

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería De Petróleo
Postgrado en Gerencia Integrada de Hidrocarburos



*Evaluación de diferentes algoritmos de sustituciones sucesivas para
el cálculo de equilibrio líquido-vapor con ecuaciones de estados*

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO
presentada ante la ilustre Universidad
Central de Venezuela, por el Msc. Alexis
Jose Gammiero Morales para optar al título
de Especialista En Gerencia Integrada De
Yacimientos De Hidrocarburos

Tutor: MSc. Jose Reinaldo Villa

Caracas, Octubre 2005



Dedicatoria

A Dios

y

A Christian



Agradecimientos

A los profesores Rafael Martín y Elena Escobar por sus valiosas recomendaciones como jurado de la presente investigación.

A José Reinaldo Villa por aceptar la tutoría de este trabajo.

A Waleska quien ha sido incondicional y al gran apoyo y soporte en el desarrollo de mis estudios.

Índice General

INTRODUCCIÓN	1
<hr/>	
OBJETIVOS	4
<hr/>	
GENERAL	4
ESPECÍFICOS	4
1 MARCO TEORICO	6
<hr/>	
1.1 DIAGRAMAS DE FASES	6
1.2 ESTIMACIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA CRÍTICA	9
1.3 RELACIONES DE EQUILIBRIO	12
1.3.1 CORRELACIÓN DE WILSON	14
1.3.2 CORRELACIÓN DE WHITSON-TORP	15
1.3.3 CORRELACIÓN DE STANDING	16
1.3.4 CORRELACIÓN DE VAROTSIS	18
1.4 ECUACIONES DE ESTADO (EOS)	21
1.5 REGLAS DE MEZCLADO	24
1.5.1 REGLAS DE MEZCLADO PARA ECUACIONES DE ESTADO	25
1.6 CÁLCULO FLASH (EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR CON ECUACIONES DE ESTADO)	27
1.6.1 MODELO DE RACHFORD-RICE	28
1.6.2 MODELO DE WHITSON-MICHELSSEN (FLASH NEGATIVO)	31
1.6.3 MODELO DE LEIBOVICI-NEOSCHIL	33
1.6.4 MODELO DE MEHRA-HEIDEMANN-AZIZ	35
1.6.5 MODELO DE RISNES-JAN IVAR JENSEN	39
1.6.6 MODELO CROWE-NISHIO (GENERAL DOMINANT EIGENVALUE METHOD GDEM)	42
2 PROGRAMA PARA DETERMINAR PROPIEDADES DEL FLUIDO	49
<hr/>	
2.1 DATOS PARA EVALUAR LOS DIFERENTES ALGORITMOS	49
2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA PRINCIPAL	50
2.2.1 LECTURA DE DATOS PRINCIPALES	51
2.2.2 LECTURA DE DATOS DE CADA CASO	51
2.2.3 RUTINAS INCLUIDAS EN EL PROGRAMA PRINCIPAL	52

2.2.4 USO DEL PROGRAMA PRINCIPAL COMO IDENTIFICADOR DE FASE	52
2.3 VALIDACIÓN DE LA CORRELACIÓN PARA ESTIMAR PRESIÓN Y TEMPERATURA CRÍTICA	56
2.4 CÁLCULO DE PRESIÓN DE SATURACIÓN	59
2.4.1 ALGORITMO PARA EL CÁLCULO DE PRESIÓN DE SATURACIÓN	59
2.4.2 EVALUACIÓN DEL CÁLCULO DE PRESIÓN DE SATURACIÓN	61
2.5 EVALUACIÓN DEL PROGRAMA PRINCIPAL COMO HERRAMIENTA PARA DETERMINAR NÚMERO Y TIPO DE FASES.	62
<u>3 CÁLCULO FLASH BASADO EN MODELOS DE SUSTITUCIONES SUCESIVAS</u>	<u>66</u>
3.1 DESCRIPCIÓN DEL ALGORITMO DE CÁLCULO FLASH (EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR CON ECUACIONES DE ESTADO)	66
3.2 EVALUACIÓN DE DIFERENTES ALGORITMOS DE CÁLCULO FLASH	72
3.2.1 EVALUACIÓN DE LOS MÉTODOS UTILIZADOS PARA DETERMINAR LA FRACCIÓN DE VAPOR	73
3.2.1.1 Evaluación de las diferentes metodologías utilizadas para determinar la fracción de vapor y su eficiencia para converger a la solución del sistema.	74
3.2.1.2 Evaluación de la rapidez de las diferentes metodologías utilizadas para determinar la fracción de vapor	79
3.2.1.3 Evaluación de los métodos numéricos utilizados para determinar la fracción de vapor	81
3.2.1.4 Evaluación de la rapidez de los métodos numéricos utilizados para determinar la fracción de vapor	83
3.2.2 EVALUACIÓN DE LAS DIFERENTES CORRELACIONES UTILIZADAS EN LA DETERMINACIÓN DE LAS RELACIONES DE EQUILIBRIO INICIAL	86
3.2.3 EVALUACIÓN DE LAS DIFERENTES METODOLOGÍAS UTILIZADAS PARA ACTUALIZAR LAS RELACIONES DE EQUILIBRIO EN EL PROCESO ITERATIVO.	92
3.3 ESQUEMA PARA MINIMIZAR EL NÚMERO DE PROBLEMAS QUE CONVERGEN A LA SOLUCIÓN TRIVIAL	99
3.4 PLANTEAMIENTO DEL MODELO FINAL PARA CÁLCULOS FLASH	104
3.5 EVALUACIÓN DEL MODELO PROPUESTO	111
<u>4 CONCLUSIONES</u>	<u>117</u>

5 RECOMENDACIONES	120
--------------------------	------------

6 REFERENCIAS	122
----------------------	------------

7 ANEXOS	131
-----------------	------------

APÉNDICE A. TABLA DE DATOS PARA EL CÁLCULO DE LA CORRELACIÓN DE STANDING.	131
--	------------

APÉNDICE B. PARÁMETROS PARA DETERMINAR RELACIÓN DE EQUILIBRIO CON VAROTSIS.	132
--	------------

APÉNDICE C. BÚSQUEDA DEL MÍNIMO DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS.	134
---	------------

APÉNDICE D. DATOS DE LAS MUESTRAS UTILIZADAS PARA EVALUAR LOS DIFERENTES ALGORITMOS.	137
---	------------

APÉNDICE E. DATA DE ENTRADA GENERAL DEL ARCHIVO “CONTROLADOR.TXT”.	144
---	------------

APÉNDICE F DATA DE ENTRADA PARA CADA FLUIDO DEL ARCHIVO “NUMEROCOMPXX.TXT” Y “COEFICIEINTERAXX.TXT”.	145
---	------------

APÉNDICE G DATA DE ENTRADA PARA CADA COMPONENTE DEL ARCHIVO “PROPIEDADESFISICASCOMP.TXT”.	145
--	------------

<u>APÉNDICE H ARCHIVOS DE SALIDA DEL PROGRAMA</u>	<u>146</u>
<u>APÉNDICE I. MÉTODO DE NEWTON RAPHSON, PARA UNA SOLA INCÓGNITA.</u>	<u>148</u>
<u>APÉNDICE J MÉTODO PARA RESOLVER LAS ECUACIONES CÚBICAS⁶⁷.</u>	<u>149</u>
<u>APÉNDICE K MÉTODO DE INTERPOLACIÓN LINEAL, BISECCIÓN O REGULA-FALSI⁶⁷.</u>	<u>151</u>
<u>APÉNDICE L EVALUACIÓN DE LOS MÉTODOS PARA DETERMINAR LA FRACCIÓN DE VAPOR.</u>	<u>155</u>
<u>APÉNDICE M EVALUACIÓN DE LAS CORRELACIONES UTILIZADAS PARA DETERMINAR LAS RELACIONES DE EQUILIBRIO.</u>	<u>162</u>
<u>APÉNDICE N. FORMA EQUIVALENTE A LA EXPRESIÓN DE RACHFORD-RICE.</u>	<u>163</u>
<u>APÉNDICE O. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DEL ALGORITMO PROPUESTO COMO IDENTIFICADOR DE FASES.</u>	<u>165</u>

Lista de Figuras

Figura 1. Diferentes yacimientos y procesos en donde se implementa el cálculo flash.	1
Figura 2. Diagrama Presión-Volumen para un sistema de dos componentes.	7
Figura 3. Diagrama Presión-Temperatura para el fluido de un yacimiento ¹ .	8
Figura 4. Relaciones de equilibrio de una mezcla de hidrocarburo a 322 °K.	16
Figura 5. Comparación de la predicción del volumen molar para n-butano saturado con Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson ⁴³	22
Figura 6. Gráfica tipo de la ecuación de Rachford-Rice ⁴⁹	30
Figura 7. Ecuación de Rachford-Rice $h(\beta)$ para una mezcla de cinco componentes, mostrando la solución β , donde $\beta_{\min} < \beta < \beta_{\max}$ ⁵⁰ .	31
Figura 8. Diagrama de fase para una mezcla binaria, etano-nbutano (50:50) ⁵⁰ .	33
Figura 9. Diagrama de flujo del programa principal.	50
Figura 10. Diagrama de fases con características principales. ¹	53
Figura 11. Tipo de crudo en función de la fracción C_{7+} . ¹	54
Figura 12. Diagrama de flujo para el cálculo de presión de saturación.	61
Figura 13. Diagrama de flujo para el cálculo flash de sustituciones sucesivas.	66
Figura 14. Algoritmo para cálculos de equilibrio líquido-vapor y cada una de las partes a ser evaluadas.	72
Figura 15. Porcentaje de casos que convergen a solución del sistema, en la evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor (correlación de Wilson para estimar relaciones de equilibrio iniciales).	75

Figura 16. Porcentaje de casos que no convergen y los diferentes tipos de problemas en la evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor (usando Varotsis para estimar relaciones de equilibrio).	78
Figura 17. Tiempo de cómputo en la evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor (usando Wilson para estimar relaciones de equilibrio).	80
Figura 18. Iteraciones totales del algoritmo de cálculo flash, en la evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor (usando correlación de Wilson).	80
Figura 19. Iteraciones totales de la rutina para determinar la fracción de vapor (usando correlación de Wilson).	81
Figura 20. Función de Rachford-Rice y límites convencionales, para la muestra 89 (correlación de Wilson es utilizada para estimar relaciones de equilibrio iniciales).	82
Figura 21. Función y límites de Leibovici, para la muestra 89 (correlación de Wilson es utilizada para estimar relaciones de equilibrio iniciales).	83
Figura 22. Iteraciones para determinar la fracción de vapor por cada iteración de cálculo flash.	85
Figura 23. Función de Rachford-Rice con límites flash Negativo, para la muestra 89 (correlación de Wilson es utilizada para estimar relaciones de equilibrio iniciales).	85
Figura 24. Porcentaje de casos que convergen a solución, para las diferentes modalidades del algoritmo de Rachford-Rice y las diferentes relaciones relaciones de equilibrio.	86
Figura 25. Porcentaje de casos que presentan problemas para el método original de Rachford-Rice y las diferentes relaciones de equilibrio.	88
Figura 26. Porcentaje de casos que presentan problemas para el método de Rachford-Rice y las diferentes relaciones de equilibrio.	88
Figura 27. Porcentaje de casos que presentan problemas para el método Negativo y las diferentes relaciones relaciones de equilibrio.	89

-
- Figura 28. Porcentaje de casos que presentan problemas para el método de Leibovici y las diferentes relaciones de equilibrio. 89
- Figura 29. Tiempo de cómputo en la evaluación de las diferentes correlaciones para determinar las relaciones de equilibrio, para los métodos de Rachford-Rice (74 casos). 91
- Figura 30. Total de iteraciones del cálculo flash en la evaluación de las diferentes correlaciones para determinar las relaciones de equilibrio, para los métodos de Rachford-Rice (74 casos). 91
- Figura 31. Porcentaje de casos que convergen exitosamente en la evaluación de los diferentes métodos para actualizar las relaciones de equilibrio. 95
- Figura 32. Porcentaje y tipo de casos que presentan problemas en la evaluación de los diferentes métodos para actualizar las relaciones de equilibrio. 95
- Figura 33. Tiempo de cómputo en la evaluación de los diferentes algoritmos para actualizar las relaciones de equilibrio. 96
- Figura 34. Número total de iteraciones en la evaluación de los diferentes algoritmos para actualizar las relaciones de equilibrio. 98
- Figura 35. Evolución de la fracción de vapor y relaciones de equilibrio en el proceso iterativo del caso 46, utilizando el método de Leibovici y la rutina de Newton Raphson (punto medio). 100
- Figura 36. Comportamiento de la fracción de vapor para las 10 primeras iteraciones del cálculo flash de Leibovici y la modificación para evitar la solución trivial (caso 46). 102
- Figura 37. Comportamiento de las relaciones de equilibrio para las primeras 45 iteraciones del cálculo flash de Leibovici y la modificación para evitar la solución trivial (caso 46). 102
- Figura 38. Casos que presentan problemas en la evaluación de la nueva metodología para actualizar las relaciones de equilibrio. 107
-

Figura 39. Número de iteraciones totales del algoritmo para aquellos casos comunes donde se encuentra convergencia, en la evaluación de la nueva metodología para actualizar las relaciones de equilibrio.	107
Figura 40. Comportamiento del error en el proceso iterativo para el modelo propuesto. Caso 3 con ciclo de 5 iteraciones (superior) y caso 9 con 7 iteraciones (inferior).	109
Figura 41. Casos que presentan inconvenientes para converger del modelo final propuesto para la actualización de las relaciones de equilibrio.	110
Figura 42. Número de iteraciones en la evaluación del modelo final propuesto para actualizar las relaciones de equilibrio.	110
Figura 43. Porcentaje de casos que convergen exitosamente en la evaluación del nuevo algoritmo.	113
Figura 44. Tiempos de cómputo en la evaluación del nuevo algoritmo.	114
Figura 45. Número de iteraciones totales del cálculo flash en la evaluación del nuevo algoritmo.	115

Lista de Tablas

Tabla 1. Propiedades y composiciones de diferentes tipos de crudo.	6
Tabla 2. Correlaciones para determinar presión y temperatura crítica.	10
Tabla 3. Evaluación realizada por Calvin, a las correlaciones de temperatura crítica.	11
Tabla 4. Evaluación realizada por Calvin, a las correlaciones de presión crítica.	12
Tabla 5. Información general de las muestras estudiadas	49
Tabla 6.- Condiciones del sistema a partir de sus propiedades críticas y presión de saturación	54
Tabla 7. Evaluación de la correlación de Li ¹¹ y Kreglewski-Kay ⁶ .	58
Tabla 8. Rango y errores promedios de la evaluación de la correlación de Li ¹¹ para temperatura crítica y Kreglewski-Kay ⁶ para presión crítica.	59
Tabla 9. Evaluación de rutina para cálculo de presión de saturación.	63
Tabla 10. Límites implementados en la aplicación del Newton Raphson.	68
Tabla 11. Actualización de relaciones de equilibrio en proceso iterativo.	70
Tabla 12. Métodos para determinar la fracción de vapor.	74
Tabla 13. Métodos y sus variantes para actualizar las relaciones de equilibrio en el proceso iterativo.	93
Tabla 14. Características del nuevo modelo	111
Tabla 15. Eficiencia del modelo propuesto en la identificación de fases	112
Tabla 1a.- Valores de “b” y “T _B ” para determinar las constantes de equilibrio según Standing, para presiones por debajo de 1000 psia.	131

Tabla d.1.- Composición de las mezclas estudiadas	137
Tabla d.2.- Datos básicos de cada muestra	140
Tabla d.2.- Datos básicos de cada muestra (continuación)	141
Tabla d.2.- Datos básicos de cada muestra (continuación)	142
Tabla d.3.- Datos de la fracción pesada (Cn+).	143
Tabla d.4.- Coeficiente de interacción para muestra 1.	143
Figura k.1. Esquema del método Regula-Falsi.	152
Figura k.2. Flujograma de la rutina Regula-Falsi.	153
Figura k.3. Flujograma de la rutina Regula-Falsi mejorado.	154
Figura L.1. Porcentaje de casos exitosos en la evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor.	155
Figura L.2. Porcentaje de casos que no convergen con los diferentes problemas en la determinación de la fracción de vapor, usando Wilson para relaciones de equilibrio.	156
Figura L.3. Porcentaje de casos que no convergen con los diferentes problemas en la determinación de la fracción de vapor, usando Whitson para relaciones de equilibrio.	157
Figura L.4. Porcentaje de casos que no convergen con los diferentes tipos de problemas en la determinación de la fracción de vapor, usando Standing para relaciones de equilibrio.	158
Figura L.5. Tiempo de cómputo en la evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor.	159
Figura L.6. Iteraciones totales del algoritmo de cálculo flash, en la evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor.	160
Figura L.7. Iteraciones totales de la rutina para determinar la fracción de vapor.	161

Figura M.1. Porcentaje de casos que convergen exitosamente en la evaluación de las correlaciones para estimar relaciones de equilibrio. 162

RESUMEN

Los cálculos de equilibrio líquido-vapor con ecuaciones de estado son ampliamente utilizados en la industria petrolera. Una de las modalidades de este tipo de cálculo son las de sustituciones sucesivas las cuales dieron origen a este tipo de algoritmo y adicionalmente poseen la ventaja de ser fáciles de implementar. En la actualidad se dispone de una serie de publicaciones en donde los esfuerzos están dirigidos en forma aislada a mejorar la velocidad del algoritmo ó a la convergencia del mismo. Aunado se tienen los problemas asociados a la obtención de la solución trivial.

Por estas razones en el presente trabajo se estudian en conjunto las principales rutinas de cálculo flash basadas en sustituciones sucesivas y las diferentes partes que conforman estos algoritmos. Básicamente los análisis son realizados sobre los diferentes métodos para determinar la fracción de vapor y rutinas numéricas para resolver las mismas, las correlaciones para estimar las constantes de equilibrio, y las diferentes propuestas para actualizar las relaciones de equilibrio en el proceso iterativo. Por otra parte se genera una modificación al cálculo flash para minimizar los problemas que convergen a la solución trivial. Por último utilizando como base los resultados obtenidos en la evaluación de los diferentes modelos, se establece un nuevo algoritmo que combina los métodos de GDEM, Mehra tipo I y Leibovici.

Los resultados de la evaluación nos muestra que el método de Leibovici- Neoschil con la rutina de Newton-Raphson es la opción más eficiente para determinar la fracción de vapor, ya que se requiere de un menor número de iteraciones y por ende el más bajo tiempo de computo. Para las sensibilidades realizadas con respecto al tipo de correlación utilizada para estimar las relaciones de equilibrio iniciales, se encontró que la propuesta de Wilson es la más efectiva ya que se obtiene la convergencia de un mayor número de casos. Del análisis de los métodos de Risnes-Jessen, Mehra et al., y Crowe-Nishio (GDEM) para la actualización de las relaciones de equilibrio se pudo concluir que el algoritmo de GDEM con ciclos de tres iteraciones es el más rápido de todas las opciones aunque presenta ciertos inconvenientes para converger. Por otra parte el modelo de Mehra tipo I, es la segunda opción con el menor tiempo de cómputo y no presenta problema alguno en resolver estos sistemas de ecuaciones. La modificación planteada para evitar la solución trivial funciona efectivamente con la correlación de Wilson y Varotsis, mientras que para Standing y Whitson se logra minimizar estos problemas. La evaluación del nuevo modelo nos muestra que el mismo converge para un 100 % de los casos (226) y adicionalmente con un tiempo de cómputo que es menor a cualquier otra metodología bajo estudio. Este nuevo algoritmo es altamente efectivo para identificar sistemas con dos fases, pero es un poco ineficiente cuando se tiene una sola fase.



INTRODUCCIÓN

El cálculo de equilibrio líquido-vapor con ecuaciones de estados se ha convertido en una herramienta ampliamente utilizada por la industria petrolera. Este algoritmo goza de gran popularidad ya que a través de su uso se consigue modelar una serie de procesos los cuales (ver Figura 1) son descritos a continuación:

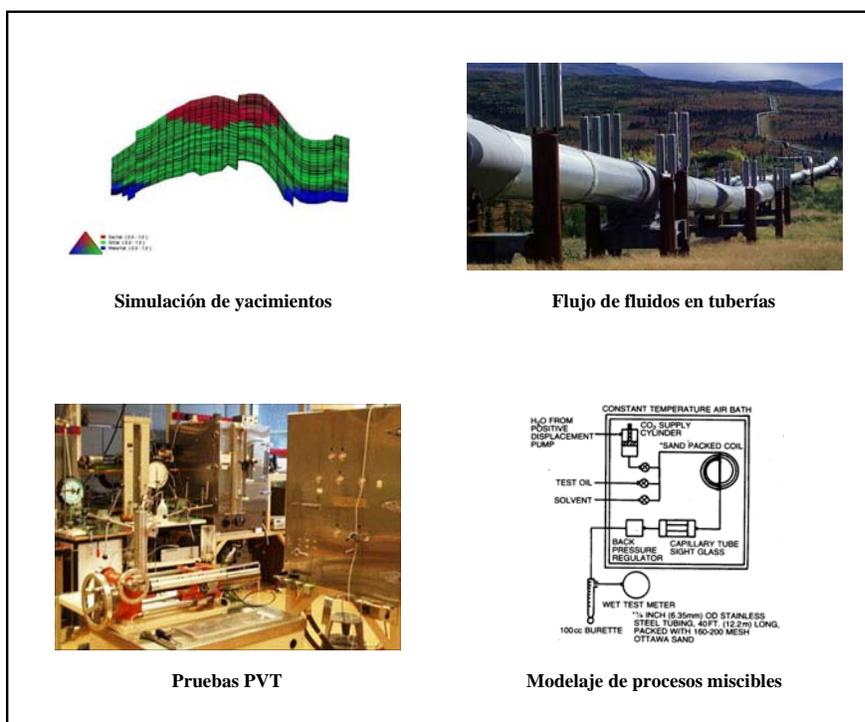


Figura 1. Diferentes yacimientos y procesos en donde se implementa el cálculo flash.

- Pruebas termodinámicas de fluidos (PVT): liberación diferencial, expansión a composición constante, liberación a volumen constante, pruebas de separadores, pruebas de hinchamiento, etc.
- Flujo de fluidos a través de tuberías y análisis de redes.
- Modelaje de yacimientos de gas condensado donde el fenómeno de condensación retrógrada juega un papel fundamental.
- Crudos del tipo volátil en donde pequeñas variaciones en presión pueden ocasionar cambios bruscos en la composición y propiedades del fluido.

- Simulación numérica de procesos miscibles tales como inyección de gas, CO₂ y N₂, en donde la transferencia de masa es determinante en la eficiencia de barrido y por ende en los recobros obtenidos.

El cálculo flash es utilizado en las simulaciones numéricas de procesos composicionales con el objetivo de determinar la composición en cada uno de los bloques y para cada paso de tiempo. Producto de los puntos mencionados anteriormente y aunado el hecho de que son algoritmos iterativos, mas del 60 % del tiempo de cómputo corresponde al cálculo flash. En los últimos años una serie de publicaciones ha sido presentada con el objetivo de incrementar la velocidad de los cálculos de flash y de esta forma reducir los tiempos de cómputo.

Una de las principales metodologías empleadas para el cálculo flash es fundamentada en sustituciones sucesivas, las cuales son ampliamente utilizadas por su simplicidad y fácil implementación. Diferentes tendencias han sido observadas en las investigaciones realizadas por algunos autores sobre este tópico. Rachford-Rice, Michelsen y Leibovici proponen una serie de modelos para determinar la fracción de vapor utilizando como datos los valores de las relaciones de equilibrio y composición global de los componentes. Una segunda línea de investigación es realizada con la finalidad acelerar la convergencia de los cálculos flash y de esta forma reducir los tiempos de cómputos. Entre los algoritmos más populares tenemos los modelos propuestos por Mehra et al., Risnes et al., y Crowe-Nishio. Por último tenemos que muchos de estos estudios reportan problemas de convergencia a la solución trivial pero no muestran grandes esfuerzos en resolver los mismos. Michelsen por su parte recomienda realizar una prueba de estabilidad y tomar estos valores de relaciones de equilibrio para inicializar el cálculo flash, pero esta metodología implica gastos adicionales de tiempos de cómputo.

En la actualidad no se dispone de un estudio en conjunto de todos los modelos mencionados anteriormente y que adicionalmente incluya el análisis de varias correlaciones para estimar las relaciones de equilibrio y métodos numéricos para determinar la fracción de vapor. Los puntos reseñados previamente establecen las principales motivaciones para desarrollar el presente trabajo.

Objetivos

OBJETIVOS

General

Evaluar algoritmos de cálculo flash bifásico basados en los métodos de sustituciones sucesivas y proponer modificaciones a los mismos para mejorar su eficiencia.

Específicos

- Realizar la revisión bibliográfica de las principales rutinas de cálculo flash de sustituciones sucesivas y todos los cálculos asociados con estas.
- Programar cada una de estas rutinas bajo el lenguaje de programación Fortran 90.
- Establecer una serie de casos para evaluar cada una de las rutinas de cálculo flash.
- Comparar los diferentes algoritmos de equilibrio líquido-vapor, considerando dos parámetros fundamentalmente: tiempo CPU y porcentaje de casos exitosos.
- Proponer modificaciones a las diferentes metodologías estudiadas para mejorar el rendimiento de los mismos.

CAPITULO 1

Marco Teórico

1 MARCO TEORICO

1.1 Diagramas de Fases

Previo a describir los diagramas de fases, es necesario conocer dos conceptos básicos, que son ampliamente utilizados en este tópico. El primero de estos, es la “Fase” la cual se define como una parte homogénea de un sistema, que es físicamente distinguible. El segundo concepto, es el de “Componente”, que se refiere a las especies moleculares que pueden estar presentes en un sistema. El petróleo posee componentes del tipo hidrocarburo tales como metano, etano, propano, etc.; y otro tipo compuestos tales como el nitrógeno, sulfuro de hidrógeno y metales (a nivel de trazas). La Tabla 1, presenta el análisis de diferentes tipos de crudo con sus componentes y composiciones típicas.

Tabla 1. Propiedades y composiciones de diferentes tipos de crudo¹.

Composición (% molar)						
Componente	Gas Seco	Gas Húmedo	Gas Condensado	Crudo Cerca Crítico	Crudo Volátil	Crudo Negro
CO ₂	0,10	1,41	2,37	1,3	0,93	0,02
N ₂	2,07	0,25	0,31	0,56	0,21	0,34
C ₁	86,12	92,46	73,19	69,44	58,77	34,62
C ₂	5,91	3,18	7,80	7,88	7,57	4,11
C ₃	3,58	1,01	3,55	4,26	4,09	1,01
i-C ₄	1,72	0,28	0,71	0,89	0,91	0,76
n-C ₄	-	0,24	1,45	2,14	2,09	0,49
i-C ₅	0,50	0,13	0,64	0,90	0,77	0,43
n-C ₅	-	0,08	0,68	1,13	1,15	0,21
C ₆	-	0,14	1,09	1,46	1,75	1,61
C ₇₊	-	0,82	8,21	10,04	21,76	56,40
Propiedades						
PM _{C₇₊}	-	130	184	219	228	274
$\gamma_{C_{7+}}$	-	0,763	0,816	0,839	0,858	0,920
K _{w C₇₊}	-	12,00	11,95	11,98	11,83	11,47
GOR, scf/STB	-	105000	5450	3650	1490	300
OGR, STB/MMscf	-	10	180	275	-	-
γ_{API}	-	57	49	45	38	24
γ_g	-	0,61	0,70	0,71	0,70	0,63
p _{sat} , psia	-	3430	6560	7015	5420	2810
B _{sat} , bbl/STB	-	0,0051	0,0039	2,78	1,73	1,16
ρ_{sat} , lbm/ft ³	-	9,61	26,7	30,7	38,2	51,4

La presencia de un tipo de fase en el yacimiento esta determinada básicamente por tres parámetros: temperatura, presión y composición de la mezcla. Las condiciones bajo las cuales estas fases existen, es una materia de considerable importancia práctica, y su determinación experimental o matemática, son convenientemente expresadas en diferentes tipos de diagramas, comúnmente llamados “Diagramas de Fases”. Los dos diagramas más utilizados para describir el comportamiento de fase son: presión versus volumen (Figura 2) y presión versus temperatura (Figura 3). La descripción de cada uno de los parámetros que constituyen estos diagramas son presentados a continuación:

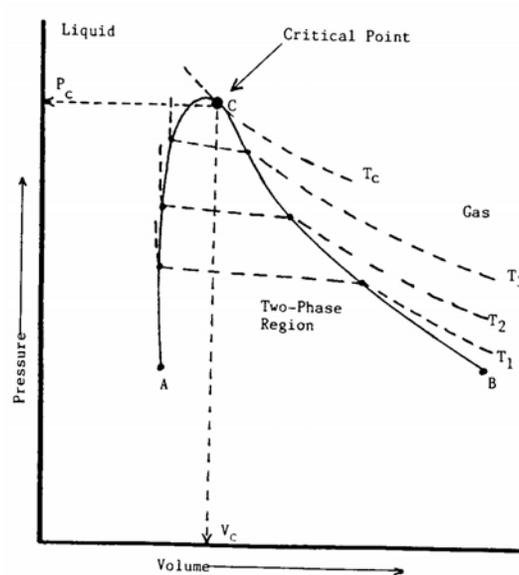


Figura 2. Diagrama Presión-Volumen para un sistema de dos componentes².

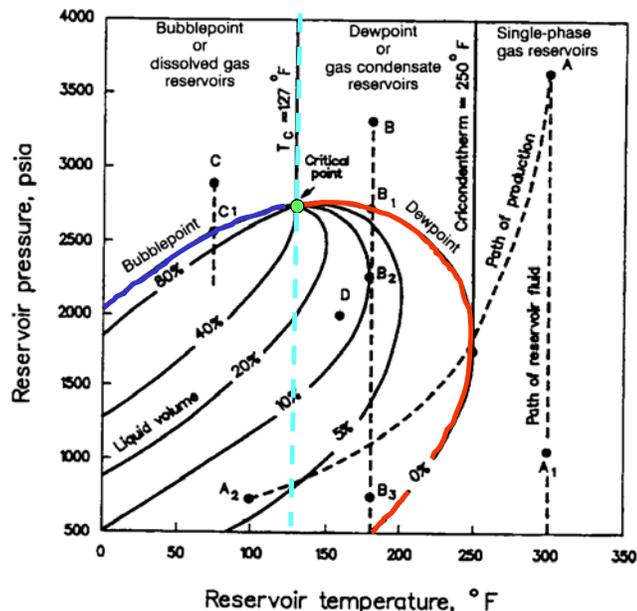


Figura 3. Diagrama Presión-Temperatura para el fluido de un yacimiento.

- Curva de presión de burbuja: es la línea que separa, la región de dos fases, de la región líquida.
- Curva de presión de rocío: se define como la línea que separa, la región de dos fases, de la región del gas.
- Punto crítico: es el punto en el cual las propiedades intensivas de la fase líquida y gaseosa se hacen iguales. En el diagrama de fase, es el punto en donde se intercepta la curva de burbuja con la de rocío.
- Propiedades intensivas: son las propiedades que no dependen de la cantidad de masa que compone el sistema. Presión, temperatura, densidad y viscosidad, son algunas de estas.
- Envoltente de fase: en esta zona coexisten en equilibrio la fase líquida y la gaseosa. Comprende la región delimitada por la curva de presión de burbuja y la de presión de rocío. Otro nombre que suele darse a la envoltente de fase es el de envoltente de saturación ó región de dos fases.
- Punto cricondentérmico: es la temperatura máxima sobre la cual no se puede formar líquido, independientemente el valor de la presión, es decir, el borde derecho de la envoltente.

- Punto cricondenbárico: es la presión máxima a la cual se pueden conseguir la fase líquida y gaseosa en equilibrio, es decir el tope de la envolvente.
- Líneas de isocalidad: son las líneas segmentadas que se encuentran dentro de la envolvente de fases, las cuales describen las condiciones de presión y temperatura de igual porcentaje de líquido. La curva de burbuja y rocío representan respectivamente 100 y 0% de líquido. Todas las líneas de isocalidad convergen al punto crítico.

El diagrama de fase presión-temperatura, es ampliamente utilizado para realizar la clasificación de los yacimientos de acuerdo al fluido que esté presente. Para esto se requiere ubicar en el diagrama, la presión y temperatura del yacimiento (inicial) y la del separador. A nivel general los yacimientos según su tipo de fluidos pueden ser clasificados en: gas seco, gas húmedo, condensado, volátil y crudo negro. Al ir de un gas seco a un crudo negro se observan las siguientes tendencias: el porcentaje de metano disminuye, la fracción de C_{7+} aumenta, el punto crítico en la envolvente se desplaza hacia arriba y a la derecha, y el tamaño de la envolvente se hace mayor.

1.2 Estimación de la presión y temperatura crítica

Al observar los diagramas de fases se puede establecer que variables como la presión y temperatura crítica son de vital importancia en la caracterización de los fluidos de un yacimiento, por lo que un gran número de correlaciones han sido desarrollada para predecir las propiedades críticas de una mezcla. En general se han utilizado tres tipos de metodologías para el desarrollo de las mismas:

a.- Correlaciones que envuelven cálculos de la forma

$$G_c = \sum_{i=1}^n x_i G_{ci} + G_{corr}, \quad (1.1)$$

Donde G_c , es la propiedad crítica deseada, x_i es la fracción molar del componente, G_{corr} término de corrección (o propiedad en exceso) y G_{ci} es la propiedad crítica para cada uno de los componentes del sistema. El término de corrección es estimado normalmente de relaciones empíricas.

b.- Rigurosos criterios termodinámicos para el estado crítico, el cual viene dado por la segunda y tercera derivada parcial de la energía libre de Gibbs con respecto a la

composición, a temperatura y presión constante. Trabajos con estas características son presentados por Spear et al.³ y Peng-Robinson⁴.

c.- Teoría de soluciones conformacionales, la cual plantea que todas las propiedades termodinámicas del sistema de una mezcla, pueden obtenerse de los componentes puros, si estas cumplen con ciertos postulados de la mecánica estadística. La solución conformacional es aquella en donde el potencial como función de la distancia intermolecular $u_{ij}(r)$ está relacionado a las especies de referencia u_{oo} por la siguiente ecuación:

$$u_{ij}(r) = f_{ij} u_{oo}(g_{ij}, r) \quad (1.2)$$

Donde f_{ij} y g_{ij} son constantes para una mezcla dada, dependiendo solo de la naturaleza química de los componentes. f_{ij} es usualmente llamado el parámetro de energía y g_{ij} esta relacionado a la distancia intermolecular de mínima energía.

Calvin et al.⁵ evalúan una serie de correlaciones para determinar la temperatura y presión crítica, utilizando como base los resultados obtenidos con un conjunto de datos experimentales. Para esto utilizan un total de 8 correlaciones las cuales son derivadas de forma empírica y de soluciones conformacionales (Ver Tabla 2).

Tabla 2. Correlaciones para determinar presión y temperatura crítica.

Correlación	Temperatura crítica	Presión crítica	Tipo de correlación
Kreglewski-Kay ⁶	X	X	Solución conformacional
Chueh-Prausnitz ⁷	X	X	Empírica
Smith-Watson ⁸	X	X	Empírica
Ekiner-Thodos ^{9, 10}	X	X	Empírica
Li ¹¹	X	----	Empírica
Chueh-Prausnitz simplificada ^{12,}	X	----	Empírica
Grieves-Thodos ¹³	X	----	Empírica
Barner-Quinlan ¹⁴	X	----	Empírica

Los datos experimentales provienen de mezclas de hidrocarburos, sistemas binarios hidrocarburo - CO₂, N₂, H₂S, CO, y sistema binario hidrocarburo-hidrocarburo. En la Tabla 3 se observa la desviación promedio en grados Kelvin, de los resultados obtenidos al implementar las correlaciones con respecto a los valores experimentales. Para sistemas

binarios de hidrocarburos, en donde se evalúan las ocho correlaciones se determina que la ecuación de “Li” reporta la desviación más baja seguido por la correlación de “Chueh-Prausnitz”. En el análisis para mezclas binarias hidrocarburo - CO₂, N₂, H₂S, CO; Calvin et al. analizan solo las dos correlaciones mencionadas anteriormente y se encuentra que con “Li”, las desviaciones son mayores específicamente cuando se tiene CO₂ y CO. Como parte final del análisis estudian el comportamiento de las correlaciones de “Li” y “Chueh-Prausnitz” en mezclas de hidrocarburos (multicomponentes) y para las cuales se observa una desviación que es prácticamente la misma para ambas.

De todas las correlaciones la más simple y fácil de implementar es la ecuación de “Li”, la cual presenta la siguiente forma:

$$T_c = \sum_{i=1}^{nc} \lambda_i T_{ci}, \quad (1.3a)$$

$$\lambda_i = \frac{z_i V_{ci}}{\sum_{i=1}^{nc} z_i V_{ci}}, \quad (1.3b)$$

Donde z_i es la composición de la mezcla, V_{ci} es el volumen crítico y T_{ci} es la temperatura crítica de cada componente.

Tabla 3. Evaluación realizada por Calvin, a las correlaciones de temperatura crítica.

Correlación	Error promedio (K) Mezcla Binario Hidrocarburo/Hidrocarburo	Error promedio (K) Mezcla Binario Hidrocarburo/CO ₂ ,N ₂ ,H ₂ S,CO	Error promedio (K) Mezcla Hidrocarburo Multicomponente
	135 datos experimentales	430 datos experimentales	233 datos experimentales
Kreglewski	7,35	----	----
Chueh-Prausnitz	3,92	7,93	10,69
Smith-Watson	6,22	----	----
Ekiner-Thodos^{9,10}	7,50	----	----
Li	3,44	10,17	10,70
Chueh-Prausnitz simplificada	4,28	----	----
Grieves-Thodos	7,17	----	----
Barner-Quinlan	10,72	----	----

El trabajo presentado por Calvin et al. también se enfoca en el estudio de correlaciones para determinar la presión crítica. En el análisis de 967 mezclas de hidrocarburos con cuatro correlaciones, Calvin et al. encuentran que con la ecuación presentada por Kreglewski-Kay se obtiene el error promedio más bajo (Tabla 4).

La correlación de Kreglewski-Kay posee la siguiente forma:

$$p_c = p_{sc} (1 + (5.808 + 4.93\omega)((T_c/T_{sc}) - 1)) \quad (1.4)$$

Donde p_{sc} es la presión pseudo-crítica, T_{sc} es la temperatura pseudo-crítica, ω es el factor acéntrico de la mezcla, y T_c es la temperatura crítica de la mezcla.

Tabla 4. Evaluación realizada por Calvin, a las correlaciones de presión crítica.

Correlación	Error promedio (MN/m ²)
	Mezcla Binario Hidrocarburo/Hidrocarburo
	967 datos experimentales
Kreglewski-Kay	0.134
Chueh-Prausnitz	0.197
Smith-Watson	0.222
Ekiner-Thodos ^{9,10}	0.416

Del análisis realizado por Calvin y colaboradores se puede concluir que las mejores opciones para estimar la temperatura y presión crítica son la correlación de Li y Kreglewski-Kay respectivamente. Lo anteriormente descrito se fundamenta en la simplicidad de las correlaciones y las bajas desviaciones reportadas con respecto a los datos experimentales.

1.3 Relaciones de equilibrio

Una de las variables involucradas en el cálculo flash de sustituciones sucesivas son las denominadas relaciones de equilibrio. Para la primera iteración asociada con este cálculo, es requerido un primer estimado de esta variable. Mientras más cercano se encuentre este estimado al valor final, los problemas de divergencia disminuyen y la convergencia será alcanzada en forma más rápida. De aquí surge la importancia de obtener buenos estimados de las relaciones de equilibrio para cada uno de los componentes del sistema.

Las relaciones de equilibrio, indican la partición de cada componente entre la fase líquida y gaseosa. En realidad esta se define como la relación de la fracción molar del componente en la fase gaseosa (y_i) a la fracción molar del componente en la fase líquida (x_i), la cual matemáticamente viene expresada de la siguiente forma:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}, \quad (1.5)$$

A presiones por debajo de los 100 psia, la combinación de la ley de Raoult y la ley de Dalton proveen un medio simplificado para obtener las constantes de equilibrio. La ley de Raoult plantea que la presión parcial que ejerce un gas en una mezcla, es función de la presión de vapor del componente y la fracción molar del líquido.

$$p_i = x_i p_{vi}, \quad (1.6)$$

Por su parte Dalton plantea, que la presión parcial de un componente es función de su fracción molar en el gas y la presión total del sistema.

$$p_i = y_i p, \quad (1.7)$$

Si combinamos la ecuación 1.6 y 1.7, podemos llegar a la expresión de constantes de equilibrio para soluciones ideales, la cual es función de la temperatura del sistema (por la presión de vapor) y la presión total del sistema.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_{vi}}{p}, \quad (1.8)$$

La expresión anterior posee limitaciones, ya que la ley Dalton y la de Raoult consideran gases y soluciones ideales. Las deficiencias de esta aproximación se hacen evidentes a altas presiones, donde los valores calculados se desvían en forma apreciable de datos experimentales.

Actualmente se conoce que para soluciones, las relaciones de equilibrio no sólo dependen de presión y temperatura, sino que también la composición de la mezcla tiene un efecto sobre estas.

$$K_i = K(p, T, z_i), \quad (1.9)$$

Hoy en día se pueden encontrar un gran número de relaciones para calcular estos coeficientes de equilibrio o de reparto, las cuales van desde expresiones muy sencillas a funciones extremadamente complejas. En este trabajo se presentan cuatro correlaciones empíricas para estimar las constantes de equilibrio, las cuales se caracterizan por ser bastantes simples y fáciles de implementar. A continuación se detallan cada una de estas.

1.3.1 Correlación de Wilson

Wilson¹⁵ propone una expresión termodinámica simplificada, la cual es derivada básicamente de la ley de Raoult y la definición de factor acéntrico. La expresión matemática de la correlación se muestra a continuación:

$$K_i = \left(\frac{p_{ci}}{p} \right) \exp \left[5,37 \left(1 + \omega_i \right) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right], \quad (1.10)$$

Donde:

p_{ci} = presión crítica del componente “i” (psia)

p = presión del sistema (psia)

T_{ci} = temperatura crítica del componente “i” (°R)

T = temperatura del sistema (°R)

ω_i = factor acéntrico del componente “i”

Es importante destacar que la correlación de Wilson se puede derivar de la ecuación de Hoffman¹⁶ al igual que la de Standing, solo con las sustituciones de $a = \log(p_{sc})$, $c=1$ y

la correlación para el factor acéntrico de $\omega_i = \frac{3}{7} \frac{T_{bi}/T_{ci}}{1 - T_{bi}/T_{ci}} \log(p_{ci}/p_{sc}) - 1$

Esta correlación genera resultados confiables por debajo de los 500 psia, presiones superiores a esta, no aseguran la confiabilidad de los valores estimados con la misma.

1.3.2 Correlación de Whitson-Torp

Whitson y Torp¹⁷ introducen una serie de modificaciones a la ecuación de Wilson, para mejorar las predicciones a altas presiones. La correlación de Whitson-Torp presenta la siguiente forma:

$$K_i = \left(\frac{P_{ci}}{P} \right)^{A-1} \left(\frac{P_{ci}}{P} \right) \exp \left[5,37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right], \quad (1.11)$$

Donde:

$$A \equiv 1 - [(p - 14,7)/(p_k - 14,7)]$$

n = es un exponente que varía entre 0,5-0,8 dependiendo del fluido (por default 0,6)

p_k = presión de convergencia

De acuerdo a la ecuación 1.11, la modificación hecha por Whitson-Torp a la correlación de Wilson, consiste fundamentalmente en la adición de una nueva variable denominada presión de convergencia.

La Figura 4, muestra un gráfico de constantes de equilibrio versus presión (a una temperatura determinada), en donde se puede identificar una presión a la cual las relaciones de equilibrio para todos los componentes se hacen igual a la unidad ($K_i = 1$). Esta es la denominada presión de convergencia, la cual es fuertemente influenciada por la composición de la mezcla. Este parámetro es de gran utilidad ya que es empleada en muchas correlaciones de relaciones de equilibrio para introducir en cierta forma el efecto de la composición. Un cálculo formal de esta variable requiere de algoritmos iterativos. En la actualidad se disponen de simples correlaciones para estimar esta propiedad con buena precisión.

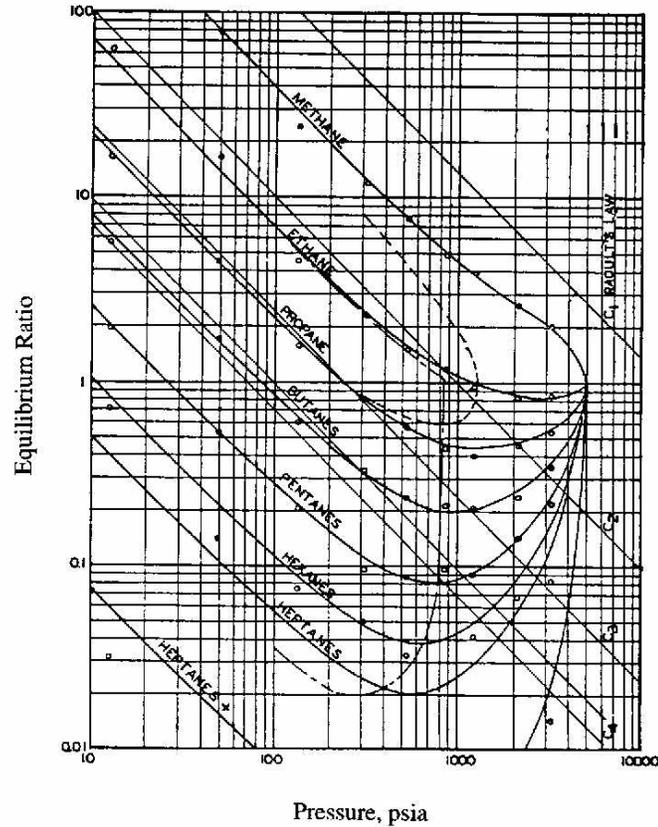


Figura 4. Relaciones de equilibrio de una mezcla de hidrocarburo a 322 °K¹⁸.

1.3.3 Correlación de Standing

Standing¹⁹ presenta una correlación bastante simple, construida con las relaciones de equilibrio reportadas por Katz y Hatchmuth²⁰ para muestras recombinadas de gas y crudo de la arena Wilcox, del campo de la ciudad de Oklahoma (gravedad API del crudo de 38.4°). Los valores de las relaciones de equilibrio corresponden a presiones de 14, 200, 400, 600, 800 y 1000 psia, a las temperaturas de 40, 120 y 200 °F.

La ecuación que se utiliza como base para correlacionar los datos de Katz y Hatchmuth, es la propuesta por Hoffman et al.:

$$\log(K_i * p) = f \left[b \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (1.12)$$

Donde:

K_i = relación de equilibrio de cada componente

p = presión (psia)

T = temperatura (°R)

b = es la pendiente de la recta que conecta el punto crítico y el punto de ebullición atmosférico sobre un gráfico de presión de vapor versus $1/T$

$$= \frac{\log(p_c / 14,7)}{\left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_c} \right)}$$

T_B = punto de ebullición del componente a 14,7 psia (°R)

T_c = temperatura crítica del componente (°R)

p_c = presión crítica del componente (psia)

La función dentro del corchete, es el factor de caracterización de cada componente, designado con la letra “F”.

Para determinar la correlación, el autor genera seis gráficos isobáricos (presiones a la cual se tienen los datos) de $\log(K_i \cdot p)$ versus F, para los 18 componentes que tiene la mezcla, usando los valores de “b” y “ T_B ” reportados en la Tabla 1a del Apéndice A. Posteriormente, estableció la mejor línea recta que se ajusta a los puntos y determinó la pendiente y el valor de la función cuando $F = 0$. La pendiente y el intercepto se graficaron versus la presión, y el mejor ajuste se obtuvo por una ecuación cuadrática. A continuación se resumen los resultados de este estudio:

$$K_i = (1/p) * 10^{(a+cF)}, \quad (1.13)$$

$$F = b \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T} \right), \quad (1.14)$$

$$a(\text{intercepto}) = 1,2 + 4,5(10^{-4})p + 15(10^{-8})p^2, \quad (1.15)$$

$$c(\text{pendiente}) = 0,890 - 1,7(10^{-4})p + 3,5(10^{-8})p^2, \quad (1.16)$$

El uso de estas ecuaciones debería estar restringido a presiones por debajo de 1000 psia y temperaturas entre 40-200 °F. Bajo estas condiciones se evaluó la correlación reportándose desviaciones estándar del orden de un 3,5%.

Cuando se tienen fracciones pesadas, se deben realizar modificaciones a las ecuaciones que se van a utilizar, las cuales son detalladas en el siguiente procedimiento:

a.- Se determina el valor de “ n ”, el cual sirve como base para calcular la temperatura de ebullición y el factor “ b ” de la fracción.

$$n(C_{7+}) = 7,3 + 0,0075T(^{\circ}F) + 0,0016p(\text{psi}), \quad (1.17)$$

b.- Se calcula “ T_B ” y “ b ”

$$b = 1013 + 324n - 4,256n^2, \quad (1.18)$$

$$T_B = 301 + 59,85n - 0,971n^2, \quad (1.19)$$

1.3.4 Correlación de Varotsis

La correlación presentada por Varotsis²¹ permite estimar las relaciones de equilibrio para todos los componentes presentes en un yacimiento de petróleo, incluyendo gases inorgánicos (N₂, CO₂ y H₂S) y la fracción pesada. Varotsis utiliza como base el trabajo de F. Winn²² y la mejora que fue planteada sobre esta por Baker²³. Los autores mencionados anteriormente fundamentan su trabajo en miles de constantes de equilibrio obtenidas experimentalmente.

Para la correlación desarrollada, cada fluido lleva asociado una posición en un mapa, la cual es determinada por las coordenadas “ X ” e “ Y ” dadas por la siguiente ecuación:

$$X \text{ ó } Y = C3 * T^3 + C2 * T^2 + C1 * T + C0, \quad (1.20)$$

Donde los coeficientes C_i , $i = 0-3$, son expresados como una función de la presión aparente P_A del sistema por la siguiente ecuación:

$$C_i = \frac{b_{1i} * P_A^2 + b_{2i} * P_A + b_{3i}}{b_{4i} * P_A^2 + b_{5i} * P_A + P_A + 1}, \quad (1.21)$$

Los coeficientes b_{ij} , donde $j=1-5$, son calculados al fijar las coordenadas $(X;Y)$ de los puntos disponibles sobre el mapa versus P_A . La presión aparente es la presión corregida del sistema, para determinar la diferencia entre el fluido de prueba y el tipo de mezcla que ha sido utilizada para derivar la correlación ($P = 5000$ psi). Los coeficientes b_{ij} , son mostrados en el Apéndice B.

Cuando la presión de convergencia P_k del fluido es menor que 5000 psi, P_A viene dada por la siguiente ecuación:

$$P_A = P * \left(\frac{5000}{P} \right)^Q, \quad (1.22)$$

Donde:

$$Q = \exp((2,91936 + 2337/(5000 - P)) * \ln(P / P_k)), \quad (1.23)$$

Cuando $P_k > 5000$ psi, tendremos

$$P_A = P - Q \left(1 - \frac{P}{P_k} \right)^{0,3} \left/ \left(1 + 3,101818 * |1 - P / 5000|^{2,717366} \right) \right., \quad (1.24)$$

Donde:

$$Q = 6,0943 * (P_k - 5000)^{0,6} * (P / 5000)^{2,2}, \quad (1.25)$$

Para el cálculo de la presión de convergencia del crudo se utiliza la formulación recomendada por Standing²⁴.

$$P_K = 60 * MW_{C/+} - 4200, \quad (1.26)$$

Para gases condensados la siguiente expresión es propuesta:

$$P_K = \exp(10,540064 - (1,475 + 6,15 * (C6 / C1)) * (1 - CN2)), \quad (1.27)$$

Donde C6 es la composición molar C6 del fluido incluyendo los gases inorganicos, C1 y CN2 es la fracción molar del metano y la del nitrógeno respectivamente.

Es importante señalar que el cálculo formal de P_k , requiere grandes esfuerzos y tiempos de cómputos, pero para este estudio se utilizó la correlación de Standing, que genera resultados próximos a los valores reales.

Cada componente puro es representado en el mapa, por su propio conjunto de coordenadas (X_i, Y_i) . Estas coordenadas son calculadas como una función de los factores acéntricos de los componentes, por las ecuaciones:

$$X_i = \frac{-92,779 * \omega^2 + 9,8631 * \omega + 8,5905}{3,524 * \omega^2 + 3,3073 * \omega + 1}, \quad (1.28a)$$

$$Y_i = \frac{30,8689 * \omega^2 - 9,0277 * \omega + 2,1606}{14,3127 * \omega^2 - 4,1398 * \omega + 1}, \quad (1.28b)$$

Para gases permanentes, las siguientes coordenadas son propuestas:

$$N_2 (9,5041; 2,1596), \quad CO_2 (7,3949; 2,1566), \quad H_2S (7,9482; 1,2306)$$

Para las fracciones pesadas, la siguiente correlación es propuesta:

$$X_i = -0,0473594 * MW_{C7+} + 4,1557 \quad (1.29a)$$

$$Y_i = 0,828721 * 10^{-4} * MW_{C7+} + 2,1271 \quad (1.29b)$$

La línea recta que une las coordenadas (X, Y) a la presión y temperatura del sistema, con la posición de cada componente en el mapa (X_i, Y_i) ; intercepta el eje del valor de la constante al punto que corresponde el valor en el equilibrio del constituyente seleccionado. El valor estimado de K , es dado por:

$$\log K_i = -2,9993 + 0,671284 * \left(\left(\frac{Y}{Y - Y_i} - \frac{X}{X - X_i} - 3,97812 * \frac{1}{Y - Y_i} \right) / \left(\frac{-1}{X - X_i} + 0,005515 * \frac{1}{Y - Y_i} \right) \right) \quad (1.30)$$

La correlación fue probada con tres tipos de fluidos: gas condensado, petróleo volátil y crudo negro. En paralelo se estima el valor de las constantes con la correlación de Wilson, encontrando que en todos los casos, la nueva correlación genera mejores estimados que la de Wilson.

1.4 Ecuaciones de estado (EOS)

Desde que Van der Waals presentó su ecuación de estado; un gran interés fue concentrado por representar el comportamiento Presión-Volumen-Temperatura (PVT) de los fluidos usando las ecuaciones de estado²⁵. Estas expresiones van de simples ecuaciones con una ó dos constantes, a formas más complejas que pueden llegar hasta las 50 constantes. Las ecuaciones que incluyen mayor número de términos y que gozan de mayor popularidad son: Benedict-Webb-Rubin²⁶, Strobridge²⁷, la forma virial de Onnes²⁸ donde el volumen esta a la decimoséptima potencia y Martín-Stanford²⁹. Las ecuaciones mencionadas anteriormente, suelen ser utilizadas para trabajos que ameriten una alta precisión. Para representar los datos PVT y cálculos de propiedades termodinámicas simples, no son recomendables estas ecuaciones, dada la tediosa manipulación de procesos iterativos y los excesivos cómputos que hay que realizar.

Por otra parte, se tienen ecuaciones de estados con un menor número términos, las cuales son más atractivas por la simplicidad de los cálculos asociados a esta. El mayor porcentaje de este grupo esta representado por las ecuaciones cúbicas en volumen, y entre las más relevantes tenemos: Van der Waals³⁰, Clausius³¹, Berthelot³², tercer grado virial Onnes³³, Redlich-Kwong³⁴, Wilson³⁵, Barner-Pigford-Schreiner³⁶, Martín³⁷, Lee-Edmister³⁸, Soave³⁹, Dingrani-Thodos⁴⁰, Usdin-McAuliffe⁴¹, Redlich⁴², Peng Robinson⁴³, Fuller⁴⁴ y Won⁴⁵.

De las ecuaciones mencionadas anteriormente, una de las que fue más utilizada en la industria petrolera es la de Redlich-Kwong (1949), sobre la cual se han planteado una serie de modificaciones (Redlich Dunlop, 1963; Chueh-Prausnitz, 1967; Wilson, 1969; Zudkvitch-Joffe, 1970, y otras), hasta llegar a la planteada por Soave (1972) la cual es de gran aceptación en la actualidad, debido a la precisión presentada para los cálculos de equilibrio de vapor. Sin embargo algunos inconvenientes se han reportados al usar estas ecuaciones. El más evidente se refiere a los valores reportados de la densidad de los líquidos, los cuales presentan desviaciones de 7 a 25% (cerca de la región crítica) de los datos reportados en la literatura. Aunque no puede esperarse que una ecuación de estado con dos constantes genere una predicción precisa para todas las propiedades termodinámicas, con la ecuación planteada por Peng-Robinson (1976) los valores que se predicen para la densidad de los líquidos y vapor presentan una muy baja desviación con respecto a los valores experimentales (ver Figura 5). El punto anterior y la simplicidad de la ecuación de Peng-Robinson, generan un gran atractivo sobre esta ecuación de estado, lo cual refleja el por qué esta EOS, es la más utilizada en la industria petrolera.

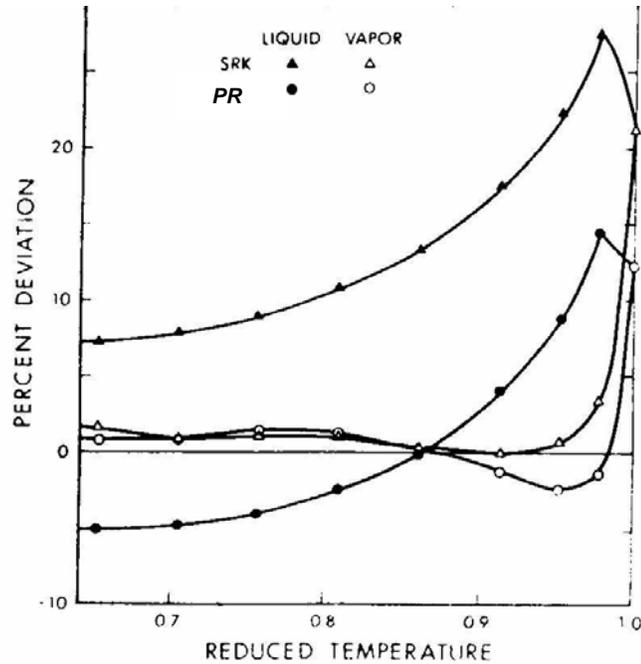


Figura 5. Comparación de la predicción del volumen molar para n-butano saturado con Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson

La ecuación de Peng-Robinson se deriva prácticamente de la ecuación de Van der Waals, con la modificación de ciertos términos. A continuación se muestra una descripción de la misma.

Las ecuaciones de estado generalmente expresan la presión, como la suma de dos términos, una presión de repulsión P_R y una presión de atracción P_A :

$$P = P_R + P_A, \quad (1.31)$$

De la expresión presentada anteriormente se observa que Peng-Robinson mantiene el término de repulsión, planteado por van der Waals de la ecuación de una esfera rígida, el cual viene dado:

$$P_R = \frac{RT}{v-b}, \quad (1.32)$$

El término de atracción puede ser expresado de la siguiente forma

$$P_A = -\frac{a}{g(v)}, \quad (1.33)$$

Donde $g(v)$ es una función del volumen molar “ v ” y la constante “ b ”, la cual esta relacionada con el tamaño de las esferas rígidas. El parámetro “ a ” puede ser relacionado como una medida de las fuerzas intermoleculares de atracción. Para los puntos críticos, donde la primera y segunda derivada de la presión con respecto al volumen son iguales a cero, uno puede obtener una expresión de a y b para los puntos críticos en términos de las propiedades críticas (ver Figura 2). Usualmente el valor de “ b ” es independiente de la temperatura.

Peng-Robinson introduce para el término de atracción la siguiente expresión:

$$P_A = -\frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)}, \quad (1.34)$$

Lo cual conlleva a una expresión final de:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)}, \quad (1.35)$$

La ecuación anterior puede ser presentada de la siguiente forma

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0, \quad (1.36)$$

Donde:

$$A = \frac{a(T_c)\alpha(T_r, \omega)P}{R^2T^2}, \quad (1.37)$$

$$B = \frac{P \cdot b}{RT}, \quad (1.38)$$

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}, \quad (1.39)$$

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2T_c^2}{P_c}, \quad (1.40)$$

$$b(T_c) = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}, \quad (1.41)$$

$$Z_c = 0.307, \quad (1.42)$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + \kappa(1 - T_r^{1/2}), \quad (1.43)$$

$$k = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2, \quad (1.44)$$

La fugacidad, parámetro fundamental en los cálculos de equilibrio termodinámico, puede derivarse de la expresión siguiente:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z, \quad (1.45)$$

La cual genera como resultado para mezclas

$$\ln \frac{f_k}{x_k P} = \frac{b_k}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \times \left(\frac{2 \sum_i x_i a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B} \right), \quad (1.46)$$

En la ecuación anterior el subíndice k se refiere al componente, mientras que la carencia del mismo indica que es de la muestra total. Para este último caso se utilizan las reglas de mezclados, las cuales son desarrolladas en el siguiente tópico.

1.5 Reglas de mezclado

Existen ecuaciones que permiten inferir las propiedades PVT de una mezcla utilizando como base la información de los componentes que la constituyen. Estas ecuaciones son las denominadas reglas de mezclado⁴⁶. Típicamente una regla de mezclado expresa un parámetro Q_m , en términos de la composición y los parámetros de los componentes puros, tal como se muestra en la ecuación 1.47.

$$Q_m = \sum_i \sum_j y_i y_j Q_{ij}, \quad (1.47)$$

En la ecuación anterior las fracciones y_i se refiere a la composición en la fase de vapor o a la fase líquida. Q_{ij} es determinado bajo ciertas reglas, las cuales son llamadas “reglas de combinación”, y para las cuales se puede utilizar una media aritmética o geométrica, tal como se muestra a continuación:

$$Q_{ij} = \frac{Q_{ii} + Q_{jj}}{2}, \quad (1.48)$$

$$Q_{ij} = (Q_{ii} Q_{jj})^{1/2}, \quad (1.49)$$

Para mejorar las ecuaciones se introduce el parámetro de interacción binario k_{ij} , el cual es determinado por regresiones con datos experimentales. La expresión final puede venir dada por:

$$Q_{ij} = (1 - k_{ij}) \frac{(Q_{ii} + Q_{jj})}{2}, \quad (1.50)$$

$$Q_{ij} = (1 - k_{ij}) (Q_{ii} Q_{jj})^{1/2}, \quad (1.51)$$

Toda la discusión anterior fue realizada en forma general, a continuación veremos el enfoque que se le da a este tópico, cuando se trabajan con ecuaciones de estados.

1.5.1 Reglas de mezclado para ecuaciones de estado

Las reglas de mezclado son implementadas en el cálculo de las constantes “ a ” y “ b ” de las ecuaciones de estado para las mezclas. Analizando la constante “ b ” se puede interpretar que esta es proporcional al tamaño de las moléculas y asumiendo que las mismas poseen formas esféricas⁴⁷, se puede llegar a promediar los diámetros de las moléculas de la siguiente forma:

$$b^{1/3} = \sum_{i=1}^m y_i b_i^{1/3}, \quad (1.52)$$

Otra posibilidad, es tomar el promedio de los volúmenes moleculares y obtener una relación más simple:

$$b = \sum_{i=1}^m y_i b_i, \quad (1.53)$$

Cualquiera de las dos expresiones presentadas anteriormente, tiene un sentido correcto de una regla de mezclado y ambas fueron construidas a partir de suposiciones arbitrarias. La última expresión es la más utilizada, dada su simplicidad.

El tratamiento del término “ a ” se hace de manera diferente, ya que el mismo está asociado con la fuerza de atracción entre dos moléculas. Para la mezcla se puede expresar “ a ” como un promedio de todos los pares moleculares:

$$a = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j a_{ij}, \quad (1.54)$$

Donde “ a_{ij} ” es una medida de la fuerza de atracción entre la molécula “ i ” y la molécula “ j ”. Si es la misma especie química ($i=j$), el término “ a_{ij} ” es referido a la sustancia pura. El segundo paso que se debe seguir es buscar la forma de expresar “ a_{ij} ” en función de a_i y a_j . Este constituye uno de los problemas claves en equilibrios termodinámicos: dada la información de dos componentes puros, ¿cómo se pueden inferir las fuerzas intermoleculares en una mezcla de estos dos fluidos?. Bajo ciertas condiciones límites las fuerzas intermoleculares se pueden relacionar de forma sencilla, pero no se tiene el conocimiento suficiente para establecer un método confiable para estimar esta variable. La opción más común consiste en utilizar la ecuación empírica, desarrollada por Berthelot.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}, \quad (1.55)$$

La ecuación anterior representa la media geométrica y fue implementada por van der Waals y sus seguidores para muchos de sus trabajos. A la ecuación de Berthelot, todavía se le debe anexar el término de interacción binaria y el cual posee la siguiente forma:

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \sqrt{a_i a_j}, \quad (1.56)$$

Los términos δ_{ij} , son los coeficientes de interacción binarios, los cuales son independientes de la presión, temperatura y composición. Es recomendable para su obtención, realizar el ajuste de la ecuación de estado con los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor⁴⁸. Los coeficientes de interacción binaria tienen valores diferentes para cada par binario y varían de una ecuación de estado a otra. Para los pares hidrocarburo-hidrocarburo, estos parámetros son pequeños con respecto a la unidad, y ellos dependen principalmente de la relación de los tamaños de las moléculas.

Para las ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson, la regla de mezclado viene dada por las ecuaciones 1.53 - 1.56.

Ecuaciones de estado con un mayor número de constantes, pueden generar una mejor representación de las propiedades volumétricas. A medida que se incrementa el número de constantes, se requerirán de un mayor número de reglas de mezclado. Dado a que estas reglas están sujetas a mucha incertidumbre, es observado que ecuaciones que contienen dos o tres constantes sean más atractivas para predecir el comportamiento de mezcla. El punto anterior se puede ver claramente reflejado, por la gran preferencia en la industria petrolera de implementar ecuaciones de estado como la de Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong.

1.6 Cálculo Flash (equilibrio líquido-vapor con ecuaciones de estado)

El cálculo flash con ecuaciones de estado constituye la herramienta básica para los cálculos de equilibrio líquido-vapor. Estos algoritmos nos permiten determinar, la cantidad de cada fase que compone el sistema, sus propiedades y la composición de cada uno de sus componentes. Para estos cálculos se utiliza como datos de entrada, la composición total, presión y temperatura del sistema.

El algoritmo de equilibrio líquido-vapor esta fundamentado en las siguientes definiciones y ecuaciones: balance de material global ó total, relaciones de equilibrio, balance material de los componentes, ecuación restrictiva de las composiciones de las fases y el equilibrio de fases termodinámicos.

a.- Balance de material total

$$L + V = 1, \quad (1.57)$$

b.- Balance de material para cada componente dentro del fluido

$$Lx_i + Vy_i = z_i; \quad 1 < i < n \quad (1.58)$$

c.- Relaciones de equilibrio líquido-vapor

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}, \quad (1.59)$$

d.- Ecuaciones restrictivas

$$\sum_{i=1}^{Nc} z_i = 1, \quad (1.60a)$$

$$\sum_{i=1}^{Nc} y_i = 1, \quad (1.60b)$$

$$\sum_{i=1}^{Nc} x_i = 1, \quad (1.60c)$$

e.- El criterio para definir el equilibrio termodinámico es la igualdad de fugacidades de cada componente en cada fase (ver Apéndice C)

$$f_{il} = f_{iv} \quad (1.61)$$

Donde:

L = fracción de líquido

V = fracción de vapor

x_i = fracción molar del componente “ i ”, en la fase líquida

y_i = fracción molar del componente “ i ”, en la fase de vapor

z_i = fracción del componente “ i ”, en el sistema total

K_i = relación de equilibrio para el componente “ i ”

f_{il} = fugacidad del componente “ i ” en la fase líquida

f_{iv} = fugacidad del componente “ i ” en la fase de vapor

Aunque todas las rutinas de sustituciones sucesivas siguen el esquema general mostrado en la Figura 13, cada una de estas presenta puntos característicos, los cuales son descritos a continuación.

1.6.1 Modelo de Rachford-Rice⁴⁹

El modelo presentado por Rachford y Rice es considerado como el precursor de los algoritmos para cálculo flash de sustituciones sucesivas. El valioso aporte de este modelo proviene de la deducción de una función que relaciona las constantes de equilibrio, composición total y fracción de vapor. La deducción de esta expresión es detallada a continuación.

a.- Sustituyendo (1.57) y (1.59) en (1.58)

$$z_i = (1 - V)x_i + VK_i x_i, \quad (1.62)$$

b.- Sacando factor común de V , de la expresión anterior y despejando x_i

$$x_i = \frac{z_i}{(1-V)+VK_i}, \Rightarrow x_i = \frac{z_i}{1+(K_i-1)V}, \quad (1.63)$$

c.- Si despejamos x_i , de la ecuación 1.59 y sustituyendo en la expresión anterior se obtiene:

$$\frac{y_i}{k_i} = \frac{z_i}{1+(K_i-1)V}, \Rightarrow y_i = \frac{k_i z_i}{1+(K_i-1)V}, \quad (1.64)$$

d.- Del balance de material total en cada fase tenemos

$$\sum_{i=1}^{nc} y_i = \sum_{i=1}^{nc} x_i = 1, \quad (1.65)$$

En la expresión anterior sustituimos (1.63) y (1.64), obteniéndose:

$$\sum_{i=1}^{nc} (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^{nc} \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + (K_i - 1)V} = 0, \quad (1.66)$$

La ecuación 1.66, es de la forma $F(V, K_1, K_2, \dots, K_n, z_1, z_2, \dots, z_n) = 0$. Para un conjunto de valores de k_i , y z_i deberían ser resueltas para encontrar el valor de la fracción de vapor “V”.

De ciertas consideraciones físicas, Rachford-Rice recomiendan el estudio en la región delimitada por el intervalo [0 1] en la cual se debería encontrar una sola raíz, si llegase a existir en estos límites. Adicionalmente, se tiene que la derivada de la ecuación 1.66 con respecto a “V”, será siempre negativa.

$$\sum_{i=1}^{nc} \frac{-(k_i - 1)^2 z_i}{[(k_i - 1)V - 1]^2} = \frac{\partial F}{\partial V}, \quad (1.67)$$

La función “F”, debe estar por encima del eje “x” del lado izquierdo de la raíz y por debajo del lado derecho (tal como se muestra en la Figura 6).

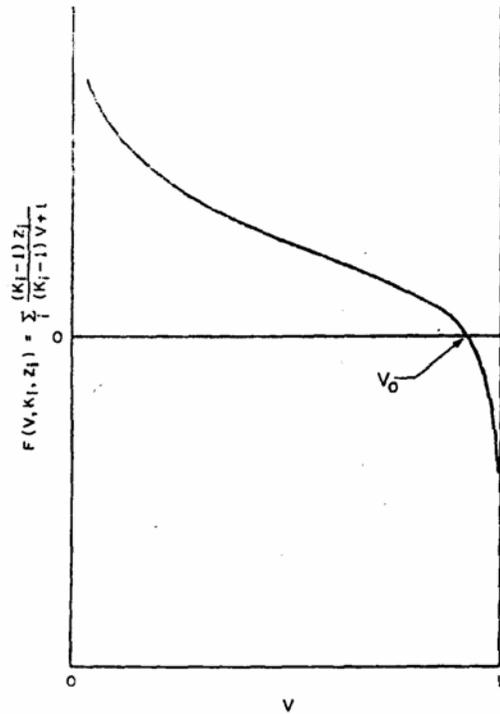


Figura 6. Gráfica tipo de la ecuación de Rachford-Rice ⁴⁹

Para determinar el valor de “V” utilizando la ecuación 1.66, el autor recomienda el siguiente procedimiento:

a. Realizar la división del eje “x”, en 2^n segmentos, determinados $(k-1)2^{-n} \leq V < k2^{-n}$, ($k=1,2,\dots,2^n$) y donde la raíz debería estar localizada en algunos de estos subintervalos.

b. En la ecuación 1.66 sustituir el valor $V = 0,5$; si la función toma un valor mayor que cero, entonces V_0 es menor a 0,5; de lo contrario es mayor.

c. Con los resultados anteriores se va evaluando la función en los siguientes intervalos para ir acotando la localización de la solución. La determinación de los puntos a evaluar es de la forma: $T_0=0.5$, $T_1=T_0 \pm 2^{-2}$, $T_2=T_1 \pm 2^{-3}$,, $T_{n-1}=T_{n-2} \pm 2^{-n}$. El signo en las expresiones anteriores proviene del valor de la función en la iteración anterior.

La metodología propuesta no presenta los inconvenientes de los métodos fundamentados en los cálculos de la derivada de la función. La interferencia ocurre en el procedimiento de interpolación y extrapolación dado a que los valores de la derivada en

algunos puntos son muy altos. Esto ocurre generalmente cuando la solución de la ecuación 1.66 es cercana a cero ó uno.

1.6.2 Modelo de Whitson-Michelsen (Flash Negativo)⁵⁰

Los métodos convencionales para cálculos de equilibrio líquido-vapor, suelen restringir la búsqueda de la solución de la ecuación de Rachford-Rice (1.66) al intervalo $[0, 1]$. El criterio anterior está sustentado en la obtención de fracciones de vapor (o líquido) con significado físico.

Realizando un análisis detallado a la ecuación Rachford-Rice la cual es representada en la Figura 7, se observan una serie de asintotas las cuales están presentes para valores de $\beta = 1/(1 - K_i)$. Aunque soluciones a la ecuación 1.66 son encontrados entre todas las asintotas, solo aquella que está localizada entre las asintotas $\beta_{min} = 1/(1 - K_{max})$ y $\beta_{max} = 1/(1 - K_{min})$, es la única que genera composiciones de fases (y_i, x_i) que no son negativas.

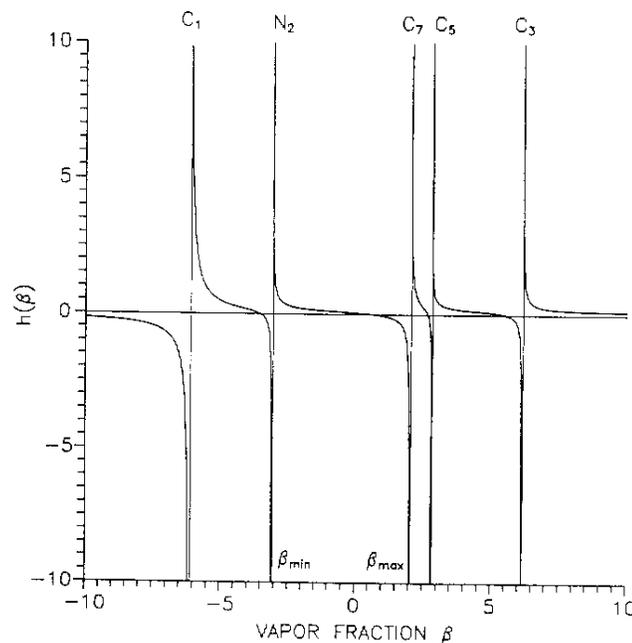


Figura 7. Ecuación de Rachford-Rice $h(\beta)$ para una mezcla de cinco componentes, mostrando la solución β , donde $\beta_{min} < \beta < \beta_{max}$.

Los autores del presente trabajo proponen dos modificaciones a las metodologías convencionales: la búsqueda de la solución (β) de la ecuación de Rachford-Rice en el

intervalo $[\beta_{\min} \beta_{\max}]$, y utilizar siempre el valor de β para el cálculo de composiciones molares, aun cuando, el valor obtenido se encuentra fuera del intervalo 0 - 1. El trabajar con los límites planteados, produce una mayor eficiencia del algoritmo en las regiones cercanas al límite de fases, debido a que la discontinuidad de los límites impuestos entre 0 y 1, es removida.

Es importante señalar que esta modificación al flash convencional, fue originalmente presentado por Li y Nghiem ⁵¹, los cuales incorrectamente sugieren que la fracción de vapor como variable puede tomar cualquier valor, y donde esta debería estar limitada a $\beta_{\min} < \beta < \beta_{\max}$. Neoschil y Chambrete (1978), también sugieren en un trabajo no publicado, la idea de permitir que el valor de la fracción de vapor exceda los límites entre 0-1, usando relaciones de equilibrio de la presión de convergencia.

El obtener soluciones de la ecuación de Rachford-Rice que puedan estar fuera del intervalo convencional [0 1], es una característica que permite utilizar el flash negativo para realizar pruebas de estabilidad de fases. La forma en que deben interpretarse los resultados se muestra a continuación:

$\beta > 1 \rightarrow$ el sistema esta compuesto sólo por la fase de vapor

$\beta < 0 \rightarrow$ el sistema esta compuesto sólo por la fase líquida

$0 < \beta < 1 \rightarrow$ el sistema esta compuesto por fase líquida y vapor

El flash negativo como prueba de estabilidad de fases, posee sus limitaciones. Para representar el punto anterior, se puede observar la Figura 8, la cual representa un diagrama de fase P-T para una mezcla etano-nbutano (50:50), calculada con la ecuación de estado de Peng-Robinson. En esta figura se representa con líneas azules segmentadas, la denominada envolvente de presión de convergencia. Para condiciones de presión y temperatura que superen este límite, el flash negativo converge a la solución trivial ($K_i = 1$), careciendo de validez todo resultado obtenido en esta región (excepto en el punto crítico).

La metodología propuesta por Whitson-Michelsen es validada con diferentes herramientas como: el criterio de plano tangente para estabilidad de fases, diagramas ternarios, análisis de energía libre de Gibbs, etc.

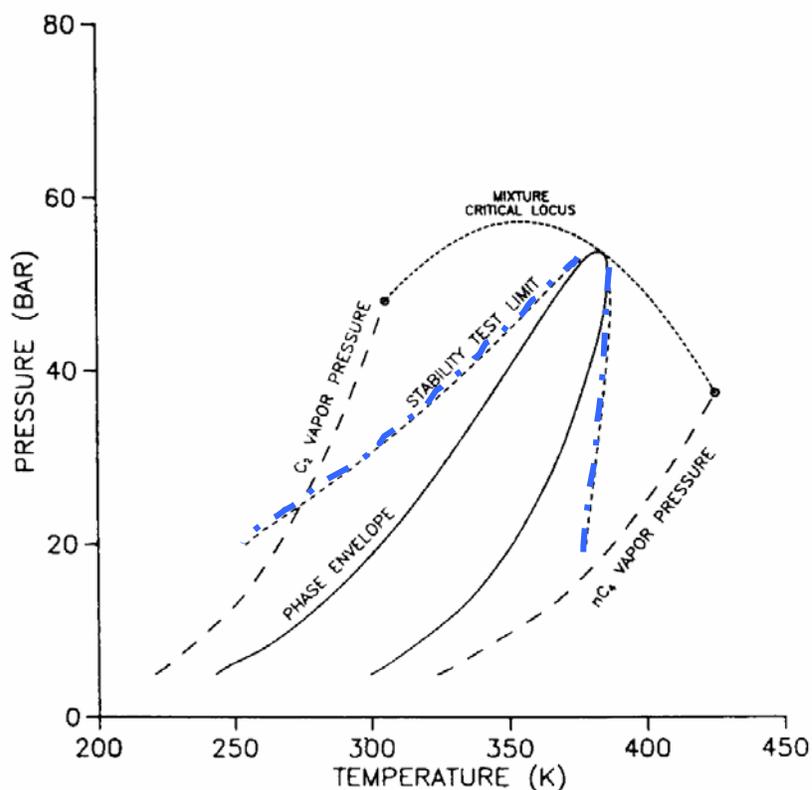


Figura 8. Diagrama de fase para una mezcla binaria, etano-nbutano (50:50).

1.6.3 Modelo de Leibovici-Neoschil⁵²

Uno de los algoritmos básicos para calcular el equilibrio líquido-vapor, es un proceso iterativo en donde la ecuación presentada por Rachford-Rice (ecuación 1.66) es resuelta repetidamente, para un conjunto de relaciones de equilibrio. La permanente actualización de las constantes de equilibrio es realizada hasta cumplirse la restricción de igualdad de fugacidades.

Resolviendo la ecuación de Rachford-Rice se han encontrado serios inconvenientes en dos situaciones límites:

- a. Alguno de los componentes livianos, se encuentre en una pequeña proporción en la corriente de alimentación y la solución es cercana a 0, ó
- b. un componente pesado este presente en el sistema en una baja proporción, y la solución esta en muy cerca a 1.

La solución de la ecuación de Rachford-Rice (1.66) se encuentra localizada en el intervalo (α_L, α_R) , y donde estos límites vienen dados por:

$$\alpha_L = -\frac{1}{K_{max} - 1} (< 0), \quad (1.68)$$

$$\alpha_R = \frac{1}{1 - K_{min}} (> 1), \quad (1.69)$$

Usando el nuevo intervalo restringido por las dos asintotas, se puede establecer la solución del sistema con un menor número de iteraciones. Se debe asumir que se tienen por lo menos una relación de equilibrio mayor que la unidad y una relación de equilibrio menor a la unidad.

Una mejor delimitación de este intervalo puede ser obtenida, tomando en consideración que ninguna de las fracciones molares de la fase líquida y de vapor, pueden exceder la unidad. Del hecho anterior se puede demostrar que la solución del sistema esta localizada en el intervalo definido por:

$$V_L = \text{Máximo} \frac{K_i Z_i - 1}{K_i - 1}, \quad \text{para } K_i > 1, \text{ y } Z_i > 0, \quad (1.70)$$

$$V_R = \text{Mínimo} \frac{1 - Z_i}{1 - K_i}, \quad \text{para } K_i < 1, \text{ y } Z_i > 0, \quad (1.71)$$

Para determinar el valor de “V”, se ha encontrado que es mucho más eficiente resolver la ecuación:

$$G(V) = (V - \alpha_L) * (\alpha_R - V) * \sum_{i=1}^n \frac{(K_i - 1)}{1 + (K_i - 1)V} = 0, \quad (1.72)$$

La solución de la ecuación anterior asegura que $\alpha_L < V_L < V < V_R < \alpha_R$. Esta transformación fue derivada por la analogía con el problema de dos componentes, donde la función puede presentarse localmente como la suma de dos hipérbolas.

$$F(V) = \frac{A}{V - \alpha_L} - \frac{B}{\alpha_R - V}, \quad (1.73)$$

El método es evaluado con un grupo de muestras (no son reportados los datos) y para las cuales el autor utiliza el método de Newton combinado con el de bisección.

1.6.4 Modelo de Mehra-Heidemann-Aziz⁵³

El cálculo de equilibrio líquido-vapor con ecuaciones de estado se fundamenta en una serie de ecuaciones no lineales, las cuales para los métodos de sustituciones sucesivas son reducidas a una simple ecuación con una sola incógnita (ecuación de Rachford-Rice). Estos métodos están caracterizados por su lenta convergencia en las adyacencias del punto crítico. El trabajo de Mehra y colaboradores desarrollan mejoras en el algoritmo, para acelerar la convergencia sin grandes esfuerzos computacionales.

a. Equilibrio

El estado de equilibrio es definido como un estado de mínima energía libre de Gibbs, para una determinada presión y temperatura. Para un sistema líquido-vapor, la energía libre de Gibbs viene dada por:

$$G/RT = G^o/RT + \sum_{l=1}^{nc} (n_{iv} \ln(f_{iv}) + n_{il} \ln(f_{il})), \quad (1.74)$$

Donde nc es el número de componentes, n_i son los moles del componente i presentes en la fase, f_i es la fugacidad, y los subíndices “ l ” y “ v ” se refieren a la fase líquida y de vapor.

En un sistema cerrado, los moles de los componentes están restringidos por relaciones de balances de masa, ya que los moles del componente “ i ” en la fase líquida y gaseosa no pueden variar independientemente.

$$n_{iv} + n_{il} = n_i^T, \quad (1.75)$$

Los elementos del gradiente de la energía libre de Gibbs en el espacio del número de moles del vapor es:

$$g_i = \partial(G/RT)/\partial n_{iv} = \ln(f_{iv}) - \ln(f_{il}), \quad (1.76)$$

La condición necesaria para el equilibrio, es la de gradiente cero:

$$g_i = \ln(f_{iv}/f_{il}) = 0, \quad (1.77)$$

El método de los gradientes altera las composiciones entre las iteraciones, tanto se va moviendo a la dirección de decrecimiento de energía libre, determinada por el signo de la ecuación 1.76.

b. Sustituciones sucesivas

En el algoritmo del método de sustituciones sucesivas, al realizar el proceso iterativo, las constantes de equilibrio para los pasos subsiguientes son corregidas de acuerdo a:

$$(K_i)_{new} = (K_i)_{old} (f_{il} / f_{iv}), \quad (1.78)$$

Al realizar un comparación entre el método anterior con el de gradiente para minimización de energía libre, se puede notar que la ecuación 1.78 puede describirse:

$$\Delta \ln K_i = \partial(G/RT) / \partial n_{iv}, \quad (1.79)$$

En notación vectorial, tendría la forma:

$$\overline{\Delta \ln K_i} = -\overline{g} \equiv -\nabla(G/RT) / \partial n_{iv}, \quad (1.80)$$

Donde \overline{g} es el vector de los elementos en la ecuación 1.76

c. Sustituciones sucesivas acelerado

El propósito de esta publicación es modificar, los pasos del algoritmo de sustituciones sucesivas, por introducir el paso de longitud λ , en la ecuación 1.80:

$$\overline{\Delta \ln K_i} = -\lambda \overline{g}, \quad (1.81)$$

Los métodos de los gradientes son acelerados, por seleccionar de manera óptima el valor de longitud del paso, λ . El primer paso consiste en expandir, la energía libre de Gibbs, en serie de Taylor incluyendo los términos de segundo orden. Tomando los moles en la fase de vapor como variable independiente,

$$\Delta G/RT = \overline{g}^{-T} \overline{\Delta n_v} + \left[\overline{\Delta n_v}^T \underline{J} \overline{\Delta n_v} \right], \quad (1.82)$$

Donde:

$$\underline{J} \equiv \nabla^2(G/RT) = \left\{ \partial \ln f_{iv} / \partial n_{iv} + \partial \ln f_{iv} / \partial n_{iv} \right\}, \quad (1.83)$$

Si la expresión (1.81) es representada en función de $\overline{\Delta \ln K}$, obtenemos

$$\Delta G/RT = \underline{g}^{-T} \underline{U}^{-1} \overline{\Delta \ln K} + \left[\overline{\Delta \ln K}^T \underline{U}^{-T} \underline{JU}^{-1} \overline{\Delta \ln K} \right] / 2, \quad (1.84)$$

Las variaciones en las relaciones de equilibrio entre iteraciones, $\overline{\Delta \ln K}$, es encontrada de la ecuación 1.81, por lo que $\Delta G/RT$ en la ecuación 1.81 y 1.84 son una función cuadrática del escalar λ .

Los tres métodos desarrollados en este trabajo son derivados de las expresiones anteriores, y se definen a continuación.

Alternativa 1

El paso de longitud λ puede ser seleccionado para minimizar “G”, después de la iteración por tomar:

$$\partial(\Delta G/RT) / \partial \lambda = 0, \quad (1.85)$$

Donde $\Delta G/RT$ es obtenida de la ecuación 1.82 y $\overline{\Delta \ln K}$ es dado por 1.81. El resultado es:

$$\lambda = \left(\underline{g}^{-T} \underline{U}^{-1} \underline{\bar{g}} \right) / \left(\underline{g}^{-T} \underline{U}^{-T} \underline{JU}^{-1} \underline{\bar{g}} \right), \quad (1.86)$$

Alternativa 2

Los gradientes varíen de acuerdo a:

$$\underline{\bar{g}}_{new} = \underline{\bar{g}} + \underline{J} \overline{\Delta n_v}, \quad (1.87)$$

En términos de $\overline{\Delta \ln K}$

$$\underline{\bar{g}}_{new} = \underline{\bar{g}} + \underline{JU}^{-1} \overline{\Delta \ln K}, \quad (1.88)$$

La ecuación anterior, $\overline{\Delta \ln K}$ es dado por la ecuación 1.81 y depende de λ .

Una ecuación alternativa a la expresión 1.85, es seleccionar λ , por lo que

$$\partial(\underline{\bar{g}}^T \underline{\bar{g}}) / \partial \lambda = 0, \quad (1.89)$$

Buscar el mínimo en la magnitud del gradiente, a lo largo de la dirección de búsqueda. El resultado de λ es:

$$\lambda = \left(\underline{\bar{g}}^T \underline{U}^{-T} \underline{J}^T \underline{\bar{g}} \right) / \left(\underline{\bar{g}}^T \underline{U}^{-T} \underline{J}^T \underline{U}^{-1} \underline{\bar{g}} \right), \quad (1.90)$$

Alternativa 3

En esta opción se sustituye $\underline{\Delta n}_v = -\lambda \underline{\bar{g}}$, en la ecuación 1.82 y luego cambiamos la derivada de $\Delta G=0$, el valor óptimo de λ es:

$$\lambda = \left(\underline{\bar{g}}^T \underline{\bar{g}} \right) / \left(\underline{\bar{g}}^T \underline{J}^1 \underline{\bar{g}} \right), \quad (1.91)$$

El resultado anterior es el más simple, de todas las expresiones derivadas anteriormente para obtener λ , y puede generar valores anormales de λ .

Ya que los métodos de sustituciones sucesivas no requieren de la manipulación de la matriz Jacobiana y nuestro deseo es evitarla, con la finalidad de obtener la aceleración. Se plantea la siguiente aproximación para minimizar los cálculos:

$$\underline{J} \underline{\Delta n}_v \cong \underline{\bar{g}}_n - \underline{\bar{g}}_{n-1}; \quad (1.92)$$

Donde los subíndices se refieren al número de la iteración.

Los tres algoritmos que han sido presentados anteriormente, usan la siguiente aproximación para actualizar las constantes:

$$\underline{\Delta \ln K} = -\lambda_n \underline{\bar{g}}_n, \quad (1.93)$$

Para inicializar el modelo $\lambda=1$ y la expresión final por método, al sustituir en esta la aproximación de la ecuación 1.92, es:

$$\text{Alternativa 1: } \lambda_n = \left[\left(\underline{\bar{g}}_{n-1}^T \underline{U}^{-1} \underline{\bar{g}}_{n-1} \right) / \left(\underline{\bar{g}}_{n-1}^T \underline{U}^{-1} \left(\underline{\bar{g}}_{n-1} - \underline{\bar{g}}_n \right) \right) \right] \lambda_{n-1}, \quad (1.94)$$

$$\text{Alternativa 2: } \lambda_n = \left\{ \underline{\bar{g}}_{n-1}^T \left(\underline{\bar{g}}_{n-1} - \underline{\bar{g}}_n \right) / \left(\underline{\bar{g}}_{n-1} - \underline{\bar{g}}_n \right)^T \right\} \times \left(\underline{\bar{g}}_{n-1} - \underline{\bar{g}} \right) \lambda_{n-1}, \quad (1.95)$$

$$\text{Alternativa 3: } \lambda_n = \left[\left(\underline{\bar{g}}_{n-1}^T \underline{\bar{g}}_{n-1} \right) / \left(\underline{\bar{g}}_{n-1}^T \left(\underline{\bar{g}}_{n-1} - \underline{\bar{g}}_n \right) \right) \right] \lambda_{n-1}, \quad (1.96)$$

Para los tres algoritmos, solo valores positivos de λ , son esperados. Si se obtienen valores negativos, se toma el valor absoluto. Tal dificultad puede ocurrir en regiones donde la matriz jacobiana es definida positiva. Otra posibilidad es que el valor de λ , sea muy grande y para reducir este errático comportamiento, se verifica la siguiente restricción

$$|\Delta \ln K| = |\lambda g_i| \leq 6, \quad \text{para todo } j \quad (1.97)$$

La cual de no cumplirse conlleva a una actualización de $\lambda=1$ (método convencional de sustituciones sucesivas).

1.6.5 Modelo de Risnes-Jan Ivar Jensen⁵⁴

El trabajo de Risnes y colaboradores es parte de un proyecto de investigación relacionado con el desarrollo de modelos de simulación numérica para procesos de recuperación mejorada. El objetivo principal que se persigue, es generar un método que permita acelerar los algoritmos de sustituciones sucesivas (ASSM) de cálculo flash, de forma tal de reducir el número de iteraciones. Para simuladores numéricos del tipo composicional, el punto anterior es de vital importancia ya que más del 60% del tiempo de cómputo en la simulación, proviene del cálculo flash.

Fundamento

Durante el proceso iterativo del método de sustituciones sucesivas, se realiza la actualización de la constante de equilibrio para cada iteración de la siguiente forma:

$$K_i^{j+1} = K_i^j R_i^j \quad (1.98)$$

Donde K_i es la constante de equilibrio del componente “ i ”, el super-índice se refiere al nivel de iteración, y R_i es la relación de fugacidades f_{iL}/f_{iV} .

Las constantes de equilibrio pueden ser representadas como un producto, comenzando con una relación de equilibrio inicial K_i^o y multiplicando por las relaciones de fugacidades R_i , las cuales se aproximan a la unidad, a medida que el de iteraciones incrementa.

$$K_i = K_i^o \cdot R_i^1 \cdot R_i^2 \cdot R_i^3 \cdot \dots \cdot R_i^j \quad (1.99)$$

Tomando el logaritmo de la expresión anterior, se obtiene:

$$\log K_i = \log K_i^o + \log R_i^1 + \log R_i^2 + \log R_i^3 \dots \log R_i^j \cdot \quad (1.100)$$

Para la primera parte de los cálculos de equilibrio, las relaciones de fugacidades pueden cambiar de valores menores a uno a mayores que uno, causando cambios de signos en la ecuación 1.100. Después de 20 a 50 iteraciones, la situación es caracterizada por una monótona y estacionaria aproximación hacia la solución.

Ahora el proceso puede ser acelerado por reemplazar la parte remanente por una serie geométrica donde k es la relación entre los términos:

$$\log K_i = \log K_i^j + \log R_i^j (1 + k + k^2 + \dots) = \log K_i^j + \left(\frac{1}{1-k} \right) \log R_i^j \quad (1.101)$$

Donde el valor de k es calculado como la relación entre los dos últimos términos consecutivos.

$$k = \frac{\log R^{j+1}}{\log R^j} \approx \frac{\log R^j}{\log R^{j-1}} \approx \frac{R^j - 1}{R^{j-1} - 1} \quad (1.102)$$

El paso de aceleración viene dada por:

$$K_i^{j+1} = K_i^j (R_i^j)^{\lambda_i} \quad (1.103)$$

Donde el exponente para la relación de fugacidad viene dado por:

$$\lambda_i = \left[\frac{(R_i^{j-1} - 1)}{(R_i^{j-1} - R_i^j)} \right], \quad (1.104)$$

Metodología

Para una implementación efectiva del método acelerado, se deben seguir los pasos mostrados a continuación:

- a.- Utilizar el método de sustituciones sucesivas para las primeras iteraciones.
- b.- Chequear en cada iteración de sustitución sucesiva, que cada uno de los siguientes criterios se cumplen:

$$\frac{\sum_1^{nc} (R_i^j - 1)^2}{\sum_1^{nc} (R_i^{j-1} - 1)^2} > 0.5, \quad (1.105)$$

$$|V^j - V^{j-1}| < 0.01, \quad (1.106)$$

$$10^{-5} < \sum_1^{nc} (R_i^j - 1)^2 < 10^{-4}, \quad (1.107)$$

$$0 < V^j < 1, \quad (1.108)$$

Donde V se refiere a la fracción molar del vapor.

c. Al cumplirse todos los criterios presentados previamente, se tienen las condiciones que aseguran efectividad en la implementación del método. Para este momento se aplica el método acelerado, utilizando la ecuación 1.103 y 1.104 para la actualización de las constantes de equilibrio.

d.- Cuando los criterios del paso (b) se cumplan, no es necesario la verificación de los mismos para las siguientes iteraciones.

e.- Al implementarse el paso de aceleración se verifica que la relación de fugacidades se hace más cercano a la unidad. De no cumplirse con esta condición, debe usarse para la actualización de la constante de equilibrio el método de sustituciones sucesivas convencional.

f.- Cada paso acelerado debe estar precedido por un paso sin aceleración, en orden de determinar el exponente “ λ ”.

Evaluación

La metodología propuesta fue evaluada utilizando mezclas binarias, ternarias y de seis componentes, y para las cuales establecen las siguientes conclusiones:

La selección del valor de tolerancia ($\rho = \sum_1^{nc} (R_i^j - 1)^2$), suele ser determinante para evitar que el sistema converja a la solución trivial, se recomienda hacer sensibilidades con respecto a esta variable ó utilizar valores del orden de 10^{-12} .

Comparando el método de sustituciones sucesivas acelerado con el método convencional, se observa una disminución apreciable en el número de iteraciones (en un factor de 1/3 ó menor).

Utilizando el método de Powell⁵⁵ (un método acelerado basado en Newton) como patrón de comparación, se encontró que el método de sustituciones sucesivas acelerado converge en un número de menor de iteraciones.

El método de Powell es más propenso a converger a la solución trivial, que el método de sustituciones sucesivas acelerado.

El uso de un exponente $\lambda=2$ en las primeras 10 iteraciones, genera un incremento en el número de iteraciones para el método acelerado.

Generalmente el ASSM es más rápido que los métodos tipo Newton.

1.6.6 Modelo Crowe-Nishio (General Dominant Eigenvalue Method GDEM)⁵⁶

Crowe y Nishio presentan un método general para promover la convergencia en procesos iterativos, el cual es ampliamente utilizado para el modelaje de procesos relacionados a la Ingeniería Química. La implementación del método posee la ventaja de no requerir el almacenamiento e inversión de grandes matrices.

Fundamento

Para comenzar la deducción del método acelerado, es necesario observar la ecuación 1.109, la cual es una forma simplificada de representar un proceso iterativo:

$$x = f(x) \tag{1.109}$$

Donde x representa el vector de las variables (a ser analizadas), f es el algoritmo computacional el cual al ser aplicado a x , produce un vector de variables calculadas, generalmente diferentes de x . Se asume que la solución al sistema existe y es única.

La hipótesis básica del procedimiento de aceleración es que la iteración puede ser aproximada por una ecuación de diferencia lineal:

$$\Delta x_n = A \Delta x_{n-1} \quad (1.110)$$

Donde Δ es el operador de diferencia hacia delante (forward difference). A es un operador lineal, para el cual se puede escribir su ecuación característica como:

$$|\lambda I - A| = \sum_{j=0}^m \mu_j \lambda^{m-j} = 0 \quad (1.111)$$

Donde m son las dimensiones del espacio y μ_j son los autocoeficientes, los cuales representan la suma de todos los posibles productos de j de m autovalores λ_i de A . Adicionalmente se define $\mu_0 \equiv 1$.

$$\mu_j \equiv (-1)^j \sum \lambda_{i_1} \lambda_{i_2} \dots \lambda_{i_j} \quad (1 \leq j \leq m) \quad (1.112)$$

$$(1 \leq i_1 < i_2 \dots < i_j \leq m)$$

Del teorema de Caley-Hamilton⁵⁷, A satisface la ecuación 1.111, de la cual se obtiene:

$$\sum_{j=0}^m \mu_j A^{m-j} \Delta x_{n-m} = 0 \quad (1.113)$$

De un repetido uso de la ecuación 1.110, se obtiene

$$\sum_{j=0}^m \mu_j \Delta x_{n-j} = 0 \quad (n \geq m) \quad (1.114)$$

Ordenemos los autovalores en orden descendente de su magnitud absoluta. Después se supone que solo los primeros valores de v son suficientemente grande para dominar la iteración, en el sentido que la iteración se comporta esencialmente como si $\lambda_j = 0$ ($j > v$).

Dado a cada término en la ecuación 1.112 para cada μ_j contiene por lo menos un λ_l ($j, l > v$), se tiene:

$$\sum_{j=v+1}^m \mu_j \Delta x_{n-j} = 0 \quad (1.115)$$

La solución de la ecuación 1.110 también puede ser escrita como:

$$\Delta x_n = A^n \Delta x_0 = \sum_{j=1}^m z_j \lambda_j^n \quad (1.116)$$

Donde z_j son los autovectores de A si todos λ_j son distintos.

A medida que n incrementa, los términos en λ_j ($j > v$) se hacen relativamente despreciables a aquellos términos $j \leq v$, dado que $|\lambda_j| > |\lambda_{j+1}|$. Luego las iteraciones son esencialmente confinadas a un sub-espacio v -dimensional y la aproximación 1.115 puede ser adoptada, por lo que la ecuación 1.114 se transforma en:

$$\sum_{j=0}^v \hat{\mu}_j \Delta x_{i-j} = 0 \quad (i = n, n+1, \dots) \quad (1.117)$$

Donde $\hat{\mu}_j$ es un estimado del valor verdadero de μ_j y $\hat{\mu}_0 \equiv \mu_0 = 1$. Se puede decir que los primeros autovalores de v son los dominantes.

La ecuación 1.117 no puede ser exactamente satisfecha para cualquier conjunto de $\hat{\mu}_j$ cuando $v < m$, para ser consistente con las ecuaciones 1.114 y 1.115 se estiman los coeficientes μ_j de tal forma que la ecuación 1.117 se aproxime a cero.

$$\min (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_v) \left\| \sum_{j=0}^v \mu_j \Delta x_{n-j} \right\|^2 \quad (1.118)$$

Aquí $\| \cdot \|$ es la norma definida en el espacio H . Dado que $\Delta x_n \rightarrow 0$ tanto $n \rightarrow \infty$ cuando la solución existe, cualquier norma 1.118 también tiende a cero. Usualmente se podría escoger la norma de Chebyshevo, ó una basada en el producto interno tal como una suma pesada de los cuadrados. Claramente si la norma es seleccionada incrementando v , se mejorará la aproximación 1.117 la cual converge a la exacta igualdad tanto $v \rightarrow m$

Se usa el producto interno $\langle \bullet, \bullet \rangle$, definido en el espacio H como:

$$\langle x, y \rangle \equiv x^T W y \quad (1.119)$$

Por lo que

$$\|x\|^2 = \langle x, x \rangle \quad (1.120)$$

La matriz W puede ser usualmente la matriz identidad.

Luego para estimar el μ_j , se toma la derivada de la norma cuadrada 1.118 con respecto a cada μ_k y se hacen igual a cero, para obtener

$$\sum_{j=0}^v \hat{\mu}_j b_{jk} = 0 \quad (k=1,2,\dots,v) \quad (1.121)$$

Donde

$$b_{ij} \equiv \langle \Delta x_{n-j}, \Delta x_{n-k} \rangle \quad (1.122)$$

La ecuación 1.121 puede ser resuelta numéricamente para el $\hat{\mu}_j$ por técnica de eliminación eficiente con una matriz simétrica.

Para el final de la iteración n , el objetivo es predecir x_∞ , el límite de la secuencia $\{x_n\}$ y promover la obtención de la convergencia por comenzar la siguiente iteración ($n+1$) con un estimado de x_∞ en lugar de x_{n+1} . Realizando la sumatoria de la ecuación 1.117 sobre “ i ”, y un intercambio en el orden de la misma, se obtiene.

$$\hat{x}_\infty - x_{n+1} = \sum_{i=n+1}^{\infty} \Delta x_i = - \sum_{j=1}^v \hat{\mu}_j \sum_{i=n+1}^{\infty} \Delta x_{i-j} \quad (1.123)$$

Luego al reorganizar (telescoping) el lado derecho de la sumatoria, se encuentra:

$$\hat{x}_\infty = \sum_{j=0}^v \hat{\mu}_j x_{n+1-j} / \sum_{j=0}^v \hat{\mu}_j \quad (1.124)$$

Dado a que se necesitan valores Δx para los cálculos de $\hat{\mu}_j$, una forma más conveniente de presentar la ecuación 1.124 es:

$$\hat{x}_\infty = x_{n+1} - \left[\sum_{i=0}^{v-1} \left[\sum_{j=i+1}^v \hat{\mu}_j \right] \Delta x_{n-i} \right] / \sum_{j=0}^v \hat{\mu}_j \quad (1.125)$$

La ecuación 1.125 provee la promoción de convergencia de orden v , y puede ser llamada método general del autovalor dominante (General Dominant Eigenvalue Method-GDEM). Para nuestros estudios, el valor de v es fijado, y los autocoeeficientes $\hat{\mu}_j$ son evaluados con la ecuación 1.121, para cada iteración.

El criterio para tomar un paso de promoción (acelerado) es cuando los estimados de la aparente de \hat{x}_∞^n a la iteración n , no cambie mas de una cantidad definida de la norma comparada a la siguiente predicción \hat{x}_∞^{n+1} , esto es

$$\left\| \Delta \hat{x}_\infty^{(n)} \right\| / \left\| \hat{x}_\infty^{(n)} \right\| < \varepsilon \quad (1.126)$$

Si el paso de promoción es aplicado en la iteración n , $\hat{x}_\infty^{(n)}$ es usualmente usado como el punto de comienzo para las siguientes series de iteraciones. Cada serie debería culminar en un paso de promoción después de un número mínimo de iteraciones hasta que finalmente la convergencia es obtenida o él número máximo de iteraciones es alcanzado.

El método a implementarse debe ser aplicado si se tiene convergencia lineal, por lo cual no deben ser usados vectores generados por el método de Newton, ya que estos presentan convergencia del tipo cuadrática.

Implementación

Michelsen⁵⁸ encuentra que el método de sustitución directo presenta convergencia lineal, con una tasa determinada por el autovalor más grande de la matriz S , dado por:

$$S_{i,j} = \left(\frac{\partial \ln K_i^{(t+1)}}{\partial \ln K_j^{(t)}} \right)_{t \rightarrow \infty} \quad (1.127)$$

Donde t es el número de la iteración. La convergencia requiere que $|\lambda|_{max} < 1$ y donde el número de iteraciones para obtener convergencia, es inversamente proporcional al logaritmo del autovalor más grande. Para muchas ecuaciones de estado, se tiene solo dos autovalores que difieran significativamente de cero⁵⁹, y por esta razón se espera que el método GDEM (Crowe and Nishio, 1975), con uno o dos términos sean bien eficientes.

Michelsen recomienda que la implementación del GDEM-acelerado deba ser precedido de un análisis de estabilidad para obtener los valores iniciales de relaciones de equilibrio, y que solo dos pasos de aceleración deben ser tomados cada cinco pasos de sustituciones directa. Si la convergencia no es obtenida, los cálculos finales son realizados con el método Newton-Raphson ya que la implementación de GDEM hasta el final, no es económico cerca de la región crítica.

Whitson presenta las expresiones para calcular las relaciones de equilibrio con el método GDEM con dos términos, las cuales se muestran a continuación:

$$\ln K_i^{(n+1)} = \ln K_i^{(n)} + \frac{\Delta u_i^{(n)} - \mu_2 \Delta u_i^{(n-1)}}{1 + \mu_1 + \mu_2} \quad (1.128a)$$

Donde:

$$\Delta u_i \equiv \ln(f_{Li} / f_{Vi}) \quad (1.129)$$

$$\mu_1 = (b_{02}b_{12} - b_{01}b_{22}) / (b_{11}b_{22} - b_{12}b_{12}) \quad (1.130)$$

$$\mu_2 = (b_{01}b_{12} - b_{02}b_{11}) / (b_{11}b_{22} - b_{12}b_{12}) \quad (1.131)$$

$$b_{jk} = \sum_{i=1}^N \Delta u_i^{n-j} \Delta u_i^{n-k} \quad (1.132)$$

μ_1 y μ_2 son coeficientes que reflejan la magnitud relativa de los autovalores dominantes λ_1 λ_2 . Michelsen sugiere que las promociones se rechacen, si la energía de Gibbs de la mezcla incrementa después de la promoción.

Para muchas aplicaciones prácticas, GDEM converge en la segunda ó tercera promoción (11 a 16 iteraciones), y para condiciones cerca de la región crítica se requieren más de seis promociones (31 iteraciones).

CAPITULO 2

Programa para determinar propiedades del
fluido

2 PROGRAMA PARA DETERMINAR PROPIEDADES DEL FLUIDO

El desarrollo del presente trabajo, comprende la evaluación de diferentes metodologías para realizar cálculos de equilibrio líquido-vapor con ecuaciones de estado. Se estudian tópicos relacionados al comportamiento de fase de los fluidos tales como el cálculo de presión de saturación, propiedades críticas, etc, los cuales son útiles para entender el rendimiento de los cálculos flash. Adicionalmente, se presenta la información referente a cada uno de los casos a ser utilizados en la evaluación de los diferentes algoritmos.

2.1 Datos para evaluar los diferentes algoritmos

Con el objetivo de evaluar las rutinas establecidas en este trabajo, se utilizan un total de 226 mezclas. La información referente a cada una de estas, es obtenida de textos y publicaciones que presentan cálculos relacionados al equilibrio líquido-vapor, o descripciones de mezclas con sus respectivas composiciones. En la Tabla 5, se presenta un resumen de las mezclas a ser analizadas, las cuales reflejan un amplio rango en las condiciones evaluadas de presión, temperatura y número de componentes. Adicionalmente se puede detallar en la Tabla 5, que un total de 20 casos poseen valores de coeficientes de interacción binario distintos de cero. Catorce de los casos bajo estudio se refieren a muestras que han sido caracterizadas, es decir que poseen una fracción C_{n+} para la cual se deben introducir sus datos (propiedades críticas, factor acéntrico y peso molecular) de forma manual. Todos los puntos mencionados anteriormente reflejan, que para la evaluación de los diferentes algoritmos se dispone de una gran cantidad de muestras, las cuales varían en un amplio espectro en cuanto a las condiciones del sistema y composiciones. Una representación en detalle de toda esta información se presenta en el Apéndice D.

Tabla 5. Información general de las muestras estudiadas

Número total de casos	226
Rango de temperatura (°R)	290 – 900
Rango de presiones (psi)	50 - 3000
Número de componentes	2 - 16
Casos con coeficientes de interacción	20
Casos con fracción C_{n+}	5
Casos tomados de publicaciones	211
Casos tomados de la literatura	15

2.2 Descripción del programa principal

Para cumplir con los objetivos establecidos en este trabajo, es necesario el diseño y construcción de un programa general. La idea principal, es implementar diferentes tipos de cálculo flash basados en sustituciones sucesivas, controlando cada una de las partes que conforman estos sistemas. Todos los programas fueron construidos utilizando como lenguaje base de programación *Fortran 90* y el compilador *DIGITAL Visual Fortran 6.0*. Las corridas o diferentes experiencias fueron realizadas en un computador HP VECTRA VL 400 con un procesador Intel Pentium III 996 MHz y 256 RAM.

La Figura 9, representa el diagrama de flujo del programa principal, el cual se describe a continuación;

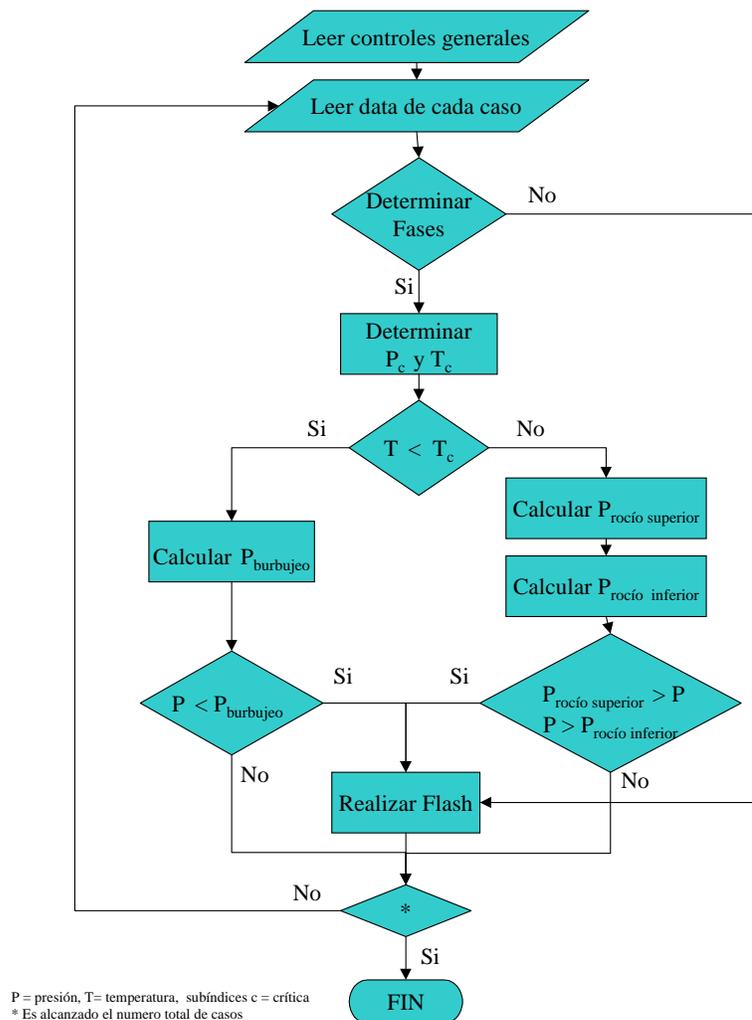


Figura 9. Diagrama de flujo del programa principal.

2.2.1 Lectura de datos principales

El primer paso de este programa, consiste en almacenar la información de los controles generales que se van a imponer en los cálculos, y el cual se realiza a través de la lectura de la información presente en el archivo denominado “Controlador.txt” (Ver Apéndice E). La información básica que contiene este archivo es:

- Control para seleccionar si se realiza la identificación de fase con programa principal.
- Control para seleccionar el método para determinar la fracción de vapor.
- Control para seleccionar el método para actualizar las relaciones de equilibrio.
- Control para seleccionar el tipo de correlación para estimar las relaciones de equilibrio iniciales.
- Control para seleccionar el primer estimado de “V” (fracción de vapor).
- Control para seleccionar el método numérico para resolver ecuación de Rachfor-Rice ó Leibovici.
- Número de cálculos flash a realizarse.

2.2.2 Lectura de datos de cada caso

Una vez que se han definido los controles generales, se inicia el primer ciclo del programa, en donde se procede a trabajar con cada uno de los casos. Este ciclo se repetirá tantas veces, como número de cálculos flash se tengan que analizar. Al principio del ciclo se realiza la lectura de los datos contenidos en el archivo “NumeroCompXX.txt” y “CoeficieInteraXX.txt” (ver Apéndice F). El primer archivo contiene la siguiente información:

- Número de componentes del sistema.
- Composición global de cada especie (z_i).
- Especies químicas presentes (por códigos).
- Peso molecular de la especie, con la cual se desea estimar presión de convergencia para la correlación de Standing.

- Tipo de crudo analizado. Esta opción es considerada, ya que, dependiendo del tipo de crudo, se determina la presión de convergencia (para correlación de Varotsis). Este parámetro no se toma en cuenta, si se determina previamente la presión de saturación, ya que con esta se determina la clase de fluido presente.
- Se dispone de una opción para introducir los datos de la fracción C_n^+ .

Una vez que se tiene la información mencionada anteriormente, se procede a almacenar para cada componente del sistema algunas propiedades físicas, tales como: factor acéntrico, volumen crítico, peso molecular, temperatura y presión crítica, etc. Toda esta información está contenida en el archivo "PropiedadesFisicasComp.txt" (ver Apéndice G), el cual es construido principalmente de datos del Engineering Data Book, GPSA (1987) para las propiedades físicas de los componentes y se complementa con los valores base " b_i " para determinar relaciones de equilibrio con la correlación de Standing. Los datos son básicamente de hidrocarburos saturados lineales que van desde CH_4 (C1) hasta $nC_{24}H_{50}$ (C24) y compuestos no-hidrocarburos tales como H_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2S y H_2O . La información mencionada anteriormente es indispensable, para realizar los cálculos en cada una de las rutinas.

El archivo "CoeficieInteraXX.txt" contiene los coeficientes de interacción binario, los cuales deben ser asignados en el mismo orden en que son seleccionados los componentes en el archivo "NumeroCompXX.txt".

2.2.3 Rutinas incluidas en el programa principal

Para tener una mejor caracterización de los fluidos, se incluyen en el programa principal rutinas para calcular presión de saturación, equilibrio líquido-vapor con ecuaciones de estado (flash) y correlaciones para estimar temperatura y presión crítica. Combinando algunas de las rutinas mencionadas anteriormente, el programa puede ser utilizado para identificar el tipo y número de fases presentes en el sistema ó simplemente para realizar el cálculo flash. Cada una de estas rutinas son detalladas, en las siguientes secciones.

2.2.4 Uso del programa principal como identificador de fase

De la Figura 9, se observa que después de almacenar los datos necesarios, se puede realizar el cálculo flash directamente, ó previo al mismo determinar el número de fases. En caso de seleccionarse la última opción, el proceso se inicializa con la estimación de la

temperatura y presión crítica a través de las correlaciones de Li y Kreglewski-Kay, respectivamente. Si observamos el diagrama de fase en la Figura 10, la temperatura crítica puede servir de referencia, a la hora de determinar el tipo de fluido. Si la temperatura del sistema es mayor a la crítica, el yacimiento puede ser de gas condensado y se calculan dos presiones de rocío; las cuales corresponden a la parte superior ($P_{\text{rocío superior}}$) e inferior ($P_{\text{rocío inferior}}$) de la envolvente de fase. Un punto que nos puede servir para corroborar que se tiene un condensado, es tener una composición de la fracción C7+ menor al 10 % (ver Figura 11), hecho que fue reseñado en un estudio realizado por Cronquist⁶⁰, a una serie de fluidos que van de gas seco a crudo negro. En caso de tenerse una temperatura para el sistema, menor a la crítica, se puede tener un crudo negro o volátil y para ambos sistemas se determina la presión de burbuja. En cualquiera de estos casos (condensado, volátil o crudo negro), para lograr discernir el número de fases que están presentes, se realiza una comparación de la presión de saturación con la del sistema. La Tabla 6, muestra en forma resumen los puntos mencionados anteriormente. Cabe destacar que todo el análisis presentado con anterioridad es aplicable a fluidos con temperaturas menores, al punto cricondentérmico. Esta metodología de identificación de fases para sistemas de hidrocarburos ha sido ampliamente utilizada en simuladores composicionales.

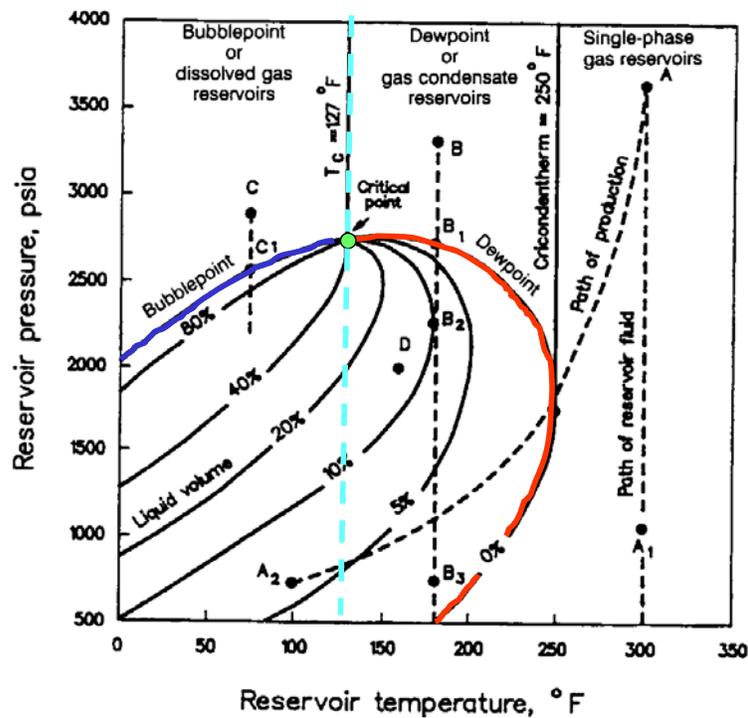


Figura 10. Diagrama de fases con características principales.

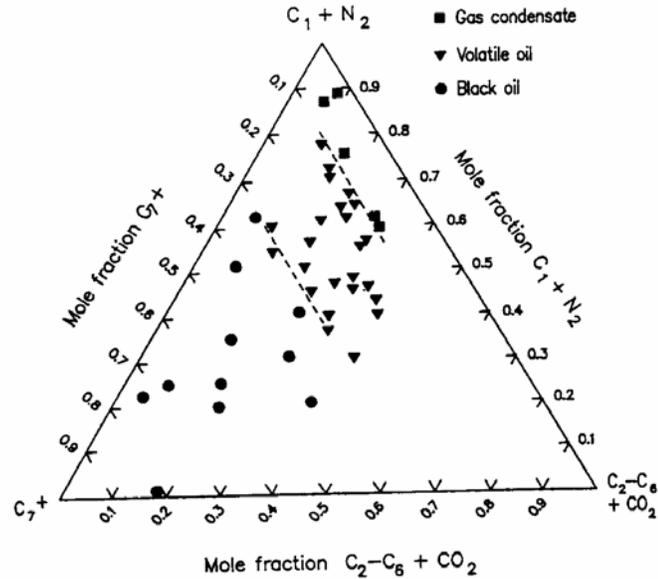


Figura 11. Tipo de crudo en función de la fracción C_{7+} .

Tabla 6.- Condiciones del sistema a partir de sus propiedades críticas y presión de saturación

	$T_{crítica} > T_{sistema}$	$T_{crítica} < T_{sistema}$
$P_{burbujeo} > P_{sistema}$ $P_{rocío-superior} > P_{sistema} > P_{rocío-inferior}$	Crudo convencional o volátil Presión de burbuja Fase líquida y vapor	Condensado Presión de rocío Fase líquida y vapor
$P_{burbujeo} < P_{sistema}$ $P_{rocío-superior} < P_{sistema} < P_{rocío-inferior}$	Crudo convencional o volátil Presión de burbuja Fase líquida	Condensado Presión de rocío Fase vapor

Donde "P" se refiere a presión y "T" a temperatura

De los resultados obtenidos al ejecutar el programa principal, se generan 5 archivos de resultados, en los cuales se reporta:

a.- ResultadosPresBur.txt (ver Apéndice H)

- Número del cálculo.
- Presión y temperatura crítica.
- Presión de burbuja o rocío.

- Número de iteraciones.
- Fases presentes en el sistema (si es una sola).
- Error para la última iteración.
- En este archivo se reporta un mensaje cuando se converge a solución trivial ($K_i=1$).

b.- ResultadosResFlash.txt (ver Apéndice H)

- Número del cálculo.
- Fracción de Vapor.
- Error para última iteración.
- Número de iteraciones.
- Compresibilidad del líquido y del vapor (Z_l, Z_v).
- En este archivo se reporta un mensaje cuando se converge a solución trivial ($K_i=1$).

c.- ResultadosNewton.txt (ver Apéndice H)

- Caso.
- Número de veces que se aplica el método de Newton.
- Valor de la fracción de vapor entre iteraciones.
- Error para la última iteración.
- Se reporta si existe un cambio al método de convergencia lineal.

d.- ResultadosKEqfracfug.txt (ver Apéndice H)

- Caso.
- Constante de equilibrio estimada por correlación.
- Constante de equilibrio final.
- Fracción molar del líquido.
- Fracción molar del gas.
- Fugacidad del líquido.
- Fugacidad del gas.

e.- ResultadosFlash.txt

Este último, contiene toda la información reflejada anteriormente para cada iteración.

2.3 Validación de la correlación para estimar presión y temperatura crítica

Aunque el presente trabajo esta enfocado al análisis de rutinas para él cálculo de equilibrio líquido-vapor con ecuaciones de estado, muchas veces es necesario disponer de información adicional, que permite complementar ó entender el comportamiento de estos algoritmos.

Una de las rutinas incluidas en este programa, comprende el uso de correlaciones para estimar la presión y temperatura crítica. La determinación del punto crítico es de vital importancia por tres razones fundamentales: a) es el único punto en donde él cálculo flash converge a la solución trivial (resultado posee significado físico), b) la convergencia de los cálculos flash se hace más lenta en las adyacencias de este punto, y c) se puede utilizar en conjunto con la estimación de la presión de saturación para establecer el tipo de fluido y las fases presentes en el sistema.

Al realizar un análisis de las correlaciones de presión y temperatura crítica presentadas en el marco teórico, se puede establecer que la ecuación de Li y la de Kreglewski-Kay, son las más indicadas para estimar estas propiedades. Los dos criterios en los cuales se fundamenta la selección de estas correlaciones son las bajas desviaciones de

los resultados obtenidos al ser comparados con datos experimentales, y su fácil implementación por ser expresiones matemáticas bastantes simples.

Para evaluar las correlaciones de presión y temperatura crítica, se realiza el análisis de 31 mezclas, las cuales fueron presentadas en el trabajo de Peng-Robinson. El criterio de evaluación consiste en establecer las desviaciones al comparar los resultados obtenidos a través de las correlaciones y la data experimental (errores relativos porcentuales). Las mezclas están constituidas principalmente por hidrocarburos y otro tipo de componentes tales como CO₂, N₂ y H₂S. Las composiciones de las mezclas, se muestran en el Apéndice D y corresponden a las muestras 70-100.

Los resultados de la evaluación de cada una las mezclas son presentados en la Tabla 7. Al realizar un primer análisis con respecto a la temperatura crítica, se puede observar que los errores al utilizar la correlación de Li oscilan entre un 0 – 2,4%, con un error promedio para todas las mezclas de 0,8% (ver Tabla 8). El hecho anterior permite corroborar que la correlación de Li, puede utilizarse con gran confiabilidad dada su alta eficiencia en la predicción de la temperatura crítica.

Si se analizan los resultados obtenidos al utilizar la correlación para presión crítica presentada por Kreglewski-Kay, el error promedio de todas las muestras es de 6,8 %, para un rango de presiones críticas que van desde los 448,6 a 1987,0 psia (ver Tabla 8). Es necesario señalar, que siete de las mezclas poseen errores que oscilan entre un 16 y 24%, los cuales son elevados en comparación al resto de las muestras (ver resultados remarcados en rojo en la Tabla 7). Al analizar la Tabla d.1. presentada en el Apéndice D, se puede establecer que cinco de las muestras que reportan estos elevados errores, poseen nitrógeno con composiciones mayores al 4%. El punto anterior indica que bajo las condiciones mencionadas deben considerarse ciertos cuidados en la implementación de la correlación de Kreglewski-Kay.

A pesar de la contribución en el error promedio de algunas muestras, un 6,8% es considerado aceptable, para el presente trabajo (ver Tabla 8). Es importante señalar que la temperatura y presión crítica determinada por las correlaciones de Li y Kreglewski-Kay, no necesariamente deben coincidir con los datos obtenidos con un cálculo riguroso de propiedades críticas con ecuaciones de estado, tal como es el método presentado por Peng-Robinson.

Tabla 7. Evaluación de la correlación de Li y Kreglewski-Kay.

Mezcla	P _C exp. (psi)	P _C cal. (psi)	Error P _C (%)	T _C exp. (°R)	T _C cal. (°R)	Error T _C (%)
70	959	966	-0,7	789	782	-0,9
71	1103	1081	-2,0	695	695	0,0
72	929	926	-0,3	721	720	-0,1
73	1175	1194	-1,6	705	706	-0,1
74	1038	1072	3,3	759	756	-0,4
75	1024	1052	2,7	749	747	-0,6
76	1258	1059	-15,8	580	568	-2,1
77	1335	1071	-19,8	580	566	-2,4
78	1339	1087	-18,8	565	557	-1,4
79	1430	1096	-23,4	565	555	-1,8
80	813	831	2,2	715	721	0,8
81	607	616	1,5	772	772	0,0
82	563	557	-1,1	814	809	-0,6
83	1200	1124	-6,3	560	573	2,3
84	1075	1109	3,2	762	755	-0,9
85	742	760	2,4	731	734	0,4
86	654	652	-0,3	752	752	0,0
87	1300	1072	-17,5	565	548	-3,0
88	775	728	-6,1	359	357	-0,6
89	715	696	-2,7	349	349	0,0
90	751	723	-3,7	354	354	0,0
91	791	758	-4,2	359	360	0,3
92	449	462	2,9	974	970	-0,4
93	1994	1523	-23,6	559	570	1,4
94	1987	1516	-23,7	555	562	1,3
95	1047	1008	-3,7	697	695	-0,3
96	816	826	1,2	694	694	0,0
97	948	931	-1,8	678	676	-0,3
98	1138	1005	-11,7	565	558	-1,2
99	809	808	-0,1	362	367	1,4
100	513	502	-2,1	978	971	-0,7

Donde P_C = presión crítica y T_C = temperatura crítica

Tabla 8. Rango y errores promedios de la evaluación de la correlación de Li¹¹ para temperatura crítica y Kreglewski-Kay para presión crítica.

Rango P _C experimental (psia)	Error Promedio P _C (%)	Rango T _C experimental (°R)	Error Promedio T _C (%)
448,6-1987,02	6,8	348,97 - 978,07	0,8

Donde P_C = presión crítica y T_C = temperatura crítica

2.4 Cálculo de presión de saturación

El algoritmo utilizado para la determinación de la presión de saturación, se basa en los métodos de sustituciones sucesivas. Las incógnitas o variables a determinarse en este proceso, son la presión de saturación (P_{sat}) y la composición de una de las fases que compone el sistema ($\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_n\}$ ó $\{y_1, y_2, y_3, \dots, y_n\}$).

2.4.1 Algoritmo para el cálculo de presión de saturación

La Figura 12 muestra el diagrama de flujo para el algoritmo del cálculo de presión de saturación, el cual se detalla a continuación:

1.- El proceso se inicia con la lectura de datos tales como, composición global del fluido, temperatura, propiedades de los componentes y presión crítica de la mezcla. Este último sirve como valor inicial para el cálculo de la presión de saturación.

2.- Se estima la relación de equilibrio con la correlación de Wilson.

3.- Posterior a esto, se aplica la restricción de que la composición de una de las fases es igual a la composición global del sistema.

Presión de burbujeo

$$x_i = z_i$$

Presión de rocío

$$y_i = z_i$$

4.- Con la composición de una de las fases y las relaciones de equilibrio, se procede a calcular la composición de la otra fase.

Presión de burbujeo

$$y_i = K_i x_i$$

Presión de rocío

$$x_i = y_i / K_i$$

5.- Luego se determina la compresibilidad (Z) y fugacidades de ambas fases, con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

6.- Se actualizan las relaciones de equilibrio y presión de saturación

Presión de burbujeo

$$P_{sat}^{n+1} = P_{sat}^n \sum_{i=1}^{n_c} K_i x_i$$

Presión de rocío

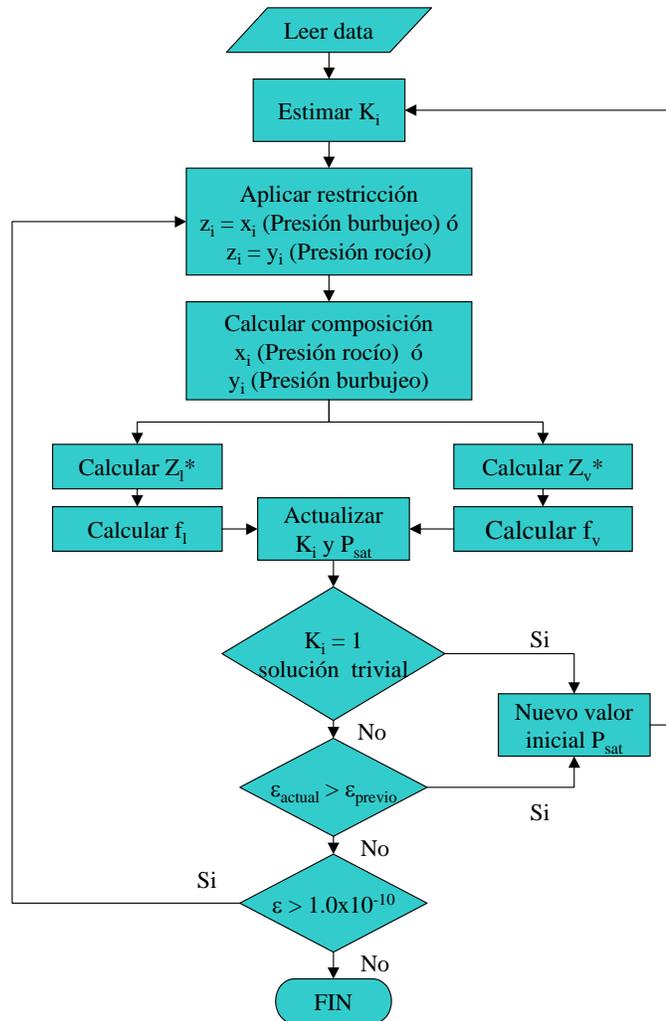
$$P_{sat}^{n+1} = P_{sat}^n / \sum_{i=1}^{n_c} y_i / K_i \quad (\text{Límite inferior})$$

$$P_{sat}^{n+1} = P_{sat}^n \sum_{i=1}^{n_c} y_i / K_i \quad (\text{Límite superior})$$

7.- Las fugacidades sirven como base para determinar si la condición de equilibrio termodinámico se cumple, es decir si el criterio de parada del algoritmo es alcanzado (error $< 1.0 \times 10^{-10}$). Los pasos 3-7 son repetidos hasta alcanzarse el error deseado.

El valor de la tolerancia es establecido de forma tal, que el número de iteraciones no sea muy elevado (mayores a 9000), ya que la misma representa un incremento en tiempo de cómputo. Adicionalmente se tiene que tolerancias menores a la establecida, no representan cambios significativos en el valor de presión de saturación (menores a 5 psia).

Dos tipos de inconvenientes se han encontrado en la implementación de los algoritmos de sustituciones sucesivas para calcular presión de saturación. El primero de estos (él más común) es la convergencia a la solución trivial, donde las relaciones de equilibrio para todos los componentes se hacen igual a la unidad. El segundo problema es la divergencia del método, el cual se refleja en un incremento del error en el proceso iterativo. La obtención de estos problemas esta fuertemente determinado por el valor inicial que se le asigne a la presión de saturación. Para minimizar estos inconvenientes, se incluyen en el algoritmo algunos chequeos que permitan establecer si el método esta divergiendo ó si esta convergiendo a la solución trivial (Figura 12). En caso de presentarse algunos de estos problemas, se reinicia el proceso iterativo con un nuevo valor inicial. Es posible que los inconvenientes persistan y se tengan que realizar pruebas con diferentes presiones, razón por la cual el algoritmo permite probar otros valores de presión de saturación que van de 400 a los 6400 psia (con incrementos de 100 psia).



ε error
* Llamado a rutina para resolver ecuación cubica

Figura 12. Diagrama de flujo para el cálculo de presión de saturación.

2.4.2 Evaluación del cálculo de presión de saturación

La rutina utilizada para la determinación de la presión de saturación, fue evaluada con un grupo de 109 muestras, las cuales fueron tomadas de los datos generales mostradas en el Apéndice D. En la Tabla 9, se puede observar que el algoritmo planteado es bastante eficiente, ya que para 98 de los casos (90%), se obtienen valores de presión de saturación. Las modificaciones planteadas al algoritmo contribuyen a que el mismo sea más robusto, ya que ninguna de las presiones obtenidas converge a la solución trivial. Un hecho que permite reforzar la idea anterior, es que para el método de sustituciones sucesivas sin ninguna modificación se obtiene un total de 46 casos que convergen a la solución trivial y otros 16 casos que divergen. Es importante señalar que las modificaciones para evitar la divergencia y convergencia a la solución trivial, le confiere al algoritmo una mayor

robustez, aunque simultáneamente lo hace mas lento, por requerir el reinicializar el proceso iterativo con un nuevo valor de presión de saturación.

Tal como se observa en la Figura 10 es posible que para un determinado fluido se tengan que calcular dos presiones de rocío, las cuales corresponden al límite inferior y superior de la envolvente de fase. A pesar de que este tipo de cálculos es más laborioso que los de presión de burbujeo, el algoritmo es bastante efectivo ya que para un total de 23 mezclas que presentan estas características, se tiene inconvenientes en calcular la presión de rocío en 3 casos.

2.5 Evaluación del programa principal como herramienta para determinar número y tipo de fases.

En el diagrama de flujo del programa principal (Figura 9) se observa, que la determinación de la presión de saturación conjuntamente con la temperatura y presión crítica, permite determinar el número y tipo de fases presentes en el sistema. Las variables mencionadas anteriormente se reportan en el archivo resumen de los resultados de presión de saturación (ResultadosPresBur.txt). Del análisis para la identificación de fase realizado a las 220 muestras se tiene que 165 fueron determinadas exitosamente (75%). Existen tres razones por las cuales la identificación del número de fases de algunos casos, no se puede llevar a cabo exitosamente. El primero y más serio de los problemas, es que no se logre la convergencia en el cálculo de la presión de saturación el cual viene representado por un 18,2% del total de los casos. En segundo lugar se tienen aquellos casos en donde el estimado de la temperatura crítica se desvía del valor obtenido con ecuaciones de estado y se determina una presión de saturación incorrecta. El punto anterior se refiere a que el algoritmo realiza el cálculo de presión de burbuja, cuando se tiene en realidad una presión de rocío, ó viceversa. Los casos que entran en este renglón representan un total de 5,9 % de todos los casos. Por último, uno de los problemas que se presentan con menor frecuencia (0,9 % de los casos), son aquellos casos en los cuales, alguna de las dos presiones de rocío en la envolvente de fase no puede ser determinada. En realidad el problema previamente mencionado es producto de la no-convergencia del algoritmo para calcular la presión de rocío, el cual puede incluirse en el primer tipo de problema que fue descrito.

Este sistema de identificación de fase es bastante útil, ya que genera información de la mezcla tales como las propiedades críticas y presión de saturación, las cuales permiten una mejor caracterización del fluido.

Tabla 9. Evaluación de rutina para cálculo de presión de saturación.

Caso	P _{sat} (psia) Calculado	P _{sat} (psia) Reportado	Caso	P _{sat} (psia) Calculado	P _{sat} (psia) Reportado
1	2708 ^a	2708 ^a	64	1373 ^a	1373 ^a
2	2319 ^a	2319 ^a	65	1443 ^a	1443 ^a
3	NC	1773 ^a	66	NC	1880 ^b
4	229 ^a	229 ^a	67	1290 ^b -577 ^c	1290 ^b -577 ^c
5	229 ^a	229 ^a	68	1294 ^b -587 ^c	1294 ^b -587 ^c
6	229 ^a	229 ^a	70	256 ^a	256 ^a
7-8	NC	2004 ^b	71	231 ^a	231 ^a
9	768 ^a	768 ^a	72	859 ^a	859 ^a
10	54 ^a	54 ^a	73	1166 ^b -400 ^c	1166 ^b -400 ^c
11	3333 ^a	3333 ^a	74	742 ^a	742 ^a
12	2122 ^a	2122 ^a	75	221 ^a	221 ^a
13	3511 ^a	3511 ^a	76	990 ^b -634 ^c	990 ^b -634 ^c
14	2870 ^a	2870 ^a	77	1202 ^a	1202 ^a
15	4815 ^b -17 ^c	4815 ^b -17 ^c	78	NC ^b -869 ^c	1184 ^b -869 ^c
16	NC	1141 ^a	79	1172 ^b -681 ^c	1172 ^b -681 ^c
17	802 ^a	802 ^a	80	612 ^b	612 ^b
18	3936 ^a	3936 ^a	81	273 ^a	273 ^a
19	1065 ^a	1065 ^a	82	317 ^a	317 ^a
20	1224 ^a	1224 ^a	84	892 ^a	892 ^a
21	2427 ^a	2427 ^a	85	703 ^a	703 ^a
22	3633 ^b -7 ^c	3633 ^b -7 ^c	86	262 ^a	262 ^a
23-30	796 ^a	796 ^a	87	1247 ^a	1247 ^a
31	1205 ^a	1205 ^a	88	617 ^a	617 ^a
32	1204 ^a	1204 ^a	89	252 ^a	252 ^a
33	1202 ^a	1202 ^a	90	704 ^a	704 ^a
34	1199 ^a	1199 ^a	91	792 ^a	792 ^a
35	1196 ^a	1196 ^a	92	201 ^a	201 ^a
36	1192 ^a	1192 ^a	93	NC ^b -100 ^c	2103 ^b -100 ^c
37	1188 ^a	1188 ^a	94	1787 ^b -507 ^c	1787 ^b -507 ^c
38	1183 ^a	1183 ^a	95	1034 ^a	1034 ^a
39	1176 ^a	1176 ^a	96	379 ^a	379 ^a
40	1168 ^a	1168 ^a	97	883 ^a	883 ^a
41	1157 ^a	1157 ^a	98	1143 ^a	1143 ^a
46	3140 ^a	3140 ^a	99	1182 ^b -10 ^c	1182 ^b -10 ^c
47	2354 ^a	2354 ^a	100	330 ^a	330 ^a
48	1923 ^a	1923 ^a	101-104	1695 ^a	1695 ^a
49	1627 ^a	1627 ^a	105-109	1980 ^a	1980 ^a
50	1420 ^a	1420 ^a	110-114	2232 ^a	2232 ^a
51	1270 ^a	1270 ^a	115-120	2448 ^a	2448 ^a
52-62	2664 ^b -160 ^c	2664 ^b -160 ^c	121-126	2630 ^a	2630 ^a
63	276 ^a	276 ^a	127-133	2776 ^a	2776 ^a

^a presión de burbujeo^b presión de rocío

Los valores en rojo, representan aquellos resultados donde no se toma la temperatura crítica como referencia, ya que se desvían del valor real.

Tabla 9. Evaluación de rutina para cálculo de presión de saturación (Cont.).

Caso	P_{sat} (psia) Calculado	P_{sat} (psia) Reportado
134-140	2887 ^a	2887 ^a
141-147	NC	2965 ^a
148-154	NC	3009 ^a
155-161	NC	3020 ^a
162-168	NC	2998 ^a
169-175	NC	2941 ^a
176-182	2850 ^a	2850 ^a
183-188	2719 ^b -139 ^c	2719 ^b -139 ^c
189-193	2542 ^b -209 ^c	2542 ^b -209 ^c
194-197	2308 ^b -316 ^c	2308 ^b -316 ^c
198-200	1985 ^b -492 ^c	1985 ^b -492 ^c
201-205	NC	1013 ^a -924 ^c
206-212	3118 ^a	3118 ^a
213	4281 ^b -35 ^c	4281 ^b -35 ^c

Caso	P_{sat} (psia) Calculado	P_{sat} (psia) Reportado
214	3001 ^b -95 ^c	3001 ^b -95 ^c
215	2558 ^b -134 ^c	2558 ^b -134 ^c
216	2686 ^a	2686 ^a
217	2554 ^b	2554 ^b
218	2528 ^a	2528 ^a
219	2509 ^a	2509 ^a
220	2503 ^a	2503 ^a
221	1798 ^b -149 ^c	1798 ^b -149 ^c
222	1389 ^b -355 ^c	1389 ^b -355 ^c
223	1208 ^b -484 ^c	1208 ^b -484 ^c
224	NC	1824 ^b
225	1629 ^a	1629 ^a
226	1501 ^a	1501 ^a

^a presión de burbujeo^b presión de rocío

Los valores en rojo, representan aquellos resultados donde no se toma la temperatura crítica como referencia, ya que se desvían del valor real.

CAPITULO 3

Cálculo Flash basado en modelo de
sustituciones sucesivas

3 CÁLCULO FLASH BASADO EN MODELOS DE SUSTITUCIONES SUCESIVAS

3.1 Descripción del algoritmo de cálculo flash (equilibrio líquido-vapor con ecuaciones de estado)

El esquema general del algoritmo de cálculo flash basado en sustituciones sucesivas se muestra en la Figura 13 y cada una de sus partes se describen a continuación:

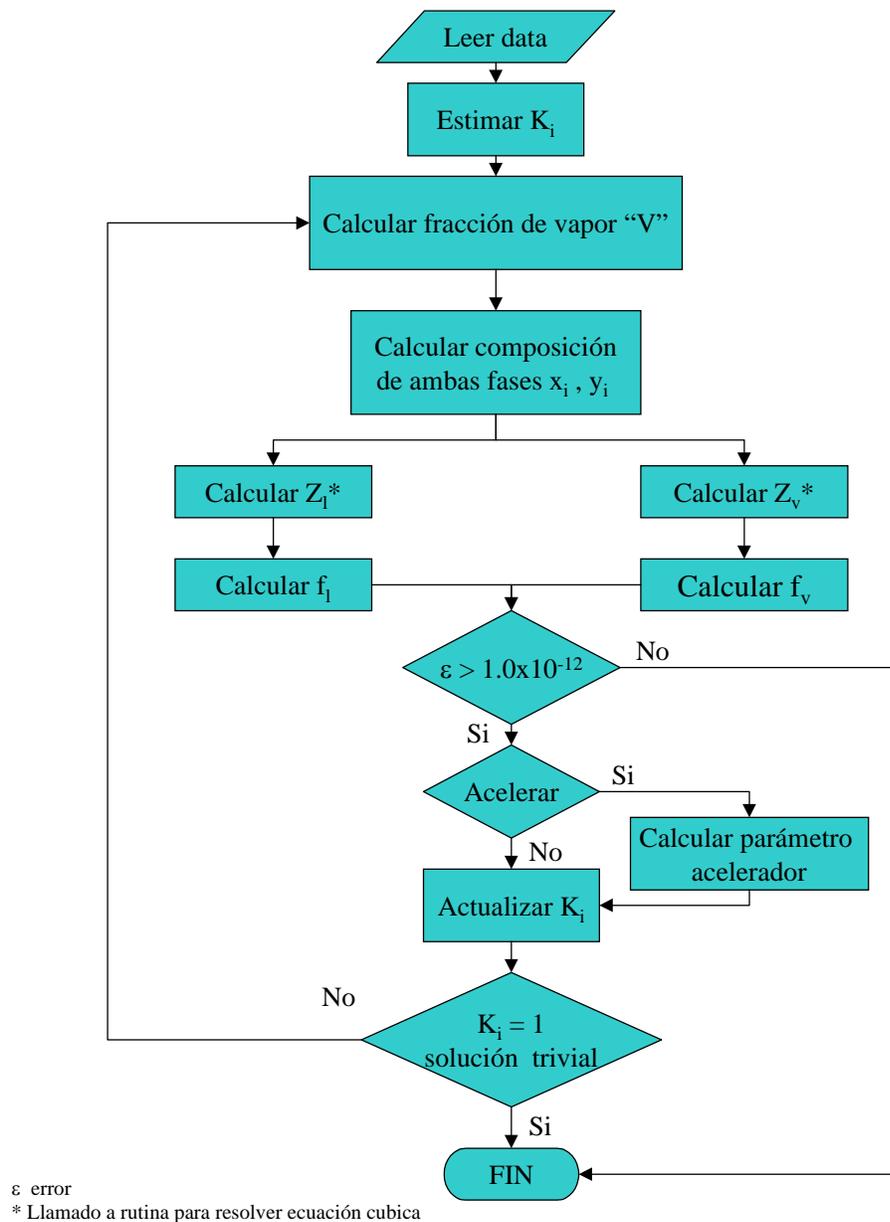


Figura 13. Diagrama de flujo para el cálculo flash de sustituciones sucesivas.

a. El algoritmo se inicia con la estimación de las relaciones de equilibrio para cada uno de los componentes involucrados en el proceso. Para estos cálculos se requiere del uso de correlaciones empíricas y el mismo corresponde a uno de los pasos fundamentales del algoritmo ya que se debe inicializar el proceso iterativo asignándole un valor a esta variable. El programa dispone de las cuatro correlaciones más populares para estimar constantes de equilibrios, las cuales fueron propuestas por Wilson, Whitson-Torp, Standing y Varotsis.

b. El segundo paso del cálculo flash consiste en la determinación de la fracción de vapor, para lo cual es necesario resolver las ecuaciones no lineales de Rachford-Rice ó Leibovici-Neoschil. A continuación se describen cada una de las partes que deben ser consideradas en esta etapa del proceso:

b.1. Ecuación a resolver

Se disponen de dos expresiones para calcular la fracción de vapor. La primera y más popular, es la ecuación presentada por Rachford-Rice (1.66), la cual dio origen a los algoritmos de cálculo flash de sustituciones sucesivas. Esta opción es utilizada para todos los algoritmos, a excepción del método de Leibovici-Neoschil donde se implementara la ecuación (1.72) propuesta por estos autores.

b.2. Método numérico para resolver la ecuación de Rachford-Rice ó Leibovici-Neoschil

Dado a que la ecuación de Rachford-Rice y de Leibovici-Neoschil son no lineales, es necesario implementar métodos iterativos para su resolución. Como base es utilizado el algoritmo de Newton Raphson, con la finalidad de conseguir una rápida convergencia a la solución del sistema, el cual es uno de los principales atributos de este método. La descripción general de la rutina de Newton Raphson se presenta en el Apéndice I. Otro tipo de método numérico que se evalúa en este trabajo, es el denominado Regula-Falsi mejorado ó bisección (ver Apéndice K), el cual es más lento que el método de Newton-Raphson, pero asegura convergencia si se cumple con el teorema *Bolzano*. Por último, se dispone del método que fue propuesto originalmente por Rachford-Rice para resolver la ecuación presentada por los mismos autores (ecuación 1.66).

b.3. Límites entre los cuales se busca el valor de la fracción de vapor

En la implementación de los métodos iterativos para resolver la ecuación de Rachford-Rice ó la de Leibovici-Neoschil, es necesaria la definición del intervalo en donde se realizará la búsqueda de la solución. Estos datos son utilizados para cálculos internos de las rutinas y adicionalmente como mecanismo de control para establecer si el método esta divergiendo. La Tabla 10, presenta los intervalos para cada una de las rutinas desarrolladas en este trabajo.

Tabla 10. Límites implementados en la aplicación del Newton Raphson.

Rutina	Intervalo
Rachford-Rice Original	[0 1]
Rachford-Rice (Convencional)	[0 1]
Whitson-Michelsen (Negativo)	$\left[\frac{1}{1 - K_{max}} \quad \frac{1}{1 - K_{min}} \right]$
Leibovici-Neoschil	$\left[\text{Máximo } \frac{K_i Z_i - 1}{K_i - 1} \quad \text{Mínimo } \frac{1 - Z_i}{1 - K_i} \right]$

b.4. Valor inicial fracción de vapor para métodos iterativos

Al utilizarse el método de Newton Raphson, es necesario comenzar el proceso iterativo asignándole un valor inicial a la fracción vapor (incógnita). Para estimar este valor se pueden manejarse dos opciones; la primera de estas, consiste en utilizar el punto medio del intervalo, el cual es recomendado por el método de Newton Raphson. La segunda opción, consiste en utilizar una expresión empírica presentada por Tarek Ahmed , y la cual tiene la siguiente forma:

$$V_{ini} = \frac{\sum_{i=1}^n (z_i (K_i - 1))}{\sum_{i=1}^n (z_i (K_i - 1)) - \sum_{i=1}^n z_i (K_i - 1) / K_i} \quad (3.1)$$

Para cualquiera de los algoritmos en donde se implemente el método de Newton Raphson, se dispone de las dos opciones mencionadas con anterioridad.

b.5. Chequeos y criterios de parada

En cualquiera de las rutinas utilizadas para determinar la fracción de vapor, se establece como criterio de parada las siguientes condiciones: un incremento en el paso (valor de la incógnita) menor a 1×10^{-6} , que la función a resolver tome valores (absoluto) menores a 1×10^{-6} al sustituir en esta la posible solución, ó que se alcancen un máximo de 60 iteraciones. Si se cumple el primer o segundo criterio, se tiene entonces una convergencia exitosa del método, mientras que la obtención del tercer criterio nos indica una falla de la rutina.

Por otra parte, se realiza el chequeo en cada iteración, de que la posible solución al sistema, no tome valores fuera de los límites establecidos. En caso de presentarse este problema, el cálculo flash se detiene sin resultados positivos.

c. Como tercer paso del algoritmo se procede a determinar las fracciones de los componentes en cada una de las fases, utilizando las siguientes expresiones:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (K_i - 1)V} \quad (3.2)$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 + (K_i - 1)V} = x_i K_i \quad (3.3)$$

d. Se determina el factor de compresibilidad para la fase líquida y de vapor. Para esto es necesario el uso de la ecuación de estado de Peng-Robinson, la cual se caracteriza por presentar la forma de un polinomio de tercer grado (ver ecuación 1.36). Para resolver esta última, se utiliza el método de Cardano, el cual se detalla en el Apéndice J.

e. Se calcula la fugacidad de cada componente, en cada una de las fases. Con estos datos se puede determinar si se cumple la restricción establecida para un equilibrio termodinámico, en donde las fugacidades de cada componente en las diferentes fases deben ser iguales. Al igual que el caso anterior, la determinación de la fugacidad requiere el uso de una ecuación de estado.

f. En caso de no cumplirse la restricción de fugacidades (ver ecuación 3.4), es necesario la actualización de las relaciones de equilibrio. La forma en que esto se realiza para cada rutina se muestra en la Tabla 11 y es en este punto en donde se introduce la parte iterativa del proceso.

Tabla 11. Actualización de relaciones de equilibrio en proceso iterativo.

Rutina	Actualización
Rachford-Rice Original	$K_{new} = K_{old} \frac{f_{iL}}{f_{iV}}$
Rachford-Rice Newton	$K_{new} = K_{old} \frac{f_{iL}}{f_{iV}}$
Whitson-Michelsen (Negativo)	$K_{new} = K_{old} \frac{f_{iL}}{f_{iV}}$
Leibovici-Neoschil	$K_{new} = K_{old} \frac{f_{iL}}{f_{iV}}$
Mehra-Heideman-Aziz I, II, III ($\lambda_n = 1, 2, 3 =$ ecuación 1.98-1.100)	$K_{new} = \lambda_n K_{old} \frac{f_{iL}}{f_{iV}}$
Risnes-Jensen (ASSM) ($\lambda =$ ecuación 1.104)	$K_{new} = K_{old} \left(\frac{f_{iL}}{f_{iV}} \right)^\lambda$
Crowe-Nishio (GDEM)	$K_{new} = K_{old} \left(e^{\frac{\Delta u_i^{(n)} - \mu_2 \Delta u_i^{(n-1)}}{1 + \mu_1 + \mu_2}} \right)$

Para cada uno de los algoritmos de cálculo flash se establecen cuatro criterios por los cuales el proceso iterativo puede ser interrumpido. El primer criterio se refiere a la verificación del cumplimiento del equilibrio termodinámico, punto en el cual se igualan las fugacidades del líquido y vapor para cada componente. Para el algoritmo esta condición viene dada por el cumplimiento de la siguiente expresión matemática:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{f_{iL}}{f_{iV}} - 1 \right)^2 < 1 \times 10^{-12} \quad (3.4)$$

Donde f_{iL} es la fugacidad del componente i en el líquido, f_{iV} es la fugacidad del componente i en el vapor, y nc es el número de componentes.

La ecuación 3.4 es recomendada por Risnes et al. , mientras que Whitson y Nghien et al. utilizan una expresión similar en donde el cociente de las fugacidades se invierte. Si ambos criterios son aplicados, con la misma tolerancia, convergen

prácticamente con el mismo número de iteraciones. El valor de la tolerancia es seleccionado utilizando como base el valor recomendado por diferentes autores^{1, 54, 55}.

El cálculo flash también posee tres criterios adicionales de parada, los cuales nos indican que el algoritmo no está trabajando efectivamente. El primero de estos criterios consiste en detener el programa al alcanzar las 2000 iteraciones. El objetivo que se persigue con esta restricción es evitar que el algoritmo entre en un ciclo muy largo por no alcanzar los criterios de parada. Del análisis de diferentes publicaciones^{1, 53, 54, 55} se puede concluir que los cálculos flash difícilmente exceden las 2000 iteraciones, razón por la cual se establece este valor como tope máximo. La segunda razón por la cual el algoritmo se puede detener, es que los valores obtenidos al implementar la función 3.4, aumenten en forma abrupta, a medida que avanza el proceso iterativo. Lo anteriormente descrito es un indicativo de que el método está divergiendo, ya que el error a ser minimizado, está aumentando. Por último, se tiene el chequeo de la convergencia a la solución trivial, el cual es de vital importancia ya que este resultado carece de todo significado físico. Para verificar esta condición es utilizada la ecuación presentada por Whitson y Brule y la cual presenta la siguiente forma.

$$\sum_{i=1}^{nc} (\ln K_i)^2 < 1 \times 10^{-4} \quad (\text{Converge a solución trivial}) \quad (3.5)$$

3.2 Evaluación de diferentes algoritmos de cálculo flash

En la Figura 14, se puede observar que el algoritmo para el cálculo de equilibrio líquido-vapor está constituido por una serie de rutinas, las cuales trabajan en conjunto para hacer posible la determinación de la fracción y composición de cada una de las fases (vapor y líquido). Las diferentes metodologías presentadas en la revisión bibliográfica están enfocadas en partes específicas del algoritmo, tales como actualización de relaciones de equilibrio, cálculo de la fracción de vapor, etc. Por esta razón para la evaluación de los diversos métodos, es necesario la definición de tres secciones fundamentales (ver Figura 14), las cuales se detallan a continuación.

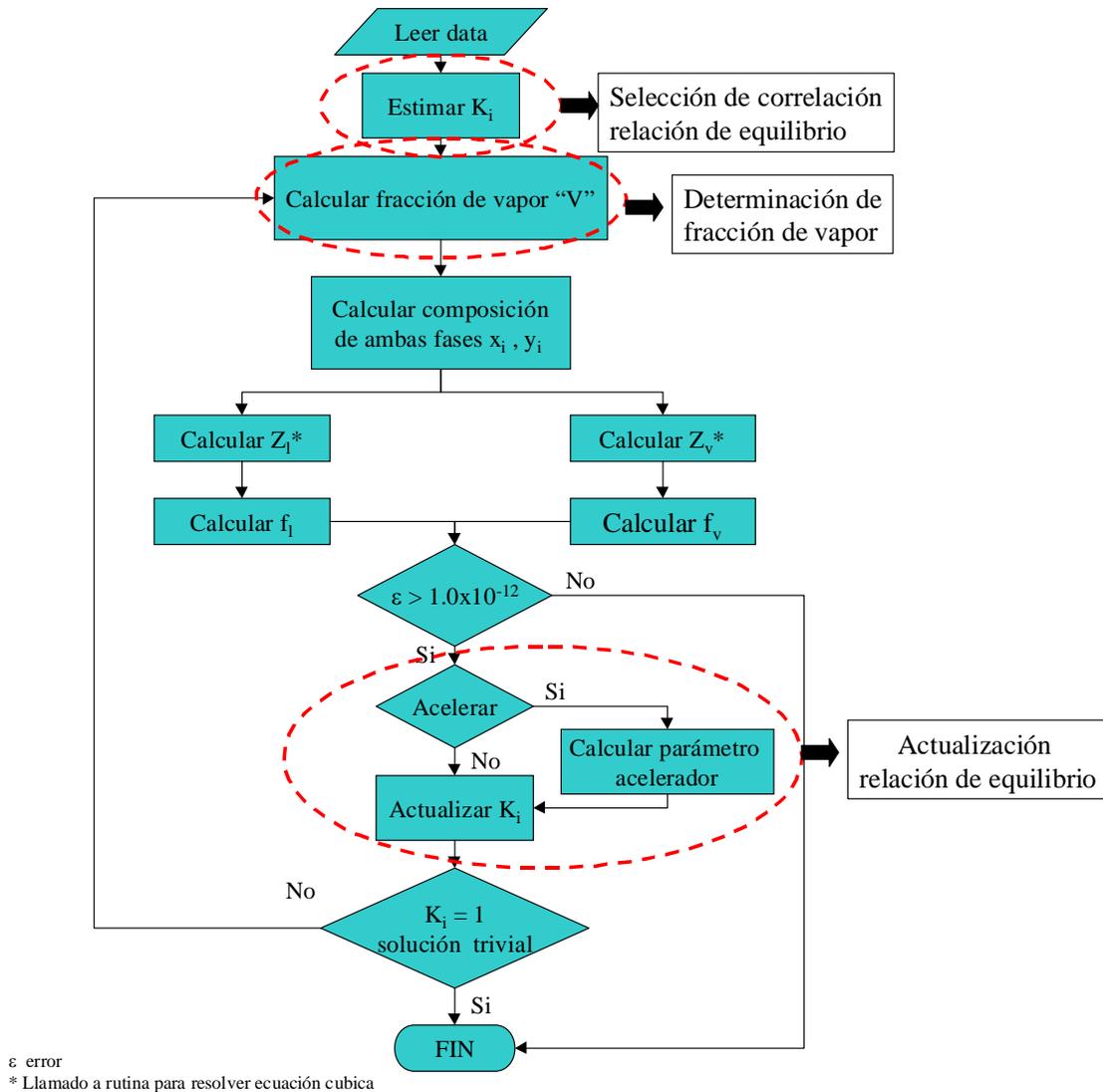


Figura 14. Algoritmo para cálculos de equilibrio líquido-vapor y cada una de las partes a ser evaluadas.

3.2.1 Evaluación de los métodos utilizados para determinar la fracción de vapor

Como punto de partida se realiza la evaluación de las diferentes rutinas y metodologías utilizadas para determinar la fracción de vapor, debido a que la convergencia del método esta fuertemente influenciada por el rendimiento de esta sección del sistema. Para el presente trabajo se evalúan cuatro metodologías, las cuales son: Rachford-Rice original, Negativo, Leibovici y Rachford-Rice convencional.

En la Tabla 12 se puede observar que existen básicamente tres puntos que describen cada uno de estos algoritmos: la función a resolver, el método numérico a implementar, y los límites en donde se realiza la búsqueda de la solución. Si analizamos el tipo de ecuación a resolver, tenemos que todos los algoritmos utilizan la función propuesta por Rachford-Rice (1.66) para la determinación de la fracción de vapor, con excepción del método de Leibovici-Neoschil donde se implementa la ecuación (1.72), la cual fue propuesta por estos autores. Ambas expresiones son no lineales, por lo que es necesario del uso de métodos iterativos para ser resueltas. Para el flash Negativo, Leibovici y Rachford-Rice (convencional), se puede utilizar el método numérico de Newton-Raphson o el de bisección (Regula-Falsi), mientras que para Rachford-Rice original se utiliza el algoritmo propuesto originalmente por Rachford. Para inicializar la rutina de Newton-Raphson es necesario determinar un primer estimado de la fracción de vapor, el cual puede calcularse con la expresión propuesta por Tarek-Ahmed (ecuación 4.1) ó simplemente utilizar el punto medio de los límites establecidos. Con relación a los límites en donde se realiza la búsqueda de la solución del sistema, tenemos que para los métodos de Rachford-Rice (original y convencional), se utiliza el intervalo convencional $[0 \ 1]$. Para el cálculo flash Negativo y el de Leibovici-Neoschil se toman los límites sugeridos por estos autores, los cuales permiten que la solución del sistema tome valores fuera del rango convencional $[0 \ 1]$, los cuales son interpretados como la presencia de una sola fase. Por último, tenemos que para todos los algoritmos, se fija el método de sustituciones sucesivas para la actualización de las relaciones de equilibrio en el proceso iterativo.

Tabla 12. Métodos para determinar la fracción de vapor.

Rutina	Rachford-Rice Original		Rachford- Rice (Convencional)		Whitson-Michelsen (Negativo)		Leibovici-Neoschil	
Función	$\sum_{i=1}^{nc} \frac{(k_i - 1)z_i}{1 + (k_i - 1)V}$		$\sum_{i=1}^{nc} \frac{(k_i - 1)z_i}{1 + (k_i - 1)V}$		$\sum_{i=1}^{nc} \frac{(k_i - 1)z_i}{1 + (k_i - 1)V}$		$(V - \alpha_L)x(\alpha_R - V)x \sum_{i=1}^n \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + (K_i - 1)V}$	
Método Numérico	Original		Newton-Raphson Bisección		Newton-Raphson Bisección		Newton-Raphson Bisección	
Valor inicial fracción de vapor	Punto Medio	Tarek Ahmed	Punto Medio	Tarek Ahmed	Punto Medio	Tarek Ahmed	Punto Medio	Tarek Ahmed
Límites	[0 1]		[0 1]		$\left[\frac{1}{1 - K_{max}}, \frac{1}{1 - K_{min}} \right]$		$\left[\text{Máximo } \frac{K_i Z_i - 1}{K_i - 1}, \text{Mínimo } \frac{1 - Z_i}{1 - K_i} \right]$	
Actualización K_i	$K_{new} = K_{old} \frac{f_{iL}}{f_{iV}}$		$K_{new} = K_{old} \frac{f_{iL}}{f_{iV}}$		$K_{new} = K_{old} \frac{f_{iL}}{f_{iV}}$		$K_{new} = K_{old} \frac{f_{iL}}{f_{iV}}$	

3.2.1.1 Evaluación de las diferentes metodologías utilizadas para determinar la fracción de vapor y su eficiencia para converger a la solución del sistema.

En la Figura 15, se muestra para cada uno de los algoritmos y los diferentes métodos numéricos, el porcentaje de los casos que convergen exitosamente. Para estas pruebas se utiliza la correlación de Wilson para estimar las relaciones de equilibrio iniciales.

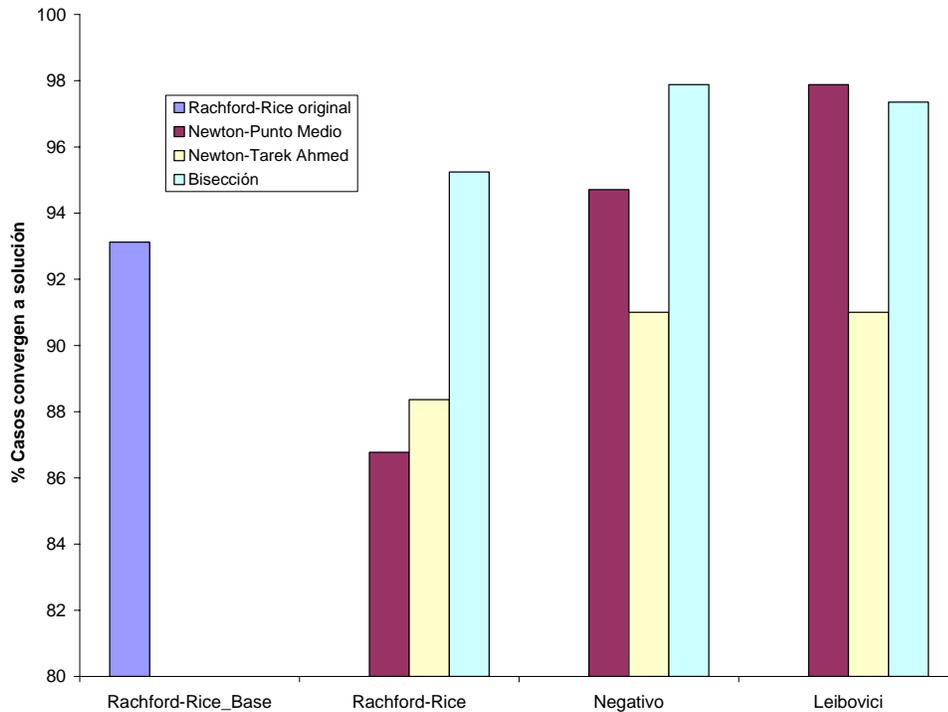


Figura 15. Porcentaje de casos que convergen a solución del sistema, en la evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor (correlación de Wilson para estimar relaciones de equilibrio iniciales).

Uno de los puntos más relevantes de la Figura 15, es que el método original de Rachford-Rice presenta un alto rendimiento (93%), a pesar de ser una de las primeras propuestas (1952) realizadas en este tipo de cálculo. Este método se fundamenta en la evaluación de diferentes valores de fracción de vapor en la ecuación 1.66, hasta alcanzarse la tolerancia deseada. El punto anterior hace que este algoritmo sea bastante efectivo en aquellos casos en donde la fracción de vapor en el proceso iterativo tome valores dentro del rango convencional (0-1). Si realizamos una comparación entre el método original de Rachford-Rice y el que utiliza la rutina de Newton-Raphson, se puede establecer que este último es menos eficiente. Esto se debe a que al aplicar el método de Newton se presentan problemas de convergencia debido a que la fracción de vapor en el proceso iterativo, toma valores fuera del intervalo establecido. Este tipo de problema se desarrollará en detalle, en la sección de métodos numéricos.

Al analizar todas las metodologías se puede concluir, que el flash Negativo y el de Leibovici son los más eficientes para converger a la solución del sistema. La ventaja que poseen estos algoritmos con respecto al método de Rachford-Rice, es que los límites donde se busca la solución del sistema no están restringidos al rango convencional (0-1), pudiendo tomar esta variable (fracción de vapor) valores mayores que la unidad ó menores que cero.

Estos casos pueden presentarse cuando las relaciones de equilibrio estimadas inicialmente difieren en forma apreciable del resultado final, o cuando el sistema presenta una pequeña fracción de vapor ó de líquido.

Si comparamos los resultados del flash Negativo con el de Leibovici (ver Figura 15 y Apéndice L), podemos establecer a nivel general que este último es el más eficiente para converger a la solución del sistema. Aunque ambos métodos utilizan límites que pueden extenderse más allá de los convencionales (0-1), Leibovici plantea una modificación a la ecuación de Rachford-Rice, la cual contribuye a una mayor eficiencia para este algoritmo.

Diferentes tipos de problemas pueden estar asociados a que el algoritmo no converja, ó la generación de resultados sin fundamento físico. Básicamente se presentan tres tipos de inconvenientes: convergencia del método a la solución trivial, problemas en la determinación de la presión de convergencia (solo al utilizar la correlación de Varotsis ó Whitson), y problemas resolviendo la ecuación de Rachford-Rice ó de Leibovici. La Figura 16, muestra cada una de estos inconvenientes, al utilizar la correlación de Varotsis para determinar las relaciones de equilibrio iniciales.

Realizando un primer análisis sobre aquellos casos que convergen a la solución trivial. En la Figura 16 se observa que este es un problema exclusivo del cálculo flash de Leibovici y el Negativo. Existen dos razones fundamentales que pueden explicar el hecho anterior. La primera de estas es que los métodos de Rachford-Rice presentan tantos problemas en la determinación de la fracción de vapor, que el sistema falla primero en este punto, sin llegar a concretarse la convergencia a la solución del sistema (posiblemente trivial). Por otra parte tenemos que para el flash Negativo y el de Leibovici, la fracción de vapor puede tomar valores sin significado físico ($0 > V > 1$), lo cual puede promover la convergencia exitosa del método, aunque en ciertas ocasiones conlleva a la obtención de la solución trivial.

Al analizar aquellos casos que presentan inconvenientes en la determinación de la fracción de vapor podemos detallar en la Figura 16, que tanto Leibovici como el flash Negativo presentan aproximadamente el mismo número de problemas. Adicionalmente, estas metodologías presentan el menor porcentaje de casos asociados a este tipo de problema. El punto anterior indica, que la expansión de los límites convencionales (0-1) genera efectos positivos en el algoritmo. Este resultado es bastante lógico, ya que si las relaciones de equilibrio estimadas inicialmente están muy desviadas del resultado final, se

puede esperar que la fracción de vapor tome valores mayores que la unidad ó menores que cero.

Por último, se realiza el estudio de todos aquellos casos que presentan problemas en la estimación de la presión de convergencia. Para los diferentes algoritmos se utilizan correlaciones (ecuación 1.26 - 1.27) para obtener la presión de convergencia, lo cual conduce en algunos de los casos a obtener valores sin significado físico (negativos) ó bastantes desviados del valor real. El uso de estos datos erráticos puede ocasionar, que el método no alcance la convergencia. En la Figura 16 se observa que la metodología de Leibovici, es aquella que posee el menor porcentaje de problemas asociados a la determinación de la presión de convergencia. El punto anterior indica que las desviaciones producidas en las relaciones de equilibrio por el uso de un valor errático de presión de convergencia, pueden superarse en una mayor proporción por el algoritmo de Leibovici. Esta potencial ventaja del método mencionado con anterioridad, puede atribuirse principalmente a la función utilizada para determinar la fracción de vapor, ya que el flash Negativo a pesar de expandir los límites, presenta un comportamiento similar al flash de Rachford-Rice.

Al utilizar las correlaciones de Whitson, Standing o Varotsis se obtienen las mismas tendencias mencionadas anteriormente (ver Apéndice L).

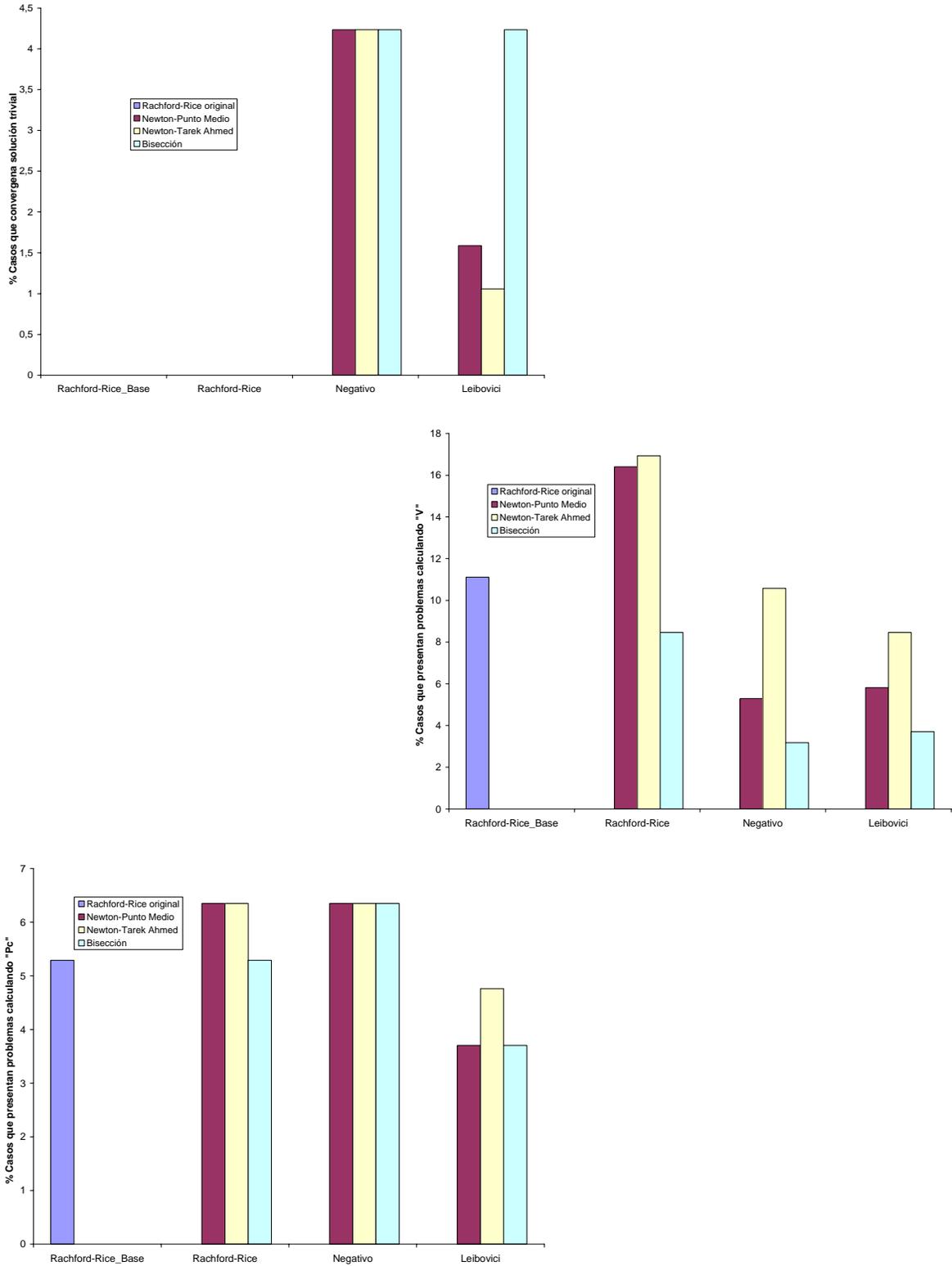


Figura 16. Porcentaje de casos que no convergen y los diferentes tipos de problemas en la evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor (usando Varotsis para estimar relaciones de equilibrio).

3.2.1.2 Evaluación de la rapidez de las diferentes metodologías utilizadas para determinar la fracción de vapor

Para evaluar la rapidez de los diferentes algoritmos se selecciona un grupo de 74 muestras, las cuales corresponden a aquellos casos que convergen exitosamente independientemente de la metodología, correlación para estimar las relaciones de equilibrio, o rutina utilizada para resolver la ecuación de Rachford-Rice o Leibovici. Para los diferentes métodos se realiza la medición de los tiempos de cómputo, variable que es utilizada para establecer patrones de comparación en la evaluación de la rapidez del algoritmo. Cada cálculo flash es realizado 150 veces para obtener un valor apreciable en las mediciones del tiempo de cómputo y en las mismas no se incluyen los tiempos asociados a la lectura y almacenamiento de datos.

La Figura 17 muestra los tiempos de cómputo para las diferentes metodologías que son evaluadas (utilizando correlación de Wilson para relaciones de equilibrio). La primera observación que se puede extraer de esta gráfica, es que el cálculo flash de Leibovici, es la que posee los más bajos tiempos de cómputo, representando de esta manera la metodología más rápida. La velocidad del algoritmo (para los modelos evaluados) no está determinada por las iteraciones globales del cálculo flash (ver Figura 18), debido a que las mismas permanecen constantes para todos los métodos a excepción de Rachford-Rice original. Si observamos conjuntamente las iteraciones requeridas para la determinación de la fracción de vapor (ver Figura 19) y los tiempos de cómputo (ver Figura 17), se puede concluir que existe una relación directa entre estas dos variables. El punto previo, puede ser reforzado con dos observaciones. La primera, es que el método de Rachford-Rice convencional y el Negativo, presentan prácticamente el mismo número de iteraciones y por ende reportan tiempos muy similares. Como segundo punto tenemos que para el algoritmo de Leibovici se requiere del menor número de iteraciones y por ende representa la metodología con el menor tiempo de cómputo.

Es importante señalar que el pequeño excedente en el número de iteraciones del cálculo flash de Rachford-Rice original (4% más que los otros métodos) puede atribuirse a que este método presenta ciertas imprecisiones en el cálculo de la fracción de vapor, los cuales repercuten en las iteraciones totales.

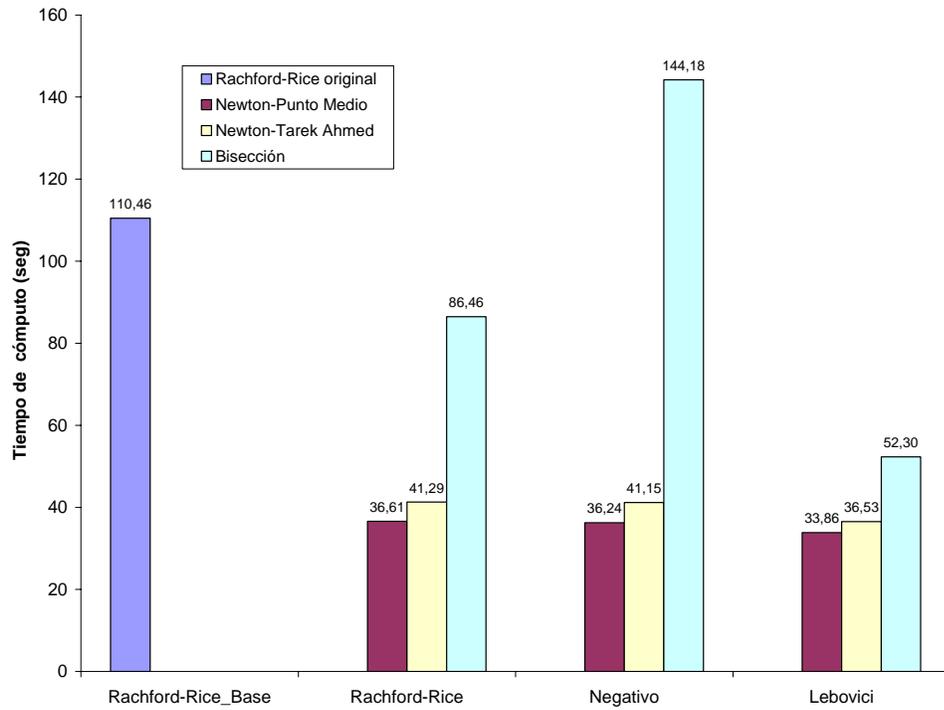


Figura 17. Tiempo de cómputo en la evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor (usando Wilson para estimar relaciones de equilibrio).

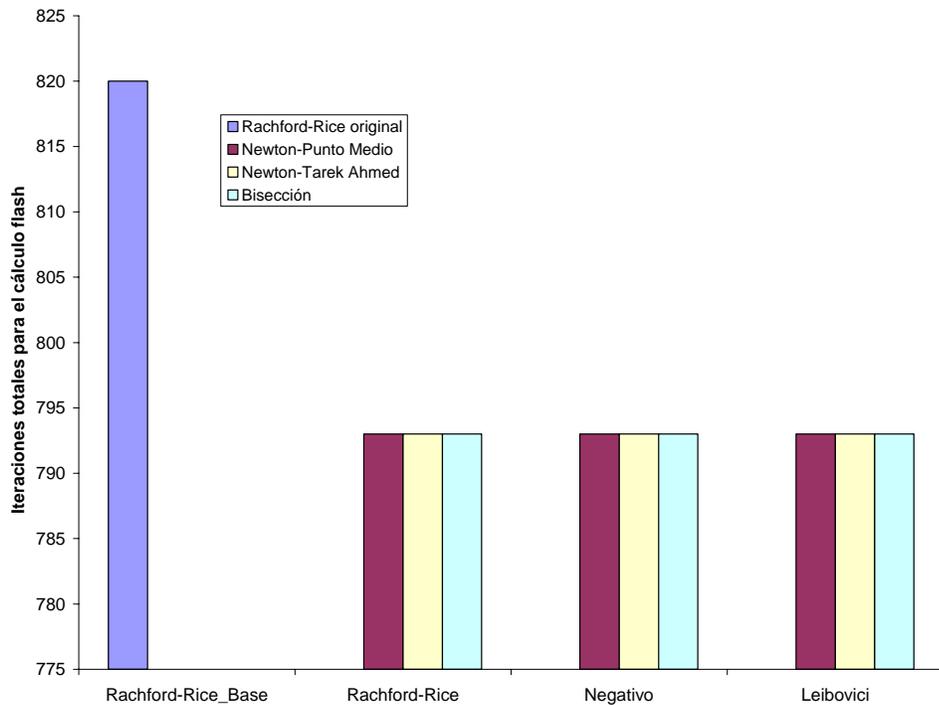


Figura 18. Iteraciones totales del algoritmo de cálculo flash, en la evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor (usando correlación de Wilson).

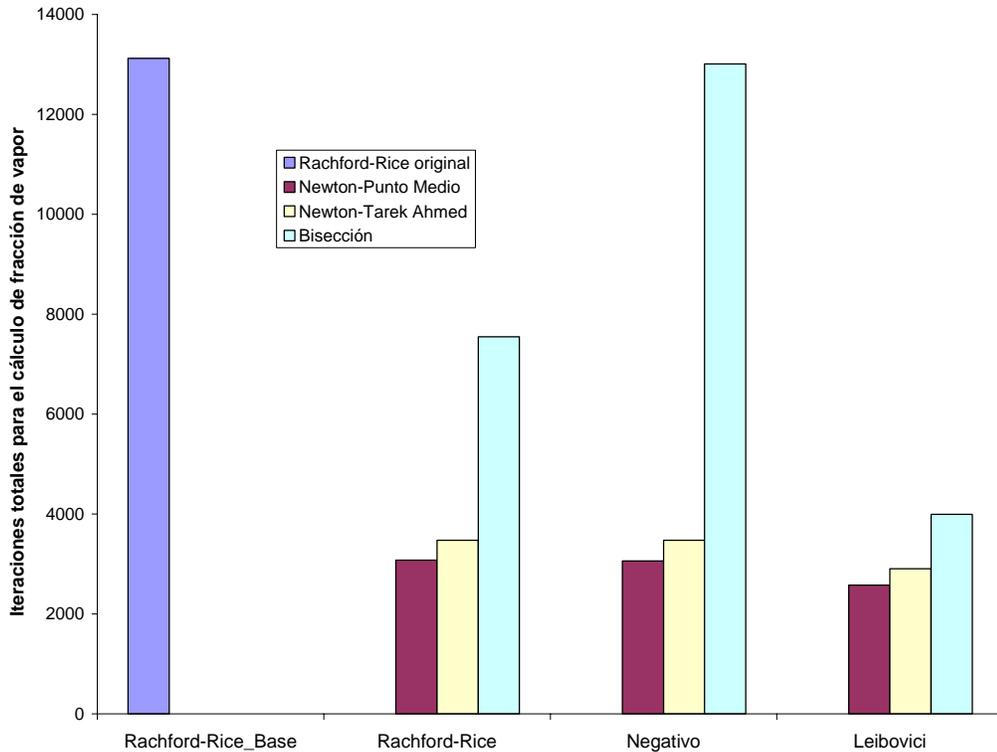


Figura 19. Iteraciones totales de la rutina para determinar la fracción de vapor (usando correlación de Wilson).

3.2.1.3 Evaluación de los métodos numéricos utilizados para determinar la fracción de vapor

Una serie de puntos pueden establecerse al realizar la comparación entre los diferentes métodos numéricos utilizados para resolver la ecuación de Rachford-Rice ó la modificación presentada por Leibovici. A continuación se detalla cada uno de estos.

La Figura 15 muestra que el método de bisección ó Regula-Falsi es él más eficiente, ya que al implementar el mismo se puede resolver un mayor número de casos (con excepción de la rutina de Newton-Raphson para el método de Leibovici). Al realizar un análisis de la función de Rachford-Rice (ver Figura 20), podemos establecer que para ciertas puntos, la pendiente de la función es prácticamente nula. Al evaluar en la ecuación i.1 (Apéndice I) el valor de la derivada para estos puntos, se encontró que el método de Newton-Raphson no convergerá ya que el valor estimado para nuestra incognita se encontrará fuera del intervalo definido.

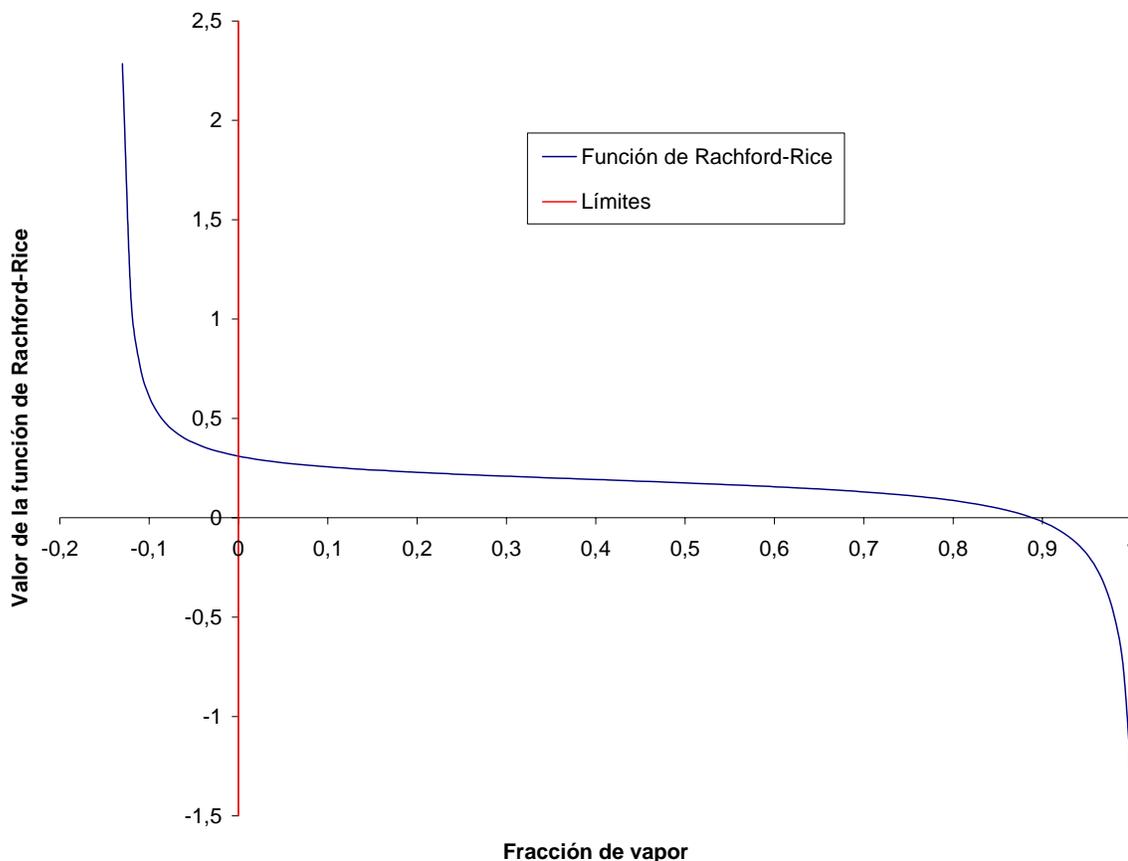


Figura 20. Función de Rachford-Rice y límites convencionales, para la muestra 89 (correlación de Wilson es utilizada para estimar relaciones de equilibrio iniciales).

Para el método de Leibovici se obtiene prácticamente el mismo número de casos que convergen exitosamente si utilizamos la rutina de bisección ó el Newton-Raphson con el criterio de punto medio. Al comparar la Figura 20 y la Figura 21 podemos establecer, que la proposición realizada por Leibovici et al produce efectos que favorecen la convergencia del método de Newton. Básicamente se tienen dos factores que operan simultáneamente, el multiplicar la función de Rachford-Rice por ciertos factores (ver ecuación 1.72) y reducir el intervalo en donde se busca la solución. El primer efecto es el responsable de producir un incremento en la pendiente (derivada) de la función, lo cual evita que la solución del sistema se mueva fuera del intervalo definido.

Por otra parte, se tiene que el método de Newton-Raphson en conjunto con la correlación propuesta por Tarek-Ahmed suele ser la opción que reporta las más bajas eficiencias. El punto anterior es atribuido a que para algunos de los casos, este primer estimado de fracción de vapor no es el más apropiado, ya que el mismo puede encontrarse fuera del rango de interés ó bastante alejado de la fracción de vapor final.

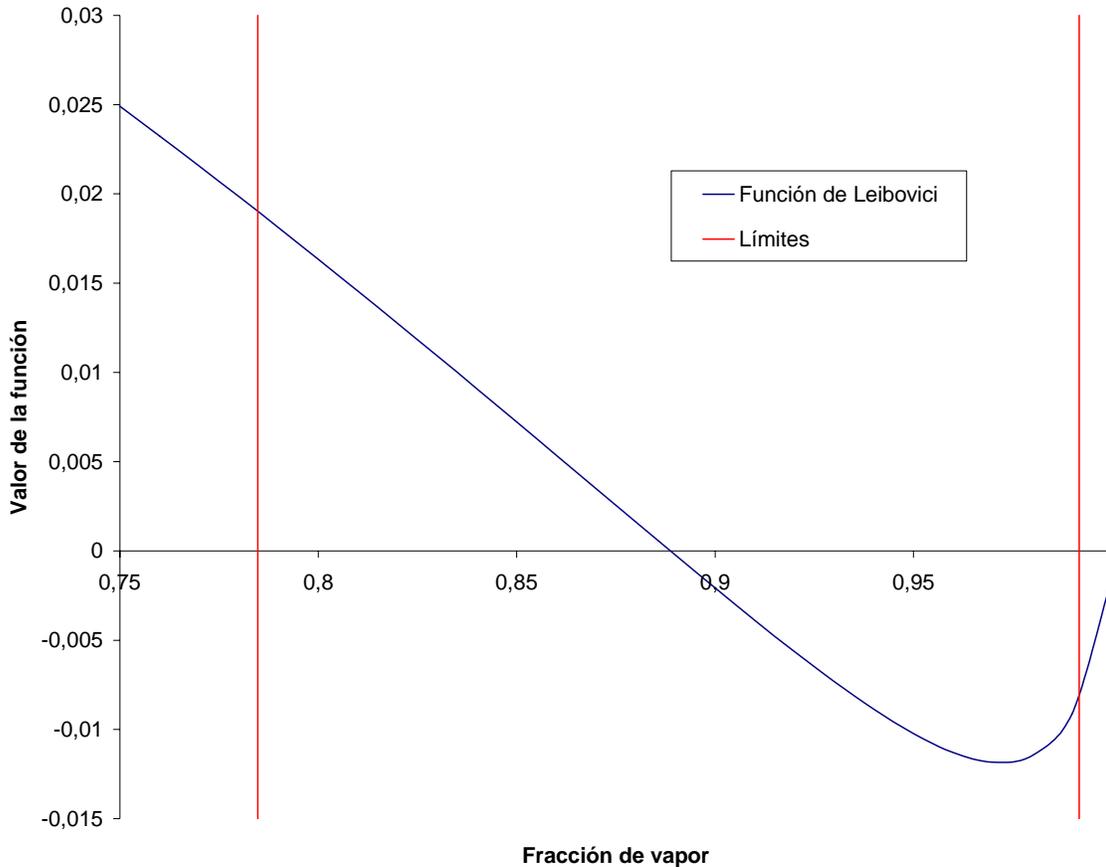


Figura 21. Función y límites de Leibovici, para la muestra 89 (correlación de Wilson es utilizada para estimar relaciones de equilibrio iniciales).

3.2.1.4 Evaluación de la rapidez de los métodos numéricos utilizados para determinar la fracción de vapor

Tomando como referencia el tiempo de cómputo representado en la Figura 17, se pueden establecer una serie de puntos relacionados a la rapidez de los diferentes métodos numéricos utilizados para determinar la fracción de vapor. De las opciones evaluadas se puede observar que el flash Negativo con bisección es la que posee el mayor tiempo de cómputo, seguido por la metodología original de Rachford-Rice. Al observar el número de iteraciones totales para el cálculo flash (ver Figura 18), la diferencia entre estos dos métodos no sobrepasan el 4%, lo cual no puede corresponder a la diferencia de los tiempos reportados por ambos modelos. Por otra parte, es evidente de la Figura 19, que el número de iteraciones totales para determinar la fracción de vapor de ambos métodos son prácticamente las mismas. De las dos observaciones presentadas anteriormente se puede

establecer que el mayor tiempo de cómputo para el flash Negativo con bisección es atribuido a que este último requiere un mayor esfuerzo computacional por cada iteración para determinar la fracción de vapor, que el método original de Rachford-Rice.

Realizando un análisis de las diferentes rutinas (excluyendo el método original de Rachford-Rice) se puede corroborar en la Figura 17, que el método de bisección es el que requiere de un mayor tiempo de cómputo al compararlo con el método de Newton-Raphson. Este hecho es atribuido a que por cada iteración de cálculo flash se requieren más iteraciones de bisección, que de Newton (ver Figura 22), lo que ha sido ampliamente reportado.

Al analizar comparativamente las Figura 20-Figura 23, podemos establecer que existe una relación de proporcionalidad entre el tamaño del intervalo donde se determina la fracción de vapor y el número de iteraciones requeridas para la convergencia del método de bisección o Newton. Analizando los casos extremos, tenemos que el flash Negativo posee el mayor rango, lo cual amerita de un mayor número de iteraciones (para bisección 16,4 Iter. V / Iter. Algo.), mientras que el flash de Leibovici restringe su búsqueda a un intervalo más reducido, por lo que se requiere un menor número de iteraciones (para bisección 5,0 Iter. V / Iter. Algo.). Es importante reseñar que el método de Leibovici, también tiene una contribución adicional por las modificaciones realizadas por este autor a la ecuación de Rachford-Rice.

Para las dos opciones del método de Newton-Raphson podemos establecer, que al utilizar el criterio del punto medio se genera un valor de fracción de vapor, el cual se aproxima mucho más a la solución que si se utiliza la correlación de Tarek-Ahmed. Esto se puede ver claramente en la Figura 22, en donde el criterio del punto medio requiere de un menor número de iteraciones para determinar fracción de vapor por iteración del algoritmo.

Por último, el método de Leibovici con la rutina de Newton-Raphson y el criterio del punto medio, representa la opción con el menor tiempo de computo (33,9) y por ende la más rápida. Su eficiencia radica en que se requiere el menor número de iteraciones para determinar la fracción de vapor por iteración del algoritmo (promedio de 3,3), para converger a la solución del sistema.

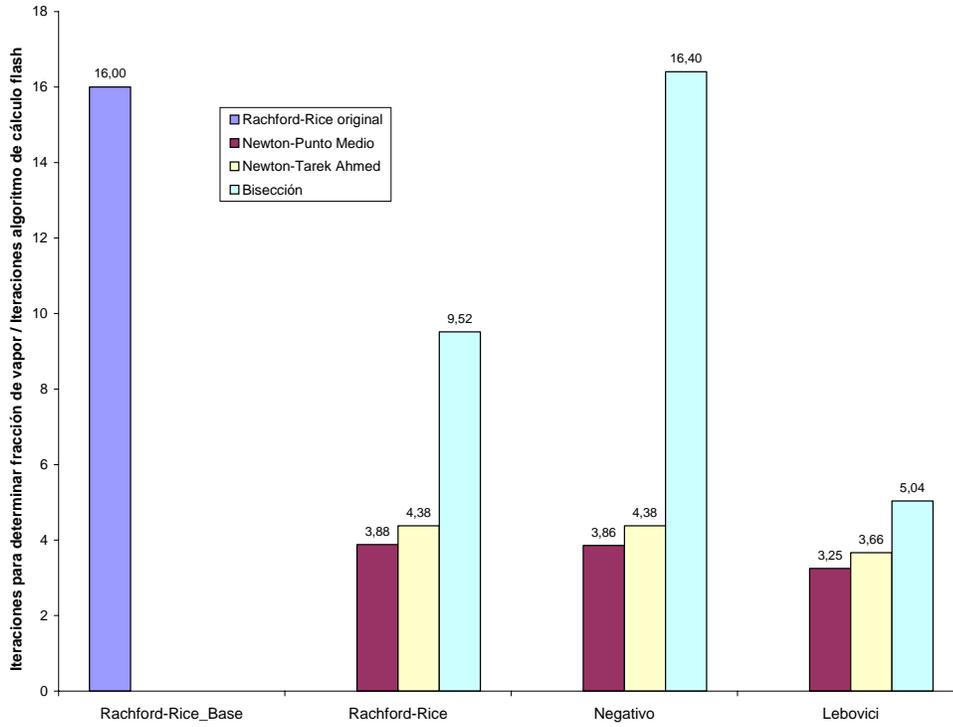


Figura 22. Iteraciones para determinar la fracción de vapor por cada iteración de cálculo flash.

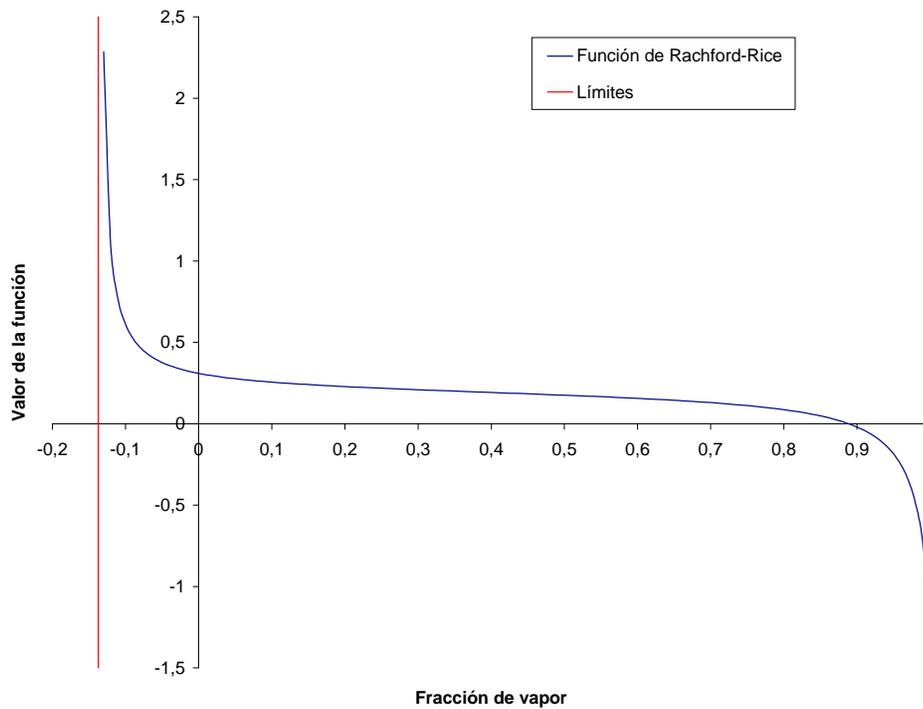


Figura 23. Función de Rachford-Rice con límites flash Negativo, para la muestra 89 (correlación de Wilson es utilizada para estimar relaciones de equilibrio iniciales).

3.2.2 Evaluación de las diferentes correlaciones utilizadas en la determinación de de las relaciones de equilibrio inicial

La segunda parte del sistema a evaluar (ver Figura 14), corresponde a las diferentes correlaciones utilizadas para estimar las relaciones de equilibrio al inicializar el proceso iterativo. La Figura 24, muestra el comportamiento de las diferentes modalidades del algoritmo Rachford-Rice con respecto a las relaciones de equilibrio. La primera observación que se puede extraer de esta gráfica, es que el porcentaje de los casos que convergen presentan la siguiente tendencia: Wilson > Varotsis > Standing > Whitson, la cual se repite para cualquier método o rutina que sea implementada (ver Figura M.1). El punto anterior refleja que la simplicidad y robusto de la correlación de Wilson para estimar las relaciones de equilibrio, favorecen el proceso de convergencia. A pesar que la correlación de Varotsis presenta errores asociados al cálculo de la presión de convergencia, esta se ubica como la segunda mejor correlación, dado a que esta es la más elaborada y compleja de todas las opciones.

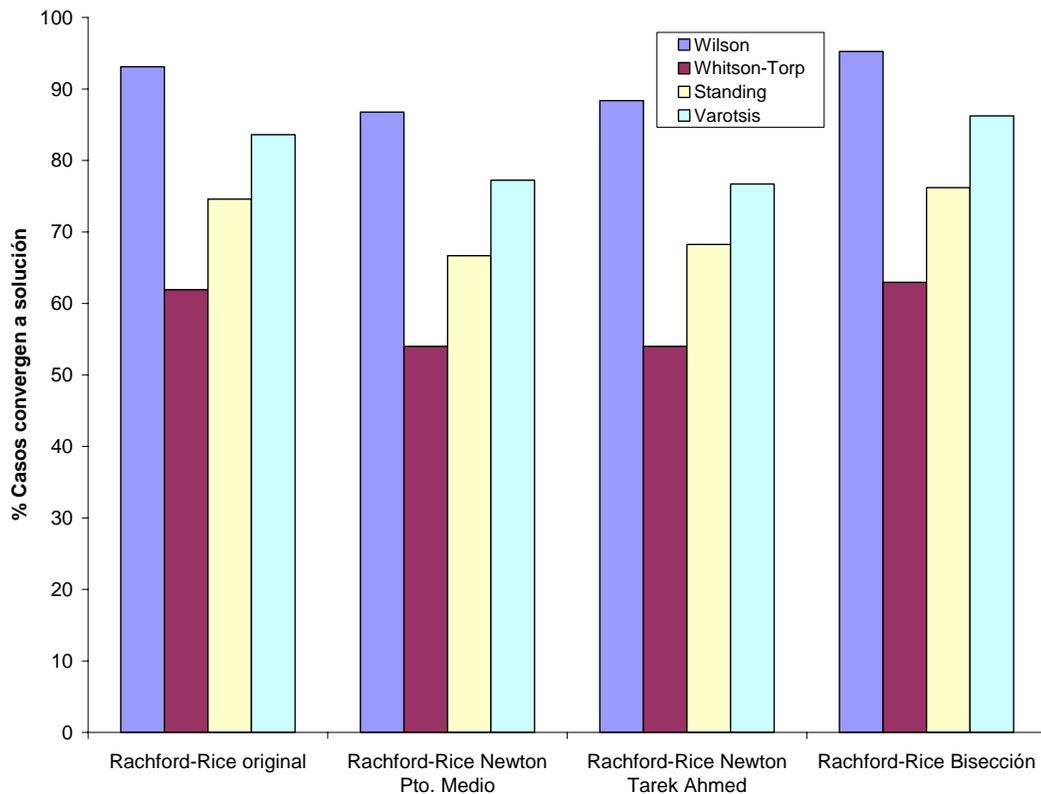


Figura 24. Porcentaje de casos que convergen a solución, para las diferentes modalidades del algoritmo de Rachford-Rice y las diferentes relaciones relaciones de equilibrio.

Para complementar las ideas presentadas previamente, se muestra la Figura 25, Figura 26, Figura 27 y Figura 28, en las cuales se detallan los diferentes tipos de problemas que están asociados a los algoritmos. La primera observación que se extrae de estas gráficas, es que el problema asociado a la presión de convergencia es exclusivo de Varotsis y Whitson-Torp, ya que son los únicos que requieren de este cálculo. El inconveniente se presenta, cuando se estima la presión de convergencia con la correlación de Standing (1.26) para muestras con pesos moleculares menores a 70 (fracción pesada). Esto ocasiona que se genere un valor negativo de presión de convergencia, lo cual producirá desviaciones en los estimados de las relaciones de equilibrio.

Al utilizar la correlación de Wilson y Varotsis (método de Leibovici y Negativo) se observa (Figura 27 y Figura 28) a nivel general que de los tres tipos de problemas el que se presenta en menor proporción es la convergencia a la solución trivial (exceptuando bisección). El punto previo indica que las relaciones de equilibrio estimadas con la correlación de Wilson ó Varotsis suelen tener desviaciones no tan marcadas con respecto a los valores finales, lo cual ocasiona que el algoritmo colapse en una mayor proporción en la determinación de fracción de vapor ó por el estimado de presión de convergencia. Para la correlación de Whitson y Standing la tendencia observada es opuesta (en general) a la mencionada anteriormente, es decir el mayor número de problemas están asociados a la convergencia a la solución trivial. Lo reseñado anteriormente indica que las relaciones de equilibrio estimadas por Whitson y Standing suelen generar peores estimados de relaciones de equilibrio al ser comparadas con Wilson y Varotsis. Esto ocasiona que se este más propenso a converger a la solución trivial en un mayor número de casos.

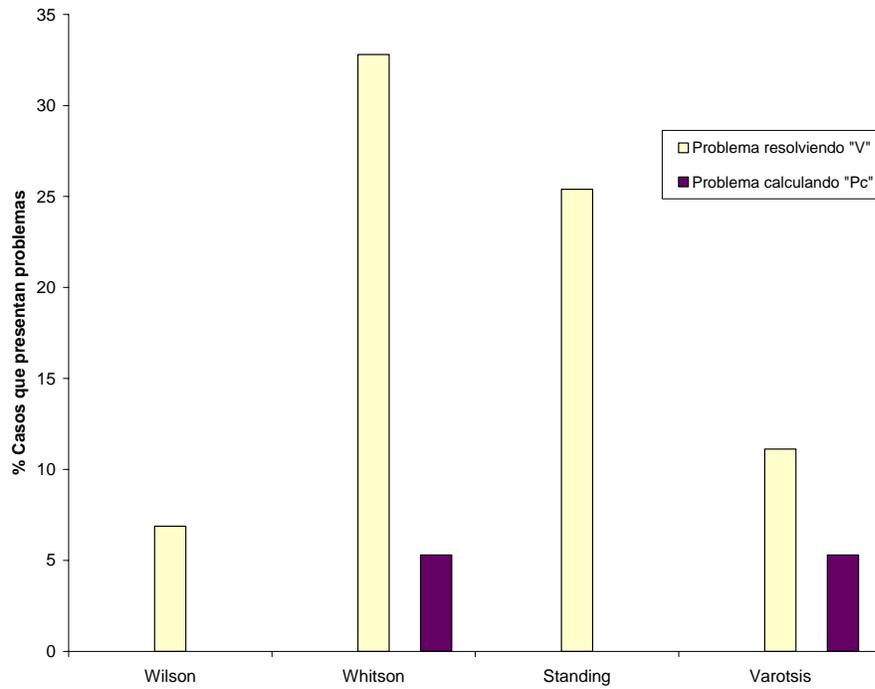


Figura 25. Porcentaje de casos que presentan problemas para el método original de Rachford-Rice y las diferentes relaciones de equilibrio.

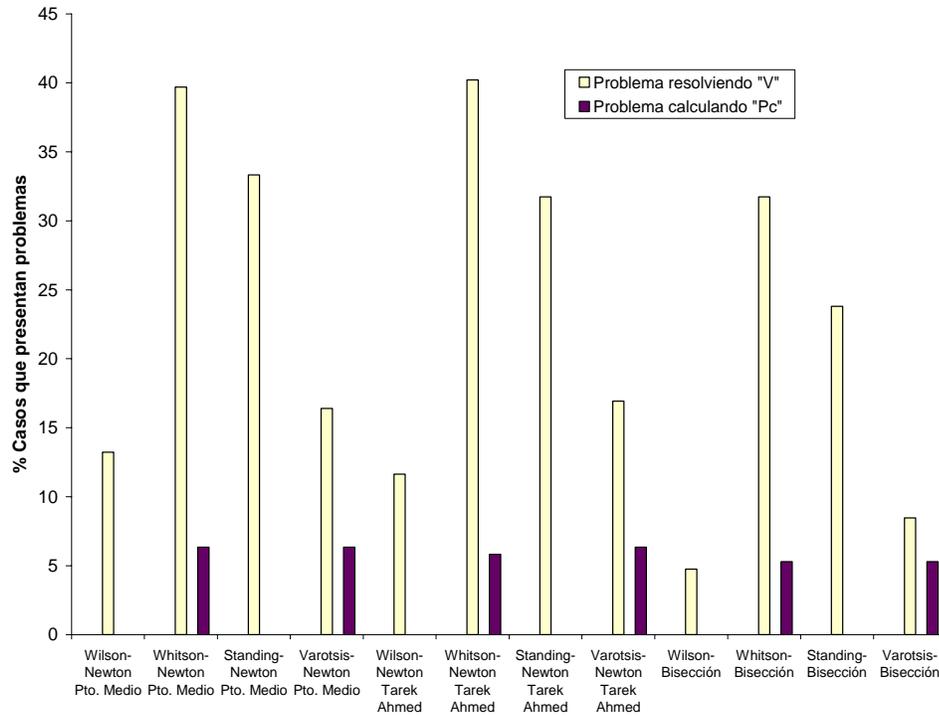


Figura 26. Porcentaje de casos que presentan problemas para el método de Rachford-Rice y las diferentes relaciones de equilibrio.

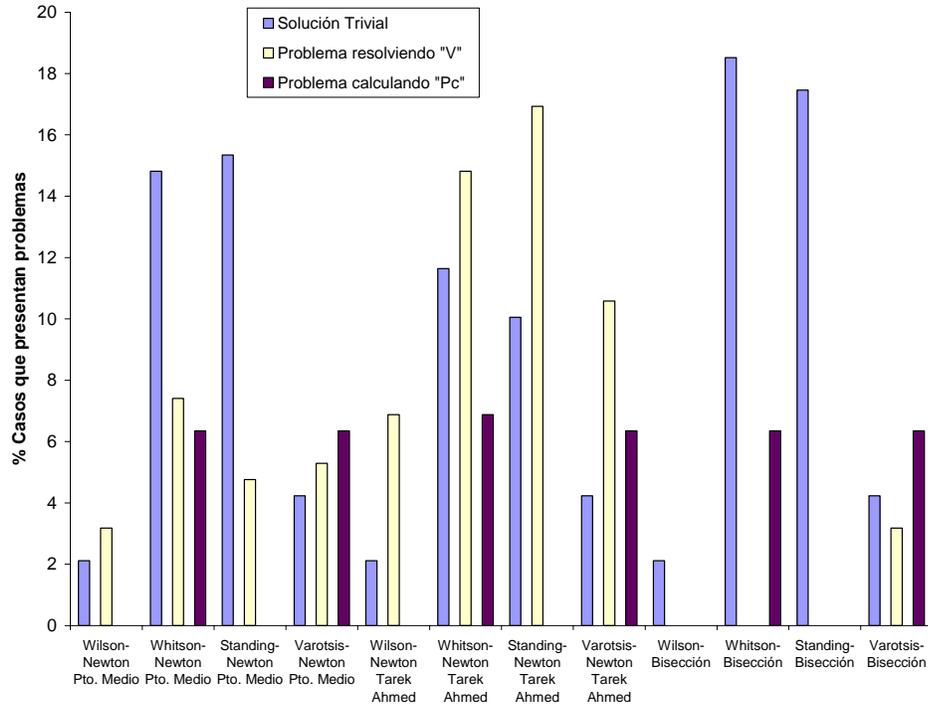


Figura 27. Porcentaje de casos que presentan problemas para el método Negativo y las diferentes relaciones de equilibrio.

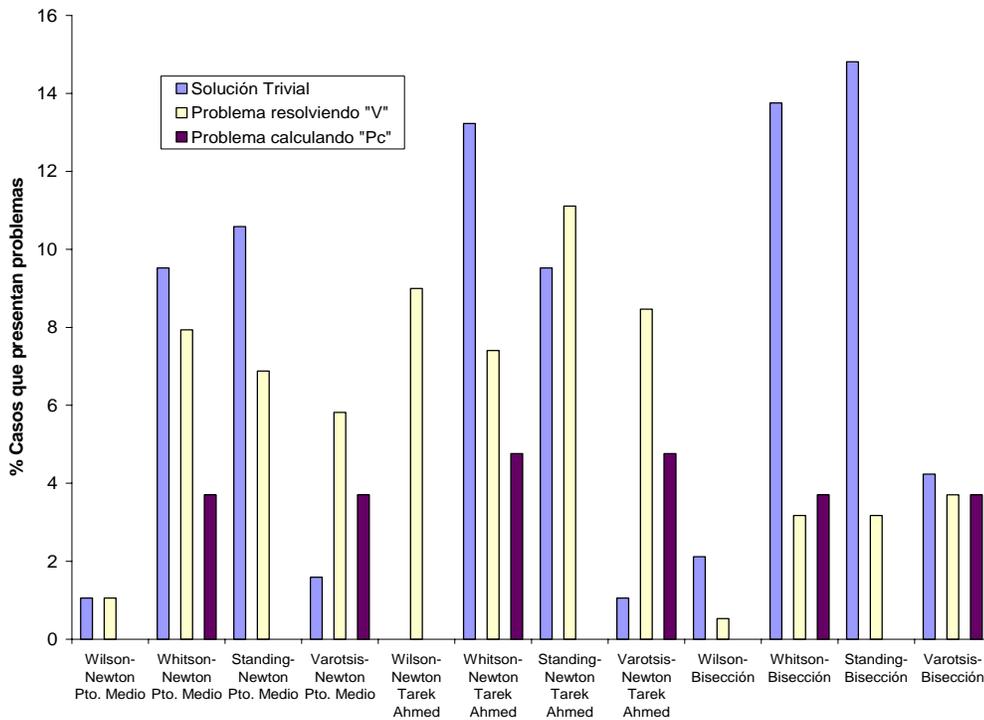


Figura 28. Porcentaje de casos que presentan problemas para el método de Leibovici y las diferentes relaciones de equilibrio.

Por último, analizaremos el efecto de las correlaciones utilizadas para determinar las relaciones de equilibrio inicial, en la velocidad del algoritmo. La Figura 29 muestra el tiempo de cómputo para el algoritmo de Rachford-Rice (para un grupo de 74 casos que convergen exitosamente para todos los métodos y rutinas). Esta variable posee una tendencia opuesta a la de los casos que convergen exitosamente, es decir el tiempo de cómputo decrece en el siguiente orden: Whitson-Torp > Standing > Varotsis > Wilson. Es importante señalar que a medida que las relaciones de equilibrio estimadas inicialmente se desvíen en una mayor proporción a los valores finales, mayor será el tiempo de cómputo producto de un mayor número de iteraciones que son requeridas para la convergencia del método. En la Figura 30, se puede verificar que las correlaciones de Wilson y la de Varotsis son las más precisas para estimar relaciones de equilibrio, ya que requieren de un menor número de iteraciones y por ende reportan los más bajos tiempos de cómputo. Aunque al utilizar la correlación de Wilson y la de Varotsis se tiene el mismo número de iteraciones, para este último se requieren mayores tiempo de cómputo dado que es un cálculo más complejo y extenso que el utilizado por Wilson, donde sólo se evalúa una simple ecuación matemática. La correlación de Whitson-Torp es la de menor eficiencia comparada a todas las opciones presentadas, ya que posee el menor porcentaje de casos que convergen a la solución del sistema y adicionalmente requiere de un mayor tiempo de cómputo por presentar las desviaciones más grandes al estimar las relaciones de equilibrio inicial.

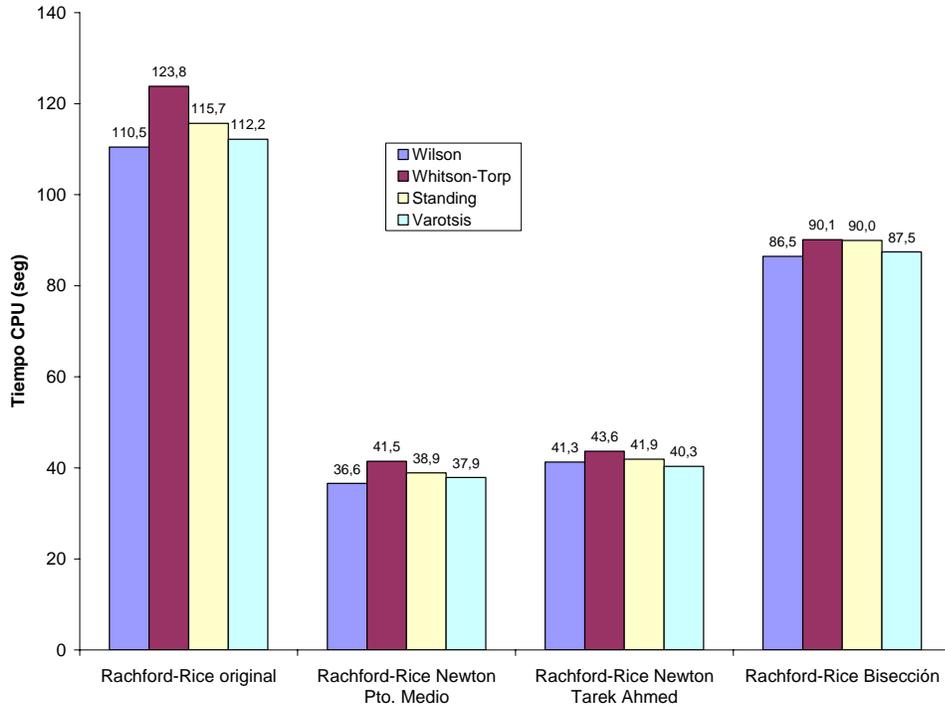


Figura 29. Tiempo de cómputo en la evaluación de las diferentes correlaciones para determinar las relaciones de equilibrio, para los métodos de Rachford-Rice (74 casos).

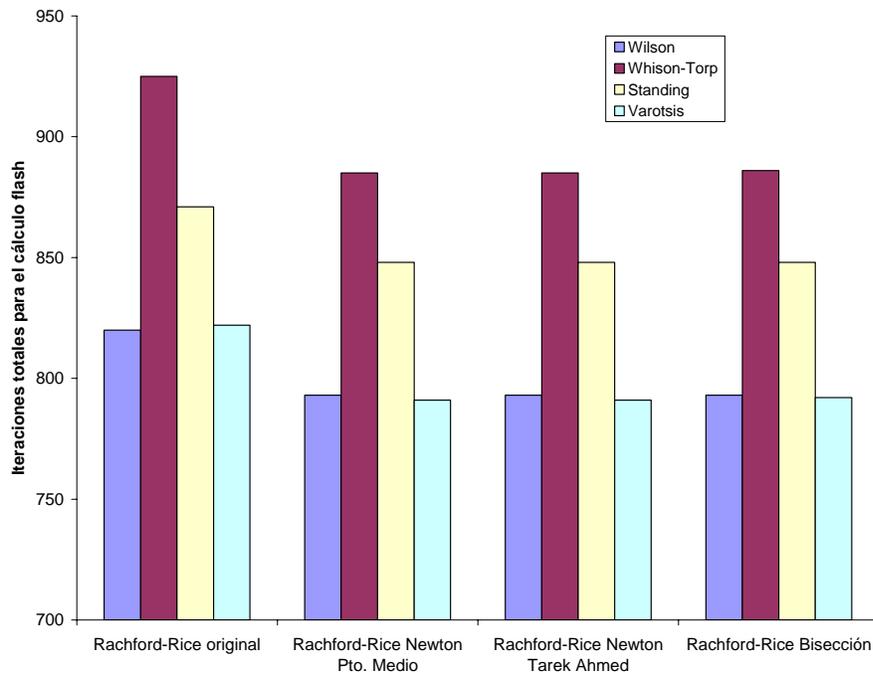


Figura 30. Total de iteraciones del cálculo flash en la evaluación de las diferentes correlaciones para determinar las relaciones de equilibrio, para los métodos de Rachford-Rice (74 casos).

3.2.3 Evaluación de las diferentes metodologías utilizadas para actualizar las relaciones de equilibrio en el proceso iterativo.

Previamente se estudiaron las dos secciones del algoritmo de equilibrio líquido vapor, que son en gran parte responsables de la convergencia del método. En esta sección se realiza la evaluación de los diferentes métodos propuestos para la actualización de las relaciones de equilibrio en el proceso iterativo del cálculo flash. Este aspecto es uno de los más importantes ya que el mismo determina la velocidad de convergencia del algoritmo. Las metodologías evaluadas son las propuestas por Mehra-Heidemann-Aziz, Risnes-Jan Ivar Jensen y la de Crowe-Nishio (GDEM). El objetivo común de estos autores es la proposición de nuevos modelos, con el fin de reducir los tiempos de cómputo a través de la aceleración en el proceso iterativo.

Algunas variantes son estudiadas para los diferentes algoritmos. Para el método de Risnes-Jan Ivar Jensen se analiza el rendimiento al utilizar diferentes valores (tolerancias) para el límite superior impuesto en la ecuación (1.107). El estudio con respecto a este parámetro es bien importante, ya que el mismo determina el momento en que se debe activar la aceleración. Para el modelo GDEM se realizan sensibilidades con respecto al número de iteraciones (3-7) por ciclo ó promoción (aceleración). La idea general es establecer el rendimiento de este modelo frente esta variable y adicionalmente verificar la recomendación realizada por Michelsen de utilizar ciclos de 5 iteraciones. Por último, tenemos el modelo de Mehra et al. para el cual se realiza la evaluación de las tres opciones propuestas por estos autores y donde la aceleración viene dada de la siguiente forma:

Algoritmo tipo I representa la alternativa 3 (ecuación 3.96)

$$\lambda_n = \left[\frac{(\underline{g}_{n-1}^T \underline{g}_{n-1})}{(\underline{g}_{n-1}^T (\underline{g}_{n-1} - \underline{g}_n))} \right] \lambda_{n-1}$$

Algoritmo tipo II corresponde a la alternativa 2 (ecuación 3.95)

$$\lambda_n = \left\{ \frac{(\underline{g}_{n-1}^T (\underline{g}_{n-1} - \underline{g}_n))}{(\underline{g}_{n-1}^T - \underline{g}_n^T)^T} \times (\underline{g}_{n-1} - \underline{g}_n) \right\} \lambda_{n-1},$$

Algoritmo tipo III representa a la alternativa 1 (ecuación 3.94).

$$\lambda_n = \left[\frac{(\underline{g}_{n-1}^T \underline{U}^{-1} \underline{g}_{n-1})}{(\underline{g}_{n-1}^T \underline{U}^{-1} (\underline{g}_{n-1} - \underline{g}_n))} \right] \lambda_{n-1},$$

En la evaluación de los diferentes algoritmos se incluye el método convencional de sustituciones sucesivas sin aceleración (SS). La idea general es realizar una comparación entre todas las metodologías y adicionalmente tener el comportamiento del algoritmo base el cual puede servir como patrón ó referencia. La Tabla 13 presenta un resumen de los diferentes modelos a ser evaluadas en esta sección.

Tabla 13. Métodos y sus variantes para actualizar las relaciones de equilibrio en el proceso iterativo.

Rutina	Variantes	Actualización de relaciones de equilibrio
Sustituciones Sucesivas (SS)	-----	$K_{new} = K_{old} \frac{f_{iL}}{f_{iV}}$
Mehra-Heideman-Aziz	-----	$K_{new} = \lambda_n K_{old} \frac{f_{iL}}{f_{iV}}$ ($\lambda_{n=1,2,3}$ = ecuación 1.98-1.100)
Risnes-Jensen (ASSM)	Tolerancias (Ecuación 1.107) 0.001, 0.0005 y 0.0001.	$K_{new} = K_{old} \left(\frac{f_{iL}}{f_{iV}} \right)^\lambda$ (λ = ecuación 1.104)
Crowe-Nishio (GDEM)	Promociones de 3 a 7 iteraciones	$K_{new} = K_{old} \left(e^{\frac{\Delta u_i^{(n)} - \mu_2 \Delta u_i^{(n-1)}}{1 + \mu_1 + \mu_2}} \right)$

En la presente evaluación se utiliza el modelo de Leibovici para determinar la fracción de vapor, debido a que es la metodología más rápida y eficiente de todas las opciones estudiadas. Para la resolución de esta ecuación no lineal, se implementa el método numérico de Newton Raphson (punto medio) combinado con el de bisección, el cual se activa en caso de no tener éxito en la implementación del primero. Las tolerancias utilizadas son las mismas que se establecieron en la sección 3.

Iniciaremos la discusión de los resultados analizando la capacidad que presentan los diferentes algoritmos para converger a la solución del sistema. Al observar la Figura 31 se puede detallar que existen tres tendencias bien definidas, las cuales se menciona a continuación:

Los modelos planteados por Mehra et al. poseen una ventaja sobre los otros algoritmos, ya que son los únicos que logran converger exitosamente para la totalidad de

los casos (100 %). El punto previo refleja que la aceleración logra promover la solución del sistema al mínimo global, evitando la convergencia del método al mínimo local correspondiente solución trivial.

El método convencional de sustituciones sucesivas y el de Risnes-Jan Ivar Jensen presentan problemas para un 2.1 % de los casos (Figura 32), referidos exclusivamente a convergencia a la solución trivial. El punto anterior evidencia que la aceleración propuesta por Risnes-Jan Ivar Jensen y la tolerancia utilizada para activar el algoritmo, no afecta la eficiencia del cálculo flash para converger a la solución del sistema (con respecto a SS).

De lo descrito con anterioridad se puede asumir que la convergencia a la solución trivial del sistema está determinado por los resultados de las primeras iteraciones del algoritmo. Mehra et al. realiza la aceleración después de la primera iteración lo cual evita una posible desviación a la obtención de la solución trivial. Para Risnes-Jan Ivar Jensen se requiere de un cierto número de iteraciones iniciales antes de realizar la aceleración de la rutina, es decir al principio del algoritmo este se comporta como un modelo de sustituciones sucesivas. Esto hace que con el modelo de Risnes se obtengan los mismos problemas del modelo de sustituciones sucesivas convencional.

La metodología propuesta por Crowe-Nishio (GDEM) es la menos eficiente de todas las opciones evaluadas, ya que presenta el mayor número de inconvenientes para converger a la solución del sistema (ver Figura 31). Es importante destacar que al trabajar con ciclos de diferentes números de iteraciones no se obtiene una diferencia marcada en la eficiencia del algoritmo GDEM (95,2 - 96,2 %). Al observar la Figura 32 podemos establecer que el modelo GDEM es el que presenta el mayor número de casos que convergen a la solución trivial del sistema, indicándonos que la aceleración en algunos casos promueve la obtención de este tipo de resultados. Adicionalmente, para este tipo de metodología se tienen problemas asociados con el cálculo de los autovalores, los cuales pueden provocar el colapso del algoritmo. La Figura 32 muestra que de todos los ciclos bajo estudio, el de 5 iteraciones es la única opción en donde se observan problemas de solución trivial.

Por consiguiente se puede establecer, que la metodología utilizada para actualizar las relaciones de equilibrio puede ser determinante en la convergencia del algoritmo, aunque este efecto no es tan marcado como el obtenido al seleccionar el modelo y método numérico para determinar la fracción de vapor.

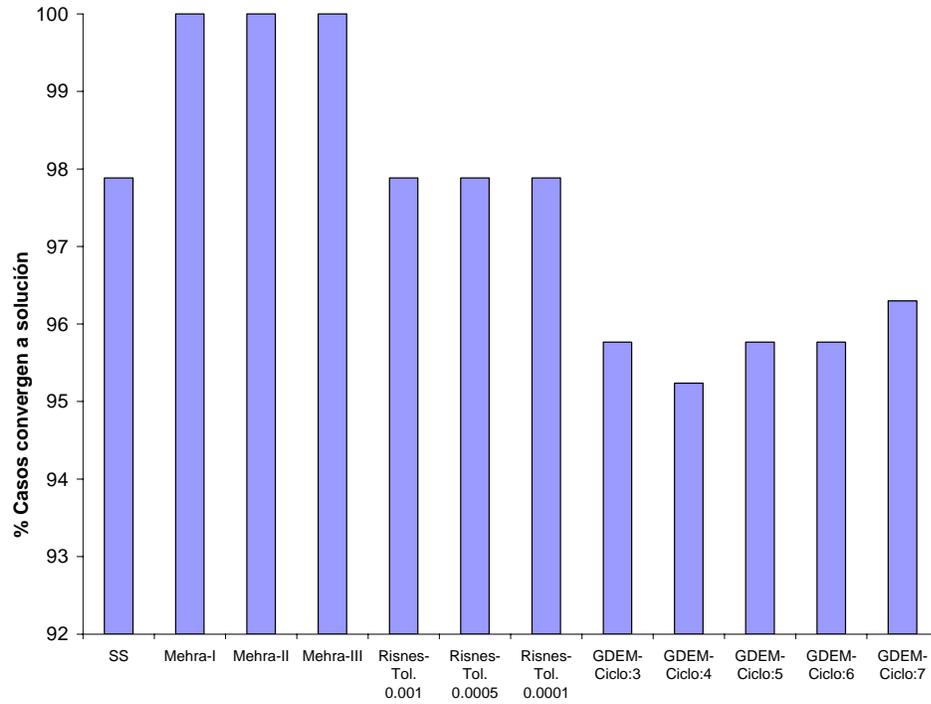


Figura 31. Porcentaje de casos que convergen exitosamente en la evaluación de los diferentes métodos para actualizar las relaciones de equilibrio.

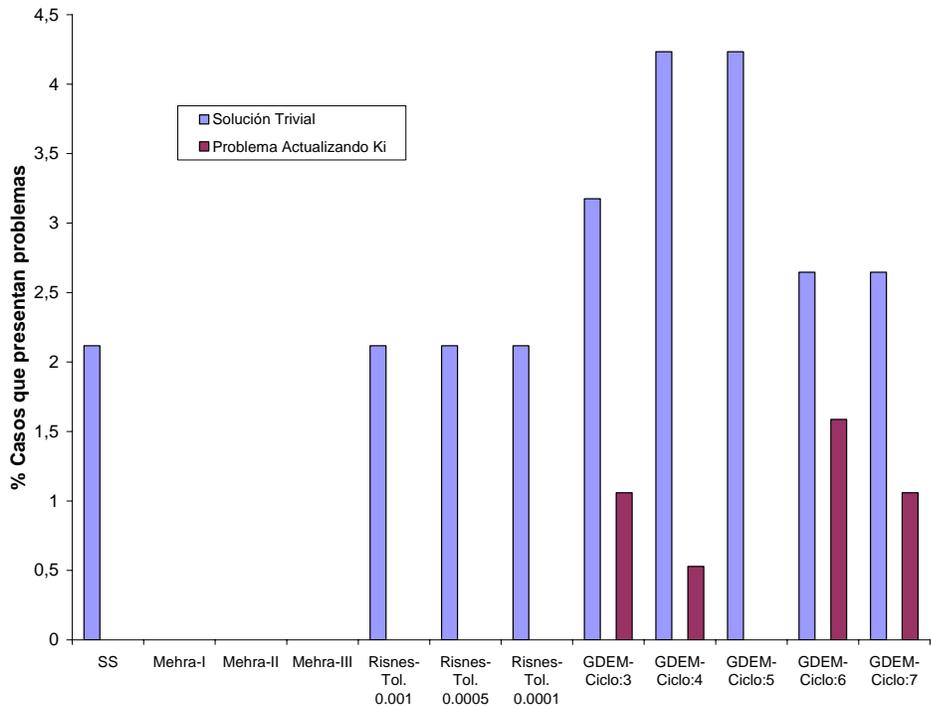


Figura 32. Porcentaje y tipo de casos que presentan problemas en la evaluación de los diferentes métodos para actualizar las relaciones de equilibrio.

Para evaluar la rapidez de los diferentes algoritmos se mide el tiempo de cómputo (ver Figura 33) de 53700 cálculos flash. Este número de casos es obtenido por repetir 300 veces el cálculo correspondiente a cada uno de las 179 muestras que no presentan problemas para converger independientemente el algoritmo empleado. El objetivo que se persigue con esta cantidad de realizaciones es evitar la introducción de errores en las mediciones, por tener magnitudes de tiempo que son muy bajas.

Al analizar los tiempos de cómputo mostrados en la Figura 33, para las diferentes metodologías, podemos establecer que la velocidad del algoritmo viene dada en el siguiente orden (a excepción del método de Mehra I, el cual es sólo superado en rapidez por el GDEM con ciclo de 3 iteraciones):

GDEM > Mehra > Risnes > Sustituciones sucesivas convencional

El punto previo indica que todos los algoritmos acelerados cumplen con el objetivo de reducir el tiempo de cómputo al usar como referencia el metodo convencional de sustituciones sucesivas.

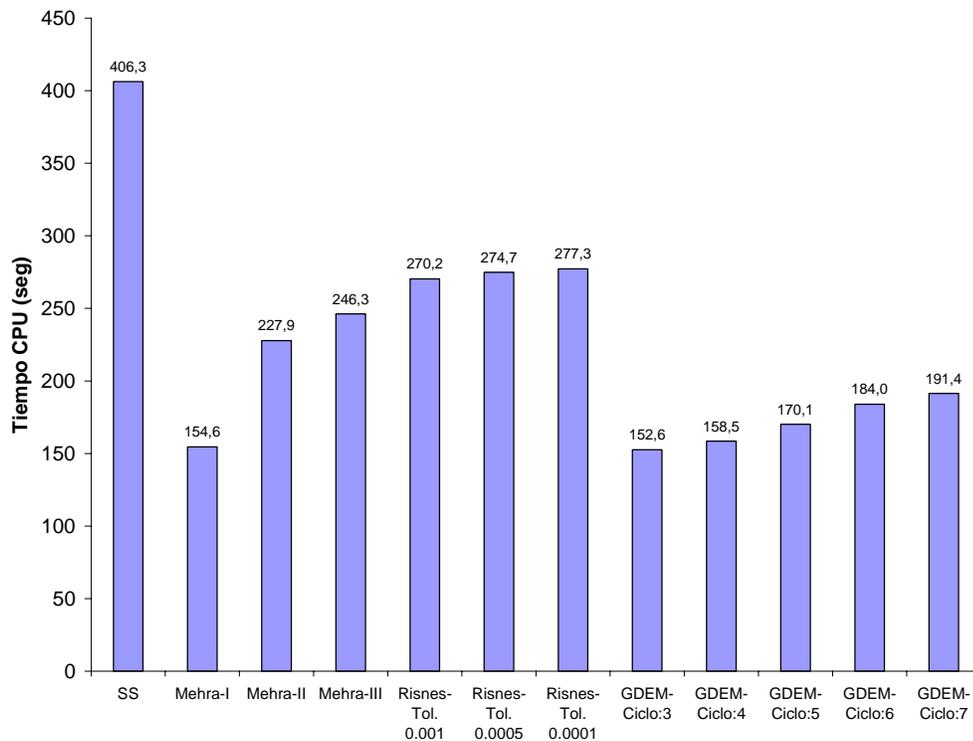


Figura 33. Tiempo de cómputo en la evaluación de los diferentes algoritmos para actualizar las relaciones de equilibrio.

Al observar las diferentes opciones del modelo GDEM en la Figura 33, se encontró que existe un aumento en el tiempo de cómputo al incrementarse el número de iteraciones por ciclo. Este resultado es bastante lógico ya que mientras más promociones se realicen en un determinado número de iteraciones, más rápido se convergerá a la solución. Un ejemplo podría ser un caso que converge en la séptima iteración bajo un esquema de sustituciones sucesivas convencional, al utilizar un ciclo de 3 iteraciones tendríamos dos promociones, mientras que para un ciclo de 6 obtendríamos solo una.

Al analizar los resultados obtenidos en la Figura 34 del método de Risnes, podemos establecer que un aumento en el valor de la tolerancia produce una reducción en el número de iteraciones. El punto anterior se debe a que a medida que se le exige al algoritmo alcanzar menores errores, la activación del proceso de aceleración se retarda. Ya que el tiempo de cómputo es proporcional al número de iteraciones, tenemos que el modelo de Risnes con tolerancia 0.001 es la más rápida de todas (ver Figura 33). Al implementar la aceleración planteada Risnes y colaboradores se puede generar un incremento en la función error (ecuación 4.4). Esto trae como consecuencia que se rechace esta iteración y se deba realizar la actualización de las relaciones de equilibrio por el método convencional de sustituciones sucesivas. Este tipo de problema contribuye al incremento en los tiempos de cómputo para este tipo de metodología. Por último debemos mencionar, que el número de iteraciones rechazadas para las diferentes opciones del modelo de Risnes son prácticamente las mismas (97-100), la cual ocasiona que este factor no tenga un efecto significativo en los resultados.

En la Figura 34 podemos observar que de las tres proposiciones realizadas por Mehra et. al., la denominada como tipo I es la que presenta el más bajo número de iteraciones. Adicionalmente, esta opción es la que requiere del menor número de operaciones matemáticas para el cálculo del parámetro acelerador. Los dos puntos mencionados anteriormente ocasionan que el modelo Mehra-I presente un tiempo de cómputo mucho menor que la opción Mehra-II y III. Por otra parte, el modelo de Mehra III es el que reporta el mayor tiempo de cómputo de las diferentes modalidades del algoritmo, a pesar de presentar aproximadamente el mismo número de iteraciones que el de Mehra II. Dos factores pueden contribuir a este hecho, una aceleración que no es muy efectiva y que esta opción lleva asociado el mayor número de cálculos para la determinación del parámetro acelerador.

En la Figura 33 es evidente que las opciones que reportan el menor tiempo de cómputo son la de GDEM con ciclo de tres iteraciones, seguido por el modelo tipo I de

Mehra et. al. A pesar que la metodología de Mehra-I presenta el menor número de iteraciones de todos los algoritmos, el que posee el más bajo tiempo de cómputo es el método de GDEM con ciclo de tres iteraciones. Este punto puede atribuirse a que para Mehra-I se tiene que calcular el parámetro acelerador (λ) para cada iteración, mientras que para GDEM se tiene que hacer cada tres iteraciones. La conclusión previa se fundamenta en la asunción de que el avance en la convergencia obtenido en tres iteraciones realizadas por Mehra-I es equivalente a la obtenida por GDEM con ciclo de 3 iteraciones.

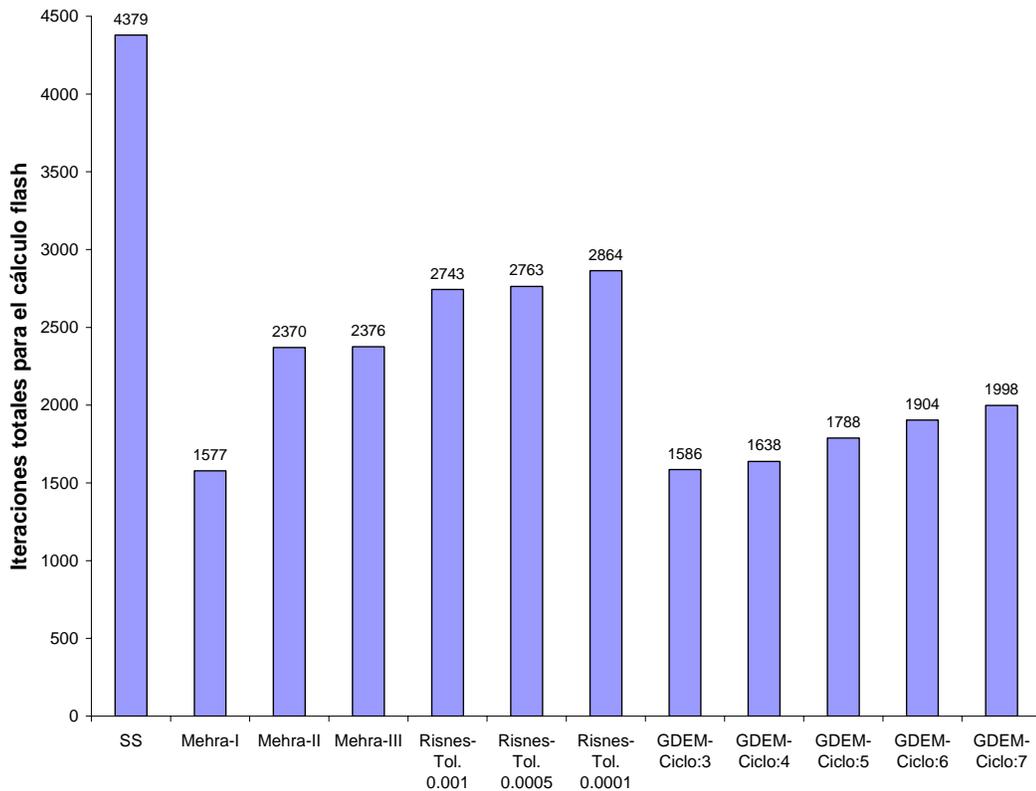


Figura 34. Número total de iteraciones en la evaluación de los diferentes algoritmos para actualizar las relaciones de equilibrio.

3.3 Esquema para minimizar el número de problemas que convergen a la solución trivial

En las evaluaciones realizadas previamente se pudo observar que uno de los principales problemas del flash Negativo y Leibovici, es la convergencia a la solución trivial ($K_i = 1$). Analizando aquellos casos en donde se presentan este tipo de inconveniente se pudo detallar dos tendencias bien definidas, al tomar en consideración los resultados de fracción de vapor. Un primer grupo de resultados en donde esta variable toma valores entre 0-1, lo cual indica en forma errónea que encontramos el punto crítico del sistema. Estos casos se presentan con muy poca frecuencia (4). El otro tipo de problema se refiere a los casos donde la fracción de vapor toma valores positivos ó negativos muy grandes (1×10^3 - 1×10^8), y los cuales representan casi la totalidad de los problemas que están asociados con la solución trivial. La Figura 35 muestra un típico ejemplo de estos casos y en donde se puede observar que al avanzar el proceso iterativo, las relaciones de equilibrio se aproximan a la unidad y el valor de la fracción de vapor incrementa su magnitud (positivo ó negativo), alejándose de la solución real del sistema.

Para solventar o minimizar la convergencia a la solución trivial del segundo tipo de problema (mayor número de casos), es necesario reseñar dos puntos que caracterizan a estos cálculos:

- El valor estimado de las relaciones de equilibrio iniciales, son un factor determinante en la convergencia del método. A medida que estas estimaciones se desvíen en una mayor proporción de la solución real del sistema., el método estará más propenso a converger a la solución trivial. En secciones previas se verifica este punto, ya que al utilizar la correlación Whitson la cual genera estimaciones de las relaciones de equilibrio con grandes desviaciones, se obtienen el mayor número de casos que convergen a la solución trivial.

- El otro punto que caracteriza los casos que convergen a la solución trivial, es que el valor de fracción de vapor calculado en la primera iteración con las relaciones de equilibrio iniciales se encuentra fuera del intervalo 0-1. Este valor se aleja mucho más de la solución (de este rango) del sistema a medida que avanza el proceso iterativo (ver Figura 35).

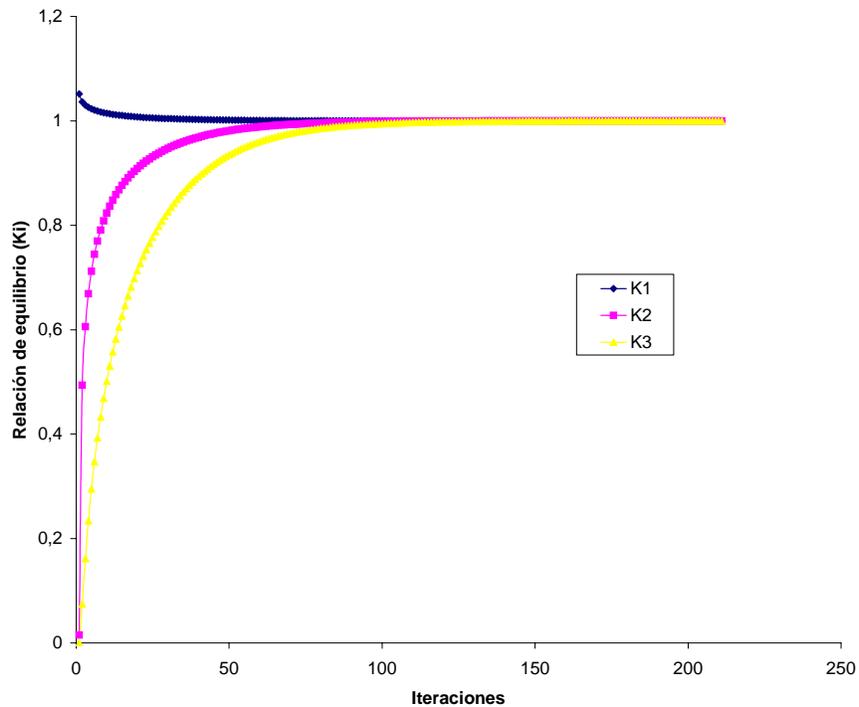
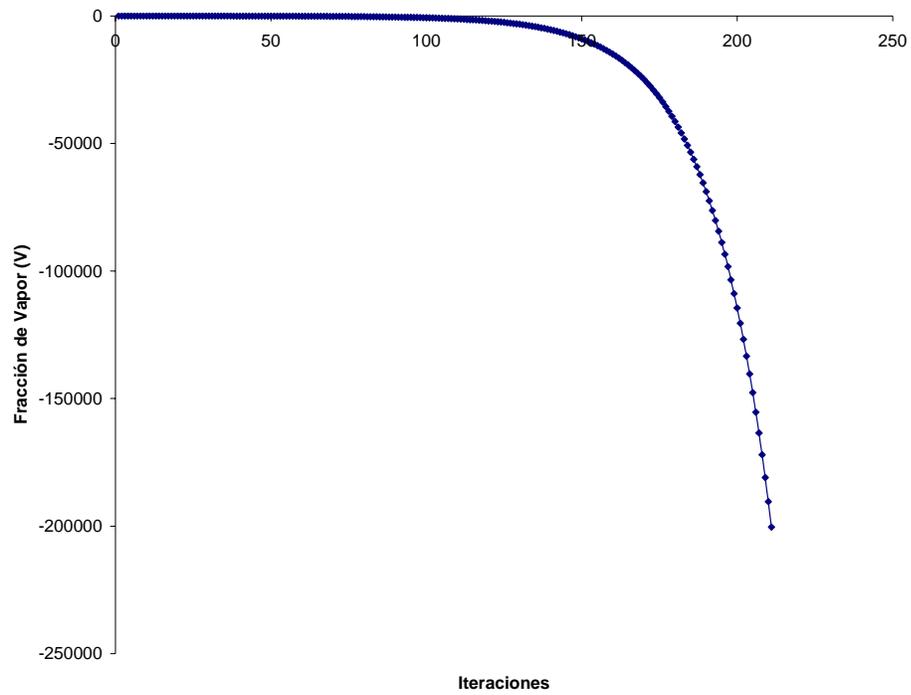


Figura 35. Evolución de la fracción de vapor y relaciones de equilibrio en el proceso iterativo del caso 46, utilizando el método de Leibovici y la rutina de Newton Raphson (punto medio).

Con base en la información presentada en los párrafos previos, se establecen las siguientes modificaciones al algoritmo del cálculo flash, para evitar la convergencia a la solución trivial:

a.- Para la primera iteración se le asigna a la fracción de vapor un valor de 0,5, el cual representa el punto medio del rango convencional en donde se espera encontrar la solución del sistema.

b.- Para las iteraciones sucesivas se utilizan la ecuación de Rachford-Rice ó la de Leibovici para determinar la fracción de vapor.

La Figura 36 muestra para uno de los casos bajo estudio el comportamiento de la fracción de vapor para las primeras 10 iteraciones del algoritmo convencional de Leibovici y la metodología propuesta. En esta gráfica se puede observar que la modificación propuesta opera exitosamente ya que al implementarse, el sistema converge a la solución real del sistema, mientras que el método convencional se aleja de la misma. La restricción impuesta al nuevo modelo produce efectos favorables al algoritmo, ya que se evita estimar la fracción de vapor con valores de relaciones de equilibrio que están bastante desviadas del valor final (ver Figura 36). Por otra parte no se utiliza un estimado de fracción de vapor con valores menores que cero ó mayores que la unidad, lo cual puede favorecer la convergencia a la solución trivial. Para reseñar el último punto, es necesario observar la Figura 37 en donde se muestra el comportamiento de las relaciones de equilibrio en el proceso iterativo para el método convencional Leibovici y la nueva propuesta. En el nuevo modelo podemos detallar que para la segunda y posteriores iteraciones, las relaciones de equilibrio toman valores que se aproximan a la solución real del sistema. El punto previo indica que la corrección sobre esta variable es básicamente al inicio del algoritmo. A diferencia de los métodos convencionales, donde las relaciones de equilibrio para todos los componentes convergen a la unidad.

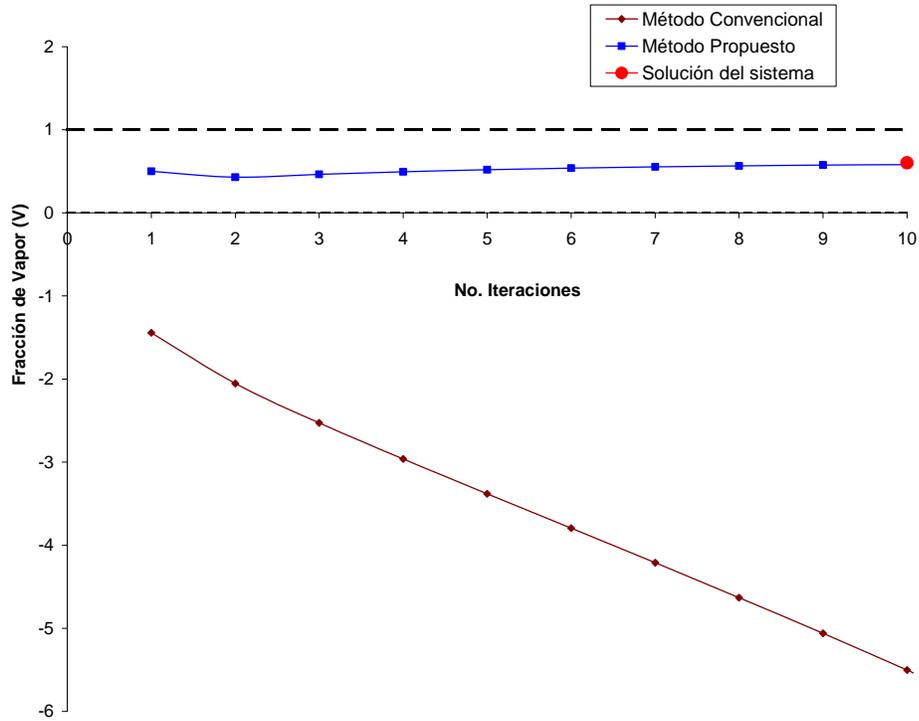


Figura 36. Comportamiento de la fracción de vapor para las 10 primeras iteraciones del cálculo flash de Leibovici y la modificación para evitar la solución trivial (caso 46).

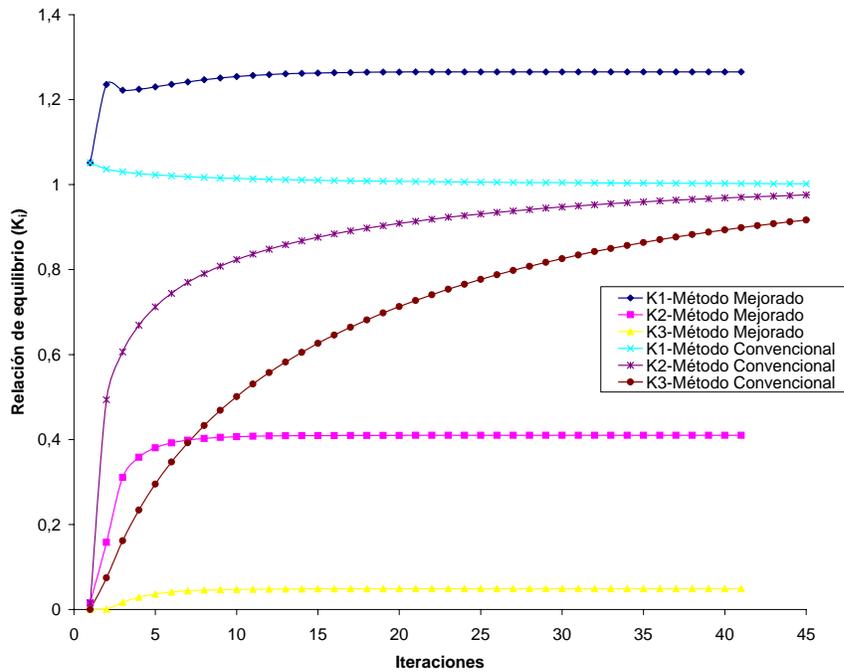


Figura 37. Comportamiento de las relaciones de equilibrio para las primeras 45 iteraciones del cálculo flash de Leibovici y la modificación para evitar la solución trivial (caso 46).

La metodología propuesta fue probada con el algoritmo convencional de sustituciones sucesivas de Leibovici y Negativo (combinando método de Newton con bisección), los cuales son los únicos en presentar problemas de convergencia a la solución trivial. El punto más relevante en la implementación de este nuevo modelo, es que se logra la convergencia para la totalidad de los casos, cuando se utilizan las correlaciones de Wilson ó Varotsis para estimar las relaciones de equilibrios. Al trabajar con la ecuación propuesta por Standing y Whitson se obtiene una reducción de los casos que convergen a la solución trivial a un 3,2 y 1,6% respectivamente. Aunque estos resultados reflejan la eficiencia de la metodología planteada, se realiza un análisis de todos aquellos casos en donde no se logra obtener la solución real del sistema. Para estos últimos se pudo establecer que el punto en común para los mismos, son las desviaciones tan marcadas entre las relaciones de equilibrio estimadas para la primera iteración y los valores finales para el sistema. Para estos casos las desviaciones pueden superar fácilmente valores del 1000 % (tomando como referencia un solo componente), lo cual hace imposible una corrección de las relaciones de equilibrio para evitar la convergencia a la solución trivial. Estos resultados son independientes al método numérico para la resolver el sistema (bisección, Newton-Raphson o la combinación de ambos).

Al implementar la metodología propuesta podemos encontrar resultados que deben analizarse cuidadosamente, antes de establecer conclusiones erróneas. Este punto es desarrollado a continuación.

La ecuación de Rachford-Rice puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\sum_{i=1}^{nc} \frac{(a_i - 1)z_i}{1 + (a_i - 1)b} = 0 \quad (3.6)$$

La resolución del cálculo flash consiste básicamente en determinar las variables a_i y b de la ecuación 3.6. Lo convencional es que estas variables representan las relaciones de equilibrio y la fracción de vapor del sistema, tal y como se observa en la ecuación de Rachford-Rice (1.66). Cuando se implementa el algoritmo para resolver los casos que convergen a la solución trivial, existen casos particulares en donde los resultados corresponden a otro conjunto de variables. Es decir, se resuelve la misma ecuación 4.1 pero a_i representará el inverso de las relaciones de equilibrio, y b la fracción de líquido. La expresiones con los dos conjuntos de variables son equivalentes, lo cual se demuestra en el Apéndice N. La posible causa de este resultado equivalente, es que al asignar un valor de fracción de vapor de 0,5 en la primera iteración, se genere un cambio en las variables de la ecuación 3.6 que se relaciona más al sistema equivalente, que al de Rachford-Rice.

El punto anterior no representa ningún problema para el algoritmo de cálculo flash ya que sólo se debe detectar cuando se presenta este tipo de casos (relación de equilibrio del más liviano es menor que la del más pesado) y escribir los resultados en un sólo conjunto variables preestablecida.

3.4 Planteamiento del modelo final para cálculos flash

A través de la revisión bibliográfica es evidente que las diferentes metodologías publicadas, presentan dos grandes tendencias: la optimización del cálculo de la fracción de vapor, y la aceleración de los métodos por medio de la actualización de las constantes de equilibrio. En esta sección se propone un nuevo algoritmo que involucre ambas partes del sistema, con base en los resultados de las evaluaciones realizadas. El objetivo que se persigue es conseguir un cálculo flash que sea rápido y robusto, las cuales representan las características más buscadas en este tipo de cálculo.

A continuación se detallan cada una de las partes que componen el sistema y las posibles modificaciones que deben realizarse a los cálculos convencionales para obtener un algoritmo de mayor eficiencia.

a. Correlación para estimar relación de equilibrio inicial

Como primer punto se tiene la selección de la correlación de Wilson para estimar las relaciones de equilibrio al inicio del proceso iterativo. Existen dos razones que fundamentan esta selección, la primera es que al usar esta correlación se obtiene un mayor número de casos que convergen a la solución y adicionalmente es la opción que requiere menos iteraciones y por ende un menor tiempo de cómputo.

b. Método para determinar la fracción de vapor

El método utilizado para determinar la fracción de vapor es el de Leibovici ya que el mismo requiere el menor número de iteraciones para determinar esta variable, lo cual se traduce en un menor tiempo de cómputo. Las razones de esta ganancia son atribuidas al uso de función planteada por Leibovici la cual acelera la convergencia y además tiene un intervalo más restringido en donde buscar la solución (comparando con flash Negativos ó límites convencionales 0-1).

c. Método numérico para resolver ecuación de Leibovici

Se selecciona como método numérico la rutina de Newton-Raphson (criterio del punto medio) para resolver la ecuación de Leibovici, ya que en la evaluación de la misma se encontró la convergencia del mayor número de casos y los menores tiempos de cómputo dado al menor número de iteraciones que se requieren para resolver la ecuación de Leibovici.

Para ciertos casos el algoritmo de Newton-Raphson puede presentar problemas para converger a la solución del sistema. Lo descrito con anterioridad trae como consecuencia la incorporación de la rutina de bisección al nuevo modelo, la cual requiere un mayor número de iteraciones con respecto al método de Newton-Raphson, pero asegura la convergencia si se toman los límites en forma apropiada. Es importante destacar que de todas las metodologías estudiadas (Negativo, Leibovici y Rachford-Rice) la menor diferencia en el número de iteraciones entre bisección y Newton-Raphson, la presenta el método de Leibovici, el cual es otro punto que favorece la selección del mismo.

d. Minimizando los problemas que convergen a la solución trivial

El método de Leibovici esta propenso a converger a la solución trivial, para solventar este tipo de problemas se implementa el algoritmo propuesto en la sección 3.3, el cual elimina en su totalidad este tipo de problemas cuando se utiliza la correlación de Wilson.

e. Metodología implementada para actualizar relaciones de equilibrio en el proceso iterativo.

De los resultados obtenidos en la evaluación de los diferentes algoritmos para actualizar las relaciones de equilibrio (sección 3.2.3), se procede a proponer una metodología que se comporte mejor que cada uno de los algoritmos estudiados por separado.

Dos de las características fundamentales que se persiguen al proponer la nueva metodología son las siguientes:

- Presentar un algoritmo robusto donde no se tenga ningún tipo de problemas de convergencia. En la Figura 32, se observa que de todos los métodos evaluados, solo el propuesto por Mehra et. al. cumple con estas exigencias.

- Otra de las características que se requiere de un algoritmo flash es la rapidez. En la Figura 33 se puede observar que el método con el menor tiempo de cómputo es el GDEM con ciclos de tres iteraciones, seguido por Mehra-I. Adicionalmente, tenemos que el método de GDEM con ciclos de iteraciones mayores a 3 presentan tiempos de cómputos menores al método de Risnes y Mehra I-II.

Los dos puntos mencionados anteriormente indican que es posible plantear un modelo que combine el método de Mehra I con el de GDEM. La idea fundamental es obtener lo robusto de la proposición de Mehra et al. y reducir los tiempos de cómputo con las promociones del método GDEM. El algoritmo propuesto es básicamente el método de Mehra-I y para el cual se realizarán promociones GDEM cada cierto número de iteraciones. Esta combinación puede ser realizada ya que para la gran mayoría de los casos el método de Mehra-I no presenta convergencia cuadrática, la cual puede ser una limitante.

La Figura 38 muestra el número de casos que presentan problemas para converger para la nueva metodología propuesta. En general, es evidente de esta gráfica, que la pronta activación de la promoción genera mayor inestabilidad al algoritmo, ya que se tienen un mayor número de casos con problemas de convergencia. El punto anterior indica que es necesario que se desarrollen una serie de iteraciones para que el algoritmo se estabilice y las promociones se realicen en forma efectiva. Por otra parte, al observar en la Figura 39 el número total de iteraciones (179 de los casos) del nuevo algoritmo para diferentes ciclos, la tendencia es prácticamente inversa a la del GDEM convencional. Adicionalmente, se observa en esta misma gráfica que a medida que incrementa el número de iteraciones por ciclo ó se retarde la activación del algoritmo, las promociones no tienen ningún efecto, ya que se tiende a un número de iteraciones que es igual al método de Mehra-I (1577).

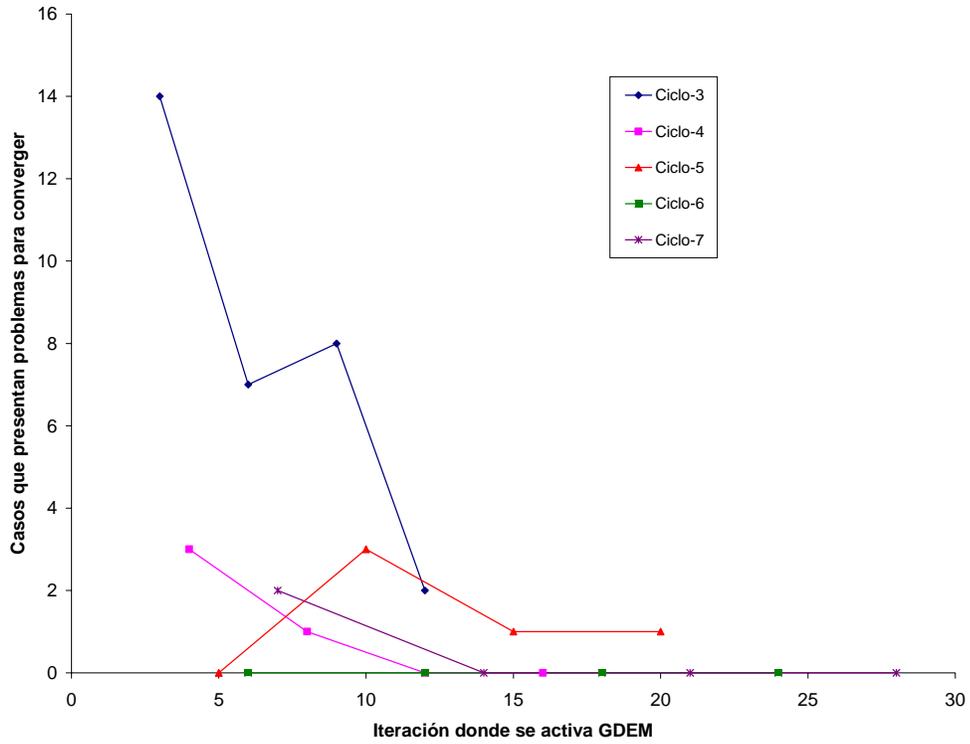


Figura 38. Casos que presentan problemas en la evaluación de la nueva metodología para actualizar las relaciones de equilibrio.

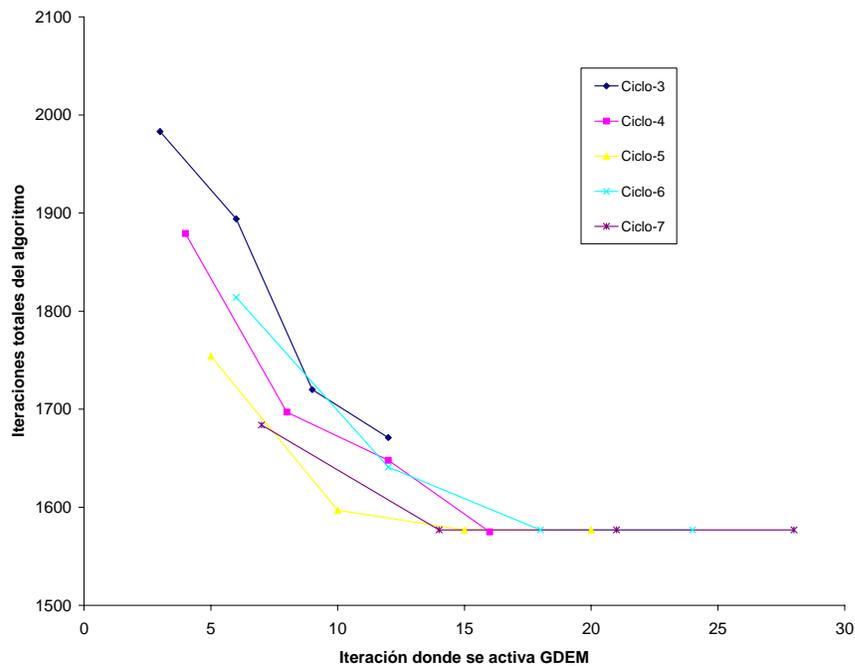


Figura 39. Número de iteraciones totales del algoritmo para aquellos casos comunes donde se encuentra convergencia, en la evaluación de la nueva metodología para actualizar las relaciones de equilibrio.

Debido a que los tiempos de cómputo son directamente proporcional al número de iteraciones, es posible concluir que prácticamente tenemos un modelo equivalente al de Mehra-I. El punto anterior condujo a realizar un análisis de la convergencia del nuevo modelo donde se encontraron ciertas inestabilidades en el mismo. El problema es básicamente un incremento en la función error (ecuación 3.4), el cual se produce al activarse Mehra-I después de la promoción. Para tratar de solventar estos inconvenientes se propone realizar posterior a la promoción (GDEM) una iteración de sustituciones sucesivas convencionales ($\lambda=1$), de forma tal que la activación de Mehra-I este precedida por la misma. La Figura 40 muestra el comportamiento de la función $\log(\text{error})$ con respecto a las iteraciones de los casos 3 y 9. En la misma podemos observar que si no realizamos aceleración alguna después de la promoción, podemos lograr que la función error siempre disminuya. En la Figura 41 se puede observar que al eliminar este comportamiento errático se produce una reducción en el número de casos que presentan problemas para converger (exceptuando ciclo de 6 iteraciones). Por otra parte, se mantiene la tendencia observada previamente de reducirse el número de problemas de convergencia al incrementarse las iteraciones por ciclo y al retardarse la activación de las promociones. Al realizar un análisis de la Figura 42 encontramos que a medida que se retarda la activación, los métodos requieren el mismo número de iteraciones que Mehra-I. En el mismo gráfico no se incluye la opción con tres ciclos, ya que la misma presentó muchos problemas de convergencia y un número de iteraciones muy elevadas. El punto más relevante de la Figura 42 es que el menor número de iteraciones (1564) corresponde al método que ejecuta las promociones (GDEM) cada 7 iteraciones y que se activa al alcanzar la séptima iteración. Por esta razón, se toman estas condiciones para la definición del modelo final.

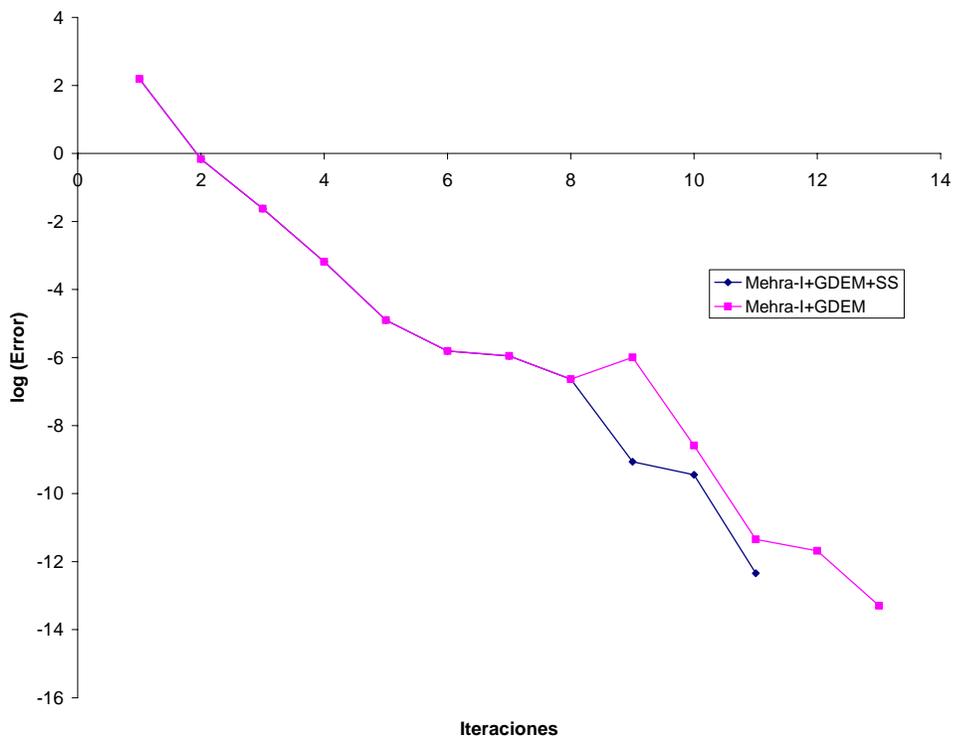
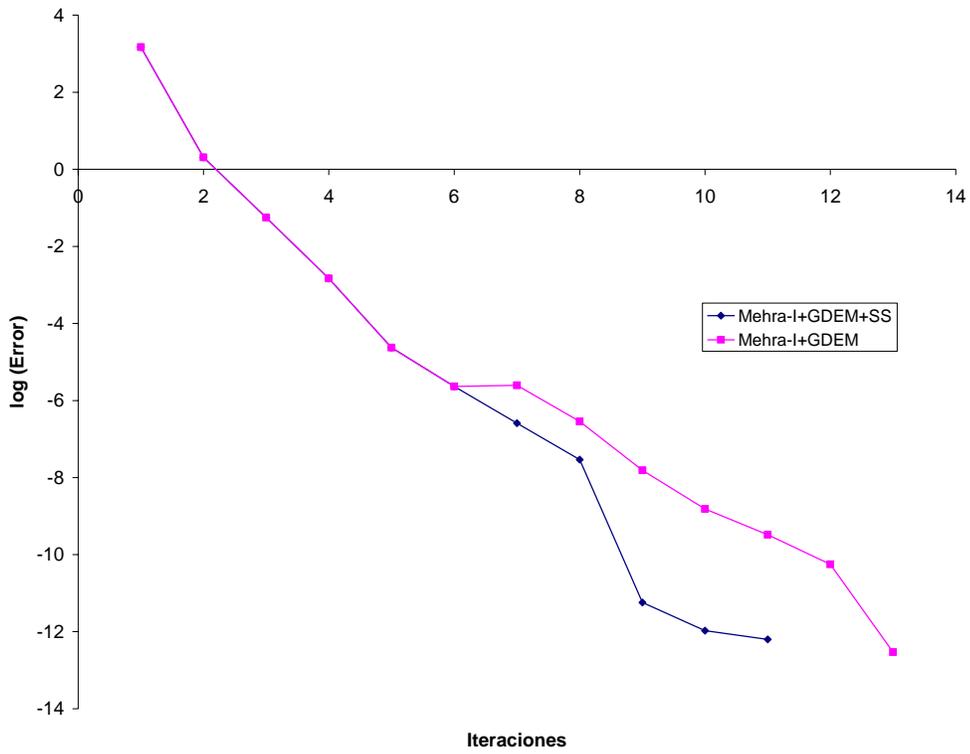


Figura 40. Comportamiento del error en el proceso iterativo para el modelo propuesto. Caso 3 con ciclo de 5 iteraciones (superior) y caso 9 con 7 iteraciones (inferior).

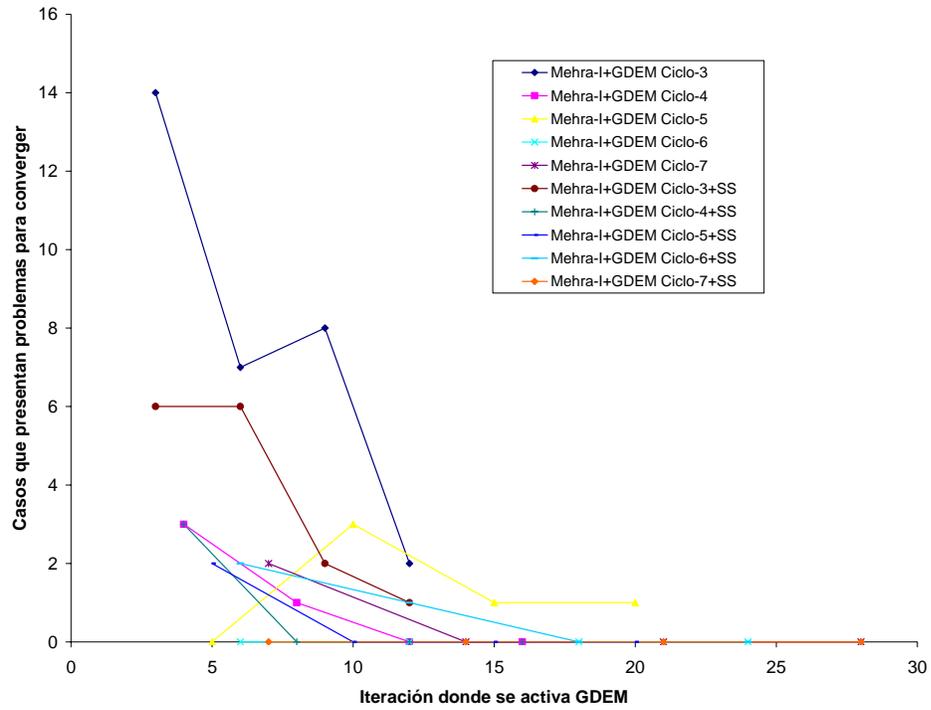


Figura 41. Casos que presentan inconvenientes para converger del modelo final propuesto para la actualización de las relaciones de equilibrio.

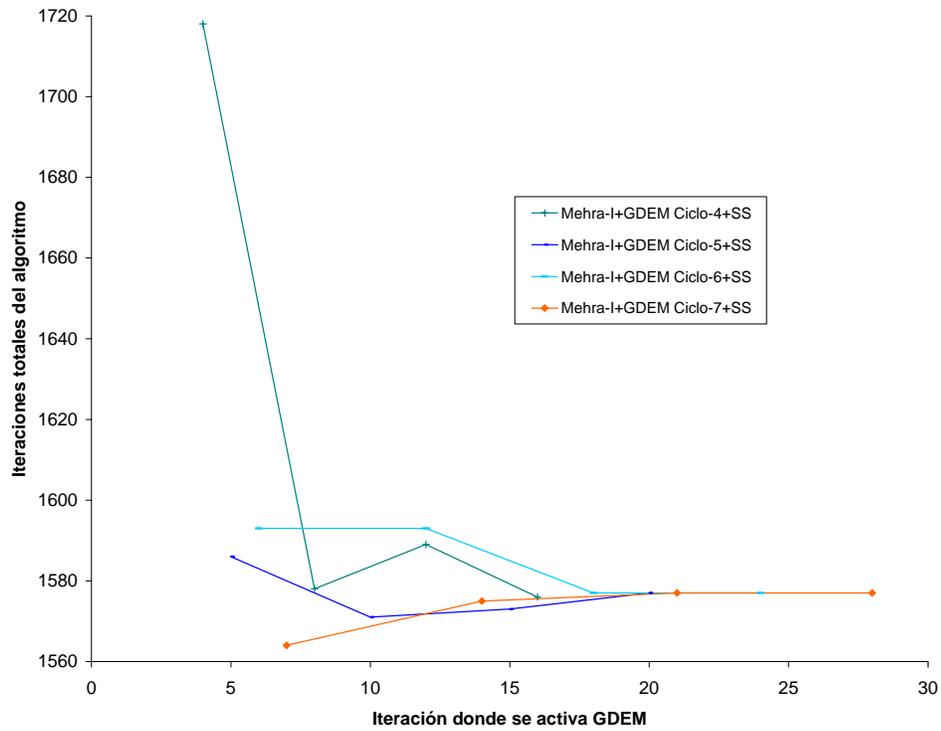


Figura 42. Número de iteraciones en la evaluación del modelo final propuesto para actualizar las relaciones de equilibrio.

El análisis realizado previamente permite proponer un método para actualizar las relaciones de equilibrio, el cual posee las siguientes características:

- Combina los métodos de Mehra-I, GDEM y SS.
- Las promociones son realizadas cada 7 iteraciones y se inicializan en la séptima iteración.
- No presenta ningún tipo de problema en converger a la solución del sistema.

Cada una de las partes que conforma el nuevo modelo son presentadas en la Tabla 14.

Tabla 14. Características del nuevo modelo

Correlación para estimar relaciones de equilibrio (K_i)	Wilson
Método para determinar la fracción de vapor	Leibovici
Ecuación a resolver en la determinación de la fracción de vapor	$G(V) = (V - \alpha_L)x(\alpha_R - V)x \sum_{i=1}^n \frac{(K_i - 1)}{1 + (K_i - 1)V} = 0$
Límites en donde se determina la fracción de vapor	$\left[\text{Máximo } \frac{K_i Z_i - 1}{K_i - 1}, \text{Mínimo } \frac{1 - Z_i}{1 - K_i} \right]$
Método numérico para resolver la ecuación de Leibovici	Newton-Raphson con punto medio como estimado inicial
Método numérico alternativo para resolver la ecuación de Leibovici	Bisección
Para casos que convergen a solución trivial	Metodología propuesta para evitar solución trivial
Método para actualizar las relaciones de equilibrio en el proceso iterativo	Mehra-I + GDEM Ciclo-7 + SS

3.5 Evaluación del modelo propuesto

En la evaluación de la nueva metodología, se consideran los siguientes aspectos:

- a. Identificador de tipo y número de fases

El modelo propuesto esta basado en el algoritmo presentado por Leibovici, lo cual permite utilizar el mismo para identificar el número y tipo de fases. La Tabla 15 muestra

que de un total de 226 muestras, la identificación es efectiva para un 89% de las mismas. El punto previo nos indica que el algoritmo propuesto es más efectivo que la metodología presentada en la sección 2.5 para identificar fases. El alto rendimiento es atribuido a la resolución de todos los casos que se encuentran en estado bifásico, los cuales representan un gran porcentaje de los casos estudiados (83,6%). Por otra parte, se observan serios inconvenientes en la identificación de fluidos con una sola fase, ya que se determinan apropiadamente un 32% de estos casos. Dada la similitud entre el modelo de Leibovici y el flash negativo, podemos asumir que se observará el mismo problema de convergencia que es reportado por Whitson, cuando el fluido se encuentra a condiciones que se alejan de la envolvente de fase. Los resultados de cada uno de los casos se muestran en el Apéndice O.

Tabla 15. Eficiencia del modelo propuesto en la identificación de fases

Muestras	% Casos identificados exitosamente
Todos los casos (226)	89
Casos con ambas fases (189)	100
Casos con una sola fase (37)	32
Casos con fase líquida (20)	40
Casos con fase vapor (17)	24

b. Evaluación de la capacidad del algoritmo propuesto para converger a la solución del sistema.

En la Figura 43, se observa el porcentaje de casos que convergen exitosamente para el algoritmo propuesto y los diferentes modelos planteados en la literatura. El punto más relevante que se puede extraer de esta figura, es lo robusto del nuevo modelo, ya que permite resolver exitosamente todos los casos bajo estudio. El factor principal de la eficiencia del nuevo algoritmo, es haber construido el mismo utilizando como base la metodología propuesta por Mehra et al., los cuales no presentan problemas de convergencia. Tres de los casos bajo estudio muestran problemas resolviendo la ecuación de Leibovici con el método de Newton-Raphson, y los cuales son solventados al activarse el método de bisección. El método propuesto para eliminar los problemas de la solución trivial se encuentra presente en el programa, pero no se llega a activar, dado a que este inconveniente no está presente para ninguno de los casos.

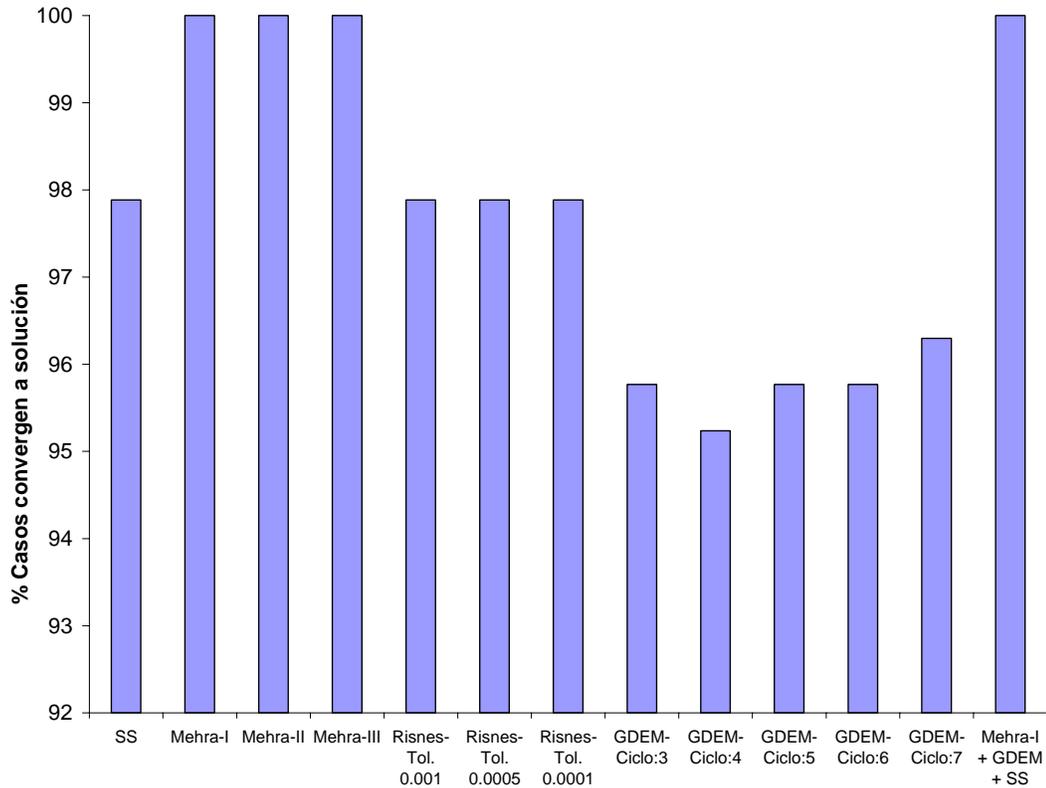


Figura 43. Porcentaje de casos que convergen exitosamente en la evaluación del nuevo algoritmo.

c. Evaluación de la rapidez del algoritmo propuesto

Para evaluar la rapidez del algoritmo se toman en consideración todos aquellos casos que convergen a la solución del sistema (179), independientemente al método implementado. El cálculo de cada caso es repetido 300 veces para poder obtener tiempos de cómputo que faciliten los análisis y disminuyan las incertidumbres asociadas a las mediciones. La Figura 44 muestra los tiempos de cómputo para el algoritmo nuevo y las diferentes metodologías presentadas en la literatura. En esta gráfica podemos observar que el método propuesto es el más rápido de todos, ya que posee el menor tiempo de cómputo. En la Figura 45 podemos observar que esta ganancia de tiempo es producto del menor número de iteraciones que se requieren para que el método converga. El punto anterior indica que para algunos casos las promociones son efectivas ya que se reduce el número de iteraciones (con respecto a Mehra-I), aún cuando por estabilidad del algoritmo debamos realizar una iteración de sustituciones sucesivas convencionales. Al comparar el método de Mehra-I con el nuevo algoritmo es evidente que para el último se requieren 28 iteraciones menos que para el primero, lo que indica que la reducción en el número de iteraciones no

ocurre para todos los casos, ya que muchos convergen tan rápidamente que no alcanzan la séptima iteración.

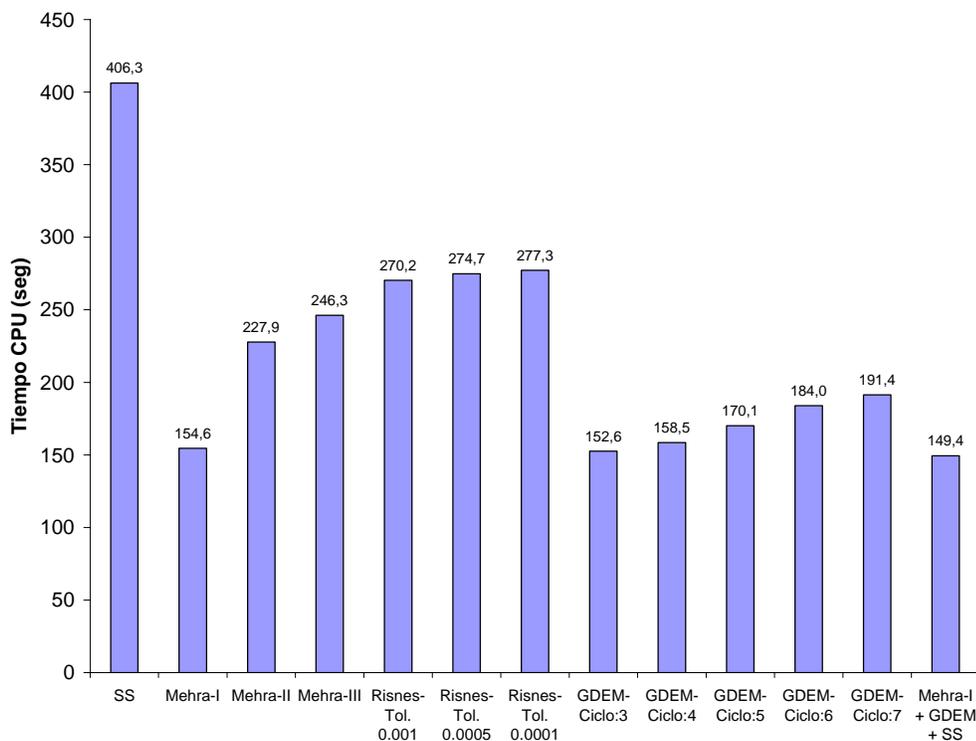


Figura 44. Tiempos de cómputo en la evaluación del nuevo algoritmo.

Las diversas mezclas utilizadas para evaluar los diferentes algoritmos se refieren a muestras reales tales como las de Yarborough con seis componentes (206-212), mezclas binarias de iso-butano con dióxido de carbono (201-205) y las muestras presentadas por Varotsis en donde se reportan las relaciones de equilibrio (20-22). Para estas mezclas las desviaciones con respecto a los datos experimentales son menores a un 15 %. Es importante señalar que para muestras modeladas sin ningún ajuste de la ecuación de estado las desviaciones son mayores que aquellos casos en los cuales se realiza el ajuste de las mismas.

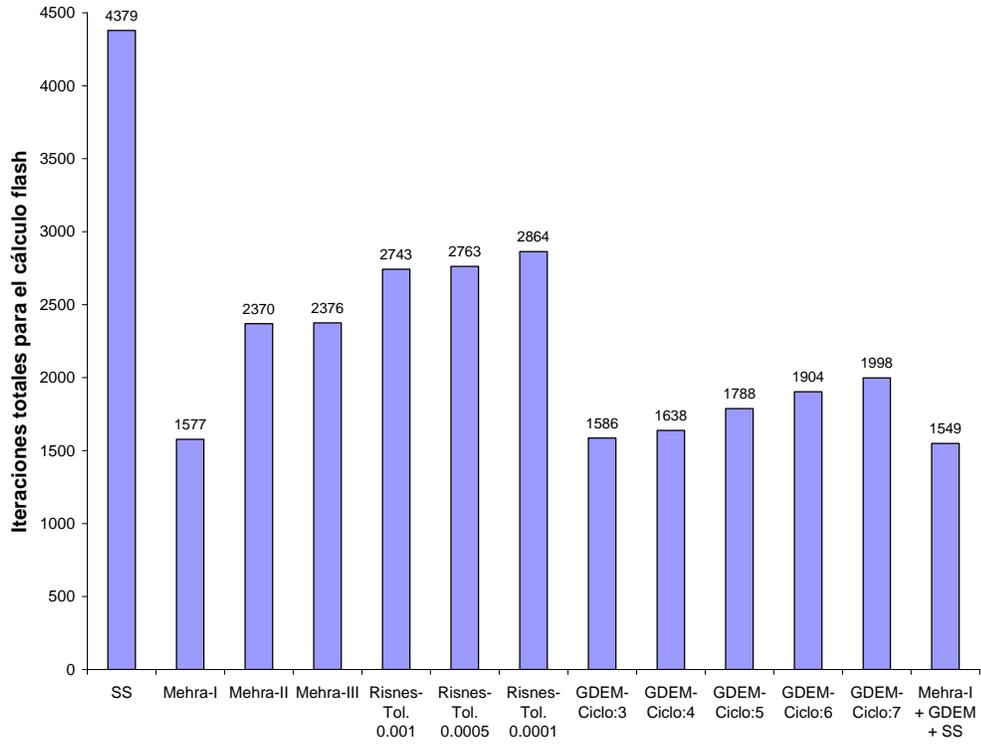


Figura 45. Número de iteraciones totales del cálculo flash en la evaluación del nuevo algoritmo.

Conclusiones

4 CONCLUSIONES

Del estudio de diferentes algoritmos para cálculos de equilibrio líquido-vapor con ecuaciones de estado se establecen las siguientes conclusiones:

- La correlación de Li presenta una buena exactitud en la determinación de la temperatura crítica, hecho que pudo verificarse con la determinación de esta propiedad para 31 muestras reales y para las cuales se obtuvo una desviación promedio con respecto a los valores experimentales del 1%.
- Para la determinación de la presión crítica se utilizó por simplicidad la expresión de Kreglewski-Kay. De la evaluación de esta correlación con 31 muestras reales, se obtuvo una desviación del 7% con respecto a los valores experimentales, lo cual es considerado como aceptable.
- El método de sustituciones sucesivas para calcular la presión de saturación es eficiente ya que 90% de los casos bajo estudio (total de 109) convergen sin ningún problema. Este algoritmo fue modificado ya que es necesario evaluar con diferentes valores de presión al inicializar el proceso iterativo, para corregir aquellos casos en donde el cálculo converge a la solución trivial.
- Utilizando las propiedades críticas y la presión de saturación de las mezclas se identificaron efectivamente 165 de un total 220 muestras. Los posibles inconvenientes radican en la desviación de los valores obtenidos al usar correlaciones para estimar propiedades críticas y la no-convergencia en el cálculo de la presión de saturación.
- El método de Rachford y Rice ha sido desplazada por otros modelos como el Leibovici y Whitson ya que estos últimos con mas rapidos y eficientes para converger a la solucion del sistema.
- El método propuesto por Leibovici es la opción más eficiente para determinar la fracción de vapor, ya que reporta el menor tiempo de cómputo y adicionalmente presenta la convergencia del mayor número de casos. La modalidad más eficiente de este algoritmo es aquella que utiliza el método numérico de Newton-Raphson con el criterio del punto medio para estimar el valor inicial de la fracción de vapor.
- La correlación de Wilson ofrece los mejores estimados de relaciones de equilibrio inicial, ya que se obtiene convergencia de un mayor número de casos y adicionalmente reporta los tiempos de cómputo más bajos.

- El método utilizado para actualizar las relaciones de equilibrio en el proceso iterativo son las que determinan la velocidad del cálculo flash. Una menor contribución a este factor viene dada por la selección de la ecuación para determinar la fracción de vapor y el método numérico para resolver la misma.
- Los modelos propuestos por Mehra et al. son bastante efectivos para converger a la solución del sistema ya que no presentaron inconvenientes para ninguno de los casos. Adicionalmente, se tiene que el modelo de Mehra tipo I, posee el segundo tiempo de cómputo más bajo.
- El método de Crowe-Nishio (GDEM) con aceleraciones cada tres iteraciones representa el modelo más rápido, reportando el tiempo de cómputo mas bajo.
- La modificación planteada al cálculo flash de inicializar la fracción de vapor con un valor de 0,5; reduce en su totalidad el número de casos que convergen a la solución trivial al utilizar las correlaciones de Wilson y Vartosis. Al implementar la ecuación de Standing y Whitson se logra una reducción de este tipo de problemas a un 3,2 y 1,6% respectivamente.
- En la determinación de la fracción de vapor se pueden tener inconvenientes al utilizar el método de Newton-Raphson. Para estos casos se activa la rutina de Regula-Falsi mejorada, la cual requiere de un mayor número de iteraciones pero asegura la convergencia del método.
- El algoritmo de cálculo flash propuesto posee tres características que favorecen la implementación del mismo: converge efectivamente para todos los casos evaluados sin presentar problemas de solución trivial, reporta menores tiempos de cómputo que el método de GDEM y Mehra et al. y puede utilizarse para identificar el número de fases con cierta confiabilidad.

Recomendaciones

5 RECOMENDACIONES

Durante el desarrollo del presente trabajo se generan nuevas ideas e interrogantes que pueden ser utilizadas para diseñar trabajos futuros que complementen esta investigación. A continuación se detallan cada uno de estos puntos.

- Utilizar el método planteado por Peng-Robinson para calcular las propiedades críticas del fluido utilizando criterios y relaciones termodinámicas con ecuaciones de estado. Realizar una comparación de estos valores con los resultados obtenidos con la correlación de Li y la de Kreglewski-Kay.
- Realizar una búsqueda de correlaciones que permiten obtener estimados de presiones de saturación para mejorar la eficiencia de los cálculos iterativos con ecuaciones de estado.
- Establecer la factibilidad de implementar las aceleraciones de los diferentes cálculos flash para determinar presión de saturación, ya que un apreciable número de iteraciones son requeridos para estos algoritmos.
- Implementar inteligencia artificial para predecir las relaciones de equilibrio y reducir en esta forma los tiempos de cómputo asociados a estos algoritmos.
- Realizar un estudio detallado de la tasa de convergencia de los diferentes algoritmos de cálculo flash.
- Realizar un estudio de la variación de parámetros como la fracción de vapor, relaciones de equilibrio, función error y otros; con respecto al número de iteraciones y relaciones de equilibrio inicial.
- Extender el análisis de los casos que convergen a la solución trivial del sistema, para tratar de reducir en su totalidad el número de casos que presentan este tipo de problemática.
- Realizar un análisis comparativo del modelo nuevo con el método de Fussell-Yanosik, ya que este es ampliamente utilizado por su rapidez y con los métodos basados en energía libre de Gibb, los cuales se caracterizan por ser robustos.

7 ANEXOS

Apéndice A. Tabla de datos para el cálculo de la correlación de Standing.

Tabla 1a.- Valores de “b” y “T_B” para determinar las constantes de equilibrio según Standing, para presiones por debajo de 1000 psia.

Componente	b (cycle °R)	T _B (°R)
N ₂	470	109
CO ₂	652	194
H ₂ S	1136	331
C1	300	94
C2	1145	303
C3	1799	416
i-C4	2037	471
n-C4	2153	491
i-C5	2368	542
n-C5	2480	557
i-C6	2696	603
n-C6	2780	616
n-C7	3068	669
n-C8	3335	718
n-C9	3590	763
n-C10	3828	805
C6(lumped)	2738	610

Apéndice B. Parámetros para determinar relación de equilibrio con Varotsis.

Para presiones < 2000 psia

Para calcular X:

$$b_{1i} = 6,86975 \text{ E-5} \quad b_{3i} = 10,5467 \quad b_{5i} = 0,037488$$

$$-5,61969 \text{ E-7} \quad 0,00481 \quad 0,024891$$

$$2,89064 \text{ E-9} \quad 7,15409 \text{ E-8} \quad 0,030499$$

$$-5,64312 \text{ E-12} \quad -2,90899 \text{ E-8} \quad 0,043878$$

$$b_{2i} = -0,048146 \quad b_{4i} = -7,31624 \text{ E-7}$$

$$0,001521 \quad 1,94450 \text{ E-5}$$

$$-5,76324 \text{ E-6} \quad 3,20288 \text{ E-5}$$

$$9,08963 \text{ E-9} \quad 5,50798 \text{ E-5}$$

Para calcular Y:

$$b_{1i} = 3,46988 \text{ E-5} \quad b_{3i} = 13,0098 \quad b_{5i} = 0,157406$$

$$1,68769 \text{ E-6} \quad -0,07666 \quad 0,122398$$

$$-6,85363 \text{ E-9} \quad 2,79665 \text{ E-4} \quad 0,127791$$

$$9,77563 \text{ E-12} \quad -3,45563 \text{ E-7} \quad 0,13797$$

$$b_{2i} = 1,42366 \quad b_{4i} = 6,45032 \text{ E-5}$$

$$-0,003977 \quad 1,05736 \text{ E-4}$$

$$1,22156 \text{ E-5} \quad 1,84848 \text{ E-4}$$

$$-1,44605 \text{ E-8} \quad 2,77283 \text{ E-4}$$

Para presiones > 2000 psia

Para calcular X:

$$\begin{array}{rcl}
 b_{1i} = 3,08737 \text{ E-9} & b_{3i} = 0,553423 & b_{5i} = 1,12899 \text{ E-4} \\
 1,74465 \text{ E-10} & 0,0093099 & -1,46291 \text{ E-4} \\
 3,84480 \text{ E-12} & 3,560230 \text{ E-5} & -9,19080 \text{ E-5} \\
 -1,15588 \text{ E-14} & -1,27115 \text{ E-7} & 3,76260 \text{ E-15}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
 b_{2i} = -0,001279 & b_{4i} = 0,0 & \\
 -2,80582 \text{ E-6} & 0,0 & \\
 -2,53417 \text{ E-8} & 0,0 & \\
 8,09514 \text{ E-11} & 0,0 &
 \end{array}$$

Para calcular Y:

$$\begin{array}{rcl}
 b_{1i} = 1,96564 \times 10^{-8} & b_{3i} = 6,71666 & b_{5i} = 1,19442 \times 10^{-4} \\
 -3,77314 \times 10^{-10} & -0,0034873 & -5,57765 \times 10^{-4} \\
 -1,39143 \times 10^{-12} & -1,73708 \times 10^{-5} & -1,12448 \times 10^{-4} \\
 4,37478 \times 10^{-15} & 5,72960 \times 10^{-8} & 3,90625 \times 10^{-5}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
 b_{2i} = -1,54607 \times 10^{-4} & b_{4i} = 0,0 & \\
 2,62402 \times 10^{-6} & 0,0 & \\
 1,03696 \times 10^{-8} & 0,0 & \\
 -3,35722 \times 10^{-11} & 0,0 &
 \end{array}$$

Apéndice C. Búsqueda del mínimo de energía libre de Gibbs.

El criterio termodinámico para el equilibrio entre fases, es que el total de energía libre de Gibbs debería ser el mínimo, lo cual conlleva a que las fugacidades sean iguales. Físicamente, la fugacidad de un componente en una fase con respecto a la fugacidad del mismo componente en la otra fase, es una medida del potencial para transferir de una fase a otra. La transferencia ocurre desde la fase con mayor fugacidad a la de menor; en caso de que las fugacidades sean iguales, no hay transferencia neta y el sistema está en equilibrio. La deducción de igual fugacidad en el equilibrio se presenta a continuación:

Para un sistema cerrado, el cambio de energía total es almacenado como energía interna U , energía potencial E_p y energía cinética E_k . Este cambio de energía es atribuido a la transferencia de calor y trabajo W , a través de sus límites como es determinado por la primera ley de la termodinámica:

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_p + \Delta E_k = Q - W \quad (\text{c.1})$$

En un sistema sin cambios en la energía cinética ni potencial y combinando la primera y segunda ley de la termodinámica se tiene que:

$$dU = TdS - PdV \quad (\text{c.2})$$

Donde S y V son la entropía y volumen respectivamente.

Si el proceso es irreversible, el cambio de entropía es mayor que el de la ecuación anterior, lo que conduce a:

$$dU < TdS - PdV, \quad (\text{c.3})$$

La energía libre de Gibbs, se define como,

$$G \equiv H - TS, \quad (\text{c.4})$$

Donde H es la entalpía del sistema,

$$H \equiv U + PV, \quad (\text{c.5})$$

Sustituyendo la ecuación c.2-c.3, en c.4-c.5, se obtiene:

$$dG \leq -SdT + VdP, \quad (\text{c.6})$$

Lo cual declara que a T y P constante, la energía libre de Gibbs tiende a disminuir en un proceso real y permanece constante en un proceso reversible,

$$(dG)_{P,T} \leq 0, \quad (c.7)$$

El estado de equilibrio, la cual es la última condición de cualquier proceso real, la energía de Gibbs del sistema es mínima; es decir:

$$(dG)_{P,T} = 0, \quad (c.8)$$

$$\text{y} \quad (dG)_{P,T} > 0, \quad (c.9)$$

Un sistema cerrado, con un determinado número de fases en contacto, puede tratarse como una colección de sistemas abiertos, donde cada fase es considerada como homogénea. Para un sistema abierto el cambio de energía libre de Gibbs tiene la siguiente forma:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_I^n (\partial G / \partial n_i)_{T,P,j \neq i} dn_i, \quad (c.10)$$

La derivada de una propiedad extensiva relativa al número de moles de cualquier componente a presión, temperatura y otros moles constantes, es definida como la propiedad molar parcial del componente. La propiedad molar parcial de la energía libre de Gibbs se denomina potencial químico, μ .

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,P,j \neq i}, \quad (c.11)$$

Al sustituir la ecuación (c.11) en (c.10), se obtiene:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i^N \mu_i dn_i, \quad (c.12)$$

Para un sistema cerrado consistente de θ fases, la ecuación anterior debe ser escrita para cada fase y el cambio de energía libre de Gibbs del sistema cerrado total viene dado por:

$$dG = \sum_{h=1}^{\theta} (-S)_h dT + \sum_{h=1}^{\theta} (V)_h dP + \sum_{h=1}^{\theta} \left(\sum_i^n \mu_i dn_i \right)_h, \quad (c.13)$$

Donde h denota cada fase. Para una temperatura y presión constante, los requerimientos de equilibrio dados por la ecuación (c.8) conduce a:

$$dG = \sum_{h=1}^{\theta} \left(\sum_i^n \mu_i dn_i \right)_h, \quad (\text{c.14})$$

Como el sistema total es cerrado sin reacciones químicas, el número total de moles permanece constante dentro del sistema:

$$\sum_{h=1}^{\theta} (dn_i)_h = 0, \quad (\text{c.15})$$

Considerando la ecuación (c.14) y (c.15), y dado a que los cambios en el número de moles es arbitrario, se obtiene:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3 = \dots = \mu_i^{\theta}, \quad (\text{c.16})$$

Lewis obtiene una función que relaciona la fugacidad con los potenciales químicos para soluciones reales y la cual tiene la siguiente forma:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln(f_i / f_i^o), \quad (\text{c.17})$$

Al combinar la ecuación (c.16) con (c.17) se obtiene la relación de igual fugacidad, la cual es ampliamente utilizada en los métodos de sustituciones sucesivas.

$$f_i^1 = f_i^2 = f_i^3 = \dots = f_i^{\theta}, \quad (\text{c.18})$$

Apéndice D. Datos de las muestras utilizadas para evaluar los diferentes algoritmos.

Tabla d.1.- Composición de las mezclas estudiadas

Muestra	# comp.	Composición global de la mezcla(fracción)															
		CO ₂	N ₂	H ₂ S	C1	C2	C3	nC4	iC4	nC5	iC5	C6	C7	C8	C9	C10	Cn+
1	3				0,5301			0,1055								0,3644	
2	3				0,5532			0,3630								0,0838	
3	3				0,500		0,15			0,35							
4	3						0,61	0,28		0,11							
5	3						0,61	0,28		0,11							
6	3						0,61	0,28		0,11							
7	3				0,500			0,42								0,08	
8	3				0,500			0,42								0,08	
9	3				0,20		0,32			0,48							
10	6						0,20	0,10	0,10	0,20	0,20	0,20					
11	11	0,009	0,003		0,535	0,115	0,088	0,023	0,023	0,015	0,015	0,015					0,159
12	9				0,42	0,05	0,05	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01					0,40
13	2				0,60											0,4	
14	2				0,60											0,4	
15	2				0,90											0,1	
16	6		0,022		0,316	0,388	0,223	0,043		0,008							
17	7		0,014		0,943	0,027	0,0074	0,0049		0,001		0,0027					
18	6				0,769	0,079	0,052			0,04						0,028	0,032(C16)
19	12	0,0091	0,2441		0,687	0,0333	0,0144	0,004	0,003	0,001	0,0016	0,0011	0,0006	0,0008			
20	11	0,0019	0,0074		0,2511	0,0505	0,0772	0,0416	0,0165	0,0313	0,0178	0,037					0,4677(C7+)
21	11	0,0173	0,0004		0,3961	0,0748	0,0832	0,0375	0,0181	0,0116	0,0134	0,0195					0,3281(C7+)
22	16	0,0376	0,0203		0,6797	0,1057	0,0451	0,0061	0,0157	0,0085	0,0057	0,0109	0,0141	0,0147	0,0099	0,0065	0,0042(C11) 0,0153(C12+)
23-30	5					0,3984	0,2931	0,2001		0,0714		0,037					
31	3	0,88								0,0001							0,11999(C16)
32	3	0,88								0,01							0,11(C16)
33	3	0,88								0,02							0,10(C16)
34	3	0,88								0,03							0,09(C16)
35	3	0,88								0,04							0,08(C16)
36	3	0,88								0,05							0,07(C16)
37	3	0,88								0,06							0,06(C16)
38	3	0,88								0,07							0,05(C16)
40	3	0,88								0,09							0,03(C16)

Tabla d.1.- Composición de las mezclas estudiadas (continuación)

Muestra	# comp.	Composición global de la mezcla(fracción)															
		CO ₂	N ₂	H ₂ S	C1	C2	C3	nC4	iC4	nC5	iC5	C6	C7	C8	C9	C10	Cn+
41	3	0,88								0,10							0,02(C16)
42	3	0,88								0,0001							0,11999(C16)
43	3	0,88								0,02							0,11(C16)
44	3	0,88								0,03							0,10(C16)
45	3	0,88								0,04							0,09(C16)
46	3	0,88								0,05							0,08(C16)
47	3	0,88								0,06							0,07(C16)
48	3	0,88								0,07							0,06(C16)
49	3	0,88								0,08							0,05(C16)
50	3	0,88								0,09							0,04(C16)
51	3	0,88								0,10							0,03(C16)
52-62	10				0,6436	0,0752	0,0474	0,0412		0,0297		0,0138	0,0303	0,0371	0,0415	0,0402	
63	3				0,0031		0,5144						0,4825				
64	3				0,3084		0,4321						0,2595				
65	3				0,3284		0,4120						0,2596				
66	3				0,4858		0,3625						0,1517				
67	3				0,6432		0,3130						0,0438				
68	3				0,6632		0,2930						0,0438				
69	3				0,7039		0,2939						0,0022				
70	3					0,429		0,373					0,198				
71	3					0,726		0,171					0,103				
72	3					0,514		0,412					0,074				
73	3					0,801				0,064			0,135				
74	3					0,612				0,271			0,117				
75	3					0,615				0,296			0,089				
76	3		0,043		0,415		0,542										
77	3		0,095		0,360		0,545										
78	3		0,0465		0,453		0,5005										
79	3		0,0855		0,4115		0,5030										
80	3					0,3414	0,3421			0,3165							
81	3						0,3276	0,3398		0,3326							
82	3							0,6449		0,2359		0,1192					
83	3	0,616		0,314	0,070												
84	4					0,6168		0,1376		0,0726			0,1730				

Tabla d.1.- Composición de las mezclas estudiadas (continuación)

Muestra	# comp.	Composición global de la mezcla(fracción)															
		CO ₂	N ₂	H ₂ S	C1	C2	C3	nC4	iC4	nC5	iC5	C6	C7	C8	C9	C10	Cn+
85	4					0,2542	0,2547	0,2554		0,2357							
86	4							0,4858	0,3316		0,1213	0,0613					
87	4		0,049		0,4345	0,0835	0,4330										
88	4		0,033		0,91	0,056	0,001										
89	4		0,015		0,9589	0,026	0,0001										
90	4		0,016		0,95	0,026	0,008										
91	5		0,016		0,945	0,0257	0,0081	0,0052									
92	5									0,2465		0,2176	0,1925	0,1778	0,1656		
93	5				0,6626	0,1093	0,1057			0,0616		0,0608					
94	5				0,7057	0,0669	0,0413	0,0508		0,1353							
95	5				0,2019	0,2029	0,2033	0,2038		0,1881							
96	5					0,3977	0,2926	0,1997		0,0731		0,0369					
97	6				0,1015	0,3573	0,2629	0,1794		0,0657		0,0332					
98	6		0,022		0,316	0,388	0,223	0,043		0,008							
99	7		0,014		0,943	0,027	0,0074	0,0049		0,0010		0,0027					
100	7									0,1963	0,1989	0,1212	0,1344	0,1213	0,1137	0,1142	
101-200	10				0,6436	0,0752	0,0474	0,0412		0,0297		0,0138	0,0303	0,0371	0,0415	0,0402	
201-205	2	0,89							0,11								
206-212	6				0,8097	0,0566	0,0306			0,0457		0,0330				0,0244	
213	2				0,95											0,05	
214	2				0,98											0,02	
215	2				0,985											0,015	
216	2				0,55											0,45	
217	2				0,53											0,47	
218	2				0,526											0,474	
219	2				0,523											0,477	
220	2				0,522											0,478	
221	3				0,540			0,42								0,04	
222	3				0,560			0,42								0,02	
223	3				0,5635			0,42								0,0165	
224	3				0,4			0,42								0,18	
225	3				0,35			0,42								0,23	
226	3				0,32			0,42								0,26	

Tabla d.2.- Datos básicos de cada muestra

Caso	Presión del sistema (psia)	Temperatura del sistema (°R)	Ref.
1	1000	619,67(160 °F)	61
2	2000	619,67(160 °F)	61
3	500	619,67(160 °F)	61
4	200	609,67(150 °F)	61
5	215	609,67(150 °F)	61
6	160	609,67(150 °F)	61
7	500	739,67(280 °F)	1
8	1500	739,67(280 °F)	1
9	500	619,67(160 °F)	1
10	50	559,67(100 °F)	2
11	1000	659,67(200 °F)	2
12	1460	659,67(200 °F)	2
13	1200	679,68(377,6°K)	62
14	1000	619,74(344,3°K)	62
15	2500	679,5 (377,5°K)	62
16	500	558 (310 °K)	64
17	710	360 (200 °K)	64
18	2300	559,6 (311 °K)	64
19	750	342 (190 °K)	64
20	1000	637,7 (178 °F)	65
21	2000	716,7 (257 °F)	65
22	3000	720 (261 °F)	65
23	650	689,4 (383 °K)	53
24	675	689,4 (383 °K)	53
25	700	689,4 (383 °K)	53
26	725	689,4 (383 °K)	53
27	750	689,4 (383 °K)	53
28	775	689,4 (383 °K)	53
29	800	689,4 (383 °K)	53
30	805	689,4 (383 °K)	53
31-41	1499,5	581,7 (122 °F)	53
42-51	1500	581,7 (122 °F)	66

Caso	Presión del sistema (psia)	Temperatura del sistema (°R)	Ref.
52	2700	783,7 (324 F)	66
53	2710	783,7 (324 °F)	66
54	2720	783,7 (324 °F)	66
55	2730	783,7 (324 °F)	66
56	2740	783,7 (324 °F)	66
57	2750	783,7 (324 °F)	66
58	2760	783,7 (324 °F)	66
59	2770	783,7 (324 °F)	66
60	2780	783,7 (324 °F)	66
61	2790	783,7 (324 °F)	66
62	2800	783,7 (324 °F)	66
63-69	1450,4	671,4 (373 °F)	50
70	239	550	63
71	153	490	63
72	400	700	63
73	1000	740	63
74	560	650	63
75	162	503	63
76	1500	584	63
77	800	460	63
78	1000	590	63
79	1500	580	63
80	310	660	63
81	180	670	63
82	300	740	63
83	1200	580	63
84	800	680	63
85	580	720	63
86	240	640	63
87	770	500	63
88	600	340	63
89	200	290	63

Tabla d.2.- Datos básicos de cada muestra (continuación)

Caso	Presión del sistema (psia)	Temperatura del sistema (°R)	Ref.
90	500	350	63
91	770	360	63
92	170	850	63
93	1800	580	63
94	800	636	63
95	1000	705	63
96	300	580	63
97	450	650	63
98	1000	560	63
99	1000	400	63
100	260	900	63
101	400	450	66
102	800	450	66
103	1200	450	66
104	1600	450	66
105	400	475	66
106	800	475	66
107	1200	475	66
108	1600	475	66
109	2000	475	66
110	400	500	66
111	800	500	66
112	1200	500	66
113	1600	500	66
114	2000	500	66
115	400	525	66
116	800	525	66
117	1200	525	66
118	1600	525	66
119	2000	525	66
120	2400	525	66
121	400	550	66
122	800	550	66

Caso	Presión del sistema (psia)	Temperatura del sistema (°R)	Ref.
122	800	550	66
123	1200	550	66
124	1600	550	66
125	2000	550	66
126	2400	550	66
127	400	575	66
128	800	575	66
129	1200	575	66
130	1600	575	66
131	2000	575	66
132	2400	575	66
133	2800	575	66
134	400	600	66
135	800	600	66
136	1200	600	66
137	1600	600	66
138	2000	600	66
139	2400	600	66
140	2800	600	66
141	400	625	66
142	800	625	66
143	1200	625	66
144	1600	625	66
145	2000	625	66
146	2400	625	66
147	2800	625	66
148	400	650	66
149	800	650	66
150	1200	650	66
151	1600	650	66
152	2000	650	66
153	2400	650	66
154	2800	650	66

Tabla d.2.- Datos básicos de cada muestra (continuación)

Caso	Presión del sistema (psia)	Temperatura del sistema (°R)	Ref.	Caso	Presión del sistema (psia)	Temperatura del sistema (°R)	Ref.
155	400	675	66	186	1600	775	66
156	800	675	66	187	2000	775	66
157	1200	675	66	188	2400	775	66
158	1600	675	66	189	800	800	66
159	2000	675	66	190	1200	800	66
160	2400	675	66	191	1600	800	66
161	2800	675	66	192	2000	800	66
162	400	700	66	193	2400	800	66
163	800	700	66	194	800	825	66
164	1200	700	66	195	1200	825	66
165	1600	700	66	196	1600	825	66
166	2000	700	66	197	2000	825	66
167	2400	700	66	198	800	850	66
168	2800	700	66	199	1200	850	66
169	400	725	66	200	1600	850	66
170	800	725	66	201	1006,56	559,8 (100 °F)	54
171	1200	725	66	202	1008,01	559,8 (100 °F)	54
172	1600	725	66	203	1009,46	559,8 (100 °F)	54
173	2000	725	66	204	1010,91	559,8 (100 °F)	54
174	2400	725	66	205	1012,36	559,8 (100 °F)	54
175	2800	725	66	206	2000	534,67 (75 °F)	54
176	400	750	66	207	2500	534,67 (75 °F)	54
177	800	750	66	208	2750	534,67 (75 °F)	54
178	1200	750	66	209	2875	534,67 (75 °F)	54
179	1600	750	66	210	3000	534,67 (75 °F)	54
180	2000	750	66	211	3050	534,67 (75 °F)	54
181	2400	750	66	212	3075	534,67 (75 °F)	54
182	2800	750	66	213-220	2500	679,5 (377,5K)	62
183	400	775	66	221-223	500	739,67(280 F)	1
184	800	775	66	224-226	1500	739,67(280 F)	1
185	1200	775	66				

Tabla d.3.- Datos de la fracción pesada (Cn+).

Muestra	Peso molecular	T crítica (R)	P crítica (psia)	Factor acéntrico
1-6	No tiene fracción Cn+			
11	198,71	1294,1	263,67	0,5346
12	216,0	1279,8	230,4	0,653
13-19	No tiene fracción Cn+			
20	208	1303	255,3	0,55
21	223	1332	240,7	0,582
22	218	1332	240,7	0,582
23-226	No tiene fracción Cn+			

Tabla d.4.- Coeficiente de interacción para muestra 1.

Componente	C1	nC4	C10
C1	0	0,02	0,04
nC4	0,02	0	0
C10	0,04	0	0

Tabla d.5.- Coeficiente de interacción para muestra 2.

Componente	C1	nC4	C10
C1	0	0,02	0,035
nC4	0,02	0	0
C10	0,035	0	0

Tabla d.6.- Coeficiente de interacción para muestra 3

Componente	C1	C3	nC5
C1	0	0	0,02
C3	0	0	0,01
nC5	0,02	0,01	0

Tabla d.7. Coeficiente de interacción para muestra 13

Componente	C1	C10
C1	0	0,05
C10	0,05	0

Tabla d.8. Coeficiente de interacción para muestra 42-51

Componente	CO ₂	NC5	C16
CO ₂	0	0,1	0,1
NC5	0,1	0	0
C16	0,1	0	0

Las muestras 200-205 presentan coeficientes de interacción entre dióxido de carbono (CO₂) e iso-butano (iC₄) de 0,13. Mientras que, para las muestras 4-12, 14-42, 51-199, 101-199, y 206-226 se tienen coeficientes de interacción igual a cero.

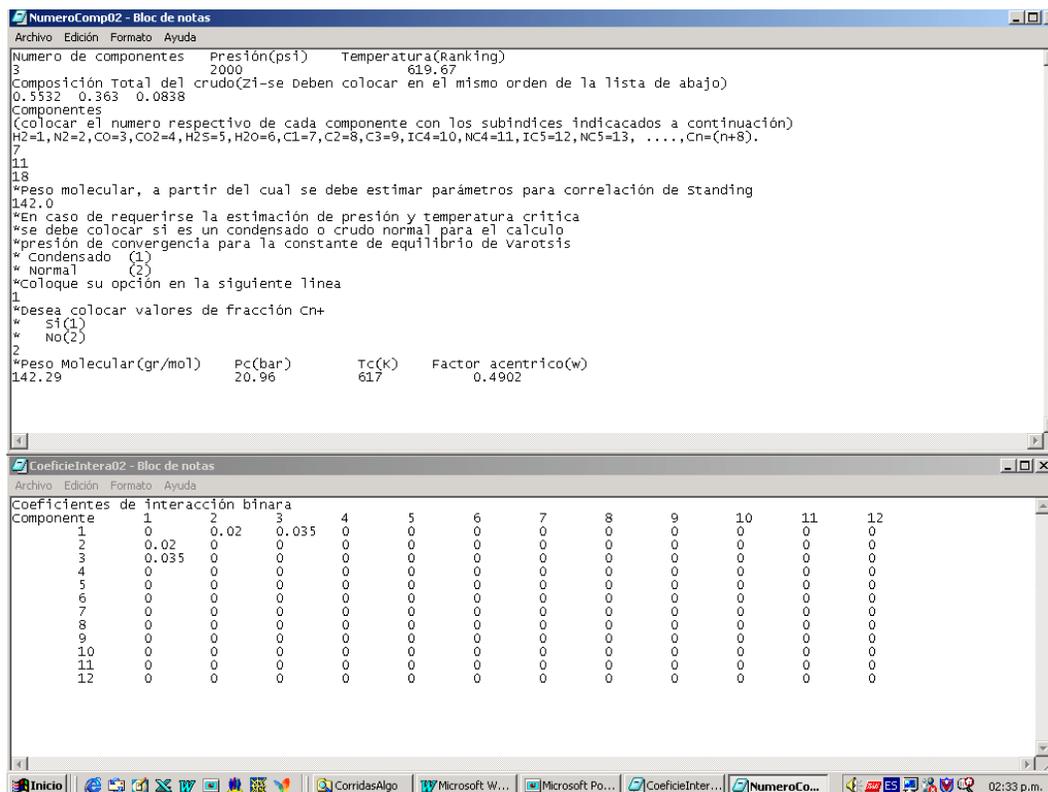
Apéndice E. Data de entrada general del archivo "Controlador.txt".

```

Controlador - Bloc de notas
Archivo Edición Formato Ver Ayuda
CONTROLES DEL PROGRAMA PRINCIPAL
A.- Realizar identificación de número y tipo de fases
Si (1)
No (2)
Colocar la opción en la siguiente línea
2
B.- Método para calcular la fracción de vapor
Rachford-Rice Original (1)
Rachford-Rice (2)
Lebovici (3)
Negative (4)
Colocar la opción en la siguiente línea
3
C.- Método para actualizar las relaciones de equilibrio en el proceso iterativo
Sustituciones sucesivas (SSM) (1)
Mehra I Acelerado (2)
Mehra II Acelerado (3)
Mehra III Acelerado (4)
Risnes Acelerado (ASSM) (5)
Crowe-Nishio Acelerado (GDEM) (6)
Mehra I Acelerado+Crowe-Nishio Acelerado (GDEM) (7)
Colocar la opción en la siguiente línea
7
D.- Número de iteraciones por ciclo para el flash GDEM
7
C.- Correlación para estimar relaciones de equilibrio iniciales
Wilson (1)
Whitson (2)
Standing (3)
Varotsis (4)
Colocar la opción en la siguiente línea
1
D.- Primera estimación del valor de la fracción de vapor
Punto medio de los límites donde se busca la solución de "v" (1)
Ecuación analítica presentada por Tarek Ahmed (2)
Colocar la opción en la siguiente línea
1
D.- Rutina para resolver ecuación de Rachford-Rice y Leibovici
Newton (1)
Newton + bisección (2)
bisección (3)
Colocar la opción en la siguiente línea
1
F.- Número de mezclas a ser analizadas
Colocar la opción en la siguiente línea
226
|
*****
* Para cada caso se debe generar un archivo denominado *
* NumeroCompXX.txt, donde XX toma valores de 00 a numero *
* de muestras-1 (se pueden tener un máximo de 1000 mezclas) *
*****
* Los coeficientes de interacción binario, son colocados en el *
* archivo denominado "CoeficieInteraxX.txt" *
*****

```

Apéndice F Data de entrada para cada fluido del archivo “NumeroCompXX.txt” y “CoeficieInteraXX.txt”.



Apéndice G Data de entrada para cada componente del archivo “PropiedadesFisicasComp.txt”.

The image shows a screenshot of a software window titled "PropiedadesFisicasComp - Bloc de notas" containing a table of physical properties for various components. The table has the following columns: Nombre, PM, Pc, Tc, OmegaA, OmegaB, Ace. F, Parach, Vc, Zc, VCV, ZCV, Tb, valorbi(cal), T Ref.

Nombre	PM	Pc bar	Tc K	OmegaA	OmegaB	Ace. F	Parach	Vc m3/Kg-mol	Zc	VCV	ZCV ft3/lbmol	Tb (K)	valorbi(cal) stan(1/R)	T Ref (K)
H2	2.016	13.13	33.18	0.45724	0.077796	-0.215	34	0.0642	0.3053	0.065	0.30612	20.39	105.92	20
N2	28.014	33.94	126.1	0.45724	0.077796	0.0403	61.12	0.0901	0.2917	0.051	0.29115	60.556	470.00	78.1
CO	28.01	34.99	132.92	0.45724	0.077796	0.0663	60	0.0931	0.2948	0.093	0.29456	81.7	586.99	81
CO2	44.01	73.82	304.19	0.45724	0.077796	0.2276	82	0.094	0.2744	0.094	0.27408	107.78	652.00	293
H2S	34.082	89.63	373.53	0.45724	0.077796	0.0985	85.5	0.0985	0.2843	0.098	0.28195	183.89	1136.00	213.6
H2O	18.015	220.55	647.13	0.45724	0.077796	0.3449	53.1	0.056	0.2294	0.056	0.22942	373.15	3708.59	293
C1	16.043	45.99	190.56	0.45724	0.077796	0.0115	74.05	0.0986	0.2862	0.0988	0.28473	52.22	300.00	111.7
C2	30.07	48.72	305.32	0.45724	0.077796	0.0995	112.91	0.1455	0.2793	0.0783	0.28463	168.33	1145.00	183
C3	44.096	42.48	369.83	0.45724	0.077796	0.1523	154.03	0.2	0.2763	0.0727	0.27616	231.11	1799.26	231
IC4	58.123	36.48	408.14	0.45724	0.077796	0.1928	185.32	0.2627	0.2824	0.263	0.28274	261.43	2037.25	293
NC4	58.123	37.96	425.12	0.45724	0.077796	0.2002	193.9	0.255	0.2739	0.0703	0.27386	272.65	2153.10	293
IC5	72.151	33.81	460.43	0.45724	0.077796	0.2275	229.37	0.3058	0.2701	0.308	0.27271	300.99	2383.12	293
NC5	72.151	33.7	469.7	0.45724	0.077796	0.2515	236	0.313	0.2701	0.0675	0.26844	309.22	2479.08	293
C6	86.177	30.25	507.6	0.45724	0.077796	0.3013	276.71	0.371	0.2659	0.351	0.25042	341.88	2780.02	289
C7	100.204	27.4	540.2	0.45724	0.077796	0.3495	318.44	0.428	0.2611	0.392	0.25281	371.58	3068.19	289
C8	114.231	24.9	568.7	0.45724	0.077796	0.3996	359.33	0.486	0.2559	0.433	0.26082	398.83	3341.57	289
C9	128.258	22.9	594.6	0.45724	0.077796	0.4435	399.57	0.544	0.252	0.484	0.25394	423.97	3600.73	289
C10	142.285	21.1	617.7	0.45724	0.077796	0.4923	440.69	0.6	0.2465	0.534	0.24825	447.3	3848.02	289
C11	156.312	19.49	639	0.45724	0.077796	0.5303	482	0.659	0.2419	0.587	0.24298	469.08	4076.87	289
C12	170.338	18.2	658	0.45724	0.077796	0.5764	522.26	0.716	0.2382	0.637	0.23858	489.47	4314.40	289
C13	184.365	16.8	675	0.45724	0.077796	0.6174	563.77	0.775	0.232	0.683	0.23432	508.62	4529.34	289
C14	198.392	15.7	693	0.45724	0.077796	0.643	606.05	0.83	0.2262	0.73	0.23136	526.73	4702.67	289
C15	212.419	14.8	708	0.45724	0.077796	0.6863	647.43	0.889	0.2235	0.779	0.22777	543.83	4915.65	289
C16	226.446	14	723	0.45724	0.077796	0.7174	688.5	0.944	0.2199	0.831	0.22417	560.01	5098.66	289
C17	240.473	13.4	736	0.45724	0.077796	0.7697	730.05	1	0.219	0.874	0.22135	575.3	5317.81	289
C18	254.5	12.7	747	0.45724	0.077796	0.8114	771.95	1.06	0.2168	0.913	0.21905	589.86	5541.65	289
C19	268.527	12.1	758	0.45724	0.077796	0.8522	813.85	1.12	0.215	0.949	0.21718	603.05	5718.64	289
C20	282.553	11.6	768	0.45724	0.077796	0.9069	853.67	1.17	0.2126	0.994	0.21697	616.93	5976.21	289
C21	296.58	11.47	781.7	0.45724	0.077796	0.922	897.64	1.198	0.2114	1.03	0.21626	629.7	6142.21	289
C22	310.61	11.01	791.8	0.45724	0.077796	0.955	939.55	1.253	0.2095	1.072	0.21398	641.8	6317.27	289
C23	324.63	10.59	801.3	0.45724	0.077796	0.989	981.43	1.307	0.2078	1.106	0.21317	653.4	6493.39	289
C24	338.68	10.19	810.4	0.45724	0.077796	1.019	1023.4	1.362	0.2061	1.143	0.21095	664.4	6653.59	289

Apéndice H Archivos de salida del programa

a.- ResultadosPresBur.txt

```

ResultadosPresBur - Bloc de notas
Archivo Edición Formato Ayuda
*****
* PARAMETROS DE ENTRADA DEL CALCULO FLASH *
* Flash Mehra-Heidemann Acelerado 1 *
* Constante de equilibrio de Wilson *
* Estimado inicial de "V" por punto medio *
*****

CALCULO FLASH No 1
*****
* Resultados de calculos de presión de saturación *
Flash No. P-crítica(psí) T-crítica(R)
1 512.2 974.0
P-burbuja(psí) Error Numero-Iteraciones
341.4 3.679E-08 16

CALCULO FLASH No 2
*****
* Resultados de calculos de presión de saturación *
Flash No. P-crítica(psí) T-crítica(R)
2 1971.1 942.3
P-burbuja(psí) Error Numero-Iteraciones
2833.0 6.139E-08 19

CALCULO FLASH No 3
*****
* Resultados de calculos de presión de saturación *
Flash No. P-crítica(psí) T-crítica(R)
3 1731.6 730.3
P-burbuja(psí) Error Numero-Iteraciones
2328.4 7.568E-08 51

CALCULO FLASH No 4
*****
* Resultados de calculos de presión de saturación *
Flash No. P-crítica(psí) T-crítica(R)
4 1392.8 685.6
P-burbuja(psí) Error Numero-Iteraciones
1228.1 9.986E-08 227

CALCULO FLASH No 5
*****
* Resultados de calculos de presión de saturación *
Flash No. P-crítica(psí) T-crítica(R)
5 641.4 723.9
P-burbuja(psí) Error Numero-Iteraciones
228.8 1.012E-08 9

CALCULO FLASH No 6
*****
* Resultados de calculos de presión de saturación *
Flash No. P-crítica(psí) T-crítica(R)
6
*****

```

b.- ResultadosResFlash.txt

```

ResultadosResFlash - Bloc de notas
Archivo Edición Formato Ver Ayuda
*****
* PARAMETROS DE ENTRADA DEL CALCULO FLASH *
* Flash Levobich *
* Flash Mehra-Heidemann Acelerado 1 + Flash (GDEM) *
* Constante de equilibrio de Wilson *
* Estimado inicial de "V" por punto medio *
* Metodo numerico: Newton Raphson *
*****

*****
* Resultados generales de calculo FLASH *
*****

Flash V(fraccion) Error No.Iteraciones Zl Zv IterNeww TieCPuseg
1 5.235E-01 7.488E-16 5 1.051E-01 6.870E-01 15 0.010
2 4.025E-01 1.919E-15 6 3.915E-01 9.052E-01 18 0.010
3 2.110E-01 7.636E-14 11 4.931E-01 7.326E-01 43 0.020
4 6.064E-01 1.300E-14 6 1.358E-01 8.715E-01 12 0.010
5 4.288E-01 4.748E-13 4 5.200E-02 7.809E-01 12 0.000
6 2.230E-01 7.241E-13 4 5.570E-02 7.675E-01 16 0.000
7 8.512E-01 7.526E-14 4 4.230E-02 8.166E-01 12 0.000
8 8.536E-01 2.632E-16 6 1.736E-01 8.672E-01 18 0.010
9 5.687E-01 4.578E-13 11 4.271E-01 7.287E-01 33 0.010
10 1.632E-01 1.453E-13 6 1.324E-01 8.346E-01 18 0.000
11 5.419E-02 3.198E-16 4 1.470E-02 9.268E-01 16 0.010
12 6.426E-01 2.663E-13 6 3.988E-01 8.662E-01 18 0.000
13 1.911E-01 1.581E-15 8 6.525E-01 8.859E-01 24 0.010
14 4.629E-01 5.930E-14 6 4.812E-01 9.376E-01 12 0.000
15 4.551E-01 3.864E-14 5 4.219E-01 9.224E-01 10 0.010
16 8.156E-01 3.040E-14 7 7.734E-01 9.104E-01 14 0.000
17 9.586E-01 3.744E-14 6 1.203E-01 7.379E-01 29 0.010
18 8.589E-01 6.065E-13 12 1.611E-01 5.018E-01 36 0.010
19 7.098E-01 4.603E-14 10 6.864E-01 7.310E-01 29 0.010
20 7.789E-01 4.892E-13 21 1.663E-01 5.582E-01 83 0.030
21 6.773E-02 4.879E-14 7 4.444E-01 8.911E-01 28 0.010
22 1.352E-01 3.024E-13 9 7.286E-01 8.726E-01 35 0.010
23 8.791E-01 4.955E-14 11 7.670E-01 8.369E-01 43 0.030
24 7.658E-01 8.182E-14 8 1.998E-01 5.518E-01 31 0.010
25 7.080E-01 8.104E-13 8 2.114E-01 5.335E-01 31 0.000
26 6.402E-01 1.006E-13 9 2.242E-01 5.140E-01 35 0.010
27 5.571E-01 3.468E-13 10 2.386E-01 4.930E-01 39 0.010
28 4.467E-01 1.437E-18 11 2.555E-01 4.696E-01 43 0.020
29 2.754E-01 1.459E-14 11 2.767E-01 4.420E-01 42 0.020
43 5.611E-01 3.577E-14 18 5.325E-01 3.934E-01 41 0.010
44 5.711E-01 4.325E-17 18 4.929E-01 3.681E-01 54 0.010
45 5.783E-01 2.039E-13 21 4.727E-01 3.549E-01 68 0.020
46 5.881E-01 7.528E-15 22 4.523E-01 3.422E-01 74 0.020
47 3.983E-01 9.398E-16 24 3.307E-01 4.317E-01 78 0.020

```

c.- ResultadosNewton.txt

```

ResultadosNewton - Bloc de notas
Archivo Edición Formato Ayuda
*****
* PARAMETROS DE ENTRADA DEL CALCULO FLASH *
* Flash Negativo-Mehra-Heidemann Acelerado 1 *
* Constante de equilibrio de Wilson *
* Estimado inicial de "v" por punto medio *
*****

*****
* RESULTADOS DE LAS RUTINAS DE NEWTON *
*****

v(inicial) v(final) No.Iteraciones Error
CALCULO FLASH No 1
4.019E-01 6.077E-01 1 1.641E-01
4.019E-01 6.121E-01 2 3.523E-03
4.019E-01 6.121E-01 3 -5.914E-06
2.777E-01 6.058E-01 1 1.111E-01
2.777E-01 6.131E-01 2 2.477E-03
2.777E-01 6.131E-01 3 -4.868E-06
2.613E-01 6.015E-01 1 1.059E-01
2.613E-01 6.091E-01 2 2.369E-03
2.613E-01 6.091E-01 3 -4.611E-06
2.608E-01 6.012E-01 1 1.058E-01
2.608E-01 6.088E-01 2 2.366E-03
2.608E-01 6.088E-01 3 -4.602E-06
2.608E-01 6.012E-01 1 1.058E-01
2.608E-01 6.088E-01 2 2.366E-03
2.608E-01 6.088E-01 3 -4.602E-06
CALCULO FLASH No 2
4.240E-01 4.723E-01 1 1.397E-01
4.240E-01 4.724E-01 2 3.900E-04
4.240E-01 4.724E-01 3 -1.185E-08
3.558E-01 4.207E-01 1 1.456E-01
3.558E-01 4.210E-01 2 6.489E-04
3.558E-01 4.210E-01 3 -4.373E-08
3.476E-01 4.136E-01 1 1.441E-01
3.476E-01 4.139E-01 2 6.470E-04
3.476E-01 4.139E-01 3 -4.424E-08
3.470E-01 4.130E-01 1 1.439E-01
3.470E-01 4.133E-01 2 6.454E-04
3.470E-01 4.133E-01 3 -4.404E-08
3.470E-01 4.130E-01 1 1.439E-01
3.470E-01 4.133E-01 2 6.453E-04
3.470E-01 4.133E-01 3 -4.402E-08
3.470E-01 4.130E-01 1 1.439E-01
3.470E-01 4.133E-01 2 6.453E-04
3.470E-01 4.133E-01 3 -4.402E-08
CALCULO FLASH No 3
3.198E-01 4.197E-01 1 2.026E-01
3.198E-01 4.207E-01 2 2.054E-03
3.198E-01 4.207E-01 3 -6.348E-07

```

d.- ResultadosKEqfracfug.txt

```

ResultadosKEqfracfug - Bloc de notas
Archivo Edición Formato Ayuda
*****
* PARAMETROS DE ENTRADA DEL CALCULO FLASH *
* Flash Negativo-Mehra-Heidemann Acelerado 1 *
* Constante de equilibrio de Wilson *
* Estimado inicial de "v" por punto medio *
*****

*****
* Resultados del calculo FLASH que comprende *
* Constantes de equilibrio, composiciones y fugacidades *
*****

Flash No.: 1
Kequilibrio Inicial: 3.186E+00 2.828E+00 1.512E+00 8.386E-01 5.583E-01 3.303E-01 2.071E-01
Kequilibrio Final: 1.912E+00 1.790E+00 1.271E+00 9.007E-01 7.069E-01 5.126E-01 3.820E-01
Fraccion molar liquido: 1.262E-01 1.343E-01 1.040E-01 1.430E-01 1.476E-01 1.617E-01 1.831E-01
Fraccion molar gas: 2.413E-01 2.404E-01 1.322E-01 1.288E-01 1.044E-01 8.287E-02 6.993E-02
Fugacidad liquido: 5.483E+01 5.369E+01 2.665E+01 2.376E+01 1.807E+01 1.300E+01 9.992E-01
Fugacidad gas: 5.483E+01 5.369E+01 2.665E+01 2.376E+01 1.807E+01 1.300E+01 9.992E-01

Flash No.: 2
Kequilibrio Inicial: 7.544E+00 1.221E-01 7.976E-04
Kequilibrio Final: 4.219E+00 2.444E-01 4.542E-03
Fraccion molar liquido: 2.275E-01 1.534E-01 6.191E-01
Fraccion molar gas: 9.597E-01 3.749E-02 2.812E-03
Fugacidad liquido: 8.837E+02 1.997E+01 6.418E-01
Fugacidad gas: 8.837E+02 1.997E+01 6.418E-01

Flash No.: 3
Kequilibrio Inicial: 3.772E+00 6.107E-02 3.988E-04
Kequilibrio Final: 1.719E+00 4.180E-01 5.852E-02
Fraccion molar liquido: 4.766E-01 4.172E-01 1.061E-01
Fraccion molar gas: 8.194E-01 1.744E-01 6.210E-03
Fugacidad liquido: 1.498E+03 7.374E+01 2.752E-01
Fugacidad gas: 1.498E+03 7.374E+01 2.752E-01

Flash No.: 4
Kequilibrio Inicial: 1.509E+01 7.781E-01 8.471E-02
Kequilibrio Final: 5.917E+00 8.514E-01 1.646E-01
Fraccion molar liquido: 1.255E-01 1.649E-01 7.096E-01
Fraccion molar gas: 7.428E-01 1.404E-01 1.168E-01
Fugacidad liquido: 3.642E+02 5.059E+01 3.217E+01
Fugacidad gas: 3.642E+02 5.059E+01 3.217E+01

Flash No.: 5
Kequilibrio Inicial: 1.744E+00 5.364E-01 1.822E-01
Kequilibrio Final: 1.474E+00 6.298E-01 2.755E-01
Fraccion molar liquido: 5.057E-01 3.537E-01 1.606E-01
Fraccion molar gas: 7.456E-01 2.102E-01 4.424E-02
Fugacidad liquido: 1.264E+02 3.158E+01 5.879E+00
Fugacidad gas: 1.264E+02 3.158E+01 5.879E+00

```

Apéndice I. Método de Newton Raphson, para una sola incógnita⁶⁷.

El fundamento de este método es expresado en la siguiente ecuación:

$$x^{(n+1)} = x^n - \frac{f(x^{(n)})}{f'(x^{(n)})} \quad (\text{i.1})$$

La ecuación de Newton Raphson es muy sencilla, pero sumamente poderosa. Se requieren de pocas iteraciones para converger, pero no se tiene a priori ninguna garantía que con el método se obtendrá la solución. En cada iteración se necesita evaluar la función y su derivada. Su principal limitación radica en que se debe conocer la expresión analítica de la derivada. Para este método se debe definir el intervalo en donde se busca la solución, lo cual es de suma importancia, ya que este ejerce una gran influencia en el rendimiento del método.

La interpretación geométrica de este método se puede observar en la Figura i.1. En el punto (x_0, y_0) se traza la recta tangente a la curva (la tangente es la representación gráfica de la pendiente, es decir la derivada de primer orden), la cual corta el eje "x" en el punto (x_n, y_n) , el cual se encuentra más cerca de la solución del sistema. El procedimiento se repite con un nuevo punto de partida (x_n, y_n) , hasta que la tolerancia requerida sea alcanzada. La Figura i.2. muestra el flujograma para esta rutina.

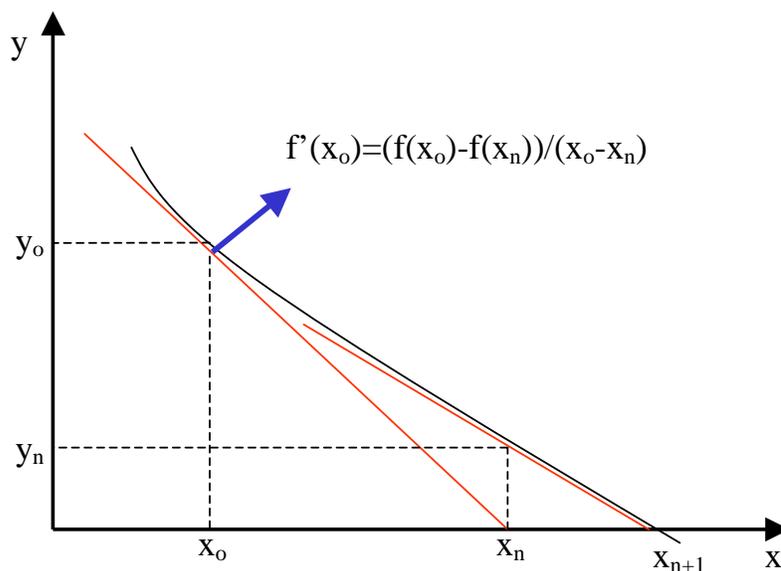


Figura i.1. Método de Newton-Raphson.

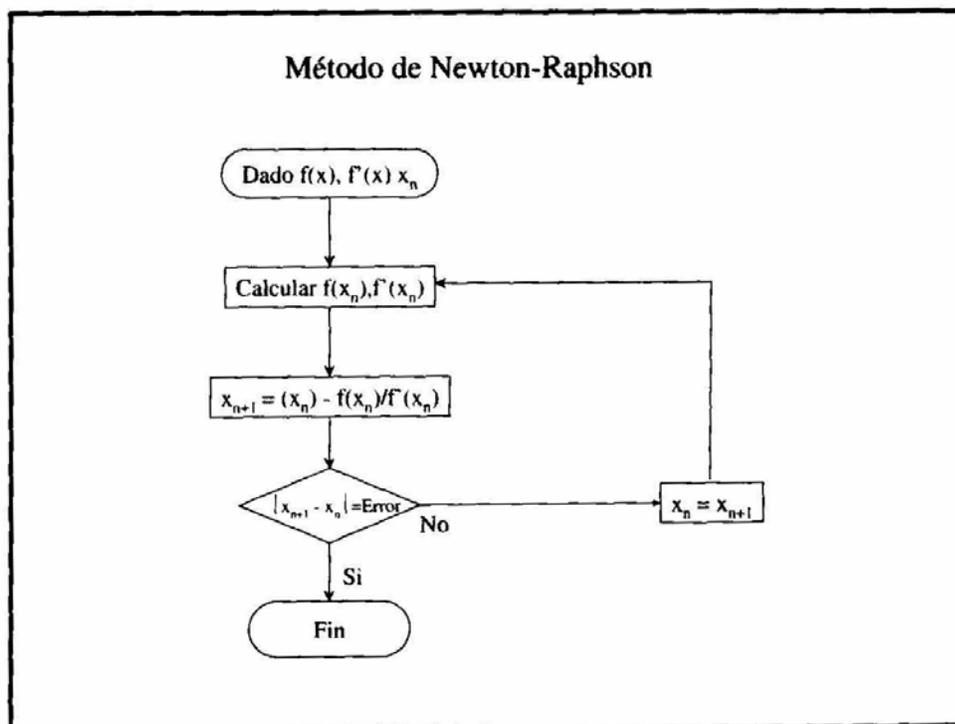


Figura i.2. Flujoograma de rutina de Newton-Raphson.

Apéndice J Método para resolver las ecuaciones cúbicas.

Existe un método de solución analítico presentado por “Cardano”, para estimar las raíces de un polinomio de tercer grado, la cual se muestra a continuación:

$$f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 = 0 \quad (\text{j.1})$$

La ecuación cúbica puede ser transformada en:

$$b_0 + b_1y + y^3 \quad (\text{j.2})$$

Donde:

$$b_0 = c_0 + c_2(3c_1 - 2c_2^2), \quad (\text{j.3})$$

$$b_1 = c_1 - c_2^2 \quad (\text{j.4})$$

$$c_0 = \frac{a_0}{a_3}, \quad (\text{j.5})$$

$$c_1 = \frac{a_1}{3a_3}, \quad (\text{j.6})$$

$$c_2 = \frac{-a_2}{3a_3}, \quad (\text{j.7})$$

Se calcula el siguiente discriminante:

$$H = \frac{b_0^2}{4} + b_1^3 \quad (\text{j.8})$$

Si $H \geq 0$, existen dos raíces complejas conjugadas y una raíz real:

$$y_1 = E + F, \quad (\text{j.9})$$

$$y_{2,3} = -\frac{E + F}{2} \pm i\sqrt{3}(E + F) \quad (\text{j.10})$$

Donde

$$E = -\sqrt[3]{-\frac{b_0}{2} + \sqrt{H}}, \quad (\text{j.11})$$

$$F = -\sqrt[3]{-\frac{b_0}{2} - \sqrt{H}} \quad (\text{j.12})$$

Si $H=0$, existen tres raíces iguales una siendo raíz doble

$$y_1 = E + F, \quad (\text{j.13})$$

$$y_{2,3} = -\frac{E + F}{2}, \quad (\text{j.14})$$

Si $H < 0$, existen tres raíces reales (los ángulos se evalúan en radianes)

$$y_1 = -2\sqrt{-b_1} \cos(\theta), \quad (\text{j.15})$$

$$y_2 = -2\sqrt{-b_1} \cos\left(\theta + \frac{2\pi}{3}\right), \quad (\text{j.16})$$

$$y_3 = -2\sqrt{-b_1} \cos\left(\theta + \frac{4\pi}{3}\right), \quad (\text{j.17})$$

Donde:

$$\theta = \frac{1}{3} \cos^{-1} \left(\frac{b_0}{2\sqrt{-b_1^3}} \right), \quad (\text{j.18})$$

Apéndice K Método de interpolación lineal, bisección o Regula-Falsi.

Es necesario recalcar que el teorema Bolzano es la base de este método de interpolación, y se debe verificar su cumplimiento al principio de cada iteración ($f(a)f(b) < 0$). El teorema Bolzano expresa que si tenemos una función continua en cada punto del intervalo $[a, b]$, y adicionalmente $f(a)$ y $f(b)$ tienen signos distintos, existe entonces por lo menos un punto c en el intervalo $[a, b]$ tal que $f(c)$ es igual a cero.

Este método corresponde a realizar una interpolación lineal entre los puntos a y b (ver Figura k.1.). Con la recta que pasa por los puntos $[a; f(a)]$ y $[b; f(b)]$, se determina el punto c tal que su imagen $f(c)$ se anule. El algoritmo de interpolación lineal se fundamenta en la ecuación k.1, pudiéndose en la que aparece la relación $(b-a)/(f(a)-f(b))$, la cual es equivalente al inverso de la derivada de primer orden de la función f .

$$c = a - f(a) \frac{b - a}{f(b) - f(a)} \quad (\text{k.1})$$

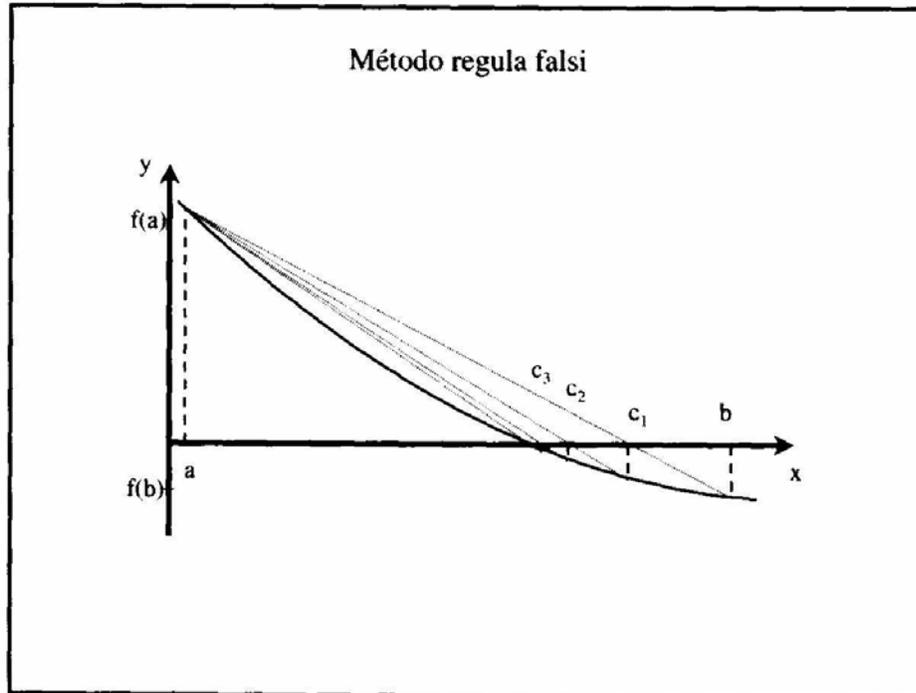


Figura k.1. Esquema del método Regula-Falsi.

La velocidad de convergencia de este método puede verse disminuida, si la solución del sistema está próximo a uno de los límites. Se puede demostrar que la convergencia del método de interpolación lineal es de la forma:

$$\varepsilon^{(n)} = \varepsilon^{(n-1)} \varepsilon^{(n-2)} \frac{f''(\xi)}{2f'(\xi)} \quad (\text{k.2})$$

Donde ξ es algún punto en el intervalo $[a, b]$ que indica que se calculó el máximo de la relación entre la derivada de segundo y primer orden. Se puede decir que el método descrito es de segundo orden por tener $\varepsilon^{(n-1)} \varepsilon^{(n-2)}$, el cual es equivalente al error cuadrático.

El flujograma del método de Regula-Falsi se muestra en la Figura k.2.

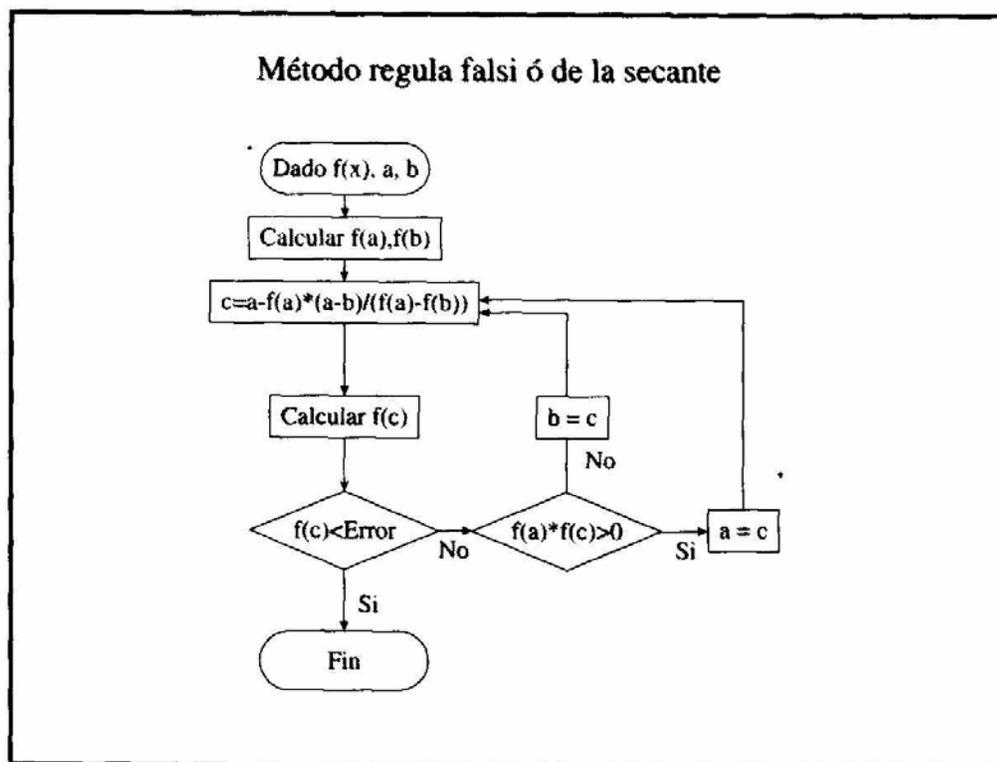


Figura k.2. Flujograma de la rutina Regula-Falsi.

Se ha determinado que el método de bisección, aunque es muy fácil poner a punto, es sumamente lento en converger. La versión de Regula-Falsi reduce el número de iteraciones, sin embargo es bastante lento al acercarse a la solución. La versión mejorada de este método trata de resolver este problema, disminuyendo la abscisa de punto de apoyo fijo del método de Regula-Falsi. Esto se logra mediante unas preguntas realizadas sobre los límites del intervalo. Si durante dos iteraciones sucesivas, el producto $f(a)f(c)$ mantiene su signo negativo, entonces los nuevos límites vienen dado por $[a; f(a)/2]$ y $[c; f(c)]$; si el producto $f(a)f(c)$ mantiene su signo positivo entonces los nuevos límites son $[b; f(b)/2]$ y $[c; f(c)]$ y finalmente si $f(a)f(c)$ cambia de signo entonces se aplica Regula-Falsi convencional.

El flujograma del método de Regula-Falsi mejorado es mostrado en la Figura k.3.

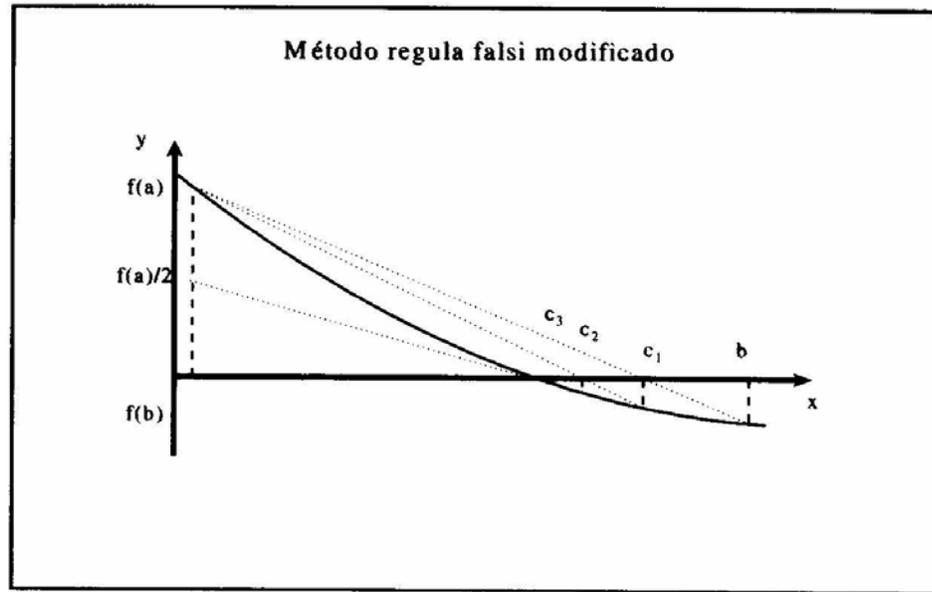
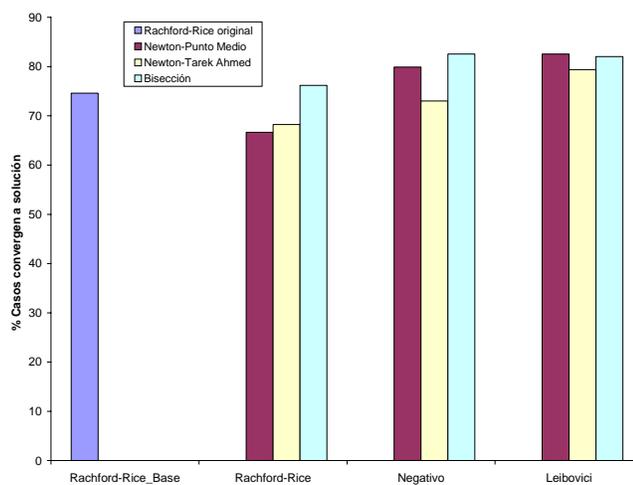
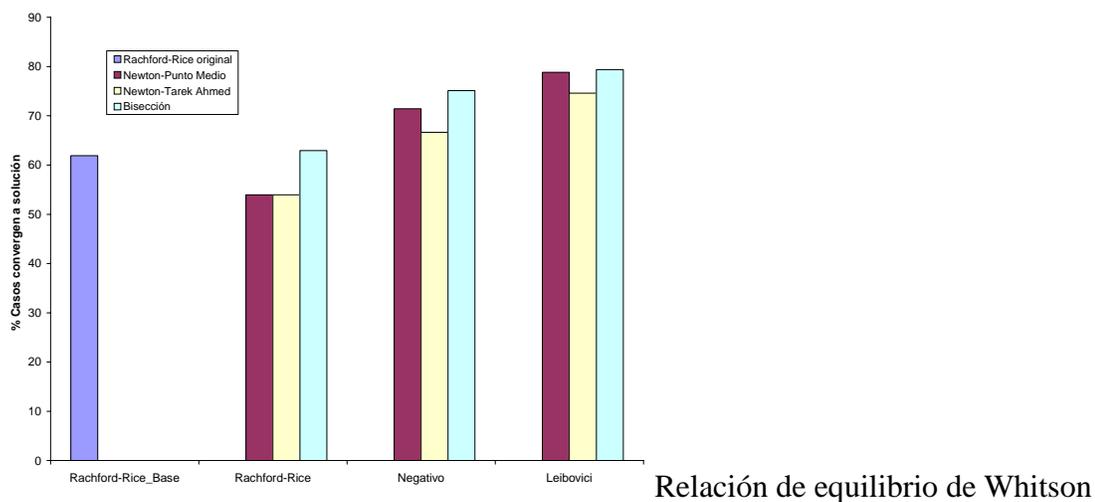


Figura k.3. Flujograma de la rutina Regula-Falsi mejorado.

Apéndice L Evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor.



Relación de equilibrio de Standing

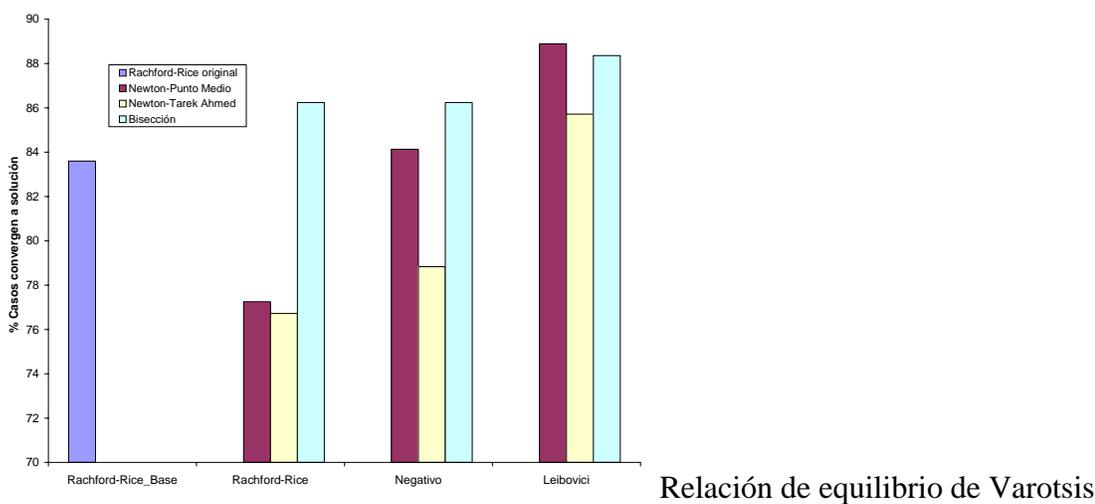


Figura L.1. Porcentaje de casos exitosos en la evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor.

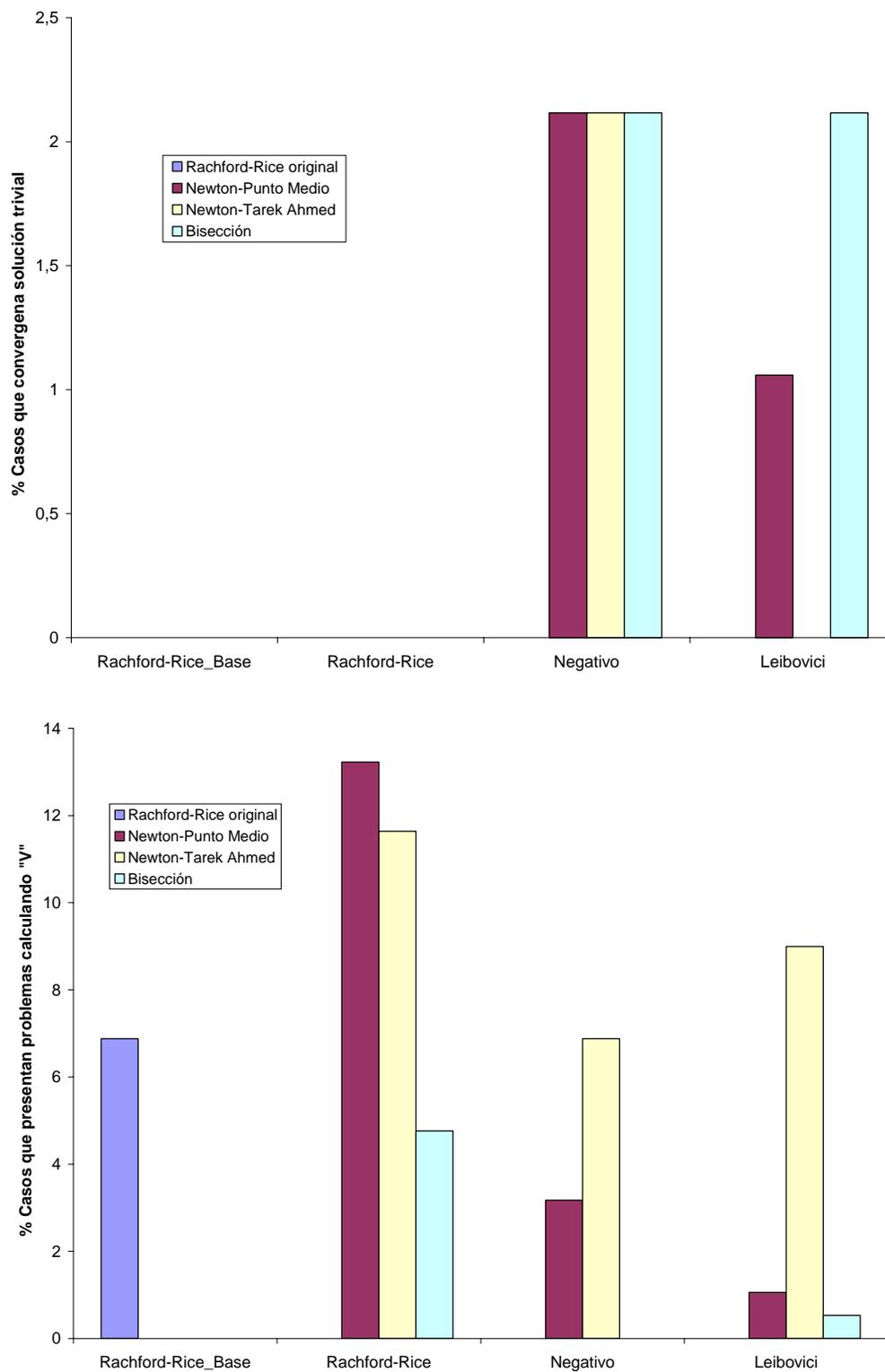


Figura L.2. Porcentaje de casos que no convergen con los diferentes problemas en la determinación de la fracción de vapor, usando Wilson para relaciones de equilibrio.

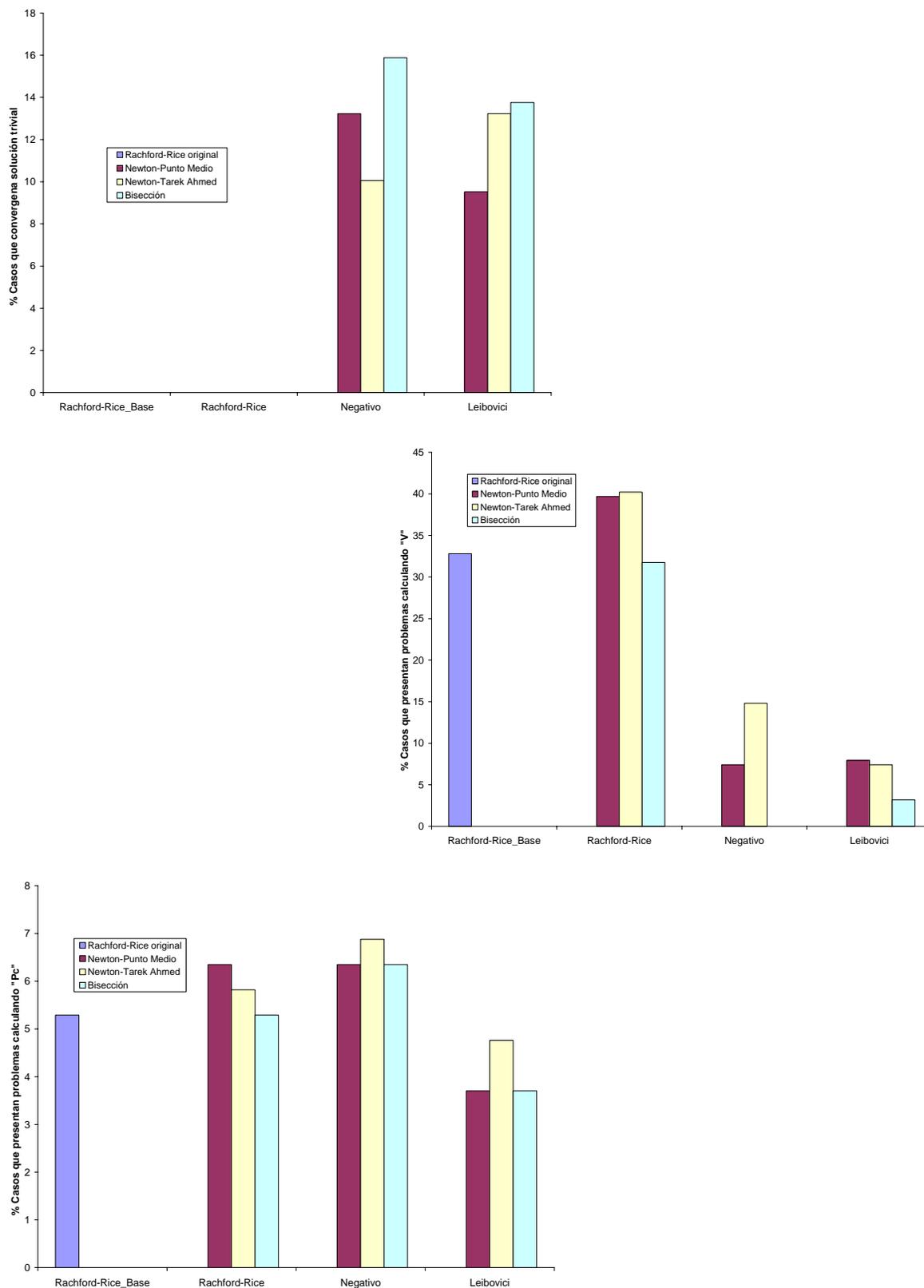


Figura L.3. Porcentaje de casos que no convergen con los diferentes problemas en la determinación de la fracción de vapor, usando Whitson para relaciones de equilibrio.

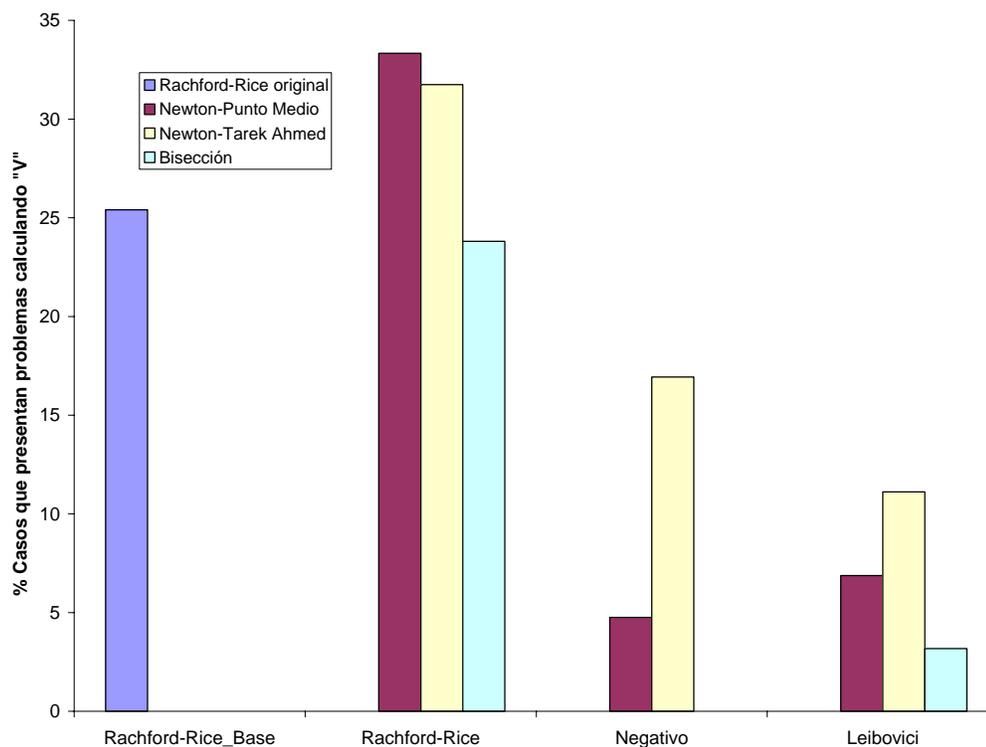
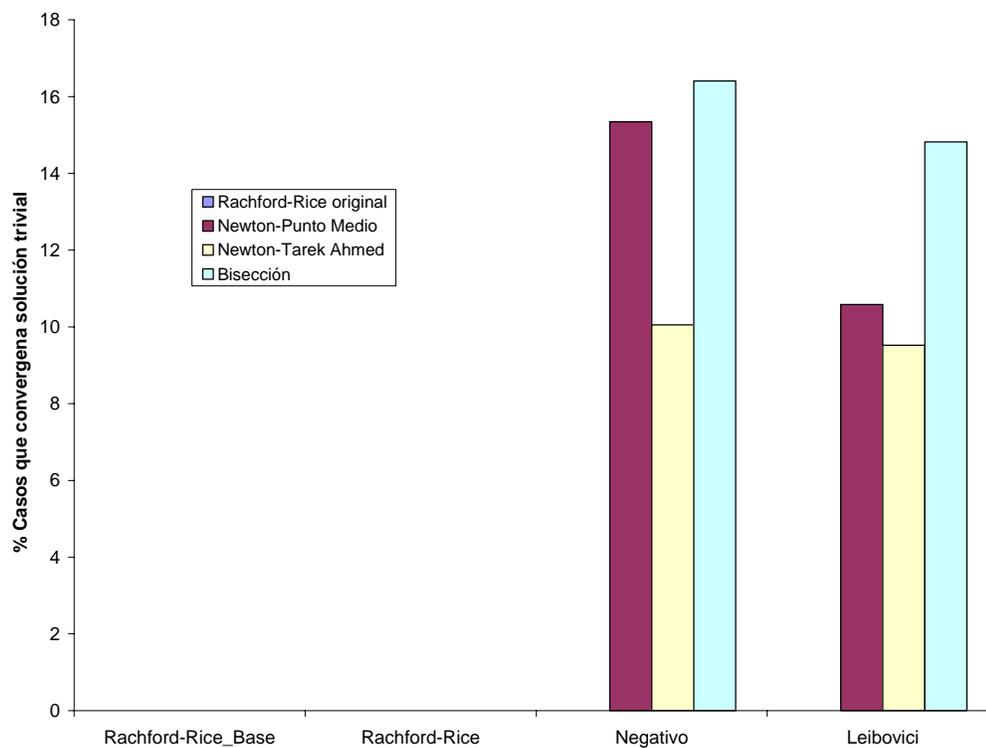


Figura L.4. Porcentaje de casos que no convergen con los diferentes tipos de problemas en la determinación de la fracción de vapor, usando Standing para relaciones de equilibrio.

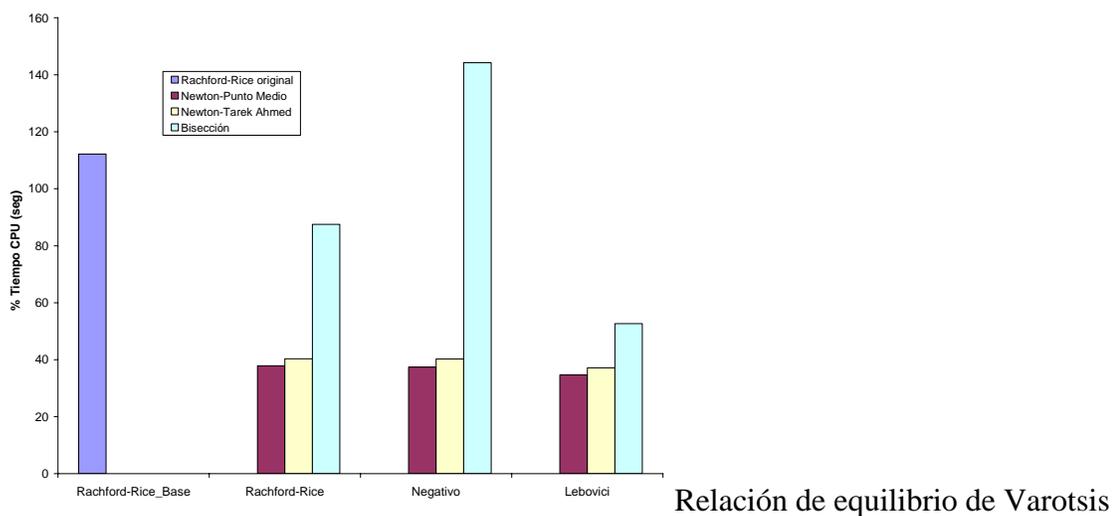
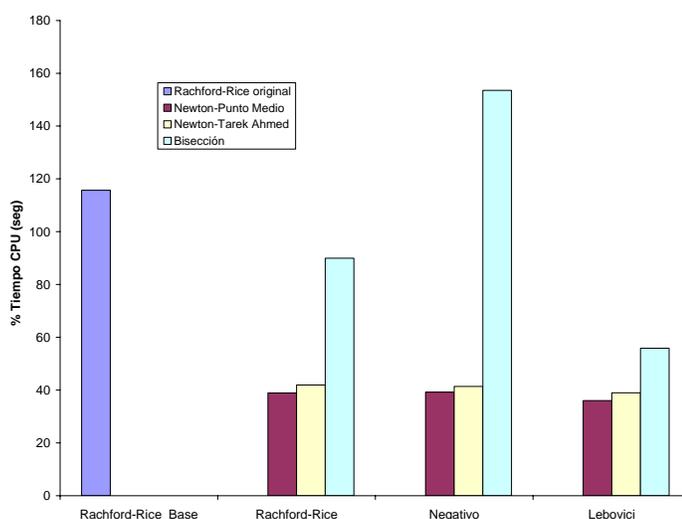
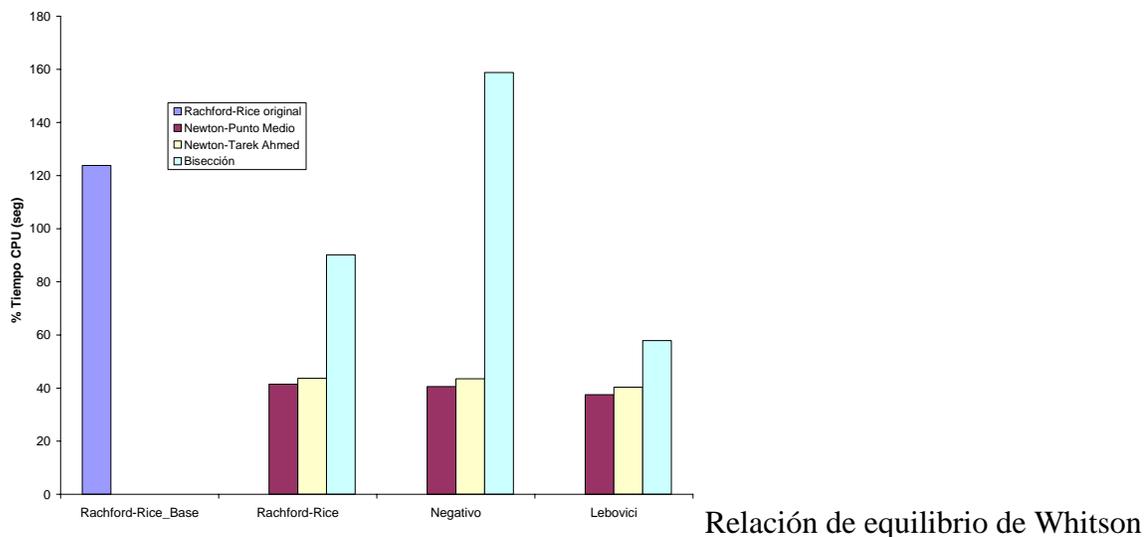
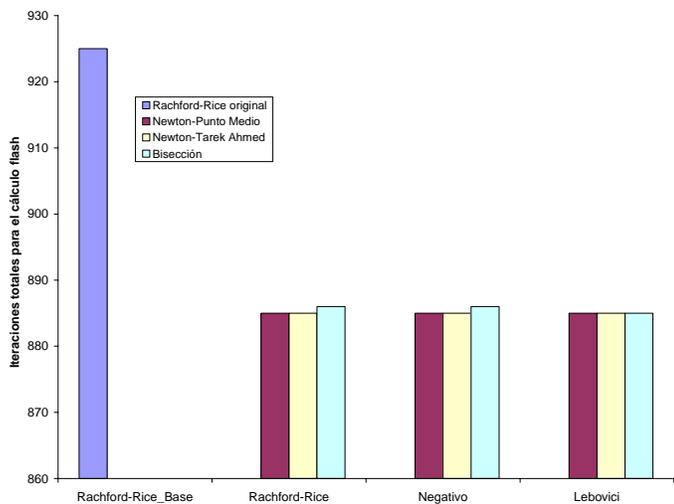
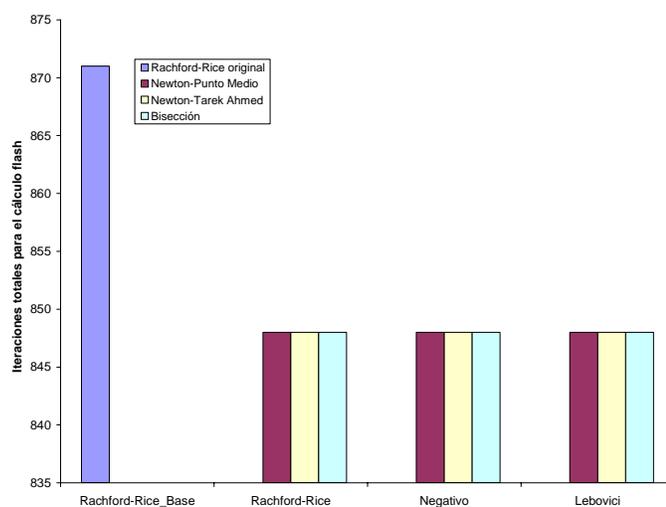


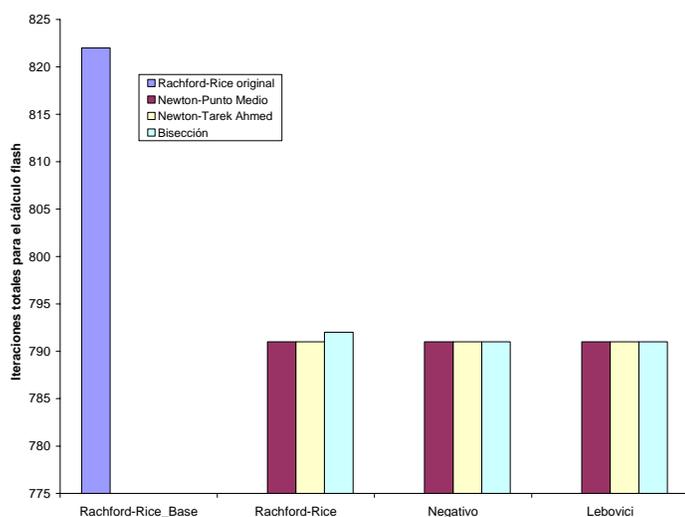
Figura L.5. Tiempo de cómputo en la evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor.



Relación de equilibrio de Whitson

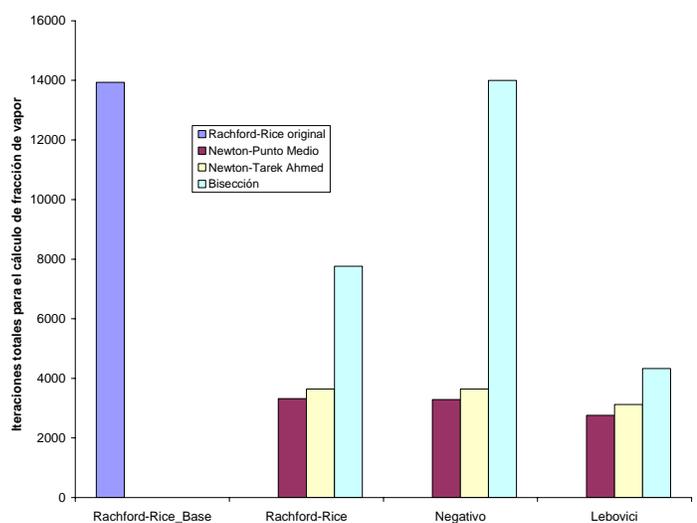
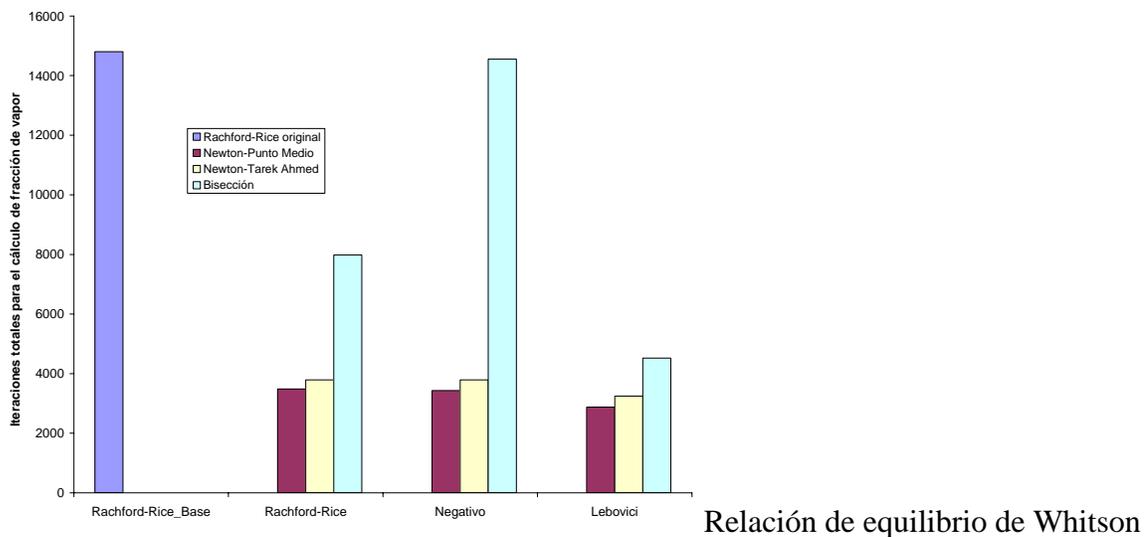


Relación de equilibrio de Standing



Relación de equilibrio de Varotsis

Figura L.6. Iteraciones totales del algoritmo de cálculo flash, en la evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor.



Relación de equilibrio de Standing

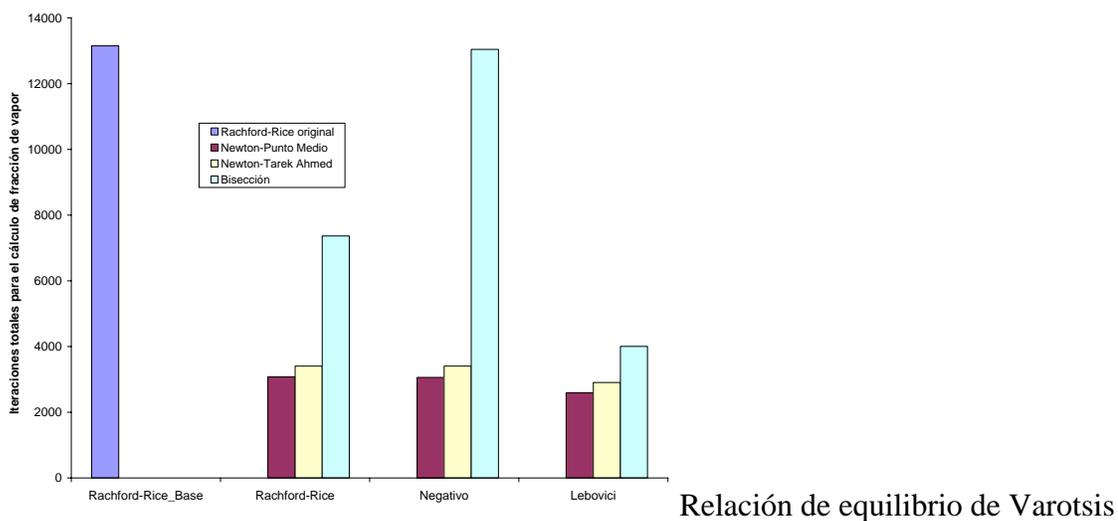


Figura L.7. Iteraciones totales de la rutina para determinar la fracción de vapor.

Apéndice M Evaluación de las correlaciones utilizadas para determinar las relaciones de equilibrio.

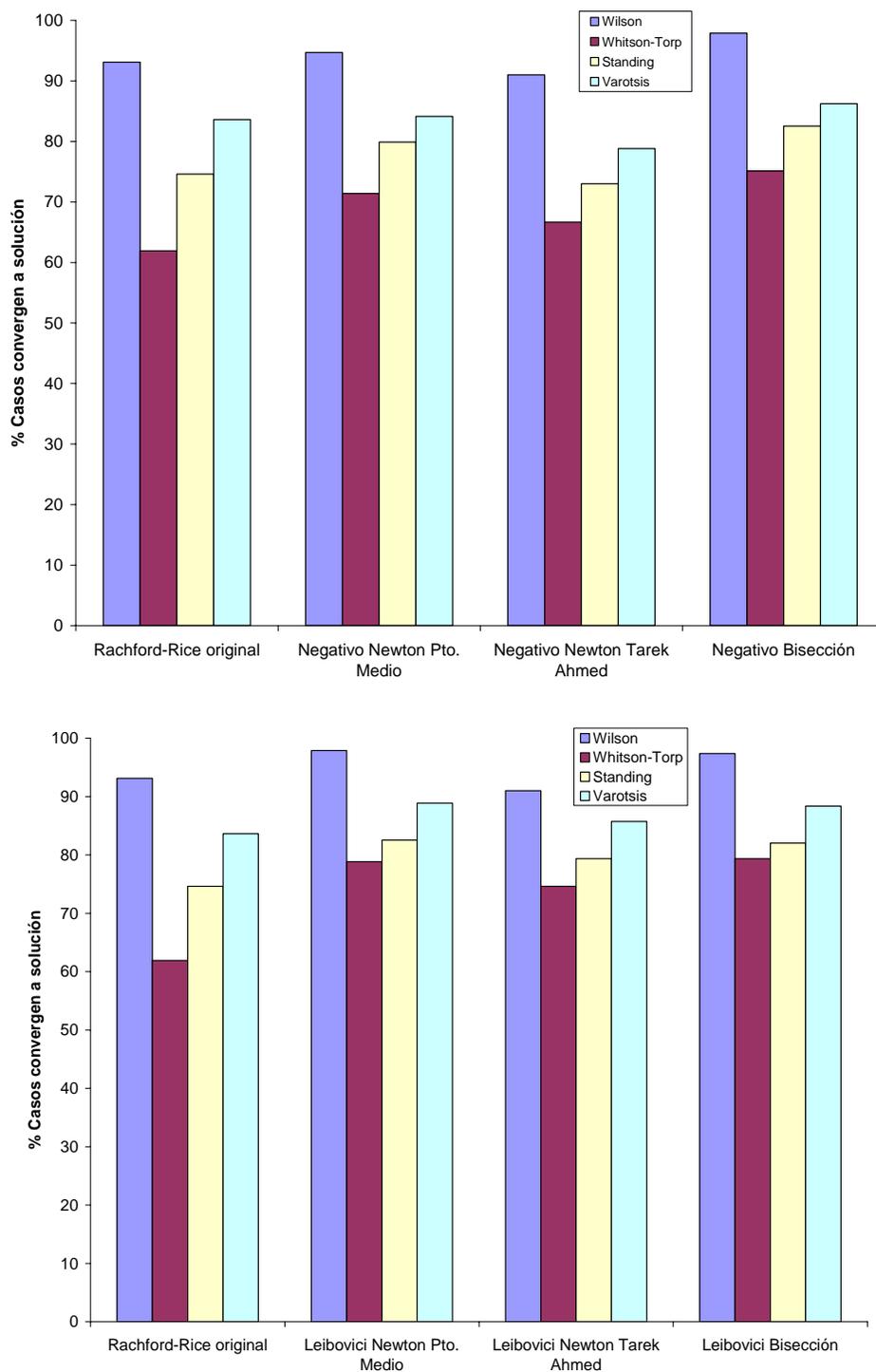


Figura M.1. Porcentaje de casos que convergen exitosamente en la evaluación de las correlaciones para estimar relaciones de equilibrio.

Apéndice N. Forma equivalente a la expresión de Rachford-Rice.

La siguiente demostración es realizada con la finalidad conseguir la expresión equivalente a la de Rachford-Rice, la cual es responsable de obtener soluciones de un sistema equivalente.

Partiendo de la ecuación de Rachford-Rice, tenemos:

$$\sum_{i=1}^{nc} \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + (K_i - 1)V} = 0 \quad (\text{n.1})$$

Escribiendo el denominador en una forma equivalente se obtiene:

$$\sum_{i=1}^{nc} \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + (1 - K_i)(-V)} = 0 \quad (\text{n.2})$$

Sumando y restando K_i en el denominador, se obtiene:

$$\sum_{i=1}^{nc} \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + K_i - K_i + (1 - K_i)(-V)} = \sum_{i=1}^{nc} \frac{(K_i - 1)z_i}{K_i + (1 - K_i) + (1 - K_i)(-V)} = \sum_{i=1}^{nc} \frac{(K_i - 1)z_i}{K_i + (1 - K_i)(1 - V)}$$

Sustituyendo $L=1-V$, para dejar la ecuación en función de la fracción de líquido.

$$\sum_{i=1}^{nc} \frac{(K_i - 1)z_i}{K_i + (1 - K_i)(L)} \quad (\text{n.3})$$

Dividiendo numerador y denominador por K_i

$$\sum_{i=1}^{nc} \frac{\left(\frac{K_i - 1}{K_i}\right)z_i}{\frac{K_i}{K_i} + \left(\frac{1 - K_i}{K_i}\right)(L)} = \sum_{i=1}^{nc} \frac{\left(1 - \frac{1}{K_i}\right)z_i}{1 + \left(\frac{1}{K_i} - 1\right)(L)}$$

La expresión anterior puede ser escrita como:

$$-\sum_{i=1}^{nc} \frac{\left(\frac{1}{K_i} - 1\right)z_i}{1 + \left(\frac{1}{K_i} - 1\right)(L)} \quad (\text{n.4})$$

La demostración previa nos permite concluir que la ecuación n.4 es una forma equivalente a la de Rachford-Rice.

$$-\sum_{i=1}^{nc} \frac{\left(\frac{1}{K_i} - 1\right)z_i}{1 + \left(\frac{1}{K_i} - 1\right)(L)} = \sum_{i=1}^{nc} \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + (K_i - 1)V} \quad (\text{n.5})$$

Apéndice O. Resultados de la evaluación del algoritmo propuesto como identificador de fases.

Tabla O.1. Evaluación de rutina para cálculo de presión de saturación.

Caso	P _{sistema} (psia)	P _{saturación} (psia) Calculada	Fases	Modelo Nuevo
1	1000	2708 ^a	2	2
2	2000	2319 ^a	2	2
3	500	1773 ^a	2	2
4	200	229 ^a	2	2
5	215	229 ^a	2	2
6	160	229 ^a	2	2
7	500	2004 ^b	2	2
8	1500	2004 ^b	2	2
9	500	768 ^a	2	2
10	50	54 ^a	2	2
11	1000	3333 ^a	2	2
12	1460	2122 ^a	2	2
13	1200	3511 ^a	2	2
14	1000	2870 ^a	2	2
15	2500	4815 ^b -17 ^c	2	2
16	500	1141 ^a	2	2
17	710	802 ^a	2	2
18	2300	3936 ^a	2	2
19	750	1065 ^a	2	2
20	1000	1224 ^a	2	2
21	2000	2427 ^a	2	2
22	3000	3633 ^b -7.2 ^c	2	2
23	650	796 ^a	2	2
24	675	796 ^a	2	2
25	700	796 ^a	2	2
26	725	796 ^a	2	2
27	750	796 ^a	2	2
28	775	796 ^a	2	2
29	800	796 ^a	1 líquido	1 líquido
30	805	796 ^a	1 líquido	1 líquido
31	1500	1205 ^a	1 líquido	1 líquido
32	1500	1204 ^a	1 líquido	Trivial
33	1500	1202 ^a	1 líquido	Trivial
34	1500	1199 ^a	1 líquido	Trivial
35	1500	1196 ^a	1 líquido	Trivial
36	1500	1192 ^a	1 líquido	Trivial
37	1500	1188 ^a	1 líquido	Trivial
38	1500	1183 ^a	1 líquido	Trivial
39	1500	1176 ^a	1 líquido	Trivial
40	1500	1168 ^a	1 líquido	Trivial
41	1500	1157 ^a	1 líquido	Trivial
42	1500	NC	2	2
43	1500	NC	2	2
44	1500	NC	2	2
45	1500	3398	2	2
46	1500	3140 ^a	2	2
47	1500	2354 ^a	2	2

Tabla O.1. Evaluación de rutina para cálculo de presión de saturación (Cont.).

Caso	P _{sistema} (psia)	P _{saturación} (psia) Calculada	Fases	Modelo Nuevo
48	1500	1923 ^a	2	2
49	1500	1627 ^a	2	2
50	1500	1420 ^a	1 líquido	Trivial
51	1500	1270 ^a	1 líquido	Trivial
52	2700	2664 ^b -160 ^c	1 vapor	Trivial
53	2710	2664 ^b -160 ^c	1 vapor	Trivial
54	2720	2664 ^b -160 ^c	1 vapor	Trivial
55	2730	2664 ^b -160 ^c	1 vapor	Trivial
56	2740	2664 ^b -160 ^c	1 vapor	Trivial
57	2750	2664 ^b -160 ^c	1 vapor	Trivial
58	2760	2664 ^b -160 ^c	1 vapor	Trivial
59	2770	2664 ^b -160 ^c	1 vapor	Trivial
60	2780	2664 ^b -160 ^c	1 vapor	Trivial
61	2790	2664 ^b -160 ^c	1 vapor	Trivial
62	2800	2664 ^b -160 ^c	1 vapor	Trivial
63	1450,4	276 ^a	1 líquido	1 líquido
64	1450,4	1373 ^a	1 líquido	1 líquido
65	1450,4	1443 ^a	1 líquido	1 líquido
66	1450,4	1880 ^b	2	2
67	1450,4	1290 ^b -577 ^c	1 vapor	1 vapor
68	1450,4	1294 ^b -587 ^c	1 vapor	1 vapor
69	1450,4	1 fase	1 vapor	1 vapor
70	239	256 ^a	2	2
71	153	231 ^a	2	2
72	400	859 ^a	2	2
73	1000	1166 ^b -400 ^c	2	2
74	560	742 ^a	2	2
75	162	221 ^a	2	2
76	1500	990 ^b -634 ^c	1 vapor	Trivial
77	800	1202 ^a	2	2
78	1000	1184 ^b -869 ^c	2	2
79	1500	1172 ^b -681 ^c	1 vapor	Trivial
80	310	612 ^b	2	2
81	180	273 ^a	2	2
82	300	317 ^a	2	2
83	1200	3991	1 vapor	1 vapor
84	800	892 ^a	2	2
85	580	703 ^a	2	2
86	240	262 ^a	2	2
87	770	1247 ^a	2	2
88	600	617 ^a	2	2
89	200	252 ^a	2	2
90	500	704 ^a	2	2
91	770	792 ^a	2	2
92	170	201 ^a	2	2
93	1800	2103 ^b -100 ^c	2	2
94	800	1787 ^b -507 ^c	2	2
95	1000	1034 ^a	2	2
96	300	379 ^a	2	2
97	450	883 ^a	2	2

Tabla O.1. Evaluación de rutina para cálculo de presión de saturación (Cont.).

Caso	P _{sistema} (psia)	P _{saturación} (psia) Calculada	Fases	Modelo Nuevo
98	1000	1143 ^a	2	2
99	1000	1182 ^b -10 ^c	2	2
100	260	330 ^a	2	2
101	400	1695 ^a	2	2
102	800	1695 ^a	2	2
103	1200	1695 ^a	2	2
104	1600	1695 ^a	2	2
105	400	1980 ^a	2	2
106	800	1980 ^a	2	2
107	1200	1980 ^a	2	2
108	1600	1980 ^a	2	2
109	2000	1980 ^a	1 líquido	1 líquido
110	400	2232 ^a	2	2
111	800	2232 ^a	2	2
112	1200	2232 ^a	2	2
113	1600	2232 ^a	2	2
114	2000	2232 ^a	2	2
115	400	2448 ^a	2	2
116	800	2448 ^a	2	2
117	1200	2448 ^a	2	2
118	1600	2448 ^a	2	2
119	2000	2448 ^a	2	2
120	2400	2448 ^a	2	2
121	400	2630 ^a	2	2
122	800	2630 ^a	2	2
123	1200	2630 ^a	2	2
124	1600	2630 ^a	2	2
125	2000	2630 ^a	2	2
126	2400	2630 ^a	2	2
127	400	2776 ^a	2	2
128	800	2776 ^a	2	2
129	1200	2776 ^a	2	2
130	1600	2776 ^a	2	2
131	2000	2776 ^a	2	2
132	2400	2776 ^a	2	2
133	2800	2776 ^a	1 líquido	1 líquido
134	400	2887 ^a	2	2
135	800	2887 ^a	2	2
136	1200	2887 ^a	2	2
137	1600	2887 ^a	2	2
138	2000	2887 ^a	2	2
139	2400	2887 ^a	2	2
140	2800	2887 ^a	2	2
141	400	2965 ^a	2	2
142	800	2965 ^a	2	2
143	1200	2965 ^a	2	2
144	1600	2965 ^a	2	2
145	2000	2965 ^a	2	2
146	2400	2965 ^a	2	2
147	2800	2965 ^a	2	2

Tabla O.1. Evaluación de rutina para cálculo de presión de saturación (Cont.).

Caso	P _{sistema} (psia)	P _{sat} (psia) Calculada	Fases	Modelo Nuevo
148	400	3009 ^a	2	2
149	800	3009 ^a	2	2
150	1200	3009 ^a	2	2
151	1600	3009 ^a	2	2
152	2000	3009 ^a	2	2
153	2400	3009 ^a	2	2
154	2800	3009 ^a	2	2
155	400	3020 ^a	2	2
156	800	3020 ^a	2	2
157	1200	3020 ^a	2	2
158	1600	3020 ^a	2	2
159	2000	3020 ^a	2	2
160	2400	3020 ^a	2	2
161	2800	3020 ^a	2	2
162	400	2998 ^a	2	2
163	800	2998 ^a	2	2
164	1200	2998 ^a	2	2
165	1600	2998 ^a	2	2
166	2000	2998 ^a	2	2
167	2400	2998 ^a	2	2
168	2800	2998 ^a	2	2
169	400	2941 ^a	2	2
170	800	2941 ^a	2	2
171	1200	2941 ^a	2	2
172	1600	2941 ^a	2	2
173	2000	2941 ^a	2	2
174	2400	2941 ^a	2	2
175	2800	2941 ^a	2	2
176	400	2850 ^a	2	2
177	800	2850 ^a	2	2
178	1200	2850 ^a	2	2
179	1600	2850 ^a	2	2
180	2000	2850 ^a	2	2
181	2400	2850 ^a	2	2
182	2800	2850 ^a	2	2
183	400	2719 ^b -139 ^c	2	2
184	800	2719 ^b -139 ^c	2	2
185	1200	2719 ^b -139 ^c	2	2
186	1600	2719 ^b -139 ^c	2	2
187	2000	2719 ^b -139 ^c	2	2
188	2400	2719 ^b -139 ^c	2	2
189	800	2542 ^b -209 ^c	2	2
190	1200	2542 ^b -209 ^c	2	2
191	1600	2542 ^b -209 ^c	2	2
192	2000	2542 ^b -209 ^c	2	2
193	2400	2542 ^b -209 ^c	2	2
194	800	2308 ^b -316 ^c	2	2
195	1200	2308 ^b -316 ^c	2	2
196	1600	2308 ^b -316 ^c	2	2
197	2000	2308 ^b -316 ^c	2	2

Tabla O.1. Evaluación de rutina para cálculo de presión de saturación (Cont.).

Caso	P _{sistema} (psia)	P _{sat} (psia) Calculada	Fases	Modelo Nuevo
198	800	1985 ^b -492 ^c	2	2
199	1200	1985 ^b -492 ^c	2	2
200	1600	1985 ^b -492 ^c	2	2
201	1006.56	1013 ^a -924 ^c	2	2
202	1008.01	1013 ^a -924 ^c	2	2
203	1009.46	1013 ^a -924 ^c	2	2
204	1010.91	1013 ^a -924 ^c	2	2
205	1012.36	1013 ^a -924 ^c	2	2
206	2000	3118 ^a	2	2
207	2500	3118 ^a	2	2
208	2750	3118 ^a	2	2
209	2875	3118 ^a	2	2
210	3000	3118 ^a	2	2
211	3050	3118 ^a	2	2
212	3075	3118 ^a	2	2
213	2500	4281 ^b -35 ^c	2	2
214	2500	3001 ^b -95 ^c	2	2
215	2500	2558 ^b -134 ^c	2	2
216	2500	2686 ^a	2	2
217	2500	2554 ^b	2	2
218	2500	2528 ^a	2	2
219	2500	2509 ^a	2	2
220	2500	2503 ^a	2	2
221	500	1798 ^b -149 ^c	2	2
222	500	1389 ^b -355 ^c	2	2
223	500	1208 ^b -484 ^c	2	2
224	1500	1824 ^b	2	2
225	1500	1629 ^a	2	2
226	1500	1501 ^a	2	2

a presión de burbujeo

b presión de rocío

Los valores en rojo, representan aquellos resultados donde no se toma la temperatura crítica como referencia, ya que se desvían del valor real.

REFERENCIAS

6 REFERENCIAS

- ¹ Curtis Whitson and Michael Brule, "Phase Behavior", Monograph Volume 20 SPE, Henry L. Doherty Series, Texas 2000
- ² Tarek Ahmed, "Hydrocarbon Phase Behavior", Gulf Publishing Company, Houston, 1989.
- ³ Spear R. R., R. L. Robinson and K-C Chao, "Critical States of Ternary Mixtures and Equations of State", Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 10, 588(1971)
- ⁴ Peng Ding-Yu and Robinson Donald B., "A Rigorous Method for Predicting the Critical Properties of Multicomponent Systems from an Equation of State", AIChE Journal, Vol. 23, No. 2, pag 137-144, March 1977.
- ⁵ Calvin S., Daubert T., and Danner R., "A Critical Review of Correlations for the Critical Properties of Defined Mixtures", AIChE Journal, Vol. 19, No. 3, pag 522-527, May 1973.
- ⁶ Kreglewski A. and Kay W. B., "The Critical Constants of Conformal Mixtures", J. Phys. Chem., 73, 3359 (1969).
- ⁷ Chueh P. L. and J. M. Praustnitz, "Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Calculations of Partial Molar Volumes in Nonpolar Liquid Mixtures", *ibid.*, 1107(1967)
- ⁸ Smith R. L. and Watson K. M., "Boiling Points and Critical Properties of Hydrocarbon Mixtures", Ind. Eng. Chem., 29, 1408(1937)

-
- ⁹ Ekiner O. and Thodos G., "Interaction Model for Critical Temperatures of Multicomponent Mixtures of Methane-Free Aliphatic Hydrocarbons", *ibid*, 11, 897(1965)
- ¹⁰ Ekiner O. and Thodos G., "Critical Temperatures of Methane-Aliphatic Hydrocarbons Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 6, 222 (1967).
- ¹¹ Li C. C., "Critical Temperature Estimation for Simple Mixtures", *Can. J. Chem. Eng.*, 19, 709 (1971).
- ¹² Chueh P. L. and J. M. Praustnitz, "Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Calculations of Partial Molar Volumes in Nonpolar Liquid Mixtures", *AICHE J.* 13, 1099 (1967).
- ¹³ Grieves R. B. and Thodos G., "The Critical Temperatures of Multicomponent Hydrocarbon Systems", *AICHE J.*, 8, 550 (1962).
- ¹⁴ Barner H. E. and Quinlan C. W., "Interaction Parameters for Kay's Pseudocritical Temperature", *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, 8, 407 (1969).
- ¹⁵ Wilson G., "A Modified Redlich-Kwong Equation of State, Application to General Physical Data Calculations", paper 15C presented at the 1968 AIChE National Meeting, Cleveland, OH, May 4-7.
- ¹⁶ Hoffman A. E. Crump J. S. and Hocott C. R., "Equilibrium Constants for a Gas-Condensate System", *Trans., AIME* (1953) 198, 1-10.
-

- ¹⁷ Whitson C. H. and Torp S. B., “Evaluating Constant Volume Depletion Data”, SPE 10067, Proc. Of 56th Ann. Conf. (Oct., 1981).
- ¹⁸ Katz D., et al., “Handbook of Natural Gas Engineering”, MacGraw Hill (1959)
- ¹⁹ Standing M. B., “A Set of Equations for Computing Equilibrium Ratios of a Crude Oil/Natural Gas System at Pressures Below 1,000 psia”, Journal of Petroleum Technology, p. 1193-1195 (1979).
- ²⁰ Katz D. L. y Hachmuth K. H., “Vaporization Equilibrium Constants in a Crude Oil-Natural Gas System”, Ind. Eng. Chem. (1937) 29, 1072.
- ²¹ N. Varotsis, “A Robust Prediction Method for Rapid Phase Behavior Calculations”, SPE 16943, 1987.
- ²² Winn F., “Simplified Nomographic Presentation – Hydrocarbon Vapor-Liquid Equilibrium”, Chemical Engineering Progress Symposium Series (48), No 2 (1952).
- ²³ Baker I., “Vapor/Liquid Equilibrium Constants for Hydrocarbons”, The Refining Tables, p. 50-66 (1957).
- ²⁴ Standing M. B., “Volumetric and Phase Behaviour of Oil Field Hydrocarbon Systems published by SPE/AIME, Dallas (1977).
- ²⁵ Joseph J. Martín, “Cubic Equations of State-Which?”, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 18, No. 2, 1979.

- ²⁶ Benedict, M., Webb, G. B., Rubin, L. C., J. Chem. Phys., 8, 334 (1940).
- ²⁷ Strobridge, T. R., Natl. Bur. Stand. Tech. Note, 129 (1962).
- ²⁸ Onnes, H. K., Común. Phys. Lab., Leiden, Holland, 71 (1901).
- ²⁹ Martín J. J., Stanford T. G., AIChE Symp, Ser., 70, 1 (1974).
- ³⁰ van der Waals, J. D., Doctoral Dissertation, Leiden, Holland, 1873.
- ³¹ Clausius R., Ann. Phys. Chem., IX, 337 (1881).
- ³² Berthelot D. J., J. Phys., 8, 263 (1899).
- ³³ Onnes H. K., Commun. Phys. Lab., Leiden, Holland, 71 (1901).
- ³⁴ Redlich O., Kwong J. N. S., Chem. Rev., 44, 233 (1949).
- ³⁵ Wilson G. M., Adv. Cryog. Eng., 9, 168 (1964).
- ³⁶ Barner H. E., Pigford R. L., Schreiner W. C., Proc. API, 46, 244 (1966).
- ³⁷ Martin J. J., Ind. Eng. Chem., 59(12), 34 (1967).
- ³⁸ Lee B. I., Edmister W. C., Ind. Eng. Chem. Fundam., 10, 32 (1971).
- ³⁹ Soave G., Chem. Eng. Sci., 27, 1197 (1972).

- ⁴⁰ Dingrani J. G., Thodos G. Can, J. Chem. Eng. 53, 317 (1975).
- ⁴¹ Usdin E., McAuliffe J. C, Chem. Eng. Sci., 31(11), 1077 (1976).
- ⁴² Redlich O., Ind. Eng. Chem. Fundam. 14, 257 (1975).
- ⁴³ Peng D. Y., Robinson D. B., Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59 (1976).
- ⁴⁴ Fuller G. G., Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 254 (1976).
- ⁴⁵ Won K. W., 69th Annual AIChE Meeting, Chicago, Ill., Nov 1976
- ⁴⁶ Reid R., Prausnitz J. y Poling B., "Gases & Liquids", Fourth Edition, Mc Graw Hill, 1987.
- ⁴⁷ Prausnitz J., Lichtenthaler R. y Gomes E., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Second Edition, Prentice-Hall Inc, Englewood Cliffs, New Jersey 07632(1986)
- ⁴⁸ Katz D. L. and Firoozabadi A.: "Predicting Phase Behavior of Condensate /Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients", Trans., AIME (1978) 265, 1649-1655.
- ⁴⁹ Rachford H. H. and Rice J. D., Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium, Journal of Petroleum Technology, Pag 19-20, 1952.

-
- ⁵⁰ D. D. Whitson C. y Michelsen M., The Negative Flash, Fluid Phase Equilibria, 1989
- ⁵¹ Li Y. K. and Nghiem L. X., "The Development of a General Phase Envelope Construction Algorithm for Reservoir Fluid Studies", SPE 11198, 1982
- ⁵² Leibovici, C. F. y Neoschil, J, A new look at the Rachford-Rice Equation, Fluid Phase Equilibria, 1992
- ⁵³ R. K. Mehra, R. A. Heidemann and K. Aziz, An Accelerated Successive Substitution Algorithm, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 61, August 1983
- ⁵⁴ Risnes, R., Dalen, V., and Jensen, J. L.: Phase Equilibrium Calculations in the Near-Critical Region, Elsevier Sequoia, S.A, Proceedings of the European Symposium on EOR, 329-350, Lausanne, 1981.
- ⁵⁵ Nghiem, L. X. And Aziz, K.: "A rabust Iterative Method for Flash Calculations Using the Soave-Redlich-Kwong or the Peng-RobinsonEquation of State", Soc. Pet. Eng. J., Vol. 18 (june 1978), pp. 173-182
- ⁵⁶ Crowe, A. M. and Nishio, M., "Convergence Promotion in the simulation of Chemical Processes-the General Dominant Eigenvalue Mehtod," AIChE J. (1975) 21, 258.
- ⁵⁷ Noble, B., Applied Linear Algebra, p. 372, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1969)
-

- ⁵⁸ Michelsen, M. L., "The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-Split Calculation," Fluid Phase Equilibria (1982) 9, 1.
- ⁵⁹ Michelsen, M. L., "The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability," Fluid Phase Equilibria (1982) 9, 1.
- ⁶⁰ Cronquist C, "Dimensionless PVT Behavior of Gulf Coast Reservoir Oils", JPT(May 1973)538
- ⁶¹ William McCain, "The properties of Petroleum Fluids", PennWell Publishing Company, Tulsa Oklahoma1990.
- ⁶² Ali Danesh, "PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids", Editorial Elsevier, 2001.
- ⁶³ Peng Ding-Yu and Robinson Donald B., "A Rigorous Method for Predicting the Critical Properties of Multicomponent Systems from an Equation of State", AIChE Journal, Vol. 23, No. 2, pag 137-144, March 1977.
- ⁶⁴ Xu H., Danesh A. and Todd C., "An Accelerated Successive Substitution Method for Calculation of Saturation Pressure of Multicomponent Fluids", Fluid Phase Equilibria, 72(1992) 15-24.
- ⁶⁵ N. Varotsis, "A Robust Prediction Method for Rapid Phase Behavior Calculations", SPE 16943, 1987.

⁶⁶ Nghiem L., Aziz K. and Li Y., “A Robust Iterative Method for Flash Calculations Using the Soave-Redlich-Kwong or the Peng-Robinson Equation of State, Society of Petroleum Engineers Journal, June 1983, 521-530

⁶⁷ Ledanois J-M, López de Ramos A, Pimentel J. y Pironti F.; “Métodos Numéricos Aplicados en Ingeniería”, Ed. McGraw-Hill, Interamericana de Venezuela, S.A.(2000)