

# Método para elaborar una envolvente de fases para mezclas multi-componente optimizando la solución en la cercanía del punto crítico

*Ing. Héctor Erick Gallardo Ferrera*  
*M. en I. Alfredo León García*  
*Dr. Fernando Samaniego Verduzco*  
 UNAM

Información del artículo: Recibido: enero 2013-aceptado: noviembre 2013

## Resumen

En este trabajo se discute una metodología para la construcción completa de una envolvente de fases vapor-líquido de manera estable y precisa mediante una modificación al método de Newton-Raphson (N-R). Se presentan algunos casos para la validación de este método, utilizando para ello un algoritmo computacional desarrollado en este estudio para simplificar los cálculos y facilitar el análisis.

**Palabras clave:** Equilibrio de fases de fluidos, envolvente de fases, constantes de equilibrio, cálculos flash, cálculos de equilibrio en las cercanías al punto crítico.

## A phase envelope constructing method for multi-component mixtures by optimizing the solution near the critical point

### Abstract

This work discusses a stable and accurate methodology for constructing a complete vapor-liquid phase envelope with a modified Newton-Raphson (N-R) method. Some cases are presented for the validation of the method, for which a computer algorithm was developed to simplify the calculations and facilitate the analysis.

**Keywords:** Fluid phase equilibria, liquid-vapor phase envelope, K-values, equilibrium constants, flash calculations, near critical point equilibrium calculations.

### Introducción

Conocer el comportamiento de las fases de los fluidos petroleros es indispensable para poder llevar a cabo diversas actividades en la industria, como el diseño de instalaciones de producción, la estimación de los volúmenes originales de hidrocarburos en un campo, o la simulación del comportamiento de los yacimientos, por mencionar algunas<sup>1</sup>. Por ello, al ingeniero petrolero le resulta de gran interés contar con un diagrama presión-temperatura (p-T) representativo de los fluidos que existen en un yacimiento,

el cual es esencial para determinar el tipo de yacimiento al que corresponde el campo en estudio.

Para obtener estas envolventes de fase es necesario realizar mediciones costosas de laboratorio, empleando equipos para la realización de experimentos de presión-volumen-temperatura (PVT)<sup>2</sup>. Aunado a esto, dado que la explotación de un campo petrolero se realiza mediante la extracción de hidrocarburos, los resultados obtenidos en el laboratorio serán estrictamente válidos mientras se conserve la composición de la mezcla utilizada para las

mediciones. En la práctica, esto únicamente se cumple en los yacimientos de gas y en los de aceite bajo-saturado, ya que al emerger una nueva fase en la mezcla de hidrocarburos, la otra comenzará a experimentar un proceso de empobrecimiento que ocasiona cambios en la composición de los fluidos del yacimiento<sup>1</sup>.

Dadas las herramientas de cómputo actuales (una vez que se cuenta con los resultados de un experimento PVT representativo de los fluidos de los hidrocarburos del yacimiento<sup>3, 4</sup>), es posible, partiendo del análisis composicional de los fluidos y caracterizando a la fracción  $C_{7+}$ , resolver las ecuaciones de equilibrio termodinámico y generar las envolventes  $p - T$ .

Este trabajo presenta una modificación al método de N-R de una variable para el cálculo del equilibrio de fases en la vecindad del punto crítico, misma que está basada en el comportamiento de las constantes de equilibrio y la relación entre las fugacidades de los componentes. Otro objetivo es mostrar algunas expresiones requeridas para calcular la función derivada del método.

## Planteamiento del problema

Se han presentado diversas metodologías en la literatura para la construcción de envolventes de fases mediante el uso de Ecuaciones de Estado Cúbicas (EDEC's)<sup>5, 6, 7, 8</sup>. No obstante, los cálculos de equilibrio líquido-vapor para mezclas multi-componentes suelen presentar dificultades en las regiones cercanas al punto crítico, debido a la dificultad para discernir entre una solución única<sup>4, 5, 7, 9</sup>.

Para corregir los problemas de convergencia en las regiones críticas y retrógradas, es común utilizar métodos iterativos multi-variables, los cuales generan algoritmos de solución

robustos<sup>7</sup>. Otra manera de resolver estos problemas se encuentra, para métodos iterativos de una sola variable, al reducir el tamaño del paso de la variable independiente en las cercanías al punto crítico.

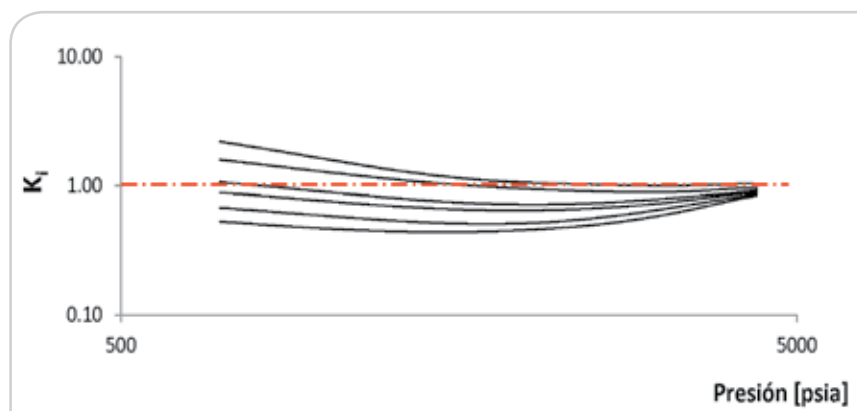
Sin embargo, de acuerdo a la complejidad de la mezcla analizada, al utilizar el método de N-R es común encontrar que los errores de convergencia persisten pese al tamaño del paso elegido. Esto se debe a la inestabilidad numérica que puede presentarse en la función derivada utilizada por el método. Adicionalmente, este el método de N-R requiere de una correcta inicialización de los parámetros.

Como una alternativa adicional, partiendo del análisis del comportamiento de las constantes de equilibrio a lo largo de la trayectoria descrita por el proceso, se propone el uso de una función derivada más estable.

Para facilitar los cálculos requeridos, se desarrolló una aplicación capaz de calcular la envolvente de fases de una mezcla mediante las EDEC's de Soave-Redlich-Kwong (SRK) y Peng-Robinson (PR), empleándose los coeficientes de interacción binaria y de traslación volumétrica reportados por Whitson y Brulé<sup>4</sup>.

## Análisis del problema

Usualmente el comportamiento de las constantes de equilibrio se realiza graficándolas en escala doble logarítmica contra la presión (considerando para ello una temperatura constante), como se muestra en la **Figura 1**. Este gráfico permite identificar dos características notorias: ( 1 ) Que a bajas presiones la pendiente de las curvas es aproximadamente menos uno, y ( 2 ) que conforme la presión incrementa las constantes tienden a converger a la unidad.



**Figura 1.** Comportamiento de algunas constantes de equilibrio determinadas a 780°R para un sistema de hidrocarburos.

En realidad, las constantes de equilibrio sólo convergen si la temperatura corresponde a la del punto crítico, pues la composición de las fases del sistema a estas condiciones es la misma; en otro caso, cuando la temperatura no corresponde a la del estado crítico de la mezcla, es imposible que las curvas converjan a una presión.

En la construcción de un diagrama de fases, los cálculos realizados para determinar las condiciones de equilibrio de una mezcla no representan un proceso isotérmico. El objetivo en este caso es determinar las condiciones a las que existe una cierta cantidad de moles en estado líquido y gaseoso. Usualmente los cálculos flash para

la construcción de un diagrama de fases se inician a condiciones de baja presión y temperatura y se terminan en el punto crítico, por lo que las constantes de equilibrio convergen a la unidad.

Las **Figuras 2a y 2b** muestran las gráficas para las constantes de equilibrio a lo largo de la curva de burbujeo de una envolvente, mientras que las **Figuras 3a y 3b** las presentan a través de la curva de rocío; puede observarse que, no obstante el efecto de la región retrograda, las constantes convergen en el punto crítico, y en su vecindad (región crítica en adelante), las constantes se encuentran muy próximas entre sí.

## Metodología de cálculo

Partiendo de la composición molar de un mol de la mezcla ( $z_1, z_2, \dots, z_n$ ), constituida de  $I - F$  moles de composición ( $x_1, x_2, \dots, x_n$ ) en una fase  $l$  (líquido) y  $F$  moles de composición ( $y_1, y_2, \dots, y_n$ ) en una fase  $v$  (vapor), las siguientes expresiones deben ser satisfechas a condiciones de equilibrio de presión y temperatura<sup>5</sup>:

$$f_i^{\text{II}} - f_i^{\text{I}} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^n (y_i - x_i) = 0, \quad (2)$$

$$(y_i/z_i) - K_i/[1 + (K_i - 1)F] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (3)$$

$$(x_i/z_i) - 1/[1 + (K_i - 1)F] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (4)$$



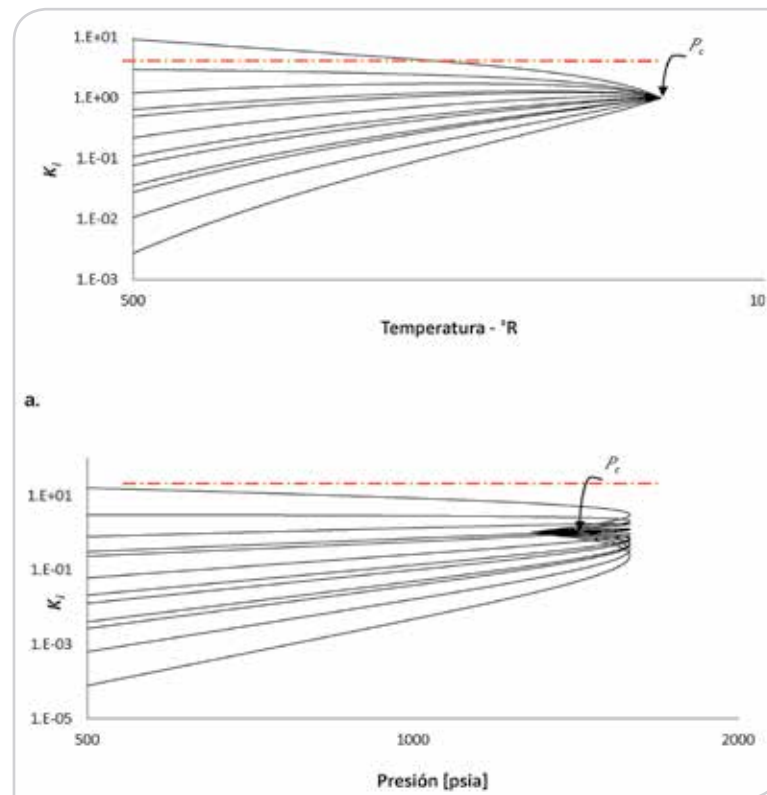


Figura 2. Comportamiento de las constantes de equilibrio para la mezcla 2A en la curva de burbujeo respecto a: a. la temperatura y b. la presión.

El proceso descrito por las Ecs. 1–4 puede expresarse como una combinación lineal de las Ecs. 3 y 4, en función de las variables de iteración y las restricciones establecidas para cada solución:

$$g_i(\alpha, \beta) = f_i^v(\alpha, \beta) - f_i^l(\alpha, \beta) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (5)$$

$$g_{n+1}(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^n [y_i(\alpha, \beta) - x_i(\alpha, \beta)] = 0, \quad (6)$$

donde  $\alpha$  es el vector de variables dependientes, cuya solución describe un punto de la envolvente, y  $\beta$  a las especificaciones:

$$\alpha = (K_1, K_2, \dots, K_n, T, p), \quad (7)$$

$$\beta = (z_1, z_2, \dots, z_n, F). \quad (8)$$

La Ec. 6 usualmente es referida como la ecuación de Rachford–Rice.

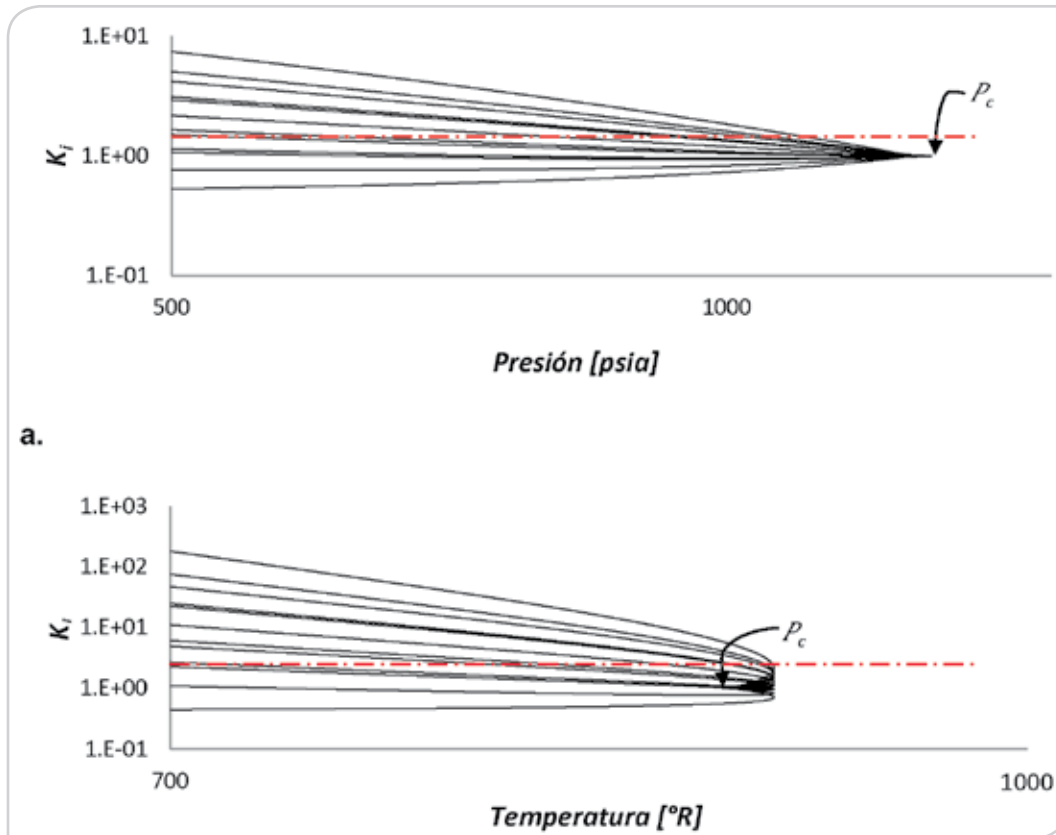


Figura 3. Comportamiento de las constantes de equilibrio para la mezcla 2A en la curva de rocío respecto a: a. la temperatura y b. la presión.

Simplificando la problemática anterior para, obtener únicamente la curva de los puntos de burbuja (cuando  $F = 0$ ), se tiene que

$$g_{n+1}(\alpha, \beta) = \sum_{i=n}^n y_i(\alpha, \beta) - 1 = 0, \quad (9)$$

y para la de los puntos de rocío (cuando  $F = 1$ ), se tiene que

$$g_{n+1}(\alpha, \beta) = 1 - \sum_{i=n}^n x_i(\alpha, \beta) = 0, \quad (10)$$

Para obtener una solución particular, debe agregarse una ecuación de restricción en términos de las variables independientes

$$g_{n+2}(\alpha, \beta) = \alpha_k - \delta = 0, \quad (11)$$

y proponer una estimación inicial  $\alpha^{(m)}$  del vector solución.

Partiendo del método iterativo de N-R, se plantea que una mejor estimación del vector solución  $\alpha^{(m+1)}$  se obtiene por medio de la Ec. 12:

$$\alpha^{(m+1)} = \alpha^{(m)} - [J^{(m)}]^{-1} g^{(m)}, \quad (12)$$

donde  $J$  es la matriz Jacobiana en  $\alpha^{(m)}$ .

Para asegurar la estabilidad del algoritmo de Michelsen debe usarse la función derivada de mayor magnitud en la iteración, es decir, aquella presente la mayor variación respecto a las variables de presión o temperatura.

Esta metodología puede simplificarse para un algoritmo de iteración de una variable mediante la pendiente adimensional de la envolvente:

$$\sigma = |d \ln p / d \ln T|, \quad (13)$$

De acuerdo al criterio establecido por Ziervogel y Poling, se asegura que en los cálculos de las presiones de burbuja o de rocío la mayor variación de la función objetivo se tiene respecto a la presión cuando  $\sigma < 2$ , y cuando  $\sigma > 20$  los cambios mayores se presentan con respecto a la temperatura. Entonces, la Ec. 12 puede simplificarse para resolver un algoritmo de una sola variable en la forma siguiente:

$$\theta^{(m+1)} = \theta^{(m)} - g^{(m)} / g'^{(m)}, \quad (14)$$

en el que la variable de iteración  $\theta$  es la presión o temperatura que queda libre de la restricción en la Ec. 11. Así, las ecuaciones requeridas para obtener una solución en el punto de burbuja son las siguientes:

$$g = \sum_{i=1}^n x_i K_i - 1 = 0, \quad (15)$$

$$g' = dg/d\theta = \sum_{i=1}^n x_i (dK_i/d\theta) \quad (16)$$

y para las soluciones en el punto de rocío,

$$g = \sum_{i=1}^n y_i / K_i - 1 = 0, \quad (17)$$

$$g' = dg/d\theta = - \sum_{i=1}^n (y_i / K_i^2) (dK_i/d\theta), \quad (18)$$

Los valores de  $dK_i/d\theta$  pueden obtenerse de manera analítica de las definiciones de las fugacidades para cada EDEC, o de forma numérica mediante diferencias finitas centradas. Aquí debe señalarse que, si bien pueden utilizarse métodos progresivos o regresivos para obtener el valor de la derivada de manera numérica, por la inestabilidad asociada no se recomienda su uso para estos problemas.

En el **Apéndice A** se discute un procedimiento de cálculo para la derivada  $dK_i/d\theta$ ; el **Apéndice B** incluye las expresiones requeridas para obtener las derivadas analíticas de la EDEC de SRK (EDEC utilizada durante el análisis del trabajo de Ziervogel y Poling); y el **Apéndice C** describe un algoritmo para el cálculo numérico de la derivada  $dK_i/d\theta$  por diferencias finitas centrales.

La convergencia local del método elegido depende de la elección correcta de la variable a iterar y de la calidad de la estimación inicial del vector de variables dependientes,  $\alpha^{(0)}$ , por lo que debe analizarse el comportamiento de la pendiente adimensional de la envolvente  $p - T$  previo a cada nuevo cálculo.

Se recomienda iniciar el proceso de construcción de la envolvente a condiciones de presión y temperatura bajas, donde el método es más estable y converge rápidamente a la solución. Además, dado que a estas condiciones el comportamiento de las constantes de equilibrio es semejante al ideal, una buena aproximación para el valor inicial requerido por el algoritmo puede obtenerse mediante la correlación de Wilson<sup>1, 3, 5, 6, 7, 10</sup>. Además, dado el comportamiento suave de las curvas, se aproxima el vector de soluciones en cada nuevo ciclo iterativo con los resultados de los cálculos previos.

### Descripción del proceso

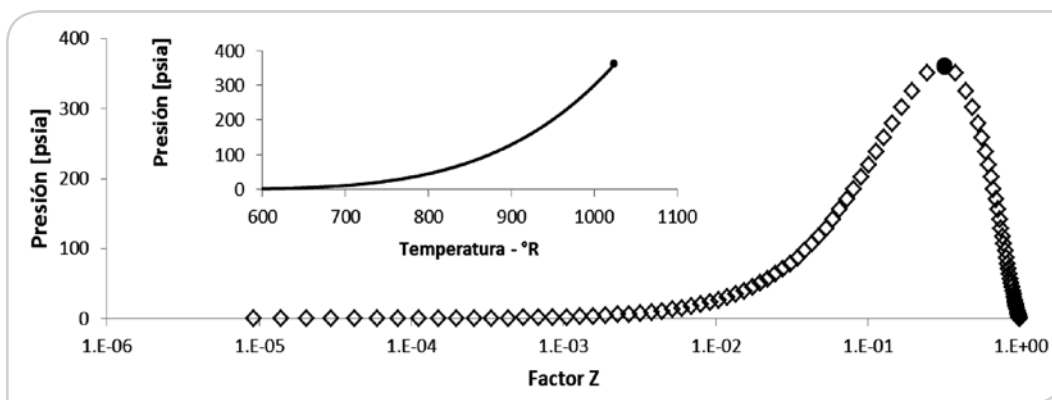
Para calcular una envolvente de fase, se estableció como variable de iteración inicial a la presión en los cálculos para la curva de burbujeo, y a la temperatura para los puntos de rocío. La aplicación incluyó rutinas para el cálculo analítico y numérico de las funciones derivadas. La tolerancia se definió de  $1 \times 10^{-10}$  lejos del punto crítico, disminuyendo a  $1 \times 10^{-5}$  en la región crítica.

La cercanía a la región crítica se determinó en función de los valores de los factores de compresibilidad  $Z$  de las fases líquida y vapor, como:

$$\omega = |Z_l - Z_v|, \tag{19}$$

donde, las vecindades al punto crítico se ubicaron cuando  $\omega$  tuviera valores menores o iguales a 0.2. Este criterio parte del análisis del comportamiento de fases para componentes

puros (utilizados para probar el programa), como se muestra en la **Figura 4**.



**Figura 4.** Envolvente de fase  $p - Z$  del  $n$ -octano en escala semi-logarítmica, y diagrama de la presión de vapor.

El paso de la variable independiente se fijó –en función de  $\varpi$ – en una unidad (psia o °R según el caso), disminuyendo hasta 0.5 unidades en la región crítica. Las coordenadas del punto crítico se encuentran mediante la intersección de las curvas de rocío y burbuja.

El algoritmo de cálculo puede resumirse en los siguientes pasos:

1. Determinar la región de cálculo ( $\varpi$ , iniciar con un valor lejano a 0).
2. Calcular al menos seis puntos mediante un método de sustitución sucesiva para comenzar con un buen estimado para el algoritmo de N-R.
3. Elegir la variable de iteración para el método de N-R mediante la pendiente adimensional. Si  $\sigma < 2$  usar a la presión, y si  $\sigma < 20$  a la temperatura.
4. Establecer las condiciones flash, fijando un valor para la variable independiente ( $\tau$ ), y proponiendo uno para la variable de iteración ( $\theta^m$ ).
5. Proponer un valor para las constantes de equilibrio de los componentes de la mezcla. Para el primer cálculo puede utilizarse la correlación de Wilson y posteriormente se usan los últimos

valores obtenidos del proceso de iteración como nuevo supuesto.

6. Calcular la composición de las fases ( $x$  e  $y$ ).
7. Calcular los factores de compresibilidad ( $Z$ ) y fugacidades de las fases mediante una EDEC. Los factores de compresibilidad de cada fase deberán seleccionarse de acuerdo a los criterios de mínima energía libre de Gibbs.
8. Calcular la función objetivo del método de N-R y la función derivada. En la región crítica ( $\varpi \leq 0.2$ ), usar la función derivada propuesta.
9. Evaluar la convergencia. Si no converge obtener  $k_i^{m+1}$  e iterar con  $\theta^{m+1}$  desde 4 con  $\theta^m = \theta^{(m+1)}$ .

## Resultados

Al computar los datos con la metodología descrita para las mezclas multi-componente listadas en la **Tabla 1**; las mezclas más complejas mostraron inestabilidades que dificultaban la convergencia del método en la región crítica de la envolvente. Las propiedades críticas y el factor acéntrico de la fracción  $C_{7+}$ , utilizadas para los cálculos de las mezclas 2A a 4 se muestran en la **Tabla 2**.

**Tabla 1.** Composiciones de los sistemas multi-componente estudiados.

Componente	Mezcla (fracciones molares)			
	1	2A – 2B	3	4
N <sub>2</sub>		0.01320	0.00340	0.00230
CO <sub>2</sub>		0.01640	0.02150	0.02446
H <sub>2</sub> S		0.00260	0.00700	0.00893
C <sub>1</sub>		0.29580	0.30840	0.34029
C <sub>2</sub>		0.08630	0.09850	0.11138
C <sub>3</sub>	0.20000	0.06370	0.07050	0.07565
i-C <sub>4</sub>	0.10000	0.01180	0.01330	0.01313
n-C <sub>4</sub>	0.15000	0.03070	0.03600	0.03756
i-C <sub>5</sub>		0.01600	0.01310	0.01326
n-C <sub>5</sub>	0.55000	0.02170	0.01970	0.01838
n-C <sub>6</sub>		0.02890	0.03640	0.03010
n-C <sub>7+</sub>		0.41290	0.37220	0.32456

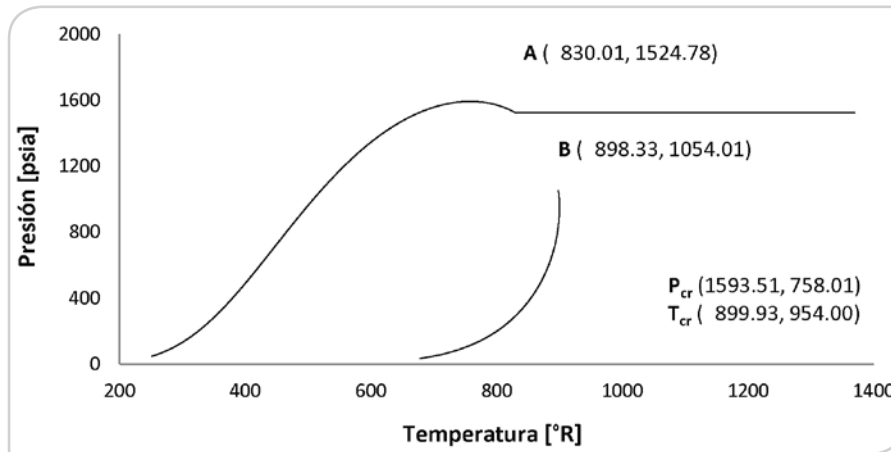


**Tabla 2.** Propiedades del pseudo-componente C<sub>7</sub>.

Propiedad	Mezcla			
	2A	2B	3	4
$p_c$ [psia]	426.40	215.76	550.54	548.43
$T_c$ [°R]	986.40	1248.8	1141.2	1119.6
$\omega$	0.3900	0.2960	0.2915	0.2676

De acuerdo a la metodología de Ziervogel y Poling, se disminuyó el paso de la variable independiente en la región crítica hasta 0.01 unidades, además, se modificaron los criterios de  $\omega$ , ampliando la ventana crítica para evitar inestabilidades debidas a la propagación de errores en el

algoritmo; no obstante, los problemas de convergencia persistieron en mezclas cuyas composiciones incluían componentes no hidrocarburos. La **Figura 5** muestra el intento realizado para obtener la envolvente de la mezcla dos con un paso de 0.01 unidades.



**Figura 5.** Intento de cálculo de la envolvente de la mezcla 2A con el algoritmo de Ziervogel y Poling y paso en la variable independiente de 0.01 unidades, (EDEC PR).

Para resolver la problemática se modificó el método de N-R de acuerdo al comportamiento de las constantes de equilibrio discutido en la región crítica.

Se observó que la pendiente de las curvas en la región crítica era similar entre los componentes, y que la mayor variación

de la función derivada al hacer los cálculos se observaba en aquellos componentes cuya relación de fugacidades normalizada era menor. Esto relaciona la variación de la derivada con la afinidad de un componente por alguna de las dos fases.

Con base en lo anterior, se plantea que en los cálculos de la curva de burbuja en la región crítica:

$$g' = dg/d\theta = (dK_\psi/d\theta) \sum_{i=1}^n x_i, \quad (20)$$

Y para los cálculos de los puntos de rocío:

$$g' = dg/d\theta = -(dK_\psi/d\theta) \sum_{i=1}^n (y_i/K_i^2), \quad (21)$$

Donde el subíndice  $\psi$  hace referencia al componente con la menor relación de fugacidades normalizada, que puede obtenerse cuando la fracción de vapor en la mezcla es menor a 0.5 o igual como:

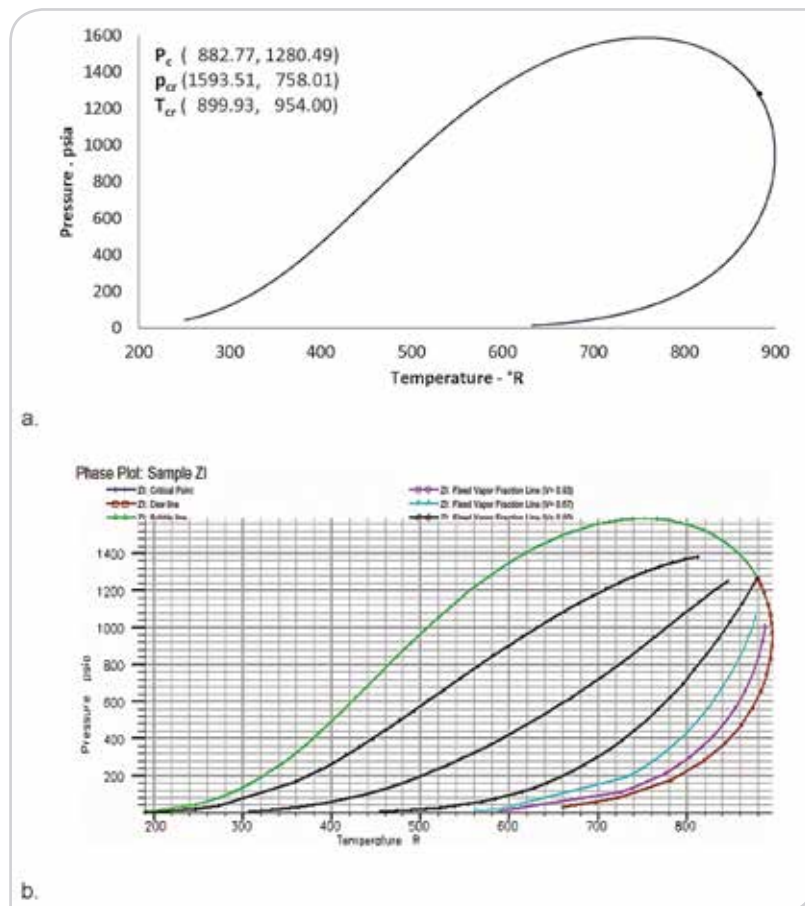
$$\chi_i^n = \ln f_i^l - \ln f_i^v, \quad (22)$$

Y cuando es mayor 0.5 como:

$$\chi_i^n = \ln f_i^v - \ln f_i^l, \quad (23)$$

La **Figura 6a** muestra los resultados obtenidos al incluir las Ecs. 20 – 23 en la aplicación desarrollada y usando la ecuación de P-R, y la **Figura 6b** muestra los resultados obtenidos mediante el uso de un paquete comercial. Para

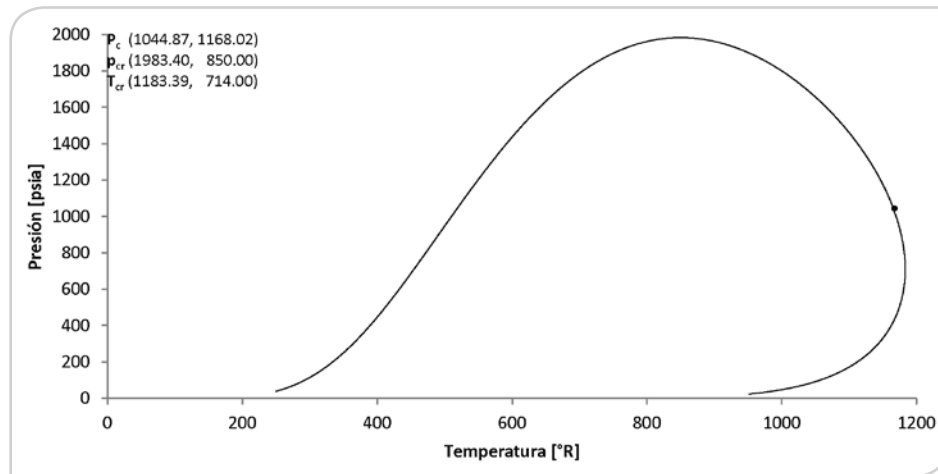
considerar válido el procedimiento de cálculo, los valores computados mediante la aplicación desarrollada y el programa comercial deben ser los mismos.



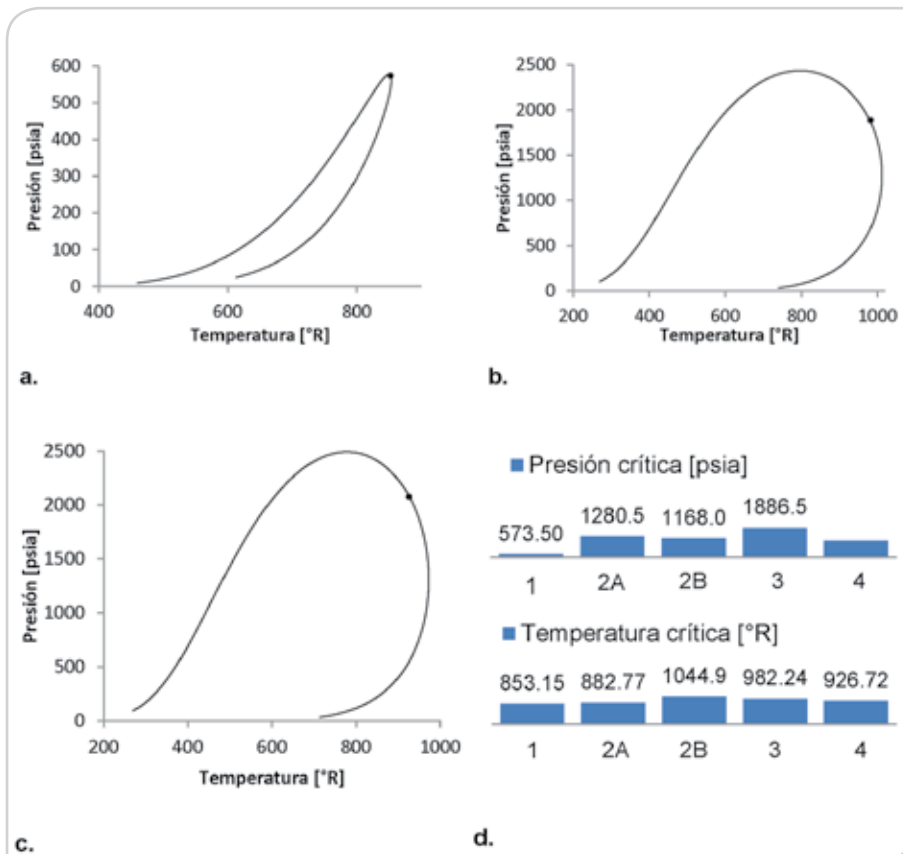
**Figura 6 a.** Diagramas de fases de la mezcla 2A a calculado mediante la aplicación desarrollada y b. mediante una aplicación comercial (EDEC PR).

La composición 2B, cuya envolvente es presentada en la **Figura 7**, se incluye para resaltar la importancia de caracterizar al pseudo-componente  $C_{7+}$ . Al comparar las **Figuras 7 y 8** puede observarse la manera en que los parámetros utilizados afectan la solución obtenida.

Los diagramas de las mezclas 1, 3 y 4 (obtenidos mediante la EDEC de SRK) se muestran en las **Figuras 8a, 8b y 8c** respectivamente. Las propiedades críticas de dichas envolventes se reportan en la **Figura 8d**.



**Figura 7.** Envolvente de fase de la mezcla 2B (EDEC PR).



**Figura 8.** Diagrama de fase  $p$ - $T$  de: a. mezcla 1, b. mezcla 3 y c. mezcla 4 (EDEC SRK); y d. condiciones críticas de todas las mezclas estudiadas.

## Conclusiones

Se presentó una modificación al método de Newton–Raphson para calcular el equilibrio de las fases en la región crítica, que permite la construcción completa de la envolvente.

El algoritmo presentado parte del análisis del comportamiento de las constantes de equilibrio en la región crítica de la mezcla, considerando una simplificación importante en los cálculos al tomar la función derivada del componente cuya relación de fugacidad normalizada sea la menor.

Se disminuyó el tiempo de cálculo respecto a la metodología de Ziervogel–Polling, al poder utilizar pasos mayores de la variable independiente en la región crítica con la función propuesta.

Es conveniente utilizar un algoritmo de sustitución sucesiva para obtener los primeros puntos de la envolvente.

## Nomenclatura

$F$	fracción de la fase $v$
$f_i$	fugacidad del componente $i$
$g_i$	vector objetivo
$J$	matriz Jacobiana
$K_i$	constante de equilibrio para el componente
$l$	fase líquida
$n$	número de componentes en la mezcla, número de moles
$p$	presión
$P_c$	punto crítico
$P_{cr}$	punto cricondenbárico
$T$	temperatura
$T_{cr}$	punto cricondentérmico
$v$	fase vapor
$x_i$	fracción molar $i$ , fase líquida
$y_i$	fracción molar $i$ , fase vapor
$z_i$	fracción molar total $i$

## Símbolos griegos

$\alpha$	vector de variables dependientes, Ec.7
$\beta$	vector de especificaciones, Ec.8
$\varepsilon$	coeficiente de interacción binario
$\delta$	vector de restricciones
$\theta$	variable de iteración
$\varpi$	parámetro de cercanía al punto crítico
$\sigma$	pendiente adimensional de la envolvente $p - T$
$\phi$	coeficiente de fugacidad
$\chi$	relación de fugacidades
$\psi$	componente con la menor relación de fugacidades normalizada
$\omega$	factor acéntrico

## Subíndices

$i$	número de componentes
$mix$	mezcla

## Superíndices

$m$	nivel de iteración
-----	--------------------

## Referencias

1. Kaliappan, C.S. y Rowe Jr., A.M. 1971. Calculation of Pressure–Temperature Phase Envelopes of Multicomponent Systems. *SPE J.* **11** (3): 243-251. SPE–2885–PA. <http://dx.doi.org/10.2118/2885-PA>.
2. Michelsen, M.L. 1980. Calculation of Phase Envelopes and Critical Points for Multicomponent Mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **4** (1-2): 1-10. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(80\)80001-X](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(80)80001-X).
3. Pedersen, K.S. y Christensen, P.L. 2007. *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. Boca Raton, Florida: CRC Press/Taylor and Francis.
4. Redlich, O. y Kwong, J.N.S. 1949. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev.* **44** (1): 233-244. <http://dx.doi.org/10.1021/>

[cr60137a013](http://dx.doi.org/10.2118/91505-MS).

<http://dx.doi.org/10.2118/12634-MS>.

5. Samaniego-V., F., Bashbush B., J.L., León G., A., et al. 2004. On the Validation of PVT Compositional Laboratory Experiments. Artículo SPE 91505, presentado en SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, EUA, septiembre 26–29. <http://dx.doi.org/10.2118/91505-MS>.
6. Standing, M.B. 1977. *Volumetric and Phase Behavior of Oil Field Hydrocarbon Systems*. Richardson, Texas: SPE.
7. Whitson, C.H. 1984. Critical Properties Estimation from an Equation of State. Artículo SPE 12634, presentado en SPE on Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, EUA, abril 15–18.
8. Whitson, C.H. y Brulé, M.R. 2000. *Phase Behavior, Monograph*, Vol. 20. Richardson, Texas: Monograph Series, SPE.
9. Whitson, C.H. y Michelsen, M.L. 1989. The Negative Flash. *Fluid Phase Equilib.* **53**: 51-71. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80072-X](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(89)80072-X).
10. Ziervogel, R.G. y Poling, B. E. 1983. A Simple Method for Constructing Phase Envelopes for Multicomponent Mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **11** (2): 127-135. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(83\)80053-3](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(83)80053-3).

## Apéndice A. Obtención de la función $dk_i/d\theta$

Partiendo de la definición de la fugacidad, una vez que el sistema ha alcanzado condiciones de equilibrio termodinámico, se tiene que:

$$K_i = y_i/x_i = \phi_i^l/\phi_i^v, \quad (\text{A-1})$$

Por lo que al obtener la derivada del logaritmo natural de  $K_i$  se tiene que:

$$d(\ln K_i)/d\theta = (1/K_i)(dK_i/d\theta), \quad (\text{A-2})$$

Lo que al despejar  $dK_i/d\theta$ , e incluyendo a la Ec. A-1, se llega a:

$$dK_i/d\theta = K_i[\partial(\ln \phi_i^l)/\partial\theta - \partial(\ln \phi_i^v)/\partial\theta], \quad (\text{A-3})$$

Donde  $\partial(\ln \phi_i)/\partial\theta$  puede determinarse analítica o numéricamente.

Analíticamente las derivadas se obtienen por medir de las definiciones de las EDEC, como se ejemplifica en el Apéndice B. Numéricamente, las derivadas pueden determinarse con el algoritmo del Apéndice C.

## Apéndice B. Derivadas analíticas de los coeficientes de fugacidad para la EDEC de SRK

Considerando una regla de mezclado aleatoria, y partiendo de la definición de la fugacidad:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left( \frac{\partial p}{\partial n_i} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln Z, \quad (\text{B-1})$$

Al substituir los parámetros de su EDEC, Soave obtuvo la siguiente expresión general para la fugacidad:

$$\ln \phi_i = b_i \frac{(Z - 1)}{b_{mix}} - \ln |Z - B| - \frac{A}{B} \left[ \frac{2}{a_{mix}} \sum_{j=1}^n X_j \sqrt{a_i a_j} (1 - \varepsilon_{ij}) - \frac{b_i}{b_{mix}} \right] \ln \left| \frac{Z + B}{Z} \right|; \quad (\text{B-2})$$

Donde A, B, a y b son los parámetros de la ecuación de estado de SRK.

Los coeficientes de la ecuación dependerán de la fase estudiada, así como la fracción mol  $X$  usada para los cálculos, por lo que para  $l$  será  $x$  y para  $v$  será  $y$  de cada componente.

Las derivadas respecto a la presión de la Ec. A-3 se obtienen como:

$$\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial p} = \frac{b_i}{b_{mix}} \frac{\partial Z}{\partial p} + \frac{\partial Z / \partial p - B/p}{B - Z} + \frac{Ab_i}{Z + B} \left( \frac{b_{mix} - 1}{b_{mix}} \right) \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial p} - \frac{1}{p} \right), \quad (\text{B-3})$$

Donde,

$$\frac{\partial Z}{\partial p} = \frac{B(2A + 2BZ + Z) - AZ}{p(3Z^2 - 2Z + A - B - B^2)}, \quad (\text{B-4})$$

Por otro lado, las derivadas respecto a la temperatura se calculan como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \phi_i}{\partial T} = & \frac{b_i}{b_{mix}} \frac{\partial Z}{\partial T} + \frac{\partial Z / \partial T + B/T}{B - Z} + \frac{Ab_i}{Z + B} \left( \frac{b_{mix} - 1}{b_{mix}} \right) \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} + \frac{1}{T} \right) + \frac{A}{B} \\ & \times \left[ \frac{b_i}{A} \left( \frac{b_{mix} - 1}{b_{mix}} \right) \left( \frac{\partial A}{\partial T} + \frac{A}{T} \right) + \left( \frac{1}{a_{mix}} \frac{\partial a_{mix}}{\partial T} - \frac{1}{\sqrt{a_i}} \frac{\partial \sqrt{a_i}}{\partial T} \right) b_i \right. \\ & \left. - \frac{2\sqrt{a_i}}{a_{mix}} \sum_{j=1}^n X_j (1 - \varepsilon_{ij}) \frac{\partial \sqrt{a_j}}{\partial T} \right] \times \ln \left| \frac{Z + B}{Z} \right|. \end{aligned} \quad (\text{B-5})$$

Donde,

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{(\partial A/\partial T)(B - Z) - B(A + Z + 2BZ)T}{3Z^2 - 2Z + A - B - B^2}, \quad (\text{B-6})$$

$$\frac{\partial A}{\partial T} = A \left( \frac{1}{a_{mix}} \frac{\partial a_{mix}}{\partial T} - \frac{2}{T} \right), \quad (\text{B-7})$$

$$\frac{\partial a_{mix}}{\partial T} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n X_i X_j \left[ \sqrt{a_j} \frac{\partial \sqrt{a_i}}{\partial T} + \sqrt{a_i} \frac{\partial \sqrt{a_j}}{\partial T} \right] (1 - \varepsilon_{ij}), \quad (\text{B-8})$$

$$\frac{\partial \sqrt{a_i}}{\partial T} = R(0.176\omega^2 - 1.574\omega - 0.48) \left( \frac{0.10687T_{ci}}{T p_{ci}} \right)^{1/2}. \quad (\text{B-9})$$

## Apéndice C. Derivadas numéricas de los coeficientes de fugacidad

La ventaja de utilizar un método numérico para calcular las derivadas de los coeficientes de fugacidad es justamente su generalidad, ya que no se requiere de un algoritmo particular para cada una de las combinaciones de las EDEC y reglas de mezclado posibles; no obstante, su uso también requiere de mayores recursos.

El cálculo numérico de la derivada de los coeficientes de fugacidad puede hacerse, para un esquema explícito, partiendo de la siguiente expresión:

$$\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial \theta} = \frac{1}{\phi_i} \frac{\partial \phi_i}{\partial \theta}, \quad (\text{C-1})$$

Y asumiendo que la función es continua y derivable en el intervalo de interés, la derivada del término derecho de la igualdad puede aproximarse mediante el método de diferencias finitas centradas como:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial \theta} \cong \frac{\phi_i(\theta + \Delta\theta) - \phi_i(\theta - \Delta\theta)}{2\Delta\theta} + O(\Delta\theta), \quad (\text{C-2})$$

Donde  $\Delta\theta$  es el paso de la variable dependiente utilizado para la aproximación. Si el tamaño de  $\Delta\theta$  es tal que  $O(\Delta\theta) \rightarrow 0$ , la Ec. C-1 resulta en:

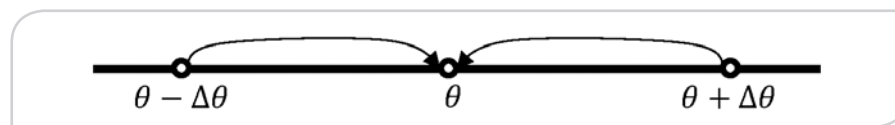
$$\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial \theta} = \frac{1}{\phi_i(\theta)} \left[ \frac{\phi_i(\theta + \Delta\theta) - \phi_i(\theta - \Delta\theta)}{2\Delta\theta} \right], \quad (\text{C-3})$$

Por lo que para calcular la derivada se deben seguir los siguientes pasos:

1. Hacer los cálculos de equilibrio de fases para conocer los coeficientes de fugacidad  $\Phi_i(\theta)$  a las condiciones de presión y temperatura fijadas por el ciclo iterativo.
2. Fijando la variable independiente, dado un  $\Delta\theta$  (se recomienda de dos unidades) hacer los cálculos de equilibrio termodinámico para determinar:

- i. Los coeficientes de fugacidad progresivos  $\Phi_i(\theta + \Delta\theta)$ ; y
  - ii. Los coeficientes de fugacidad retrógrados  $\Phi_i(\theta - \Delta\theta)$ .
3. Resolver la Ec. C-4.

Pese a que es posible aproximar directamente a la Ec. C-1, la Ec. C-4 es más estable, pues dicha aproximación envuelve la evaluación de tres funciones:  $\Phi_i(\theta + \Delta\theta)$ ,  $\Phi_i(\theta)$ , y  $\Phi_i(\theta - \Delta\theta)$  como se esquematiza en la **Figura 9**.



**Figura 9.** Valores necesarios para el esquema de diferencias centrales descrito.

## Semblanza de los autores

### Ing. Héctor Erick Gallardo Ferrera

Ingeniero Petrolero egresado de la Facultad de Ingeniería de la UNAM en 2012, institución donde se ha desempeñado como profesor de las asignaturas de Simulación de Yacimientos y Comportamiento de Yacimientos; Auxiliar de Laboratorio de Mecánica, y miembro del Comité de Revisión de Planes de Estudio. Sus intereses incluyen el estudio del comportamiento PVT y dinámico de los fluidos petroleros.

### M. en I. Alfredo León García

Ingeniero Petrolero egresado de la ESIA del IPN en 1978, obtuvo el grado de Maestro en Ingeniería Petrolera en la FI de la UNAM en 1993. Su experiencia incluye las áreas de comportamiento volumétrico y de fases de los fluidos petroleros, recuperación secundaria y mejorada, y simulación de yacimientos. Actualmente se desempeña como profesor de la asignatura de Físico-química y Termodinámica de los Hidrocarburos.

### Dr. Fernando Samaniego Verduzco

Ingeniero Petrolero y Maestro en Ingeniería Petrolera por parte de la UNAM, y Doctor en Ingeniería Petrolera por la Universidad de Stanford. Su vida profesional se ha centrado en los problemas relacionados a las diversas áreas de la explotación de petróleo en México. Actualmente labora en la UNAM como profesor titular de la División de Postgrado de la Facultad de Ingeniería.