

## **EVALUACIÓN DE DIFERENTES ALGORITMOS DE SUSTITUCIONES SUCESIVAS PARA EL CÁLCULO DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR CON ECUACIONES DE ESTADO**

*ALEXIS GAMMIERO<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Petróleo. e-mail :gammieroale@hotmail.com

Recibido: diciembre 2011

Recibido en forma final revisado: octubre 2012

### **RESUMEN**

Los cálculos de equilibrio líquido-vapor con ecuaciones de estado son ampliamente utilizados en la industria petrolera y consumen gran cantidad de tiempo en las simulaciones numéricas. Por esta razón, en el presente trabajo se estudian los principales modelos de cálculo flash basados en sustituciones sucesivas y las diferentes partes que conforman estos algoritmos. Los análisis son realizados sobre los diferentes métodos para determinar la fracción de vapor, correlaciones para estimar las constantes de equilibrio y las diferentes propuestas para actualizar las relaciones de equilibrio en el proceso iterativo. Los resultados de la evaluación muestran 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 requiere un menor número de iteraciones y, por ende, un menor tiempo de cómputo. 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 acelerados de Risnes-Jessen, Mehra y Crowe-Nishio para la actualización de las relaciones de equilibrio se pudo concluir que el algoritmo de Mehra tipo I es el más rápido de todas las opciones, sin llegar a converger en ningún caso a la solución trivial. Por último, se propone un nuevo algoritmo que combina los métodos de Crowe-Nishio, Mehra tipo I y Leibovici, y con el cual se obtiene convergencia de un 100 % de los casos y el menor tiempo de cómputo con respecto a las metodologías bajo estudio.

*Palabras clave:* Cálculo flash, Equilibrio líquido-vapor, Sucesivas sustituciones, Leibovici, Rachford-Rice, Constantes de equilibrio, Ecuaciones de Estado.

## **EVALUATION OF SEVERAL SUCCESSIVE SUBSTITUTION ALGORITHM FOR GAS-LIQUID EQUILIBRIUM WITH EQUATIONS OF STATE**

### **ABSTRACT**

The calculations of vapor-liquid equilibrium with equations of state are widely used in the oil industry, and they consume a lot time in numerical simulations. Therefore, in this paper several flash calculation models based on successive substitutions and the different parts that defines these algorithms are studied. Basically, the evaluations are performed with different methods to determine the fraction of vapor, correlations to estimate the equilibrium constants and the various proposals for upgrading equilibrium ratios in the iterative process. The results of the evaluation show that the method of Leibovici-Neoschil with Newton-Raphson routine is the most efficient way to determine the fraction of vapor since it requires fewer iterations and time. Sensitivity analyses are performed considering the correlation used to estimate initial equilibrium relationships. It has been found that Wilson's proposal is the most effective since the convergence has been achieved in a greater number of cases. The analysis of the accelerated methods of Risnes-Jessen, Mehra et al. and Crowe Nishio of updating the equilibrium relationships could conclude that the type I algorithm of Mehra is the fastest of all the options, without having to converge in any case to the trivial solution. Finally, a new algorithm which combines the methods from Crowe Nishio, Mehra type I and Leibovici has been proposed. With this model the convergence is achieved in 100% of the cases. Additionally, the computation time is lower than any of the other methods under study.

*Keywords:* Flash calculation, Liquid-Vapor equilibrium, Successive Substitution, Leibovici, Rachford-Rice, Equilibrium constant, Equation of state.

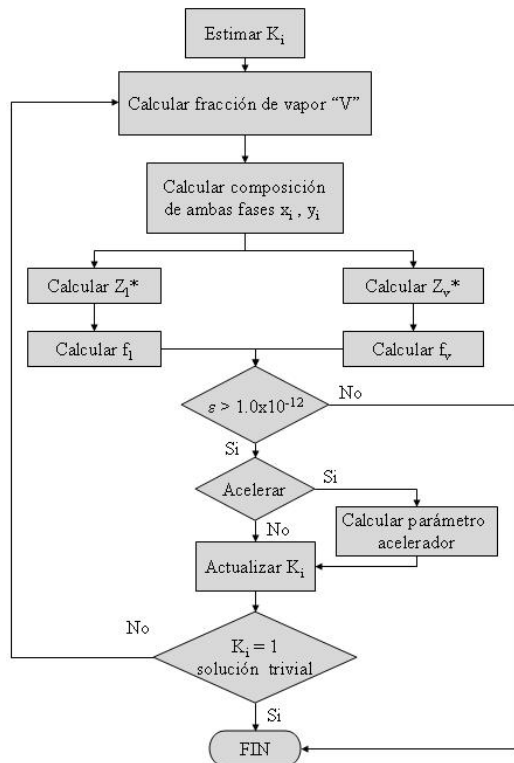
## INTRODUCCIÓN

El cálculo de equilibrio líquido-vapor con ecuaciones de estado es una herramienta ampliamente utilizada en la industria petrolera. Este es de particular importancia para el modelaje de yacimientos de gas condensado y crudo volátil, simulación numérica de procesos miscibles tales como la inyección de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e Hidrocarburos. En las simulaciones composicionales una gran proporción del tiempo de cómputo está asociado con el cálculo flash, ya que es necesario determinar para cada bloque la composición de cada componente tanto en la fase líquida como de vapor. Debido al punto previo una gran diversidad de trabajos han sido publicados buscando métodos más robustos y rápidos.

El presente trabajo persigue como objetivo principal evaluar diferentes modelos para el cálculo flash bifásico de sucesivas sustituciones y algunos de sus componentes.

## CÁLCULO FLASH SUSTITUCIONES SUCESIVAS

El esquema general del algoritmo de cálculo flash basado en sustituciones sucesivas se muestra en la Figura 1 y cada una de sus partes se describe a continuación:



$\epsilon = \sum (1 - (f_{iL}/f_{iV}))^2$   
\* Llamado a rutina para resolver ecuación cúbica

Figura 1. Diagrama de flujo para el cálculo flash de sustituciones sucesivas

- El algoritmo se inicia con la estimación de las relaciones de equilibrio para cada uno de los componentes involucrados en el proceso.
- El segundo paso del cálculo flash consiste en la determinación de la fracción de vapor. Diversos aspectos se deben considerar en esta etapa: ecuación no lineal a resolver, método de resolución, límites en donde se busca la solución al sistema, el valor inicial de la variable y criterios de parada.
- Como tercer paso del algoritmo se procede a determinar las fracciones molares de los componentes en cada una de las fases, utilizando las siguientes expresiones:

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

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 + (K_i - 1)V} = x_i K_i \quad (2)$$

donde:

- $x_i$  : fracción molar de componente i en fase líquida
- $y_i$  : fracción molar de componente i en fase gaseosa
- $V$  : fracción de vapor
- $z_i$  : fracción molar global del componente i
- $K_i$  : relación de equilibrio para componente i

- Se determina el factor de compresibilidad para la fase líquida y de vapor. Para esto es necesario el uso de una ecuación de estado. En este estudio se implementa la propuesta por Peng-Robinson (1976), la cual se caracteriza por presentar la forma de un polinomio de tercer grado. Para resolver esta última, se utiliza el método de Cardano (Ledanois et al 2000).
- Se calcula la fugacidad de cada componente para cada una de las fases.
- Se verifica la condición de equilibrio termodinámico con la siguiente expresión:

$$\epsilon = \sum_{i=1}^{nc} \left( \frac{f_{iL}}{f_{iV}} - 1 \right)^2 < 1 \times 10^{-12} \quad (3)$$

donde:

- $f_{iL}$  : fugacidad de componente i en fase líquida
- $f_{iV}$  : fugacidad de componente i en fase gaseosa

- En caso de no cumplirse la restricción previa, es necesario la actualización de las relaciones de equilibrio hasta cumplir la misma. El valor de tolerancia fue tomado usando como base lo planteado en la literatura.

El cálculo flash también posee tres criterios adicionales de parada: al alcanzar las 2000 iteraciones, que los valores del error obtenido con la ecuación 3 se incrementen y, 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 (excepto para punto crítico). Para verificar esta condición es utilizada la ecuación presentada por Whitson & Brule (2000) y la cual presenta la siguiente forma:

$$\sum_{i=1}^{nc} (\ln K_i)^2 < 1 \times 10^{-4} \quad (4)$$

A continuación se presenta una revisión de las partes más importantes del cálculo flash y que de alguna forma controlan la eficiencia del mismo.

### RELACIONES DE EQUILIBRIO

Las relaciones de equilibrio, indican la partición de cada componente entre la fase líquida y gaseosa. 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:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (5)$$

Existe una gran diversidad de correlaciones para estimar las relaciones de equilibrio. A continuación se presentan las de mayor relevancia.

#### Correlación de Wilson (1968)

Esta ecuación es derivada considerando la ley de Raoult y la definición de factor acéntrico, viene dada por:

$$K_i = \left(\frac{p_{ci}}{p}\right) \exp\left[5,37(1 + \omega_i)\left(1 - \frac{T_{ci}}{T}\right)\right] \quad (6)$$

donde:

- $p_{ci}$  : presión crítica del componente i (psia)
- $p$  : presión del sistema (psia)
- $\omega_i$  : factor acéntrico del componente i
- $T_{ci}$  : temperatura crítica del componente i (°R)
- $T$  : temperatura del sistema (°R)

#### Correlación de Whitson & Torp (1981)

Whitson & Torp (1981) proponen una modificación a la ecuación de Wilson (1968), la cual consiste en incluir la

presión de convergencia para mejorar la predicción para altas presiones. La expresión propuesta es la siguiente:

$$K_i = \left(\frac{p_{ci}}{p}\right)^{A-1} \left(\frac{p_{ci}}{p}\right) \exp\left[5,37(1 + \omega_i)\left(1 - \frac{T_{ci}}{T}\right)\right] \quad (7)$$

donde:

$$A = 1 - [(p - 14,7)/(p_k - 14,7)]^n$$

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

$p_k$  = presión de convergencia (psia)

#### Correlación de Standing (1979)

Standing (1979) presenta una correlación bastante simple, construida con las relaciones de equilibrio reportadas por Katz & Hatchmuth (1937) para muestras recombinadas de gas y crudo de la arena Wilcox, del campo de la ciudad de Oklahoma.

$$\log(K_i * p) = f\left[b\left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (8)$$

donde:

$b$  = 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)

#### Correlación de Varotsis (1987)

La correlación presentada por Varotsis (1987) permite estimar las relaciones de equilibrio para todos los componentes presentes en un yacimiento de petróleo, incluyendo gases inorgánicos ( $N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2S$ ) y la fracción pesada. Varotsis utiliza como base el trabajo de Winn (1952) y la mejora que fue planteada sobre ésta por Baker (1957). Los autores mencionados anteriormente fundamentan su trabajo en miles de constantes de equilibrio obtenidas de forma experimental.

Para la correlación desarrollada, cada fluido lleva asociado una posición en un mapa, la cual es determinada por las coordenadas "X" e "Y" que dependen de propiedades tales como factor acéntrico, presión del sistema, presión de convergencia y temperatura entre otros.

## MODELOS CÁLCULO FLASH

A continuación se describen una serie de modelos para los cálculos de equilibrio líquido vapor.

### Modelo de Rachford & Rice (1952)

El aporte de este modelo proviene de la deducción de una función que permite determinar la fracción de vapor a partir de las constantes de equilibrio y la composición global de cada componente. La misma se fundamenta en el balance de masas y posee la siguiente forma:

$$\sum_{i=1}^{nc} (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^{nc} \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + (K_i - 1)V} = 0 \quad (9)$$

De ciertas consideraciones físicas, Rachford & Rice (1952) 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. Para determinar el valor de "V" utilizando la ecuación (9), los autores recomiendan el siguiente procedimiento:

- Realizar la división del eje "x", en 2n segmentos, determinados por  $(k-1)2^{-n} \leq V < k2^{-n}$ , (k=1,2,...,2n) y donde la raíz debería estar localizada en algunos de estos subintervalos.
- En la ecuación 9 sustituir el valor  $V = 0,5$ ; si la función toma un valor mayor que cero, entonces  $V_o$  es menor a 0,5; de lo contrario es mayor.
- 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:

$$T_0 = 0,5; T_1 = T_0 \pm 2^{-2}; T_2 = T_1 \pm 2^{-3}; \dots; T_{n-1} = T_{n-2} \pm 2^{-n}$$

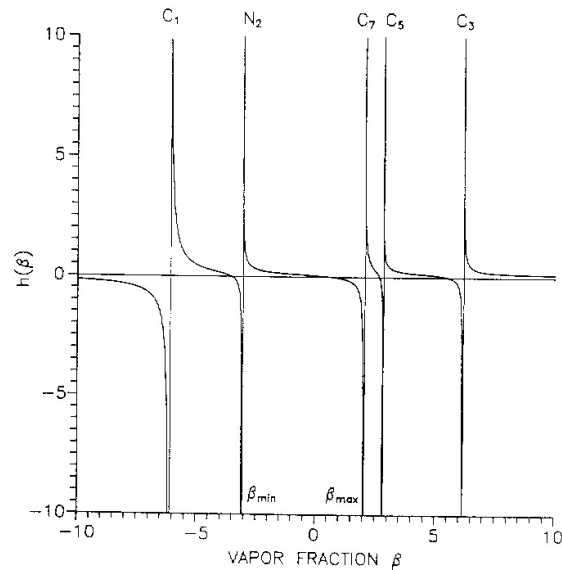
El signo en las expresiones anteriores proviene del valor de la función en la iteración previa.

### Modelo de Whitson & Michelsen (1989)

Whitson & Michelsen (1989) realizan un análisis detallado a la ecuación Rachford & Rice (1952) considerando un sistema de 5 componentes y que es representado en la Figura 2. En esta última se observan una serie de asíntotas, las cuales están presentes para valores de  $\beta=1/(1-K_i)$ . Aunque soluciones a la ecuación 9 son encontrados entre todas las asíntotas, sólo aquella que está localizada entre  $\beta_{min}=1/(1-K_{máximo})$  y  $\beta_{max}=1/(1-K_{mínimo})$ , es la única que

genera composiciones de fases ( $y_i, x_i$ ) que no son negativas.

Los autores del presente trabajo proponen dos modificaciones a las metodologías convencionales: la búsqueda de la solución ( $\beta$ =fracción de vapor) de la ecuación de Rachford-Rice (1952) en el intervalo  $[\beta_{min}, \beta_{max}]$ , y utilizar siempre el valor de  $\beta$  para el cálculo de composiciones molares, aun cuando, el valor obtenido se encuentre fuera del intervalo [0 1].



**Figura 2.** Ecuación de Rachford-Rice (1952)  $h(\beta)$  para una mezcla de cinco componentes, mostrando la solución  $\beta$ , donde  $\beta_{min} < \beta < \beta_{max}$  (Whitson & Michelsen, 1989)

Es importante señalar que esta modificación al flash convencional, fue originalmente presentado por Nghiem & Aziz (1978), quienes de forma inadecuada sugieren que la fracción de vapor como variable puede tomar cualquier valor, y donde ésta debería estar limitada a  $\beta_{min} < \beta < \beta_{max}$ . Neoschil & Chambré (1978), también sugieren en un trabajo no publicado (reportado por Nghiem & Aziz (1978)), 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 (1952) que puedan estar fuera del intervalo convencional [0 1], es una característica que permite utilizar el flash propuesto por Whitson & Michelsen (1989), comúnmente llamado flash negativo, para realizar pruebas de estabilidad de fases. La forma en que deben interpretarse los resultados se muestra a continuación:

- $\beta > 1 \rightarrow$  sistema compuesto sólo por la fase de vapor
- $\beta < 0 \rightarrow$  sistema compuesto sólo por la fase líquida
- $0 < \beta < 1 \rightarrow$  sistema compuesto por fase líquida y vapor

El flash negativo como prueba de estabilidad de fases, posee sus limitaciones. En un diagrama de fase presión-temperatura se tiene una envolvente de estabilidad límite y que es mayor a la envolvente de región bifásica. 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 (1989) es validada con diferentes herramientas como: el criterio de plano tangente para estabilidad de fases, diagramas ternarios, análisis de energía libre de Gibbs, entre otros.

#### Modelo de Leibovici & Neoschil (1992)

Resolviendo la ecuación de Rachford-Rice (1952) se han encontrado serios inconvenientes en dos situaciones límites:

- Alguno de los componentes livianos, se encuentre en una pequeña proporción en la corriente de alimentación y la solución es cercana a 0, o
- Un componente pesado esté presente en el sistema en una baja proporción, y la solución está muy cerca a 1.

Para solventar este tipo de inconvenientes Leibovici & Neoschil (1992) proponen la búsqueda de la solución de la ecuación de Rachford-Rice (1959) (ecuación 9) en un nuevo intervalo considerando 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 está localizada en el intervalo definido por:

$$V_L = \text{Máximo} \frac{K_i Z_i - 1}{K_i - 1}, \quad \text{para } K_i > 1 \quad (10)$$

$$V_R = \text{Mínimo} \frac{1 - Z_i}{1 - K_i}, \quad \text{para } K_i < 1 \quad (11)$$

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

$$G(V) = (V - \alpha_L) * (\alpha_R - V) * \sum_{i=1}^n \frac{(K_i - 1)}{1 + (K_i - 1)V} = 0 \quad (12)$$

donde:

$$\alpha_L = -\frac{1}{K_{\max} - 1} (< 0) \quad y \quad \alpha_R = \frac{1}{1 - K_{\min}} (> 1)$$

El método es evaluado con un grupo de muestras de los cuales no se reportan los datos.

Para resolver la ecuación propuesta el autor utiliza el método de Newton combinado con el de bisección.

#### Modelo de Mehra et al. (1983)

Para el método de sustituciones sucesivas convencional, las constantes de equilibrio se actualizan en cada iteración de acuerdo a:

$$K_i^n = K_i^{n-1} (f_{ii} / f_{iv}) \quad (13)$$

donde:

$K_i^n$  = constante de equilibrio del componente  $i$  en la iteración actual

$K_i^{n-1}$  = constante de equilibrio del componente  $i$  en la iteración previa

$f_{ii}$ : fugacidad del líquido para el componente  $i$ .

$f_{iv}$ : fugacidad del vapor para el componente  $i$ .

Al realizar una comparación entre el método anterior con el de gradiente para minimización de energía libre, se puede notar que la ecuación 13 puede escribirse:

$$\Delta \ln K_i = \frac{\partial(G/RT)}{\partial n_{iv}} \quad (14)$$

En notación vectorial, tendría la forma:

$$\overline{\Delta \ln K_i} = -g = -\frac{\nabla(G/RT)}{\partial n_{iv}} \quad (15)$$

donde:

$$g_i = \frac{\partial(G/RT)}{\partial n_{iv}} = \ln(f_{iv}) - \ln(f_{ii})$$

La propuesta del modelo de Mehra et al. (1983) es acelerar los pasos del algoritmo de sustituciones sucesivas, por introducir el paso de longitud  $\lambda$ , en la ecuación (15):

$$\overline{\Delta \ln K_i} = -\lambda \bar{g} \quad (16)$$

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 se obtiene:

$$\Delta G/RT = g^{-T} \overline{\Delta n_v} + [\overline{\Delta n_v}^T J \overline{\Delta n_v}] \quad (17)$$

donde:

$$J = \nabla^2 (G/RT) = \left\{ \frac{\partial \ln f_{iv}}{\partial n_{iv}} + \frac{\partial \ln f_{iv}}{\partial n_{iv}} \right\} \quad (18)$$

Si la expresión (16) es representada en función de  $\Delta \ln K$ , se obtiene:

$$\Delta G/RT = g^{-T} \underline{U}^{-1} \overline{\Delta \ln K} + \left[ \overline{\Delta \ln K}^T \underline{U}^{-T} \underline{J} \underline{U}^{-1} \overline{\Delta \ln K} \right] / 2 \quad (19)$$

Las variaciones en las relaciones de equilibrio entre iteraciones,  $\lambda$ , es encontrada de la ecuación 15, por lo que  $\Delta G/RT$  en la ecuación 15 y 19 son una función cuadrática del escalar  $\lambda$ .

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

Alternativa 1

El paso de longitud  $\lambda$  puede ser seleccionado para minimizar "G", después de la iteración por tomar:

$$\lambda_n = \left[ (\overline{g}_{n-1}^T \underline{U}^{-1} \overline{g}_{n-1}) / (\overline{g}_{n-1}^T \underline{U}^{-1} (\overline{g}_{n-1} - \overline{g}_n)) \right] \lambda_{n-1} \quad (20)$$

Alternativa 2

Los gradientes varían de acuerdo con:

$$\overline{g}_{new} = \overline{g} \underline{J} \overline{\Delta n_v} \quad (21)$$

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

$$\lambda_n = \left\{ \overline{g}_{n-1}^T (\overline{g}_{n-1} - \overline{g}_n) / (\overline{g}_{n-1}^T - \overline{g}_n^T) \times (\overline{g}_{n-1} - \overline{g}_n) \right\} \lambda_{n-1} \quad (22)$$

Alternativa 3

En esta última opción el valor óptimo de  $\lambda$  es:

$$\lambda_n = \left[ (\overline{g}_{n-1}^T \overline{g}_{n-1}) / (\overline{g}_{n-1}^T (\overline{g}_{n-1} - \overline{g}_n)) \right] \lambda_{n-1} \quad (23)$$

El resultado anterior es el más simple de todas las expresiones derivadas para obtener  $\lambda$ , y puede generar valores anormales del mismo.

Ya que los métodos de sustituciones sucesivas no requieren de la manipulación de la matriz Jacobiana y se desea la aceleración en todas las expresiones previas, se realiza la siguiente aproximación para minimizar los cálculos:

$$\underline{J} \overline{\Delta n_v} \cong \overline{g}_n - \overline{g}_{n-1} \quad (24)$$

Para los tres algoritmos, sólo valores positivos de  $\lambda$ , 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  $\lambda$ , sea muy grande y para reducir este errático comportamiento, se verifica la siguiente restricción:

$$|\Delta \ln K| = |\lambda g_i| \leq 6, \quad \text{para todo } j \quad (25)$$

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

### Modelo de Risnes et al. (1981)

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

$$K_i = K_i^0 \cdot R_i^1 \cdot R_i^2 \cdot R_i^3 \cdot \dots \cdot R_i^j \quad (26)$$

donde:  $K_i$  es la constante de equilibrio del componente "i", el super-índice se refiere al nivel de iteración,  $R_i$  es la relación de fugacidades  $f_{iL}/f_{iV}$ .

Tomando el logaritmo de la expresión anterior, se obtiene:

$$\log K_i = \log K_i^0 + \log R_i^1 + \log R_i^2 + \log R_i^3 + \dots + \log R_i^j \quad (27)$$

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

$$\log K_i = \log K_i^0 + \log R_i^j (1 + k + k^2 + \dots) = \log K_i^0 + \left( \frac{1}{1-k} \right) \log R_i^j \quad (28)$$

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

$$k = \frac{\log R_i^{j+1}}{\log R_i^j} \approx \frac{\log R_i^j}{\log R_i^{j-1}} \approx \frac{R_i^j - 1}{R_i^{j-1} - 1} \quad (29)$$

El paso de aceleración viene dado por:

$$K_i^{j+1} = K_i^j (R_i^{j-1})^k \quad (30)$$

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

$$\lambda_i = [(R_i^{j-1} - 1)/(R_i^{j-1} - R_i^j)] \quad (31)$$

### 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:

$$\frac{\sum_i^{nc} (R_i^j - 1)^2}{\sum_i^{nc} (R_i^{j-1} - 1)^2} > 0.5 \quad (32)$$

$$|V^j - V^{j-1}| < 0.01 \quad (33)$$

$$10^{-5} < \sum_i^{nc} (R_i^j - 1)^2 < 10^{-4} \quad (34)$$

$$0 < V^j < 1 \quad (35)$$

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.

d.- Cuando los criterios del paso (b) se cumplan, no es necesario su verificación 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 “ $\lambda$ ”.

Este modelo es generalmente conocido como ASSM por sus siglas en inglés “Accelerated Successive Substitution Method”.

### Modelo de Crowe & Nishio (1975)

Crowe & Nishio (1975) derivan un método general

para promover la convergencia en procesos iterativos, el cual posee la ventaja de no requerir el almacenamiento e inversión de grandes matrices. El mismo se basa en un análisis de autovector y el autovalor dominante (conocido por sus siglas en inglés General Dominant Eigenvalue Method-GDEM).

Whitson & Brule (2000) presentan las expresiones para calcular las relaciones de equilibrio con el método GDEM con dos términos, las cuales se muestran a continuación:

$$\ln K_i^{(n+1)} = \ln K_i^{(n)} + \frac{\Delta u_i^{(n)} - \mu_2 \Delta u_i^{(n-1)}}{1 + \mu_1 + \mu_2} \quad (36)$$

donde:

$$\Delta u_i \equiv \ln(f_{Li}/f_{Vi}) \quad (37)$$

$$\mu_1 = (b_{02}b_{12} - b_{01}b_{22})/(b_{11}b_{22} - b_{12}b_{12}) \quad (38)$$

$$\mu_2 = (b_{01}b_{12} - b_{02}b_{11})/(b_{11}b_{22} - b_{12}b_{12}) \quad (39)$$

$$b_{jk} = \sum_{i=1}^N \Delta u_i^{n-j} \Delta u_i^{n-k} \quad (40)$$

$\mu_1$  y  $\mu_2$  son coeficientes que reflejan la magnitud relativa de los autovalores dominantes  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ .

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

Michelsen (1982) 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 la aceleración debe ser tomada cada cinco pasos de sustituciones directa.

### DATOS PARA EVALUAR LOS MODELOS

Para la evaluación de los distintos modelos para el cálculo flash, se recopila información de 226 mezclas, las cuales se tomaron de textos y publicaciones que presentan cálculos relacionados con el equilibrio líquido-vapor, o descripciones de fluidos con sus respectivas composiciones. En la Tabla 1, 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 mencionar que un total de 20 casos poseen valores de coeficientes de interacción binario distintos de cero y se tienen diversos tipos de componentes Hidrocarburos y no hidrocarburos

tales como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, entre otros. Es importante señalar que más de un 15% de los datos se encuentran a condiciones muy cercanas al punto crítico región en donde el cálculo flash converge en forma lenta.

**Tabla 1.** Información de las muestras estudiadas

<b>Número total de casos</b>	226
<b>Rango de temperatura (°R)</b>	290 – 900
<b>Rango de presiones (psi)</b>	50 - 3000
<b>Número de componentes</b>	2 - 16

## DESARROLLO DEL PROGRAMA

Para realizar la evaluación de los distintos algoritmos es necesario realizar la programación de los mismos, debido a que no existe algún sistema que incluya todos los modelos descritos previamente. El lenguaje de programación utilizado fue Fortran 90.

## EVALUACIÓN EN LA ESTIMACIÓN DE LA FRACCIÓN DE VAPOR

Para la evaluación del cálculo de fracción de vapor se consideran los modelos de Rachford & Rice (1952), Whitson & Michelsen (1998) y Leibovici & Neoschil (1992), los cuales hacen propuestas relacionadas con esta parte del algoritmo de sucesivas sustituciones. Adicionalmente, se evalúan los métodos numéricos de Newton & Raphson (Ledanois et al 2000) y bisección (Regula-Falsi o secante) para la resolución de esta ecuación no-lineal. La Tabla 2 presenta el detalle de estas propuestas.

Se estableció como base para esta evaluación la actualización de las constantes de equilibrio por la ecuación (9) y la estimación inicial de las constantes de equilibrio por la propuesta de Wilson (1968) (ecuación 2). Como criterio de parada se tiene un número máximo de iteraciones de 80, que el valor de fracción de vapor esté fuera del rango de búsqueda, o que el incremento en valor absoluto en fracción de vapor sea menor a 1x10<sup>-6</sup>.

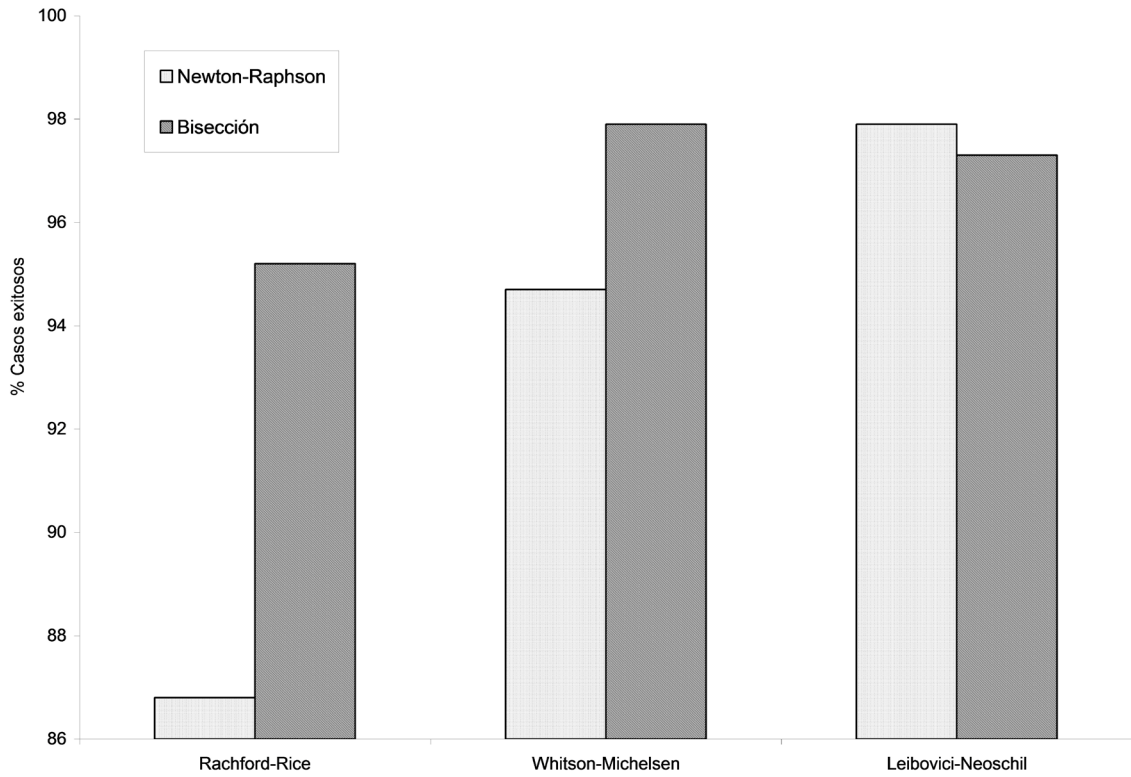
**Tabla 2.** Métodos y variables involucradas en la evaluación de la estimación de fracción de vapor

<b>Rutina</b>	<b>Rachford- Rice</b>	<b>Whitson-Michelsen (Negativo)</b>	<b>Leibovici-Neoschil</b>
<b>Función</b>	$\sum_{i=1}^{nc} \frac{(k_i - 1)z_i}{1 + (k_i - 1)V}$	$\sum_{i=1}^{nc} \frac{(k_i - 1)z_i}{1 + (k_i - 1)V}$	$(V - \alpha_L) \times (\alpha_R - V) \times \sum_{i=1}^n \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + (K_i - 1)V}$
<b>Método Numérico</b>	Newton-Raphson Bisección	Newton-Raphson Bisección	Newton-Raphson Bisección
<b>Límites</b>	[0 1]	$\left[ \frac{1}{1 - K_{\max}}, \frac{1}{1 - K_{\min}} \right]$	$\left[ \text{Máximo } \frac{K_i Z_i - 1}{K_i - 1}, \text{ Mínimo } \frac{1 - Z_i}{1 - K_i} \right]$

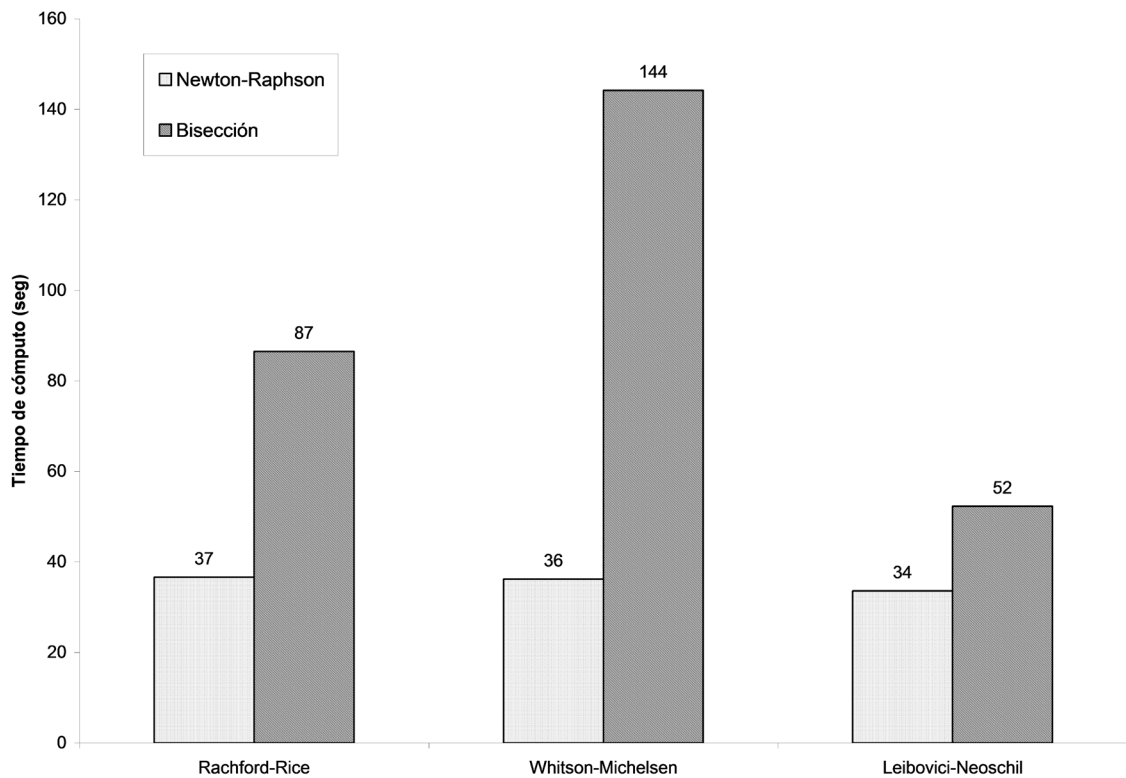
La Figura 3 presenta el primer aspecto a evaluarse referido a lo robusto del modelo para converger a la solución real del sistema. Según esta figura, el no restringir la búsqueda de la solución en el rango convencional [0-1] es una ventaja potencial de los métodos de Whitson & Michelsen (1989) y Leibovici & Neoschil (1992), ya que la fracción de vapor puede tomar valores fuera de este rango en el proceso iterativo aun cuando el resultado final no. Esto puede ocurrir en aquellos casos en donde los valores estimados de las constantes de equilibrio inicialmente se alejan de forma apreciable del resultado final. Otro punto referente a los algoritmos de Whitson & Michelsen (1989) y Leibovici & Neoschil (1992), es que son bastante eficientes debido a que presenta problemas de convergencia a la solución trivial para un 2 a 5% de los casos.

Para evaluar la rapidez de los diferentes algoritmos se seleccionan un total de 74 muestras, las cuales corresponden a aquellos casos que convergen exitosamente independiente al método, correlación para estimar constante de equilibrio o algoritmo utilizado para resolver ecuación de fracción de vapor. Las mediciones de tiempo de cómputo no incluyen almacenamiento ni lectura de datos.

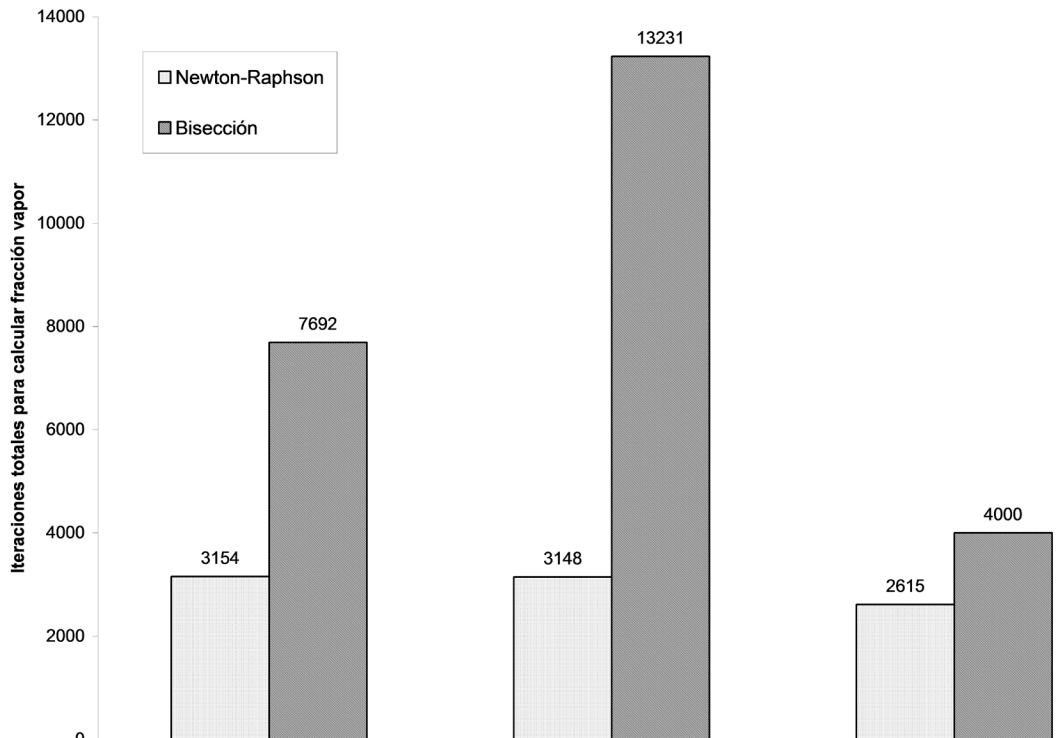




**Figura 3.** Porcentaje de casos que convergen a solución exitosa en la evaluación de diferentes algoritmos para cálculos de fracción de vapor



**Figura 4.** Tiempo de cómputo en la evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor (usando Wilson para estimar relaciones de equilibrio)



*Figura 5. Iteraciones totales del algoritmo de cálculo flash, en la evaluación de los métodos para determinar la fracción de vapor (usando correlación de Wilson (1968))*

Por otra parte, si se realiza el análisis con respecto a los métodos numéricos se puede concluir que Newton & Raphson (Ledanois et al 2000) es más eficiente que bisección (Regula-Falsi), siendo este último bastante sensible a los límites seleccionados para la búsqueda de la solución al sistema. Con respecto a este punto se puede establecer que el mejor rango de investigación es el propuesto por Leibovici & Neoschil (1992), ya que reporta para bisección el menor tiempo de cómputo y además el valor más cercano a los obtenidos con Newton & Raphson (Ledanois et al 2000).

## **EVALUACIÓN EN LA ESTIMACIÓN DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO EN CÁLCULO FLASH**

El segundo aspecto a estudiar corresponde a la evaluación de cuatro correlaciones para la estimación de las relaciones de equilibrio como primer paso del proceso iterativo del cálculo flash (Figura 2).

La Figura 6 presenta el porcentaje de casos que convergen para los distintos modelos fijando el método de Newton-Raphson (Ledanois et al 2000) para resolver ecuación de fracción de vapor. La primera observación que se puede extraer de esta gráfica, es que la selección de la correlación para estimar la relación de equilibrio inicial es determinante para obtener la convergencia exitosa del programa.

Independiente al modelo se tiene que la correlación de Wilson (1968) es la más eficiente a pesar de ser la más simple de todas. Seguidamente se tiene la propuesta de Varotsis (1987) la cual es construida considerando una amplia base de datos experimentales, siendo esto una de sus fortalezas. Las dos correlaciones de menor eficiencia son la de Standing (1979) y Whitson & Torp (1981). Al trabajar con el método de bisección se obtienen las mismas tendencias.

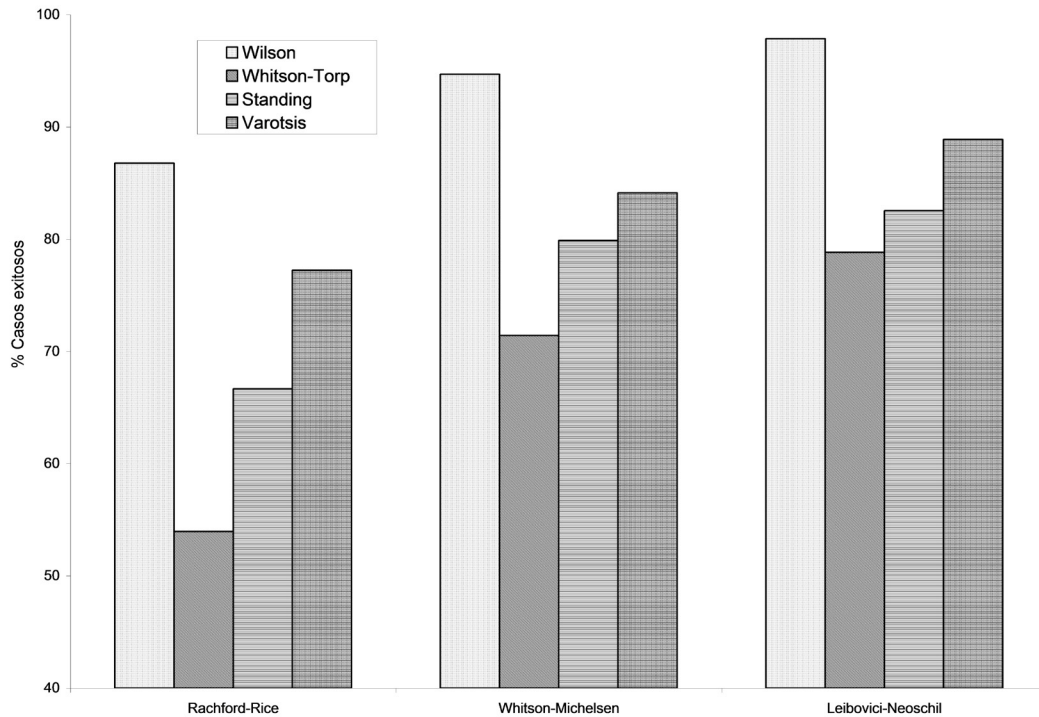
Es importante señalar que los problemas obtenidos para los distintos algoritmos son atribuidos a la convergencia a solución trivial y en la resolución de la ecuación de fracción de vapor.

Para el cálculo del modelo de Rachford-Rice (1952) prácticamente no se tienen casos que convergen a la solución trivial debido a que el sistema colapsa primero en la resolución de la fracción de vapor. Para los casos de Leibovici & Neoschil (1992), Wilson (1968) y Michelsen (1982) al ser más robusto en la resolución se suele tener problemas de solución trivial que pueden ser equiparables a los casos con problemas para resolver la ecuación de vapor.

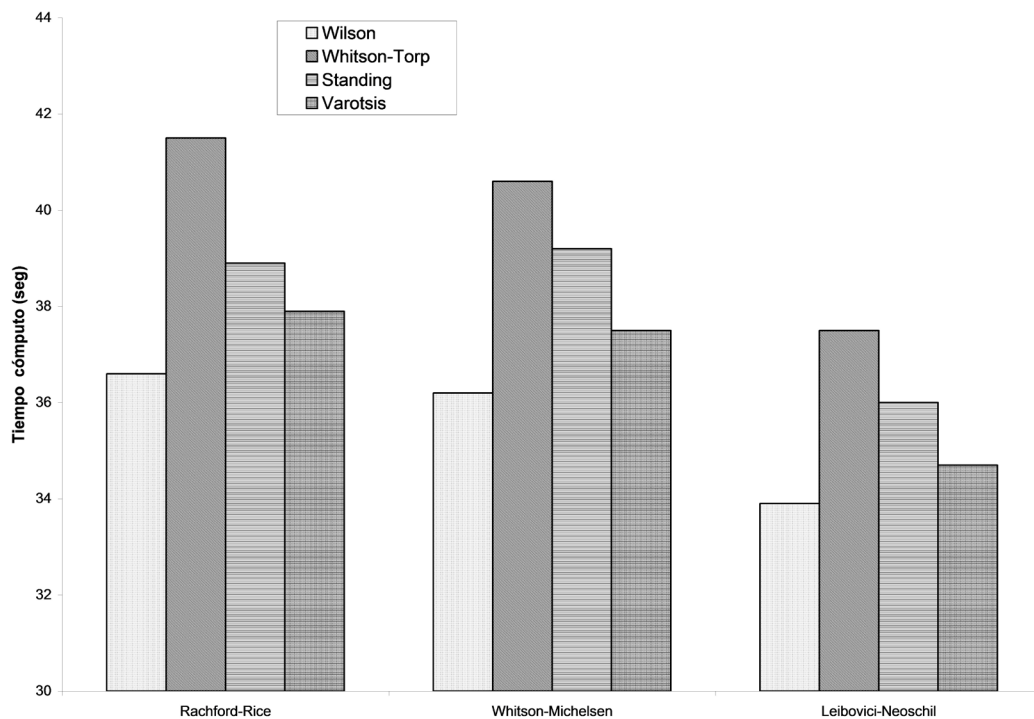
La Figura 7 presenta los tiempos de cómputo para 74 casos que no muestran problemas de convergencia (se utiliza Newton & Raphson (Ledanois et al 2000)). La tendencia que se observa en esta gráfica es inversa con respecto al

porcentaje de casos que convergen. El punto previo es bien importante ya que la mejor opción para determinar las relaciones de equilibrio es la propuesta de Wilson por ser

la más simple, robusta y rápida, seguida por la de Varotsis (1997), Standing (1979) y Whitsen & Torp (1981)



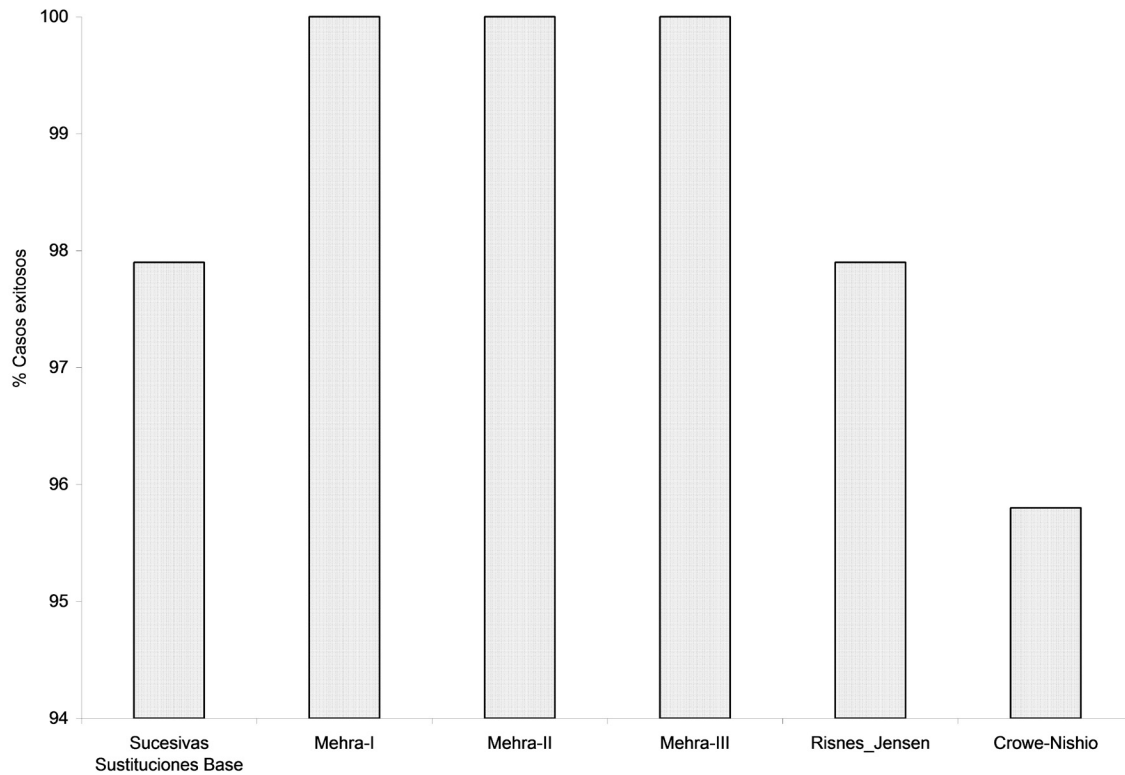
**Figura 6.** Porcentaje de casos que convergen a solución exitosa en la evaluación de diferentes correlaciones para determinar constantes de equilibrio para los algoritmos para cálculos flash (utilizando Newton & Raphson (Ledanois et al 2000))



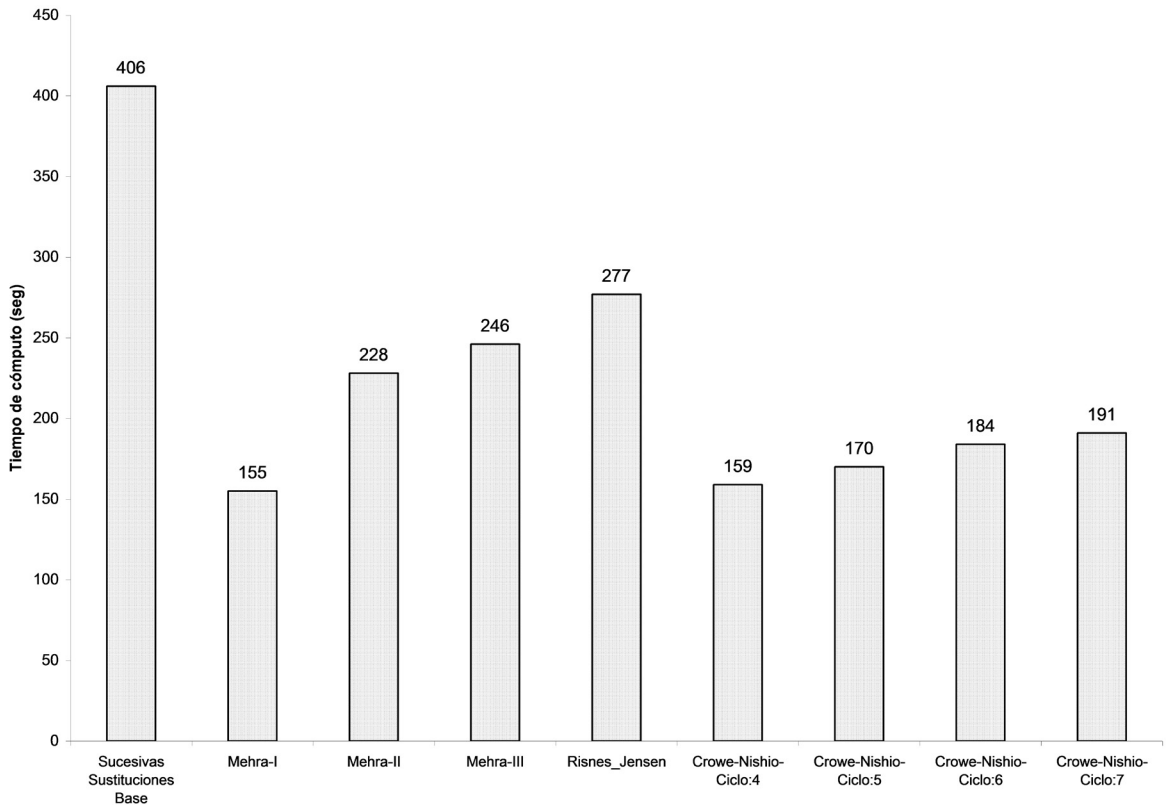
**Figura 7.** Tiempo de cómputo en la evaluación de las distintas correlaciones para estimar la relación de equilibrio inicial en cálculo flash (para 74 casos, utilizando Newton & Raphson (Ledanois et al 2000))

**Tabla 3.** Actualización de relaciones de equilibrio en proceso iterativo

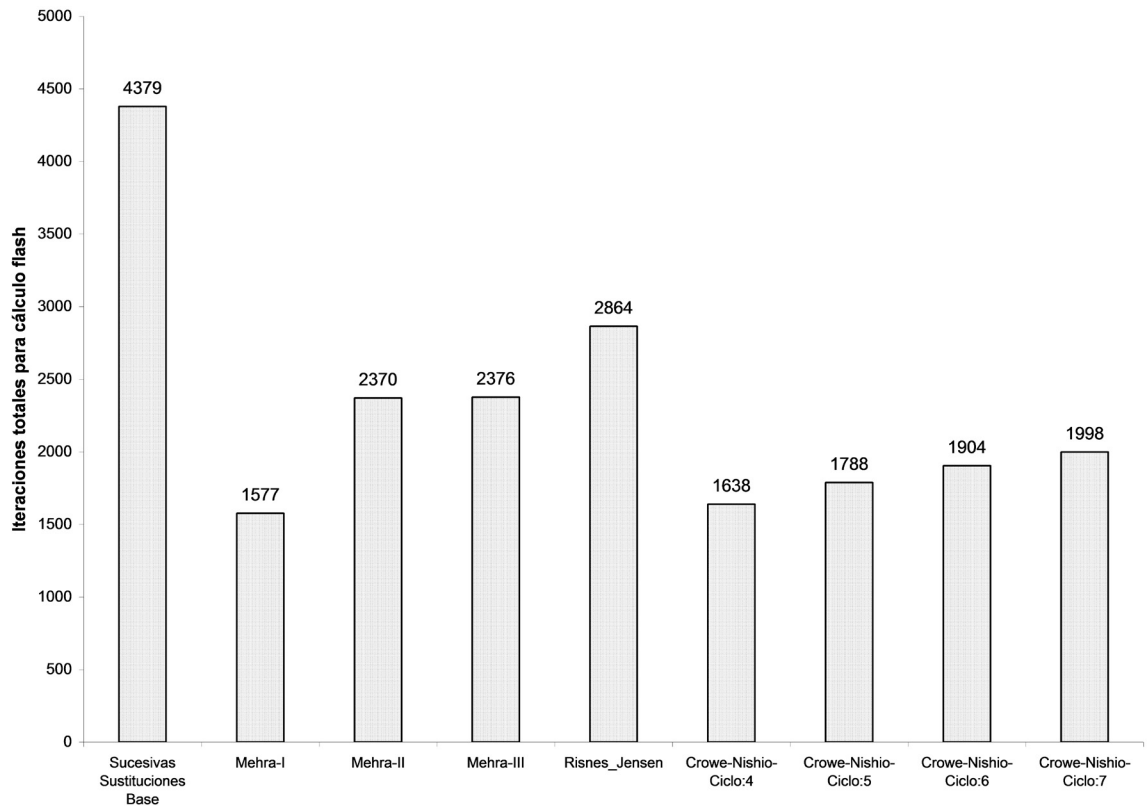
Rutina	Actualización	Observaciones
Sucesivas Sustituciones Base	$(K_i)^n = (K_i)^{n-1} (f_{iL} / f_{iV})$	Método de sucesivas sustituciones convencional
Mehra I, II, III	$(K_i)^n = \lambda_j (K_i)^{n-1} (f_{iL} / f_{iV})$	Se refiere a modelo de Mehra et al. y en donde el valor de los parámetros acelerados $\lambda I$ , $\lambda II$ , y $\lambda III$ , vienen dado por las ecuaciones 20, 22 y 23 respectivamente
Risnes-Jensen	$(K_i)^n = (K_i)^{n-1} (f_{iL} / f_{iV})$	Para este modelo el valor de $\lambda$ viene dado por la ecuación 27.
Crowe-Nishio	$\ln K_i^{(n+1)} = \ln K_i^{(n)} + \frac{\Delta u_i^{(n)} - \mu_2 \Delta u_i^{(n-1)}}{1 + \mu_1 + \mu_2}$	Se evalúa para este algoritmo la aceleración del mismo para 4, 5, 6, y 7 ciclos.



**Figura 8.** Porcentaje de casos que convergen a solución exitosa en la evaluación de diferentes algoritmos en la actualización de las constantes de equilibrio



*Figura 9. Tiempo de cómputo en la evaluación de diferentes algoritmos para actualizar las relaciones de equilibrio*



*Figura 10. Iteraciones del cálculo flash en la evaluación de diferentes algoritmos para actualizar las relaciones de equilibrio*

En el caso de modelo de Crowe & Nishio (1975) se establece que al disminuir el número de iteraciones por ciclo disminuye el tiempo de cómputo e iteraciones. Este indica que mientras se realicen más promociones, más rápido converge a solución del sistema.

Es importante señalar que el método de Risnes et al. (1981) presenta en algunas ocasiones el problema de incrementarse el error de la función a minimizar (ecuación 3) y para estos casos se rechazan estas relaciones de equilibrio y se recalculan con método convencional. Este inconveniente contribuye al incremento en tiempo de cómputo para este algoritmo.

### PROPUESTA DE MODELO PARA CÁLCULO FLASH

Tomando como base los resultados obtenidos en cada una de las secciones previas se procede a generar un nuevo modelo para el cálculo flash. El objetivo principal es disponer de un algoritmo robusto y rápido que son aspectos requeridos en el modelaje composicional. La Tabla 4 presenta las características fundamentales del modelo propuesto. Para la actualización de la relación de equilibrio se utiliza el método de Mehra-I (Mehra et al. 1983) el cual es la opción más rápida y robusta pero en una búsqueda de lograr una mayor aceleración se implementa las promociones planteadas por Crowe & Nishio (1975) después de 7 iteraciones, valor que fue obtenido después de realizar varias sensibilidades sobre esta variable. Para evitar problemas de estabilidad después de cada promoción se realiza una actualización de la constante de equilibrio por sucesivas sustituciones convencionales.

**Tabla 4.** Características del modelo propuesto

<b>Correlación para estimar relación de equilibrio inicial (Ki)</b>	Wilson
<b>Método para determinar la fracción de vapor</b>	Leibovici-Neoschil
<b>Método Numérico para resolver ecuación de fracción de vapor</b>	Newton-Raphson (como método alternativo Bisección)
<b>Método para actualizar las relaciones de equilibrio en cálculo flash</b>	Mehra I+Crowe-Nishio Ciclo-7

Es importante señalar que al implementar el modelo de Leibovici & Neoschil (1992) se puede utilizar este algoritmo para identificar el número y tipo de fases ya que la fracción de vapor puede tomar valores menores que 0 y mayores a 1. Esta interpretación es valida dentro en un

rango de condiciones.

En la evaluación de este modelo se encontró que mantiene lo robusto de las propuestas de Mehra et al. (1983) ya que se logra convergencia exitosa del total de casos evaluados (189). Con respecto a la rapidez se trabaja con 179 casos y cada cálculo se repite 300 veces. El tiempo de cómputo obtenido fue de 150 segundos y 1545 iteraciones. Al comparar estos resultados con los otros modelos estudiados (ver Figura 9 y Figura 10) se puede concluir que el algoritmo propuesto cumple con el objetivo planteado de ser más rápido.

### CONCLUSIONES

El método propuesto por Leibovici & Neoschil (1992) es la opción más eficiente para determinar la fracción de vapor para el cálculo de equilibrio líquido-vapor.

La mejor ecuación para estimar las relaciones de equilibrio al inicio del cálculo flash, es la correlación de Wilson (1968) con la cual se logra convergencia de forma exitosa de un mayor número de casos y con tiempos de cómputos más bajos.

Para los distintos casos estudiados el algoritmo propuesto por Mehra et al. (1983) además de acelerar la convergencia, anula la posibilidad de obtener la solución trivial.

El método propuesto por Crowe & Nishio (1975) es el más rápido de los modelos estudiados con la excepción de Mehra I (Mehra et al. 1983) con el cual se obtiene el menor tiempo de cómputo.

El algoritmo de cálculo flash propuesto en este trabajo resultó ser robusto ya que se logra convergencia exitosa de todos los casos y mucho más rápido que cualquier opción bajo estudio.

### REFERENCIAS

- BAKER, I. (1957). Vapor/Liquid equilibrium constants for hydrocarbons. The Refining Tables, p 50-66.
- CROWE, A. M, & NISHIO, M. (1975). Convergence promotion in the simulation of chemical processes-The General Dominant Eigenvalue Method. AIChE J., p.Ind. Eng. Chem. 21, 258.
- KATZ, D. L. & HACHMUTH, K. H. (1937). Vaporization equilibrium constants in a crude Oil-Natural gas system. Ind. Eng. Chem. 29, p. 1072.

- LEDANOIS, J-M, LOPEZ DE RAMOS, A., PIMENTEL J., & PIRONTI, F. (2000). Métodos Numéricos Aplicados en Ingeniería. Ed. McGraw-Hill, Interamericana de Venezuela, S. A..
- LEIBOVICI, C. F. & NEOSCHIL, J. A. (1992). A new look at the Rachford-Rice equation, Fluid Phase Equilibria., Vol. 74, Issue 2, p. 303-308.
- MEHRA, R. K., HEIDEMANN, R. A., AZIZ, K. (1983). An accelerated successive substitution algorithm. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 61, August 1983, p. 590-596.
- MICHELSSEN, M. L. (1982). The Isothermal Problem. Part II Phase-Split Calculation. Fluid Phase Equilibria. 9, 1.
- NGHIEM, L. & AZIZ, K. (1978). A robust Iterative Method for Flash Calculations Using the Soave-Redlich-Kwong or the Peng-Robinson Equation of State. Soc. Pet. Eng. J., Vol. 18, June 1978, p. 173-182.
- PENG, D. Y. & ROBINSON, D. B. (1976). A New Two-Consant Equation of State. Ind. Eng. Chem. Fundam. 15: 59-64.
- RACHFORD, H. H. & RICE, J. D. (1952). Procedure for use of electronic digital computers in calculating flash vaporization hydrocarbon equilibration. Journal of Petroleum Technology, p. 19-20.
- RISNES, R., DALEN, V., JENSEN J. L. HEIDEMANN, R. A., AZIZ, K. (1981). Phase equilibrium calculations in the Near-Critical region, Elsevier Sequoia, S.A., Proceedings of the European Simposium on EOR, p. 329-350.
- STANDING, M. B. (1979). A set of equations for computing Equilibrium Ratios of a crude Oil/Natural gas system at pressure below 1000 psia. Journal of Petroleum Technology, p. 1193-1195.
- VAROTSIS, N. (1987). A robust prediction method for rapid phase behavior calculations. SPE 16943.
- WHITSON, C. & BRULE, M. (2000). Phase Behavior. Monograph Volume 20 SPE, Henry L. Doherty Series, Texas.
- WHITSON, C. & MICHELSEN, M. (1989). The negative flash. Fluid Phase Equilibria, Volumen 53, p. 51-71.
- WHITSON, C.H. & TORP, S. B. (1981). Evaluating Constant Volume Depletion Data. SPE 10067, Proc. Of 56th Ann. Conf. (Oct., 1981).
- WILSON, G. (1968). A modified Redlich-Kwong equation of state, Application to general physical data calculations. Paper 15C presented at the 1968 AIChE Nacional Meeting Cleveland, OH, May 4-7.
- WINN F. (1952). A Simplified nomographic presentation-Hydrocarbon Vapor-Liquid equilibrium. Chemical Engineering Progress Symposium Series (48), No 2.

