



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE FASES DEL  
SISTEMA  $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$  CON LAS ECUACIONES DE  
ESTADO PR Y PC-SAFT

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO PETROLERO

PRESENTA

GERMÁN ALONSO ÁVILA MÉNDEZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. FERNANDO GARCÍA SÁNCHEZ



MÉXICO, D. F.

ABRIL DE 2013



A ELIZABETH,

MI MADRE, POR SER LA PERSONA QUE ME HA  
IMPULSADO SIEMPRE, Y HABER FORMADO  
UN HOMBRE CON PRINCIPIOS Y VALORES

A ERICK, MI HERMANO Y GABRIELA, MI  
CUÑADA, POR SER EJEMPLO Y APOYO EN  
TODO MOMENTO

A LEONARDITO,

MI SOBRINO, ESPERANDO QUE LA PRESENTE  
INSPIRE SUPERACIÓN EN TU VIDA PERSONAL



---

# Agradecimientos

---

Agradezco a Dios, por darme entendimiento, y permitirme culminar una etapa más de mi vida.

Al Dr. Daimler Neftalí Justo García, por el apoyo para la elaboración del presente, las revisiones, sugerencias y comentarios pertinentes al presente.

Al Dr. Fernando García Sánchez, por el interés y compromiso manifiestos en este trabajo, por todo lo que me permitió aprender de él y por la gran calidad humana que me brindó, siempre que necesité de su ayuda.

Al Dr. Ricardo Macías, por los comentarios y sugerencias hechos para mejorar este manuscrito.

A mis profesores, compañeros y amigos, por permitirme aprender de ustedes, lo que en muchas ocasiones ignoraba.

A mi familia, por haber creído siempre en mí, colmarme con su apoyo incondicional a lo largo de mi vida.

---



---

# Resumen

---

Se presentan los resultados de la predicción del comportamiento multifásico (líquido-vapor, líquido-líquido y líquido-líquido-vapor) para un sistema cuaternario constituido de metano, bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) y agua. En este caso, se compararon y analizaron las capacidades de dos modelos termodinámicos—las ecuaciones de estado (EdE) PR (Peng-Robinson) y PC-SAFT (*Teoría Estadística de Fluidos Asociantes de Cadenas Perturbadas*)—para predecir el comportamiento de fases exhibido por este sistema. El algoritmo computacional utilizado para el cálculo del flash isotérmico multifásico, se basa en la minimización de la energía de Gibbs junto con pruebas de estabilidad termodinámica para encontrar el estado más estable del sistema. Los parámetros de interacción binaria usados con la EdE PR para modelar este sistema fueron tomados de literatura, mientras que los parámetros de interacción para la EdE PC-SAFT se obtuvieron a partir de la regresión de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios. Los resultados obtenidos con ambas ecuaciones de estado presentan diferencias cualitativas y cuantitativas con respecto a los datos experimentales.

Similarmente, se representaron los equilibrios líquido-vapor de seis sistemas binarios conformados por los cuatro componentes presentes en el sistema cuaternario, utilizando ecuaciones de estado PR y PC-SAFT. En este caso, los parámetros de interacción binaria del sistema metano-agua mostraron ser dependientes de la temperatura para ambos modelos termodinámicos.



---

# Abstract

---

Results of the multiphase behavior prediction (vapor-liquid, liquid-liquid, and vapor-liquid-liquid) for a quaternary system containing methane, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S), and water are presented. In this case, the capabilities of two thermodynamic models—the PR (Peng-Robinson) and PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) equations of state (EoS)—to predict the phase behavior exhibited by this system were compared and analyzed. The computational algorithm used for isothermal multiphase flash calculations is based on the minimization of the Gibbs energy along with stability analysis to find the most stable state of the system. The binary interaction parameters used with the PR EoS for modeling this system were taken from the literature, whereas the interaction parameters for the PC-SAFT were obtained from the regression of binary vapor-liquid equilibrium data. The results obtained with both thermodynamic models present qualitative and quantitative differences with respect to the experimental data.

Similarly, the vapor-liquid equilibria of six binary systems involving the four components presents in the quaternary systems were modeled using the PR and PC-SAFT EoSs. In this case, the binary interaction parameters for

the system methane-water showed to be temperature-dependent for both thermodynamic models.

---

# Contenido

---

<b>Resumen</b> .....	i
<b>Abstract</b> .....	iii
<b>Contenido</b> .....	v
<b>Lista de Figuras</b> .....	vii
<b>Lista de Tablas</b> .....	ix
<b>Símbolos</b> .....	xi
<b>Introducción</b> .....	1
<b>Capítulo 1</b> Cálculo del Equilibrio de Fases .....	5
1.1 Análisis de Estabilidad .....	7
1.2 Equilibrio Líquido-Vapor .....	15
1.3 Equilibrios Multifásicos .....	22

<b>Capítulo 2 Modelos Termodinámicos</b> .....	29
2.1 Ecuación de Estado PR.....	30
2.2 Ecuación de Estado PC-SAFT.....	32
<b>Capítulo 3 Resultados y Discusión</b> .....	39
3.1 Sistemas Binarios.....	40
3.1.1 Metano-Bióxido de Carbono.....	45
3.1.2 Metano-Ácido Sulhídrico.....	48
3.1.3 Metano-Agua.....	50
3.1.4 Bióxido de Carbono-Ácido Sulhídrico.....	53
3.1.5 Bióxido de Carbono-Agua.....	55
3.1.6 Ácido Sulhídrico-Agua.....	58
3.2 Mezcla Multicomponente.....	60
<b>Conclusiones</b> .....	67
<b>Referencias</b> .....	69
<b>Apéndice A</b> Teoremas Relacionados al Análisis de la Energía de Gibbs.....	75
<b>Apéndice B</b> Trabajo Publicado en The Open Thermodynamic Journal.....	87

---

# Lista de Figuras

---

Figura 1.1 Interpretación gráfica del análisis de estabilidad de un sistema binario hipotético de alimentación $z$ con dos condiciones inestables ( $x^*$ , $y^*$ ) a $T$ y $P$ definidas.....	8
Figura 3.1 Parámetro de interacción binaria como función de la Temperatura Sistema $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	45
Figura 3.2 Comportamiento de Fase Tipo I.....	46
Figura 3.3 Equilibrio Líquido-Vapor Sistema $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ .....	47
Figura 3.4 Comportamiento de fases Tipo III Sistema $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ .....	48
Figura 3.5 ELV Sistema $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ . Datos experimentales Kohn & Kurata, (1958).....	49
Figura 3.6 Solubilidad del metano en agua .....	51
Figura 3.7 Solubilidad del metano en agua. Datos experimentales Culberson & McKetta (1951) .....	52

<b>Figura 3.8</b> Coeficiente de solubilidad de Sistema CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O en función de la temperatura .....	53
<b>Figura 3.9</b> ELV Sistema CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S. Datos experimentales Bierlein & Kay (1953).....	54
<b>Figura 3.10</b> Comportamiento de Tipo III. Característico de los Sistemas CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O y CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	55
<b>Figura 3.11</b> ELV Sistema CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O. Datos experimentales Tödheide & Franck (1963) .....	57
<b>Figura 3.12</b> ELV Sistema H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O. Datos experimentales Selleck et al., (1952).....	58
<b>Figura 3.13</b> Envoltantes de fases experimentales y calculadas para la mezcla de composición: 5 % mol CH <sub>4</sub> , 5 % mol CO <sub>2</sub> , 40 % mol H <sub>2</sub> S y 50 % mol H <sub>2</sub> O.....	61

---

# Lista de Tablas

---

Tabla 3.1 Propiedades físicas y parámetros característicos de componente puro para las EdE PR y PC-SAFT.....	42
Tabla 3.2 Parámetros de interacción binaria optimizados para los sistemas estudiados.....	43
Tabla 3.3 Parámetros de interacción binaria optimizados para el sistema CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O.....	44
Tabla 3.4 Equilibrios líquido-vapor y líquido-líquido experimentales y calculados.....	62
Tabla 3.5 Equilibrios líquido-líquido-vapor experimentales y calculados...	66





---

# Símbolos

---

<b>A</b>	Matriz Hesiana de $F$
$\tilde{a}$	Energía de Helmholtz molar reducida
$d(T)$	Diámetro de segmento para el fluido de referencia
$F$	Distancia del plano tangente definida en (1.9)
$f$	Fugacidad
$G$	Energía de Gibbs, J
<b>G</b>	Hesiana del cambio en la energía de Gibbs
<b>g</b>	Gradiente del cambio en la energía de Gibbs
$g_{ij}^{hs}$	Función de distribución radial de un fluido de esfera dura
<b>I</b>	Matriz identidad
$I_1, I_2$	Abreviaciones, definidas en las ecuaciones (2.23) y (2.24)
$K$	Coeficiente de distribución
$k$	Constante de Boltzman
$k_{ij}$	Parámetro de interacción binaria
$L$	Número de moles en la fase líquida

$l_i$	Número de moles en la fase líquida del componente $i$
$m$	Número de segmentos por cadena
$N$	Número de componentes en la mezcla
$n$	Número de moles
$P$	Presión
$\mathbf{q}$	Gradiente de $F$
$R$	Constante de los gases
$r$	Variable de convergencia
$S_1, S_2$	Funciones objetivo, definidas en las ecuaciones (3.1) y (3.2)
$\mathbf{s}$	Dirección de búsqueda
$T$	Temperatura absoluta
$V$	Número de moles en la fase vapor
$v_i$	Número de moles en la fase vapor del componente $i$
$x$	Composición en fracción molar en una fase líquida
$y$	Composición en fracción molar en la fase vapor
$Z$	Factor de compresibilidad
$\mathbf{z}$	Composición global de alimentación

---

---

## Letras Griegas

---

$\alpha$	Línea de búsqueda
$\alpha(T_r)$	Función definida en la ecuación (2.4)
$\beta$	Fracción vaporizada
$\Delta$	Denota cambio en la energía de Gibbs
$\delta_{ij}$	Delta de Kronecker
$\varepsilon$	Profundidad del potencial de pozo
$\phi$	Coeficiente de fugacidad
$\lambda$	Tamaño del paso
$\mu$	Potencial químico
$\sigma$	Diámetro de segmento independiente de la temperatura
$\xi$	Variable del número de moles
$\omega$	Factor acéntrico
$\zeta_k$	Término de la función de distribución radial definido en (2.19)

---

---

## Superíndices

---

<i>assoc</i>	Contribución debida a la asociación
<i>calc</i>	Propiedad calculada

<i>disp</i>	Contribución debida a la dispersión atractiva
<i>exp</i>	Propiedad experimental
( <i>k</i> )	Denota la <i>k</i> -ésima iteración
<i>hc</i>	Contribución de cadena dura
<i>hs</i>	Contribución de esfera dura
<i>res</i>	Propiedad residual

---

### Subíndices

---

<i>c</i>	Propiedad crítica
<i>i, j, k</i>	Componentes <i>i, j, k</i>
<i>r</i>	Propiedad reducida
0	Denota estado inicial

---

### Abreviaturas

---

BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
EdE	Ecuación de Estado
PC-SAFT	Teoría Estadística de Fluidos Asociantes de Cadenas Perturbadas
PR	Peng Robinson
PCTS	Punto Crítico Terminal Superior

---

# Introducción

---

El problema de representar el comportamiento de fases del agua es una tarea difícil de resolver, debido principalmente a sus propiedades características de polaridad y asociación. Este problema es aún más complicado si el agua se mezcla con otros componentes de propiedades similares; i.e., compuestos polares (e.g.,  $\text{CO}_2$ ) o compuestos con enlaces hidrógeno (e.g.,  $\text{H}_2\text{S}$ ).

El estudio de este tipo de sistemas es importante en las industrias de extracción y procesamiento del petróleo y gas amargo, ya que actualmente una gran cantidad de pozos de producción reportan la presencia de mezclas de hidrocarburos + agua + gases no hidrocarburos ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ).

En el diseño y configuración de plantas de procesamiento de gas natural también se requiere de información relacionada al equilibrio de fases, por lo que es de gran importancia disponer de herramientas teóricas de cálculo, basadas en modelos termodinámicos capaces de predecir con exactitud las condiciones de extracción y procesamiento de mezclas con estas características.

Con base a lo que precede, el propósito de este trabajo es predecir con dos modelos termodinámicos—ecuaciones de estado PR (Peng-Robinson) y PC-

SAFT (*Teoría Estadística de Fluidos Asociantes de Cadenas Perturbadas*)—el comportamiento multifásico (líquido-vapor, líquido-líquido y líquido-líquido-vapor) que desarrolla experimentalmente el sistema cuaternario constituido de metano ( $\text{CH}_4$ ), bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) y agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) en el intervalo de temperatura de 311 a 380 K y presiones hasta 16.46 MPa, para una mezcla de composición nominal (en fracción molar): 0.05  $\text{CH}_4$ , 0.05  $\text{CO}_2$ , 0.40  $\text{H}_2\text{S}$  y 0.40  $\text{H}_2\text{O}$ , reportada en la literatura. El trabajo incluye, además de la predicción de los equilibrios multifásicos del sistema cuaternario  $\text{CH}_4\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{S--H}_2\text{O}$  con los modelos PR (Peng y Robinson, 1976) y PC-SAFT (Gross y Sadowski, 2001) para una mezcla de composición nominal reportada por Huang et al. (1985), la representación de los equilibrios líquido-vapor de seis sistemas binarios ( $\text{CH}_4\text{--CO}_2$ ,  $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{S--H}_2\text{O}$ ) con ambas ecuaciones de estado.

La estructura general del trabajo es la siguiente:

En el Capítulo 1 se presentan los algoritmos de cálculo de los equilibrios de fases utilizando pruebas de estabilidad termodinámica basadas en el criterio del plano tangente y minimización de la energía de Gibbs del sistema para encontrar el número de fases en equilibrio (y su composición) en el estado más estable del sistema.

En el Capítulo 2 se presenta una descripción de los modelos termodinámicos utilizados en este trabajo: PR (ecuación de estado cúbica) y PC-SAFT (ecuación de estado no cúbica).

---

En el Capítulo 3 se presentan y discuten los resultados obtenidos para los seis sistemas binarios estudiados, así como las predicciones concernientes a los equilibrios multifásicos para la mezcla cuaternaria.

Finalmente, se presentan las Conclusiones derivadas del presente estudio y los anexos pertinentes.





# Capítulo 1

---

## Cálculo del Equilibrio de Fases

---

El comportamiento de fases de sistemas multicomponentes es un tema complejo desde diferentes puntos de vista: (1) el número de variables de estado necesarias para describir el equilibrio termodinámico en un sistema de  $N$  componentes es  $N+2$ , (2) el desarrollo experimental en torno al equilibrio de fases implica amplios periodos de tiempo, además de la dificultad de alcanzar las condiciones de equilibrio, en particular cuando se trabaja con sistemas multicomponentes a altas temperaturas y presiones, (3) no existe una teoría exacta que relacione el comportamiento de fases de un sistema denso con las propiedades de sus moléculas, (4) la descripción del equilibrio de fases basada simplemente en modelos heurísticos es propensa a errores sustanciales, específicamente en la búsqueda del número de fases coexistentes a las condiciones de estudio y (5) la dificultad de determinar el comportamiento de fases fluidas—i.e., el número y tipo de fases, así como su composición en el equilibrio a condiciones específicas de temperatura y presión, aun cuando se aplique un modelo termodinámico simple; e.g., una ecuación de estado cúbica.

De los aspectos mencionados anteriormente, el alto costo y la dificultad de llevar a cabo diferentes experimentos de equilibrio de fases, ha conducido a

la reducción de este tipo de pruebas, lo que ha incrementado el uso de modelos termodinámicos para predecir el comportamiento de fases de sistemas multicomponentes a diferentes condiciones de temperatura, presión y composición.

El presente capítulo está enfocado a describir el cálculo de los equilibrios de fases utilizando un procedimiento riguroso para llevar a cabo el análisis de estabilidad termodinámica como una etapa preliminar para la solución del problema del flash isotérmico.

Inicialmente, se desarrolla el procedimiento para resolver el análisis de estabilidad de un sistema, el cual se basa en el hecho de que una mezcla es estable si no se alcanza una disminución de la energía de Gibbs cuando una fase homogénea se separa en dos o más fases.

Posteriormente, se describe el algoritmo empleado para resolver el problema del flash isotérmico líquido-vapor, así como los métodos de minimización del máximo descenso y quasi-Newton BFGS para minimizar la energía de Gibbs del sistema.

Finalmente, se trata el problema del flash isotérmico multifásico. En este caso, algunos de los problemas más comunes que se encuentran cuando se busca resolver las ecuaciones que describen los equilibrios entre fases, son: (1) localización de soluciones múltiples sin sentido físico, (2) falla de convergencia con ciertos métodos de solución de ecuaciones no lineales o de algoritmos de optimización y (3) ausencia de una apropiada inicialización.

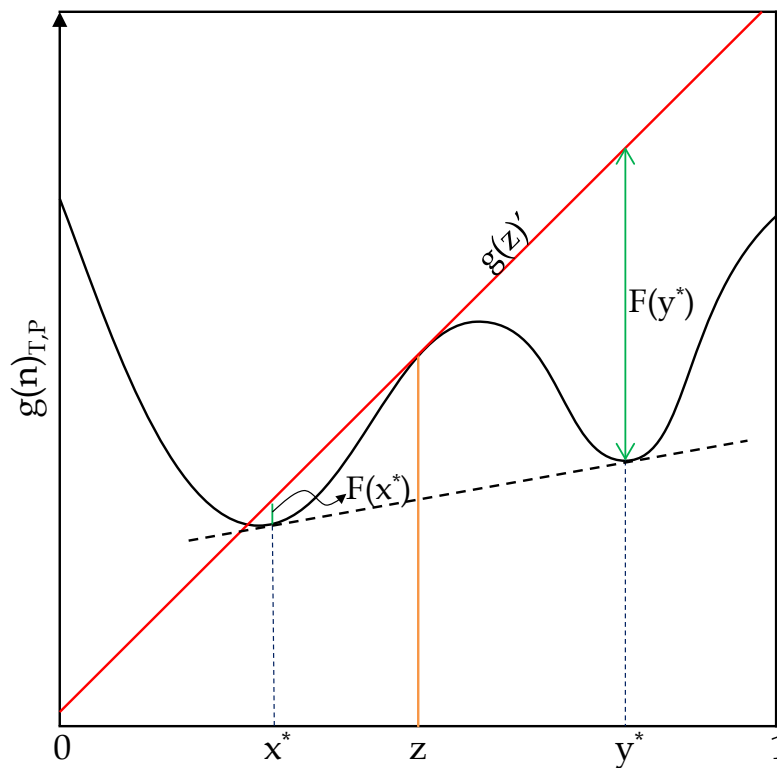
## 1.1 Análisis de Estabilidad

Las técnicas para resolver el problema del equilibrio de fases son diversas y dependen de la aplicación a la cual están encaminadas, así como la ecuación de estado que se utilice para su solución. Sin embargo, hay tres restricciones que se debe satisfacer en todo momento al resolver este problema: (1) se debe preservar el balance de materia, (2) los potenciales químicos de cada uno de los componentes deben ser iguales en todas las fases en equilibrio y (3) la energía de Gibbs del sistema debe ser mínima a las condiciones de temperatura y presión específicas para una composición dada del sistema.

Los dos primeros requerimientos (i.e., balance de materia e igualdad de potenciales químicos) son utilizados comúnmente como criterios aislados para resolver el problema del equilibrio de fases. Sin embargo, es importante enfatizar que la igualdad de los potenciales químicos es una condición necesaria pero no suficiente en el cálculo de equilibrio de fases, lo que puede conducir a soluciones que no correspondan al mínimo global de la energía de Gibbs.

Baker et al. (1982) mostraron que la condición suficiente y necesaria para que un sistema sea estable a temperatura  $T$  y presión  $p$  específicas, es que el plano tangente a la superficie de la energía de Gibbs a la composición  $z$ , nunca caiga por arriba de la superficie de Gibbs en ningún punto (ver Apéndice A para una descripción detallada del análisis de la energía de Gibbs). El corolario resultante expresa que para una composición dada, un sistema es inestable si el plano tangente a la superficie de la energía de Gibbs

en ese punto interseca a la superficie de la energía de Gibbs en algún otro punto dentro del intervalo de composición global. Estos autores indican que matemáticamente la solución al problema del equilibrio de fases, puede obtenerse a través de la búsqueda del plano tangente de la superficie de la energía de Gibbs en dos o más puntos, que conduzca al valor mínimo de la energía de Gibbs. En general, estos puntos de tangencia corresponden a las composiciones de las fases en equilibrio que satisfacen las restricciones del balance de materia, de tal manera que la composición global del sistema se encuentra dentro de la región acotada por dichos puntos (ver Figura 1.1).



**Figura 1.1** Interpretación gráfica del análisis de estabilidad de un sistema binario de alimentación  $z$  con dos condiciones inestables  $(x^*, y^*)$  a  $T$  y  $p$  específicas.

Michelsen (1982a) propuso un eficiente método numérico para resolver el análisis de estabilidad basado en el criterio del plano tangente, el cual no requiere un estimado inicial del número de fases en equilibrio, además de suministrar la composición de una nueva fase cuando el sistema es inestable como una etapa previa al cálculo flash. Esta prueba tiene su fundamento en el hecho de que si no se obtiene una disminución en la energía de Gibbs cuando una mezcla homogénea se separa en dos (o más) fases, entonces el sistema es estable.

## Criterio del Plano Tangente

Considerando una mezcla homogénea de  $N$  componentes de composición en fracción molar  $(z_1, z_2, \dots, z_N)$  a  $T$  y  $p$  específicas, la energía de Gibbs de la mezcla es

$$G_0 = \sum_{i=1}^N n_i \mu_{i,0} \quad (1.1)$$

donde  $n_i$  y  $\mu_{i,0}(T, p, z_i)$  son, respectivamente, el número de moles y el potencial químico del componente  $i$  en la mezcla.

Suponiendo que esta mezcla se separa en dos fases  $I$  y  $II$  con número de moles  $n - \varepsilon$  y  $\varepsilon$ , respectivamente, siendo el número de moles de la segunda fase una cantidad infinitesimal y considerando que las composiciones en fracción molar en la fase  $II$  son  $(y_1, y_2, \dots, y_N)$ , el cambio en la energía de Gibbs se puede expresar como

$$\Delta G = (G_I + G_{II}) - G_0 = G(n - \varepsilon) + G(\varepsilon) - G_0 \quad (1.2)$$

La expansión en series de Taylor de  $G_T$  es

$$G(n - \varepsilon) = G(n) - \varepsilon \sum_i y_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_n = G_0 - \varepsilon \sum_i y_i \mu_{i,0} \quad (1.3)$$

La ecuación (1.2) puede entonces escribirse de la forma

$$\Delta G = G(\varepsilon) - \varepsilon \sum_i y_i \mu_{i,0} = \varepsilon \sum_i y_i (\mu_i(\mathbf{y}) - \mu_{i,0}) \quad (1.4)$$

La estabilidad de la mezcla original requiere que la energía de Gibbs sea un mínimo global. Por consiguiente, un criterio necesario para estabilidad es

$$F(\mathbf{y}) = \sum_i y_i (\mu_i(\mathbf{y}) - \mu_{i,0}) \geq 0 \quad (1.5)$$

para todas las composiciones de prueba  $\mathbf{y}$ .

Geoméricamente,  $F(\mathbf{y})$  es la distancia vertical entre el plano tangente a la superficie de la energía de Gibbs a la composición  $\mathbf{z}$  y la superficie de la energía de Gibbs a la composición  $\mathbf{y}$  (ver Figura 1.1).

Para sistemas multifásicos a  $\pi$  fases, la condición (1.5) puede generalizarse de la forma

$$G = \sum_{\varphi=1}^{\pi} \sum_{i=1}^N n_i^{(\varphi)} \mu_i^{(\varphi)} = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i^{(\pi)} \quad (1.6)$$

## Formulación del Problema

En términos de los coeficientes de fugacidad,  $\phi_i$ , la ecuación (1.5) puede escribirse como

$$F(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N x_i [\ln x_i + \ln \phi_i(\mathbf{x}) - h_i] \geq 0 \quad \forall \mathbf{x} \quad (1.7)$$

donde

$$h_i = \ln z_i + \ln \phi_i(\mathbf{z}) \quad i = 1, \dots, N \quad (1.8)$$

La ecuación (1.7) requiere que el plano tangente, en ningún punto, pase por encima de la superficie de la energía de Gibbs, lo que se logra cuando el valor de  $F(\mathbf{x})$  es positivo en todos los mínimos. Por consiguiente, puede considerarse un valor mínimo de  $F(\mathbf{x})$  dentro de la región permisible.

Considerando que no es posible físicamente probar la condición (1.7) para todas las composiciones de prueba, Michelsen (1982a) mostró que es suficiente probar la estabilidad en todos los puntos estacionarios de  $F(\mathbf{x})$ , ya que esta función es no negativa en dichos puntos.

Un criterio de estabilidad equivalente al dado por la Ec. (1.7), pero basado en las variables  $\xi_i$  (número de moles del componente  $i$  con correspondientes fracciones molares  $x_i = \xi_i / \sum_{j=1}^N \xi_j$ ), fue formulado por Michelsen (1982a) de la forma

$$F^*(\boldsymbol{\xi}) = 1 + \sum_{i=1}^N \xi_i [\ln \xi_i + \ln \phi_i(\boldsymbol{\xi}) - h_i - 1] \geq 0 \quad \forall \boldsymbol{\xi} > 0 \quad (1.9)$$

En este trabajo se aplicó el método de minimización quasi-Newton BFGS (Fletcher, 1980) a la Ec. (1.9) para determinar la estabilidad de un sistema de composición  $\mathbf{z}$  dada, a temperatura y presión específicas.

El método quasi-Newton BFGS puede escribirse como

$$\mathbf{s}^{(k)} = -\mathbf{H}^{(k)}\mathbf{q}^{(k)} \quad (1.10)$$

$$\boldsymbol{\alpha}^{(k+1)} = \boldsymbol{\alpha}^{(k)} + \lambda\mathbf{s}^{(k)} \quad (1.11)$$

donde  $\mathbf{q}$  es el gradiente de  $F^*(\boldsymbol{\xi})$ , considerado como una función de las variables de iteración  $\alpha_i = 2\sqrt{\xi_i}$ , el cual es

$$\mathbf{q} = \frac{\partial F^*(\boldsymbol{\xi})}{\partial \alpha_i} = \sqrt{\xi_i} [\ln \xi_i + \ln \phi_i(\boldsymbol{\xi}) - h_i] \quad i, j = 1, \dots, N \quad (1.12)$$

mientras que la matriz Hesiana es

$$\mathbf{A} = \frac{\partial^2 F^*(\boldsymbol{\xi})}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} = \mathbf{B} + \frac{1}{2} \delta_{ij} [\ln \xi_i + \ln \phi_i(\boldsymbol{\xi}) - h_i] \quad i, j = 1, \dots, N \quad (1.13)$$

donde

$$\mathbf{B} = \delta_{ij} + \sqrt{\xi_i \xi_j} \left( \frac{\partial \ln \phi_i(\boldsymbol{\xi})}{\partial \xi_j} \right) \quad i, j = 1, \dots, N \quad (1.14)$$

siendo  $\delta_{ij}$  el símbolo de Kronecker, el cual es la unidad si  $i = j$  y cero en caso contrario.

En los puntos estacionarios, el gradiente es nulo y la matriz  $\mathbf{A}$  es igual a la matriz  $\mathbf{B}$ , muy próxima a la matriz identidad  $\mathbf{I}_N$ . Para una mezcla ideal,  $\mathbf{B} = \mathbf{I}_N$ , asegurando así que un punto estacionario corresponde a un mínimo local de la función  $F^*(\boldsymbol{\xi})$ . Además, se tiene que la solución trivial  $\boldsymbol{\xi} = \mathbf{z}$ ,



correspondiente a un punto estacionario, es un mínimo local de  $F^*(\xi)$  sí y sólo sí la matriz  $\mathbf{B}$  es positiva definida en ese punto. La aproximante  $\mathbf{H}$  de la inversa de la matriz Hesiana de la función  $F^*(\xi)$ , puede inicializarse con cualquier matriz simétrica positiva definida tal como la matriz identidad,  $\mathbf{H} \approx \mathbf{A}^{-1}$ , la cual es corregida o actualizada a partir de la fórmula BFGS de doble rango (Fletcher, 1980)

$$\mathbf{H}^{(k+1)} = \mathbf{H}^{(k)} + \left( 1 + \frac{\mathbf{Y}^{(k)T} \mathbf{H}^{(k)} \mathbf{Y}^{(k)}}{\boldsymbol{\delta}^{(k)T} \mathbf{Y}^{(k)}} \right) \frac{\boldsymbol{\delta}^{(k)} \boldsymbol{\delta}^{(k)T}}{\boldsymbol{\delta}^{(k)T} \mathbf{Y}^{(k)}} - \left( \frac{\boldsymbol{\delta}^{(k)} \mathbf{Y}^{(k)T} \mathbf{H}^{(k)} + \mathbf{H}^{(k)} \mathbf{Y}^{(k)} \boldsymbol{\delta}^{(k)T}}{\boldsymbol{\delta}^{(k)T} \mathbf{Y}^{(k)}} \right) \quad (1.15)$$

con

$$\boldsymbol{\delta}^{(k)} = \boldsymbol{\alpha}^{(k+1)} - \boldsymbol{\alpha}^{(k)} \quad (1.16)$$

$$\mathbf{Y}^{(k)} = \mathbf{q}^{(k+1)} - \mathbf{q}^{(k)} \quad (1.17)$$

durante las iteraciones subsecuentes.

Este método requiere, además, de un algoritmo de búsqueda lineal, para determinar el tamaño de paso  $\lambda$ . Esto se efectúa utilizando un método riguroso tal como el propuesto por Fletcher (1980). El objetivo de utilizar una búsqueda lineal reside en asegurar un decrecimiento de la función  $F^*(\xi)$ , por lo que los siguientes requerimientos tienen que resolverse:

$$F^*(\xi)^{(k)} - F^*(\xi)^{(k+1)} \geq -\rho \lambda \mathbf{q}^{(k)T} \mathbf{s}^{(k)} \quad (1.18)$$

$$\mathbf{q}^{(k+1)T} \mathbf{s}^{(k)} \geq \sigma \mathbf{q}^{(k)T} \mathbf{s}^{(k)} \quad (1.19)$$

Puesto que el requerimiento (1.19) no se reduce a una búsqueda lineal exacta en el límite  $\sigma \rightarrow 0$ , es recomendable efectuar la prueba

$$\left| \mathbf{q}^{(k+1)T} \mathbf{s}^{(k)} \right| \leq -\sigma \mathbf{q}^{(k)T} \mathbf{s}^{(k)} \quad (1.20)$$

para obtener una búsqueda lineal exacta en este límite.

Cuando se estudia la estabilidad de un sistema concerniente al equilibrio multifásico, varios mínimos de la función  $F^*(\xi)$  pueden coexistir, por lo que se deben utilizar diferentes inicializaciones para localizarlos. En ciertos casos, alguna de estas inicializaciones conducirá a una solución trivial—i.e.,  $\xi = z$ . Estos cálculos pueden evitarse si después de cada iteración se evalúa la variable de convergencia

$$r = \frac{2F^*(\xi)}{\sum_{i=1}^N (\xi_i - z_i) [\ln \xi_i + \ln \varphi_i(\xi) - h_i]} \quad (1.21)$$

de tal forma que el valor de  $r$  tiende a la unidad a medida que  $\xi$  se aproxima a la solución trivial en el segmento que une a los dos puntos. Este criterio se utiliza para evitar cálculos inútiles en el caso de una aproximación a la solución trivial, de manera que el cálculo puede abandonarse cuando

$$|r - 1| < 0.2 \quad y \quad F^*(\xi) < 10^{-3} \quad (1.22)$$

mientras que el criterio de convergencia utilizado para una solución no trivial es

$$\|\mathbf{q}\|_2^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial F^*(\boldsymbol{\xi})}{\partial a_i} \right)^2 < 10^{-7} \quad (1.23)$$

Si el sistema es intrínsecamente inestable, dos mínimos negativos de la función  $F^*(\boldsymbol{\xi})$  existen, mientras que el sistema será metaestable si a la salida de la minimización con dos inicializaciones existe un sólo mínimo de  $F^*(\boldsymbol{\xi})$ . En estos casos, se tiene una inicialización precisa de los coeficientes de distribución  $K_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) para el cálculo de los equilibrios líquido-vapor.

Cuando se estudia la estabilidad de un sistema multifásico, se requiere con frecuencia buscar una fase líquida suplementaria y varios mínimos de  $F^*(\boldsymbol{\xi})$  o de  $F(x)$  pueden coexistir. En este caso, Michelsen (1982a) propone partir de tantas inicializaciones como de componentes presentes en la mezcla, las cuales corresponden a fases líquidas puras.

## 1.2 Equilibrio Líquido-Vapor

La formulación termodinámica básica del problema del equilibrio líquido-vapor corresponde a la búsqueda del mínimo de la energía de Gibbs del sistema a temperatura y presión específicas

$$\min_{v_i, l_i, i=1, N} G = \sum_{i=1}^N (v_i \mu_i^V + l_i \mu_i^L) \quad (1.24)$$

sujeto a las restricciones de balance de materia

$$v_i + l_i = z_i \quad i = 1, \dots, N \quad (1.25)$$

y a las restricciones de desigualdad

$$0 \leq v_i \leq z_i \quad i = 1, \dots, N \quad (1.26)$$

donde  $G$  es la energía de Gibbs molar del sistema,  $z_i$  la fracción molar del componente  $i$  del sistema, y las variables  $l_i$  y  $v_i$  son los números de moles del componente  $i$  de las fases líquida y vapor por mol de alimentación, respectivamente.

Expresando los potenciales químicos  $\mu_i^V$  y  $\mu_i^L$  en términos de los coeficientes de fugacidad y utilizando el número de moles de la fase vapor como variables independientes, el problema se reduce a la minimización de la función—i.e.,

$$\min_{v_i, l_i} \Delta g = \left( \frac{G - G^o}{RT} \right) = \sum_{i=1}^N \left[ v_i \ln \left( \frac{y_i p \phi_i^V}{p^o} \right) + l_i \ln \left( \frac{x_i p \phi_i^L}{p^o} \right) \right] \quad (1.27)$$

sujeto a las restricciones (1.26), donde  $G^o = \sum_{i=1}^N z_i \mu_i^o$  es la energía de Gibbs molar del sistema en el estado estándar y  $p^o$  es la presión en el estado estándar de 1 atm (= 1.01325 bar). En esta formulación, las variables  $l_i$ ,  $v_i$  y  $\phi_i^L(T, p, \mathbf{x})$  son funciones del número de moles de la fase vapor  $v_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) a través de la ecuación (1.2).

Cuando se aplica un algoritmo de minimización al problema planteado, es necesario evaluar el gradiente  $\mathbf{g}$ , al igual que la matriz Hessiana  $\mathbf{G}$ , de la función  $\Delta g$ ,

$$\mathbf{g} = \frac{\partial \Delta g}{\partial v_i} = \ln \left( \frac{y_i \phi_i^V}{x_i \phi_i^L} \right) \quad i = 1, \dots, N \quad (1.28)$$

$$\mathbf{G} = \frac{\partial^2 \Delta g}{\partial v_i \partial v_j} = \mathbf{A} + \mathbf{Q} \quad (1.29)$$

donde

$$\mathbf{A} = \frac{\partial \ln K_i}{\partial v_j} \quad i, j = 1, \dots, N \quad (1.30)$$

y

$$\mathbf{Q} = \frac{\partial \ln \phi_i^V}{\partial v_j} + \frac{\partial \ln \phi_i^L}{\partial l_j} \quad i, j = 1, \dots, N \quad (1.31)$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad i = 1, \dots, N \quad (1.32)$$

siendo  $\mathbf{A}$

$$\mathbf{A} = \left( \frac{\delta_{ij}}{v_i} + \frac{\delta_{ij}}{l_i} - \frac{1}{V} - \frac{1}{L} \right) = \frac{1}{VL} \left( \delta_{ij} \frac{z_i}{x_i y_i} - 1 \right) \quad i, j = 1, \dots, N \quad (1.33)$$

una matriz simétrica positiva definida en los puntos donde  $\mathbf{x} \neq \mathbf{y}$  en la región de coexistencia de las fases líquida y vapor (Mehra et al., 1983; Ammar y Renon, 1987), cuya inversa puede expresarse de la forma

$$\mathbf{A}^{-1} = VL \left[ \frac{x_j y_j}{z_j} \left( \delta_{ij} + \frac{x_i y_i / z_i}{S} \right) \right] \quad i, j = 1, \dots, N \quad (1.34)$$

donde

$$S = 1 - \sum_{i=1}^N \frac{x_i y_i}{z_i} \quad V = \sum_{i=1}^N v_i \quad L = \sum_{i=1}^N l_i \quad (1.35)$$

En este trabajo, se utilizó el siguiente algoritmo numérico basado en la minimización de la energía de Gibbs seguido del cálculo flash para resolver el problema del equilibrio líquido-vapor, utilizando como variables los coeficientes de equilibrio a temperatura y presión específicas:

1. Inicializar los valores del coeficiente de distribución  $\ln \mathbf{K}$  a partir del análisis de estabilidad.
2. Resolver la ecuación (Rachford y Rice, 1952)

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \beta (K_i - 1)} = 0 \quad (1.36)$$

en términos de la fracción vaporizada  $\beta = \sum_{i=1}^N v_i$

3. Calcular las composiciones de las fases líquida y vapor a partir de

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \beta (K_i - 1)} \quad y_i = K_i x_i \quad i = 1, \dots, N \quad (1.37)$$

4. Calcular  $\Delta \mathbf{g}^{(k)}$ ,  $\mathbf{g}^{(k)}$  y llevar a cabo la prueba de convergencia

$$\|\mathbf{g}^{(k)}\|_2^2 = \mathbf{g}^{(k)T} \mathbf{g}^{(k)} < 10^{-10} \quad (1.38)$$

5. En caso de que la prueba de convergencia (1.39) no se cumpla, se deben definir nuevos valores del  $\ln \mathbf{K}$  a partir de

$$\ln \mathbf{K}^{(k+1)} = \ln \mathbf{K}^{(k)} + \lambda \mathbf{p}^{(k)} \quad (1.39)$$

donde  $\mathbf{p}^{(k)}$  es la dirección de búsqueda en la iteración  $k$ , el cual depende del método numérico utilizado, mientras que  $\lambda$  es el tamaño de paso. Regresar al punto 2.

En este algoritmo, las etapas 2 y 3 permiten expresar los coeficientes de distribución en la forma de las variables originales  $v_i$  a partir de las relaciones

$$v_i = \beta y_i \quad ; \quad l_i = (1 - \beta)x_i \quad i = 1, \dots, N \quad (1.40)$$

Estas etapas se basan en la resolución de la ecuación (1.36) para la fracción vaporizada  $\beta$ , la cual admite una solución única en el intervalo  $[0,1]$  cuando se satisfacen las condiciones (van Ness y Abbott, 1982)

$$\left( \sum_{i=1}^N z_i K_i - 1 \right) > 0 \quad ; \quad \left( 1 - \sum_{i=1}^N z_i / K_i \right) < 0 \quad (1.41)$$

Ammar y Renon (1987) mostraron que la ecuación (1.27) puede resolverse eficientemente con un algoritmo de minimización no restringido, manteniendo las variables  $v_i$  dentro del dominio convexo de la restricción (1.26) durante la búsqueda de la solución. No obstante, algunos algoritmos pueden conducir a una violación de estas restricciones en las primeras iteraciones cuando la inicialización es lejana de la solución, incluso si esta última se obtiene a partir de un análisis de estabilidad.

Para evitar este problema, se adoptó una aproximación híbrida para minimizar la energía de Gibbs del sistema, iniciando el cálculo con el método del máximo descenso (Murray, 1972; Fletcher, 1980) para asegurar

un cierto progreso en la inicialización y finalizando con el método quasi-Newton BFGS, que asegura la propiedad de descenso en la superficie de la energía de Gibbs. En este caso, las soluciones alcanzadas con ambos métodos representan mínimos locales de la energía de Gibbs. El algoritmo adoptado es el mismo para estos dos métodos, únicamente difiere la forma de actualizar los valores de los coeficientes de distribución en el punto 5.

## Método del máximo descenso

Este método es del tipo gradiente y es una extensión del algoritmo de sustituciones sucesivas incorporando una búsqueda lineal para determinar el tamaño del paso  $\lambda$ . La etapa 5 del algoritmo con este método puede expresarse de la forma

$$\mathbf{s}^{(k)} = -\mathbf{A}^{-1} \mathbf{g}^{(k)} \quad (1.42)$$

$$\mathbf{p}^{(k)} = \mathbf{A} \mathbf{s}^{(k)} = -\mathbf{g}^{(k)} \quad (1.43)$$

$$\ln \mathbf{K}^{(k+1)} = \ln \mathbf{K}^{(k)} + \lambda \mathbf{p}^{(k)} \quad (1.44)$$

## Método Quasi-Newton BFGS

Este método tiene una convergencia superlineal al final de los cálculos y aunque es más lento que el método de Newton para alcanzar la solución, presenta la ventaja de generar una matriz muy cercana a la inversa de la matriz Hesiana  $\mathbf{G}^{-1}$ , de manera que este método muestra las mismas características que el método de Newton, bajo las circunstancias donde el



procedimiento se efectúa cerca de los puntos de convergencia. La etapa 5 del algoritmo con el método BFGS puede escribirse de la forma

$$\mathbf{s}^{(k)} = -\mathbf{B}^{(k)-1} \mathbf{g}^{(k)} \quad (1.45)$$

$$\mathbf{p}^{(k)} = \mathbf{A} \mathbf{s}^{(k)} \quad (1.46)$$

$$\ln \mathbf{K}^{(k+1)} = \ln \mathbf{K}^{(k)} + \lambda \mathbf{p}^{(k)} \quad (1.47)$$

donde la aproximante  $\mathbf{B}$  de la inversa de la matriz Hessiana es igual a  $\mathbf{A}^{-1}$  al finalizar el método de máximo descenso, y se actualiza de acuerdo a las formulas BFGS,

$$\boldsymbol{\delta}^{(k)} = \ln \mathbf{K}^{(k+1)} - \ln \mathbf{K}^{(k)} \quad (1.48)$$

$$\mathbf{Y}^{(k)} = \mathbf{g}^{(k+1)} - \mathbf{g}^{(k)} \quad (1.49)$$

$$\mathbf{B}^{(k+1)} = \mathbf{B}^{(k)} - \left( 1 + \frac{\mathbf{Y}^{(k)T} \mathbf{B}^{(k)} \mathbf{Y}^{(k)}}{\boldsymbol{\delta}^{(k)T} \mathbf{Y}^{(k)}} \right) \frac{\boldsymbol{\delta}^{(k)} \boldsymbol{\delta}^{(k)T}}{\boldsymbol{\delta}^{(k)T} \mathbf{Y}^{(k)}} - \left( \frac{\boldsymbol{\delta}^{(k)} \mathbf{Y}^{(k)T} \mathbf{B}^{(k)} + \mathbf{B}^{(k)} \mathbf{Y}^{(k)} \boldsymbol{\delta}^{(k)T}}{\boldsymbol{\delta}^{(k)T} \mathbf{Y}^{(k)}} \right) \quad (1.50)$$

En este método la matriz  $\mathbf{B}$  es positiva definida ya que  $\mathbf{A}^{-1}$  es positiva definida, asegurando así la propiedad de descenso cuya convergencia es siempre hacia un mínimo local.

La característica que tienen en común estos métodos es que ambos requieren de un algoritmo de búsqueda lineal para calcular el tamaño de paso  $\lambda$ , lo cual se realiza imponiendo los siguientes requerimientos sobre  $\lambda$ ,

$$\Delta g^{(k)} - \Delta g^{(k+1)} \geq -\rho \lambda \mathbf{g}^{(k)T} \mathbf{s}^{(k)} \quad (1.51)$$

$$\left| \mathbf{g}^{(k+1)T} \mathbf{s}^{(k)} \right| \leq -\sigma \mathbf{g}^{(k)T} \mathbf{s}^{(k)} \quad (1.52)$$

Para asegurar una disminución de  $\Delta g$ , se utilizaron interpolaciones cuadráticas o extrapolaciones e interpolaciones cúbicas para encontrar un valor aceptable de  $\lambda$ .

Puesto que la transición entre estos métodos es una de las etapas más importantes del algoritmo, se recomienda pasar al método quasi-Newton BFGS después de cinco iteraciones y cuando la norma del gradiente sea menor a  $10^{-3} RT$ .

## 1.3 Equilibrios Multifásicos

El cálculo flash isotérmico multifásico es uno de los problemas comúnmente encontrados en el modelado de procesos, especialmente en la industria del petróleo y el gas natural. El objetivo de resolver este problema para un sistema multicomponente a condiciones específicas de temperatura y presión, es predecir el número y tipo de fases, así como sus correspondientes composiciones en el equilibrio.

Desde el punto de vista termodinámico, este problema puede ser formulado como la búsqueda del mínimo global de la energía de Gibbs del sistema a condiciones específicas de temperatura y presión. La aproximación más común para resolver este problema consiste en fijar inicialmente el número de fases presentes, posteriormente seleccionar el modelo termodinámico para representar la energía de Gibbs de cada fase y, finalmente, utilizar

alguna técnica de minimización o un método de resolución de sistema de ecuaciones hasta llegar a la solución que cumpla con las restricciones del balance de materia. En caso de alcanzar la convergencia, esta aproximación conduce a un mínimo local. Con el fin de encontrar el mínimo global de la energía de Gibbs, es conveniente utilizar un análisis de estabilidad del sistema para adicionar o eliminar una a una las fases que se especificaron inicialmente, y luego resolver el problema con las diferentes configuraciones de fases obtenidas del análisis de estabilidad cada vez que se localice un mínimo local menor al de la superficie de la energía de Gibbs del sistema. Wakeham y Stateva (2004) presentan una revisión de diferentes métodos de solución numérica para resolver el problema de cálculo flash multifásico

Uno de los problemas al que se llega cuando se trata de resolver el sistema de ecuaciones que describen el equilibrio multifásico, es la obtención de soluciones múltiples sin sentido físico. Esto se debe, principalmente, a la falta de convergencia cuando se utiliza un método numérico inapropiado o a una mala inicialización.

Como se mencionó previamente, cuando se intenta resolver el problema del flash multifásico, el número de fases  $\pi$  es *a priori* desconocido. Para superar este problema, se utilizan dos aproximaciones: la primera aproximación consiste en asumir el número máximo de fases posibles que pueden coexistir de acuerdo a la regla de fases de Gibbs y luego eliminar la fase que no aparezca en la solución de las ecuaciones de equilibrio. Esta aproximación no es económica computacionalmente, ya que requiere de un gran número de cálculos que pueden fallar en la búsqueda de la solución o incluso llegar a una solución trivial. La segunda aproximación permite resolver el problema

cuando se detecta la estabilidad a  $\pi$  fases, lo que da una solución a  $\pi - 1$  fases. Esta aproximación es comúnmente utilizada en la actualidad, pero sólo es eficiente si va acompañada de pruebas de estabilidad termodinámica para sistemas multifásicos y un método numérico de cálculo apropiado.

La formulación del problema es similar a la adoptada en el cálculo del equilibrio líquido-vapor–i.e., para un sistema de composición global dada  $z_i, i = 1, \dots, N$  a presión y temperatura fijas, buscar el mínimo global de la energía de Gibbs,

$$\min_{n_i^{(\varphi)}} G = \sum_{\varphi=1}^{\pi} \sum_{i=1}^N n_i^{(\varphi)} \mu_i^{(\varphi)} \quad (1.53)$$

sujeto a las restricciones del balance de materia

$$\sum_{\varphi=1}^{\pi} n_i^{(\varphi)} = z_i \quad i = 1, \dots, N \quad (1.54)$$

y las restricciones de desigualdad

$$0 \leq n_i^{(\varphi)} \leq z_i \quad i = 1, \dots, N ; \varphi = 1, \dots, \pi \quad (1.55)$$

donde  $z_i$  es la fracción molar del componente  $i$  en el sistema y  $n_i^{(\varphi)}$  es el número de moles del componente  $i$  en la fase  $\varphi$  por mol de alimentación. Si los potenciales químicos  $\mu_i^{(\varphi)}$  ( $i = 1, \dots, N ; \varphi = 1, \dots, \pi$ ) son expresados en términos de los coeficientes de fugacidad, y se asume que la composición  $n_i^{(\pi)}$  depende de las variables  $n_i^{(\varphi)}$  ( $i = 1, \dots, N ; \varphi = 1, \dots, \pi - 1$ ), el problema se reduce a la minimización de la expresión

$$\min_{n_i^{(\varphi)}} \Delta g = \sum_{\varphi=1}^p \sum_{i=1}^N n_i^{(\varphi)} \ln \left( \frac{x_i^{(\varphi)} \phi_i^{(\varphi)} p}{p^0} \right) \quad (1.56)$$

sujeto a la restricción de desigualdad (1.55) y

$$\sum_{\varphi=1}^{p-1} n_i^{(\varphi)} \leq z_i \quad i = 1, \dots, N \quad (1.57)$$

en donde las variables  $n_i^{(\pi)}$ ,  $x_i^{(\pi)}$ , y  $\phi_i^{(\pi)}(T, p, \mathbf{x}^{(\pi)})$  son consideradas funciones de  $n_i^{(\varphi)}$  ( $i = 1, \dots, N$ ;  $\varphi = 1, \dots, \pi - 1$ ). Las desigualdades (1.55) y (1.57) definen el dominio convexo de las variables  $n_i^{(\varphi)}$  en  $R^{N(\pi-1)}$ .

El gradiente  $\mathbf{g}$  y la matriz Hesiana  $G$  de  $\Delta g$  pueden evaluarse a partir de las expresiones,

$$\mathbf{g} = \ln \left( \frac{x_i^{(\varphi)} \phi_i^{(\varphi)}}{x_i^{(p)} \phi_i^{(p)}} \right) \quad i = 1, \dots, N \quad (1.58)$$

y

$$\mathbf{G} = \left[ \delta_{\varphi\psi} \left( \frac{\delta_{ij}}{n_i^{(\varphi)}} - \frac{1}{N^{(\varphi)}} + \frac{\partial \ln \phi_i^{(\varphi)}}{\partial n_j^{(\varphi)}} \right) + \left( \frac{\delta_{ij}}{n_i^{(p)}} - \frac{1}{N^{(p)}} + \frac{\partial \ln \phi_i^{(p)}}{\partial n_j^{(p)}} \right) \right] \quad (1.59)$$

$$i, j = 1, \dots, N \quad \varphi, \psi = 1, \dots, \pi - 1$$

Si se introducen los coeficientes de distribución (obtenidos del análisis de estabilidad) del componente  $i$  en la fase  $\varphi$  con respecto a la fase  $\pi$ ,

$$K_i^{(\varphi)} = \frac{x_i^{(\varphi)}}{x_i^{(\pi)}} \quad i = 1, \dots, N ; \varphi = 1, \dots, \pi - 1 \quad (1.60)$$

La matriz Hesiana  $\mathbf{G}$  puede expresarse como la suma de las matrices simétricas  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{Q}$  de orden  $N(\pi - 1)$ , definidas como

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mathbf{A}^{(1)} & & & & & \\ & \mathbf{A}^{(2)} & & & & \\ & & \cdot & & & \\ & & & \cdot & & \\ & & & & \cdot & \\ & & & & & \mathbf{A}^{(\pi-1)} \end{pmatrix} \quad (1.61)$$

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q}^{(1)} & \mathbf{R} & \cdot & \cdot & \cdot & \mathbf{R} \\ \mathbf{R} & \mathbf{Q}^{(2)} & & & & \cdot \\ \cdot & & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot & \mathbf{R} \\ \mathbf{R} & \cdot & \cdot & \cdot & \mathbf{R} & \mathbf{Q}^{(\pi-1)} \end{pmatrix} \quad (1.62)$$

donde  $\mathbf{A}^{(\varphi)}$ ,  $\mathbf{Q}^{(\varphi)}$  y  $\mathbf{R}$  son matrices simétricas de orden  $N$  tal que para  $\varphi = 1, \dots, \pi - 1$  se tiene

$$\mathbf{A}^{(\varphi)} = \left( \frac{\partial \ln K_i^{(\varphi)}}{\partial n_j^{(\varphi)}} \right) = \left[ \delta_{ij} \left( \frac{1}{n_i^{(\varphi)}} + \frac{1}{n_i^{(\pi)}} \right) - \frac{1}{N^{(\varphi)}} - \frac{1}{N^{(\pi)}} \right] \quad i, j = 1, \dots, N \quad (1.63)$$

$$\mathbf{Q}^{(\varphi)} = \left( \frac{\partial \ln \phi_i^{(\varphi)}}{\partial n_j^{(\varphi)}} \right) + \left( \frac{\partial \ln \phi_i^{(\pi)}}{\partial n_j^{(\pi)}} \right) \quad i, j = 1, \dots, N \quad (1.64)$$

$$\mathbf{R} = \left[ \frac{\delta_{ij}}{n_i^{(\pi)}} - \frac{1}{N^{(\pi)}} + \left( \frac{\partial \ln \phi_i^{(\pi)}}{\partial n_j^{(\pi)}} \right) \right] \quad i, j = 1, \dots, N \quad (1.65)$$

Las matrices  $\mathbf{A}^{(\varphi)}$  ( $\varphi = 1, \dots, \pi - 1$ ) son positivas definidas dentro del dominio de coexistencia que involucra las  $\pi$  fases. Así, La matriz  $\mathbf{A}$  y su inversa  $\mathbf{A}^{-1}$  pueden evaluarse a partir de las matrices  $\mathbf{A}^{(\varphi)}$  y  $\mathbf{A}^{(\varphi-1)}$ , las cuales son evaluadas analíticamente.

Para resolver el cálculo del flash multifásico de sistemas multicomponentes, se adoptó el siguiente algoritmo basado en la minimización de la energía de Gibbs total, utilizando los coeficientes de distribución  $\ln \mathbf{K}^{(\varphi)}$  ( $\varphi = 1, \dots, \pi - 1$ ) como variables, a las condiciones de temperatura y presión específicas

1. Inicializar los coeficientes de distribución  $\ln \mathbf{K}^{(\varphi)}$  ( $\varphi = 1, \dots, \pi - 1$ ) a partir del análisis de estabilidad
2. Resolver el sistema de ecuaciones no lineales

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{(\varphi)} - 1)}{\left[ 1 + \sum_{\varphi=1}^{\pi-1} N^{(\varphi)} (K_i^{(\varphi)} - 1) \right]} = 0 \quad \varphi = 1, \dots, \pi - 1 \quad (1.66)$$

para obtener las fracciones de fase  $N^{(\varphi)}$

$$N^{(\varphi)} = \sum_{i=1}^N n_i^{(\varphi)} \quad \varphi = 1, \dots, \pi - 1 \quad (1.67)$$

3. Calcular las fracciones molares  $x^{(\varphi)}$  de las diferentes fases a partir de

$$x_i^{(\pi)} = \frac{z_i}{\left[ 1 + \sum_{\varphi=1}^{\pi-1} N^{(\varphi)} (K_i^{(\varphi)} - 1) \right]} \quad i = 1, \dots, N \quad (1.68)$$

$$x_i^{(\varphi)} = K_i^{(\varphi)} x_i^{(\pi)} \quad i = 1, \dots, N ; \varphi = 1, \dots, \pi - 1 \quad (1.69)$$

4. Calcular  $\Delta G$ ,  $\mathbf{g}$ , y llevar a cabo la prueba de convergencia

$$\|\mathbf{g}^{(k)}\|_2^2 = \sum_{\varphi=1}^{\pi-1} \sum_{i=1}^N \left[ \ln \left( \frac{x_i^{(\varphi)} \phi_i^{(\varphi)}}{x_i^{(\pi)} \phi_i^{(\pi)}} \right) \right]^2 < 10^{-10} \quad (1.70)$$

- 5 Si la prueba de convergencia (1.70) no se cumple, definir nuevos valores del  $\ln \mathbf{K}$  a partir de

$$\ln \mathbf{K}^{(k+1)} = \ln \mathbf{K}^{(k)} + \lambda \mathbf{p}^{(k)} \quad (1.71)$$

y regresar al punto 2.

Este proceso es iterativo hasta alcanzar la convergencia. La Ec. (1.56) puede resolverse eficientemente utilizando un algoritmo de minimización sin restricciones, manteniendo las variables  $n_i^{(\varphi)}$  dentro de la restricción del dominio convexo dado por las Ecs. (1.55) y (1.57) durante la búsqueda de la solución. No obstante, en el caso de sistemas que exhiben comportamiento multifásico, ciertos algoritmos pueden no cumplir con estas restricciones en las primeras iteraciones cuando la inicialización no está próxima a la solución, aun cuando este valor sea el proporcionado por el análisis de estabilidad.

Para superar estas dificultades, se adoptó la misma aproximación híbrida utilizada en el cálculo del equilibrio líquido-vapor para minimizar la energía de Gibbs del sistema, comenzando con el método del máximo descenso usando los coeficientes de distribución proporcionados por el análisis de estabilidad como valores iniciales, seguido por el método quasi-Newton BFGS, el cual asegura la propiedad de estricto descenso en la superficie de la energía de Gibbs.



# Capítulo 2

---

## Modelos Termodinámicos

---

Las ecuaciones de estado utilizadas con mayor frecuencia en ingeniería son modificaciones hechas a la ecuación de van der Waals. En general, estas ecuaciones están basadas en la idea de un término de esfera dura de referencia para representar las interacciones repulsivas y un término de campo promedio para incorporar las fuerzas de dispersión y de largo alcance.

El desarrollo de modelos confiables para calcular propiedades termodinámicas y de equilibrio entre fases de componentes puros y sus mezclas en un amplio intervalo de presión y temperatura, es de gran importancia en las industrias del petróleo y de gas natural para el diseño y operación de procesos. En este sentido, importantes desarrollos en el área de mecánica estadística aplicada, resultaron en un importante número de ecuaciones de estado semiempíricas, como es el caso de la teoría de perturbaciones de cadenas duras y sus modificaciones. Estas ecuaciones de estado son más complejas que las ecuaciones de estado cúbicas, pero significativamente más precisas para fluidos que se asocian (e.g., agua, alcoholes, polímeros, etc.).

## 2.1 Ecuación de estado PR

Las ecuaciones de estado cúbicas han recibido amplia aceptación en la industria debido a su simplicidad y capacidad de predecir el comportamiento de fases de sistemas a presiones bajas y moderadas. En la actualidad, existe una gran cantidad de ecuaciones de este tipo reportadas en literatura; sin embargo, las más utilizadas son las ecuaciones SRK (Soave, 1972) y PR (Peng y Robinson, 1976a). La forma explícita de la EdE PR es

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2.1)$$

donde las constantes  $a$  y  $b$  para componentes puros están relacionadas a las propiedades críticas, de la forma

$$a = 0.45724 \frac{RT_c}{p_c} \alpha(T_r) \quad (2.2)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{p_c} \quad (2.3)$$

y  $\alpha(T_r)$  es expresada en términos del factor acéntrico  $\omega$  como

$$\alpha(T_r) = \left[ 1 + (0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2) (1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \quad (2.4)$$

Para mezclas, las constantes  $a$  y  $b$  son calculadas utilizando reglas de mezclado de un fluido,

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (2.5)$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (2.6)$$

donde el término  $a_{ij}$  es definido como

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad k_{ij} = k_{ji} \quad ; \quad k_{ii} = 0 \quad (2.7)$$

siendo  $k_{ij}$  un parámetro de interacción ajustable que caracteriza al sistema binario formado por los componentes  $i$  y  $j$ .

En términos del factor de compresibilidad, la Ec. (2.1) puede escribirse de la forma

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.8)$$

donde

$$A = ap / (RT)^2 \quad (2.9)$$

$$B = bp / (RT) \quad (2.10)$$

La expresión para el coeficiente de fugacidad para el componente  $i$  en la mezcla es

$$RT \ln \phi_i = \int_V^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right) - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad i = 1, \dots, N \quad (2.11)$$

Introduciendo la ecuación (1.1) en la expresión (1.11), se tiene

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left( \frac{2 \sum_{j=1}^N x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left( \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right) \quad (2.12)$$

## 2.2 Ecuación de estado PC-SAFT

En la ecuación de estado PC-SAFT (Gross y Sadowski, 2001) las moléculas se conciben como cadenas compuestas por segmentos esféricos, en los cuales el potencial para el segmento de una cadena está dado por un potencial de pozo cuadrado modificado (Chen y Kreglewski, 1977).

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < (\sigma - s_1) \\ 3\varepsilon & (\sigma - s_1) \leq r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma < r \leq \lambda\sigma \\ 0 & r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (2.13)$$

donde  $u(r)$  es el potencial de pares,  $r$  es la distancia radial entre dos segmentos,  $\sigma$  es el diámetro del segmento independiente de la temperatura,  $\varepsilon$  denota la profundidad del potencial de pozo y  $\lambda$  es el ancho reducido de pozo.

De acuerdo con las teorías de perturbaciones, las interacciones de moléculas pueden dividirse en una contribución debida a la parte repulsiva y otra debida a la parte atractiva del potencial. Las interacciones atractivas son tratadas como perturbaciones al sistema de referencia.

La ecuación PC-SAFT, escrita en términos de la energía de Helmholtz para una mezcla de  $N$  componentes de cadenas que se asocian, consiste de una contribución de referencia de cadena dura ( $hc$ ), una contribución de perturbación para cuantificar las interacciones atractivas ( $disp$ ) y una contribución de asociación ( $assoc$ ). En términos de cantidades reducidas, esta ecuación puede expresarse como

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc} \quad (1.14)$$

La contribución de referencia de cadena dura es (Chapman, 1988; Chapman et al., 1990)

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m} \tilde{a}^{hs} - \sum_{i=1}^N x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (1.15)$$

donde  $\bar{m}$  es el número promedio de segmentos en la mezcla

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^N x_i m_i \quad (1.16)$$

La energía de Helmholtz del fluido de esfera dura está dada por la expresión (Boublik, 1970; Mansoori et al., 1971)

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (1.17)$$

La función de distribución radial de un fluido de esfera dura es (Boublik, 1970)

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (1.18)$$

donde el término  $\zeta_k$  se define es definido como

$$\zeta_k = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^N x_i m_i d_i^k \quad k = 0,1,2,3 \quad (1.19)$$

En la teoría de Barker y Henderson (1967a, b), el diámetro del segmento, para el fluido de referencia fue definido de la forma

$$d(T) = \int_0^{\sigma} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr \quad (2.20)$$

sustituyendo el potencial de Chen y Kreglewski, se obtiene la expresión para el componente  $i$

$$d_i(T) = \sigma_i \left[ 1 - 0.12 \exp\left(-\frac{3\varepsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (2.21)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta.

El término de dispersión a la energía de Helmholtz es de la forma

$$\bar{a}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} \left( 1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (2.22)$$

donde  $Z^{hc}$  es la contribución de cadena dura para el factor de compresibilidad y las integrales  $I_1$  e  $I_2$  puede sustituirse por series de potencia en densidad  $\eta$ , donde los coeficientes de las series son funciones de la longitud de las cadenas

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (2.23)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (2.24)$$

Las reglas de mezclado de van der Waals para un fluido son

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (2.25)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (2.26)$$

en las cuales se utilizan reglas de combinación convencionales para determinar los parámetros de segmentos diferentes

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.27)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.28)$$

donde  $k_{ij}$  es un parámetro de interacción binaria, que se introduce en la ecuación (2.28) para corregir las interacciones segmento-segmento de cadenas diferentes.

El cambio de la energía de Helmholtz debido a la asociación, es (Chapman et al., 1988, 1990; Gross, 2001)

$$\tilde{a}^{assoc} = \sum_{i=1}^N x_i \left[ \sum_A \left( \ln X^A - \frac{X^A}{2} \right) + \frac{1}{2} M \right] \quad (2.29)$$

donde  $M_i$  es el número de sitios de asociación por molécula,  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$ , y  $X^A$  es la fracción de los  $A$  sitios en la molécula  $i$  que no forman enlaces de asociación con otros sitios, es dada por

$$X^{A_i} = \left[ 1 + N_{Av} \sum_j \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (2.30)$$

donde  $\sum_{B_j}$  es la suma de todos los sitios de asociación (comenzando con  $A$ ) en la molécula  $i$ ,  $\sum_j$  es la suma de todos los componentes,  $\rho_j = x_j \rho$  es la densidad molar del componente  $j$ , y  $\Delta^{A_i B_j}$  es una medida de la fuerza de asociación entre el sitio  $A$  en la molécula  $i$  y el sitio  $B$  en la molécula  $j$ , que es una función del volumen de asociación  $\kappa^{A_i B_j}$ , la energía de asociación  $\varepsilon^{A_i B_j}$ , y la función de distribución radial de la forma

$$\Delta^{A_i B_j} = \sigma_{ij}^3 g_{ij}(d_{ij})^{seg} \kappa^{A_i B_j} \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.31)$$

donde  $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$  y  $g_{ij}(d_{ij})^{seg} \approx g_{ij}(d_{ij})^{hs}$  está dado en la ecuación (2.18).

La expresión del coeficiente de fugacidad del componente  $i$  es

$$\ln \phi_i = \left[ \frac{\partial(n\tilde{a}^{res})}{\partial n_i} \right]_{\rho, T, n_{j \neq i}} + (Z - 1) - \ln Z \quad (2.32)$$

donde

$$\left[ \frac{\partial(n\tilde{a}^{res})}{\partial n_i} \right]_{\rho, T, n_{j \neq i}} = \tilde{a}^{res} + \left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_i} \right)_{\rho, T, x_{j \neq i}} - \sum_{k=1}^N x_k \left[ \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k} \right]_{\rho, T, x_{j \neq k}} \quad (2.33)$$



siendo  $Z = p/kT\rho$  el factor de compresibilidad. En la ecuación (2.33), las derivadas parciales con respecto a las fracciones molares son calculadas sin considerar la relación  $\sum_{i=1}^N x_i = 1$ .

Para moléculas que no se asocian, los tres parámetros de componente puro que caracterizan la ecuación son: el diámetro del segmento independiente de la temperatura  $\sigma$ , la profundidad del potencial  $\varepsilon$ , y el número de segmentos por cadena  $m$ . Los parámetros de componente puro para sustancias que se asocian son, además de los parámetros para moléculas que no se asocian, la energía de asociación  $\varepsilon^{A_i B_i}$  y el volumen de asociación  $\kappa^{A_i B_i}$ . En este trabajo, se asignaron dos sitios de asociación a los compuestos H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>O, de acuerdo a Huang y Radosz (1990).



# Capítulo 3

---

## Resultados y Discusión

---

El principal objetivo de este trabajo, fue representar las envolventes de dos y tres fases de la mezcla  $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ , reportada por Huang et al. (1985), utilizando las ecuaciones de estado PR y PC-SAFT, para lo cual fue necesario utilizar información experimental de datos de equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios y un algoritmo computacional basado en la minimización de la energía de Gibbs del sistema junto con pruebas de estabilidad termodinámica para encontrar el estado más estable del sistema.

En la primera parte de este Capítulo, se presentan los parámetros de interacción binaria para las ecuaciones PR y PC-SAFT, ajustados a partir de datos de equilibrio líquido-vapor. Posteriormente, se presentan las envolventes de fases experimentales y calculadas de los sistemas binarios  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ ,  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ .

Finalmente, se presentan y discuten las envolventes de dos y tres fases experimentales y calculadas del sistema  $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$  a las diferentes condiciones de temperatura y presión experimentales con las EdE PR y PC-SAFT.

## 3.1 Sistemas Binarios

El equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios es un fenómeno de gran interés industrial y científico, por lo que ha sido ampliamente estudiado como función de la presión hasta condiciones supercríticas. Los datos de equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios son útiles para evaluar las capacidades de las ecuaciones de estado y sus reglas de mezclado para predecir de forma cualitativa y cuantitativa el comportamiento de fases.

En el presente estudio se llevó a cabo la optimización de los parámetros de interacción binaria utilizados en las reglas de mezclado clásicas para las ecuaciones de estado PR y PC-SAFT, a partir de la regresión datos de equilibrio líquido-vapor reportados en la literatura para seis sistemas binarios, minimizando las funciones objetivo  $S_1$  de acuerdo a

$$S_1 = \sum_{i=1}^M \left[ \left( \frac{p_i^{\text{exp}} - p_i^{\text{cal}}}{P_i^{\text{exp}}} \right)^2 + (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}})^2 \right] \quad (3.1)$$

para el método de presión de burbuja o la función objetivo  $S_2$

$$S_2 = \sum_{i=1}^M \left[ (x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{cal}})^2 + (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}})^2 \right] \quad (3.2)$$

para el método de cálculo flash.

En estas ecuaciones, los términos  $p_i^{\text{exp}} - p_i^{\text{cal}}$ ,  $x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{cal}}$  y  $y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}}$ , son las diferencias entre los valores experimentales y calculados de presiones de burbuja, composiciones en la fase líquida y composiciones en la fase vapor

respectivamente, y  $M$  es el número de puntos experimentales. Las ecuaciones (3.1) y (3.2) fueron minimizadas utilizando el método de optimización Simplex de Nelder y Mead (1965), con convergencia acelerada por el algoritmo de Wegstein, (Wegstein, 1958).

Una vez minimizadas las funciones  $S_1$  y  $S_2$ , se compararon los valores experimentales y los calculados a partir de la desviación estándar en presión  $\sigma_p$ , y la desviación estándar en composición de la fase líquida  $\sigma_x$  y de la fase vapor  $\sigma_y$  de acuerdo a

$$\sigma_p = 100 \left[ \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left( \frac{p_i^{\text{exp}} - p_i^{\text{cal}}}{p_i^{\text{exp}}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

$$\sigma_x = 100 \left[ \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{cal}})^2 \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

$$\sigma_y = 100 \left[ \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}})^2 \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

Las propiedades físicas de los componentes puros (temperatura crítica  $T_c$ , presión crítica  $P_c$ , y factor acéntrico  $\omega$ ) para la ecuación PR, fueron las reportadas por Ambrose (1980), mientras que los tres parámetros de componente puro para la ecuación PC-SAFT (diámetro de segmento independiente de la temperatura  $\sigma$ , profundidad del potencial  $\varepsilon$ , y número de segmentos por cadena  $m$ ) de los componentes que no se asocian, i.e., CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> fueron los reportados Gross y Sadowski (2001). Para los compuestos que se asocian, i.e., H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>O, los parámetros  $m$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon^{A_i B_i}$  y  $\kappa^{A_i B_i}$  que

caracterizan a la ecuación PC-SAFT, fueron los reportados por Tang y Gross (2010) y por Gross y Sadowski (2002), respectivamente. En la Tabla 3.1 se presentan las propiedades físicas de estos cuatro componentes, así como los parámetros moleculares característicos de la ecuación PC-SAFT.

**Tabla 3.1** Propiedades físicas y parámetros característicos de componente puro para las EdE PR y PC-SAFT

Comp. $i$	$M_i$ (g/mol)	$T_{c,i}$ (K)	$P_{c,i}$ (MPa)	$\omega_i$ (-)	$m_i$ (-)	$\sigma_i$ (Å)	$\varepsilon_i / k$ (K)	$\kappa^{A_i B_i}$ (-)	$\varepsilon^{A_i B_i} / k$ (K)
CH <sub>4</sub>	16.04	190.58	4.604	0.012	1.0000	3.7039	150.03		
CO <sub>2</sub>	44.01	304.10	7.375	0.239	2.0729	2.7852	169.21		
H <sub>2</sub> S	34.08	373.20	8.940	0.109	1.6490	3.0550	229.84	0.001000	536.60
H <sub>2</sub> O	18.02	647.14	22.050	0.328	1.0656	3.0007	366.51	0.034868	2500.70

En la Tabla 3.2 se reportan los parámetros de interacción optimizados por los métodos de presión de burbuja y flash para cinco sistemas binarios. El sistema metano-agua, en el intervalo de temperatura y presión estudiado, muestra una dependencia con la temperatura, que se reporta en la Tabla 3.3 y se observa en la Figura 3.1. En el caso de la EdE PR esta dependencia es logarítmica, mientras que para la EdE PC-SAFT se presenta una tendencia cuadrática.

En la Tabla 3.2, se puede observar que la desviación en presión para el cálculo por el método de presión de burbuja para los sistemas bióxido de carbono + agua y ácido sulfhídrico + agua es elevada, por lo que puede resultar conveniente, al igual que para el sistema CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, llevar a cabo el ajuste de los parámetros de interacción en función de la temperatura. Sin

embargo, para los fines de este trabajo, se consideraron los valores reportados en dicha tabla.

**Tabla 3.2** Parámetros de interacción binaria optimizados para los sistemas estudiados

Sistema	EdE PC-SAFT			EdE PR			M	Intervalo T / K	Ref. <sup>a</sup>		
	$k_{ij}$	DEV %			$k_{ij}$	DEV %					
		$\sigma_p$	$\sigma_x$	$\sigma_y$		$\sigma_p$				$\sigma_x$	$\sigma_y$
Método Presión de Burbuja											
CH <sub>4</sub> - CO <sub>2</sub>	0.0571	2.8	2.1	0.0971	2.3	1.3	39	230.00 - 270.00	1		
CH <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> S	0.0623	8.9	2.6	0.0977	9.2	2.8	43	210.93 - 344.26	2		
CO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> S	0.0679	1.2	1.1	0.1015	1.9	1.1	37	283.15 - 323.15	3		
CO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O	-0.0052	21.0	5.9	0.0236	22.7	6.3	33	423.15 - 623.15	4		
H <sub>2</sub> S - H <sub>2</sub> O	0.0351	6.0	1.2	0.0021	33.9	7.5	47	310.93 - 588.71	5, 6		
Método Flash											
CH <sub>4</sub> - CO <sub>3</sub>	0.0497	1.1	2.1	0.0881	0.7	1.7	39	230.00 - 270.00	1		
CH <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> S	0.0580	0.5	1.4	0.0926	0.6	1.4	43	210.93 - 344.27	2		
CO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> S	0.0669	0.7	0.6	0.0962	0.8	0.8	37	283.15 - 323.16	3		
CO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O	-0.0197	1.9	5.4	0.1241	1.5	1.6	33	423.15 - 623.16	4		
H <sub>2</sub> S - H <sub>2</sub> O	0.0362	0.1	1.0	0.0867	1.2	0.7	47	310.93 - 588.71	5, 6		

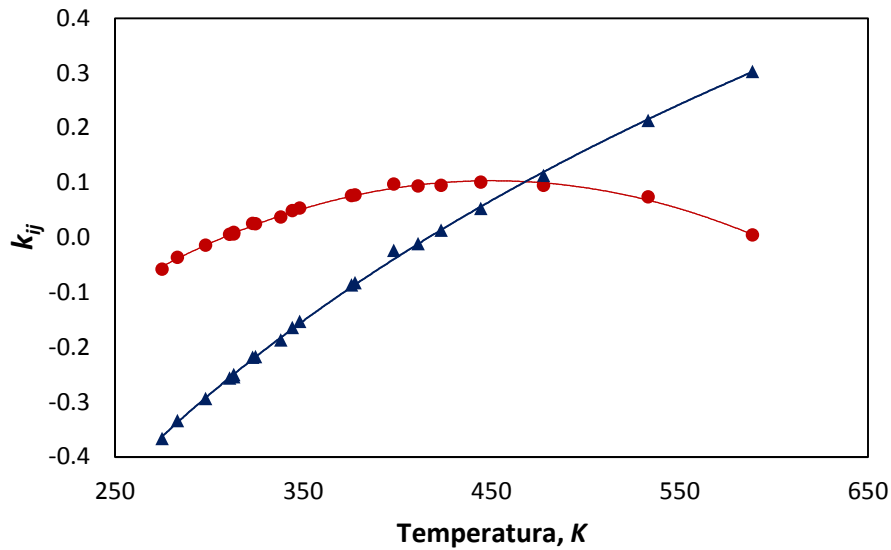
<sup>a</sup>Referencias (1) Webster L.A., Kidnay A.J. Vapor-liquid equilibria for the methane-propane-carbon dioxide systems at 230 and 270K. *J. Chem. Eng. Data*, 46 (2001). (2) Kohn J.P., Kurata F. Heterogeneous phase equilibria of the methane-hydrogen sulfide system. *AIChE J.*, 4 (1958). (3) Bierlein J.A., Kay W.B. Phase equilibrium properties of system carbon dioxide-hydrogen sulfide. *Ind. Eng. Chem.*, 45 (1953). (4) Tödheide K., Franck E.U. Das Zweiphasengebiet und die kritische Kurve im System Kohlendioxid-Wasser bis zu Drücken von 3500 bar. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 37 (1963). (5) Gillespie P.C, Wilson G.M. Vapor-liquid equilibrium data on water-substitute gas components: N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, CO-H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>-CO-H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O. Research Report RR-41, Gas Processors Association, Tulsa, Oklahoma, 1980. (6) Selleck F.T., Carmichael L.T., Sage B.H. Phase behavior in the hydrogen sulfide-water system. *Ind. Eng. Chem.*, 44 (1952).

**Tabla 3.3** Parámetros de interacción binaria optimizados para el sistema CH<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O

T / K	EdE PC-SAFT			EdE PR			M	Ref. <sup>a</sup>
	$k_{ij}$	DEV %		$k_{ij}$	DEV %			
		$\sigma_p$	$\sigma_y$		$\sigma_p$	$\sigma_y$		
275.11	-0.0579	1.00	-	-0.3667	0.90	-	4	1
283.13	-0.0364	3.60	-	-0.3341	3.40	-	4	1
298.15	-0.0141	2.80	-	-0.2938	2.80	-	19	1-3
310.93	0.0059	2.00	-	-0.2563	1.90	-	12	2
313.11	0.0091	4.40	-	-0.2502	4.40	-	4	1
313.15	0.0063	1.60	0.00	-0.2542	1.70	0.20	5	3
323.20	0.0254	3.50	0.10	-0.2186	3.60	0.20	3	4
324.65	0.0251	0.60	-	-0.2173	0.80	-	6	5
338.15	0.0372	0.90	0.10	-0.1871	0.90	0.30	5	3
344.26	0.0488	2.90	-	-0.1642	3.30	-	12	2
348.20	0.0533	4.50	0.20	-0.1531	4.70	0.50	3	4
375.65	0.0762	3.70	-	-0.0867	3.20	-	6	5
377.59	0.0773	2.60	-	-0.0825	2.10	-	13	2
398.15	0.0975	7.10	-	-0.0236	6.20	-	6	5
410.93	0.0935	1.80	-	-0.0112	2.70	-	12	2
423.20	0.0949	1.10	0.60	0.0130	1.20	1.90	3	4
444.26	0.1006	3.10	-	0.0532	2.50	-	12	2
477.60	0.0947	0.30	1.00	0.1128	0.80	3.00	3	4
533.20	0.0740	0.90	2.30	0.2133	1.60	4.30	2	4
588.70	0.0045	0.20	1.00	0.3028	1.00	2.30	2	4

<sup>a</sup>Referencias: (1) Chapoy, A., Mohammadi, A.H., Richon, D., Tohidi, B. Gas solubility measurement and modeling for methane–water and methane–ethane–n-butane–water systems at low temperature conditions. *Fluid Phase Equilibria*, 220 (2004). (2) Culberson O.L., McKetta J.J. Phase equilibria in hydrocarbon water systems. III. The solubility of methane in water at pressures to 10,000 psia. *Pet. Trans. AIME*, 192 (1951). (3) Yarym-A. N.L., Sinyavskaya, R.P., Koliushko, I.I., Levinton, L. Ya. *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad) 58, 165 (1985). (4) Gillespie, P.C., Wilson, G.M. Vapor–liquid and liquid–liquid equilibria: water-methane, water-carbon dioxide, water-hydrogen sulfide, water-n-pentane, water-methane-n-pentane. Research Report RR-48, *Gas Processors Association*, Provo, Utah, (1982). (5) O’Sullivan, T.D., Smith, N.O. The Solubility and Partial Molar Volume of Nitrogen and Methane in Water and in Aqueous Sodium Chloride from 50 to 125° and 100 to 600atm. *J. of Phys. Chem.* 74-7 (1969).

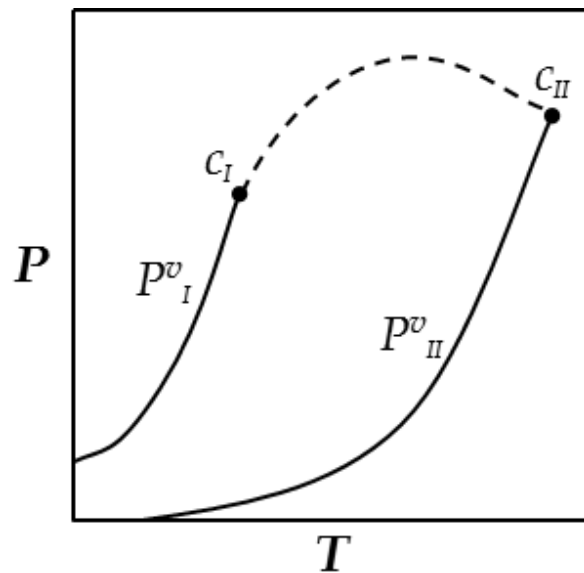




**Figura 3.1** Parámetro de interacción binaria como función de la Temperatura Sistema  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ . ▲ EdE PR, ● EdE PC-SAFT

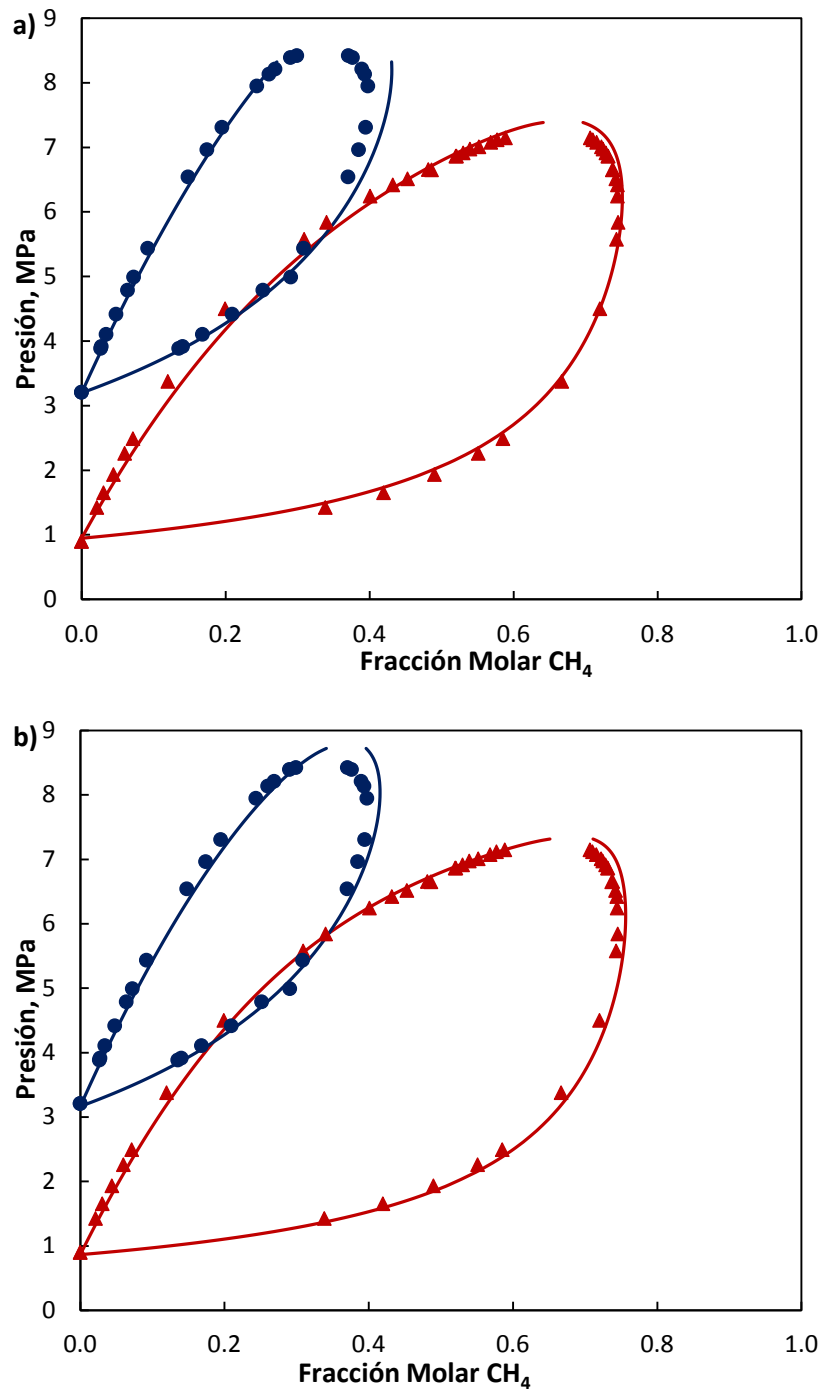
### 3.1.1 Sistema Metano–Bióxido de Carbono

De acuerdo a la clasificación de Van Konynenburg y Scott (1980), el sistema metano–bióxido de carbono presenta un comportamiento de Tipo I. Este comportamiento se caracteriza por una línea crítica que une los puntos críticos L-G de los dos componentes puros ( $C_I - C_{II}$ ) como se puede observar en la Figura 3.2, en donde las líneas continuas son las presiones de saturación de los componentes I y II puros, y la línea discontinua es la curva crítica.



**Figura 3.2** Comportamiento de Fase Tipo I

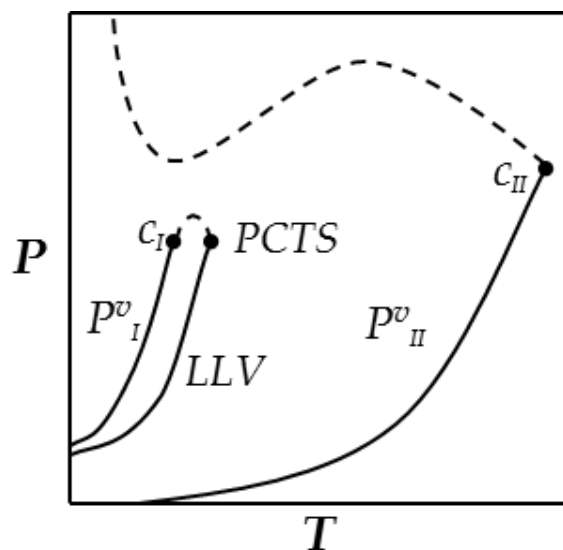
En la Figura 3.3 se presentan los datos experimentales de Webster & Kidnay, (2001) y los cálculos hechos con las ecuaciones de estado PC-SAFT y PR para este sistema. En esta figura se puede observar que la ecuación PR da una mejor predicción de la curva de rocío a la temperatura de 270 K y presiones superiores a 6 MPa respecto a PC-SAFT, mientras que ambos modelos predicen satisfactoriamente la fase líquida y la envolvente de fases a 230 K. Es importante destacar, que como se ha indicado anteriormente, el bióxido de carbono presenta momento cuadrupolar, característica que en este estudio no ha sido tomada en cuenta para ninguno de los modelos termodinámicos.



**Figura 3.3** Equilibrio Líquido–Vapor Sistema CH<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub>, datos experimentales: ▲ 230.00 K, ● 270.00 K. Línea continua a) EdE PC-SAFT ( $k_{ij} = 0.0497$ ) b) EdE PR ( $k_{ij} = 0.0881$ )

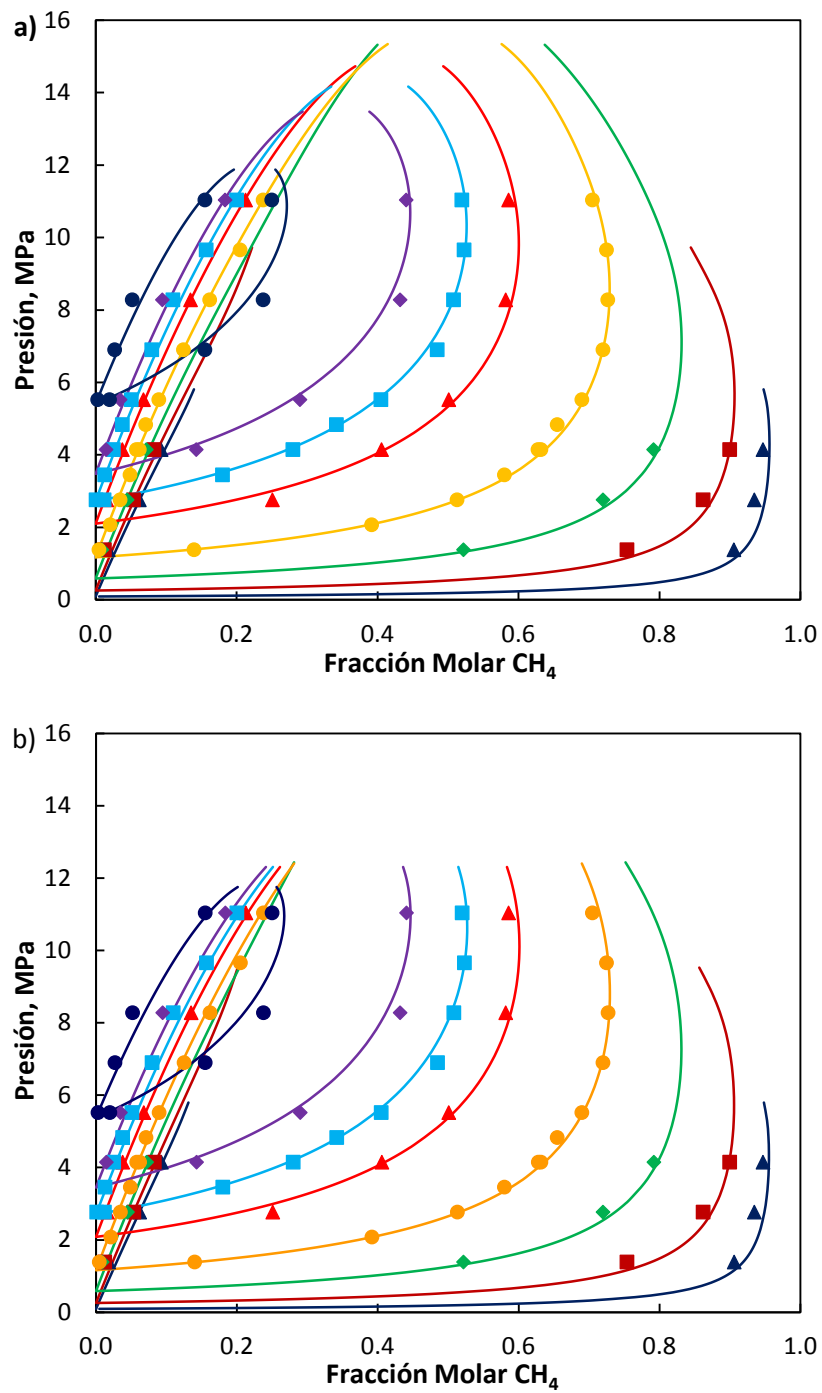
### 3.1.2 Sistema Metano–Ácido Sulphídrico

El sistema Metano–Ácido Sulphídrico presenta un comportamiento de Tipo III de acuerdo a la clasificación de Van Konynenburg y Scott (1980), en el caso particular de este sistema, la primera parte de la línea crítica va del punto crítico del metano hasta el punto crítico terminal superior (PCTS), y la segunda parte va del punto crítico del ácido sulphídrico hasta una región de presiones elevadas sin tocar el punto crítico del metano presentando además, un mínimo en presión, como se puede ver en la Figura 3.4.



**Figura 3.4** Comportamiento de fases Tipo III Sistema  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$

Los datos experimentales (Kohn & Kurata, 1958) así como los cálculos con las ecuaciones de estado PC-SAFT y PR de este sistema se muestran en la Figura 3.5, donde se puede observar que ambos modelos termodinámicos son capaces de representar el comportamiento de fases de este sistema en el intervalo de temperaturas y presiones reportados experimentalmente. Para este sistema, se consideraron únicamente los dos sitios de asociación del ácido sulphídrico para la ecuación de estado PC-SAFT.



**Figura 3.5** ELV Sistema  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ . Datos experimentales Kohn & Kurata, (1958):  
 ▲ 210.93 K, ■ 233.15 K, ◆ 255.37 K, ● 277.59 K, ▲ 299.82 K, ■ 310.93 K,  
 ◆ 322.04 K y ● 277.59 K. Línea continua a) EdE PC-SAFT ( $k_{ij} = 0.0580$ ), b) EdE  
 PR ( $k_{ij} = 0.0926$ )

### 3.1.3 Sistema Metano–Agua

Actualmente se cuenta con un considerable número de datos experimentales de equilibrio para el sistema  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ , sin embargo, la mayoría de los autores reporta únicamente datos de solubilidad, i.e., composición del metano en la fase líquida, o datos de la curva de rocío (composición del agua en la fase vapor), por esta razón los parámetros de interacción binaria para este sistema fueron optimizados utilizando únicamente el método de presión de burbuja. En la Figura 3.6 se presentan los valores experimentales así como los cálculos hechos de la solubilidad del metano en agua de 275.11 hasta 398.15 K, de acuerdo a los datos reportados por Chapoy et al. (2004) y O' Sullivan y Smith (1969).

En la Figura 3.7 se muestran los datos de solubilidad experimentales reportados por Culberson & McKetta (1951) así como los cálculos hechos con las EdE PC-SAFT y PR. En esta figura se puede observar que este sistema presenta una disminución de la solubilidad al incrementar la temperatura hasta 344.26 K. A partir de este valor, la solubilidad del metano comienza a incrementar. Este fenómeno es reportado por Sultanov et al. (1972) que hacen un estudio de este sistema de 273.15 a 633.15 K se puede observar en la Figura 3.8. De 273.15 K a 373.15 K la solubilidad del metano disminuye al incrementar la temperatura; de 373.15 a 523.15 K la solubilidad incrementa ligeramente, y después de esta temperatura y hasta 633.15 K la solubilidad del metano en agua incrementa drásticamente al incrementar la temperatura. Los resultados presentados en la Figura 3.7 muestran que este comportamiento es bien representado con ambos modelos termodinámicos.

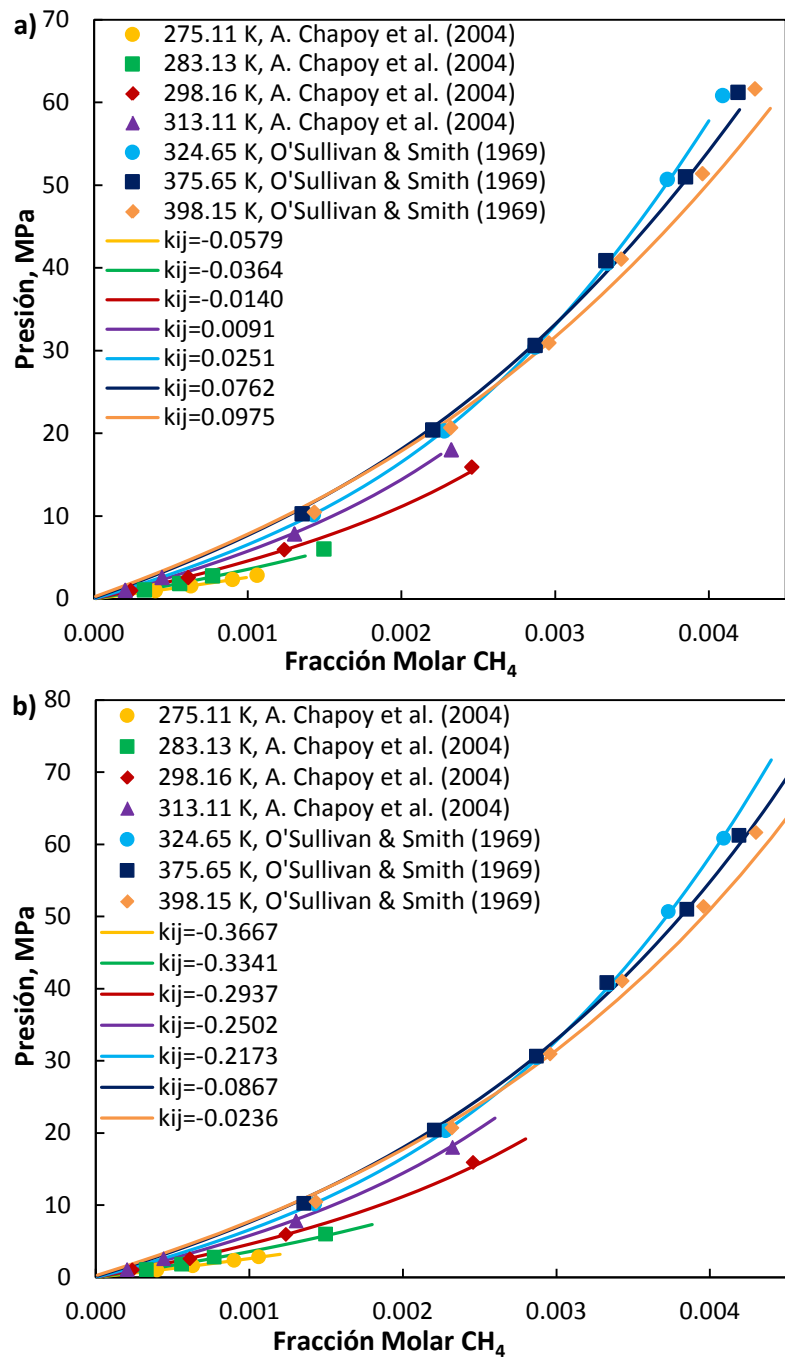
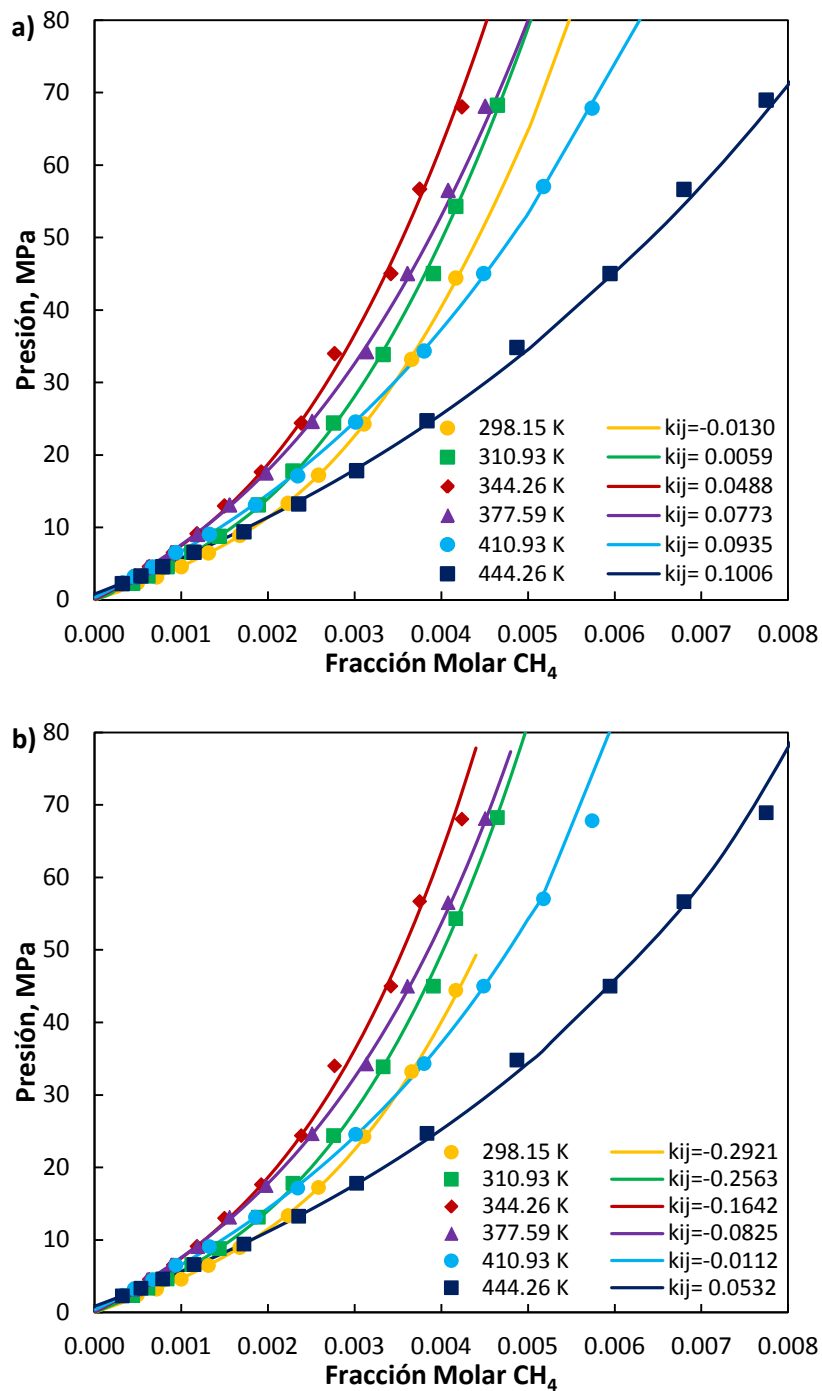
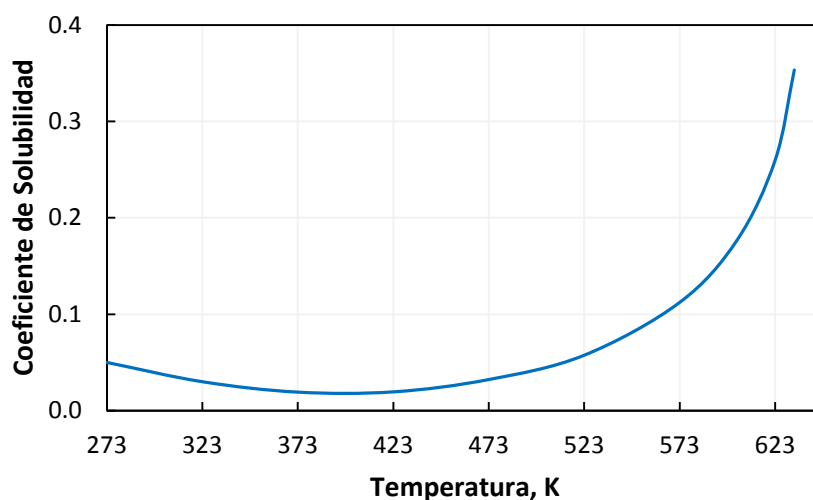


Figura 3.6 Equilibrio Líquido–Vapor Sistema  $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{O}$ . a) PC-SAFT, b) PR



**Figura 3.7** Equilibrio Líquido–Vapor Sistema  $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{O}$ . Datos experimentales Culberson & McKetta (1951). Representación, a) EdE PC-SAFT, b) EdE PR

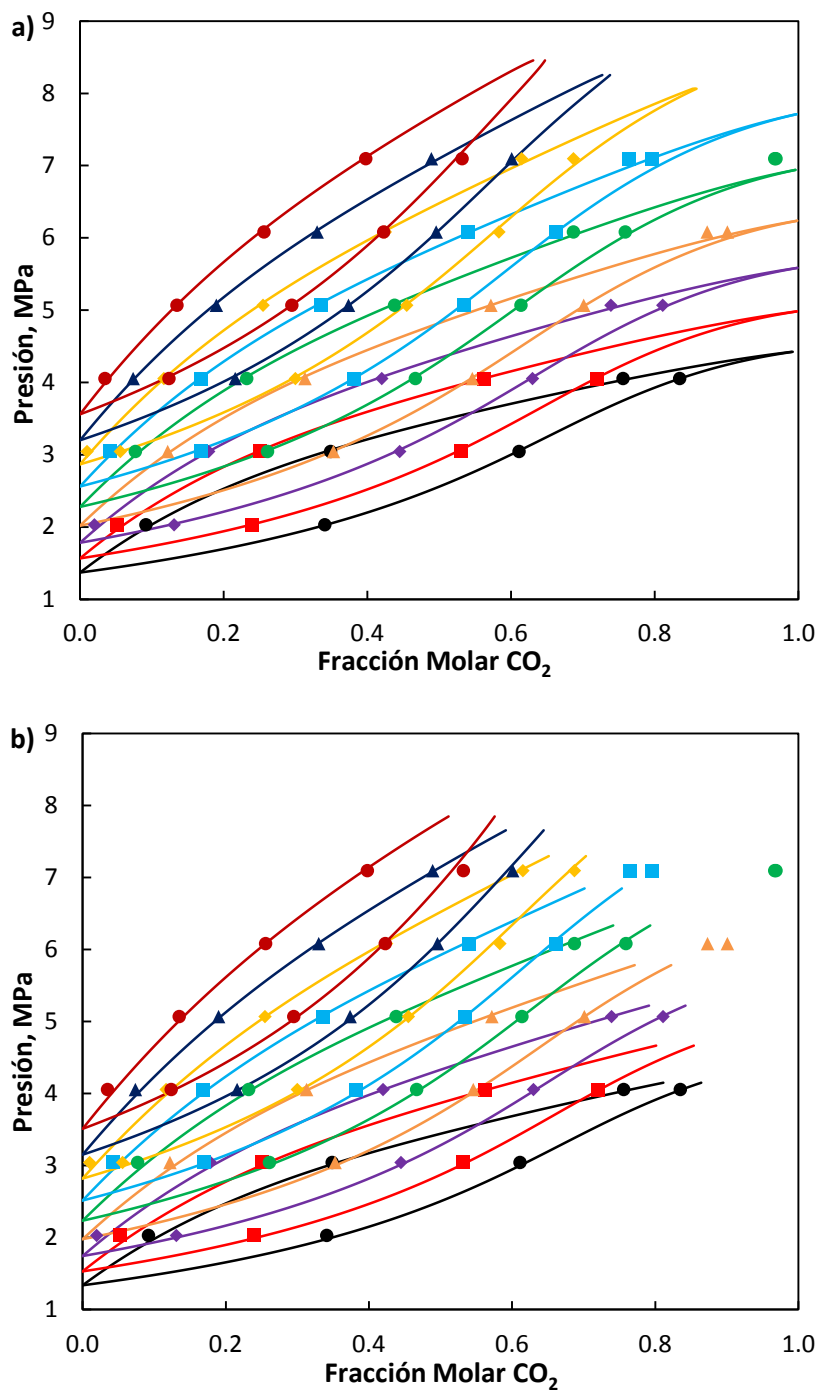




**Figura 3.8** Coeficiente de solubilidad de Sistema  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  en función de la temperatura

### 3.1.4 Sistema Bióxido de Carbono-Ácido Sulhídrico

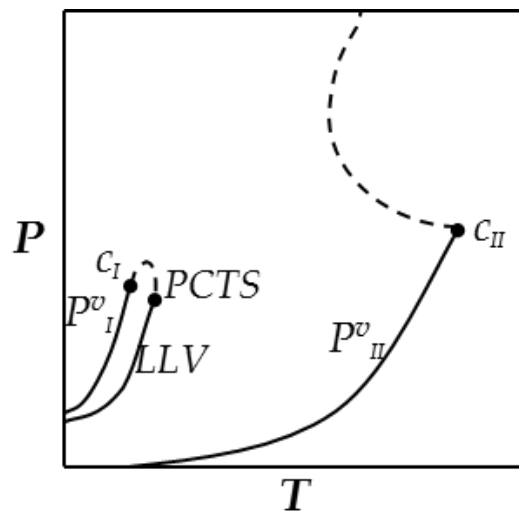
El sistema  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$  presenta un comportamiento de Tipo I, de acuerdo a la clasificación de van Konynenburg y Scott (1980), que esquemáticamente se representa en la Figura 3.2. Para este sistema, únicamente se consideró la contribución de asociación del ácido sulfhídrico para la ecuación de estado PC-SAFT; la contribución cuadrupolar del bióxido de carbono no fue tomada en cuenta al hacer la representación de los datos experimentales con ninguna de las dos ecuaciones de estado. En la Figura 3.9 se muestran los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor, así como la representación hecha con las ecuaciones PC-SAFT y PR para este sistema en un intervalo de temperatura de 283.15 a 323.15 K.



**Figura 3.9** ELV Sistema CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>S. Datos experimentales Bierlein & Kay (1953): ●283.15 K, ■288.15 K, ◆293.15 K, ▲298.15 K, ●303.15 K, ■308.15 K, ◆313.15 K, ▲318.15 K y ●323.15 K. Línea continua a) EdE PC-SAFT ( $k_{ij} = 0.0699$ ); b) EdE PR ( $k_{ij} = 0.0962$ )

### 3.1.5 Sistema Bióxido de Carbono–Agua

El sistema  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  presenta un comportamiento de Tipo III, de acuerdo a la clasificación de van Konynenburg & Scott (1980), que esquemáticamente se representa en la Figura 3.10. Este sistema, al igual que el formado por metano y agua, presentan el mismo fenómeno; una parte de la línea crítica que une el punto crítico del componente más volátil (bióxido de carbono y metano) para cada caso, con el punto crítico terminal superior, y la otra parte desde el punto crítico del agua hacia presiones superiores formando un mínimo en temperatura. En la Figura 3.11 se muestran las representaciones hechas con las ecuaciones PC-SAFT y PR para este sistema así como los datos experimentales reportados por Tödheide y Franck (1963).



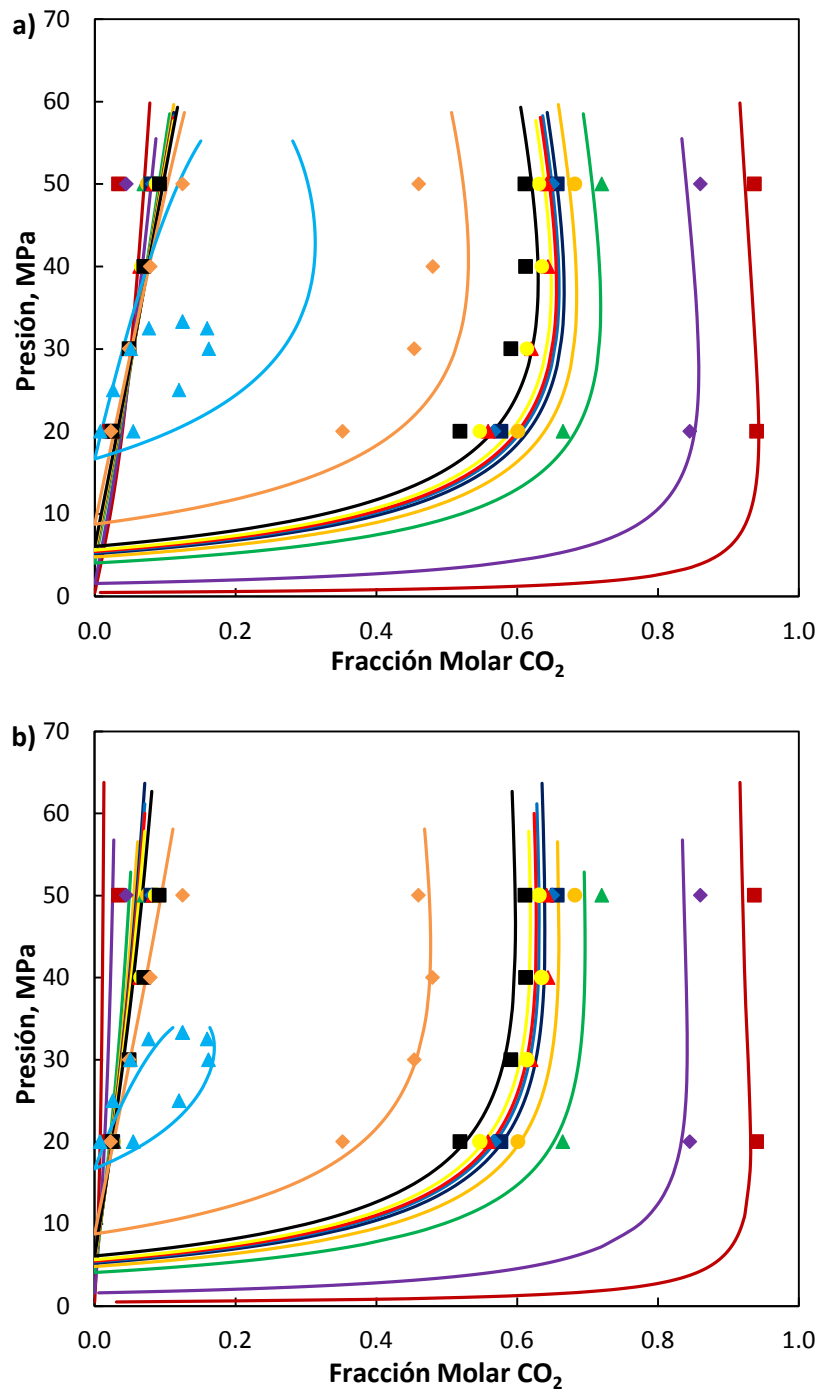
**Figura 3.10** Comportamiento de Tipo III. Característico de los Sistemas  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Para este sistema, el agua se trató como compuesto asociante, considerando para ello dos sitios de asociación en la ecuación PC-SAFT. En el caso de la

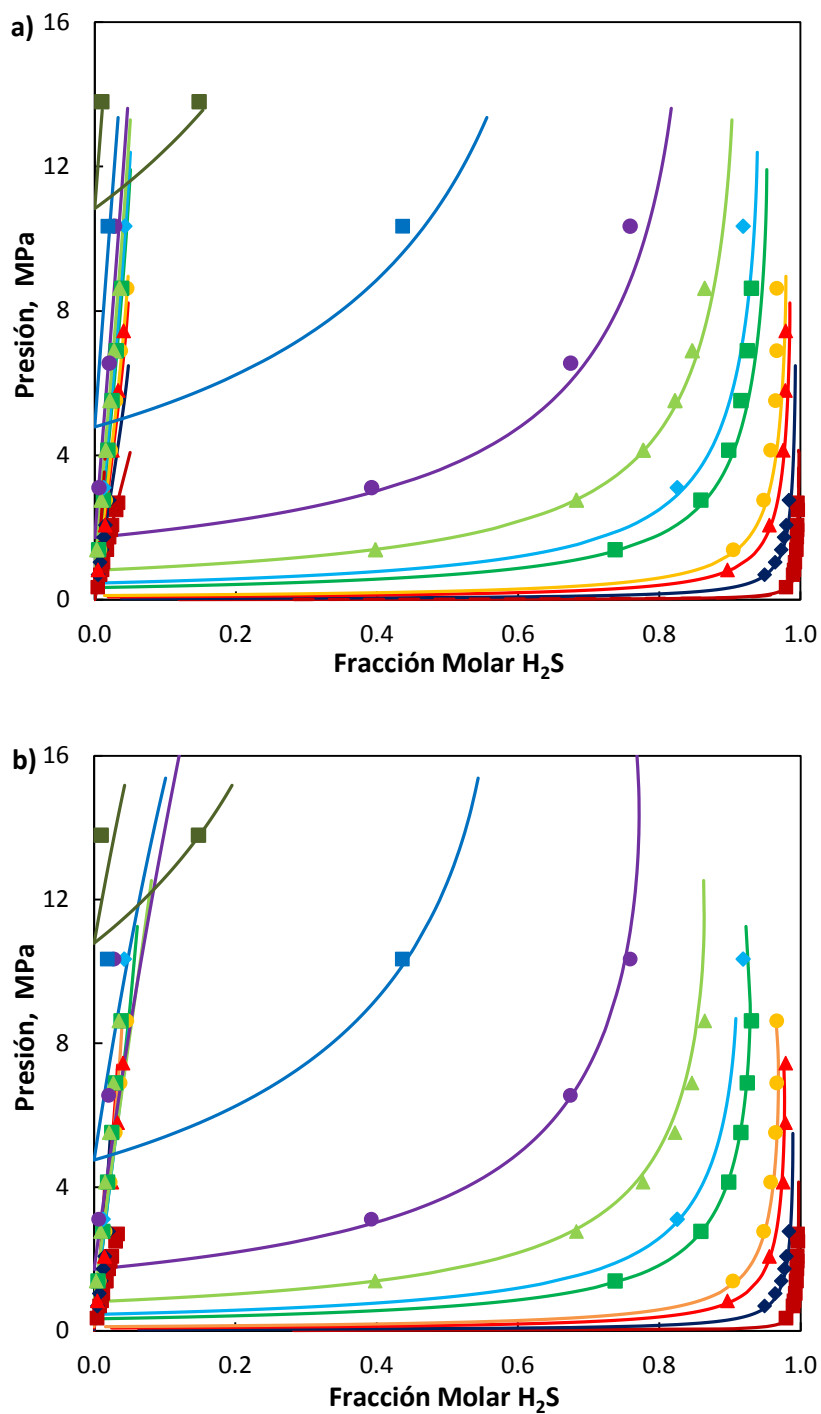
ecuación de estado PR no se hizo ninguna consideración, tanto para el momento cuadrupolar del bióxido de carbono, como para el momento dipolo del agua o asociación. Como se observa en la Figura 3.11, a las dos temperaturas mayores (573.15 y 623.15 K), la ecuación de estado PR da una mejor representación de las envolventes de fases líquido-vapor respecto a las envolventes calculadas con la ecuación PC-SAFT, que quedan sobrepredichas por este modelo. En esta figura se puede ver de igual forma, que ambas ecuaciones tienen dificultades para calcular las curvas de burbuja. Es importante mencionar que la ecuación de estado PR da una mejor predicción de composición en la fase vapor, dentro del intervalo de temperatura estudiado.

### **3.1.6 Sistema Ácido Sulfhídrico–Agua**

El sistema  $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  presenta un comportamiento de Tipo III, de acuerdo a la clasificación de van Konynenburg & Scott (1980), que esquemáticamente coincide con los sistemas metano-agua y bióxido de carbono-agua. Los datos experimentales reportados por Selleck et al., (1952) y Gillespie y Wilson, (1980), así como las representaciones con las ecuaciones de estado PR y PC-SAFT se muestran en la Figura 3.12, en donde se puede observar que ambos modelos termodinámicos son capaces de predecir correctamente las envolventes de fases líquido-vapor a las condiciones experimentales consideradas. Para este sistema, se consideraron dos sitios de asociación del ácido sulfhídrico y dos sitios de asociación del agua para la ecuación de estado PC-SAFT, no se consideraron las características polares del agua en ambos modelos termodinámicos.



**Figura 3.11** ELV Sistema CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O. Datos experimentales Tödheide & Franck (1963): ■ 423.15 K, ◆ 473.15 K, ▲ 523.15 K, ● 533.15 K, ■ 538.15 K, ◆ 540.15 K, ▲ 541.15 K, ● 543.15 K, ■ 548.15 K, ◆ 573.15 K y ▲ 623.15 K. Línea continua a) EdE PC-SAFT ( $k_{ij} = -0.0197$ ); b) EdE PR ( $k_{ij} = 0.1241$ )



**Figura 3.12** ELV Sistema H<sub>2</sub>S–H<sub>2</sub>O. Datos experimentales Selleck et al., (1952): ■ 373.15 K, ◆ 433.15 K, ● 493.15 K, ■ 553.15 K, ▲ 613.15 K; y Gillespie & Wilson, (1980): ▲ 473.15 K, ◆ 573.15 K, ● 673.15 K, ■ 773.15 K y ■ 873.15 K. Línea continua a) EdE PC-SAFT ( $k_{ij} = 0.0362$ ); b) EdE PR ( $k_{ij} = 0.0867$ )

## 3.2 Mezcla CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O

Los cálculos de equilibrio para la mezcla cuaternaria estudiada se llevaron a cabo a las diferentes condiciones experimentales de presión y temperatura reportadas. Adicionalmente, se calcularon con ambos modelos termodinámicos las envolventes de dos y tres fases que exhibe este sistema experimentalmente con el fin de comparar su capacidad predictiva en los límites de cada región de equilibrio, i.e., curvas de rocío y burbuja de la región de tres fases y curva de rocío de la región de dos fases. Es importante mencionar que todos los cálculos fueron hechos usando únicamente información binaria de equilibrio líquido-vapor y que la envolvente de tres fases para la mezcla estudiada fue construida con los valores de presión y temperatura para los cuales existe un cambio de dos fases (líquido-vapor o líquido-líquido) a tres fases (líquido-líquido-vapor).

La Figura 3.13, previamente reportada por Ávila Méndez et al. (2011), muestra las envolventes de fases LV y LLV experimentales y calculadas con las ecuaciones de estado PR y PC-SAFT. Una discusión sobre la predicción del comportamiento de fases que exhibe el sistema de estudio a diferentes condiciones de temperatura y presión con ambos modelos, se presenta a continuación.

### Ecuación de Estado PR

Los parámetros de interacción binaria para la ecuación PR fueron los reportados por Peng y Robinson (1976b), Knapp et al. (1982) y Dhima et al.

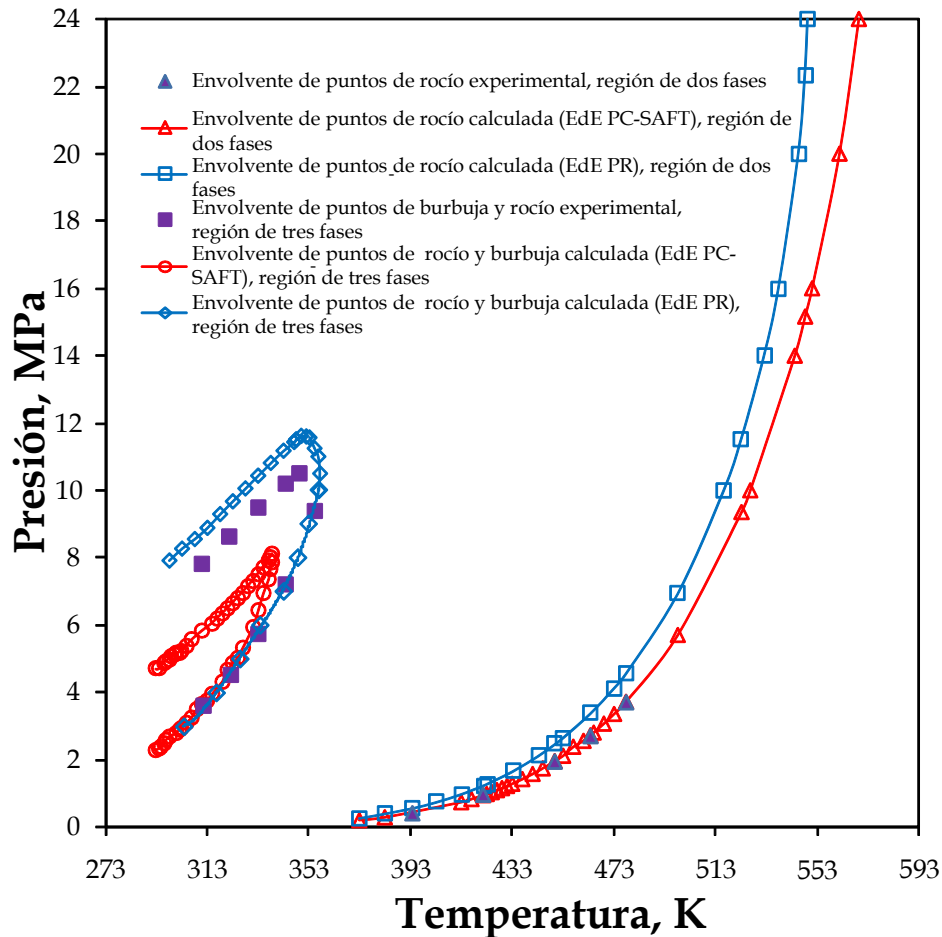
(1999), y estos son:  $k_{C_1-CO_2} = 0.1300$ ,  $k_{C_1-H_2S} = 0.0933$ ,  $k_{C_1-H_2O} = 0.5000$ ,  $k_{CO_2-H_2S} = 0.0974$ ,  $k_{CO_2-H_2O} = 0.1896$  y  $k_{H_2S-H_2O} = 0.0400$ .

De acuerdo a la Figura 3.13, la región de tres fases líquido-líquido-vapor (LLV) calculada con la ecuación PR indica una mejor predicción de la curva de puntos de rocío con respecto a la curva de puntos de burbuja. Sin embargo, puede decirse que esta ecuación predice de manera razonable la región de tres fases LLV; sin embargo, las composiciones calculadas con esta ecuación en las regiones de dos y tres fases, son poco satisfactorias. Esto puede deberse a que en este estudio no se consideraron contribuciones específicas tales como el comportamiento cuadrupolar del  $CO_2$  o la asociación y polaridad del  $H_2O$  para la ecuación PR. No obstante, aun cuando estas contribuciones pueden incluirse de manera explícita, no se realizó tal modificación debido a que el objetivo del presente trabajo fue probar la capacidad predictiva de esta ecuación de estado en su forma original para representar el comportamiento de fases que exhibe experimentalmente la mezcla de estudio, y compararla con las predicciones de otro modelo termodinámico, igualmente expresado en su forma original.

La Tabla 3.4 presenta los resultados de las predicciones de los equilibrios líquido-vapor y líquido-líquido, obtenidas con la ecuación PR. Los cálculos fueron realizados a dos temperaturas diferentes, uno a 380.35 K y tres presiones (7.56, 12.27 y 16.92 MPa), y el otro a 449.85 K y dos presiones (11.00 y 18.17 MPa). En esta tabla se muestra que a temperaturas superiores a las de la región de tres fases, la ecuación PR sobrepredice la concentración del agua en la fase vapor, en la mayoría de los casos duplicando el valor



experimental, mientras que la solubilidad del metano en la fase acuosa queda subpredicha en la mayoría de los casos por un orden de magnitud.



**Figura 3.13** Envolventes de fases experimentales y calculadas para la mezcla de composición: 5 % mol  $\text{CH}_4$ , 5 % mol  $\text{CO}_2$ , 40 % mol  $\text{H}_2\text{S}$  y 50 % mol  $\text{H}_2\text{O}$ .

En el caso de los equilibrios líquido-líquido, donde una fase es acuosa y la otra rica en ácido sulfhídrico, el algoritmo presentó problemas de convergencia con esta ecuación de estado a 310.95 K y presiones mayores a 12 MPa.

**Tabla 3.4** Equilibrios líquido–vapor y líquido–líquido experimentales y calculados.

T/K	p/MPa	Comp.	Composición (fracción molar)					
			$x^{\text{Exp.}}$	$x^{\text{PC-SAFT}}$	$x^{\text{PR}}$	$y^{\text{Exp.}}$	$y^{\text{PC-SAFT}}$	$y^{\text{PR}}$
<b>Líquido–Vapor</b>								
380.35	7.56	CH <sub>4</sub>	1.55×10 <sup>-4</sup>	1.50×10 <sup>-4</sup>	5.68×10 <sup>-6</sup>	0.1182	0.1008	0.0997
		CO <sub>2</sub>	1.25×10 <sup>-3</sup>	2.24×10 <sup>-3</sup>	2.87×10 <sup>-4</sup>	0.1112	0.0987	0.0994
		H <sub>2</sub> S	0.0304	0.0308	0.0395	0.7485	0.7764	0.7580
		H <sub>2</sub> O	0.9682	0.9668	0.9602	0.0253	0.0242	0.0429
12.27		CH <sub>4</sub>	3.32×10 <sup>-4</sup>	3.20×10 <sup>-4</sup>	1.36×10 <sup>-5</sup>	0.1060	0.1023	0.1005
		CO <sub>2</sub>	2.26×10 <sup>-3</sup>	3.61×10 <sup>-3</sup>	5.02×10 <sup>-4</sup>	0.1148	0.0988	0.1000
		H <sub>2</sub> S	0.0361	0.0408	0.0516	0.7528	0.7778	0.7519
		H <sub>2</sub> O	0.9613	0.9553	0.9478	0.0264	0.0212	0.0476
16.92		CH <sub>4</sub>	6.06×10 <sup>-4</sup>	5.10×10 <sup>-4</sup>	2.39×10 <sup>-5</sup>	0.1207	0.1020	0.0980
		CO <sub>2</sub>	3.34×10 <sup>-3</sup>	4.68×10 <sup>-3</sup>	6.54×10 <sup>-4</sup>	0.1176	0.0976	0.0974
		H <sub>2</sub> S	0.0392	0.0429	0.0512	0.7322	0.7749	0.7351
		H <sub>2</sub> O	0.9568	0.9519	0.9482	0.0295	0.0255	0.0695
449.85	11.00	CH <sub>4</sub>	3.50×10 <sup>-4</sup>	7.80×10 <sup>-4</sup>	6.92×10 <sup>-5</sup>	0.1092	0.0932	0.0874
		CO <sub>2</sub>	1.64×10 <sup>-3</sup>	2.76×10 <sup>-2</sup>	9.37×10 <sup>-4</sup>	0.1078	0.0697	0.0868
		H <sub>2</sub> S	0.0286	0.0342	0.0598	0.6896	0.7210	0.6551
		H <sub>2</sub> O	0.9694	0.9375	0.9392	0.0938	0.1162	0.1707
18.17		CH <sub>4</sub>	7.15×10 <sup>-4</sup>	6.10×10 <sup>-4</sup>	2.01×10 <sup>-4</sup>	0.0928	0.0942	0.0920
		CO <sub>2</sub>	2.92×10 <sup>-3</sup>	4.15×10 <sup>-3</sup>	1.20×10 <sup>-3</sup>	0.0914	0.0911	0.0905
		H <sub>2</sub> S	0.0517	0.0469	0.0941	0.7040	0.7162	0.6579
		H <sub>2</sub> O	0.9454	0.9484	0.9037	0.1130	0.0985	0.1597

**Tabla 3.4** Continuación.

T/K	p/MPa	Comp.	Composición (fracción molar)					
			$\chi^{\alpha,Exp.}$	$\chi^{\alpha,SAFT}$	$\chi^{\alpha,PR}$	$\chi^{\beta,Exp.}$	$\chi^{\beta,SAFT}$	$\chi^{\beta,PR}$
<b>Líquido-Líquido</b>								
310.95	13.00	CH <sub>4</sub>	8.59×10 <sup>-4</sup>	8.60×10 <sup>-4</sup>	s. c.	0.0891	0.1019	s. c.
		CO <sub>2</sub>	3.62×10 <sup>-3</sup>	5.05×10 <sup>-3</sup>	s. c.	0.0994	0.0975	s. c.
		H <sub>2</sub> S	0.0291	0.0281	s. c.	0.8016	0.7926	s. c.
		H <sub>2</sub> O	0.9666	0.9660	s. c.	9.32×10 <sup>-3</sup>	8.13×10 <sup>-3</sup>	s. c.
16.46		CH <sub>4</sub>	8.82×10 <sup>-4</sup>	9.20×10 <sup>-4</sup>	s. c.	0.0891	0.1018	s. c.
		CO <sub>2</sub>	3.81×10 <sup>-3</sup>	5.23×10 <sup>-3</sup>	s. c.	0.1061	0.0973	s. c.
		H <sub>2</sub> S	0.0281	0.0285	s. c.	0.7958	0.7923	s. c.
		H <sub>2</sub> O	0.9672	0.9654	s. c.	9.05×10 <sup>-3</sup>	8.58×10 <sup>-3</sup>	s. c.

s. c.: Sin convergencia.

La Tabla 3.5 presenta los resultados del cálculo de los equilibrios líquido-líquido-vapor obtenidos a las dos condiciones de presión y temperatura reportadas experimentalmente; i.e., (310.95 K y 6.26 MPa) y (338.75 K y 8.43 MPa). En esta tabla se muestra que la ecuación PR sobrepredice la solubilidad del agua en las fases líquida rica en ácido sulfhídrico y vapor por varios órdenes de magnitud, mientras que el modelo subpredice la solubilidad del metano en las dos fases líquidas en las dos condiciones de temperatura y presión estudiadas.

Los resultados mostrados en la Tabla 3.5 indican que la ecuación PR representa bien la región de tres fases LLV en el plano  $p-T$ , pero las composiciones calculadas muestran grandes diferencias cuando se

comparan con los datos de composición experimental. En esta tabla, se observa que la diferencia más significativa es la composición del agua en la fase líquida acuosa y la composición del metano y el bióxido de carbono en la fase líquida rica en ácido sulfhídrico. Estas diferencias no pueden ser atribuidas a la polaridad de los componentes o a los enlaces de hidrógeno, pues el metano, que no presenta ninguna de estas características, tiene diferencias notables en la fase líquida rica en ácido sulfhídrico.

## Ecuación de Estado PC-SAFT

Para la ecuación PC-SAFT, los parámetros de interacción binaria fueron los optimizados y reportados en la Tabla 3.2 por el método flash. En el caso del parámetro de interacción del par  $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{O}$ , fue ajustado a un polinomio de la forma  $k_{\text{C}_1\text{-H}_2\text{O}} = -5.33 \times 10^{-6}(T)^2 + 4.73 \times 10^{-3}(T) - 0.947$ .

La Figura 3.13 muestra la región de tres fases LLV calculada con la ecuación PC-SAFT para la mezcla de estudio, en la cual se observa que la región de tres fases calculada es más pequeña que la región experimental reportada. Un análisis más detallado de la envolvente de fases LLV indica que los puntos de rocío LLV calculados por debajo de 6 MPa son cercanos a los valores experimentales reportados por Huang et al. (1985); sin embargo, a medida que la presión se incrementa, las diferencias entre los puntos de rocío experimentales y los calculados con el modelo son mayores. En el caso de la curva de puntos de burbuja LLV calculada, ésta se localiza por debajo de la curva de puntos de burbuja LLV experimental. Esta figura también

muestra que la región de tres fases LLV calculada con el modelo PC-SAFT, se encuentra dentro de la región de tres fases LLV experimental.

Con el fin de mostrar una comparación cuantitativa entre la composición experimental y los valores calculados con el modelo en las regiones de dos y tres fases en equilibrio, las Tablas 3.4 y 3.5 presentan los resultados de los equilibrios entre fases calculados con el modelo PC-SAFT. La Tabla 3.4 muestra que, en la mayoría de los casos, la concentración del agua calculada en la fase vapor y en la fase líquida rica en ácido sulfhídrico es similar a los datos experimentales, presentando errores absolutos menores al 2.2%.

La Tabla 3.5 presenta las composiciones experimentales y calculadas de las tres fases LLV a dos diferentes temperaturas y presiones. Debido a que la envolvente de fases calculada con el modelo PC-SAFT es más pequeña a la experimental, en particular para la curva de puntos de burbuja, se han incluido en esta tabla las composiciones calculadas a la máxima presión a la cual fue posible hallar tres fases LLV en equilibrio a 310.95 y 338.75 K. La Tabla 3.5 muestra que las composiciones calculadas a (310.95 K y 5.62 MPa) y (338.75 K y 8.10 MPa) son cercanas a las composiciones experimentales determinadas a (310.95 K y 6.26 MPa) y (338.75 K y 8.43 MPa). Esto indica que la ecuación PC-SAFT es susceptible de predecir con mayor exactitud las composiciones de la mezcla de estudio en la región de tres fases LLV en comparación con la ecuación PR, aun cuando la región de tres fases se ve reducida en el plano Presión-Temperatura.

**Tabla 3.5** Equilibrios líquido–líquido–vapor experimentales y calculados

Comp.	Composición (fracción mol)								
	Fase vapor		Fase líquida acuosa		Fase líquida rica en H <sub>2</sub> S		PR	PC-SAFT <sup>b</sup>	Exp.
	PR	PC-SAFT <sup>b</sup>	Exp.	PR	PC-SAFT <sup>b</sup>	Exp.			
$T = 310.95 \text{ K}, p = 6.26 \text{ MPa}$									
CH <sub>4</sub>	0.0653	0.0448	0.035	$4.90 \times 10^{-4}$	$4.10 \times 10^{-4}$	$3.67 \times 10^{-7}$	0.3213	0.2812	0.2829
CO <sub>2</sub>	0.1049	0.0792	0.0763	$3.50 \times 10^{-3}$	$4.26 \times 10^{-3}$	$7.98 \times 10^{-5}$	0.1739	0.1577	0.1622
H <sub>2</sub> S	0.8197	0.8667	0.8484	0.0284	0.0293	0.0147	0.5028	0.5593	0.5515
H <sub>2</sub> O	0.0101	0.0093	0.0403	0.9677	0.966	0.9852	$2.14 \times 10^{-3}$	$1.83 \times 10^{-3}$	$3.35 \times 10^{-3}$
$T = 338.75 \text{ K}, p = 8.43 \text{ MPa}$									
CH <sub>4</sub>	0.058	0.0499	0.0396	$3.85 \times 10^{-4}$	$3.30 \times 10^{-4}$	$1.70 \times 10^{-6}$	0.1872	0.1674	0.1857
CO <sub>2</sub>	0.0904	0.0759	0.0729	$2.72 \times 10^{-3}$	$3.88 \times 10^{-3}$	$1.72 \times 10^{-4}$	0.1484	0.1274	0.1363
H <sub>2</sub> S	0.8287	0.8602	0.8315	0.0321	0.0357	0.0253	0.6557	0.6997	0.667
H <sub>2</sub> O	0.0212	0.014	0.0561	0.9684	0.9602	0.9745	$8.66 \times 10^{-3}$	$5.50 \times 10^{-3}$	$1.09 \times 10^{-2}$

<sup>b</sup> Cálculos realizados a 310.95K y 5.62MPa, y a 338.75K y 8.10MPa; por arriba de esta presión, sólo se encontró ELL

---

# Conclusiones

---

En general, ambos los dos modelos termodinámicos utilizados—ecuaciones de estado PR y PC-SAFT— fueron capaces de dar una descripción razonable del comportamiento multifásico de la mezcla cuaternaria estudiada utilizando sólo información binaria de equilibrio líquido-vapor, lo cual es conveniente porque las composiciones de las tres fases fluidas (líquido-líquido-vapor) en equilibrio son muy sensibles a los parámetros de interacción binaria, los cuales fueron ajustados en a partir de datos de equilibrio líquido-vapor en diferentes intervalos de temperatura y presión. No obstante, es posible mejorar las predicciones si los parámetros de interacción fueran ajustados a partir de datos experimentales de dos (líquido-vapor y líquido-líquido) y tres fases (líquido-líquido-vapor) en equilibrio para los sistemas binarios agua-hidrocarburo, bióxido de carbono-hidrocarburo y ácido sulfhídrico-hidrocarburo.

Los resultados obtenidos muestran que ambos modelos termodinámicos predicen los equilibrios multifásicos experimentales que exhibe la mezcla cuaternaria estudiada a diferentes condiciones de temperatura y presión. Sin embargo, ambas ecuaciones mostraron diferencias en sus predicciones; i.e., la ecuación PC-SAFT representó mejor las composiciones en las dos y tres

fases en equilibrio, aun cuando la región de tres fases LLV calculada es más reducida que la experimental, mientras la ecuación PR representó mejor la región de tres fases LLV, pero las composiciones de las fases en equilibrio son menos satisfactorias que las obtenidas con el modelo PC-SAFT.

Asimismo, se observó que las dos ecuaciones de estado representan correctamente los datos de equilibrio líquido-vapor de los seis sistemas binarios estudiados. En este caso, se utilizó la ecuación de estado PR sin considerar el momento dipolar del agua, el cuadrupolo del bióxido de carbono ni la asociación del ácido sulfhídrico y el agua, mientras que en la ecuación PC-SAFT sólo se consideró la asociación del ácido sulfhídrico y el agua.

Con base a lo anterior, para dar una descripción más cuantitativa de los equilibrios multifásicos que desarrolla el complejo sistema cuaternario estudiado en este trabajo para una composición global específica, se recomienda incluir las contribuciones polares y de asociación en ambas ecuaciones de estado.



---

# Referencias

---

Ammar, M. N.; Renon, H. The isothermal flash problem: New methods for phase split calculations. *AIChE J.* 33 (1987) 926-939

Ambrose D. Vapour-liquid critical properties. *NPL Report Chem. 107*, National Physical Laboratory, Teddington, UK, 1980

Ávila-Méndez G. A., Justo-García D. N., García-Sánchez F., García-Flores B. E. Prediction of phase behavior for the system methane-carbon dioxide-hydrogen sulfide-water with the PR and PC-SAFT equations of state. *The Open Thermodynamics J.*, 5 (2011) 63-70

Baker L. E., Pierce A. C., Luks K. D. Gibbs energy analysis of phase equilibria. *Soc. Pet. Eng. J.*, 22 (1982) 731-742

Barker J. A., Henderson D., Perturbation theory and equation of state for fluids: The square-well potential. *J. Chem. Phys.*, 47 (1967a) 2856-2861

Barker J. A., Henderson D., Perturbation theory and equation of state for fluids II. A successful theory for liquids. *J. Chem. Phys.*, 47 (1967b) 4714-4721

- Bierlein J. A., Kay W. B. Phase equilibrium properties of system carbon dioxide-hydrogen sulfide. *Ind. Eng. Chem.*, 45 (1953) 618-624
- Boublik T., Hard-sphere equation of state. *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 471-472
- Chapman W. G., Jackson G., Gubbins K. E. Phase equilibria of associating fluids: chain molecules with multiple bonding sites. *Mol. Phys.*, 65 (1988) 1057-1079
- Chapman W. G., Gubbins K. E., Jackson G., Radosz M. New reference equation of state for associating liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 1709-1721
- Chapoy A., Mohammadi A. H., Richon, D., Tohidi, B. Gas solubility measurement and modeling for methane-water and methane-ethane-n-butane-water systems at low temperature conditions. *Fluid Phase Equilibria*, 220 (2004) 113-121
- Chen, S. S.; Kreglewski, A. Applications of the augmented van der Waals theory fluids. I. Pure fluids. *Ber. Bunsen-Ges.*, 81 (1977) 1048-1052
- Culberson O. L., McKetta J. J. Phase equilibria in hydrocarbon water systems. III. The solubility of methane in water at pressures to 10,000 psia. *Pet. Trans. AIME*, 192 (1951) 223-226
- Dhima A., Hemptinne J.-C. de, Jose J. Solubility of hydrocarbons and CO<sub>2</sub> mixtures in water under high pressure. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 3144-3161
- Fletcher R. *Practical methods for optimization. Vol. 1. Unconstrained optimization.* Wiley Inter-science, New York, 1980

---

Gross J. Entwicklung einer Zustandsgleichung für einfache, assoziierende und makromolekulare Stoffe. *Doctoral Dissertation*, Technical University Berlin, Berlin, Germany, **2001**

Gross J., Sadowski G. Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (**2001**) 1244-1260

Gross J., Sadowski G. Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (**2002**) 5510-5515

Gillespie P. C., Wilson G. M. Vapor-liquid equilibrium data on water-substitute gas components: N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, CO-H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>-CO-H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O. *Research Report RR-41*, Gas Processors Association, Tulsa, Oklahoma, **1980**

Gillespie, P. C., Wilson, G. M. Vapor-liquid and liquid-liquid equilibria: water-methane, water-carbon dioxide, water-hydrogen sulfide, water-n-pentane, water-methane-n-pentane. *Research Report RR-48*, Gas Processors Association, Provo, Utah, **1982**

Huang-S. S. S., Leu A. D., Ng H. J., Robinson D. B. The phase behavior of two mixtures of methane, carbon dioxide, hydrogen sulfide, and water. *Fluid Phase Equilibria*, 19 (**1985**) 21-32

Huang S. H., Radosz M. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (**1990**) 2284

- Justo-García D. N., García-Sánchez F., Romero-Martínez A. Isothermal multiphase flash calculations with the PC-SAFT equation of state. *Am. Inst. Phys. Conf. Proc.*, 979 (2007) 195-214
- Knapp H. R., Döring R., Oellrich L., Plöcker U., Prausnitz J. M. Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances. DECHEMA Chemistry Data Series, Vol. VI, Frankfurt, Germany, 1982
- Kohn J. P., Kurata F. Heterogeneous phase equilibria of the methane-hydrogen sulfide system. *AIChE J.*, 4 (1958) 211-217
- Mansoori G. A., Carnahan N. F., Starling K. E., Leland T. W., Equilibrium thermodynamics properties of the mixture of hard spheres. *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 1523-1525
- Michelsen M. L. The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, 9 (1982a) 1-19
- Michelsen M. L. The isothermal flash problem. Part II. Phase split calculation. *Fluid Phase Equilibria*, 9 (1982b) 21-40
- Murray, W. Second derivative methods. In: Murray W (ed), *Numerical Methods for Unconstrained Optimization*. London, Great Britain: Academic Press Inc., 1972
- Nelder J. A., Mead R. A. A simplex method for function minimization. *Comput. J.*, 7 (1965) 308-313
- Nghiem L. X., Li Y. K. Computation of multiphase equilibrium phenomena with an equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 17 (1984) 77-95.

- 
- O'Sullivan, T. D., Smith, N. O. The Solubility and Partial Molar Volume of Nitrogen and Methane in Water and in Aqueous Sodium Chloride from 50 to 125° and 100 to 600atm. *J. of Phys. Chem.* 74-7 (1969) 1460-1466
- Peng D. Y., Robinson D. B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15 (1976a) 59-64
- Peng D. Y., Robinson D. B. Two and three phase equilibrium calculations for systems containing water. *Can. J. Chem. Eng.*, 54 (1976b) 595-599
- Peng D. Y., Robinson D. B. Two- and three-phase equilibrium calculations for coal gasification and related processes. In *Thermodynamics of Aqueous Systems for Industrial Applications*. Newman S. A., Barner H. E., Kelin M., Sandler S. I. (Eds.). Chap. 20, pp. 393-414. ACS Symposium Series, Vol. 133, Washington, D.C., 1980
- Robinson D. B., Peng D. Y. The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs. *Research Report RR-28*, Gas Processors Association, Tulsa, Oklahoma, 1978
- Selleck F. T., Carmichael L. T., Sage B. H. Phase behavior in the hydrogen sulfide-water system. *Ind. Eng. Chem.*, 44 (1952) 2219-2226
- Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 27 (1972) 1197-1203
- Sultanov R. C., Skripka V. C., Namiot A. Y., Rastvorimost metana v vode pri novysjennykh temperaturakh i davlenijakh (Solubility of methane in water at high temperatures and pressures), *Gazova Promyshlennost*, 17 (1972a) 6-7

Sultanov R. G, Skripka V. G., Namoiit A. Y, *Zh. Fiz. Khim.*, 46 (1972b) 2160

Tang X., Gross J. Modeling the phase equilibria of hydrogen sulfide and carbon dioxide in mixtures with hydrocarbons and water using the PCP-SAFT equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 293 (2010) 11-21

Tödheide K., Franck E. U. Das Zweiphasengebiet und die kritische Kurve im System Kohlendioxid-Wasser bis zu Drücken von 3500 bar. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 37 (1963) 387-401

Van Ness H. C., Abbott M. M. Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions with Applications to Phase Equilib. McGraw-Hill Book Co., New York, 1982

Wakeham W. A., Stateva R. P. Numerical solution of the isothermal, isobaric phase equilibrium problem. *Rev. Chem. Eng.* 20 (2004) 1-54

Webster L. A., Kidnay A. J. Vapor-liquid equilibria for the methane-propane-carbon dioxide systems at 230 and 270K. *J. Chem. Eng. Data*, 46 (2001) 759-764

Wegstein J. H. Accelerating convergence for iterative processes. *Comm. Assoc. Comp. Mach.*, 1 (1958) 9-13

Yarym-A. N. L., Sinyavskaya R. P., Koliushko I. I., Levinton L. Ya. *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad) 58, 165 (1985).

# Apéndice A

---

## Teoremas Relacionados al Análisis de la Energía de Gibbs<sup>†</sup>

---

Sea  $\mathbf{r} = (r_1, r_2, \dots, r_I)$  una fase hipotética de  $I$  componentes, donde  $r_i$  es el número de moles de la especie  $i$  en la fase. Si la corriente de alimentación es representada por  $(n_1, n_2, \dots, n_I)$ , se dice que la fase  $\mathbf{r}$  es admisible sí  $0 < r_i < n_i$ . Esta discusión está limitada a sistemas de fases admisibles, en las cuales cada componente está presente (al menos en una mínima cantidad) en cada fase. Los resultados no son estrictamente aplicables a un sistema en el cual cualquier componente es excluido de una o más fases.

Se designa  $\hat{m} = \{m_j\}$  a un posible estado de un sistema (no reactivo) de  $I$  especies y  $J$  fases que resulta de una alimentación  $\mathbf{n}$ , donde  $m_j$  es la  $j$ -ésima fase. La conservación de masa requiere

$$\sum_{j=1}^J m_{ij} = n_i \quad (\text{A.1})$$

para cada  $i$ ,  $1 \leq i \leq I$ .

---

<sup>†</sup> Reproducido del artículo: Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria by L.E. Baker, A. C. Pierce and K. D. Luks, published in *Soc. Pet. Eng. J.*, vol. 22, pp. 731-742 (October, 1982).

A una temperatura y presión dada, la función de energía de Gibbs para una fase es  $G = G(\mathbf{r})$ . La energía de Gibbs es, de acuerdo con la termodinámica clásica, una función continua de primer orden. La energía total de Gibbs para un sistema de  $J$  fases es

$$G_t(\hat{m}) = G_t(m_1, m_2, \dots, m_J) = \sum_{j=1}^J G(m_j) \quad (\text{A.2})$$

la cual es la suma de las energías de Gibbs de las fases constituyentes.

Un estado de equilibrio para un sistema dado exhibirá un mínimo *global* en la energía de Gibbs. Las siguientes definiciones se establecen para distinguir entre los estados de las fases que corresponden a mínimos locales y mínimos globales.

**DEFINICIÓN 1.** Un estado  $\hat{n}$  de  $J$  fases admisibles que satisface la conservación de masa es un estado de *equilibrio* sí  $G_t(\hat{n}) = \min G_t(\hat{m})$ , donde el mínimo es asumido para todos los estados  $\hat{m}$  de  $K$  fases admisibles que satisfacen la conservación de masa ( $K$  siendo no necesariamente igual a  $J$ ).

**DEFINICIÓN 2.** Sea  $\hat{n}$  un estado de  $J$  fases admisibles que satisface la conservación de masa y sea  $G$  diferenciable en cada fase en  $\hat{n}$ . Suponiendo que para cada curva diferenciable  $\hat{m}(\tau) = \{m_j(\tau)\}$ , la cual se define para  $\tau$  en algún intervalo abierto que contenga 0 y que satisface la conservación de masa—i.e.,

$$\sum_{j=1}^J m_{ij}(\tau) = n_i \quad (\text{A.3})$$



y para lo cual  $m_j(0) = n_j$  ( $1 \leq j \leq J$ ), se tiene

$$\frac{d}{d\tau} G_t[\hat{m}(\tau)]_{\tau=0} = 0 \quad (\text{A.4})$$

entonces, se dice que  $\hat{n}$  es un estado estacionario.

Un estado estacionario corresponde a un extremo (mínimo local o global, o máximo) o un punto silla de la energía de Gibbs total. Estas dos definiciones sugieren que fuera de los estados *estacionarios* encontrados, el estado de *equilibrio* debe ser identificado. El propósito de los teoremas presentados por Baker et al. (1982) fue el de desarrollar criterios para dicha determinación.

Baker et al. mostraron en un teorema (*Teorema 1*) que las condiciones de los equilibrios de flujo de masa,

$$\mu_{ij} = \mu_{ik} \quad 1 \leq i \leq I ; 1 \leq (j,k) \leq J \quad (\text{A.5})$$

son equivalentes a la condición de estacionaridad del sistema.

**TEOREMA 1.** Sea  $\hat{n}$  un estado de  $J$  fases admisibles  $\{n_j\}$  que satisface la conservación de masa. El estado  $\hat{n}$  es un estado estacionario sí y sólo sí  $G$  es diferenciable en cada  $n_j$  y los potenciales químicos,  $\mu_{ij}$ , no varían con la fase—i.e.,  $\mu_{ij} = \mu_{ik}$ , como en la Ec. (A.5).

**PRUEBA.** Suponiendo que los potenciales químicos no varían con la fase y considerando a  $\hat{m}(\tau)$  como en la *Definición 2*. Por la regla de la cadena,

$$\frac{d}{d\tau} G_t[\hat{m}(\tau)] = \frac{d}{d\tau} \sum_{j=1}^J G[\mathbf{m}_j(\tau)] = \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I \left( \frac{\partial G[\mathbf{m}_j(\tau)]}{\partial m_{ij}} \right) \left( \frac{dm_{ij}}{d\tau} \right) \quad (\text{A.6})$$

Entonces

$$\frac{d}{d\tau} G_t[\hat{m}(\tau)]_{\tau=0} = \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I \frac{\partial G[\mathbf{m}_j(0)]}{\partial m_{ij}} \times \frac{dm_{ij}(0)}{d\tau} \quad (\text{A.7})$$

pero

$$\frac{\partial G[\mathbf{m}_j(0)]}{\partial m_{ij}} = \frac{\partial G(\mathbf{n}_j)}{\partial m_{ij}} = \mu_{ij} \quad (\text{A.8})$$

y puesto que  $\mu_{ij}$  no depende de  $j$ , entonces

$$\frac{d}{d\tau} G_t[\hat{m}(\tau)]_{\tau=0} = \sum_{i=1}^I \mu_{ij} \sum_{j=1}^J \frac{dm_{ij}(0)}{d\tau} = 0 \quad (\text{A.9})$$

ya que  $\sum_{j=1}^J m_{ij}(\tau) = n_i$  (restricción de alimentación fija). Por lo tanto,

$$\sum_{j=1}^J \frac{dm_{ij}(0)}{d\tau} = \frac{dn_i}{d\tau} = 0 \quad (\text{A.10})$$

de manera que  $\hat{n}$  es un estado *estacionario*. Por el contrario, la estacionaridad de un estado  $\hat{n}$  implica aplicar las condiciones de los equilibrios de flujo de masa.

Primordial al desarrollo del análisis de la energía de Gibbs es reconocer que  $\hat{n}$  puede determinarse por puntos de tangencia de un hiperplano tangente a la superficie  $G$ .

**TEOREMA 2.** Sea  $\hat{n}$  un estado de  $J$  fases admisibles  $\{\mathbf{n}_j\}$  que satisface la conservación de masa. Entonces,  $G_i$  es estacionario en  $\hat{n}$  sí y sólo sí  $G$  es diferenciable en cada  $\mathbf{n}_j$  y la superficie  $G$  tiene el mismo plano tangente en cada uno de los puntos  $\{\mathbf{n}_j\}$ .

**PRUEBA.** El plano  $L_j$  tangente a  $G$  en  $\mathbf{n}_j$  es

$$L_j(\mathbf{r}) = G(\mathbf{n}_j) + \sum_{i=1}^I \frac{\partial G}{\partial r_i}(\mathbf{n}_j)(r_i - n_{ij}) \quad (\text{A.11})$$

Además,

$$G(\mathbf{n}_j) = \sum_{i=1}^I \frac{\partial G}{\partial r_i}(\mathbf{n}_j)n_{ij} = \sum_{i=1}^I \mu_{ij}n_{ij} \quad (\text{A.12})$$

ya que  $G$  es una función de primer orden (teorema de Euler). Entonces,

$$L_j(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^I \frac{\partial G}{\partial r_i}(\mathbf{n}_j)r_i = \sum_{i=1}^I \mu_{ij}r_i \quad (\text{A.13})$$

pero ya que  $\mu_{ij}$  no depende de  $j$  para un estado estacionario (*Teorema 1*),  $L_j(\mathbf{r})$  es el mismo plano tangente para cada una de las  $j$  fases. En cambio, si todos los  $L_j$  son los mismos, la diferenciación muestra que los potenciales químicos  $\mu_{ij}$  no dependen de  $j$ .

Baker et al. mostraron , además, que un estado estacionario  $\hat{n}$  es un estado de equilibrio sí y sólo sí el correspondiente plano tangente (*Teorema 2*) nunca

cae, en ningún punto, por arriba de la superficie  $G$ . Esto es, sea  $D$  la diferencia entre  $G$  y el plano tangente  $L$ ,

$$D(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) - L(\mathbf{r}) \quad (\text{A.14})$$

$$D(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) - \sum_{i=1}^I \mu_{ij} r_i = G(\mathbf{r}) - \sum_{i=1}^I \mu_{i1} r_i \quad (\text{A.15})$$

para un estado estacionario  $\hat{n}$ . Es claro entonces que  $D(\mathbf{n}_j) = 0$  ( $1 \leq j \leq J$ ). Estos autores mostraron también que  $\hat{n}$  es un estado de equilibrio sí y sólo sí  $D$  nunca es negativo.

**LEMA 1.** Sea  $\hat{n}$  un estado estacionario con  $J$  fases admisibles  $\{\mathbf{n}_j\}$  y sea  $\hat{m}$  una colección de  $K$  fases admisibles  $\{\mathbf{m}_j\}$  que satisfacen la conservación de masa (siendo  $K$  y  $J$  no necesariamente iguales). Entonces,

$$G_t(\hat{m}) - G_t(\hat{n}) = \sum_{j=1}^K D(\mathbf{m}_j) \quad (\text{A.16})$$

**PRUEBA.** Del balance de masa,

$$\sum_{j=1}^J n_{ij} = \sum_{j=1}^K m_{ij} \quad 1 \leq i \leq I \quad (\text{A.17})$$

y  $\mu_{ij} = \mu_{i1}$  ( $1 \leq i \leq I$ ,  $1 \leq j \leq J$ ), se tiene

$$G_t(\hat{n}) = \sum_{j=1}^J G(\mathbf{n}_j) = \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I \mu_{i1} n_{ij} = \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^I \mu_{i1} m_{ij} = \sum_{j=1}^K L(\mathbf{m}_j) \quad (\text{A.18})$$

de manera que

$$G_t(\hat{m}) - G_t(\hat{n}) = \sum_{j=1}^K [G(\mathbf{m}_j) - L(\mathbf{m}_j)] = \sum_{j=1}^K D(\mathbf{m}_j) \quad (\text{A.19})$$

**TEOREMA 3.** Sea  $\hat{n}$  un estado estacionario y suponiendo que  $G$  cae sobre o por arriba del plano tangente común—i.e.,  $D(\mathbf{r}) \geq 0$  para todas las fases admisibles  $\mathbf{r}$ , entonces,  $\hat{n}$  es un estado de equilibrio.

**PRUEBA.** Considerando cualquier estado  $\hat{m}$  que contiene  $K$  fases  $\{\mathbf{m}_j\}$ . Entonces, cada  $D(\mathbf{m}_j) \geq 0$  y

$$\sum_{j=1}^K D(\mathbf{m}_j) \geq 0 \quad (\text{A.20})$$

o

$$G_t(\hat{m}) - G_t(\hat{n}) \geq 0 \quad (\text{A.21})$$

por el *Lema 1*. Así, con base a la *Definición 1*,  $\hat{n}$  es un estado de equilibrio.

Similarmente, Baker et al. también mostraron que  $D$ , diferencia entre una función y su plano tangente, es de segundo orden en su argumento.

**LEMA 2.** Sea  $\hat{n}$  un estado estacionario con  $J$  fases diferentes de cero  $\{\mathbf{n}_j\}$ . Entonces, para  $1 \leq j \leq J$ , existe una función  $F_j$  la cual se aproxima a 0 a medida que su argumento se aproxima a  $\mathbf{0}$ , y para la cual

$$|D(\mathbf{r})| \leq F_j(\mathbf{r} - \mathbf{n}_j) \max_{1 \leq i \leq I} |r_i - n_{ij}| \quad (\text{A.22})$$

**PRUEBA.** Recordando que

$$D(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) - L(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) - L(\mathbf{r}_j) - \sum_{i=1}^I \frac{\partial G}{\partial r_i}(\mathbf{r}_j)(r_i - n_{ij}) \quad (\text{A.23})$$

para cada  $j$  y puesto que  $G$  es diferenciable en  $\mathbf{n}_j$ , la función

$$\frac{D(\mathbf{r})}{\sum_{v=1}^I |r_v - n_{vj}|} \quad (\text{A.24})$$

se aproxima a cero a medida que  $(\mathbf{r} - \mathbf{n}_j)$  se aproxima a  $\mathbf{0}$ —i.e., cuando  $\mathbf{r}$  se aproxima a  $\mathbf{n}_j$ . Sea

$$F_j(\mathbf{r} - \mathbf{n}_j) = \frac{I |D(\mathbf{r})|}{\sum_{v=1}^I |r_v - n_{vj}|} \quad (\text{A.25})$$

entonces,

$$\begin{aligned} |D(\mathbf{r})| &= \frac{\sum_{i=1}^I |r_i - n_{ij}| |D(\mathbf{r})|}{\sum_{v=1}^I |r_v - n_{vj}|} \leq \frac{I \max_{1 \leq i \leq I} |r_i - n_{ij}| |D(\mathbf{r})|}{\sum_{v=1}^I |r_v - n_{vj}|} \\ &= F_j(\mathbf{r} - \mathbf{n}_j) \max_{1 \leq i \leq I} |r_i - n_{ij}| \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

**TEOREMA 4.** Sea  $\hat{n}$  un estado de equilibrio con  $J$  fases admisibles, en donde  $G$  es diferenciable para cada fase. Suponiendo que  $\ell$  es una fase hipotética admisible, entonces  $D(\ell) \geq 0$ .

**PRUEBA.** Asumiendo que  $D(\ell) < 0$  y puesto que  $\hat{n}$  es un estado de equilibrio, entonces éste también es un estado de equilibrio.

Eligiendo una serie de números positivos  $\{\varepsilon_j\}$ , de manera que

$$n_{ij} - \varepsilon_j \ell_i > 0 \quad (\text{A.27})$$

para  $1 \leq i \leq I$ ,  $1 \leq j \leq J$ , y dejando a estos números ser lo suficientemente pequeños que cuando el *Lema 2* es aplicado a  $r = n_j - \varepsilon_j \ell$ ,  $F_j(r - n_j)$  satisface

$$F_j(-\varepsilon_j \ell) < \frac{|D(\ell)|}{\max_{i \leq I} (\ell_i)} \quad (\text{A.28})$$

Construyendo un estado  $\hat{m}$  of  $J+1$  fases a través de

$$m_j = n_j - \varepsilon_j \ell \quad 1 \leq j \leq J \quad (\text{A.29})$$

y

$$m_{J+1} = \sum_{j=1}^J \varepsilon_j \ell \quad (\text{A.30})$$

Este estado  $\hat{m}$  satisface la conservación de masa con respecto a la composición de alimentación. Además, cada  $m_{ij}$  es positiva y cada  $m_j$  es admisible. En consecuencia, se deduce que

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{J+1} D(m_j) &= \sum_{j=1}^J D(m_j) + D\left(\sum_{j=1}^J \varepsilon_j \ell\right) = \sum_{j=1}^J D(n_j - \varepsilon_j \ell) + \left(\sum_{j=1}^J \varepsilon_j\right) D(\ell) \\ &\leq \sum_{j=1}^J |D(n_j - \varepsilon_j \ell)| + \left(\sum_{j=1}^J \varepsilon_j\right) D(\ell) \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Utilizando el *Lema 2*,

$$\begin{aligned}
 \sum_{j=1}^{J+1} D(\mathbf{m}_j) &\leq \left\{ \sum_{j=1}^J F_j(-\varepsilon_j \boldsymbol{\ell}) \max_{1 \leq i \leq I} |-\varepsilon_j \ell_i| + \left( \sum_{j=1}^J \varepsilon_j \right) D(\boldsymbol{\ell}) \right\} \\
 &= \left\{ \sum_{j=1}^J F_j(-\varepsilon_j \boldsymbol{\ell}) \varepsilon_j (\max_{1 \leq i \leq I} \ell_i) + \left( \sum_{j=1}^J \varepsilon_j \right) D(\boldsymbol{\ell}) \right\} \\
 &< \left\{ \sum_{j=1}^J |D(\boldsymbol{\ell})| \varepsilon_j + \left( \sum_{j=1}^J \varepsilon_j \right) D(\boldsymbol{\ell}) \right\} \\
 &= \left( \sum_{j=1}^J \varepsilon_j \right) [|D(\boldsymbol{\ell})| + D(\boldsymbol{\ell})] = 0
 \end{aligned} \tag{A.32}$$

si  $D(\boldsymbol{\ell}) < 0$ . Por consiguiente,

$$\sum_{j=1}^{J+1} D(\mathbf{m}_j) < 0 \tag{A.33}$$

Por el *Lema 1*,  $G_t(\hat{\mathbf{n}}) < G_t(\hat{\mathbf{n}})$  o  $\hat{\mathbf{n}}$  no es un estado de equilibrio. Sin embargo, se ha especificado previamente que  $\hat{\mathbf{n}}$  es un estado de equilibrio, por lo que la consideración  $D(\boldsymbol{\ell}) < 0$  es incorrecta.

### Nomenclatura

$D = G - L$	diferencia entre la superficie de la energía de Gibbs y un plano tangente (función de la composición)
$F$	función definida en el <i>Lema 2</i>
$G$	superficie de la energía de Gibbs
$I$	número de componentes
$J, K$	número de fases
$\boldsymbol{\ell}$	vector de fase hipotética
$L$	plano tangente a la superficie de la energía de Gibbs, $G$



$m_{ij}$	variable de composición, composición del componente $i$ en la fase $j$
$\mathbf{m}_j$	vector $(m_{1j}, m_{2j}, \dots, m_{lj})$ , composición de fase $j$
$\hat{\mathbf{m}}$	estado, serie de vectores de composición de fase $\mathbf{m}_j$
$n$	número de moles
$\hat{n}$	estado, serie de vectores de composición de fase
$\mathbf{r}$	vector de composición de fase $(r_1, r_2, \dots, r_l)$
$\varepsilon_j$	número positive
$\tau$	parámetro que parametriza una curva en el espacio de composición
$\mu$	potencial químico

### Subíndices

$i$	componente $i$
$j$	fase $j$
$k$	fase $k$
$t$	total
$\nu$	componente $\nu$



# **Apéndice B**

---

**Trabajo Publicado en The Open  
Thermodynamic Journal**

---

# Prediction of Phase Behavior for the System Methane-Carbon Dioxide-Hydrogen Sulfide-Water with the PR and PC-SAFT Equations of State

Germán A. Ávila-Méndez<sup>1</sup>, Daimler N. Justo-García<sup>1</sup>, Fernando García-Sánchez<sup>2,\*</sup> and Blanca E. García-Flores<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química Petrolera, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, 07738 México, D.F., México

<sup>2</sup>Laboratorio de Termodinámica, Programa de Investigación en Ingeniería Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas 152, 07730 México, D.F., México

**Abstract:** In this work, we present the predicted multiphase behavior (vapor-liquid, liquid-liquid, and vapor-liquid-liquid equilibria) for a quaternary mixture containing methane, carbon dioxide, hydrogen sulfide, and water. The capabilities of the PR (Peng-Robinson) and PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) equations of state (EoS) to predict the phase behavior exhibited by this mixture were compared and analyzed. The computer algorithm used for isothermal multiphase flash calculations is based on the minimization of the Gibbs energy along with stability analysis to find the most stable state of the system. The binary interaction parameters used with the PR EoS for modeling this system were taken from the literature whereas the interaction parameters for the PC-SAFT were obtained from the regression of binary vapor-liquid equilibrium data. The results obtained differ from each other and demonstrate different capabilities and accuracies of the present thermodynamic models in the predictions.

**Keywords:** Equation of state, Gibbs energy, PC-SAFT, Phase behavior, Stability analysis, Vapor-Liquid equilibrium, Liquid-Liquid equilibrium, Vapor-Liquid-Liquid equilibrium.

## INTRODUCTION

The complex task to represent the phase behavior of water is well-known; this is mainly attributed to the unique characteristics of water such as polarity and/or association, thus making difficult to estimate the phase behavior if the water is mixed with some other components with similar properties, like polar components such as carbon dioxide or hydrogen bonding in the case of hydrogen sulfide. These mixtures are important in the oil extraction industry because nowadays many reservoirs report the extraction of oil + water + non-hydrocarbon gases mixtures, and it is very important for this industry to count with feasible tools used in commercial simulators, like thermodynamic models, to perform the extraction simulations and reconfigurations of the facilities inside the refineries with high accuracy.

The aim of this work is to test the capabilities of the PR [1] and PC-SAFT [2] EoS using only one binary interaction parameter for each model and a reliable technique for multiphase flash calculations for predicting the multiphase behavior (vapor-liquid, liquid-liquid, and vapor-liquid-liquid) exhibited experimentally by the quaternary system methane-carbon dioxide-hydrogen sulfide-water [3] over

specific temperature and pressure ranges. Here, it is worth mentioning that although there are other equations of state published in the literature, the main reason to select the PR and the PC-SAFT EoS in an attempt to compare their performance in this work is that these equations are very widely used for phase equilibrium calculations of fluid mixtures, including those mixtures encountered in the natural-gas and petroleum industries, and because presently most of the commercially available process simulators include these EoS in their models bank. The reader is referred to the original articles published by Peng and Robinson [1] and by Gross and Sadowski [2] for a detailed description of these equations of state. A description of the associating term used in the PC-SAFT EoS can be found elsewhere [4-6]

## SOLUTION PROCEDURE

The solution procedure uses an efficient computational procedure for solving the isothermal multiphase problem by assuming that the system is initially monophasic. A stability test allows verifying whether the system is stable or not. In the latter case, it provides an estimation of the composition of an additional phase; the number of phases is then increased by one and equilibrium is achieved by minimizing the Gibbs energy. This approach, considered as a stage wise procedure [7, 8], is continuously applied until a stable solution is found.

\*Address correspondence to this author at the Laboratorio de Termodinámica, Programa de Investigación en Ingeniería Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas 152, 07730 México, D.F., México; Tel: +52 55 9175 6574; Fax: +52 55 9175 6380; E-mail: fgarcias@imp.mx

In this technique, the stability analysis of a homogeneous system of composition  $\mathbf{z}$ , which is based on the minimization of the distance separating the Gibbs energy surface from the tangent plane at  $\mathbf{z}$ , is considered [9, 10]. In terms of fugacity coefficients,  $\phi_i$ , this criterion for stability can be written as [10]

$$F(\xi) = 1 + \sum_{i=1}^N \xi_i [\ln \xi_i + \ln \phi_i(\xi) - h_i - 1] \geq 0 \quad \forall \xi > 0 \quad (1)$$

where  $\xi_i$  are mole numbers with corresponding mole fractions as  $y_i = \xi_i / \sum_{j=1}^N \xi_j$ , and

$$h_i = \ln z_i + \ln \phi_i(\mathbf{z}) \quad i = 1, \dots, N \quad (2)$$

Equation (1) requires that the tangent plane at no point lies above the Gibbs energy surface and this is achieved when  $F(\xi)$  is positive in all of its minima. Consequently, a minimum of  $F(\xi)$  should be considered in the interior of the permissible region  $\sum_{i=1}^N y_i = 1$ ,  $\forall \mathbf{y} \geq 0$ . Since to test condition 1 for all trial compositions is not physically possible, then it is sufficient to test the stability at all stationary points of  $F(\xi)$  since this function is not negative at all stationary points. Here, the quasi-Newton BFGS minimization method [11] was applied to equation (1) for determining the stability of a given system of composition  $\mathbf{z}$  at specified temperature and pressure.

Once instability is detected with the solution at  $p-1$  phases, the equilibrium calculation is solved by minimization of the following function

$$\text{Min}_{n_i^{(\phi)}} \Delta g = \sum_{\phi=1}^p \sum_{i=1}^N n_i^{(\phi)} \ln \left( \frac{x_i^{(\phi)} \phi_i^{(\phi)} P}{P^\circ} \right) \quad (3)$$

subject to the inequality constraints given by

$$\sum_{\phi=1}^{p-1} n_i^{(\phi)} \leq z_i \quad i = 1, \dots, N \quad (4)$$

and

$$n_i^{(\phi)} \geq 0 \quad i = 1, \dots, N; \phi = 1, \dots, p-1 \quad (5)$$

where  $z_i$  is the mole fraction of the component  $i$  in the system,  $n_i^{(\phi)}$  ( $i = 1, \dots, N; \phi = 1, \dots, p-1$ ) is the mole number of component  $i$  in phase  $\phi$  per mole of feed,  $x_i^{(\phi)}$  is the mole fraction of component  $i$  in phase  $\phi$ ,  $T$  is the temperature,  $P$  is the pressure, and  $P^\circ$  is the pressure at the standard state of 1 atm (101.325 kPa). In equation (3) the variables  $n_i^{(p)}$ ,  $x_i^{(p)}$ , and  $\phi_i^{(p)}$  are considered functions of  $n_i^{(\phi)}$ .

Equation (3) was solved using an unconstrained minimization algorithm by keeping the variables  $n_i^{(\phi)}$  inside the convex constraint domain given by equations (4) and (5)

during the search for the solution. In this case, we used a hybrid approach to minimize equation (3) starting with the steepest-descent method in conjunction with a robust initialization supplied from the stability test to ensure a certain progress from initializations, and ending with the quasi-Newton BFGS method which ensures the property of strict descent of the Gibbs energy surface. A detailed description of this approach for solving the isothermal multiphase problem can be found elsewhere [12]

## RESULTS AND DISCUSSION

The problem to determine the phase behavior developed by mixtures containing great amount of water within an interval of pressures and temperatures is due to the complex characteristics of water and, in most cases, the large differences between the critical temperatures of the components that are mixed with water. In this case, a quaternary mixture made up of methane ( $\text{CH}_4$ ), carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ), and water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) was studied. The nominal composition in mole fraction for this mixture (so-called Mixture 2 by Huang *et al.* [3]) is: 0.05  $\text{CH}_4$ , 0.05  $\text{CO}_2$ , 0.40  $\text{H}_2\text{S}$ , and 0.50  $\text{H}_2\text{O}$ . Here, it should be mentioned that water has a variety of intrinsic characteristics such as polarity and association contribution, carbon dioxide has quadrupolar properties, and hydrogen sulfide could be considered as associated and with certain degree of polarity. When all these components are mixed there is no way to give a precise explanation of the complex phase behavior of the mixture from the pure component characteristics. Once components are mixed the only way to try to give an explanation of the phase behavior is through the use of thermodynamic models that take into account the variety of the different contributions due to each one of the characteristics of the pure components that are involved.

This mixture was also studied by Nutakki *et al.* [13] some years ago and more recently by Li and Firoozabadi [14]. In the former work, the multiphase equilibrium calculations for binary, ternary, and quaternary hydrocarbon-water systems at high temperature were performed using the Schmidt-Wenzel EoS [15]. The solubility of water in the hydrocarbon-rich liquid phase and vapor phases was modeled using a constant binary interaction parameter between water and hydrocarbon, while the solubility of hydrocarbons in the aqueous phase was calculated using a temperature-dependent binary interaction parameter. Two- and three-phase equilibrium calculations were performed using the method of successive substitution. A stability analysis using the tangent plane criterion was used to determine the correct number of phases present.

At high temperatures the solubility of water in the hydrocarbon-rich liquid phase was calculated satisfactorily both for mixtures of water and pure hydrocarbon components, and for mixtures of water and petroleum fractions. The binary interaction parameters used in the hydrocarbon-rich liquid phase and the vapor phase were found to be dependent on the type of hydrocarbon.

The solubility of hydrocarbons in the aqueous phase was calculated reasonably well using temperature-dependent interaction coefficients in the aqueous phase. Nutakki *et al.* found that above 370 K, the binary interaction parameters in the aqueous phase were linear functions of temperature. Binary interaction parameters from two phase binary data were found to be satisfactory to calculate three phase multicomponent equilibrium.

In the latter work, Li and Firoozabadi calculated the multiphase equilibrium for binary, ternary, and quaternary hydrocarbon-water systems using a modified version of the cubic plus association (CPA) EoS [16] by applying the “pseudo-association” concept to explicitly consider the cross association between water and non-water compounds. In this approach, each pseudo-association (*i.e.*, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>S) were assumed to possess four association sites, similar to water molecules. In addition, it is assumed that there is neither cross association nor self association between pseudo-associating components, and that the cross association is symmetric between two sites of different types of water and pseudo-associating component. They illustrated the performance of their approach by comparison with the experiments for the phase compositions of H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S, among other binary mixtures, and the H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S quaternary mixture, in two and three phases. The results presented by these authors showed that the modified approach enhanced the accuracy in phase behavior calculations for the mixtures studied.

Here, we have also used the nominal composition for mixture 2 reported by Huang *et al.* [3] to test the robustness, efficiency and reliability of the computational technique employed in this work, and to compare the PC-SAFT and PR EoS modeling results. No modification to these equations was attempted to enhance their accuracy in phase behavior calculations, therefore these equations of state were used in their original form. Experimental two- and three-phase equilibrium data were compared with values calculated from both equations of state.

The pure-component physical properties (*i.e.*, critical temperature  $T_c$ , critical pressure  $P_c$ , and acentric factor  $\omega$ ) of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, and H<sub>2</sub>O for the PR EoS were taken from Ambrose [17]. For the PC-SAFT EoS, the three pure-component parameters (*i.e.*, temperature independent segment diameter  $\sigma$ , depth of the potential  $\varepsilon$ , and number

of segments per chain  $m$ ) of the non-associating compounds, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, were taken from Gross and Sadowski [2] whereas for the associating compounds, H<sub>2</sub>S and H<sub>2</sub>O, these three pure-component parameters plus the two additional association parameters (*i.e.*, the association energy  $\varepsilon^{AB}$  and volume  $\kappa^{AB}$  for each site-site interaction) were taken from Tang and Gross [18].

Table 1 presents the physical properties of the four compounds forming the mixture studied as well as the values of the molecular parameters for the non-associating and associating compounds characterizing the PC-SAFT EoS. In this case, the associating compounds H<sub>2</sub>S and H<sub>2</sub>O were considered to have two bonding sites.

The binary interaction parameters used in this work for the PR EoS were taken from the literature [19-21], and they are:  $k_{C_1-CO_2} = 0.1300$ ,  $k_{C_1-H_2S} = 0.0933$ ,  $k_{C_1-H_2O} = 0.5000$ ,  $k_{CO_2-H_2S} = 0.0974$ ,  $k_{CO_2-H_2O} = 0.1896$ , and  $k_{H_2S-H_2O} = 0.0400$ , while the interaction parameters for the PC-SAFT EoS were fitted from binary vapor-liquid equilibrium data by minimizing either the objective function  $S_1$

$$S_1 = \sum_{i=1}^M \left[ \left( \frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{P_i^{exp}} \right)^2 + \left( y_i^{exp} - y_i^{calc} \right)^2 \right] \quad (6)$$

for the bubble-point pressure method, or the objective function  $S_2$

$$S_2 = \sum_{i=1}^M \left[ \left( x_i^{exp} - x_i^{calc} \right)^2 + \left( y_i^{exp} - y_i^{calc} \right)^2 \right] \quad (7)$$

for the flash calculation method.

In these equations,  $P_i^{exp} - P_i^{calc}$ ,  $x_i^{exp} - x_i^{calc}$ , and  $y_i^{exp} - y_i^{calc}$  are the differences between the experimental and calculated values of, respectively, bubble-point pressures, liquid compositions, and vapor compositions for an experiment  $i$ , and  $M$  is the number of experimental points. Equations (6) and (7) were minimized using the simplex optimization procedure of Nelder and Mead [22] with convergence accelerated by the Wegstein algorithm [23].

It is interesting to note that although the bubble-point pressure method is one of the most popular methods used for modeling vapor-liquid equilibrium data of binary systems through the minimization of the objective function  $S_1$ , it is

**Table 1. Pure-component Physical Properties and Characteristic Parameters for the PR and PC-SAFT EoS**

Component $i$	$M_i$	$T_{c,i}$	$P_{c,i}$	$\omega_i$	$m_i$	$\sigma_i$	$\varepsilon_i/k$	$\kappa^{A_i B_i}$	$\varepsilon^{A_i B_i}/k$
	(g/mol)	(K)	(MPa)			(Å)	(K)		(K)
CH <sub>4</sub>	16.04	190.58	4.604	0.012	1.0000	3.7039	150.03		
CO <sub>2</sub>	44.01	304.10	7.375	0.239	2.7290	2.7852	169.21		
H <sub>2</sub> S	34.08	373.20	8.940	0.109	1.6490	3.0550	229.84	0.001000	536.6
H <sub>2</sub> O	18.02	647.14	22.050	0.328	1.0656	3.0007	366.51	0.034868	2500.7

biased toward fitting liquid compositions. Consequently, the calculated phase envelopes may not necessarily close at the last experimental composition. On the contrary, when the flash method is used for fitting vapor-liquid equilibrium data, both the liquid and vapor compositions appear in the objective function  $S_2$ , and therefore treated equally. This allows analyzing the over prediction of the mixture critical points of the isotherms; *i.e.*, the phase envelopes can be calculated to near critical conditions independent of the location of the last experimental composition measurements.

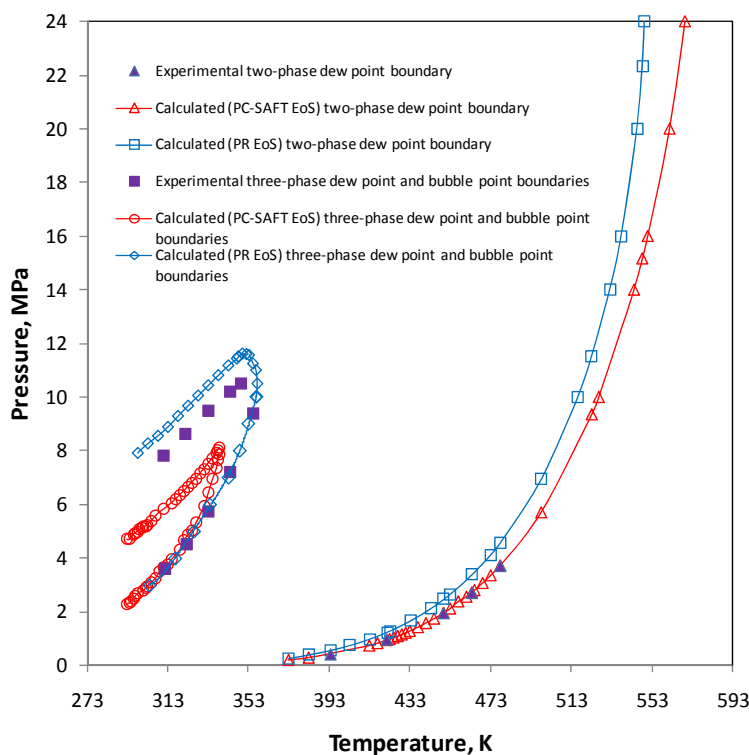
The optimized binary interaction parameters obtained for the PC-SAFT EoS using objective functions  $S_1$  or  $S_2$  are:  $k_{C_1-CO_2} = 0.0497$  [24],  $k_{C_1-H_2S} = 0.0582$  [25],  $k_{C_1-H_2O} = -5.33 \times 10^{-6}(T/K)^2 + 4.73 \times 10^{-3}(T/K) - 0.947$  [26],  $k_{CO_2-H_2S} = 0.0669$  [27],  $k_{CO_2-H_2O} = -0.0169$  [28], and  $k_{H_2S-H_2O} = 0.0362$  [29,30], where the numbers in brackets indicate the references from which the experimental VLE data were taken for the optimization of the interaction parameters.

Once the interaction parameters for the two equations of state were known, multiphase equilibrium calculations for the quaternary mixture at experimental conditions were performed. In addition, the two- and three-phase envelopes for this mixture were calculated using the PR and PC-SAFT EoS. This allows comparing the capability of both models to predict the experimental boundaries. It is important to mention that all predictions were carried out using only binary information from vapor-liquid equilibrium data and

that the three phase envelope for mixture 2 was build by comparing only the pressure and temperature of transition between the two- and three-phases in equilibrium, since there is not experimental evidence about the compositions of each one of the components at these points. Fig. (1) shows the experimental and calculated two- and three-phase boundaries for this mixture. A more detailed discussion of the predicted phase behavior for this mixture with the PR and PC-SAFT models is given below.

### PR Equation of State Results

The three-phase vapor-liquid-liquid equilibrium (VLLE) region calculated with the PR EoS and depicted in Fig. (1) for mixture 2 shows a fair agreement with the experimental three-phase dew point boundary and it is rather high with respect to the experimental three-phase bubble point boundary; both experimental curves reported by Huang *et al.* Overall, it can be said that the PR EoS gives a satisfactory qualitative representation of the three-phase phenomena, even better than that obtained with the PC-SAFT EoS, however, the PR EoS gives a poor description of the compositions at equilibrium inside the two- and three-phase region. This can be attributed to the lack of explicit contributions of the model; *i.e.*, the polar behavior of carbon dioxide or the association and polar behavior of water were not taken into account in the PR equation. Nonetheless, even if these contributions could be included in the model in an explicit way, we did not do that because the purpose of this work was focused on the capability of this equation of state



**Fig. (1).** Experimental and calculated phase boundaries for Mixture 2 (composition: 5 mol %  $CH_4$ , 5 mol %  $CO_2$ , 40 mol %  $H_2S$ , and 50 mol %  $H_2O$ ).

in its original form to represent the experimentally observed complex phase behavior developed by this mixture and compare its performance against another thermodynamic model. In this context, it should be mentioned that all phase equilibrium predictions with this equation were obtained using binary interaction parameters taken from the literature, which had previously been fitted from binary vapor-liquid equilibrium data, instead of using other interaction parameters fitted from three phase equilibrium data, as done, for instance, by Nutakki [31] to modeling the three-phase binary water-hydrocarbon systems data of Brady *et al.* [32] and Tsonopoulos and Wilson [33] with the Schmidt-Wenzel EoS in order to determine the interaction parameters between the hydrocarbon and water in the hydrocarbon liquid and aqueous phases. The latter is important because once the interaction parameters have been fitted at three phase equilibrium conditions, there is a risk to use them to predict the phase behavior of a given system at different conditions at which the interaction parameters were determined, so that the prediction may fail and/or give physical meaningless results. Fig. (1) also shows that the two-phase dew point boundary is over predicted by the PR EoS in comparison with the experimental data when temperature and pressure increase.

Table 2 presents the results of the predictions obtained with the PR EoS in both the aqueous vapor-liquid and the aqueous liquid-hydrogen sulfide dense fluid. The calculations were performed at two temperatures, one at 380.35 K and three pressures (7.56, 12.27, and 16.92 MPa), and the other one at 449.85 K and two pressures (11.00 and 18.17 MPa). This table shows that at temperatures higher at which the three phase region exists, the solubility of water in the vapor phase is over predicted by one or two orders of magnitude, whereas the solubility of methane in the aqueous phase is under predicted by, in most cases, one order of magnitude.

In the case of the aqueous liquid-hydrogen sulfide dense phase, the algorithm failed to converge with this equation of state at 310.95 K and pressures higher than 12 MPa. Therefore, no result is given in Table 2 for the two liquid-liquid equilibrium calculations performed at 13.00 and 16.46 MPa.

Regarding the three-phase VLLE calculations, Table 3 presents the predictions obtained with this equation of state at the two temperature and pressure conditions reported experimentally; *i.e.*, 310.95 K and 6.26 MPa, and 338.75 K and 8.43 MPa. This table shows that, as expected, the solubility of water in the vapor- and hydrogen sulfide-rich liquid phase is over predicted by several orders of magnitude, especially in the hydrogen sulfide-rich liquid phase, while methane is under predicted in both liquid phases at the two temperature and pressure conditions. Of course, these results can be improved if different interaction parameters were used in the calculations such that proposed by Peng and Robinson [34] for modeling more accurately the phase compositions for binary systems of alkanes and water.

An inspection of the results listed in Table 3 indicates that the PR EoS could be able to represent the entire three

phase region in the P-T diagram but it shows differences once the comparison against the experimental compositions are made. In this table, it can be seen that the largest differences are for the water composition in the aqueous phase and for the methane and carbon dioxide composition in the liquid rich hydrogen sulfide phase. These differences could not be attributed to the polarity of the components or to hydrogen bonding because methane, which does not have hydrogen bonding, shows noticeable differences in the liquid hydrogen sulfide-rich phase.

### PC-SAFT Equation of State Results

The three-phase VLLE region calculated for mixture 2 with the PC-SAFT EoS is also shown in Fig. (1) on the pressure-temperature phase diagram. This figure reveals that there exists disagreement with the experimental VLLE region; *i.e.*, the calculated three-phase VLLE region is smaller than the experimental one. Nevertheless, the calculated three-phase dew point boundary up to about 6 MPa is in good agreement with the experimental data reported by Huang *et al.*, although it is not possible to compare the compositions obtained with the model against the experimental ones because this information is not available. As pressure increases, the differences between the experimental three-phase dew point boundary and the calculated with the model become larger. In the case of the three-phase bubble point boundary, it is rather low with respect to the experimental boundary. Nevertheless, despite the shortcoming of this model to properly predict the experimental three-phase VLLE region, this figure shows that the predicted three-phase region fell completely inside of the experimental one.

In order to give a quantitative comparison between the experimental compositions and those calculated with the model at two- and three phases at equilibrium, Tables 2 and 3 present the results obtained from multiphase equilibrium calculations. These tables also present the results reported by Li and Firoozabadi [14] for this mixture at the same conditions of temperature and pressure using their modified CPA model with cross association (ca). An examination of Table 2 shows that, in most cases, the calculated solubilities of water in the vapor phase and in the hydrogen sulfide-rich liquid phase are in very good agreement with the experimental data. Although these results are not, strictly speaking, comparable with those reported by Li and Firoozabadi, they reflect the effect of the association in this mixture, which is included in the PC-SAFT EoS. A possible better prediction of the component mole fractions in both phases could be obtained if the quadrupolar effect of the carbon dioxide was included in this model.

Table 3 presents the experimental and calculated VLLE mole fractions of components that form mixture 2 at two different temperatures and pressures. In this case, although the conditions of pressure at which the three phases were experimentally determined are above the three phase region calculated with the PC-SAFT EoS, we have included in this table the highest values of pressure that allowed us to predict



**Table 2. Vapor-liquid and Liquid-liquid Equilibria of Mixture 2**

T (K)	P (MPa)	Comp.	Composition (Mole Fraction)							
			Exp.	PR (ca) <sup>a</sup>	PC-SAFT	PR	Exp	PR (ca) <sup>a</sup>	PC-SAFT	PR
Aqueous liquid-vapor										
380.35	7.56	CH <sub>4</sub>	1.55×10 <sup>-4</sup>	1.60×10 <sup>-4</sup>	1.50×10 <sup>-4</sup>	5.68×10 <sup>-6</sup>	0.1182	0.0980	0.1008	0.0997
		CO <sub>2</sub>	1.25×10 <sup>-3</sup>	1.43×10 <sup>-3</sup>	2.24×10 <sup>-3</sup>	2.87×10 <sup>-4</sup>	0.1112	0.0966	0.0987	0.0994
		H <sub>2</sub> S	0.0304	0.0289	0.0308	0.0395	0.7485	0.7809	0.7764	0.7580
		H <sub>2</sub> O	0.9682	0.9695	0.9668	0.9602	0.0253	0.0244	0.0242	0.0429
	12.27	CH <sub>4</sub>	3.32×10 <sup>-4</sup>	3.44×10 <sup>-4</sup>	3.20×10 <sup>-4</sup>	1.36×10 <sup>-5</sup>	0.1060	0.1008	0.1023	0.1005
		CO <sub>2</sub>	2.26×10 <sup>-3</sup>	2.26×10 <sup>-3</sup>	3.61×10 <sup>-3</sup>	5.02×10 <sup>-4</sup>	0.1148	0.0984	0.0988	0.1000
		H <sub>2</sub> S	0.0361	0.0372	0.0408	0.0516	0.7528	0.7778	0.7778	0.7519
		H <sub>2</sub> O	0.9613	0.9600	0.9553	0.9478	0.0264	0.0229	0.0212	0.0476
	16.92	CH <sub>4</sub>	6.06×10 <sup>-4</sup>	5.78×10 <sup>-4</sup>	5.10×10 <sup>-4</sup>	2.39×10 <sup>-5</sup>	0.1207	0.1002	0.1020	0.0980
		CO <sub>2</sub>	3.34×10 <sup>-3</sup>	2.81×10 <sup>-3</sup>	4.68×10 <sup>-3</sup>	6.54×10 <sup>-4</sup>	0.1176	0.0978	0.0976	0.0974
		H <sub>2</sub> S	0.0392	0.0384	0.0429	0.0512	0.7322	0.7709	0.7749	0.7351
		H <sub>2</sub> O	0.9568	0.9582	0.9519	0.9482	0.0295	0.0311	0.0255	0.0695
449.85	11.00	CH <sub>4</sub>	3.50×10 <sup>-4</sup>	3.36×10 <sup>-4</sup>	7.80×10 <sup>-4</sup>	6.92×10 <sup>-5</sup>	0.1092	0.0905	0.0932	0.0874
		CO <sub>2</sub>	1.64×10 <sup>-3</sup>	1.69×10 <sup>-3</sup>	2.76×10 <sup>-2</sup>	9.37×10 <sup>-4</sup>	0.1078	0.0892	0.0697	0.0868
		H <sub>2</sub> S	0.0286	0.0341	0.0342	0.0598	0.6896	0.6979	0.7210	0.6551
		H <sub>2</sub> O	0.9694	0.9638	0.9375	0.9392	0.0938	0.1224	0.1162	0.1707
	18.17	CH <sub>4</sub>	7.15×10 <sup>-4</sup>	7.16×10 <sup>-4</sup>	6.10×10 <sup>-4</sup>	2.01×10 <sup>-4</sup>	0.0928	0.0933	0.0942	0.0920
		CO <sub>2</sub>	2.92×10 <sup>-3</sup>	2.95×10 <sup>-3</sup>	4.15×10 <sup>-3</sup>	1.20×10 <sup>-3</sup>	0.0914	0.0909	0.0911	0.0905
		H <sub>2</sub> S	0.0517	0.0520	0.0469	0.0941	0.7040	0.7112	0.7162	0.6579
		H <sub>2</sub> O	0.9454	0.9433	0.9484	0.9037	0.1130	0.1035	0.0985	0.1597
Aqueous liquid-hydrogen sulfide dense fluid										
310.95	13.00	CH <sub>4</sub>	8.59×10 <sup>-4</sup>	9.75×10 <sup>-4</sup>	8.60×10 <sup>-4</sup>	n.c.	0.0891	0.1013	0.1019	n.c.
		CO <sub>2</sub>	3.62×10 <sup>-3</sup>	2.74×10 <sup>-3</sup>	5.05×10 <sup>-3</sup>	n.c.	0.0994	0.0991	0.0975	n.c.
		H <sub>2</sub> S	0.0291	0.0303	0.0281	n.c.	0.8016	0.7882	0.7926	n.c.
		H <sub>2</sub> O	0.9666	0.9659	0.9660	n.c.	9.32×10 <sup>-3</sup>	1.14×10 <sup>-2</sup>	8.13×10 <sup>-3</sup>	n.c.
	16.46	CH <sub>4</sub>	8.82×10 <sup>-4</sup>	1.04×10 <sup>-3</sup>	9.20×10 <sup>-4</sup>	n.c.	0.0891	0.1013	0.1018	n.c.
		CO <sub>2</sub>	3.81×10 <sup>-3</sup>	2.83×10 <sup>-3</sup>	5.23×10 <sup>-3</sup>	n.c.	0.1061	0.0993	0.0973	n.c.
		H <sub>2</sub> S	0.0281	0.0306	0.0285	n.c.	0.7958	0.7873	0.7923	n.c.
		H <sub>2</sub> O	0.9672	0.9655	0.9654	n.c.	9.05×10 <sup>-3</sup>	1.21×10 <sup>-2</sup>	8.58×10 <sup>-3</sup>	n.c.

<sup>a</sup> Li and Firoozabadi [14] n.c.: Not converged.

the three phase VLLE at 310.95 and 338.75 K. From Table 3, the calculated mole fractions at 310.95 K and 5.62 MPa, and at 338.75 K and 8.10 MPa, are close to the experimental values (310.95 K and 6.26 MPa, and 338.75 K and 8.43 MPa), and perhaps comparable with the results obtained by Li and Firoozabadi at the same conditions. This means that

the PC-SAFT EoS could predict compositions at equilibrium very close to the experimental conditions of temperature and pressure if it was able to predict a wider three phase VLLE region. This is because the three-phase VLL pressures and the compositions of the phases are sensitive to the interaction parameters.

Table 3. Vapor-liquid-liquid Equilibrium of Mixture 2

Comp.					Composition (mole fraction)							
H <sub>2</sub> S Liquid Phase				Aqueous Phase				Vapor Phase				
	Exp.	PR (ca) <sup>a</sup>	PC-SAFT <sup>b</sup>	PR	Exp.	PR (ca) <sup>a</sup>	PC-SAFT <sup>b</sup>	PR	Exp.	PR (ca) <sup>a</sup>	PC-SAFT <sup>b</sup>	PR
<i>T</i> / K = 310.95 , <i>P</i> / MPa = 6.26												
CH <sub>4</sub>	0.0653	0.0616	0.0448	0.0350	4.90×10 <sup>-4</sup>	5.98×10 <sup>-4</sup>	4.10×10 <sup>-4</sup>	3.67×10 <sup>-7</sup>	0.3213	0.3596	0.2812	0.2829
CO <sub>2</sub>	0.1049	0.0971	0.0792	0.0763	3.50×10 <sup>-3</sup>	2.61×10 <sup>-3</sup>	4.26×10 <sup>-3</sup>	7.98×10 <sup>-5</sup>	0.1739	0.1219	0.1577	0.1622
H <sub>2</sub> S	0.8197	0.8292	0.8667	0.8484	0.0284	0.0310	0.0293	0.0147	0.5028	0.5169	0.5593	0.5515
H <sub>2</sub> O	0.0101	0.0122	0.0093	0.0403	0.9677	0.9659	0.9660	0.9852	2.14×10 <sup>-3</sup>	1.63×10 <sup>-3</sup>	1.83×10 <sup>-3</sup>	3.35×10 <sup>-3</sup>
<i>T</i> / K = 338.75 , <i>P</i> / MPa = 8.43												
CH <sub>4</sub>	0.0580	0.0641	0.0499	0.0396	3.85×10 <sup>-4</sup>	4.15×10 <sup>-4</sup>	3.30×10 <sup>-4</sup>	1.70×10 <sup>-6</sup>	0.1872	0.2057	0.1674	0.1857
CO <sub>2</sub>	0.0904	0.0922	0.0759	0.0729	2.72×10 <sup>-3</sup>	2.47×10 <sup>-3</sup>	3.88×10 <sup>-3</sup>	1.72×10 <sup>-4</sup>	0.1484	0.1185	0.1274	0.1363
H <sub>2</sub> S	0.8287	0.8264	0.8602	0.8315	0.0321	0.0326	0.0357	0.0253	0.6557	0.6704	0.6997	0.6670
H <sub>2</sub> O	0.0212	0.0174	0.0140	0.0561	0.9684	0.9645	0.9602	0.9745	8.66×10 <sup>-3</sup>	5.44×10 <sup>-3</sup>	5.50×10 <sup>-3</sup>	1.09×10 <sup>-2</sup>

<sup>a</sup>Li and Firoozabadi [14].

<sup>b</sup>Calculations performed at 310.95 K and 5.62 MPa, and at 338.75 K and 8.10 MPa; above these pressures only LLE was found.

Fig. (1) also shows the experimental and predicted two-phase dew point boundary for mixture 2. This figure shows that there exists an excellent agreement between the calculated two-phase dew point boundary with the PC-SAFT EoS and the experimental data, and it follows a regular trend at higher pressures.

Finally, it would have been interesting to apply the so-called PPR78 (Predictive 1978, PR EoS) model [35] to predict the two- and three-phase equilibrium data of mixture 2. This model, based on the PR EoS as published by Robinson and Peng in 1978 [36], incorporates a group contribution method to estimate the interaction parameter  $k_{ij}$ , which makes it predictive. At present, the CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, and CO<sub>2</sub> groups have already been reported [35, 37, 38], but, unfortunately, the group for H<sub>2</sub>O is not yet available in the open literature. A feature of the PPR78 model is that the interaction parameter  $k_{ij}$ , which characterizes molecular interactions between molecules  $i$  and  $j$ , is dependent on temperature, so that the model can be applied over a wide range of temperature. As a consequence, this model is able to predict phase equilibria for mixtures containing hydrocarbon and non-hydrocarbon (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>S) components with high accuracy over wide temperature and pressure ranges.

**CONCLUSIONS**

The capabilities of two thermodynamic models, the PC-SAFT and PR EoS, to predict the multiphase behavior experimentally exhibited by the quaternary mixture made up methane, carbon dioxide, hydrogen sulfide, and water, for a given composition and over specific temperature and pressure conditions, were investigated. The phase equilibrium calculations were carried out using an efficient computational

numerical procedure based on the system Gibbs energy along with thermodynamic stability tests to find the most stable state of the system. This procedure (isothermal multiphase flash) was used to predict two- and three-phase envelopes.

The results obtained showed that both thermodynamic models present weakness in their phase equilibrium predictions. The PC-SAFT EoS gave a better prediction in composition of the two- and three-phase in equilibrium at the experimental conditions, although the calculated three-phase VLLE region was smaller and displaced from that one experimentally observed. On the contrary, the PR EoS gave a better agreement with the three-phase VLLE experimentally observed, but the prediction of the compositions of the phases in equilibrium was, as expected, rather poor.

Overall, both models were capable to give a reasonable description of the multiphase behavior of the mixture studied using only binary information from two phase liquid-vapor equilibrium data. This is due mainly to that the three-phase VLL pressures and the compositions of the phases are very sensitive to the interaction parameters, which could be improved if these parameters are adjusted from experimental two- and three-phase equilibrium data for water-hydrocarbon, carbon dioxide-hydrocarbon, and hydrogen sulfide-hydrocarbon binary systems.

**CONFLICT OF INTEREST**

None Declared

**ACKNOWLEDGEMENTS**

This work was supported by the Mexican Petroleum Institute under Research Project D.00406. Two of the authors (G. A. A.-M. and D. N. J.-G.) gratefully acknowledge

the National Polytechnic Institute for their financial support through the Project SIP-20110150.

## REFERENCES

- [1] D.-Y. Peng and D. B. Robinson, "A new two-constant equation of state", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 15, pp. 59-64, 1976.
- [2] J. Gross and G. Sadowski, "Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, pp. 1244-1260, 2001.
- [3] S. S.-S. Huang, A.-D. Leu, H.-J. Ng, and D. B. Robinson, "The phase behavior of two mixtures of methane, carbon dioxide, hydrogen sulfide, and water", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 19, pp. 21-32, 1985.
- [4] W. G. Chapman, G. Jackson, and K. E. Gubbins, "Phase equilibria of associating fluids: chain molecules with multiple bonding sites", *Mol. Phys.*, vol. 65, pp. 1057-1079, 1988.
- [5] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz, "New reference equation of state for associating liquids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 29, pp. 1709-1721, 1990.
- [6] J. Gross, "Entwicklung einer Zustandsgleichung für einfache, assoziierende und makromolekulare Stoffe", Doctoral Dissertation, Technischen Universität Berlin, Berlin, Germany, 2001.
- [7] M. L. Michelsen, "The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 9, pp. 21-40, 1982.
- [8] L. X. Nghiem and Y.-K. Li, "Computation of multiphase equilibrium phenomena with an equation of state", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 17, pp. 77-95, 1984.
- [9] L. E. Baker, A. C. Pierce, and K. D. Luks, "Gibbs energy analysis of phase equilibria", *Soc. Pet. Eng. J.*, vol. 22, pp. 731-742, 1982.
- [10] M. L. Michelsen, "The isothermal flash problem. Part I. stability", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 9, pp. 1-19, 1982.
- [11] R. Fletcher, *Practical Methods for Optimization*, 2nd ed., New York: Wiley Interscience, 1987.
- [12] D. N. Justo-García, F. García-Sánchez, and A. Romero-Martínez, "Isothermal multiphase flash calculations with the PC-SAFT equation of state", *Am. Inst. Phys. Conf. Proc.*, vol. 979, pp. 195-214, 2007.
- [13] R. Nutakki, A. Firoozabadi, T. W. Wong, and K. Aziz, "Calculation of multiphase equilibrium for water-hydrocarbon systems at high temperatures", Paper SPE/DOE 17390 presented at the SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, April 17-20, 1988.
- [14] Z. Li and A. Firoozabadi, "Cubic-plus-association equation of state for water-containing mixtures: Is "Cross association" necessary?", *AIChE J.*, vol. 55, pp. 1803-1813, 2009.
- [15] G. Schmidt and H. Wenzel, "A modified van der waal's type equation of state", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 35, pp. 1503-1512, 1980.
- [16] G. M. Kontogeorgis, E. C. Voutsas, I. V. Yakoumis, and D. P. Tassios, "An equation of state for associating fluids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 4310-4318, 1996.
- [17] D. Ambrose, "Vapour-liquid critical properties", NPL Report Chem. 107, Teddington: National Physical Laboratory, 1980.
- [18] X. Tang and J. Gross, "Modeling the phase equilibria of hydrogen sulfide and carbon dioxide in mixtures with hydrocarbons and water using the PC-SAFT equation of state", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 293, pp. 11-21, 2010.
- [19] D.-Y. Peng and D. B. Robinson, "Two and three phase equilibrium calculations for systems containing water", *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 54, pp. 595-599, 1976.
- [20] H. R. Knapp, R. Döring, L. Oellrich, U. Plöcker, and J. M. Prausnitz, *Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances*, Vol. VI, Frankfurt: DECHEMA Chemistry Data Series, 1982.
- [21] A. Dhima, J.-C. de Hemptinne, and J. Jose, "Solubility of hydrocarbons and CO<sub>2</sub> mixtures in water under high pressure", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, pp. 3144-3161, 1999.
- [22] J. A. Nelder and R. A. Mead, "A simplex method for function minimization", *Comput. J.*, vol. 7, pp. 308-313, 1965.
- [23] J. H. Wegstein, "Accelerating convergence for iterative processes", *Comm. Assoc. Comp. Mach.*, vol. 1, pp. 9-13, 1958.
- [24] L. A. Webster and A. J. Kidnay, "Vapor-liquid equilibria for the methane-propane-carbon dioxide systems at 230 and 270 K", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 46, pp. 759-764, 2001.
- [25] J. P. Kohn and F. Kurata, "Heterogeneous phase equilibria of the methane-hydrogen sulfide system", *AIChE J.*, vol. 4, pp. 211-217, 1958.
- [26] O. L. Culberson and J. J. McKetta, "Phase equilibria in hydrocarbon-water systems. iii. the solubility of methane in water at pressures to 10,000 PSIA", *Pet. Trans. AIME*, vol. 192, pp. 223-226, 1951.
- [27] J. A. Bierlein and W.B. Kay, "Phase equilibrium properties of system carbon dioxide-hydrogen sulfide", *Ind. Eng. Chem.*, vol. 45, pp. 618-624, 1953.
- [28] K. Tödheide and E. U. Franck "Das zweiphasengebiet und die kritische kurven im system kohlendioxid-wasser bis zu drucken von 3500 bar", *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, vol. 37, pp. 387-401, 1963.
- [29] P. C. Gillespie and G. M. Wilson, "Vapor-liquid equilibrium data on water-substitute gas components: N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, CO-H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>-CO-H<sub>2</sub>O, and H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O", Research Report RR-41, Gas Processors Association, Tulsa, Oklahoma, 1980.
- [30] F. T. Selleck, L. T. Carmichael, and B. H. Sage, "Phase behavior in the hydrogen sulfide-water system", *Ind. Eng. Chem.*, vol. 44, pp. 2219-2226, 1952.
- [31] R. Nutakki, "Phase behavior calculations for systems with hydrocarbons, Water, and CO<sub>2</sub>", Doctoral Dissertation, Stanford University, California, 1991.
- [32] J. C. Brady, J. R. Cunningham, and G. M. Wilson, "Water-hydrocarbon liquid-liquid-vapor equilibrium measurements to 530°F", Research Report RR-62, Gas Processors Association, Tulsa, Oklahoma, 1982.
- [33] C. Tsonopoulos and G. M. Wilson, "High temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. Part I: benzene, cyclohexane, and n-hexane", *AIChE J.*, vol. 29, pp. 990-999, 1983.
- [34] D.-Y. Peng and D. B. Robinson, "Two- and three-phase equilibrium calculations for coal gasification and related processes" in *Thermodynamics of Aqueous Systems for Industrial Applications*, Chap. 20, pp. 393-414, S. A. Newman, H. E. Barner, M. Kelin, and S. I. Sandler, Eds. ACS Symposium Series, vol. 133, Washington, D.C., 1980.
- [35] J.-N. Jaubert and F. Mutelet, "VLE predictions with the peng-robinson equation of state and temperature dependent  $k_{ij}$  calculated through a group contribution method", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 224, pp. 285-304, 2004.
- [36] D. B. Robinson and D.-Y. Peng, "The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA peng-robinson programs", Research Report RR-28, Gas Processors Association, Tulsa, Oklahoma, 1978.
- [37] R. Privat, F. Mutelet, and J.-N. Jaubert, "Addition of the hydrogen sulfide group to the PPR78 model (predictive 1978, peng-robinson eos with temperature dependent  $k_{ij}$  calculated through a group contribution method)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, pp. 10041-10052, 2008.
- [38] S. Vitu, R. Privat, J.-N. Jaubert, and F. Mutelet, "Predicting the phase equilibria of CO<sub>2</sub> + hydrocarbon systems with the PPR78 model (PR EOS and  $k_{ij}$  calculated through a group contribution method)", *J. Supercrit. Fluids*, vol. 45, pp. 1-26, 2008.