando los criterios del plano tangente y de fase incipiente.

Para el fluido Pemex Gas Condensate se logró construir el diagrama de fases con el criterio de fase incipiente. Para este sistema el criterio de plano tangente no fue capaz de detectar correctamente la aparición de una tercera fase líquida.

El conjunto de inicializaciones para cada uno de los criterios permite para localizar la inestabilidad en la mayoría de los casos.

Se encontraron las ventajas siguientes del criterio de fase incipiente sobre el criterio de plano tangente

- Tiene mayor eficiencia computacional, al evitar la minimización de una función objetivo. Además de requerir menores líneas de código, memoria de cómputo y tiempo de cómputo.
- Se encontró una mayor eficacia para detectar la inestabilidad, en especial, en el caso de la mezcla Pemex Gas Condensate.
- El criterio de fase incipiente requiere una menor cantidad de inicializaciones para detectar la inestabilidad de los sistemas.

A. Ecuación de Estado PRSV

A.1. Forma semi-general

La ecuación de PRSV es una ecuación de estado cúbica de la forma

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (\text{A.1})$$

Donde

- $u = 2$
- $w = -1$

Las constantes a y b se calculan empleando reglas de mezclado, a partir de las constantes de componente puro. Las constantes del componente i puro se calculan como

$$a_i = \Omega_a \frac{(RT_{c,i})^2}{P_{c,i}} \alpha_i \quad (\text{A.2})$$

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (\text{A.3})$$

Donde

- $\Omega_a = 0.45723553$
- $\Omega_b = 0.077796074$

El parámetro α se calcula dependiendo de si el componente i se encuentra por arriba o debajo de su temperatura crítica

- Para $T \leq T_{c,i}$

$$\alpha_i = \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2$$

- Para $T \geq T_{c,i}$

$$\alpha_i = \exp \left[\frac{2(c_i - 1)}{c_i} \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_{c,i}} \right)^{c_i} \right\} \right]$$

Donde

$$\begin{aligned} m_i &= r_1 + r_2 \omega_i + r_3 \omega_i^2 + r_4 \omega_i^3 \\ c_i &= 1 + 0.5 m_i \end{aligned}$$

Los valores de las constantes del polinomio son

- $r_1 = 0.378893$
- $r_2 = 1.4897153$
- $r_3 = -0.17131848$
- $r_4 = 0.0196554$

A.2. Regla de mezclado de Van der Waals

Las constantes a y b están dadas por

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} z_i z_j a_{i,j} \quad (\text{A.4})$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} z_i b_i \quad (\text{A.5})$$

Donde

$$a_{i,j} = \sqrt{z_i z_j} (1 - k_{i,j})$$

$k_{i,j}$ son los parámetros de interacción binarios, para ajustar datos experimentales. Se tiene que

$$\begin{aligned} k_{i,j} &= k_{j,i} \\ k_{i,i} &= 0 \end{aligned}$$

A.3. Factor de compresibilidad

La ecuación de Peng-Robinson se puede reescribir de forma adimensional como

$$Z^3 + \beta_1 Z^2 + \beta_2 Z + \beta_3 = 0 \quad (\text{A.6})$$

Donde Z es el factor de compresibilidad

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (\text{A.7})$$

Las constantes del polinomio

$$\begin{aligned} \beta_1 &= -1 + (u - 1) B \\ \beta_2 &= A - u B - u B^2 + w B^2 \\ \beta_3 &= -A B - u B^2 + w B^3 \end{aligned}$$

Las constantes adimensionales

$$\begin{aligned} A &= \frac{a P}{(RT)^2} \\ B &= \frac{b P}{RT} \end{aligned}$$

La ecuación es una polinomio de tercer orden. Para obtener las raíces del polinomio tiene se que determinar si existe una raíz o tres raíces reales con

$$Q = C^3 + D^2$$

Donde

- $C = 3\beta_2 - \beta_1^2$
- $D = -\beta_1^3 + 4.5\beta_1\beta_2 - 13.5\beta_3$

Si $Q < 0$, solo se tiene una raíz real

$$Z = \frac{1}{3} \left\{ \beta_1 + \left(-D + \sqrt{Q} \right)^{\frac{1}{3}} + \left(-D - \sqrt{Q} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} \quad (\text{A.8})$$

Y si $Q \geq 0$, las raíces del vapor y el líquido se calculan como

$$\text{Para el vapor: } Z = \frac{1}{3} \left\{ \beta_1 + 2\sqrt{-C} \cos \left(\frac{\theta}{3} \right) \right\} \quad (\text{A.9})$$

$$\text{Para el líquido: } Z = \frac{1}{3} \left\{ \beta_1 + 2\sqrt{-C} \cos \left(\frac{\theta}{3} + 120^\circ \right) \right\} \quad (\text{A.10})$$

Donde

$$\theta = \arccos \left(\frac{-D}{\sqrt{-C^3}} \right)$$

Extrapolación de Mathias:

Como ayuda para la convergencia de las rutinas del flash LV, LL o LLV, se empleó la estrategia propuesta por Mathias y col. [25].

Esta estrategia propone una fase ficticia (fase extrapolada) para evitar llegar a la solución trivial y forzar al algoritmo a encontrar la solución correcta.

Sin embargo, el uso indiscriminado de esta estrategia puede impedir encontrar la solución para el problema flash, ya que el equilibrio de fases puede tener solución en regiones donde esta estrategia indica que es necesario extrapolar.

Para evitar lo anterior, es necesario desactivar la extrapolación en algún punto. En el algoritmo propuesto, la extrapolación se desactiva automáticamente después de 5 iteraciones consecutivas de haber utilizado la extrapolación. De este modo, la extrapolación ayuda a encaminar la solución en las primeras iteraciones, y no impide encontrar la solución en los casos donde solo existe una raíz para la ecuación cúbica.

La estrategia modifica el valor del factor de compresibilidad, para impedir que el vapor adopte el comportamiento de un líquido, y viceversa.

Para saber si se debe realizar la extrapolación, se requiere calcular

$$\rho = \frac{B}{Z}$$

$$F = \frac{1}{(1 - \rho)^2} - \frac{\left(\frac{A}{B}\right) \rho(2 + u\rho)}{(1 + u\rho + w\rho^2)^2}$$

Para el vapor

1. Es $\frac{A}{B} < A_0$
 - a) Si: La solución es apropiada y no es necesario extrapolar
 - b) No: Es $\rho < \rho_0$ y $F > 0.1$
 - 1) Si: La solución es apropiada y no es necesario extrapolar
 - 2) No: Es necesario extrapolar

Para el líquido

1. Es $\rho < \rho_0$ y $F > 0.1$
 - a) Si: La solución es apropiada y no es necesario extrapolar
 - b) No: Es necesario extrapolar

Donde

- $A_0 = 5.877359954$
- $\rho_0 = 0.2530765866$

La extrapolación busca un valor de ρ tal que $F = 1$, empleando el método de Newton. El factor de compresibilidad se re calcula como

$$Z = \frac{B}{\rho}$$

A.4. Cálculo del coeficiente de fugacidad

La expresión para calcular el coeficiente de fugacidad es

$$\ln(\hat{\varphi}_i) = (Z - 1) \frac{B_i}{B} - \ln(Z - B) + \frac{A}{B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{\bar{A}_i}{A} \right) L \quad (\text{A.11})$$

Donde

$$L = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{Z + B(u + 2\sqrt{2})}{Z + B(u - 2\sqrt{2})} \right)$$

$$\bar{A}_i = 2 \sum_{j=1}^{nc} z_j \frac{a_{i,j} P}{(RT)^2}$$

Bibliografía

- [1] L. E. Baker, A. C. Pierce, K. D. Luks, et al. Gibbs energy analysis of phase equilibria. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 22(05):731–742, 1982.
- [2] M. L. Michelsen. The isothermal flash problem. part I. stability. *Fluid phase equilibria*, 9(1):1–19, 1982.
- [3] M. Petitfrere and D. V. Nichita. Robust and efficient trust-region based stability analysis and multiphase flash calculations. *Fluid Phase Equilibria*, 362:51–68, 2014.
- [4] D. V. Nichita. Phase stability testing near the stability test limit. *Fluid Phase Equilibria*, 426:25–36, 2016.
- [5] A. Bonilla-Petriciolet and J. G. Segovia-Hernandez. A comparative study of particle swarm optimization and its variants for phase stability and equilibrium calculations in multicomponent reactive and non-reactive systems. *Fluid Phase Equilibria*, 289(2):110–121, 2010.
- [6] N. Henderson, N. E Barufatti, and W. F. Sacco. The least dot products method: A new numerical paradigm for phase stability analysis of thermodynamic mixtures. *Chemical engineering science*, 66(22):5684–5702, 2011.
- [7] V. Gaganis, N. Varotsis, et al. Machine learning methods to speed up compositional reservoir simulation. In *SPE Europec/EAGE Annual Conference*. Society of Petroleum Engineers, 2012.
- [8] A. O Elnabawy, S. K. Fateen, and A. Bonilla-Petriciolet. Phase stability analysis and phase equilibrium calculations in reactive and nonreactive systems using charged system search algorithms. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(6):2382–2395, 2014.
- [9] S. K. Fateen and A. Bonilla-Petriciolet. On the effectiveness of nature-inspired metaheuristic algorithms for performing phase equilibrium thermodynamic calculations. *The Scientific World Journal*, 2014, 2014.
- [10] MR V. Neto and ED Oliveira. Chemical and phase equilibrium calculations by Gibbs energy minimization using deterministic methods based on globally convergent branch and bound algorithms. *Fluid Phase Equilibria*, 447:95–106, 2017.

BIBLIOGRAFÍA

- [11] K. Wang, J. Luo, Y. Wei, K. Wu, J. Li, and Z. Chen. Artificial neural network assisted two-phase flash calculations in isothermal and thermal compositional simulations. *Fluid Phase Equilibria*, 486:59–79, 2019.
- [12] K. Wang, J. Luo, Lin Yan, Y. Wei, K. Wu, J. Li, F. Chen, X. Dong, Z. Chen, et al. Artificial neural network accelerated flash calculation for compositional simulations. In *SPE Reservoir Simulation Conference*. Society of Petroleum Engineers, 2019.
- [13] Z. Li, A. Firoozabadi, et al. General strategy for stability testing and phase-split calculation in two and three phases. *SPE Journal*, 17(04):1–096, 2012.
- [14] H. Hinojosa-Gómez, J. Solares-Ramírez, and E. R. Bazúa-Rueda. An improved algorithm for the three-fluid-phase VLE flash calculation. *AIChE Journal*, 61(9):3081–3093, 2015.
- [15] J. W. Tester and M. Modell. *Thermodynamics and Its Applications*. Prentice Hall, Inc., New Jersey, USA, 3 edition, 1997.
- [16] R. A. Alberty. Use of legendre transforms in chemical thermodynamics (iupac technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 73(8):1349–1380, 2001.
- [17] J. M. Smith, H. C. Van Ness, and M. M. Abbott. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. The McGraw-Hill Companies, Inc., 6 edition, 2001.
- [18] E. Baúza. *Notas del curso equilibrio físico*. UNAM, 1999.
- [19] D. V. Nichita and S. Gomez. Efficient location of multiple global minima for the phase stability problem. *Chemical Engineering Journal*, 152(1):251–263, 2009.
- [20] J. E. Dennis Jr and R. B. Schnabel. *Numerical methods for unconstrained optimization and nonlinear equations*, volume 16. Siam, 1996.
- [21] P. E. Gill, W. Murray, and M. H Wright. *Practical optimization*. Academic press, 1981.
- [22] J. E. Dennis, Jr and J. J. Moré. Quasi-newton methods, motivation and theory. *SIAM review*, 19(1):46–89, 1977.
- [23] G. M. Wilson. A modified redlich-kwong equation of state applicable to general physical data calculations. In *AIChE Meeting, Paper*, number 15C, 1968.
- [24] J. D. Van der Waals. *On the continuity of the gas and liquid state*. PhD thesis, Ph. D. thesis, University of Leiden, Leiden, The Netherlands, 1873.
- [25] P. M. Mathias, J. F. Boston, and S. Watanasiri. Effective utilization of equations of state for thermodynamic properties in process simulation. *AIChE journal*, 30(2):182–186, 1984.