

## Predicción de Puntos Críticos en Mezclas de Gas Natural

Investigación

M. C. Francisco Sánchez Mares y Dr. Pedro Alonso Dávila

Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química

Universidad Autónoma de San Luís Potosí

Av. Dr. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, San Luís Potosí, S. L. P.

fsanchez96@hotmail.com

### Resumen

La predicción confiable de puntos críticos en mezclas de gas natural permite conocer su comportamiento de fases. En este trabajo se presenta el cálculo de puntos críticos de dos mezclas de gas natural resolviendo la formulación de Heidemann y Khalil (1980) con un método de Newton multivariable. Los resultados muestran que el método es eficiente y puede ser aplicado a mezclas multicomponentes.

### Palabras Clave

Puntos críticos, Gas natural, Formulación de Heidemann y Khalil.

### Abstract

The reliable calculation of critical points in natural gas mixtures allows to predict the behavior of phases. The calculation of critical points of two mixtures of natural gas solving the Heidemann and Khalil's formulation (1980) with a multivariable Newton's method is presented in this work. The results show that method is efficient and can be applied to multicomponent mixtures.

### Keywords

Critical point, Natural gas, Heidemann and Khalil's formulation.

### Introducción

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos parafínicos ligeros que tiene como principal componente al metano  $CH_4$ . También contiene pequeñas cantidades de etano  $C_2H_6$ , propano  $C_3H_8$  y en proporciones variables nitrógeno  $N_2$ , dióxido de carbono  $CO_2$  y ácido sulfhídrico  $H_2S$  (PEMEX, 2005).

Se puede encontrar en dos formas distintas asociado y no asociado. Se denomina asociado cuando se encuentra acompañado de petróleo, mientras que no asociado es cuando se encuentra en yacimientos exclusivos de gas natural.

Actualmente es el combustible más limpio para la generación de energía eléctrica, ofrece las mejores opciones en términos económicos, de rendimiento e impacto ambiental. Es utilizado en diversos procesos industriales como la producción de cerámica, cemento, vidrio, textiles, en los sectores comercial y doméstico y como combustible en vehículos.

Debido a que el gas natural se ha convertido en un combustible importante, para procesarlo es necesario conocer su comportamiento de fases, el cual es descrito por su envolvente y el punto crítico.

La ubicación del punto crítico sobre la envolvente de fases proporciona información importante; por ejemplo, si la mezcla está principalmente formada de componentes ligeros o pesados o si existe condensación retrógrada. Conociendo lo anterior se pueden determinar las alternativas adecuadas de diseño que deberán emplearse en la extracción y procesamiento del gas del yacimiento.

Como se puede observar el cálculo de puntos críticos en mezclas de gas natural es una actividad importante. No obstante, el software comercial disponible para realizar estos cálculos tiene un costo elevado. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es implementar un método eficiente para calcular puntos críticos en mezclas de gas natural resolviendo la formulación de Heidemann y Khalil (1980) con un método de Newton multivariable.

### Trabajos previos

Peng y Robinson (1977) calcularon las propiedades críticas de mezclas multicomponentes empleando su famosa ecuación de estado. El método propuesto se basa en la solución de un conjunto de determinantes derivados de la transformación de Legendre de la energía libre de Gibbs.

Hicks y Young (1977) calcularon los puntos críticos de diversas mezclas binarias utilizando un método de búsqueda exhaustiva del punto donde coinciden las derivadas de las condiciones críticas en términos de la energía libre de Helmholtz.

El método más empleado actualmente para calcular puntos críticos en mezclas multicomponentes es el propuesto por Heidemann y Khalil (1980) que emplea una formulación propia y que es aplicable a ecuaciones

de estado cúbicas. La convergencia al punto crítico se logra mediante un método de Newton con dos lazos de iteración.

Michelsen (1984) propone una metodología para calcular puntos críticos de mezclas multicomponentes empleando una modificación del plano tangente de Gibbs, mientras que Stradi y col. (2001) resolvieron la formulación de Heidemann y Khalil (1980) empleando un método de Newton con intervalos definidos para calcular puntos críticos de mezclas binarias y ternarias.

Henderson y col. (2004), Freitas y col. (2004) y Justo-García y García-Sánchez (2005) abordaron el cálculo de puntos críticos en mezclas multicomponentes como un problema de optimización global donde la función a minimizar era el criterio del plano tangente de Gibbs.

Recientemente, Sánchez-Mares y Bonilla-Petriciolet (2006) resolvieron la formulación de Heidemann y Khalil (1980) con Simulated Annealing (Goffe y col., 1994) y determinaron las propiedades críticas de diversas mezclas multicomponentes.

### Fundamentos teóricos

Heidemann y Khalil (1980) propusieron que para determinar el punto crítico de una mezcla se deben cumplir las siguientes condiciones

$$\mathbf{Q} \cdot \overline{\Delta \mathbf{n}} = \mathbf{0} \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C \sum_{k=1}^C \left[ \frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right]_{T,V} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = 0 \quad (2)$$

$$\overline{\Delta \mathbf{n}}^T \cdot \overline{\Delta \mathbf{n}} - \mathbf{1.0} = 0 \quad (3)$$

donde  $C$  es el número de componentes,  $A$  es la energía libre de Helmholtz,  $n_i$  representa el número de moles del componente  $i$ ,  $\overline{\Delta \mathbf{n}} = [\Delta n_1, \dots, \Delta n_C]^T$  representa una perturbación en el número de moles diferente de cero y  $\mathbf{Q}$  es una matriz cuadrada formada por los elementos

$$\mathbf{Q}_{ij} = \left[ \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right]_{T,V} \quad (4)$$

Las expresiones (1) – (4) conforman un sistema de  $C + 2$  ecuaciones no lineales donde la temperatura crítica  $T_c$ , el volumen crítico  $V_c$  y  $\overline{\Delta \mathbf{n}}$  serán las incógnitas a determinar. Para calcular la presión crítica  $P_c$  se sustituyen  $T_c$  y  $V_c$  calculados en la ecuación de estado cúbica bajo análisis.

### Solución de las condiciones críticas de Heidemann y Khalil (1980)

Las Ecuaciones (1) – (4) fueron resueltas empleando un método de Newton multivariable, que para converger a la solución depende de una estimación inicial de las incógnitas adecuadas. Los valores iniciales de  $T_c$  y  $V_c$  se calcularon de la siguiente forma

$$T_c = \sum_{i=1}^C z_i T_{c_i} \quad (5)$$

$$V_c = \sum_{i=1}^C z_i V_{c_i} \quad (6)$$

donde  $z_i$  es la composición en la alimentación del componente  $i$ .

Para el caso de  $\overline{\Delta \mathbf{n}}$  la inicialización fue

$$\overline{\Delta \mathbf{n}} = \left[ \sqrt{z_1}, \dots, \sqrt{z_C} \right]^T \quad (7)$$

### Materiales y métodos

a) Las ecuaciones de estado cúbicas de Peng-Robinson (PR) y Soave-Redlich-Kwong (SRK).

Las ecuaciones de estado cúbicas PR y SRK en su forma estándar son las siguientes

Ecuación SRK

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)} \quad (8)$$

donde  $P$  es la presión del sistema,  $T$  es la temperatura,  $V$  es el volumen y  $R$  es la constante universal de los gases. Los parámetros restantes se definen de la siguiente forma

$$a = \frac{0.42747 R^2 T_c^2}{P_c} \quad (9)$$

$$b = \frac{0.08664 RT_c}{P_c} \quad (10)$$

$$\alpha = [1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2)(1 - Tr^{0.5})]^2 \quad (11)$$

donde  $T_c$  es la temperatura crítica de componente puro,  $P_c$  es la presión crítica de componente puro,  $\omega$  es el factor acéntrico del componente puro y  $Tr = T/T_c$ .

Ecuación PR

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (12)$$

Y los parámetros serán definidos por

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (13)$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c} \quad (14)$$

$$\alpha = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - Tr^{0.5})]^2 \quad (15)$$

b) Reglas de mezclado utilizadas.

Las reglas de mezclado empleadas para las dos ecuaciones de estado fueron las convencionales, es decir, las de Van der Waals y se definen de la siguiente forma

$$a\alpha = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C z_i z_j (a\alpha)_{ij} \quad (16)$$

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} \quad (17)$$

donde  $k_{ij}$  es el parámetro de interacción binaria.

c) Parámetros de interacción binaria empleados.

Los parámetros de interacción binaria utilizados en este trabajo se tomaron como cero para las mezclas entre alcano-alcano. Para las mezclas entre no alcano - alcano se utilizaron los valores presentados en la Tabla 1. Todos los parámetros de interacción binaria fueron tomados de Michelsen y Mollerup (2004).

	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
N <sub>2</sub>	0.02	0.06	0.08	0.08
CO <sub>2</sub>	0.12	0.15	0.15	0.15
	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
N <sub>2</sub>	0.08	0.08	0.00	0.00
CO <sub>2</sub>	0.15	0.15	0.00	0.00

Tabla 1. Parámetros de interacción binaria  $k_{ij}$  empleados para mezclas binarias no alcano-alcano.

d) Propiedades críticas de componente puro.

Las propiedades críticas de componente puro empleadas en el cálculo de los puntos críticos de las mezclas de gas natural se presentan en la Tabla 2 y fueron obtenidas de Michelsen y Mollerup (2004).

Componente	Tc (K)	Pc (MPa)	$\omega$
CH <sub>4</sub>	190.6	4.599	0.008
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	305.4	4.883	0.098
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	369.8	4.244	0.152
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	408.1	3.647	0.176
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	425.2	3.799	0.193
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	460.4	3.383	0.227
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	469.6	3.373	0.251
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	507.4	2.968	0.296
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	540.2	2.735	0.351
N <sub>2</sub>	126.2	3.394	0.040
CO <sub>2</sub>	304.2	7.375	0.225

Tabla 2. Propiedades de componente puro empleadas en el cálculo de puntos críticos de mezclas de gas natural.

e) Programa de cómputo empleado para calcular puntos críticos en mezclas de gas natural.

La Figura 1 presenta el diagrama de flujo del método empleado para calcular puntos críticos en mezclas de gas natural.

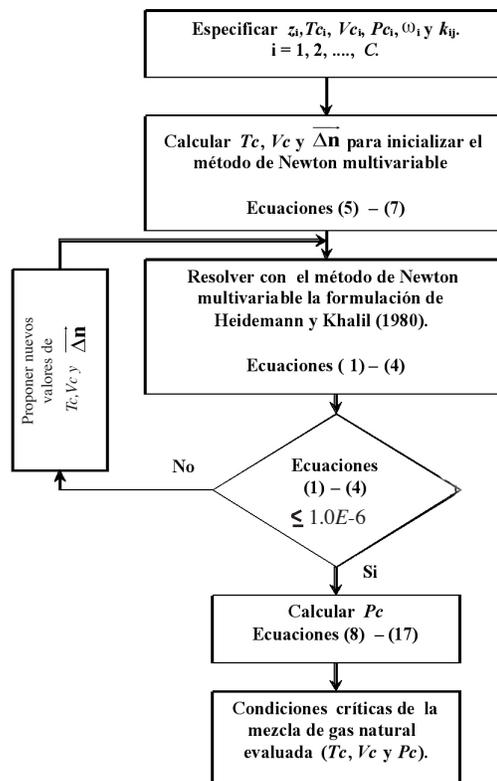


Figura 1. Diagrama de flujo para calcular las condiciones críticas de mezclas de gas natural empleando el método de Newton multivariable.

El programa de cómputo empleado en este trabajo para obtener las condiciones críticas de mezclas de gas natural fue codificado en lenguaje FORTRAN y se compone de un programa principal y dos subrutinas.

La primer subrutina contiene la codificación de la formulación de Heidemann y Khalil (1980), es decir las Ecuaciones (1) – (4), mientras que en la segunda subrutina se encuentra el método de Newton multivariable.

El criterio de paro ó margen de error establecido en el programa fue 1.0E-6 y los cálculos se realizaron en un equipo de cómputo portátil con procesador Intel Celeron M 1.50 GHz y 240 MB de RAM.

### Resultados y discusión

En esta sección sólo se presentan los resultados obtenidos para dos mezclas diferentes. A continuación se presentan los sistemas evaluados.

#### Gas de Michelsen (1980)

Esta mezcla de gas natural fue estudiada por Michelsen (1980) y tiene la composición mostrada en la Tabla 3.

Componente	Composición (%)
CH <sub>4</sub>	94.30
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.70
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.74
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.49
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.10
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.27
N <sub>2</sub>	1.40

Tabla 3. Componentes y composiciones del gas de Michelsen (1980).

La Tabla 4 presenta el punto crítico calculado para esta mezcla de gas con las ecuaciones de estado cúbicas de PR y SRK y la comparación con el valor experimental reportado.

Experimental		SRK		PR	
Tc (K)	Pc (MPa)	Tc (K)	Pc (MPa)	Tc (K)	Pc (MPa)
207.09	5.578	202.39	5.830	202.47	5.850
DA		2.27	4.52	2.23	4.88

Tabla 4. Punto crítico calculado para el gas de Michelsen (1980) con las ecuaciones de estado cúbicas PR y SRK y su comparación con el valor experimental.

La Desviación Absoluta (DA) para la temperatura y presión crítica se calculó de la siguiente forma,

$$DA_{Tc} = 100 \left[ 1.0 - \frac{Tc^{cal}}{Tc^{exp}} \right] \quad (18)$$

$$DA_{Pc} = 100 \left[ 1.0 - \frac{Pc^{cal}}{Pc^{exp}} \right] \quad (19)$$

donde el superíndice cal es el valor de la propiedad crítica calculada con la ecuación de estado y el subíndice exp es el valor experimental.

En general se puede observar que las dos ecuaciones de estado predicen de manera adecuada las propiedades críticas.

#### Mezcla de gas natural con ocho componentes

La composición de esta mezcla de gas se presenta en la Tabla 5 y tiene como característica principal la adición de dióxido de carbono en pequeña cantidad. Para esta mezcla no existen reportados datos experimentales en la literatura.

Componente	Composición (%)
CH <sub>4</sub>	95.08
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.14
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.29
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.11
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.04
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.01
N <sub>2</sub>	1.94
CO <sub>2</sub>	0.39

Tabla 5. Componentes y composiciones de una mezcla de gas natural con adición de CO<sub>2</sub>.

El punto crítico calculado para esta mezcla se reporta en la Tabla 6.

Tc (K)	SRK		Tc (K)	PR	
	Pc (MPa)	Pc (MPa)		Pc (MPa)	Pc (MPa)
197.53	5.24		197.36	5.23	

Tabla 6. Punto crítico predicho para la mezcla de gas natural de ocho componentes.

En general, las ecuaciones de estado cúbicas SRK y PR son confiables en la predicción de puntos críticos. Por lo tanto, el software comercial empleado en la industria petroquímica está basado en estas ecuaciones. Sin embargo, en algunos casos se pueden presentar errores en la predicción. Los cuales vienen dados por la formulación teórica de la ecuación de estado cúbica, no por el método de solución de las condiciones críticas.

Debido a lo anterior es de esperar que se presenten errores en la predicción de las propiedades críticas de mezclas que contengan alcoholes o agua y en sistemas con una elevada cantidad de nitrógeno. El error entre los sistemas hidrocarburos-nitrógeno es ocasionado por la alta asimetría molecular entre estos compuestos, mientras que para las mezclas hidrocarburos-agua o hidrocarburos-alcoholes es debido a la polaridad de las moléculas.

Para el caso de los sistemas evaluados en este trabajo el punto crítico calculado es confiable, debido a que existe poca cantidad de nitrógeno y no se incluyen en la mezcla los componentes agua o alcohol. Además las ecuaciones de estado cúbicas PR y SRK han sido probadas con este tipo de sistemas y han mostrado una gran capacidad para reproducir los resultados experimentales. Por lo tanto, es adecuado modelar este tipo de mezclas con esta alternativa.

### Conclusiones

En este trabajo se han utilizado las ecuaciones de estado cúbicas de SRK y PR combinadas con el método de Newton multivariable con el fin de calcular los puntos críticos presentes en mezclas de gas natural. El método propuesto es eficiente y puede ser aplicado para determinar las propiedades críticas de diversos sistemas multicomponentes, es decir, no está limitado simplemente a mezclas de gas natural.

La metodología utilizada en este trabajo es dependiente a las estimaciones iniciales de las propiedades críticas. Por lo tanto, para converger al punto crítico de la mezcla bajo análisis es necesario proponer diferentes formas de inicializar el método. Para los dos casos evaluados las Ecuaciones (5) – (7) resultaron adecuadas. No obstante, para mezclas compuestas por más componentes, con una cantidad elevada de nitrógeno o constituida por agua o algún alcohol se deberán buscar formas alternativas de inicializar el método, debido a que en estas condiciones la técnica propuesta presenta problemas de convergencia.

Para casos de mezclas de gas natural que contengan agua o metanol será necesario derivar las condiciones críticas de Heidemann y Khalil (1980) para ecuaciones de estado más complejas con el fin de predecir de manera adecuada las condiciones críticas, o utilizar ecuaciones de estado cúbicas con parámetros de interacción binaria en función de la temperatura.

### Referencias

[1] Henderson, N., Freitas, L., Platt, M.G., (2004), "Prediction of critical points: a new methodology using global optimization", *A. I. Ch. E. Journal*, Vol. 50, p. 1300-1314.

[2] Freitas, L., Platt, G., Henderson, N., (2004), "Novel Approach for the Calculation of Critical Points

in Binary Mixtures using Global Optimization", *Fluid Phase Equilibria*, volumen 225, p. 29-37.

[3] Goffe, W.L., Ferrier, G.D. y Rogers J., (1994), "Global optimization of statistical functions with Simulated Annealing", *J. Econometrics*, volumen 60, p. 65-100.

[4] Heidemann, R.A., Khalil, A.M., (1980), "The Calculation of Critical Points", *A. I. Ch. E. Journal*, volumen 15, p. 769-779.

[5] Hicks, C.P., Young, C.L., (1977), "Theoretical Prediction of Phase Behavior at High Temperatures and Pressures for Non-Polar Mixtures: I. Computer Solution Techniques and Stability Tests", *J. Chem. Soc. Faraday II*, volumen 73, p. 597-612.

[6] Justo-García, D.N., García-Sánchez, F., (2005), "Cálculo de puntos críticos de sistemas multicomponentes utilizando optimización global", *XX Congreso Nacional de Termodinámica*; (Apizaco, Tlaxcala, 5-9 de Septiembre de 2005), p. 342-366.

[7] Michelsen, M.L., (1980), "Calculation of Phase Envelopes and Critical Points for Multicomponent mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, volumen 4, p. 1-10.

[8] Michelsen, M.L., (1984), "Calculation of Critical Points and Phase Boundaries in the Critical Region", *Fluid Phase Equilibria*, volumen 16, p. 57-76.

[9] Michelsen, M.L., y Mollerup J., (1984), "Calculation of Critical Points and Phase Boundaries in the Critical Region", *Fluid Phase Equilibria*, volumen 16, p. 57-76.

[10] Michelsen, M.L., y Mollerup J., (2004), "Thermodynamic Modelling: Fundamentals and Computational Aspects", *Tie-Line Publications*.

[11] PEMEX Anuario estadístico (2005).

[12] Peng, D.Y., Robinson, D.B., (1977), "A Rigorous method for predicting the critical properties of multicomponent systems from an equation of state", *A. I. Ch. E. Journal*, volumen 23, p. 137-144.

[13] Sánchez-Mares, F., Bonilla-Petriciolet, A. (2006), "Cálculo de puntos críticos empleando una estrategia de optimización global estocástica", *Afinidad*, volumen, No. 525, p. 396-403.

[14] Stradi, A.B., Brennecke, F.J., Khon, P.J., Stadtherr, A.M. (2001), "Reliable Computation of Mixture Critical Points". *A. I. Ch. E. Journal*, volumen 47, p. 212- 220.

**Artículo recibido:** 9 agosto 2007

**Aceptado para publicación:** 9 noviembre 2007