



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**COMPORTAMIENTO DE
SUSTANCIAS Y DIAGRAMAS
DE FASES**

MATERIAL DIDÁCTICO
Que para obtener el título de
INGENIERO PETROLERO

P R E S E N T A
ISAÍAS CASTRO ARMENDÁRIZ

ASESOR DE MATERIAL DIDÁCTICO
HÉCTOR ERICK GALLARDO FERRERA



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017



Dirección General de Asuntos
del Personal Académico

Este trabajo fue realizado con el apoyo de la **Dirección de Asuntos del Personal Académico (DGAPA)**, dentro de las actividades para la elaboración del libro: **“Química para Ciencias de la Tierra: fundamentos y aplicaciones”**, para el proyecto **PAPIME No.- PE103116**

Agradecimientos

A Dios, por todas las bendiciones en mi vida.

A mis padres Fernando Castro y Lupita Armendáriz, a quienes les agradezco por esta oportunidad en la vida, por todo el apoyo y cariño que me brindan, a ellos les debo la persona que soy, gracias por sus enseñanzas y consejos. Lo hemos logrado.

A mi hermano Genaro Castro, por estar siempre para mí y por apoyarme en todo momento. Somos un equipo.

A mi tutor Héctor Erick Gallardo, por todo su tiempo dedicado, por las experiencias compartidas en el departamento de ingeniería petrolera. Gracias por creer en mí.

A Natushka, por su amistad y cariño, por siempre motivarme a superarme y seguir juntos a pesar de todo. Eres la mejor.

A mis amigos, en especial a Isaac y Gustavo, por su apoyo durante la carrera y por todos los momentos vividos en estos años.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y su Facultad de Ingeniería, por la formación que me han dado. Siempre estaré orgulloso de mi Alma Mater.

Índice

Lista de figuras	iii
Lista de tablas	iv
Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
Antecedentes	3
Tipo de material presentado	4
Objetivos	5
Metodología	5
Capítulo 9. Comportamiento de sustancias y diagramas de fases	6
9.1. Conceptos fundamentales	6
9.2. Fases, componentes y estados de equilibrio de un sistema	8
9.2.1. Estados de equilibrio en sistemas de un solo componente	9
9.2.2. Estados de equilibrio en sistemas multicomponente	12
9.2.3. La entropía en el comportamiento de fases de los sistemas	13
9.3. Implicaciones para los diagramas de fase	15
9.3.1. Sistemas de un solo componente	15

9.3.2. Diagramas composicionales para sistemas multicomponente	19
9.4. Problemas de equilibrio líquido - vapor	24
9.5. Uso de Ecuaciones de Estado Cúbicas en cálculos de equilibrio líquido vapor	25
9.5.1. Cálculos para sistemas puros	26
9.5.2. Cálculos para sistemas multicomponentes	29
9.5.3. Algoritmos de solución	31
9.6. Ejercicio de aplicación: clasificación de los fluidos petroleros	34
9.6.1. Aceite negro	36
9.6.2. Aceite volátil	37
9.6.3. Gas y condensado	39
9.6.4. Gas húmedo	40
9.6.5. Gas seco	41
9.6.6. Análisis de la fracción de C7+ en los fluidos del yacimiento	42
Conclusiones	44
Bibliografía	45
Adjunto A: Rutinas de cómputo	46
Adjunto B: Diapositivas para presentación	52

Lista de figuras

Figura 9.1. Representación esquemática de la dependencia de la temperatura en los potenciales químicos de una sustancia (agua) en fase líquida y sólida.	10
Figura 9.2. Representación de la estabilidad de un estado en equilibrio.	11
Figura 9.3. Estados de agregación de la materia de acuerdo con la influencia de las fuerzas de atracción y repulsión que existen entre las partículas que le constituyen.	14
Figura 9.4. Comportamiento de la entropía durante los cambios de fase en un sistema.	15
Figura 9.5. Diagrama de fases p-T de un componente puro.	16
Figura 9.6. Diagrama de fases T- ρ de un componente puro.	17
Figura 9.7. Diagrama de fases p-V de un componente puro.	17
Figura 9.8. Esquemización de un proceso de compresión a temperatura constante en los diagramas p-T y p-V.	18
Figura 9.9. Diagrama p-V-T de un sistema de un solo componente.	19
Figura 9.10. Diagrama p-composición de un sistema de dos componentes o binario.	20
Figura 9.11. Diagrama T-composición de un sistema de dos componentes o binario.	21
Figura 9.12. Esquemización del uso de un diagrama ternario.	22
Figura 9.13. Esquemización del uso de un diagrama ternario para un sistema de dos fases.	23
Figura 9.14. Diagrama de fases p-T de una mezcla de fluidos petroleros.	34
Figura 9.15. Diagrama p-T típico de un aceite negro.	37
Figura 9.16. Diagrama p-T típico de un aceite volátil.	38
Figura 9.17. Diagrama p-T típico de un sistema de gas y condensado.	39
Figura 9.18. Diagrama p-T típico de un gas húmedo.	41
Figura 9.19. Diagrama p-T típico de un gas seco.	42
Figura 9.20. Diagrama p-T genérico de los fluidos del yacimiento.	43

Lista de tablas

Tabla 9.1. Parámetros para modelos de EDEC comúnmente utilizados.	26
Tabla 9.2. Funciones para estimar el parámetro m para las EDEC.	27
Tabla 9.3. Composición [%mol] y propiedades típicas de los fluidos petroleros.	43

Resumen

Para que las leyes de la termodinámica sean aplicables a un yacimiento petrolero, los sistemas deben de encontrarse en estado de equilibrio. Las fases son fácilmente distinguibles dentro de los sistemas ya que poseen fronteras, y cuyas propiedades intensivas se encuentran definidas a las condiciones establecidas.

Se pueden encontrar dos o más fases presentes dentro de un sistema intercambiando energía, volumen y partículas, permitiendo así maximizar la energía no-útil para que el sistema realice un trabajo (entropía). La entropía se relaciona con el orden de la estructura molecular y como ocurren las interacciones entre las moléculas del sistema.

En un sistema que llegó al estado de equilibrio debieron de desaparecer toda tendencia de cambio; lo que significa que ocurrió la anulación de los cambios en los potenciales de energía libre, cambios mecánicos, térmicos y químicos entre las moléculas del sistema. La estabilidad del estado de equilibrio se asocia al menor valor posible de la energía libre en el sistema, mientras que el sistema se encuentre en cambio, se presenta el estado inestable. Si el sistema se encuentra en un aparente estado estable pero al agregar un cambio en los potenciales, el sistema continúa en cambio, se considera que es un estado metaestable.

Para describir las condiciones a las que se presentan los estados de equilibrio de un sistema se utilizan los diagramas de fase, los cuales son representaciones gráficas de las fronteras a las que existen las fases respecto a un conjunto de variables (p , V , T), ya sea para describir sistemas de un solo componente o multicomponentes.

En un diagrama de fases p - T para un sistema mono-componente, las curvas que limitan las fases sólido, líquido y vapor a condiciones de equilibrio son: curva de sublimación la cual indica las condiciones a las que coexisten sólido y vapor; curva de vaporización donde muestra las condiciones a las que coexisten un líquido y su vapor; curva de fusión donde se muestran las condiciones a las que coexisten un sólido y un líquido. Las tres curvas que delimitan las regiones de una fase convergen al punto triple, que muestra las condiciones a las que las tres fases del sistema pueden coexistir en equilibrio. El último punto de la curva de vaporización se denomina punto crítico, que es el límite en el que puede distinguirse una fase líquida de una fase vapor, y representa el punto en el que las propiedades intensivas de estas fases son idénticas.

En la creación de los diagramas de fase, se recurre a ecuaciones de estado que son expresiones constitutivas de la materia que relaciona las variables de un sistema a través de presión, volumen y temperatura.

Abstract

In order to the Thermodynamics Laws to be applicable, the systems must be in an equilibrium state. The phases are easily distinguished inside the systems due that they possess frontiers, and their intensive properties are defined at the established conditions.

Two or more phases can coexist in the same system interchanging energy, volume, and particles, allowing the unavailable energy (entropy) to maximize in order to the system can realize a Work. The entropy is related with the molecular structure order and how the interactions between molecules of the system occur.

To reach the equilibrium state, the tendencies of change in the system must disappear; meaning the annulation of changes in the potentials of free energy, mechanic, thermal and chemical between molecules of the system. The stability of the equilibria state is related to the minimum value plausible of the free energy in the system, if the system is kept in change, the state is unstable. If the system is in an apparent stable state but when adding a change in the potentials, the system keeps changing, then originally the system was in a metastable state.

The phase diagrams are used to describe the conditions at where the equilibria states are presented. The phase diagrams are graphic representations of the frontiers where the phases coexist at specific variables (p , V , T), in a single component or multicomponent systems.

In a single component diagram, the curves that limit the phases solid, liquid and vapor at equilibria conditions are: sublimation curve: shows the conditions where solid and vapor coexist in equilibrium; vaporization curve: shows the conditions of equilibrium between the liquid and vapor phases; melting curve: shows the conditions of equilibrium between solid and liquid phases. The point where this three curves meet is called triple point, it shows the conditions where the three phases can coexist in equilibrium in the system. The last point of the vaporization curve is named critical point, it is the limit where it's possible to distinguish between a liquid phase and a vapor phase, and represents the point where the intensive properties of these phases are identic.

In order to create a phase diagram, equations of state are used. This equations are constitutive expressions of the matter that relates the variables of a system through properties like pressure, volume and temperature.

Introducción

Derivado de la actualización de los planes de estudio en la Facultad de Ingeniería, en respuesta a las nuevas tendencias y necesidades en la ingeniería moderna, es necesario introducir a los estudiantes de Ingeniería en Ciencias de la Tierra en temas de comportamiento de fases, que les permita tener las herramientas para entender y aterrizar ideas sobre la termodinámica de la materia, para que cuenten con bases firmes sobre los temas aquí descritos.

Es por ello que éste texto, como parte del material didáctico que se está elaborando en el marco del proyecto del libro “Química para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones”, tiene la intención de presentar al lector los fundamentos básicos del comportamiento de fases y su representación usando diagramas de fases. El conocimiento de las fases permite hacer predicciones de su comportamiento, modelado de fenómenos físicos con diferentes aplicaciones a las ingenierías, en un caso particular, en la industria petrolera, donde dependiendo del comportamiento de los fluidos será posible diseñar planes de producción, diseño de instalaciones y metodologías adecuadas para la transformación y aprovechamientos de los recursos naturales como el petróleo, el gas natural, el agua y el vapor de agua.

Antecedentes

El estudio del comportamiento de las sustancias resulta de la relación entre la física molecular y la química, permitiendo interpretar, correlacionar y predecir las propiedades termodinámicas utilizadas en los cálculos de equilibrio de fases. Se basa en la termodinámica clásica, la cual presenta una relación entre propiedades macroscópicas, pero con un enfoque en física molecular, que busca establecer una relación con las propiedades macroscópicas y las fuerzas intermoleculares (Prausnitz, 1969).

En 1873 Van der Waals presentó la primer ecuación de estado, que trata de eliminar las idealizaciones de la ecuación de los gases, tomando en cuenta el volumen de las moléculas dentro del recipiente que las contiene, y considerar que existen fuerzas de atracción o de repulsión entre las moléculas. Experimentalmente determinó que para estos dos parámetros a corregir, al graficar un diagrama $p-V_m$, observó que la isoterma crítica representa una pendiente horizontal y un punto de inflexión en el punto crítico, lo cual le permitió relacionar los parámetros satisfaciendo la Segunda Ley de la Termodinámica. A partir de ello es posible determinar los factores de compresibilidad de la fase vapor y la fase líquida.

Tipo de material presentado

Se desarrolla el Capítulo 9 con el título de “Comportamiento de sustancias y diagramas de fases”, donde se discuten las bases del comportamiento de las sustancias de manera teórica, matemática y gráficamente.

Se presenta un ejemplo de aplicación: clasificación de los fluidos petroleros; de acuerdo a sus propiedades y composición, el cual se basa en la composición molecular de los fluidos y las propiedades dentro de los diagramas de fases para determinar qué tipo de fluido se encuentra en el yacimiento.

Con el objetivo de demostrar un ejemplo de la utilidad de los diagramas de fases se creó un programa de cómputo basado en el lenguaje de Visual Basic para MS Excel, el cual se basa en el algoritmo de sustituciones sucesivas para resolver la ecuación de fugacidad y el algoritmo de Vieta para encontrar la solución a la ecuación cúbica de estado (Van der Waals) para sistemas monocomponente, al ingresar las propiedades de presión y temperatura críticas. El programa permite graficar los resultados, facilitando la visualización de las curvas de rocío y vaporización, al igual que el punto crítico y la zona de fases líquido-vapor.

Objetivos

Elaborar material didáctico de utilidad en el proceso de enseñanza-aprendizaje que permita mejorar el desempeño académico de los estudiantes en la Facultad de Ingeniería, proporcionando un conocimiento homogenizado sobre el comportamiento de fases, introduciendo al lector desde conceptos básicos hasta la creación de envolventes de fases con un lenguaje de programación.

Facilitar las herramientas para apoyo a la docencia mediante texto académico y presentaciones complementarias listas para presentar que permitirán transmitir de manera eficiente los conceptos e ideas dentro del texto.

Metodología

- i. Se realizó una amplia consulta y recopilación de fuentes bibliográficas para cada uno de los temas dentro del capítulo.
- ii. Se procedió a hacer un análisis de la información identificando textos e ideas principales.
- iii. Se elaboraron los textos con contenido bien estructurado, con ideas claras y concretas.
- iv. Se crearon figuras acordes a lo presentado para poder ejemplificar de manera gráfica lo mencionado en los textos.
- v. Se describió un ejemplo de aplicación que permite clasificar los fluidos petroleros de los yacimientos.
- vi. Se elaboró material para proyección en base al texto y figuras.
- vii. Se desarrolló una rutina de programación con lenguaje Visual Basic en MS Excel.

Capítulo 9

Comportamiento de sustancias y diagramas de fases

Resulta muy familiar que las sustancias puedan existir en uno de los tres estados de agregación de la materia: sólido, líquido y gaseoso. Por ejemplo, el agua cuando se encuentra en fase sólida y a presión atmosférica, al ser calentada se derrite para formar un líquido, y si éste proceso continua eventualmente formará vapor. Estos cambios son discontinuos, por lo que sólo ocurren a una temperatura definida.

Además de la situación descrita, que puede ocurrir a condiciones superficiales, la mayoría de las sustancias pueden presentar comportamientos más complejos a diferentes rangos de presión. En este capítulo se abordan conceptos fundamentales necesarios para que el lector comprenda: qué son y cómo pueden ser representadas las condiciones de equilibrio termodinámico, porqué las fases cambian en forma discontinua y cómo utilizar una ecuación de estado cúbica para resolver problemas de equilibrio líquido/vapor.

9.1 Conceptos fundamentales

Para estudiar el comportamiento de las fases que pueden presentarse en un momento dado, los estudios deben acotarse a regiones específicas, denominadas *sistemas*. De esta manera, un sistema se refiere a una porción del universo que se desea estudiar, y que se encuentra constituido por uno o más componentes que se relacionan entre sí. Al resto del universo, que no es considerado dentro del marco de estudio, se le denomina *alrededores*, y por la forma en que estos dos elementos interactúan, los sistemas pueden clasificarse como:

- a. **Sistema abierto:** cuando hay transferencia de energía y materia con los alrededores.
- b. **Sistema cerrado:** si sólo se transfiere energía con los alrededores.
- c. **Aislado:** en caso de no haber intercambio de energía o materia con los alrededores.

De acuerdo con las situaciones analizadas, los componentes de un sistema pueden tener diferentes características a lo largo del tiempo, y para describirlos se hace uso de un conjunto de variables físico-químicas denominadas *variables de estado*. Estas propiedades pueden clasificarse como intensivas, si su valor no depende de la cantidad de materia (como la temperatura, presión y densidad); o extensivas, si hay una dependencia con respecto a ella (como el volumen, cantidad de sustancia y peso).

En general, la razón de dos propiedades extensivas resulta en una intensiva, y al producto de dividir cualquier propiedad extensiva por la cantidad de materia asociada se le denomina propiedad específica (por ejemplo, el volumen específico).

Las propiedades básicas con las que se puede describir a un sistema son:

1. **La masa (m)** se refiere a la cantidad de materia -típicamente medida en gramos- que posee un objeto, e indica su resistencia a ser acelerado por una fuerza.
2. **La cantidad de sustancia (n)** que está en función de las partículas fundamentales (normalmente átomos o moléculas) que constituyen una unidad de materia, usualmente es medida en moles.
3. **El volumen (V)**, puede ser medida en metros cúbicos, establece el espacio y forma que ocupa la materia, y en el caso de los fluidos depende del contenedor donde se encuentre.
4. **La temperatura (T)** refleja la cantidad de energía presente en un cuerpo, en función de su nivel de agitación intermolecular. Cuando la actividad molecular es alta, se asocia una sensación térmica de calor; mientras que si es baja, a una de frialdad. Su magnitud suele medirse en kelvin.

5. **La presión (p)** refleja el número moléculas presentes en un cuerpo. Se define como la relación que guarda una fuerza con el área en la que se distribuye, y generalmente se mide en pascales.
6. **Energía (E)** es la capacidad que tiene la materia de producir un trabajo, y puede ser medida en joules.

De la combinación de estas propiedades pueden obtenerse otras complementarias, como la densidad (ρ), que representa la masa por unidad de volumen de un objeto, o el peso (ω), que es la aceleración con la que un planeta atrae una masa hacia su centro. Al conjunto de variables (normalmente presión y temperatura), utilizadas para referirse al estado de un sistema se les denomina, *condiciones*.

Es de gran relevancia notar que las propiedades de la materia dependen tanto de las partículas que la constituyen, como de las interacciones que ocurren entre ellas; por lo que definir el estado de agregación de la materia es de gran importancia para entender el comportamiento de un sistema.

9.2 Fases, componentes y estados de equilibrio de un sistema

Una fase se define como una parte de un sistema que es físicamente distinta de las otras, que posee fronteras fácilmente distinguibles, y cuyas propiedades intensivas se encuentran definidas a las condiciones establecidas, para cualquiera de los estados de agregación en los que se encuentre la materia (sólido, líquido o gaseoso); por lo que una fase puede considerarse como un subsistema.

Dependiendo del problema estudiado, puede hacerse referencia a uno o más *componentes*. Estos son las entidades químicas (o compuestos moleculares) independientes que definen al sistema, por ejemplo, el ácido sulfhídrico (H_2S), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), ortoclasa ($KAlSi_3O_8$) y óxido de silicio (SiO_2), entre otros. Estos pueden agruparse en fases *estables*, *inestables* o *metaestables*.

Por su parte, se define al *estado de equilibrio* que guardan las fases como aquel en donde desaparecen las tendencias de cambio entre ellas. De acuerdo a esta noción, dos o más fases se encuentran presentes en un sistema e interactúan entre sí, por lo que pueden intercambiar energía, volumen y partículas sin que se aprecien cambios en sus propiedades. Esto **maximiza la cantidad de energía no-útil para que el sistema realice un trabajo** (que en general es denominada entropía, se representa como S y tiene unidades de energía entre temperatura), en este caso: un cambio de fases.

9.2.1 Estados de equilibrio en sistemas de un solo componente

Cuando coexisten dos fases en equilibrio dentro de un sistema de un solo componente, se tendrá que los subsistemas deben cumplir la siguiente condición:

$$\max[S_1(E_1, V_1, n_1) + S_2(E_2, V_2, n_2)], \quad \dots\dots\dots (9.11)$$

o bien, en términos de los cambios en la entropía:

$$dS_1(E_1, V_1, n_1) + dS_2(E_2, V_2, n_2) = 0, \quad \dots\dots\dots (9.22)$$

lo que implica que, al ser E , V y n cantidades que varían en forma independiente en las fases 1 y 2, el equilibrio entre ellas se alcanza cuando:

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2, \quad \dots\dots\dots (9.33)$$

donde μ es el potencial químico de la fase en cuestión, e indica la **energía libre** (aquella que está disponible para realizar un trabajo) para que las partículas que le constituyen se muevan hacia otro subsistema; por lo que al alcanzar condiciones de equilibrio, los potenciales de las fases tendrán el mínimo valor posible para que estas coexistan sin que haya cambios.

En un momento dado, y para condiciones establecidas, la Ec. 9.3 permite definir al potencial químico como una función de las condiciones de **equilibrio mecánico** (en la presión) y **térmico** (en la temperatura), como:

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p). \quad \dots\dots\dots (9.44)$$

Como la Ec. 9.3 presenta dos incógnitas: p y T , si especificamos una de ellas podríamos resolver la igualdad establecida con los potenciales químicos (que en adelante será la condición de **equilibrio químico**) para la otra. Por ejemplo, en el caso del agua como componente puro, a condiciones de presión atmosférica, la fase sólida (hielo) se encuentra en equilibrio con el líquido a una sola temperatura, (**Fig. 9.1**). En este punto se satisface a la Ec. 9.4, y no ocurrirán cambios en las fases estudiadas. Si la temperatura fuera mayor, como el líquido tiene el menor potencial químico, el hielo se tendería a derretir para mantener estable al sistema; y si la temperatura fuera menor, como es ahora el hielo el que posee el menor potencial, el líquido se congelaría.

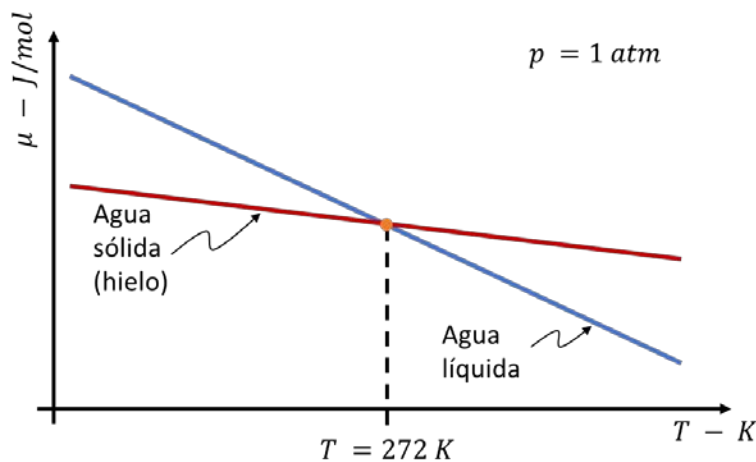


Figura 9.1. Representación esquemática de la dependencia de la temperatura en los potenciales químicos de una sustancia (agua) en fase líquida y sólida.

La discusión sobre el comportamiento del agua sólida y líquida, nos permite señalar que los estados de equilibrio de un sistema no sólo deben satisfacer las condiciones mecánicas, térmicas y químicas de la Ec. 9.4, sino que además deben ser estables.

La estabilidad de los estados de equilibrio se ejemplifica en la **Fig. 9.2**, en la que se ilustra el movimiento de una esfera descendente: mientras que el cuerpo se

mantenga en una pendiente, ésta se encontrará en un estado inestable y rodará hasta llegar a un punto en el que su movimiento sea impedido. Si la esfera llega a caer en una depresión que no sea el fondo, la esfera estará en un estado metaestable y aún podría descender si se le provee de energía adicional; mientras que si llega al fondo, habrá encontrado un estado estable donde no puede haber otro descenso. De manera similar, en los estados de equilibrio, la estabilidad se asocia al menor valor posible de la energía libre en el sistema.

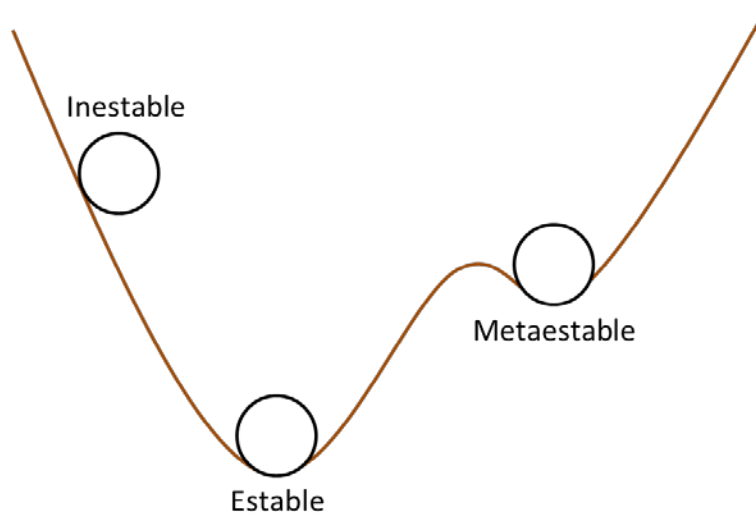


Figura 9.2. Representación de la estabilidad de un estado de equilibrio.

El potencial químico guarda una relación directa con la *energía libre de Gibbs* (que es la energía útil para que el sistema realice un trabajo, y que se representa como $G = n\mu$), por lo que las condiciones de equilibrio entre las fases uno y dos de un sistema pueden ser escritas también como:

$$G_1(T, p) = G_2(T, p) . \dots\dots\dots (9.55)$$

Cuando existen tres fases distintas en un sistema de un solo componente, las observaciones hechas sobre las Ecs. 9.4 y 9.5 pueden extenderse considerando que se deben satisfacer dos condiciones simultáneas: $\mu_1 = \mu_2$ y $\mu_2 = \mu_3$, o que $G_1 = G_2$ y $G_2 = G_3$ (resultando redundante que $\mu_1 = \mu_3$ o $G_1 = G_3$).

9.2.2 Estados de equilibrio en sistemas multicomponente

Como se indicó con anterioridad, los sistemas pueden constituirse por uno o más componentes. Cuando esto ocurre, la composición puede cuantificarse mediante la cantidad de sustancia o de materia presente de cada elemento en la mezcla, ya sea mediante su fracción molar (X) o másica (W), respectivamente; que para un componente i en una fase P de una mezcla se definen como:

$$X_i^P = \frac{\text{moles del componente } i \text{ en la fase } P}{\text{moles totales de la fase } P} = \frac{n_i^P}{n^P} = \frac{n_i^P}{\sum_{j=1}^C n_j^P}, \quad \dots\dots\dots (9.66)$$

$$W_i^P = \frac{\text{masa del componente } i \text{ en la fase } P}{\text{masa total de la fase } P} = \frac{m_i^P}{m^P} = \frac{m_i^P}{\sum_{j=1}^C m_j^P}, \quad \dots\dots\dots (9.77)$$

siendo posible relacionar las Ecs. 9.6 y 9.7 a través de la masa molar del componente (M) como:

$$X_i^P = \frac{W_i^P / M_i}{\sum_{j=1}^C W_j^P / M_j}, \quad \dots\dots\dots (9.88)$$

$$W_i^P = \frac{X_i^P M_i}{\sum_{j=1}^C X_j^P M_j}, \quad \dots\dots\dots (9.99)$$

donde P puede ser L , V o S si la fase es líquido, vapor o sólido, en forma correspondiente; y en situaciones donde se tenga más de una fase en el mismo estado de agregación, puede añadirse un número a las letras que le representan (por ejemplo: L_1, L_2, \dots, L_N). Un caso particular de las Ecs. 9.6 y 9.7 corresponde a las fracciones totales, que son:

$$X_i^T = \frac{\text{moles totales del componente } i \text{ en todas las fases}}{\text{moles totales de todo el sistema}} \quad \dots\dots\dots (9.1010)$$

$$= \frac{\sum_{P=1}^N n_i^P}{\sum_{P=1}^N \sum_{j=1}^C n_j^P},$$

$$W_i^T = \frac{\text{masa total del componente } i \text{ en todas las fases}}{\text{masa total de todo el sistema}} \quad \dots\dots\dots (9.1111)$$

$$= \frac{\sum_{P=1}^N m_i^P}{\sum_{P=1}^N \sum_{j=1}^C m_j^P}.$$

Las Ecs. 9.6, 9.7, 9.10 y 9.11 deben cumplir que:

$$\sum_{i=1}^C X_i^P = 1, \quad \sum_{i=1}^C W_i^P = 1, \quad \sum_{i=1}^C X_i^T = 1, \quad \dots\dots\dots (9.1212)$$

$$\sum_{i=1}^C W_i^T = 1.$$

Considerando lo anterior, puede generalizarse el marco conceptual de la Ec. 9.4 para describir cualquier tipo de equilibrio de fases en sistemas multicomponentes al incluir las composiciones como:

$$\mu_i^P(T, p, \{X\}^P) = \mu_i^{P+1}(T, p, \{X\}^{P+1}). \quad \dots\dots\dots (9.1313)$$

para todo $i = 1, 2, \dots, C$ y $P = 1, 2, \dots, N - 1$

Toda vez que la Ec. 9.13 puede reescribirse en términos de la energía libre Gibbs, y en lugar de la fracción molar también puede utilizarse la fracción másica de la mezcla para describir su composición.

Al inspeccionar la Ec. 9.13 se observa que se tendrán $C(N - 1)$ ecuaciones y $2 + N(C - 1)$ variables independientes (T , p y las $C - 1$ fracciones molares en cada fase). De esta manera, el número de grados de libertad es este problema (F) está dado por el número total de variables menos el número de ecuaciones restrictivas definidas por las condiciones de equilibrio químico:

$$F = 2 + N(C - 1) - C(N - 1) \quad \dots\dots\dots (9.1414)$$

$$= C - N + 2.$$

La ecuación 9.14, normalmente denominada regla de fases de Gibbs, indica que el número de condiciones que deben especificarse para caracterizar completamente el estado de un sistema de C componentes es exactamente caracterizado por los F grados de libertad. Esta información se obtiene típicamente de la presión, temperatura y composición.

9.2.3 La entropía en el comportamiento de fases de los sistemas

La entropía se relaciona con el orden en la estructura molecular y cómo ocurren las interacciones entre las moléculas de un sistema. Por ejemplo, cuando las partículas se encuentran en condiciones en las que las fuerzas de repulsión y el desorden gobiernan su estado de agregación, el sistema tenderá a existir como un gas y poseerá una mayor entropía que si aumentan los efectos de la atracción y el orden, que contrariamente propician que la materia se mantenga como un sólido. Las condiciones límite para los casos descritos son las de un gas ideal y un sólido perfecto, respectivamente (**Fig. 9.3**).

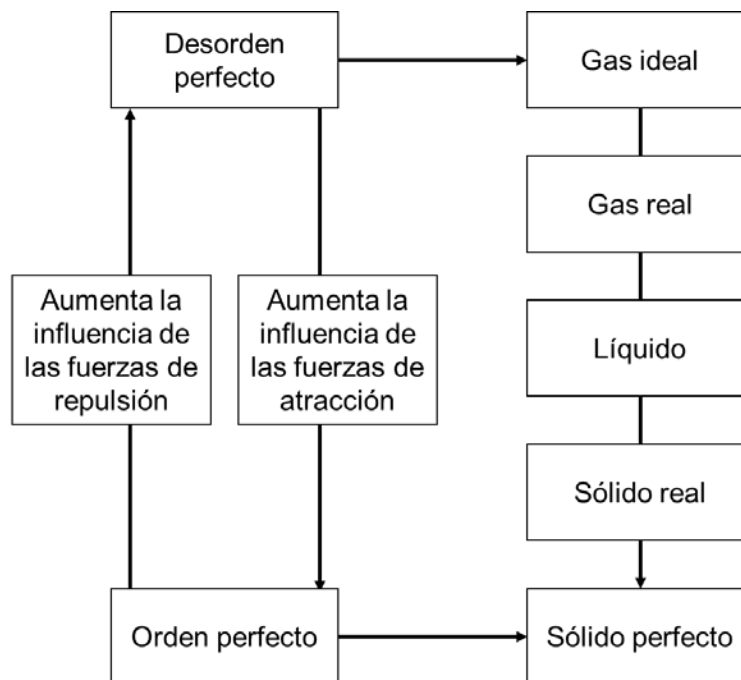


Figura 9.3. Estados de agregación de la materia de acuerdo con la influencia de las fuerzas de atracción y repulsión que existen entre las partículas que le constituyen.

En forma general, al suministrar energía en forma de calor a un sistema se aumenta su entropía. De esta manera, el incremento en la temperatura de un cuerpo sólido a presión constante propiciará que la agitación entre sus moléculas sea mayor, y la entropía cambiará paulatinamente hasta llegar al punto de fusión, en el que se romperá la estructura sólida del cuerpo y se generará líquido. Al no

tener un volumen definido, las interacciones entre las moléculas del fluido incrementarán, y con ellas el nivel de desorden del sistema. En este punto, justo donde se rompe con la estructura ordenada del cuerpo sólido, se observa un incremento discontinuo en la entropía. Si el proceso continúa y se incrementa la temperatura del líquido hasta llegar al punto de vaporización, el cambio de fase a un vapor con un nivel de agitación molecular mayor nuevamente provocará un salto discontinuo en la entropía, (**Fig. 9.4**).

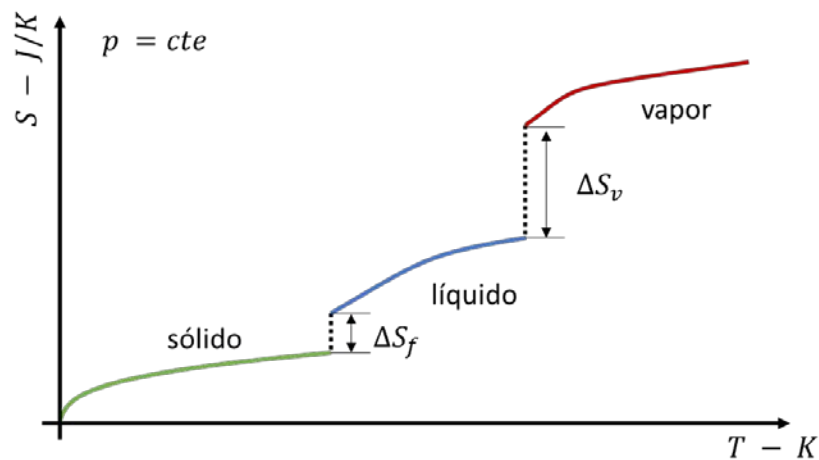


Figura 9.4. Comportamiento de la entropía durante los cambios de fase en un sistema. El incremento es mayor en la transición líquido-gas que en la transición sólido-líquido.

9.3 Implicaciones para los diagramas de fase

Una forma conveniente de describir las condiciones a las que se presentan los estados de equilibrio de un sistema es mediante el uso de diagramas de fase. Estos son representaciones gráficas de las fronteras a las que existen las fases respecto a un conjunto de variables (presión, temperatura, densidad, composición, entre otras). En esta sección se explica el uso de algunos de estos diagramas para diferentes sistemas.

9.3.1 Sistemas de un solo componente

La Fig. 9.5 muestra el diagrama de fases presión-temperatura de un componente puro, en él pueden identificarse las regiones en que la sustancia puede existir como sólido, líquido o vapor. Estas se encuentran limitadas por tres curvas:

1. **Curva de sublimación.** Indica las condiciones a las que coexisten un sólido con su vapor en condiciones de equilibrio en un sistema.
2. **Curva de vaporización.** Muestra las condiciones a las que coexisten un líquido con su vapor en condiciones de equilibrio en un sistema.
3. **Curva de fusión.** Muestra las condiciones a las que coexisten un sólido con su líquido en condiciones de equilibrio en un sistema.

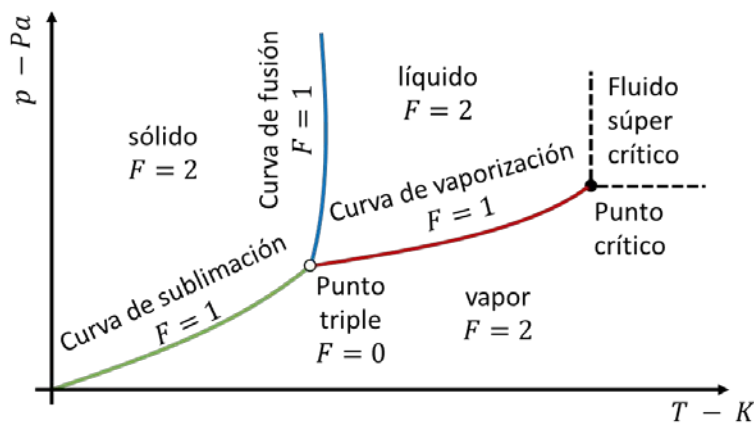


Figura 9.5. Diagrama de fases $p - T$ de un componente puro.

Se observa que en las regiones de una sola fase, los grados de libertad corresponden a dos, por lo que deben definirse tanto a la presión como a la temperatura. En las regiones de dos fases, al encontrarse sobre una línea, debe especificarse una variable (presión o temperatura) para conocer la otra. Las tres curvas que delimitan las regiones de una fase convergen al punto triple, que muestra las condiciones a las que las tres fases del sistema pueden coexistir en equilibrio. Este último no posee grados de libertad, ya que su existencia es puntual en el diagrama.

El último punto de la curva de vaporización del diagrama de la Fig. 9.5 esquematiza las condiciones del punto crítico, que para un componente puro representa el límite en el que puede distinguirse una fase líquida de una en fase vapor, y que en general representa el punto en el que las propiedades intensivas de estas fases son idénticas. Arriba del punto crítico se localiza la región de los fluidos supercríticos, donde nuevamente se tienen dos grados de libertad en el sistema.

Otros diagramas útiles para describir los estados de los sistemas de un solo componente son aquellos que muestran el comportamiento temperatura-densidad (**Fig. 9.6**) y presión-volumen (**Fig. 9.7**). En estos se puede apreciar que las condiciones a las que existen dos fases en el sistema se extienden a una región dentro de una envolvente, que a su vez es delimitada por las condiciones previamente definidas por las curvas de fusión, vaporización y sublimación del diagrama $p - T$.

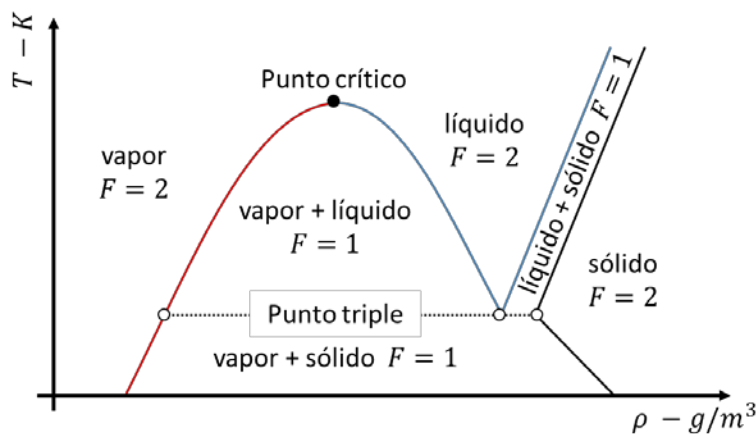


Figura 9.6. Diagrama de fases $T - \rho$ de un componente puro.

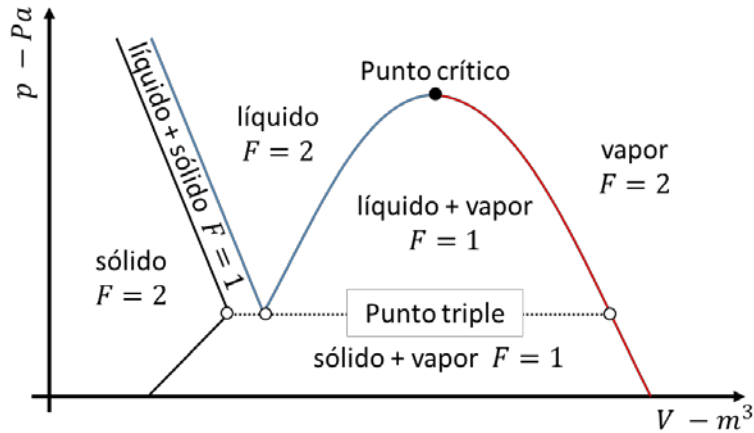


Figura 9.7. Diagrama de fases $p - V$ de un componente puro.

La **Fig. 9.8** ejemplifica el uso de estos diagramas mediante un proceso de expansión a temperatura constante (trayectoria \overline{ABCD}), en el que se reduce la presión de un sistema que originalmente se encontraba formado por líquido. En \overline{AB} el volumen del sistema es reducido hasta llegar a la presión de vapor, a la que se forma la primera burbuja de gas en el sistema. Luego, de \overline{BC} se entra a la envolvente de fases formada en el diagrama $p - V$, por lo que la cantidad de gas aumenta conforme se expande el sistema, y el líquido disminuye hasta tener sólo una gota infinitesimal a condiciones de la presión de vapor. Finalmente de \overline{CD} se tiene como única fase al vapor.

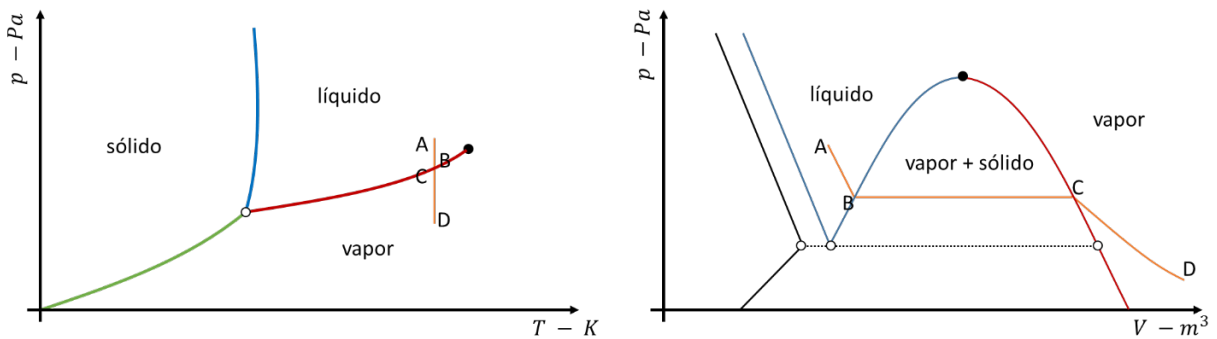


Figura 9.8. Esquematización de un proceso de expansión a temperatura constante en los diagramas $p - T$ y $p - V$.

La **Fig. 9.9** muestra el comportamiento tridimensional de los diagramas presión-volumen-temperatura para un componente puro. Cabe mencionar que la formación de los sólidos en un sistema depende de las condiciones de presión y temperatura a las que se forman sus cristales, ya que éstas definirán su estructura en un momento dado.

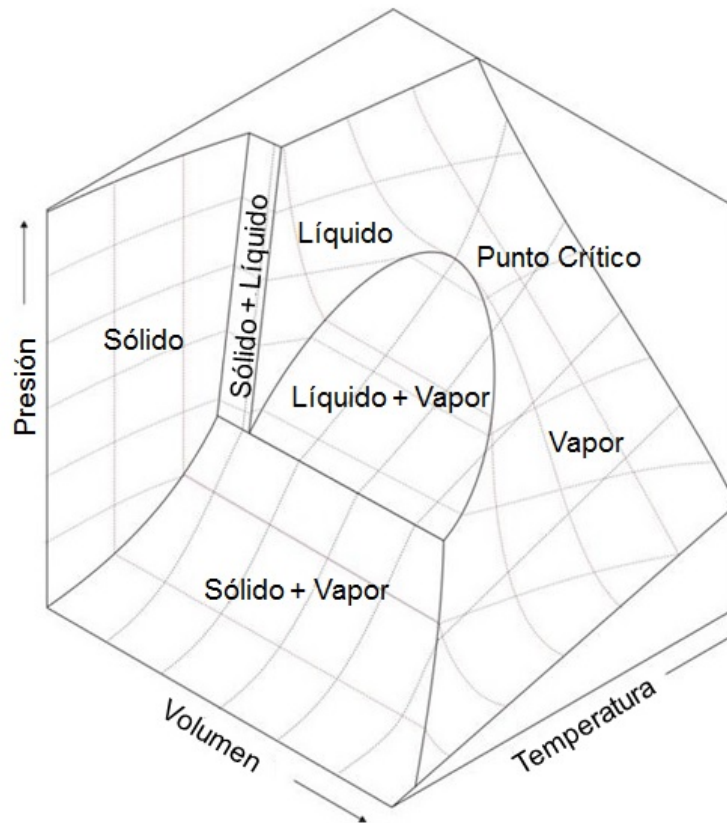


Figura 9.9. Diagrama $p - V - T$ de un sistema de un solo componente.

9.3.2 Diagramas composicionales para sistemas multicomponente

El comportamiento $p - T$ de los sistemas multicomponente resulta ligeramente más complejo que el de los sistemas puros por la interacción de sus moléculas, por lo que la explicación de estos diagramas dependerá de la aplicación estudiada. No obstante, en esta sección se estudiará el uso de los diagramas composicionales.

La **Fig. 9.10** muestra un diagrama típico de presión-composición para una mezcla de dos componentes A y B a una temperatura constante. En este caso, al tratarse de dos componentes, sólo debe describirse una de las composiciones, ya que la otra será su conjugado de acuerdo con la Ec. 9.12. Por ejemplo, cuando la fracción del componente A sea la unidad, la del componente B será cero.

En la Fig. 9.10, los puntos por encima de la envolvente indican las condiciones a las cuales la mezcla existe como una Fase 1; de igual forma, las combinaciones de composición y presión por debajo de la envolvente indican las condiciones a las que la mezcla se encuentra completamente en la Fase 2. Por su parte, las presiones para los casos en que la mezcla se encuentra constituida por un solo componente corresponden a una presión límite indicada en el diagrama de la Fig. 9.5 para A o B (por ejemplo, si se tratase de un sistema líquido-vapor, se referirá a la presión de vapor, si fuese uno líquido-sólido, sería la de fusión, y si fuera uno sólido-vapor, la de sublimación). El área encerrada por las curvas indica la región y condiciones a las que coexisten ambas fases en diferentes proporciones.

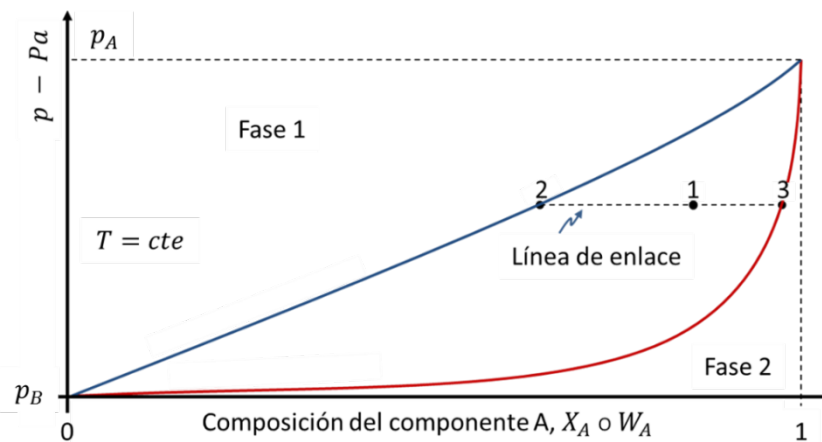


Figura 9.10. Diagrama p – composición de un sistema de dos componentes o binario.

Las líneas que unen las composiciones en el diagrama de la Fig. 9.10 se denominan líneas de enlace. En los sistemas binarios, éstas son siempre

horizontales, y pueden ser utilizadas para determinar las cantidades de la Fase 1 y la Fase 2 presentes en un momento dado. Así, la proporción molar Y_n de las fases se encontrará dada como:

$$Y_{n_1} = \frac{\text{moles totales de la fase 1}}{\text{moles totales de la mezcla}} = \frac{X_i^T - X_i^2}{X_i^1 - X_i^2}, \quad \dots\dots\dots (9.1515)$$

$$Y_{n_2} = \frac{\text{moles totales de la fase 2}}{\text{moles totales de la mezcla}} = \frac{X_i^T - X_i^1}{X_i^2 - X_i^1}, \quad \dots\dots\dots (9.1616)$$

y la proporción másica Y_m de las fases se encontrará dada como:

$$Y_{m_1} = \frac{\text{masa total de la fase 1}}{\text{masa total de la mezcla}} = \frac{W_i^T - W_i^2}{W_i^1 - W_i^2}, \quad \dots\dots\dots (9.1717)$$

$$Y_{m_2} = \frac{\text{masa total de la fase 2}}{\text{masa total de la mezcla}} = \frac{W_i^T - W_i^1}{W_i^2 - W_i^1}, \quad \dots\dots\dots (9.1818)$$

donde $Y_{n_1} + Y_{n_2} = 1$ y $Y_{m_1} + Y_{m_2} = 1$.

Por ejemplo, para una mezcla cuya composición está representada en el punto 1, la composición de la Fase 1 en condiciones de equilibrio se indica en el punto 2, y la de la Fase 2, en el punto 3. Por lo que la distancia de la línea $\overline{12}$ respecto de la $\overline{23}$ es la relación composicional de la Fase 1 en la mezcla, y la distancia de la línea $\overline{13}$ respecto de la $\overline{23}$ indica la proporción de la Fase 2.

La discusión realizada sobre el diagrama de la Fig. 9.10 puede extenderse en forma análoga al de la **Fig. 9.11**, que presenta un diagrama temperatura-composición para el mismo sistema de dos componentes A y B. En este caso, el valor de la temperatura cuando el sistema se constituye por un solo componente puede hacer referencia a la de fusión, vaporización o sublimación de A o B.

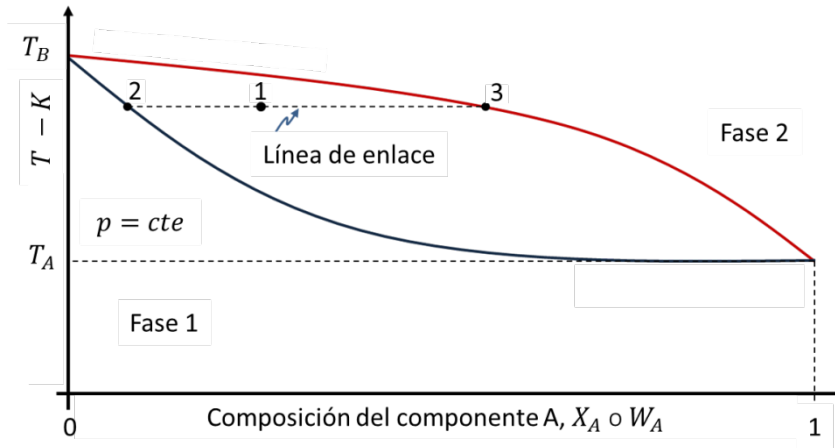


Figura 9.11. Diagrama T – composición de un sistema de dos componentes o binario.

En caso de tratarse más de dos componentes, pueden analizarse los efectos composicionales sobre un diagrama ternario. Estos tienen forma de triángulos equiláteros, en cuyos ejes se indica la fracción de un componente del cero a uno, y se construyen estableciendo los estados de equilibrio que pueden ocurrir con diferentes composiciones a una misma p y T . La **Fig. 9.12** esquematiza el uso de estos gráficos.

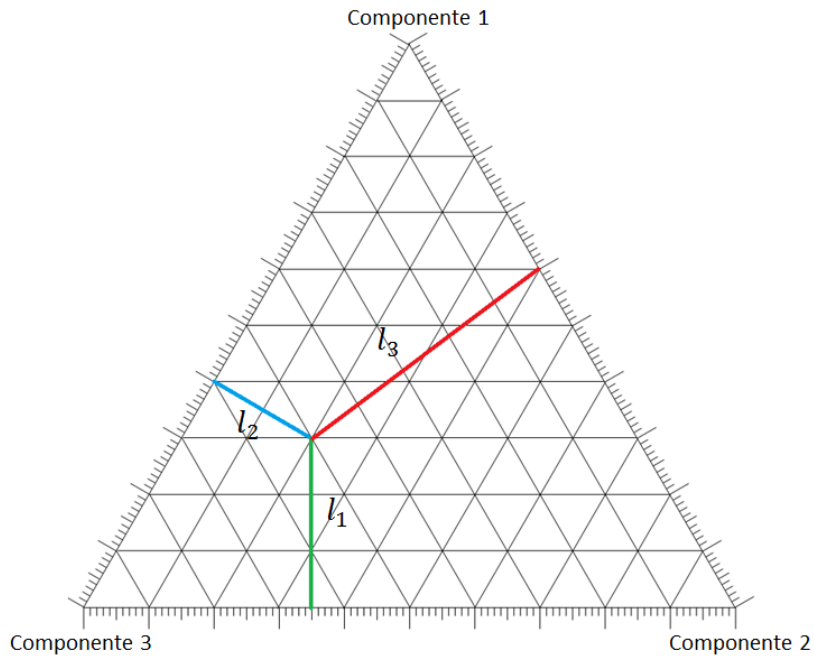


Figura 9.12. Esquematización del uso de un diagrama ternario.

La convención usual en los diagramas ternarios es graficar el componente más ligero en la cima del diagrama, y el más pesado en la parte izquierda inferior. Cada uno de los lados del triángulo representa una mezcla de dos componentes, y los valores en su interior muestran las posibles combinaciones de los tres componentes. La composición en cualquier punto puede ser determinada mediante líneas perpendiculares a los lados del diagrama, por lo que en la Fig. 9.11, la longitud de cada línea indica la composición de los componentes en el sistema, por lo que las fracciones de los componentes en cualquier punto al interior del diagrama pueden ser calculados como:

$$X_1^T = \frac{l_1}{l_T}, \quad X_2^T = \frac{l_2}{l_T}, \quad X_3^T = \frac{l_3}{l_T}, \quad \dots \dots \dots (9.1919)$$

donde,

$$l_T = l_1 + l_2 + l_3. \quad \dots \dots \dots (9.2020)$$

La aplicación de los diagramas ternarios puede extenderse a sistemas de más de tres componentes mediante el uso de pseudo-componentes, estos son agrupaciones de elementos que constituyen al sistema con características similares.

La **Fig. 9.13** muestra las características típicas de los diagramas ternarios para un sistema que forma dos fases a una T y p constantes. La curva binodal indica las condiciones a las que dos fases distintas coexisten, por lo que cualquier composición que se encuentre en su interior permitirá que ambas coexistan en equilibrio. Como en los diagramas de composición binarios, las líneas de enlace indican las condiciones a las que la mezcla existe a una misma composición total, y solo cambian la proporción de una fase en la mezcla conforme se pase del lado de la Fase 1 a la Fase 2.

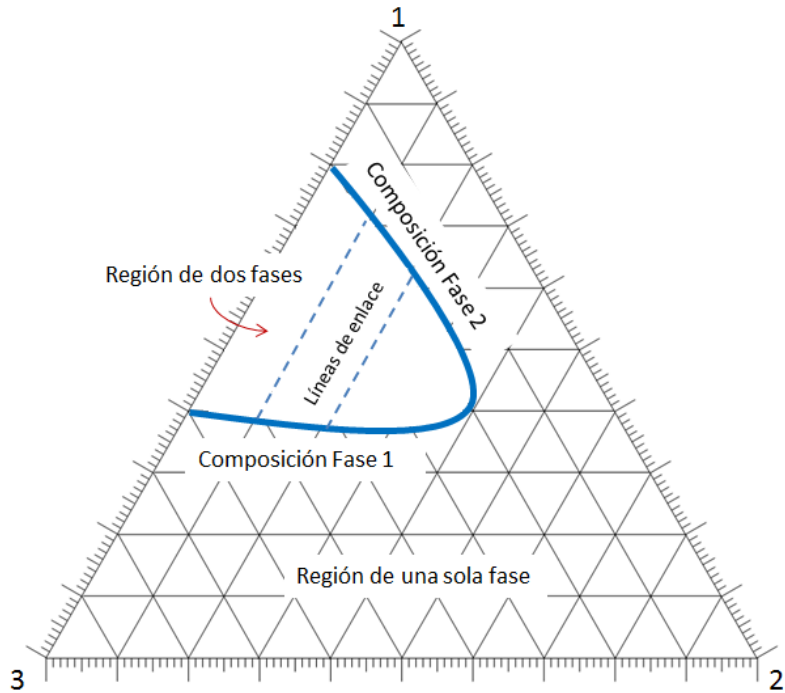


Figura 9.13. Esquematización del uso de un diagrama ternario.

9.4 Problemas de equilibrio líquido-vapor

En el caso particular de los sistemas líquido-vapor, una forma conveniente de expresar los estados de equilibrio es mediante la fugacidad entre las fases (f):

$$f^{P_1} = f^{P_2}, \dots\dots\dots (9.2121)$$

donde P puede hacer referencia a los diferentes subsistemas de fluidos en contacto.

La fugacidad de una fase se define como el valor de presión requerido para que, a una temperatura dada, las propiedades de un sistema satisfagan la ecuación de un gas ideal. Esto permite expresarla en términos de un factor de ajuste denominado coeficiente de fugacidad (ϕ):

$$f^{P_1} = \phi^P p, \dots\dots\dots (9.2222)$$

y éste mide la desviación de la energía libre del subsistema real respecto a la que tendría si fuera un gas ideal. Esta propiedad puede estimarse en términos del factor de desviación Z como:

$$\ln|\phi^P| = \ln\left|\frac{f^P}{p}\right| = \int_{p_0}^p \frac{(Z^P - 1)}{p} dp, \quad \dots\dots\dots (9.2323)$$

donde el factor de desviación Z se define como el volumen que ocuparían las moléculas de una sustancia real, a la presión y temperatura imperantes, respecto del que ocuparían si éstas fueran un gas ideal a las mismas condiciones:

$$Z^P = \frac{V^P(n^P, p, T)}{V^{GAS IDEAL}(n^P, p, T)}, \quad \dots\dots\dots (9.2424)$$

y dado que el volumen ideal de un gas puede obtenerse como $V^{GAS IDEAL} = n^P RT/p$, la Ec. 9.24 puede reescribirse como:

$$pV^P = Z^P n^P RT, \quad \dots\dots\dots (9.2525)$$

donde R es la constante universal de los gases.

En el caso de una mezcla, todos los componentes deben cumplir con la condición de equilibrio químico, por lo que:

$$f_i^{P1} = f_i^{P2}, \quad \dots\dots\dots (9.2626)$$

donde:

$$f_i^P = \phi^P X_i^P p, \quad \dots\dots\dots (9.2727)$$

lo que implica que las C especies deberán permanecer en equilibrio.

Como se presenta a continuación, la manera más simple de conocer las condiciones de equilibrio de un sistema es mediante una ecuación de estado que describa el comportamiento del factor de compresibilidad de los gases reales.

9.5 Uso de Ecuaciones de Estado Cúbicas en cálculos de equilibrio líquido/vapor

Una parte importante del estudio del comportamiento de fases de un sistema recae en la predicción de los diferentes estados de equilibrio que pueden ocurrir a lo largo de un proceso. Para ello, se hace uso de ecuaciones de estado.

Una ecuación de estado (EDE) es una expresión constitutiva de la materia que relaciona las variables de presión, volumen y temperatura, por lo que es posible describir el estado de un sistema a través de ellas. No obstante, estas herramientas por sí mismas no permiten predecir el comportamiento de las fases, sino que deben ser usadas con otras condiciones que definan los estados esperados (Ecs. 9.6, 9.7, 9.22 y 9.24).

9.5.1 Cálculos para sistemas puros

Existen diversas EDE's disponibles en la literatura, muchas de las cuales pueden ser representadas por una forma extendida del modelo de van der Waals para componentes puros como:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha(T, T_c, \omega)}{v^2 + \delta v - \epsilon^2}, \quad \dots \quad (9.2828)$$

donde R es la constante universal de los gases, T la temperatura, v el volumen molar, a y α representan a las fuerzas intermoleculares, y se definen como:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{p_c}, \quad \dots \quad (9.2929)$$

$$\alpha = [1 + m]^2, \quad \dots \quad (9.3030)$$

mientras que b representa el volumen intermolecular:

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{p_c}, \quad \dots \quad (9.3131)$$

los otros parámetros de la Ec. B.1 (δ y ϵ) se incluyen para mejorar los cálculos, y los c indican condiciones críticas del componente. Las **Tablas 9.1** y **9.2** definen estas variables para diferentes modelos.

EDE	δ	ϵ	Ω_a	Ω_b	Parámetros
Van der Waals (VDW, 1883)	0	0	27/64	1/8	2: a, b

Redlich-Kwong (RK, 1949)	b	0	0.42748	0.08664	2: a, b
Soave (SRK, 1972)	b	0	0.42748	0.08664	3: a, b, α
Peng-Robinson (PR, 1976)	$2b$	b	0.45724	0.07790	3: a, b, α
Patel-Teja (PT, 1982)	$b + c$	\sqrt{bc}	$f(\omega)$	$f(\omega)$	4: a, b, c, α

Tabla 9.1. Parámetros para modelos de EDEC's comúnmente utilizados.

El número de parámetros utilizados en una ecuación de estado depende de la sustancia analizada. En general, los modelos de dos parámetros son útiles para estimar el comportamiento de sustancias puras, los de tres para compuestos normales, y los de cuatro para sistemas con componentes polares.

EDE	m
VDW	0
RK	$1/\sqrt{T/T_c}$
SRK	$(0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_c})$
PR	$\begin{cases} (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_c}), & \omega \leq 0.49 \\ (0.3796 + 1.485\omega - 0.1644\omega^2 + 0.01667\omega^3)(1 - \sqrt{T/T_c}), & \omega > 0.49 \end{cases}$
PT	$(0.452413 + 1.30982\omega - 0.295937\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_c})$

Tabla 9.2. Funciones para estimar el parámetro m para las EDEC's de la Tabla 9.1.

Como se observa en la Tabla 9.1, los términos Ω_a y Ω_b son constantes para la mayoría de las EDE's, y sus valores se determinan evaluando una Z_c –que es propuesta por cada autor– en las condiciones de VDW:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{PC} = 0 \quad y \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{PC} = 0, \quad \dots\dots\dots (9.3232)$$

Por otro lado, en la ecuación de Patel-Teja, donde el volumen intermolecular también depende de un factor c , que se define como:

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{p_c}, \quad \dots\dots\dots (9.3333)$$

y los valores de Ω_a , Ω_b y Ω_c son correlacionados mediante el parámetro experimental ξ mediante las siguientes expresiones:

$$\Omega_a = 3\xi^2 + 3(1 - 2\xi)\Omega_b + \Omega_b^2 + \Omega_c, \quad \dots\dots\dots (9.3434)$$

$$\Omega_c = 1 - 3\xi, \quad \dots\dots\dots (9.3535)$$

donde Ω_b es la raíz positiva menor de la siguiente ecuación cúbica:

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\xi)\Omega_b^2 + 3\xi^2\Omega_b - \xi^3 = 0, \quad \dots\dots\dots (9.3636)$$

y ξ es un término experimental definido como:

$$\xi = 0.329032 - 0.076799\omega + 0.0211947\omega^2. \quad \dots\dots\dots (9.3737)$$

Cuando la Ec. 9.24 se reescribe y es resuelta para el factor Z , se llega a:

$$Z^3 + AZ^2 + BZ + C, \quad \dots\dots\dots (9.3838)$$

donde los coeficientes de la Ec. 9.33 son:

$$A = (\delta_D - b_D - 1), \quad \dots\dots\dots (9.3939)$$

$$B = [a_D - \epsilon_D^2 - \delta_D(b_D + 1)], \quad \dots\dots\dots (9.4040)$$

$$C = [\epsilon_D^2(b_D + 1) - a_D b_D], \quad \dots\dots\dots (9.4141)$$

donde el subíndice D indica que los parámetros son adimensionales. Estos se definen como:

$$a_D = \frac{a\alpha(T_r, \omega)p}{(RT)^2}, \quad \delta_D = \frac{\delta p}{RT}, \quad b_D = \frac{bp}{RT}, \quad \epsilon_D = \frac{\epsilon p}{RT}, \quad Z = \frac{vp}{RT}. \quad \dots\dots\dots (9.4242)$$

La forma de la Ec. 9.34 implica que se obtendrán tres raíces para cada conjunto de valores, y para su solución puede utilizarse el método de Cardano o la fórmula de Vieta.

Al resolver la Ec. 9.34, se obtienen tres soluciones (ya sean tres raíces reales o una real y dos imaginarias) y, dado que, únicamente una de ellas posee un significado físico, debe seleccionarse la que sea más estable para el estado de la mezcla (la que indique la menor energía de Gibbs). Las propiedades volumétricas del fluido pueden obtenerse a partir de $v = ZRT/p$, cuyo valor siempre debe ser mayor a b ; mientras que la viscosidad es correlacionada.

Además, debe resolverse la Ec. 9.23, lo que para un componente puro resulta:

$$\ln|\phi| = a_D I - \ln|Z - b_D| - (1 - Z), \quad \dots \quad (9.43)$$

donde I puede ser:

$$I = \begin{cases} (\delta_D^2 + 4\epsilon_D^2)^{-\frac{1}{2}} \ln \left| \frac{2Z + \delta_D + (\delta_D^2 + 4\epsilon_D^2)^{\frac{1}{2}}}{2Z + \delta_D - (\delta_D^2 + 4\epsilon_D^2)^{\frac{1}{2}}} \right|, & \text{cuando } (\delta^2 - 4\epsilon) \neq 0 \\ -\frac{1}{Z + \frac{\delta_D}{2}}, & \text{cuando } (\delta^2 - 4\epsilon) = 0 \end{cases} \quad \dots \quad (9.44)$$

9.5.2 Cálculos para sistemas multicomponente

Para el caso de las mezclas, deben usarse promedios ponderados de las propiedades de cada especie. Para esto se utilizan reglas de mezclado derivadas de diferentes criterios estadísticos. Las expresiones más utilizadas para obtener las propiedades de las mezclas se derivan de la forma de las ecuaciones de estado de Virial, se denominan reglas de mezclado aleatorias o de van der Waals, y se definen como:

$$a_{mix}^P = \sum_i^N \sum_j^N X_i^P X_j^P \sqrt{a_i^P a_i^P a_j^P a_j^P} (1 - d_{ij}), \quad \dots \quad (9.45)$$

$$b_{mix}^P = \sum_i^N X_i^P b_i^P, \quad \dots \quad (9.46)$$

$$\delta_{mix}^P = \sum_i^N X_i^P \delta_i^P, \quad \dots\dots\dots (9.47)$$

$$\epsilon_{mix}^P = \sum_i^N X_i^P \epsilon_i^P, \quad \dots\dots\dots (9.48)$$

donde el subíndice *mix* indica que corresponde a un parámetro de la mezcla, y *d* representa a los parámetros de interacción binaria entre las especies *i* y *j*. El parámetro $(1 - d_{ij})$ representa los efectos debidos a la interacción entre moléculas diferentes, siendo $d_{ii} = 0$ y $d_{ij} = d_{ji}$, y sus valores pueden correlacionarse como:

$$d_{ij} = \psi_i \left[1 - \left(2 \frac{v_{c_i}^{1/6} v_{c_j}^{1/6}}{v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3}} \right)^\theta \right], \quad \dots\dots\dots (9.49)$$

donde v_c es el volumen molar (V/n) medido en el punto crítico de los componentes, y θ y ψ son parámetros ajustables del modelo.

La solución de la Ec. 9.23 extendida al caso de las mezclas resulta en:

$$\ln|\phi_i| = \frac{a_{D\ mix}}{(\delta_{D\ mix}^2 + 4\epsilon_{D\ mix}^2)^{1/2}} \left[\frac{\Delta\delta_i \delta_{D\ mix}^2 + 4\Delta\epsilon_i \epsilon_{D\ mix}^2}{\delta_{D\ mix}^2 + 4\epsilon_{D\ mix}^2} - \Delta a_i \right] \times$$

$$\ln \left| \frac{2Z + \delta_{D\ mix} + (\delta_{D\ mix}^2 + 4\epsilon_{D\ mix}^2)^{1/2}}{2Z + \delta_{D\ mix} - (\delta_{D\ mix}^2 + 4\epsilon_{D\ mix}^2)^{1/2}} \right| - \ln|Z - b_{D\ mix}| + \frac{\Delta b_i b_{D\ mix}}{Z - b_{D\ mix}} -$$

$$\frac{a_{D\ mix}}{\delta_{D\ mix}^2 + 4\epsilon_{D\ mix}^2} \left[\frac{2(2Z + \delta_{D\ mix})\Delta\epsilon_i \epsilon_{D\ mix}^2 + (\delta_{D\ mix} Z - 2\epsilon_{D\ mix}^2)\Delta\delta_i \delta_{D\ mix}}{Z^2 + \delta_{D\ mix} Z - \epsilon_{D\ mix}^2} \right], \quad (9.50)$$

donde las derivadas adimensionales de los parámetros de la EDEC requieren definir una regla de mezclado, y se obtienen como:

$$\Delta a_i = \frac{1}{na_{mix}} \left[\frac{\partial n^2 a_{mix}}{\partial n_i} \right]_{n_{i \neq j}, T}, \quad \Delta b_i = \frac{1}{b_{mix}} \left[\frac{\partial nb_{mix}}{\partial n_i} \right]_{n_{i \neq j}, T}, \quad \dots\dots\dots (9.51)$$

$$\Delta\delta_i = \frac{1}{\delta_{mix}} \left[\frac{\partial n_{\delta_{mix}}}{\partial n_i} \right]_{n_i \neq j, T}, \quad \Delta\epsilon_i = \frac{1}{\epsilon_{mix}} \left[\frac{\partial n_{\epsilon_{mix}}}{\partial n_i} \right]_{n_i \neq j, T}.$$

9.5.3 Algoritmos de solución

Dado que en la solución de este problema se tienen sistemas simultáneos de ecuaciones no-lineales, normalmente se utilizan dos tipos de métodos:

1. Derivados de algoritmos tipo sustitución sucesivas.
2. Derivados de algoritmos tipo Newton.

Los métodos más populares, y fáciles de implementar, son los de sustituciones sucesivas. Sin embargo, estos pueden resultar lentos en algunas condiciones de interés. En estos casos, puede optarse por el método de Newton-Raphson (que posee una mejor tasa de convergencia) o implementar un procedimiento para acelerar la convergencia de las sustituciones.

Los métodos de Newton para más de una variable requieren encontrar los $n \times n$ elementos de una matriz Jacobiana en cada paso iterativo. Esto puede resultar en el consumo excesivo de recursos computacionales. Adicionalmente, el método requiere de un muy buen estimado (cercano a la solución real) para garantizar la convergencia a valores reales. Esto no siempre es posible, especialmente al inicio del procedimiento.

A continuación se presentan los algoritmos de sustituciones sucesivas y de Newton-Raphson aplicados a la solución de problemas para componentes puros.

El método de sustituciones sucesivas

Como en todos los métodos iterativos, en los métodos de sustitución se inicia con un supuesto inicial para todas las variables y se hace realiza un ciclo a través de las ecuaciones para mejorar las aproximaciones hechas. Al finalizar los cálculos, se prueba la validez de la solución comparándola con la anterior, y si se cumplen

los criterios de convergencia, el proceso se detiene y se utiliza el último resultado como respuesta al problema. En este caso, a condiciones de equilibrio se tiene:

$$\frac{f^{P_1}}{f^{P_2}} = 1, \quad \dots\dots\dots (9.52)$$

sin embargo, dado que en un proceso iterativo puede ocurrir que las fugacidades no sean iguales a lo largo de la trayectoria, la razón de fugacidades en realidad es:

$$\frac{f^{P_1}}{f^{P_2}} = \frac{f^{P_1}}{\phi^{P_2} p}. \quad \dots\dots\dots (9.53)$$

Si se asume que las condiciones de equilibrio se alcanzan en el nivel de iteración $m + 1$, y se evalúa a f y ϕ en el nivel m , la combinación de las ecuaciones 9.50 y 9.51 resulta en:

$$(p)^{m+1} = \left(\frac{f^{P_1}}{\phi^{P_2}} \right)^m. \quad \dots\dots\dots (9.54)$$

y, de la Ec. 9.50, puede establecerse como regla para definir la tolerancia:

$$\left| \frac{f^l}{f^v} - 1 \right| < \xi. \quad \dots\dots\dots (9.55)$$

De esta manera, el algoritmo de solución para encontrar la presión a la que coexisten las fases es el siguiente:

1. Elegir el modelo a utilizar (EDEC) y definir el componente o composición de interés.
2. Proponer un conjunto de valores iniciales $\alpha(p, T)$.
3. Resolver la Ec. 9.36. En caso de existir más de una solución real elegir la solución que cumpla con los criterios de estabilidad. En caso de ser un problema líquido-vapor, el valor mayor para el vapor (Z^v) y el menor para el líquido (Z^l).
4. Evaluar el conjunto de variables dependientes $\beta(\phi^{P_1}, \phi^{P_2}, f^{P_1}, f^{P_2})$ utilizando las raíces correspondientes.
5. Evaluar la Ec. 9.55.

- a. Si el resultado es mayor que ξ , evaluar la Ec. 9.54 y reevaluar el punto 3.
 - b. Si el resultado es menor que ξ pasar al punto 6.
6. Imprimir resultados.

Para construir el diagrama de la presión de vapor completo, se repite el proceso a una temperatura mayor hasta el punto crítico, y para inicializar el problema, ahora se utiliza el último punto de presión de las condiciones de equilibrio conocidas.

El método de Newton-Raphson

El método de Newton-Raphson requiere de un estimado inicial particularmente cercano a la solución real para converger, pero una vez que es proporcionado, garantiza una tasa de convergencia mayor al de sustituciones sucesivas. Para su uso, debe plantearse una función objetivo $g(p)$, que para este caso se propone:

$$g(p) = \ln \left| \frac{f^l}{f^v} \right| = \ln \left| \frac{\phi^l}{\phi^v} \right| = 0. \quad \dots\dots\dots (9.56)$$

que es válida en condiciones de equilibrio. Y dado que se busca la conocer la presión de vapor a una temperatura dada, la formula iterativa resulta en:

$$p^{m+1} = p^m - \frac{g(p^m)}{g'(p^m)} = p^m - \frac{\ln|\phi^l(p^m)| - \ln|\phi^v(p^m)|}{\frac{\partial}{\partial p}(\ln|\phi^l(p^m)| - \ln|\phi^v(p^m)|)}, \quad \dots\dots\dots (9.57)$$

y puede definirse la siguiente regla de tolerancia:

$$|g(p)| < \xi. \quad \dots\dots\dots (9.58)$$

De esta manera, el algoritmo de solución para encontrar la presión a la que coexisten las fases es el siguiente:

1. Elegir el modelo a utilizar (EDEC) y definir el componente o composición de interés.
2. Proponer un conjunto de valores iniciales $\alpha(p, T)$.

3. Resolver la Ec. 9.36. En caso de existir más de una solución real, elegir el valor mayor para el vapor (Z^v) y el menor para el líquido (Z^l).
4. Evaluar el conjunto de variables dependientes $\beta(\phi^l, \phi^v, f^l, f^v)$ utilizando las raíces correspondientes.
5. Evaluar la Ec. 9.58.
 - a. Si el resultado es mayor que ξ , evaluar la Ec. 9.57 y reevaluar el punto 3.
 - b. Si el resultado es menor que ξ pasar al punto 6.
6. Imprimir resultados.

La derivada analítica de la Ec. 9.57 es:

$$\frac{\partial \ln \phi}{\partial p} = \frac{\partial Z}{\partial p} + \frac{\partial Z / \partial p - B/p}{B - Z} + \frac{A}{Z + B} (b - 1) \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial p} - \frac{1}{p} \right), \quad \dots\dots\dots (9.59)$$

donde,

$$\frac{\partial Z}{\partial p} = \frac{B(2A + 2BZ + Z) - AZ}{p(3Z^2 - 2Z + A - B - B^2)}. \quad \dots\dots\dots (9.45)$$

9.6 Ejemplo de aplicación: clasificación de los fluidos petroleros

La naturaleza y composición de los hidrocarburos dependen de su ambiente de formación, así como de las condiciones geológicas de alojamiento; por lo que el comportamiento PVT de cada mezcla de es único. No obstante es posible clasificarlos de acuerdo a sus propiedades y composición.

La forma general del diagrama $p - T$ para los fluidos petroleros se muestra en la **Fig. 9.14**. Las curvas dentro de la región de dos fases del diagrama se denominan **líneas de saturación**, e indican las condiciones a las que la mezcla existe con un mismo porcentaje de volumen líquido (VL). El caso límite de las mismas corresponden a las curvas de burbujeo y rocío, que indican proporciones del 100 y

cero por ciento del VL respectivamente. Todas las curvas convergen al punto crítico (PC).

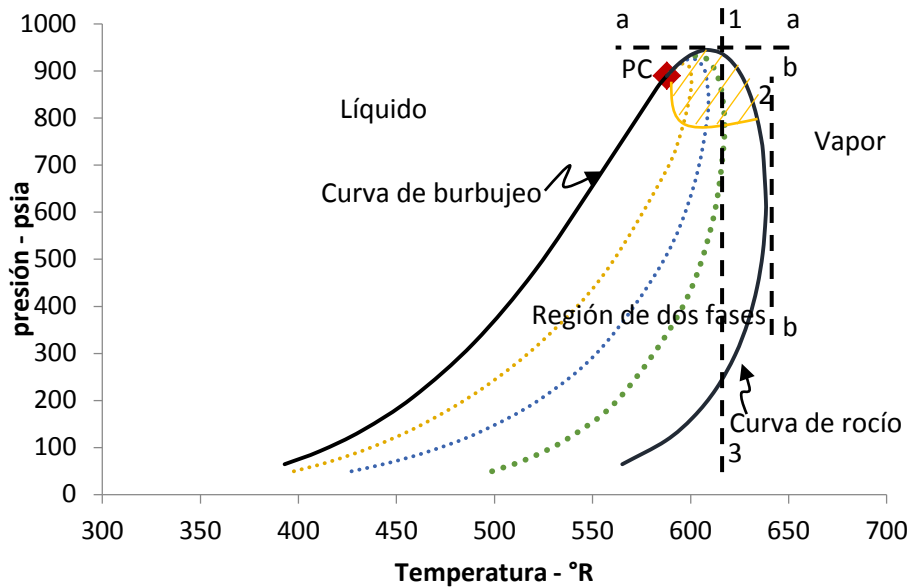


Figura 9.14. Diagrama de fases $p - T$ de una mezcla de fluidos petroleros.

Fuera de la envolvente de fases, en el diagrama de la Figura 9.14, la línea \overline{aa} se denomina **cricondenbara** y la \overline{bb} , **cricondenterma**. Estas muestran la máxima presión y temperatura, respectivamente, a la que las fases líquido y vapor de una mezcla existen a condiciones de equilibrio.

Otra característica importante de los diagramas de dos componentes es ilustrada por la línea $\overline{123}$. Para un componente puro que existe como líquido, el decremento en la presión en un proceso isotérmico por debajo de la presión de vapor causa la vaporización del sistema. No obstante, en la Fig. 9.14 puede observarse que, para un sistema binario en estado gaseoso en 1, la reducción de la presión permite la condensación (en el punto de rocío) y paulatino incremento en el VL del sistema, cuyo máximo valor se alcanzará en 2. A partir de este punto la disminución en la presión ocasionará la revaporización del líquido hasta llegar a un nuevo punto de

rocío. En 3 la mezcla existirá de nuevo sólo en estado gaseoso. Debido a que la formación de líquido a causa de un descenso en la presión es un proceso contrario al esperado en un componente puro, al comportamiento descrito se denomina **condensación retrograda**.

A la región definida por el cambio de concavidad en las curvas de calidad de la mezcla en un diagrama $p - T$, y que en la Figura 9.10 se encuentra representada por una región sombreada, se le conoce como zona de condensación retrograda. Debe observarse que las condiciones a las se tiene el valor máximo del VL en un sistema coinciden con este punto. En ocasiones, cuando existen dos puntos de rocío distintos para una misma temperatura, al superior se le llama punto de rocío retrogrado.

Normalmente, de acuerdo a su diagrama $p - T$, los fluidos del yacimiento son clasificados como: (1) aceite negro, (2) aceite volátil, (3) gas retrogrado, (4) gas húmedo, y (5) gas seco. A continuación se describe el comportamiento esperado de estos durante la explotación.

9.6.1 Aceite negro

Los sistemas de aceite negro se constituyen por una amplia gama de especies químicas, muchas de las que incluyen moléculas largas, pesadas, y no-volátiles. Esto provoca que los fluidos posean una coloración oscura, razón por la que reciben su nombre; sin embargo, estos aceites no siempre son de color negro.

La **Fig. 9.15** muestra el diagrama típico $p - T$ de un aceite negro. La línea $\overline{123}$ indica el proceso de abatimiento isotérmico en el yacimiento, y se incluyen las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentra el separador a condiciones de superficie.

Mientras la presión del yacimiento se encuentre a lo largo de la línea $\overline{12}$, el aceite es un líquido, y la reducción en la presión del sistema sólo provocará la expansión

de su volumen. En el punto 2, se encuentran las condiciones de presión y temperatura a las que se forma la primera burbuja infinitesimal de gas en la mezcla. En el trayecto denotado por la línea $\overline{23}$ se tendrá aceite y gas a diferentes proporciones, por lo que la mezcla liberará gas conforme la presión se reduzca, y el volumen de líquido se reducirá progresivamente. No obstante el encogimiento del aceite, las condiciones de separación superficial indican que una cantidad considerable de líquido llega a superficie, por lo que también se les denomina aceites de bajo-encogimiento.

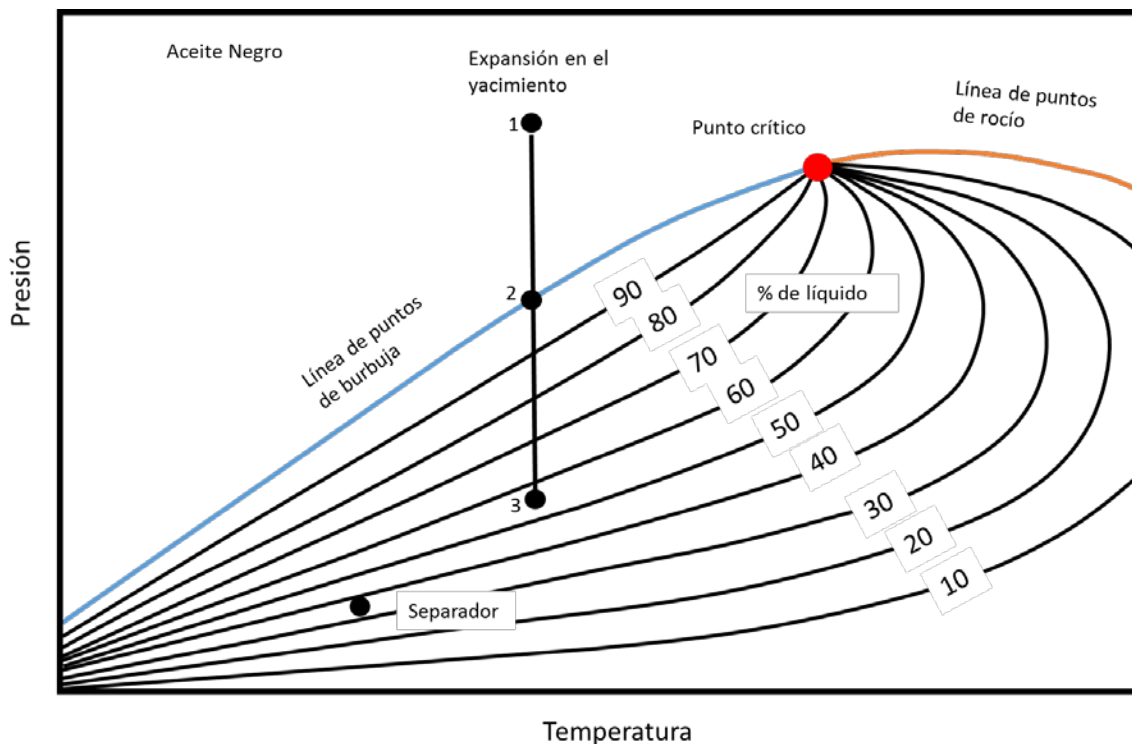


Figura 9.15. Diagrama p-T típico de un aceite negro.

Debido a la baja cantidad de componentes ligeros, normalmente se asume que la composición de un aceite negro permanece prácticamente constante y que el gas asociado no forma condensados.

9.6.2 Aceite volátil

Los sistemas de aceite volátil se constituyen por una mayor cantidad de componentes intermedios (entre etano y el hexano) que los aceites negros, por lo que se reduce la cantidad de moléculas pesadas.

La **Fig. 9.16** muestra el diagrama $p - T$ típico de un sistema de aceite volátil. Una característica notoria es que las líneas de calidad están muy próximas entre sí cerca de la línea de burbujeo. Además, la temperatura del yacimiento se encuentra más próxima al punto crítico que en el diagrama de un aceite negro.

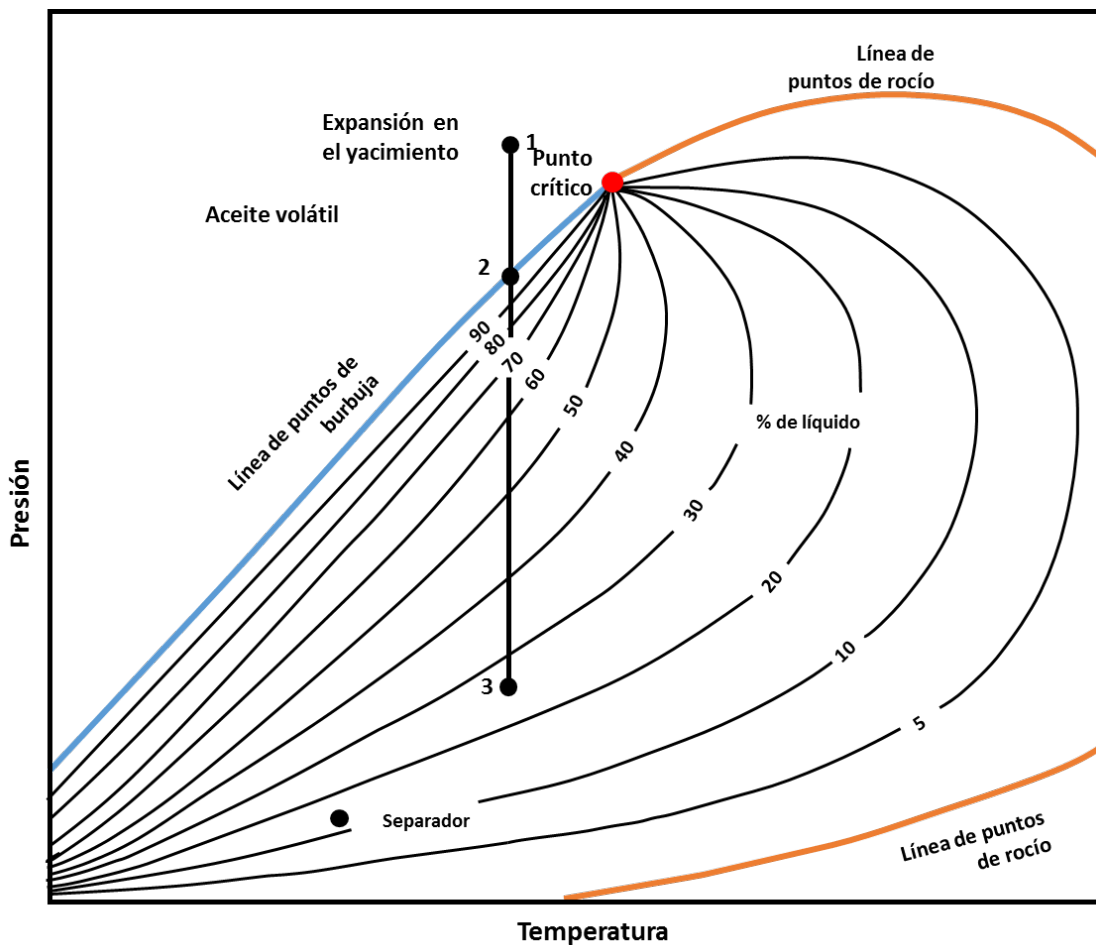


Figura 9.16. Diagrama $p-T$ típico de un aceite volátil.

La proximidad entre las líneas de calidad indica que este tipo de aceites liberan una gran cantidad de gas ante una pequeña reducción de presión, razón por la que se les denomina “volátiles”. Debido a que las condiciones a las que se ubica el separador indican que la cantidad de líquido que llega a la superficie es muy pequeña, estos fluidos también se denominan aceites de alto encogimiento.

A diferencia de un aceite negro, donde se considera que el gas asociado no forma condensados, los componentes intermedios de un aceite volátil favorecen la formación retrograda de condensados del gas asociado al reducir la presión.

9.6.3 Gas y condensado

La **Fig. 9.17** muestra un diagrama $p - T$ típico de un sistema de gas y condensado; caso que se presenta cuando la temperatura del yacimiento cae entre el punto crítico y la cricondenterma.

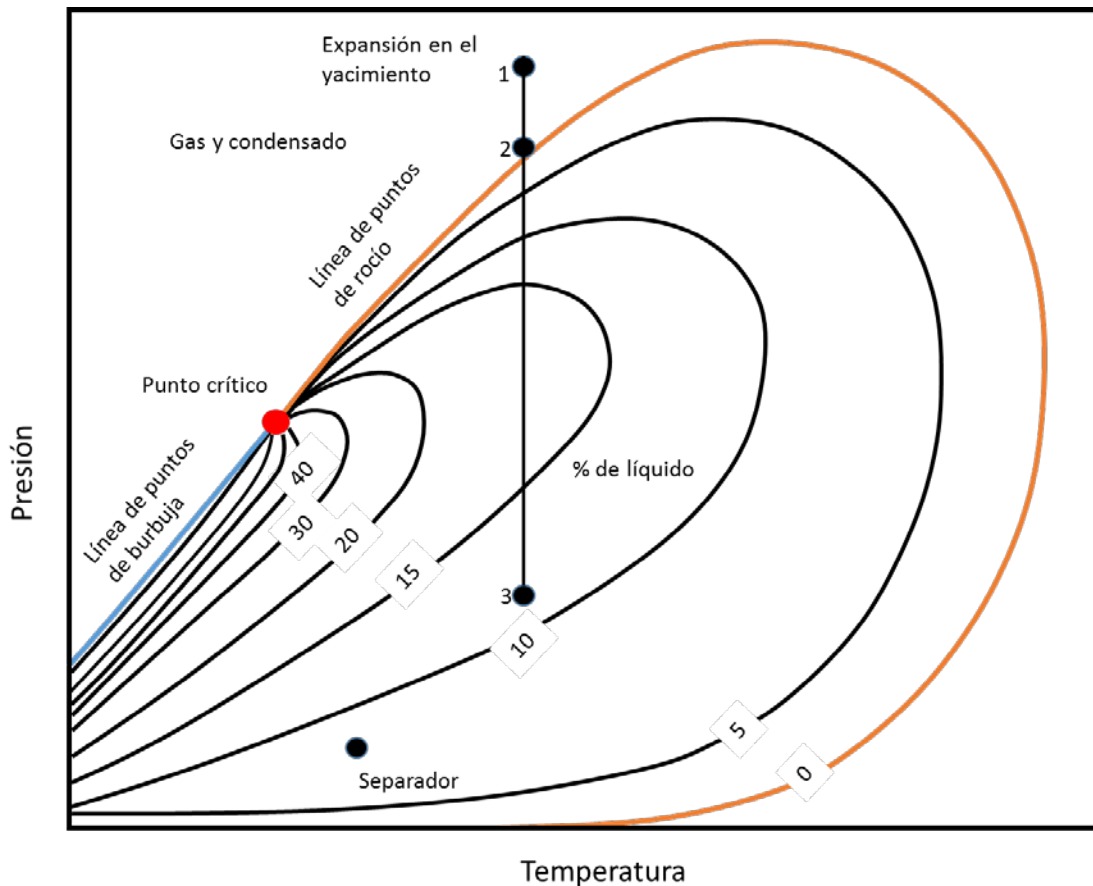


Figura 9.17. Diagrama p-T típico de un sistema de gas y condensado.

En el punto 1, la presión del yacimiento es superior a la de rocío, por lo que el fluido se encontrará únicamente como gas. Entre la línea $\overline{12}$, únicamente se formará líquido durante el transporte de los fluidos al separador. Conforme la presión se reduce, se llega a las condiciones de rocío del fluido en el punto 2, y se forma una gota de líquido condensado en el yacimiento. Este líquido normalmente no fluye y no puede ser producido.

A partir del punto de rocío, el abatimiento de la presión del yacimiento, provocará la formación de una mayor cantidad de condensado, hasta que se llegue a la presión que indique el fin de la zona de condensación retrógrada. Después de este punto, el líquido volverá evaporarse. Esto ocurre a condiciones de laboratorio mientras la composición total de la mezcla no cambie; no obstante, debido a la

producción, la composición total de los fluidos del yacimiento cambian continuamente.

9.6.4 Gas húmedo

La **Fig. 9.18** muestra un diagrama $p - T$ típico de un gas húmedo. En este caso la temperatura del yacimiento es mayor a la cricondenterma, por lo que no se forma líquido en el yacimiento; pero las condiciones de separación indican que se formara condensado en el trayecto a la superficie.

Los líquidos condensados producidos poseen un rango de densidades API similares a los sistemas de gas y condensado. Sin embargo, su valor permanece constante a lo largo de la explotación del yacimiento. El color de los líquidos normalmente es transparente.

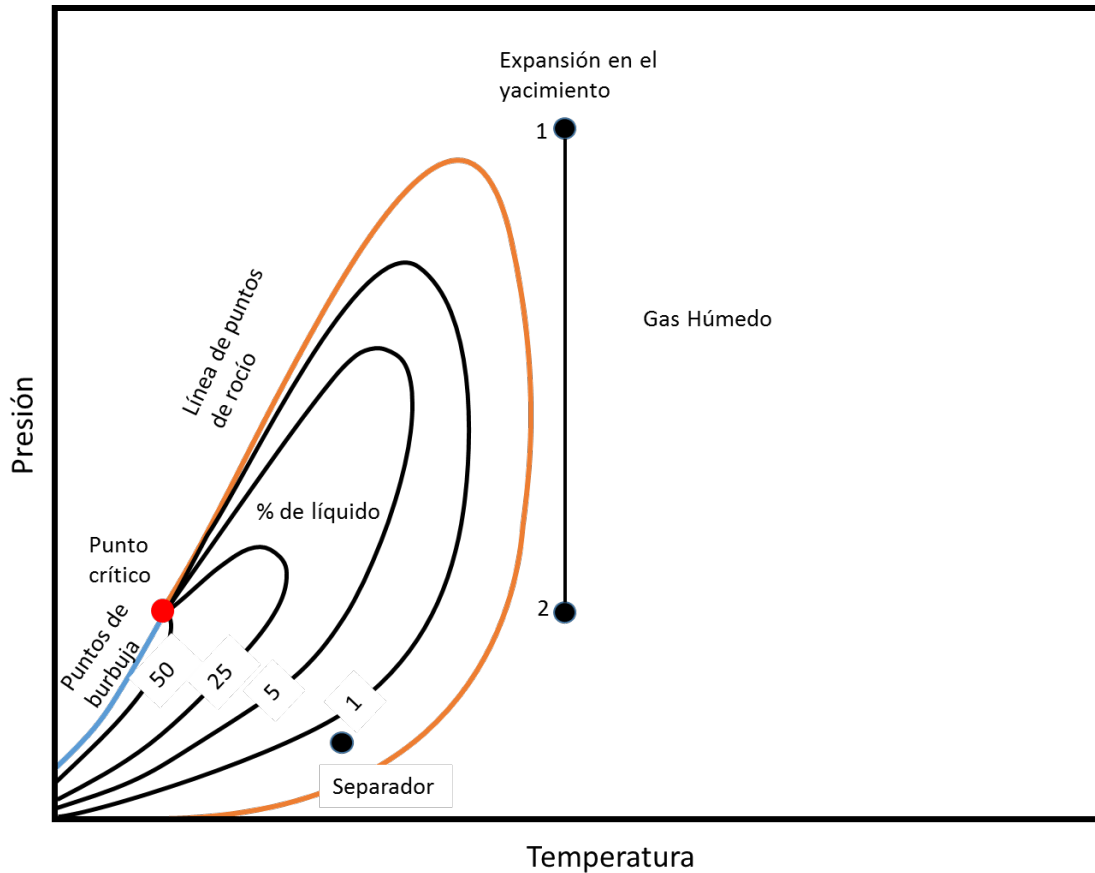


Figura 9.18. Diagrama p-T típico de un gas húmedo.

9.6.5 Gas seco

Un sistema de gas seco se compone principalmente de metano con algunos intermedios. La **Fig. 9.19** muestra un diagrama $p - T$ típico de estos fluidos. En este caso la temperatura del yacimiento es mayor a la cricondenterma, y las condiciones de separación no se encuentran dentro de la envolvente de fases. Esto indica que no se forman condensados en ningún punto.

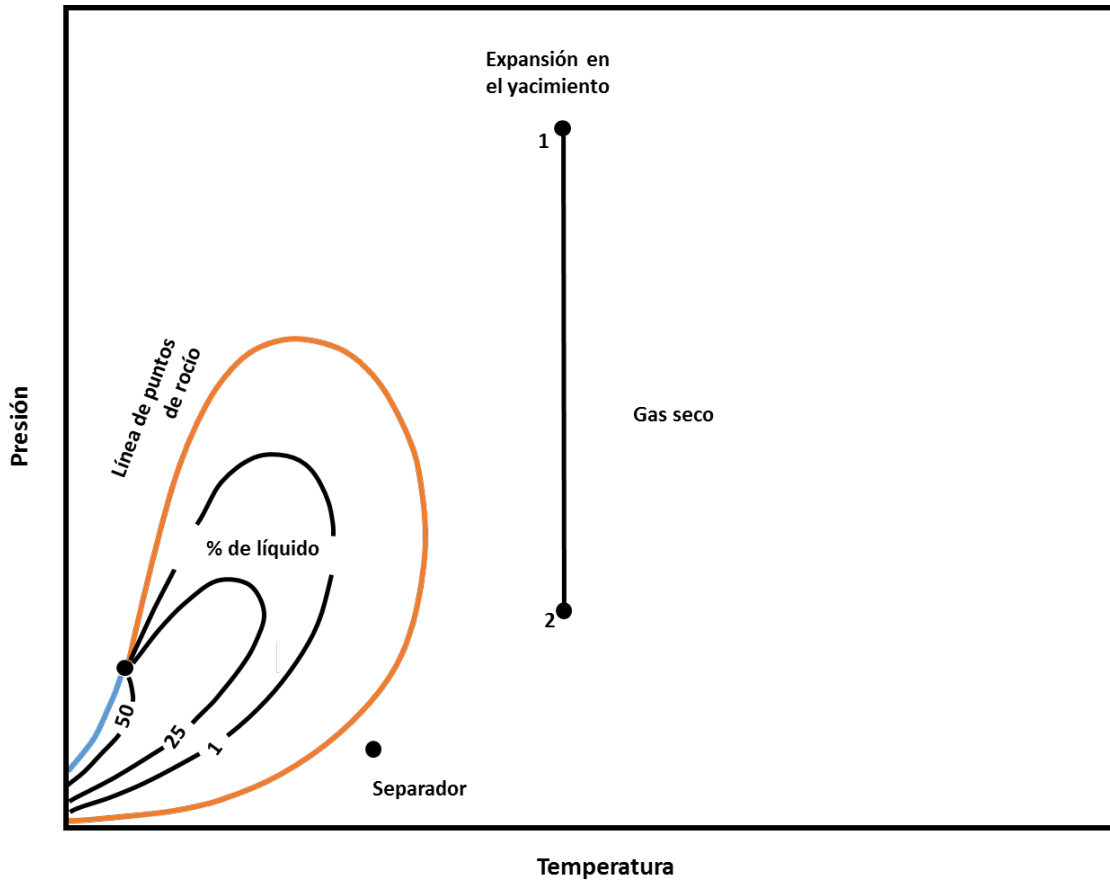


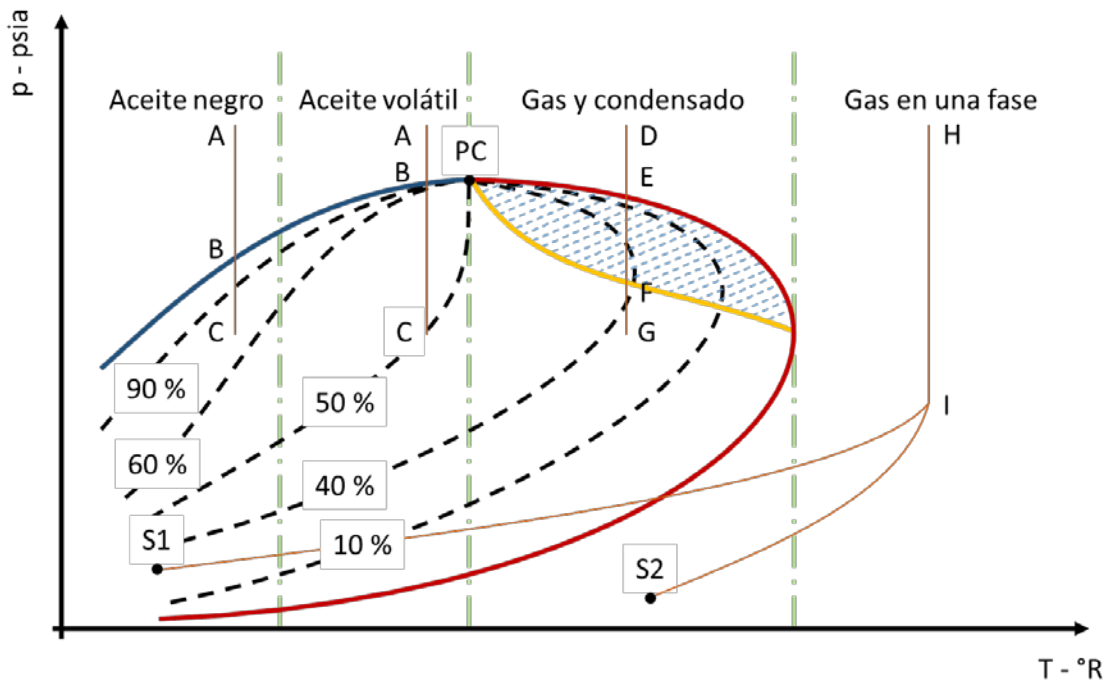
Figura 9.19. Diagrama p-T típico de un gas seco.

9.6.6 Análisis de la fracción de C_{7+} en los fluidos del yacimiento

La Fig. 9.20 muestra el comportamiento típico de cada uno de los fluidos discutidos sobre un mismo diagrama de fases genérico.

Se observa que conforme disminuye la cantidad de componentes pesados de los fluidos, las condiciones iniciales del yacimiento tienden a trasladarse a la derecha, pasando de la región de aceite a la de gas, por lo que una forma más adecuada para clasificar a los fluidos podría lograrse por el análisis de la fracción del pseudocomponente C_{7+} en los fluidos mediante el uso de un diagrama ternario.

La Tabla 9.3 muestra un ejemplo de referencia de las propiedades y composiciones típicas de los diferentes fluidos discutidos. De manera similar, se aprecia la importancia de la composición para definir cada uno de los fluidos del yacimiento.



PC = punto crítico de la mezcla S = condiciones de separación

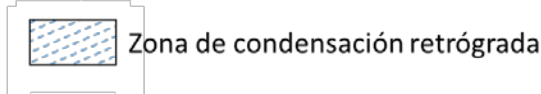


Figura 9.20. Diagrama $p-T$ genérico de los fluidos del yacimiento.

Componente	Gas Seco	Gas Húmedo	Gas Retrógrado	Aceite Volátil	Aceite Negro
CO ₂	0.10	1.41	2.37	1.82	0.02
CO ₂	2.07	0.25	0.31	0.24	0.34
CO ₂	86.12	92.46	73.19	57.60	34.62
CO ₂	5.91	3.18	7.80	7.35	4.11
CO ₂	3.58	1.1	3.55	4.21	1.01
CO ₂	1.72	0.28	0.71	0.74	0.76
CO ₂	-	0.24	1.45	2.07	0.49
CO ₂	0.50	0.13	0.64	0.53	0.43
CO ₂	-	0.08	0.68	0.95	0.21
CO ₂	-	0.14	1.09	1.92	1.61
CO ₂	-	0.82	8.21	22.57	56.40
Propiedades					
CO ₂	-	130	184	228	274
CO ₂	-	0.763	0.816	0.858	0.920

Tabla 9.3. Composición [%mol] y propiedades típicas de los fluidos petroleros.

Conclusiones

Se desarrolló el material didáctico presentando los fundamentos teóricos con bases concretas, con ilustraciones, diagramas y tablas complementarias, se presentan ejemplos y ejercicios de aplicación. Así también las presentaciones para proyección y el código para la construcción de envolventes de fases.

El equilibrio en los sistemas es necesario para poder aplicar las Leyes de la Termodinámica, las composiciones de las fases dependerán de variables, entre ellas, la temperatura, la presión, la naturaleza química y la concentración de las sustancias en caso de mezclas.

La termodinámica del equilibrio de fases busca establecer una relación entre varias propiedades, principalmente la temperatura, presión, y composición, que prevalezcan cuando dos o más fases hayan alcanzado el estado de equilibrio donde toda tendencia al cambio ha desaparecido.

Los diagramas de fase describen las condiciones a las que se presentan los estados de equilibrio de un sistema, representando gráficamente las fronteras donde las fases coexisten en equilibrio.

Las ecuaciones de estado son de gran utilidad ya que son expresiones constitutivas de la materia, partiendo del modelo de van der Waals las EDEC tratan de corregir los desvíos por fuerzas intermoleculares, volumen intermolecular y en algunos casos la polaridad de las partículas. Para resolver los sistemas simultáneos de ecuaciones no-lineales se recurre a los algoritmos tipo sustituciones sucesivas, o a algoritmos de tipo Newton.

Se presentó un ejemplo de aplicación enfocada a la clasificación de los fluidos petroleros, permitiendo identificar 5 tipos de fluidos de acuerdo a sus diagramas de fase: aceite negro, aceite ligero, gas y condensado, gas húmedo y gas seco.

Bibliografía

1. John M. Prausnitz, Rudiger N. Lichtenthaler & Edmundo Gomes de Azevedo. (1999). Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice-Hall.
2. Yunes A Cengel & Michael A Boles. (2009). Thermodynamics an Engineering Approach. Boston: Mc Graw Hill.
3. Ali Danesh. (1998). PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids. Edinburgh, Scotland: Elsevier.
4. Tarek Ahmed. (2007). Equations of State and PVT Analysis. Houston, TX: Gulf Publishing Company.
5. Abbas Firoozabadi. (1999). Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs. California, USA: McGraw-Hill.
6. R.G. Ziervogel & B.E. Poling. (1982). A simple method for constructing phase envelopes for multicomponent mixtures. Fluid Phase Equilibria, 11, 127-135.

Adjunto A: Ejemplo Rutina de cómputo

A partir del método de sustituciones sucesivas y desarrollando la ecuación 9.23 con la ecuación de estado cúbica de Van der Waals (ecuación 9.25), se desarrolló la siguiente rutina de cómputo para determinar la estabilidad de fases líquido-vapor para un sistema monocomponente.

```
Private Sub UserForm_Activate()  
End Sub  
Private Sub Aceptar_Click()  
Tc = Tc.Value  
Pc = Pc.Value  
w = w.Value  
a = 0.421875 * (R ^ 2) * (Tc ^ 2) / Pc  
b = 0.125 * R * Tc / Pc  
A  
Call EqOS  
Unload UserForm1  
End Sub  
  
Sub seleccion()  
Load UserForm1  
UserForm1.Show  
End Sub  
  
Sub EqOS()  
k = 0  
n = Application.WorksheetFunction.Round(Tc, 0)  
For i = 300 To n Step 10  
If i < n Then  
T = i  
pv = vapourpressure(T, Tc, Pc, w)  
Else  
T = Tc  
pv = Pc  
End If  
1 Call coef  
Call Roots(alpha, betha, gamma)  
If x1 = 0 Then  
zc = xc - alpha / 3 Else  
zv = Application.WorksheetFunction.Max(x1, x2, x3) - alpha / 3  
zl = Application.WorksheetFunction.Min(x1, x2, x3) - alpha / 3  
End If  
Call fugacity  
If adv = 1 Then GoTo 1  
If x1 = 0 Then  
vc = zc * R * T / pv  
Else
```

```

wv = zv * R * T / pv
vl = zl * R * T / pv
End If
Call printresults
If n < (i + 10) And Control = 0 Then
i = n - 10
Control = 1
Else
Control = 0
End If
k = k + 1
Next i
End Sub

```

```

Sub coef()
Az = a * pv / R / R / (T ^ (2))
Bz = b * pv / R / T
alpha = -Bz - 1
betha = Az
gamma = -Az * Bz
End Sub

```

```

Sub Roots(dseta As Double, eta As Double, zeta As Double)
p = -((dseta ^ 2) / 3) + eta
q = (2 / 27) * (dseta ^ 3) - (dseta * eta / 3) + zeta
disc = ((q / 2) ^ 2) + ((p / 3) ^ 3)
If disc < 0 Then
m = 2 * Sqr(-p / 3)
o = 3 * q / p / m
tetha = Application.WorksheetFunction.Acos(o) / 3
x1 = m * Cos(tetha)
x2 = m * Cos(tetha + (4 / 3) * pi)
x3 = m * Cos(tetha + (2 / 3) * pi)
adv = 0
Else
x1 = 0
If T = Tc Then xc = (-q / 2 + Sqr(disc)) ^ (1 / 3) + (-q / 2 - Sqr(disc)) ^ (1 / 3)
If i < n Then adv = 1
End If
End Sub

```

```

Sub fugacity()
If x1 = 0 Then
If adv = 1 Then
If T < Tc Then
pv = pv + 0.001
adv = 1
Else
fc = pv * Exp(zc - 1 - Log(zc - Bz) - (Az / zc))
adv = 0
End If
End If

```

```

End If
Else
flcoef = Exp(zl - 1 - Log(zl - Bz) - (Az / zl))
fvcoef = Exp(zv - 1 - Log(zv - Bz) - (Az / zv))
fl = pv * flcoef
fv = pv * fvcoef
condf = (fv / fl)
If condf < 0.999 Then
pv = fl / fvcoef
adv = 1
Elseif condf > 1.001 Then
pv = fl / fvcoef
adv = 1
Else
adv = 0
End If
End If
End Sub

```

```

Function vapourpressure(T, Tc, Pc, w)
Tr = T / Tc
KesA = 5.92714 - (6.09648 / Tr) - 1.2886 * Log(Tr) + 0.16934 * (Tr ^ 6)
KesB = 15.2518 - (15.6875 / Tr) - 13.4721 * Log(Tr) + 0.4357 * (Tr ^ 6)
vapourpressure = Pc * Exp(KesA + w * KesB)
End Function

```

```

Sub printresults()
If x1 = 0 Then
Hoja2.Cells(3, 12) = T
Hoja2.Cells(3, 13) = pv
Hoja2.Cells(3, 14) = vc
Hoja2.Cells(3, 15) = zc
Hoja2.Cells(3, 16) = fc
Else
Hoja2.Cells(3 + k, 3) = T
Hoja2.Cells(3 + k, 4) = pv
Hoja2.Cells(3 + k, 5) = vv
Hoja2.Cells(3 + k, 6) = vl
Hoja2.Cells(3 + k, 7) = zv
Hoja2.Cells(3 + k, 8) = zl
Hoja2.Cells(3 + k, 9) = fl
Hoja2.Cells(3 + k, 10) = fv
End If

```


La interfaz gráfica de la rutina indica que los datos de entrada para la ecuación 9.25. deben ser la temperatura crítica en Rankine, la presión crítica en libras por pulgada cuadrada y el factor acéntrico de la molécula.

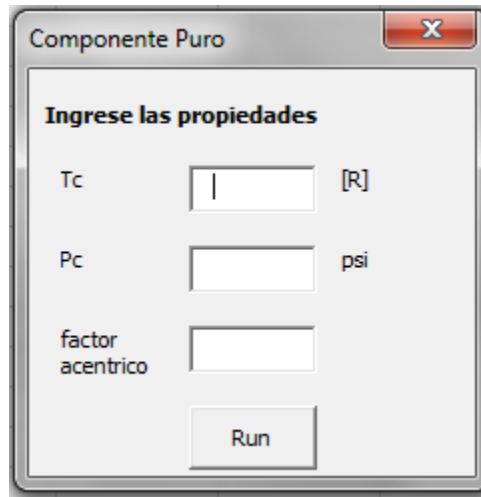


Figura A.1. Interfaz gráfica de datos de entrada.

Para un sistema de propano con las siguientes constantes se obtuvo las gráficas A.2 y A.3. Temperatura crítica: 206.06 °F. Presión crítica: 616.00 psia. Factor acéntrico: 0.1522.

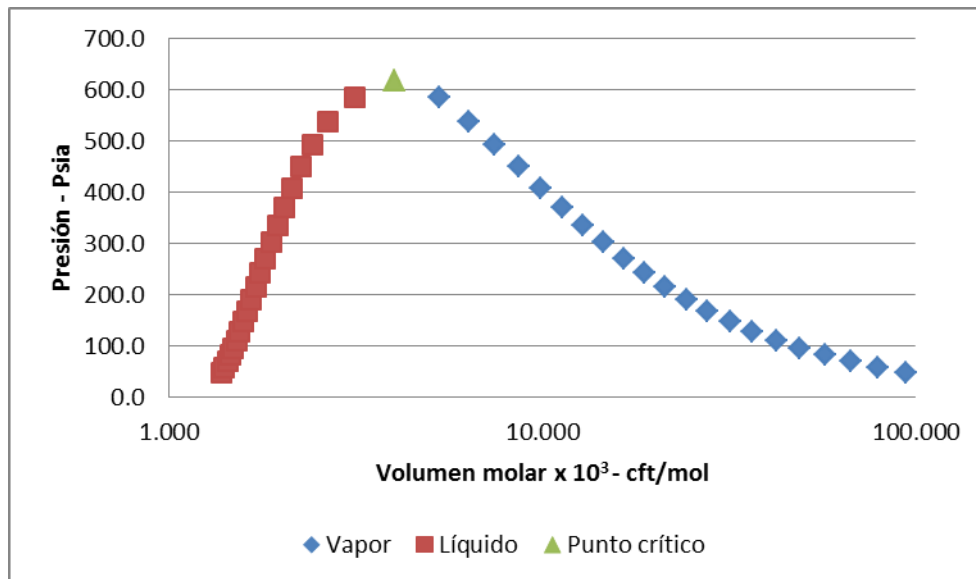


Figura A.2. Diagrama P-V_m para un sistema monocomponente de propano.

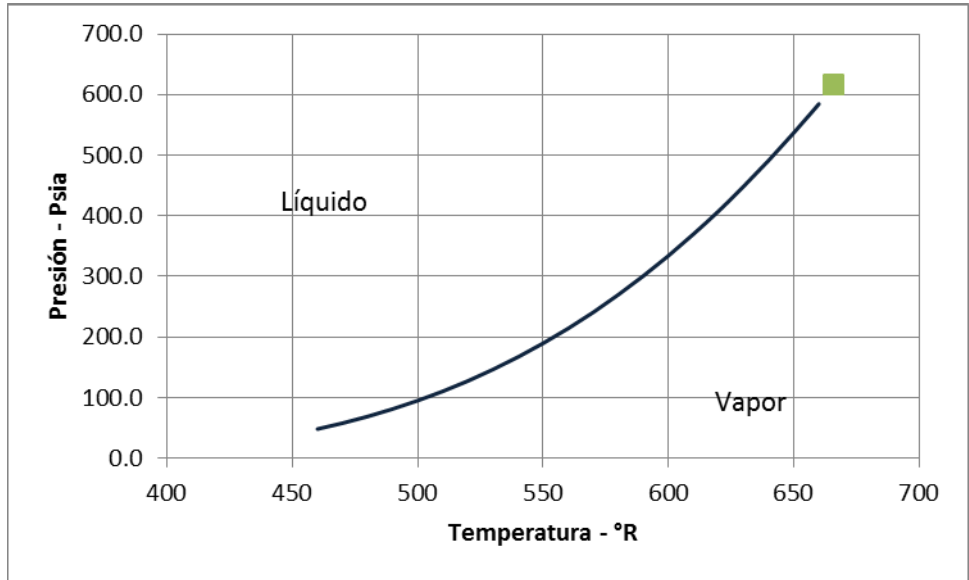


Figura A.3. Diagrama P-T para un sistema monocomponente de propano.

Para un sistema de octano con las siguientes constantes se obtuvo las gráficas A.4 y A.5. Temperatura crítica: 564.22 °F. Presión crítica: 360.70 psia. Factor acéntrico: 0.3977.

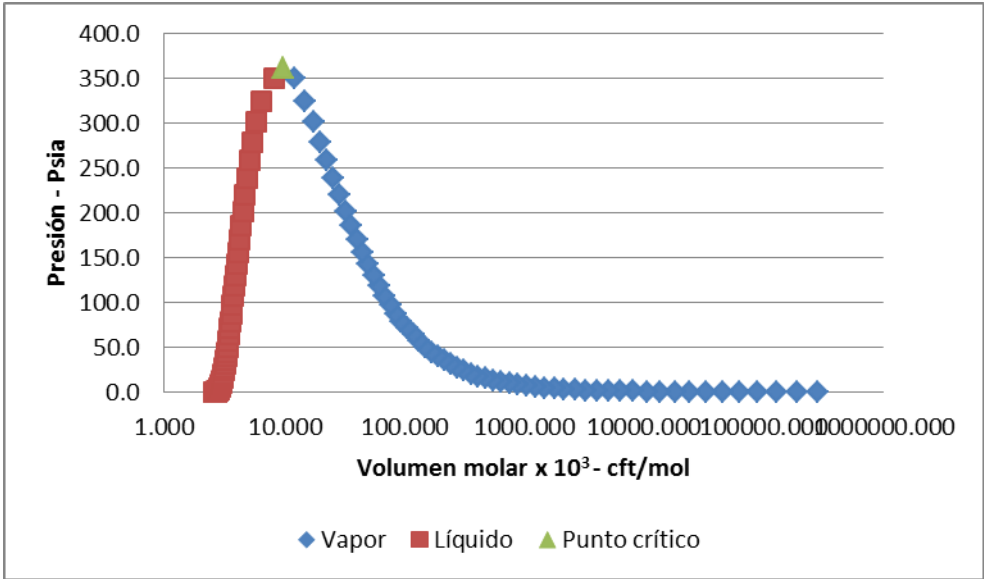


Figura A.4. Diagrama P-V_m para un sistema monocomponente de octano.

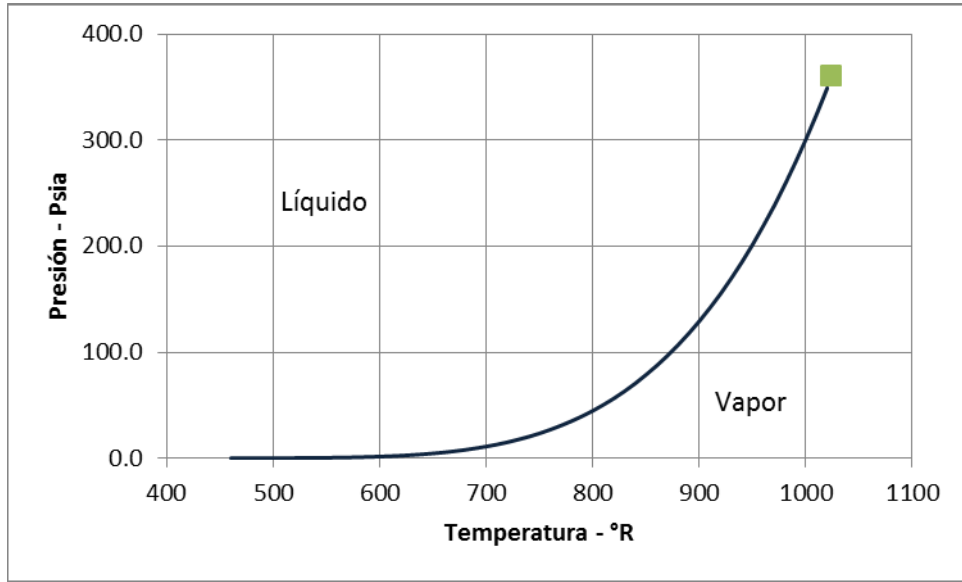


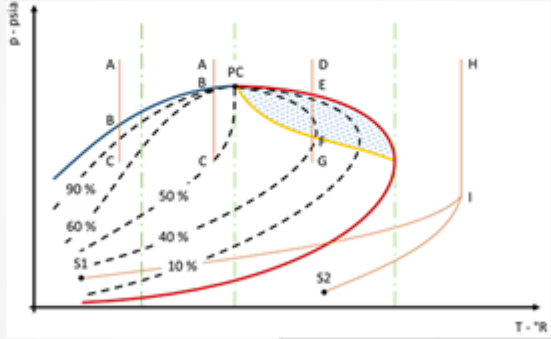


Figura A.5. Diagrama P-T para un sistema monocomponente de octano.

Adjunto B: Diapositivas para presentación



Comportamiento de sustancias y diagramas de fases



Proyecto PAPIME No. PE103116

Asesor: Héctor Erick Gallardo Ferrera
Presenta: Isaías Castro Armendáriz

9.1 Conceptos fundamentales

Para estudiar el comportamiento de las fases que pueden presentarse en un momento dado, los estudios deben acotarse a regiones específicas, denominadas *sistemas*.

Un sistema se refiere a una porción del universo que se desea estudiar, y que se encuentra constituido por uno o más componentes que se relacionan entre sí. Al resto del universo, que no es considerado dentro del marco de estudio, se le denomina *alrededores*.

Conceptos fundamentales

Los sistemas pueden clasificarse como:

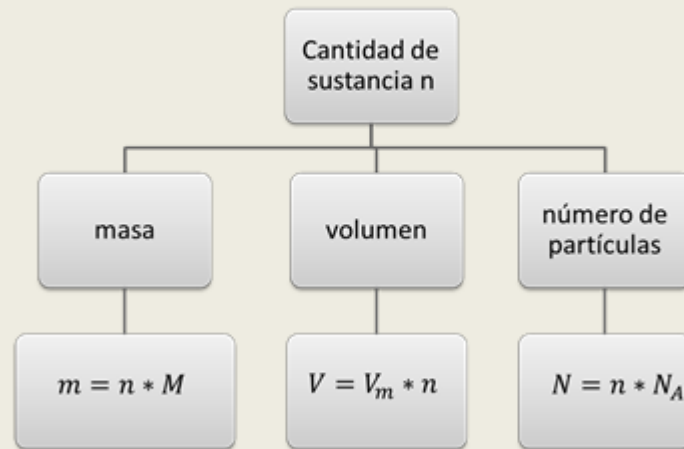
- **Sistema abierto:** cuando hay transferencia de energía y materia con los alrededores.
- **Sistema cerrado:** si sólo se transfiere energía con los alrededores.
- **Aislado:** en caso de no haber intercambio de energía o materia con los alrededores.



Conceptos fundamentales

- **La masa (m)** cantidad de materia que posee un objeto, e indica su resistencia a ser acelerado por una fuerza.
- **La cantidad de sustancia (n)** que está en función de las partículas fundamentales que constituyen una unidad de materia, usualmente es medida en moles.
- **El volumen (V)** establece el espacio y forma que ocupa la materia, y en el caso de los fluidos depende del contenedor donde se encuentre.

Conceptos fundamentales



Conceptos fundamentales

- **La temperatura (T)** refleja la cantidad de energía presente en un cuerpo, en función de su nivel de agitación intermolecular. Su magnitud suele medirse en kelvin.
- **La presión (p)** refleja el número moléculas presentes en un cuerpo. Se define como la relación que guarda una fuerza con el área en la que se distribuye, y generalmente se mide en pascales.
- **Energía (E)** es la capacidad que tiene la materia de producir un trabajo, y puede ser medida en joules.

9.2 Fases, componentes y estados de equilibrio de un sistema

Una fase se define como una parte de un sistema que es físicamente distinta de las otras, que posee fronteras fácilmente distinguibles, y cuyas propiedades intensivas se encuentran definidas a las condiciones establecidas.

Se define al **estado de equilibrio** que guardan las fases como aquel en donde desaparecen las tendencias de cambio entre ellas.

Estados de equilibrio en sistemas de un solo componente

Cuando coexisten dos fases en un sistema, el equilibrio entre ellas se alcanza cuando:

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2$$

donde μ es el potencial químico de la fase en cuestión, e indica la energía libre para que las partículas que le constituyen se muevan hacia otro subsistema

Estados de equilibrio en sistemas de un solo componente

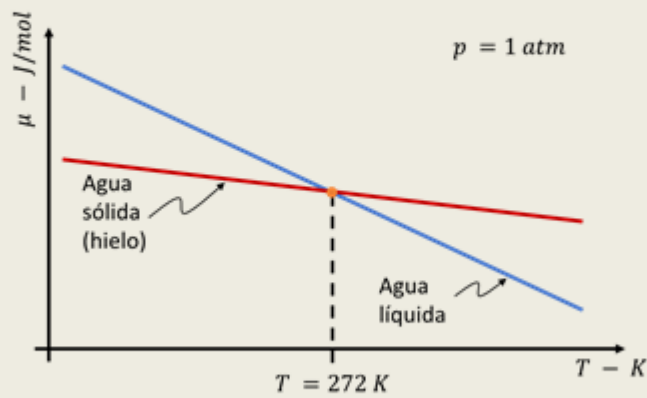


Fig. 9.1. Representación esquemática de la dependencia de la temperatura en los potenciales químicos de una sustancia (agua) en fase líquida y sólida.

Estados de equilibrio en sistemas de un solo componente

La estabilidad de los estados de equilibrio se ejemplifica en la Fig. 9.2 , mientras que el cuerpo se mantenga en una pendiente, ésta se encontrará en un estado **inestable** y rodará hasta llegar a un punto en el que su movimiento sea impedido.

Si la esfera llega a caer en una depresión que no sea el fondo, la esfera estará en un estado **metaestable** y aún podría descender si se le provee de energía adicional

Mientras que si llega al fondo, habrá encontrado un estado **estable** donde no puede haber otro descenso.

Estados de equilibrio en sistemas de un solo componente

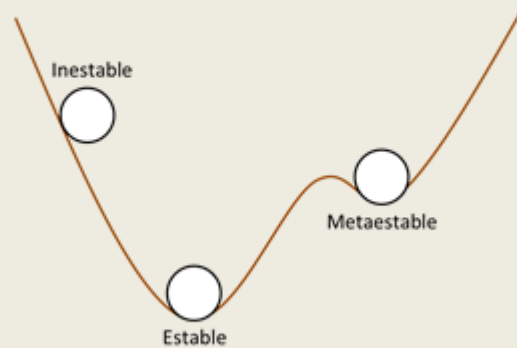


Figura 9.2. Representación de la estabilidad de un estado de equilibrio.

Estados de equilibrio en sistemas multicomponentes

Cuando los sistemas presentan más de un solo componente, la composición puede cuantificarse mediante la cantidad de sustancia presente de cada elemento en la mezcla, ya sea mediante su fracción molar (X) o másica (W)

$$X_i^P = \frac{\text{moles del componente } i \text{ en la fase } P}{\text{moles totales de la fase } P} = \frac{n_i^P}{n^P} = \frac{n_i^P}{\sum_{j=1}^C n_j^P},$$

$$W_i^P = \frac{\text{masa del componente } i \text{ en la fase } P}{\text{masa total de la fase } P} = \frac{m_i^P}{m^P} = \frac{m_i^P}{\sum_{j=1}^C m_j^P},$$

Estados de equilibrio en sistemas multicomponentes

$$X_i^T = \frac{\text{moles totales del componente } i \text{ en todas las fases}}{\text{moles totales de todo el sistema}} = \frac{\sum_{P=1}^N n_i^P}{\sum_{P=1}^N \sum_{j=1}^C n_j^P},$$

$$W_i^T = \frac{\text{masa total del componente } i \text{ en todas las fases}}{\text{masa total de todo el sistema}} = \frac{\sum_{P=1}^N m_i^P}{\sum_{P=1}^N \sum_{j=1}^C m_j^P}.$$

Estas cuatro ecuaciones deben cumplir que:

$$\sum_{i=1}^C X_i^P = 1, \quad \sum_{i=1}^C W_i^P = 1, \quad \sum_{i=1}^C X_i^T = 1, \quad \sum_{i=1}^C W_i^T = 1$$

La entropía en el comportamiento de fases de los sistemas

La **entropía** se relaciona con el orden en la estructura molecular y cómo ocurren las interacciones entre las moléculas de un sistema.

Cuando las partículas se encuentran en condiciones en las que las fuerzas de repulsión y el desorden gobiernan su estado de agregación, el sistema tenderá a existir como un gas y poseerá una mayor entropía que si aumentan los efectos de la atracción y el orden, que contrariamente propician que la materia se mantenga como un sólido.

La entropía en el comportamiento de fases de los sistemas

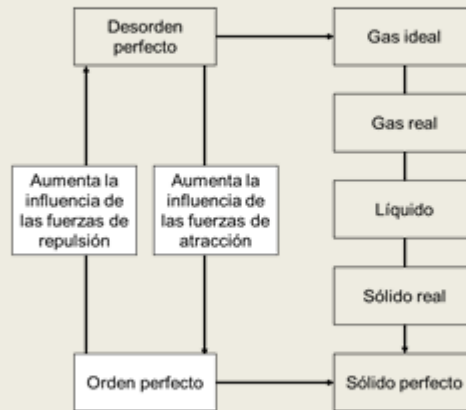


Figura 9.3. Estados de agregación de la materia de acuerdo con la influencia de las fuerzas de atracción y repulsión que existen entre las partículas que le constituyen.

La entropía en el comportamiento de fases de los sistemas

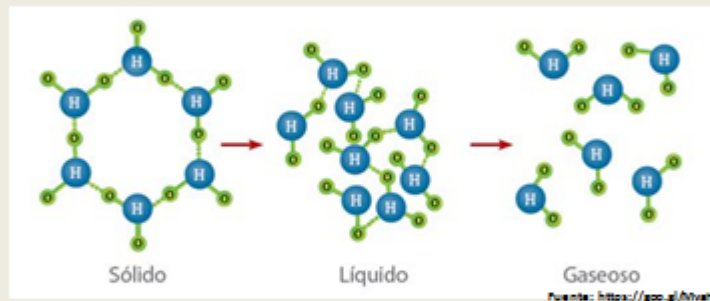


Figura 9.3.1. Estructura molecular de la materia según su nivel de entropía

La entropía en el comportamiento de fases de los sistemas

El incremento en la temperatura de un cuerpo sólido propiciará que la agitación entre sus moléculas sea mayor, y la entropía cambiará hasta llegar al punto de fusión, en el que se romperá la estructura sólida del cuerpo y se generará líquido.

Al no tener un volumen definido, las interacciones entre las moléculas del fluido incrementarán, y con ellas el nivel de desorden del sistema. En este punto, justo donde se rompe con la estructura ordenada del cuerpo sólido, se observa un incremento discontinuo en la entropía.

La entropía en el comportamiento de fases de los sistemas

Si el proceso continúa y se incrementa la temperatura del líquido hasta llegar al punto de vaporización, el cambio de fase a un vapor con un nivel de agitación molecular mayor nuevamente provocará un salto discontinuo en la entropía

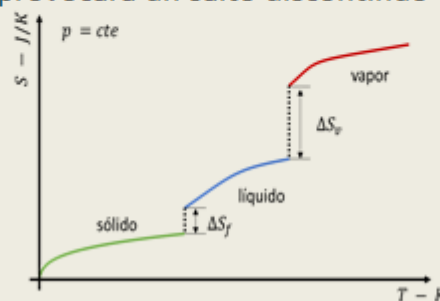


Figura 9.4. Comportamiento de la entropía durante los cambios de fase en un sistema. El incremento es mayor en la transición líquido-gas que en la transición sólido-líquido.

9.3 Implicaciones para los diagramas de fase

Una forma conveniente de describir las condiciones a las que se presentan los estados de equilibrio de un sistema es mediante el uso de diagramas de fase.

Estos son representaciones de las fronteras a las que existen las fases respecto a un conjunto de variables (presión, temperatura, densidad, composición, entre otras)

Sistemas mono-componente

En un diagrama de fases presión-Temperatura de un componente puro se pueden identificar las regiones en que la sustancia puede existir como sólido, líquido o vapor.

Estas se encuentran limitadas por tres curvas:

- Curva de Sublimación
- Curva de vaporización
- Curva de fusión

Sistemas mono-componente

1. **Curva de sublimación.** Indica las condiciones a las que coexisten un sólido con su vapor en condiciones de equilibrio en un sistema.
2. **Curva de vaporización.** Muestra las condiciones a las que coexisten un líquido con su vapor en condiciones de equilibrio en un sistema.
3. **Curva de fusión.** Muestra las condiciones a las que coexisten un sólido con su líquido en condiciones de equilibrio en un sistema.

Sistemas mono-componente

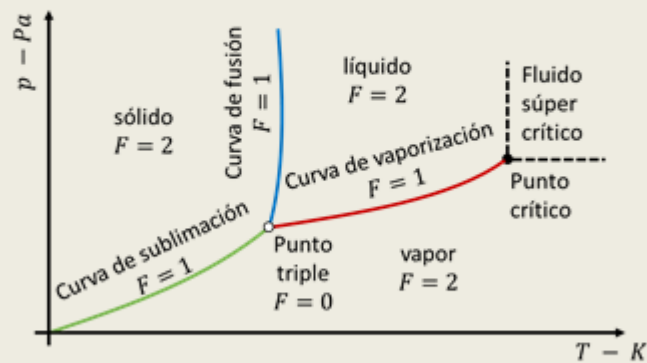


Figura 9.5. Diagrama de fases $p-T$ de un componente puro.

Sistemas mono-componente

El punto donde convergen las tres curvas se denomina punto triple, muestra las condiciones a las que las tres fases del sistema pueden coexistir en equilibrio.

El último punto de la curva de vaporización esquematiza las condiciones del punto crítico, representa el límite en el que puede distinguirse una fase líquida de una en fase vapor

Sistemas mono-componente

La fig. 9.9 muestra el comportamiento tridimensional de los diagramas presión-volumen-temperatura para un componente puro.

La formación de los sólidos en un sistema depende de las condiciones de presión y temperatura a las que se forman sus cristales.

Sistemas mono-componente

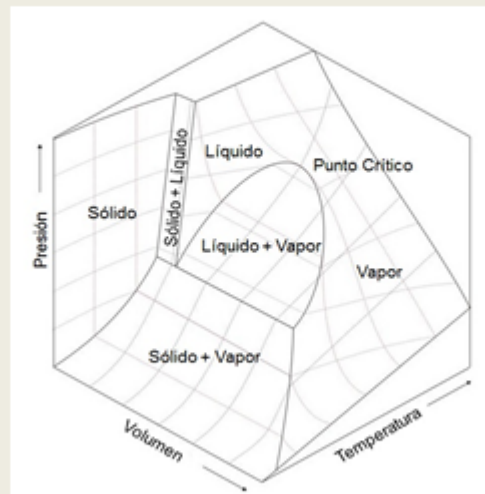


Figura 9.9. Diagrama $p - V - T$ de un sistema de un solo componente.

Diagramas composicionales para sistemas multicomponente

El comportamiento $p - T$ de los sistemas multicomponente resulta ligeramente más complejo que el de los sistemas puros por la interacción de sus moléculas.

La Fig. 9.10 muestra un diagrama típico de presión-composición para una mezcla de dos componentes A y B a una temperatura constante.

Diagramas composicionales para sistemas multicomponente

Los puntos por encima de la envolvente indican las condiciones a las cuales la mezcla existe como una Fase 1; las combinaciones de composición y presión por debajo de la envolvente indican las condiciones a las que la mezcla se encuentra completamente en la Fase 2

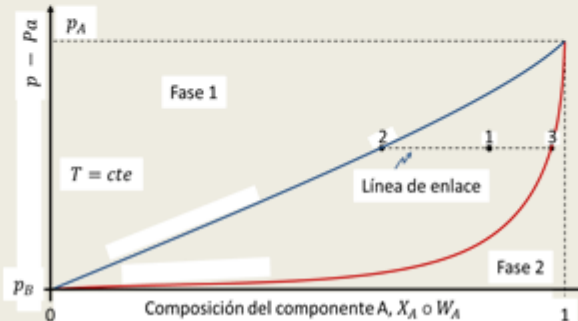


Figura 9.10. Diagrama p – composición de un sistema de dos componentes o binario.

Diagramas composicionales para sistemas multicomponente

En un diagrama temperatura-composición para un sistema de dos componentes A y B, el valor de la temperatura cuando el sistema se constituye por un solo componente puede hacer referencia a la de fusión, vaporización o sublimación de A o B.

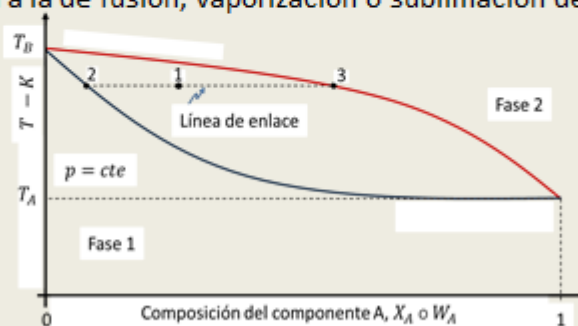


Figura 9.11. Diagrama T – composición de un sistema de dos componentes o binario

Diagramas composicionales para sistemas multicomponente

Para sistemas de más de dos componentes, pueden analizarse los efectos composicionales sobre un diagrama ternario.

Estos tienen forma de triángulos equiláteros, en cuyos ejes se indica la fracción de un componente del cero a uno, y se construyen estableciendo los estados de equilibrio que pueden ocurrir con diferentes composiciones a una misma p y T .

La convención usual en los diagramas ternarios es graficar el componente más ligero en la cima del diagrama, y el más pesado en la parte izquierda inferior.

Diagramas composicionales para sistemas multicomponente

Cada uno de los lados del triángulo representa una mezcla de dos componentes, y los valores en su interior muestran las posibles combinaciones de los tres componentes.

La composición en cualquier punto puede ser determinada mediante líneas perpendiculares a los lados del diagrama

Diagramas composicionales para sistemas multicomponente

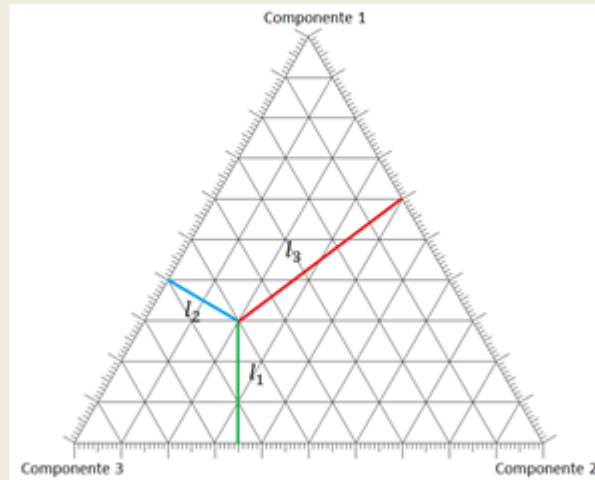


Figura 9.12. Esquematización del uso de un diagrama ternario.

Diagramas composicionales para sistemas multicomponente

La aplicación de los diagramas ternarios puede extenderse a sistemas de más de tres componentes mediante el uso de pseudo-componentes, estos son agrupaciones de elementos que constituyen al sistema con características similares.

La Fig. 9.13 muestra las características típicas de los diagramas ternarios para un sistema que forma dos fases a una T y p constantes. La curva binodal indica las condiciones a las que dos fases distintas coexisten

Diagramas composicionales para sistemas multicomponente

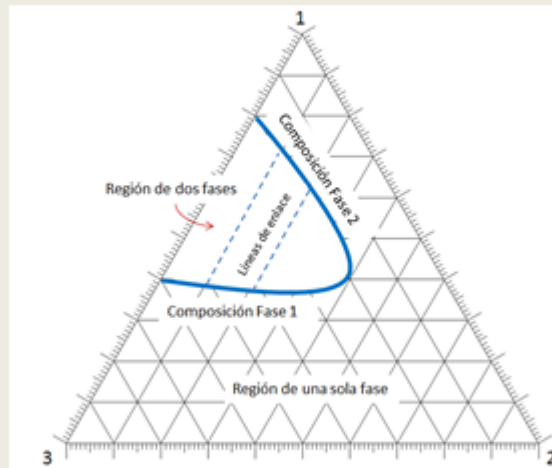


Figura 9.13. Esquematación del uso de un diagrama ternario.

9.4 Problemas de equilibrio líquido - vapor

En el caso particular de los sistemas líquido-vapor, una forma conveniente de expresar los estados de equilibrio es mediante la fugacidad entre las fases (f).

La fugacidad de una fase se define como el valor de presión requerido para que, a una T dada, las propiedades de un sistema satisfagan la ecuación de un gas ideal. Esto permite expresarla en términos de un factor de ajuste denominado **coeficiente de fugacidad ϕ**

$$f^{P_1} = \phi^P p$$

Problemas de equilibrio líquido - vapor

y éste mide la desviación de la energía libre del subsistema real respecto a la que tendría si fuera un gas ideal. Esta propiedad puede estimarse en términos del factor de desviación Z como:

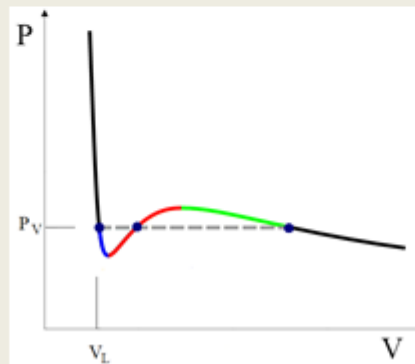
$$\ln|\phi^P| = \ln\left|\frac{f^P}{p}\right| = \int_{p_0}^p \frac{(Z^P - 1)}{p} dp$$

donde el factor de desviación Z se define como el volumen que ocuparían las moléculas de una sustancia real, a la presión y temperatura imperantes, respecto del que ocuparían si éstas fueran un gas ideal a las mismas condiciones.

$$Z^P = \frac{V^P(n^P, p, T)}{V^{GAS\ IDEAL}(n^P, p, T)}$$

9.5 Uso de Ecuaciones Cúbicas en cálculos de equilibrio líquido-vapor

Una ecuación de estado (EDE) es una expresión constitutiva de la materia que relaciona las variables de presión, volumen y temperatura, por lo que es posible describir el estado de un sistema a través de ellas.



Cálculos para sistemas puros

Muchas EDE pueden ser representadas por una forma extendida del modelo de van der Waals para componentes puros como:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T, T_c, \omega)}{v^2 + \delta v - \epsilon^2}$$

donde α representan a las fuerzas intermoleculares, definidas como:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad \alpha = [1 + m]^2$$

Mientras que b representa el volumen intermolecular:

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{p_c}$$

Cálculos para sistemas puros

EDE	δ	ϵ	Ω_a	Ω_b	Parámetros
Van der Waals (VDW, 1883)	0	0	27/64	1/8	2: a, b
Redlich-Kwong (RK, 1949)	b	0	0.42748	0.08664	2: a, b
Soave (SRK, 1972)	b	0	0.42748	0.08664	3: a, b, α
Peng-Robinson (PR, 1976)	$2b$	b	0.45724	0.07790	3: a, b, α
Patel-Teja (PT, 1982)	$b + c$	\sqrt{bc}	$f(\omega)$	$f(\omega)$	4: a, b, c, α

Tabla 9.1. Parámetros para modelos de EDEC comúnmente utilizados.

Cálculos para sistemas puros

EDE	m
VDW	0
RK	$1/\sqrt{T/T_c}$
SRK	$(0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_c})$
PR	$\begin{cases} (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_c}), & \omega < 0.694 \\ (0.3796 + 1.485\omega - 0.1644\omega^2 + 0.01667\omega^3)(1 - \sqrt{T/T_c}), & \omega > 0.694 \end{cases}$
PT	$(0.452413 + 1.30982\omega - 0.295937\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_c})$

Tabla 9.2. Funciones para estimar el parámetro m para las EDEC's de la Tabla 9.1.

Cálculos para sistemas multicomponentes

Para el caso de las mezclas, deben usarse promedios ponderados de las propiedades de cada especie. Para esto se utilizan reglas de mezclado derivadas de diferentes criterios estadísticos.

Cálculos para sistemas multicomponentes

$$a_{mix}^F = \sum_i^N \sum_j^N X_i^F X_j^F \sqrt{a_i^F a_j^F} (1 - d_{ij}) ,$$

$$b_{mix}^F = \sum_i^N X_i^F b_i^F ,$$

$$\delta_{mix}^F = \sum_i^N X_i^F \delta_i^F ,$$

$$\epsilon_{mix}^F = \sum_i^N X_i^F \epsilon_i^F ,$$

$$d_{ij} = \psi_i \left[1 - \left(2 \frac{v_{c_i}^{1/6} v_{c_j}^{1/6}}{v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3}} \right)^6 \right]$$

Cálculos para sistemas multicomponentes

La solución de la ecuación de fugacidad en términos del factor de desviación Z extendida al caso de las mezclas resulta en:

$$\ln|\phi_i| = \frac{a_{D\ mix}}{(\delta_{D\ mix}^2 + 4\epsilon_{D\ mix}^2)^{1/2}} \left[\frac{\Delta\delta_i \delta_{D\ mix}^2 + 4\Delta\epsilon_i \epsilon_{D\ mix}^2}{\delta_{D\ mix}^2 + 4\epsilon_{D\ mix}^2} - \Delta a_i \right] \times$$

$$\ln \left| \frac{2Z + \delta_{D\ mix} + (\delta_{D\ mix}^2 + 4\epsilon_{D\ mix}^2)^{1/2}}{2Z + \delta_{D\ mix} - (\delta_{D\ mix}^2 + 4\epsilon_{D\ mix}^2)^{1/2}} \right| - \ln|Z - b_{D\ mix}| + \frac{\Delta b_i b_{D\ mix}}{Z - b_{D\ mix}} -$$

$$\frac{a_{D\ mix}}{\delta_{D\ mix}^2 + 4\epsilon_{D\ mix}^2} \left[\frac{2(2Z + \delta_{D\ mix})\Delta\epsilon_i \epsilon_{D\ mix}^2 + (\delta_{D\ mix} Z - 2\epsilon_{D\ mix}^2)\Delta\delta_i \delta_{D\ mix}}{Z^2 + \delta_{D\ mix} Z - \epsilon_{D\ mix}^2} \right]$$

Algoritmos de solución

Debido que en la solución de estos problemas se tienen sistemas simultáneos de ecuaciones no-lineales, normalmente se utilizan dos tipos de métodos:

1. derivados de algoritmos tipo sustituciones sucesivas.
2. derivados de algoritmos tipo Newton

Algoritmos de solución

Los métodos más populares, y fáciles de implementar, son los de sustituciones sucesivas. Sin embargo, estos pueden resultar lentos en algunas condiciones de interés.

En estos casos, puede optarse por el método de Newton-Raphson (que posee una mejor tasa de convergencia) o implementar un procedimiento para acelerar la convergencia de las sustituciones.

Algoritmos de solución

Los métodos de Newton para más de una variable requieren encontrar los $n \times n$ elementos de una matriz Jacobiana en cada paso iterativo. Esto puede resultar en el consumo excesivo de recursos computacionales.

Adicionalmente, el método requiere de un muy buen estimado (cercano a la solución real) para garantizar la convergencia a valores reales. Esto no siempre es posible, especialmente al inicio del procedimiento.

9.6 Ejercicio de aplicación: clasificación de los fluidos petroleros

La naturaleza y composición de los hidrocarburos dependen de su ambiente de formación, así como de las condiciones geológicas de alojamiento; por lo que el comportamiento PVT de cada mezcla de es único. No obstante es posible clasificarlos de acuerdo a sus propiedades y composición.

Ejercicio de aplicación: clasificación de los fluidos petroleros

La forma general del diagrama $p - T$ para los fluidos petroleros se muestra en la Fig. 9.14. Las curvas dentro de la región de dos fases del diagrama se denominan **líneas de saturación**, e indican las condiciones a las que la mezcla existe con un mismo porcentaje de volumen líquido (VL).

El caso límite de las mismas corresponden a las curvas de burbujeo y rocío, que indican proporciones del 100 y cero por ciento del VL respectivamente. Todas las curvas convergen al punto crítico (PC).

Ejercicio de aplicación: clasificación de los fluidos petroleros

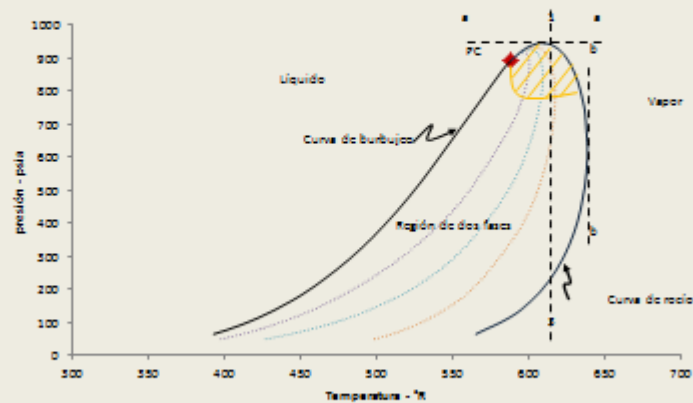


Figura 9.14. Diagrama de fases $p - T$ de una mezcla de fluidos petroleros.

Ejercicio de aplicación: clasificación de los fluidos petroleros

Fuera de la envolvente de fases, en el diagrama de la Figura 9.14, la línea \overline{aa} se denomina **cricondenbara** y la \overline{bb} , **cricondenterma**. Estas muestran la máxima presión y temperatura, respectivamente, a la que las fases líquido y vapor de una mezcla existen a condiciones de equilibrio.

A la región definida por el cambio de concavidad en las curvas de calidad de la mezcla en un diagrama $p - T$, y que en la Figura 9.14 se encuentra representada por una región sombreada, se le conoce como **zona de condensación retrograda**.

Aceite negro

Los sistemas de aceite negro se constituyen por una amplia gama de especies químicas, muchas de las que incluyen moléculas largas, pesadas, y no-volátiles. Esto provoca que los fluidos posean una coloración oscura, razón por la que reciben su nombre; sin embargo, estos aceites no siempre son de color negro.

La Fig. 9.15 muestra el diagrama típico $p - T$ de un aceite negro. La línea $\overline{123}$ indica el proceso de abatimiento isotérmico en el yacimiento, y se incluyen las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentra el separador a condiciones de superficie.

Aceite negro

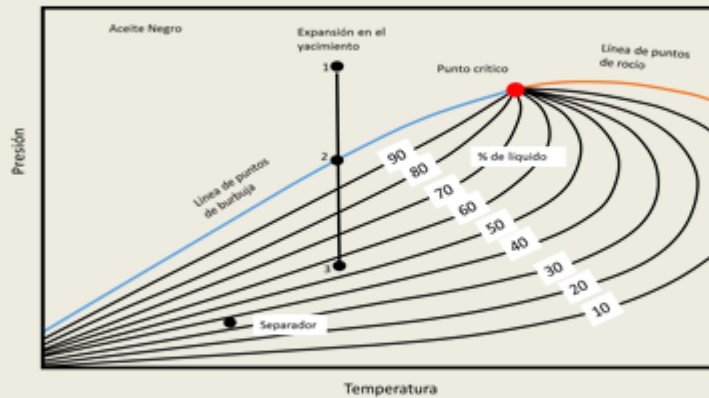


Figura 9.15. Diagrama p-T típico de un aceite negro.

Aceite volátil

Los sistemas de aceite volátil se constituyen por una mayor cantidad de componentes intermedios (entre etano y el hexano) que los aceites negros, por lo que se reduce la cantidad de moléculas pesadas.

La Fig. 9.16 muestra el diagrama $p - T$ típico de un sistema de aceite volátil. Una característica notoria es que las líneas de calidad están muy próximas entre sí cerca de la línea de burbujeo. Además, la temperatura del yacimiento se encuentra más próxima al punto crítico que en el diagrama de un aceite negro.

Aceite volátil

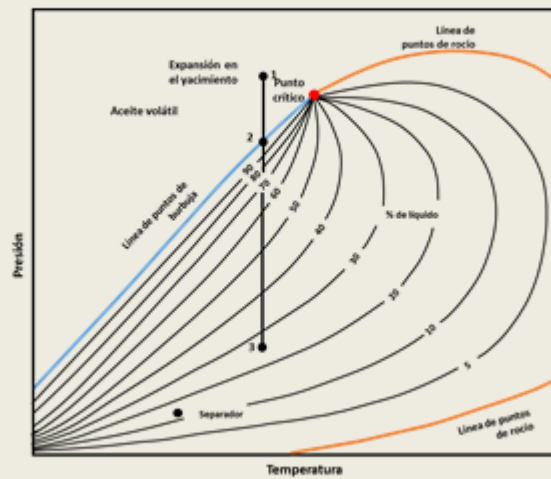


Figura 9.16. Diagrama p-T típico de un aceite volátil

Gas y condensado

La Fig. 9.17 muestra un diagrama $p - T$ típico de un sistema de gas y condensado; caso que se presenta cuando la temperatura del yacimiento cae entre el punto crítico y la cricondenterma.

Gas y condensado

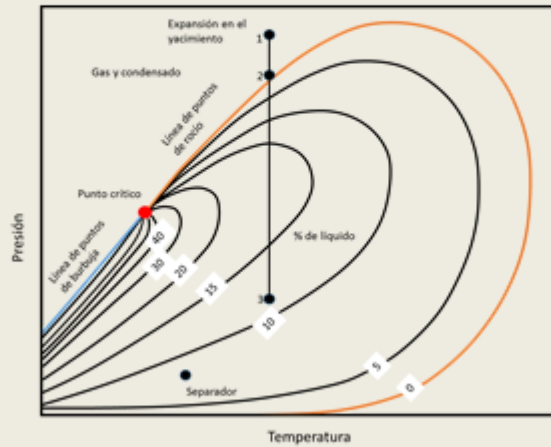


Figura 9.17. Diagrama p-T típico de un sistema de gas y condensado.

Gas húmedo

La Fig. 9.18 muestra un diagrama p-T típico de un gas húmedo. En este caso la temperatura del yacimiento es mayor a la cricondenterma, por lo que no se forma líquido en el yacimiento; pero las condiciones de separación indican que se formara condensado en el trayecto a la superficie.

Los líquidos condensados producidos poseen un rango de densidades API similares a los sistemas de gas y condensado. Sin embargo, su valor permanece constante a lo largo de la explotación del yacimiento. El color de los líquidos normalmente es transparente.

Gas húmedo

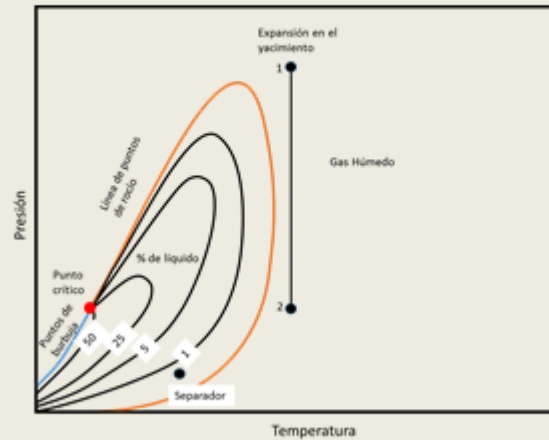


Figura 9.18. Diagrama p-T típico de un gas húmedo.

Gas seco

Un sistema de gas seco se compone principalmente de metano con algunos intermedios. La Fig. 9.19 muestra un diagrama $p - T$ típico de estos fluidos. En este caso la temperatura del yacimiento es mayor a la cricondenterma, y las condiciones de separación no se encuentran dentro de la envolvente de fases. Esto indica que no se forman condensados en ningún punto.

Gas seco

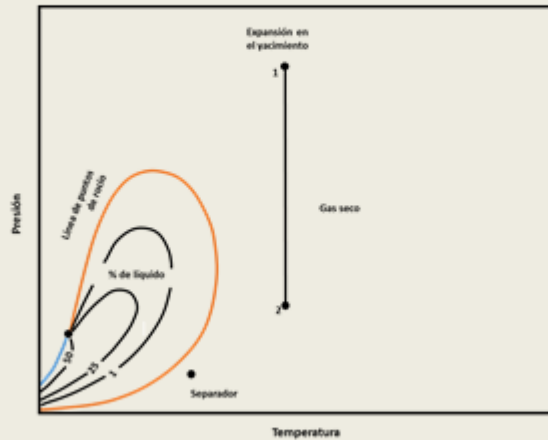


Figura 9.19. Diagrama p-T típico de un gas seco.

Análisis de la fracción de C₇₊ en los fluidos del yacimiento

La Fig. 9.20 muestra el comportamiento típico de cada uno de los fluidos discutidos sobre un mismo diagrama de fases genérico.

Se observa que conforme disminuye la cantidad de componentes pesados de los fluidos, las condiciones iniciales del yacimiento tienden a trasladarse a la derecha, pasando de la región de aceite a la de gas, por lo que una forma más adecuada para clasificar a los fluidos podría lograrse por el análisis de la fracción del pseudocomponente C₇₊ en los fluidos mediante el uso de un diagrama ternario.

Análisis de la fracción de C7+ en los fluidos del yacimiento

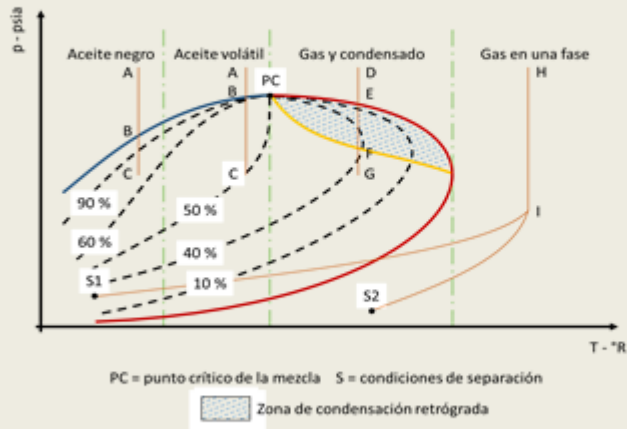


Figura 9.20. Diagrama $p-T$ genérico de los fluidos del yacimiento.

Análisis de la fracción de C7+ en los fluidos del yacimiento

La Tabla 9.3 muestra un ejemplo de referencia de las propiedades y composiciones típicas de los diferentes fluidos discutidos. De manera similar, se aprecia la importancia de la composición para definir cada uno de los fluidos del yacimiento.

Análisis de la fracción de C7+ en los fluidos del yacimiento

Componente	Gas Seco	Gas Húmedo	Gas Retrógrado	Aceite Volátil	Aceite Negro
CO ₂	0.10	1.41	2.37	1.82	0.02
N ₂	2.07	0.25	0.31	0.24	0.34
C ₁	86.12	92.46	73.19	57.60	34.62
C ₂	5.91	3.18	7.80	7.35	4.11
C ₃	3.58	1.1	3.55	4.21	1.01
i - C ₄	1.72	0.28	0.71	0.74	0.76
n - C ₄	-	0.24	1.45	2.07	0.49
i - C ₅	0.50	0.13	0.64	0.53	0.43
n - C ₅	-	0.08	0.68	0.95	0.21
n - C ₆	-	0.14	1.09	1.92	1.61
C ₇₊	-	0.82	8.21	22.57	56.40
Propiedades					
M _{C7+}	-	130	184	228	274
Y _{C7+}	-	0.763	0.816	0.858	0.920

Tabla 9.3. Composición [%mol] y propiedades típicas de los fluidos petroleros.

Ejemplo: Rutina de cómputo

A partir del método de sustituciones sucesivas y desarrollando la ecuación 9.23 con la ecuación de estado cúbica de Van der Waals (ecuación 9.25), se desarrolló la siguiente rutina de cómputo para determinar la estabilidad de fases líquido-vapor para un sistema monocomponente. (Adjunto A)

Ejemplo: Rutina de cómputo

Para un sistema monocomponente de octano se obtuvieron los siguientes diagramas.

Propiedades molécula de octano:

Tc: 206.06 °F

Pc: 616.00 psia

w: 0.1522

Ejemplo: Rutina de cómputo

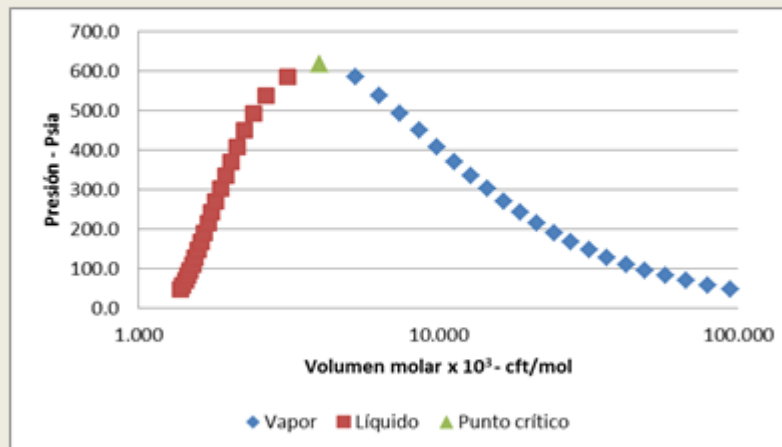


Figura A.2. Diagrama P-V_m para un sistema monocomponente de propano.

Ejemplo: Rutina de cómputo

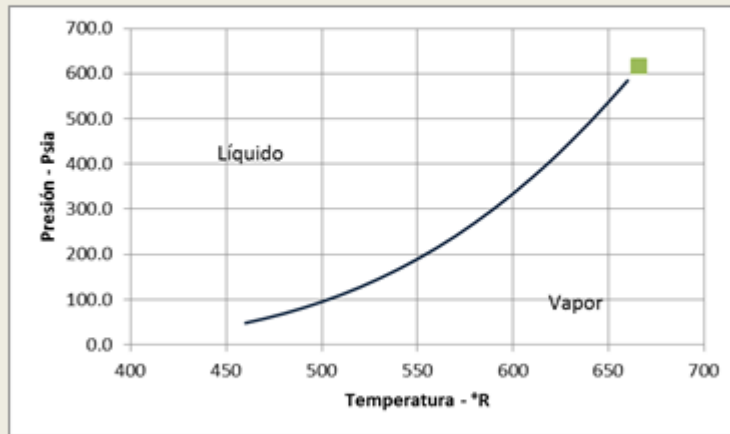


Figura A.3. Diagrama P-T para un sistema monocomponente de propano.

Conclusiones

- El equilibrio en los sistemas es necesario para poder aplicar las Leyes de la Termodinámica, las composiciones de las fases dependerán de variables, entre ellas, la temperatura, la presión, la naturaleza química y la concentración de las sustancias en caso de mezclas.
- La termodinámica del equilibrio de fases busca establecer una relación entre varias propiedades, principalmente la temperatura, presión, y composición, que prevalezcan cuando dos o más fases hayan alcanzado el estado de equilibrio donde toda tendencia al cambio ha desaparecido.
- Los diagramas de fase describen las condiciones a las que se presentan los estados de equilibrio de un sistema, representando gráficamente las fronteras donde las fases coexisten en equilibrio.

Conclusiones

- Las ecuaciones de estado son de gran utilidad ya que son expresiones constitutivas de la materia, partiendo del modelo de van der Waals las EDEC tratan de corregir los desvíos por fuerzas intermoleculares, volumen intermolecular y en algunos casos la polaridad de las partículas. Para resolver los sistemas simultáneos de ecuaciones no-lineales se recurre a los algoritmos tipo sustituciones sucesivas, o a algoritmos de tipo Newton.

Bibliografía

1. John M. Prausnitz, Rudiger N. Lichtenthaler & Edmundo Gomes de Azevedo. (1999). Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice-Hall.
2. Yunes A Cengel & Michael A Boles. (2009). Thermodynamics an Engineering Approach. Boston: Mc Graw Hill.
3. Ali Danesh. (1998). PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids. Edinburgh, Scotland: Elsevier.
4. Tarek Ahmed. (2007). Equations of State and PVT Analysis. Houston, TX: Gulf Publishing Company.
5. Abbas Firoozabadi. (1999). Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs. California, USA: McGraw-Hill.
6. R.G. Ziervogel & B.E. Poling. (1982). A simple method for constructing phase envelopes for multicomponent mixtures. Fluid Phase Equilibria, 11, 127-135.