

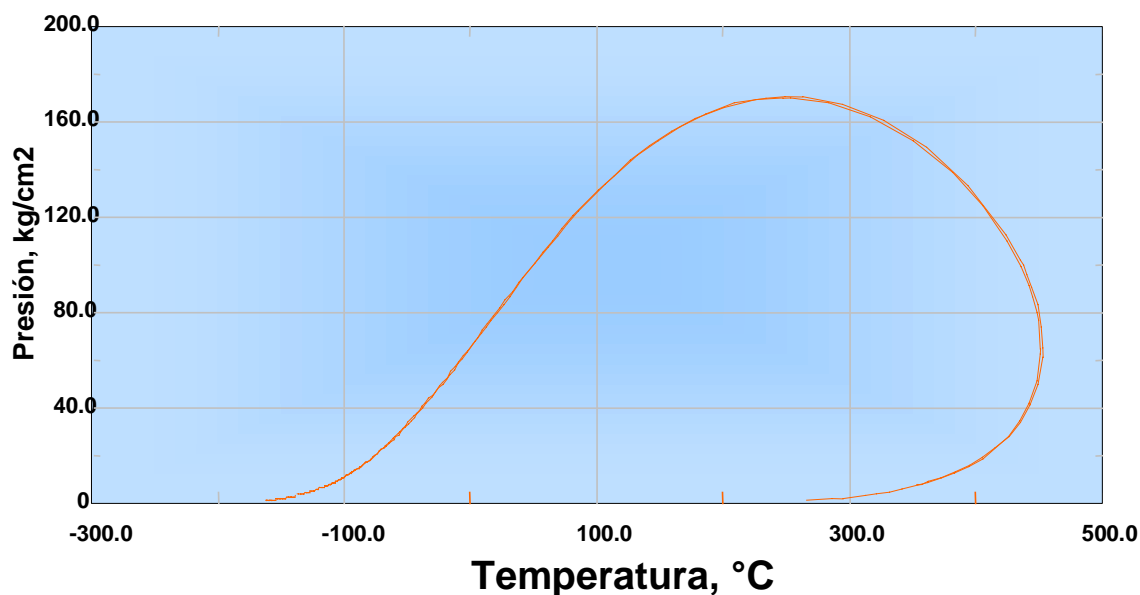
CAPITULO IV

EQUILIBRIO VAPOR -LIQUIDO

Para evaluar el funcionamiento de un sistema de separación en etapas, es necesario efectuar cálculos de equilibrio vapor-líquido y de balance de materia en cada etapa de separación, utilizando para ello una ecuación de estado. Esto permite conocer las cantidades de gas y líquido separadas en cada etapa, así como los parámetros necesarios para seleccionar las presiones de separación óptimas para los fines que se pretendan (máxima recuperación de líquidos, mínimos requerimientos de compresión, maximizar la producción de pozos) **(Santamaria , Clavel , 1992).**

El área limitada por la curva de burbujeo y la curva de rocío (envolvente) en el diagrama de fases de un sistema multicomponente (Figura 9), define las condiciones para que el gas y el líquido se presenten en equilibrio. Las cantidades y composiciones de la mezcla son diferentes en distintos puntos dentro de la región de dos fases.

Figura 9.- Envoltente de Fases



El equilibrio vapor-líquido se aplica para determinar el comportamiento de mezclas de hidrocarburos en la región de dos fases, y para calcular las concentraciones y las composiciones de cada fase a las condiciones de presión y temperatura dentro de la región de dos fases.

La distribución de un componente en un sistema vapor-líquido es expresada por la constante de equilibrio K . Esta constante se define como la razón de la fracción molar del componente en la fase gaseosa, (y) , a la fracción molar del componente en la fase líquida, (x) , matemáticamente esto se expresa como:

$$K = \frac{y}{x}$$

El término equilibrio vapor-líquido se refiere a sistemas que una fase líquida esta en equilibrio con su vapor. En un diagrama de fases, el líquido y el vapor coexiste en equilibrio dentro de una región delimitada por las curvas formadas por los puntos de burbuja y puntos de rocío.

Los métodos para calcular el comportamiento de mezclas de hidrocarburos en esta región de dos fases, permiten determinar las condiciones para su manejo o procesamiento en la superficie.

SOLUCIONES IDEALES

Ley de Raoult.- Esta ley está basada en experimentos realizados en el año de 1886, y establece que la presión parcial de un componente en la fase vapor es igual a la fracción molar de dicho componente en la fase líquida, multiplicada por la presión de vapor del componente puro; es decir:

$$P_j = x_j P_{v_j} \quad (1)$$

Donde:

P_j = Presión parcial del componente j en el gas, en equilibrio con un líquido cuya composición es x_j .

P_{vj} = Presión de vapor que el componente j ejerce a la temperatura de interés.

X_j = Fracción molar del componente j en fase líquida. **(McCain, 1933)**.

Ley de Dalton.- Esta ley define que la presión parcial de un componente en una mezcla gaseosa, es decir:

$$P_j = y_j P \quad (2)$$

Donde:

P_j = presión parcial del componente j

y_j = Fracción molar del componente j en fase vapor.

P = Presión del sistema.

Al combinar estas dos leyes igualando las presiones parciales, se obtiene una ecuación que relaciona las composiciones de las fases líquido vapor en equilibrio, a la presión y temperatura del sistema, es decir: **(McCain, 1933)**.

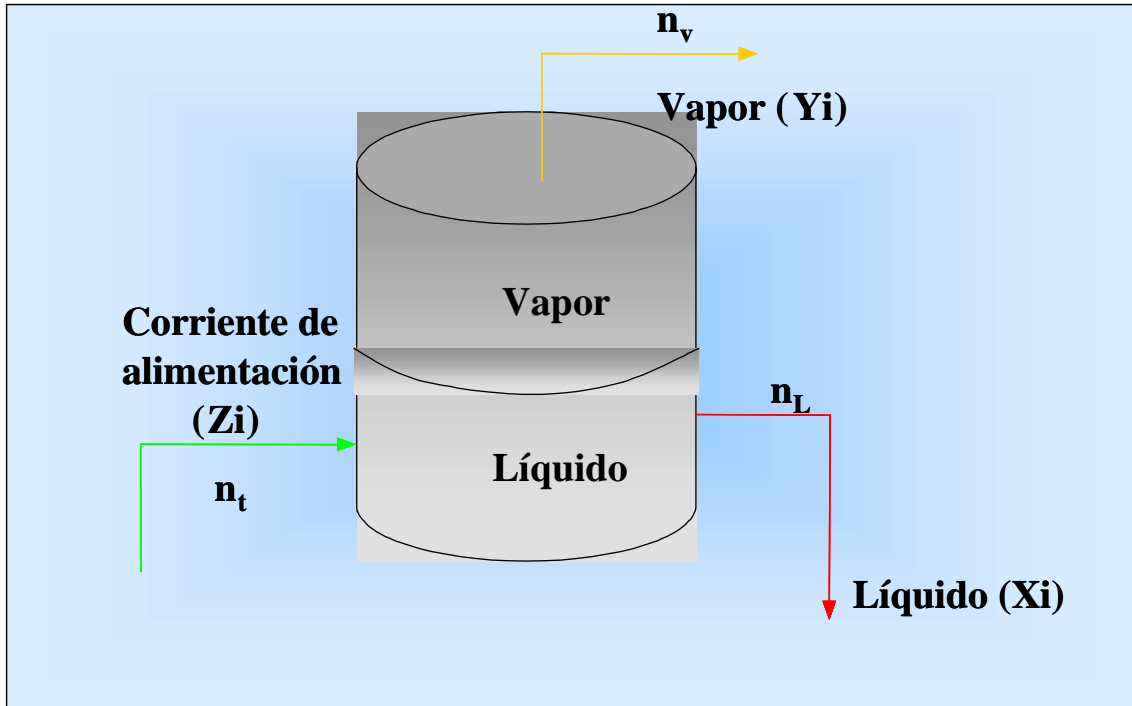
$$\frac{y_j}{x_j} = \frac{P_{vj}}{P} \quad (3)$$

Desarrollo de ecuaciones para cálculos de equilibrio gas-líquido.

Para determinar los valores x_j , y_j , la ecuación (3) debe combinarse con otra que relacione estas cantidades, la cual puede desarrollarse a partir de un balance de materia para el componente j .

Considérese una etapa de separación, definida como una condición a la cual el aceite y el vapor alcanzan el equilibrio, a las condiciones de presión y temperatura existentes en el separador que se ilustra en la Figura 10:

Figura 10.-Procesos de separación instantánea



De un cálculo de equilibrio de fases se pueden obtener las fracciones de las fases vapor y líquido en la mezcla, además de las composiciones de cada una de las fases.

Con las siguientes ecuaciones se puede calcular las composiciones de las fases gas y líquido de una mezcla en equilibrio:

$$\sum_{j=1}^n x_j = \sum_{j=1}^n \frac{z_j n_t}{n_L + \frac{P_{Vj}}{P} n_v} = 1 \quad (4)$$

Poniéndola ahora en términos de Y_j , se tiene:

$$\sum_{j=1}^n y_j = \sum_{j=1}^n \frac{z_j n_t}{n_v + \frac{P}{P_{Vj}} n_L} = 1 \quad (5)$$

Para encontrar la solución de las dos ecuaciones anteriores, se requiere de un proceso de ensaye y error. Este proceso puede ser simplificado si se toma como base un mol de alimentación al sistema, de tal manera que:

$$\bar{n}_L = \frac{n_L}{n_t} \quad ; \quad \bar{n}_V = \frac{n_V}{n_t} \quad ; \quad \bar{n}_L + \bar{n}_V = 1 \quad (6)$$

De esta forma, las ecuaciones (4) y (5) se puede expresar como:

$$\sum_{j=1}^n x_j = \sum_{j=1}^n \frac{z_j}{1 + \bar{n}_V \left(\frac{P}{P_{Vj}} - 1 \right)} = 1 \quad (7)$$

$$\sum_{j=1}^n y_j = \sum_{j=1}^n \frac{z_j}{1 + \bar{n}_L \left(\frac{P}{P_{Vj}} - 1 \right)} = 1 \quad (8)$$

Si se usa la ecuación (8) se procede de igual forma pero suponiendo valores de \bar{n}_L

Cálculo de la presión en el punto de burbuja para una solución líquida ideal.

El punto de burbuja, es el punto en el cual la primera burbuja de gas se forma. Para propósitos prácticos, la cantidad de gas es despreciable. Es decir, que $n_V = 0$ y $n_L = n_t$ mientras que la presión sería igual a la burbuja, $P = P_b$. Sustituyendo esto en la ecuación (5), resulta:

$$\sum_{J=1}^n \frac{z_J}{\frac{P_b}{P_{vj}}} = 1 \quad (9)$$

$$P_b = \sum_{j=1}^n P_{vj} z_j \quad (10)$$

Cálculo de la presión en el punto de rocío para una solución de gas ideal.

En el punto de rocío, la cantidad de líquido se considera despreciable, de tal manera que podemos sustituir $n_L=0$ y $n_V= n_t$, en la ecuación (4), resultando lo siguiente:

$$\sum_{j=1}^n \frac{z_j}{\frac{P_d}{P_{vj}}} = 1 \quad (11)$$

ó:

$$P_d = \frac{1}{\sum_{j=1}^n \left(\frac{z_j}{P_{vj}} \right)} \quad (12)$$

Soluciones reales.

Tomando en cuenta las siguientes limitaciones a las leyes de Raoult y de Dalton:

- La ley de Dalton se basa en la suposición de un comportamiento ideal del gas. Esto limita su uso a presiones menores que 100 psia y temperaturas moderadas.

- La ley de Raoult se basa en la suposición de un comportamiento ideal del líquido. Esto se da solo si los componentes son física y químicamente muy similares.
- Un compuesto puro no tiene presión de vapor a temperaturas mayores que su temperatura crítica. Esto limita el uso de las ecuaciones a temperaturas menores que la crítica.

Con base a estas limitaciones, para las soluciones reales se utilizan otras ecuaciones, basadas en correlaciones obtenidas por observaciones experimentales del comportamiento de equilibrio vapor-líquido. Estas correlaciones involucran el uso de la constante de equilibrio K , la cual se define como:

$$K_j = \frac{y_j}{x_j} \quad (13)$$

Las ecuaciones (4) y (5) pueden modificarse para tomar en cuenta el comportamiento de soluciones reales, sustituyendo la relación de presiones P_{Vj}/P por la constante de equilibrio K (ec. 3) se tiene lo siguiente:

$$\sum_{j=1}^n x_j = \sum \frac{z_j n_i}{n_L + k_j n_V} = 1 \quad (14)$$

$$\sum_{j=1}^n y_j = \sum \frac{z_j n_i}{n_V + \frac{n_L}{K_j}} \quad (15)$$

Considerando un mol de alimentación al sistema ($n_i=1$):

$$\sum_{j=1}^n x_j = \sum \frac{z_j}{1 + \bar{n}_v (k_j - 1)} = 1 \quad (16)$$

$$\sum_{j=1}^n y_j = \sum \frac{z_j}{1 + \bar{n}_L \left(\frac{1}{k_j} - 1 \right)} = 1 \quad (17)$$

La solución de las ecuaciones anteriores requiere también de un proceso de ensayo y error.

En la tabla no. 4-A, se muestran las incógnitas y las variables que intervienen en los cálculos de equilibrio de fase, en la cual se tiene un sistema de 2n+2 incógnitas.

Tabla 4-A.- Incógnitas y Variables que intervienen en los cálculos de equilibrio de fases

INCOGNITA		ECUACION	
\tilde{n}_L, \tilde{n}_v	2	$\tilde{n}_L + \tilde{n}_v = 1$	1
x_i	n	$\sum x_j = \sum y_j = \sum z_j$	1
y_i	n	$y_i = x_i K_i$	n
		$Z_j = x_j \tilde{n}_L + y_j \tilde{n}_v$	n
TOTAL	2n+2		2n+2

Cálculo de la presión en el punto de burbuja de una solución real.

Como en el punto de burbuja $n_v=0$ y $n_L=n_t$, y sustituyendo lo anterior en la ecuación (15), resulta lo siguiente:

$$\sum_{j=1}^n y_j = \sum_{j=1}^n z_j k_j \quad (18)$$

En las ecuaciones (18) la presión en el punto de burbuja no se puede calcular directamente, por lo tanto puede ser determinada seleccionando presiones y ensayando, con lo cual se obtienen valores de K. Aplicando la ecuación (18) se calcula el producto de $Z_j K_j$, si la suma es menor que uno, el cálculo se repite a baja presión. Si la suma es mayor que uno, se selecciona un valor de presión mayor y se ensaya nuevamente.

Cálculo de la presión en el punto de rocío de un gas real.

Si $n_L=0$ y $n_V = n_L$ y sustituyendo lo anterior en la ecuación (14), resulta lo siguiente:

$$\sum_{j=1}^n x_j = \sum_{j=1}^n \frac{z_j}{k_j} = 1 \quad (19)$$

Un punto muy importante que debe tomarse en cuenta, antes de establecer un estudio de equilibrio vapor-líquido a cualquier presión y temperatura dadas, es de verificar con certeza si se encuentra en la región de dos fases, esto puede hacerse de la siguiente forma: **(McCain, 1933)**.

Si $\sum_{j=1}^n \frac{z_j}{k_j} > \sum_{j=1}^n z_j k_j$ son mayores que 1, se está en la región de dos fases.

Si $\sum_{j=1}^n z_j k_j < 1$ el sistema es completamente líquido.

Si $\sum_{j=1}^n \frac{z_j}{k_j} < 1$ el sistema es completamente vapor.

ECUACIONES DE ESTADO

Las ecuaciones de estado han sido usadas en muchos trabajos de ingeniería en general; en la ingeniería petrolera se han aceptado como una herramienta bastante útil para diagnosticar el comportamiento de fase de los fluidos.

Definición: Una ecuación de estado es aquella que relaciona: presión, temperatura, volumen y composición, la cual puede ser escrita, para el caso de una ecuación de estado cúbica como:

$$V_m^3 + B_1 V_m^2 + B_2 V_m + B_3 = 0 \quad (20)$$

donde:

B_1, B_2, B_3 dependen de la presión, temperatura, composición y de la cantidad de moles del fluido.

Una ecuación cúbica, puede tener una o tres soluciones reales. Al encontrar las raíces de la ecuación, el volumen mayor corresponde al vapor y el volumen menor al líquido; si existe una tercera solución simplemente se desprecia, ya que carece de significado físico.

Las ecuaciones cúbicas están basadas en la teoría de Van der Waals y producen expresiones de fácil uso en cálculos de equilibrio de fases.

La ecuación de Van der Waals propuesta en 1873, tiene la forma siguiente:

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2} \quad (21)$$

donde:

P= Presión del sistema

T= Temperatura del sistema

V= Volumen molar

R= constante universal de los gases

b= Volumen real de las moléculas

a= Atracción intermolecular

Los parámetros a y b son normalmente determinados en base a las condiciones críticas o también llamado “criterio de Van der Waals”.

ECUACIÓN DE ESTADO DE REDLICH-KWONG

La ecuación de estado de Redlich-Kwong la cual es una modificación a la ecuación de Van der Waals, sobre todo en el término que contiene la presión de atracción, proponen la ecuación siguiente

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V(V + b)} \quad (22)$$

donde el parámetro a es una función de la temperatura, a(T). Para Redlich-Kwong se tiene:

$$a = a' T^{\frac{1}{2}}$$

Generalmente el parámetro a = a'f(T) y a' una constante impuesta por las condiciones en el punto crítico, a_c = a'f(T_c), entonces:

$$a = \frac{a_c}{f(T_c)}$$

y

$$a = a_c \frac{f(T)}{f(T_c)} \quad (23)$$

Si a denota la relación $\frac{f(T)}{f(T_c)}$ y a tiende a 1 en $T=T_c$, se puede notar que para la

ecuación de estado de Redlich-Kwong $a = a' T^{\frac{1}{2}}$ y $T_r = T/T_c$ que es la temperatura reducida.

Al expresar la ecuación (22) en términos del factor de compresibilidad Z , se tiene:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (24)$$

donde:

$$A = \frac{P_a}{R^2 T^2} \quad ; \quad B = \frac{Pb}{RT}$$

Los parámetros a y b se obtienen aplicando los criterios de Van der Waals o el método de Volúmenes iguales, de donde se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$a_c = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (25)$$

$$b_c = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (26)$$

Las constantes 0.42748 y 0.08664 son conocidas en la literatura como Ω_a y Ω_b , respectivamente.

ECUACIÓN DE ESTADO DE SOAVE-REDLICH-KWONG.

Otra de las modificaciones adicionales hechas a las ecuaciones de estado fue precisamente en el parámetro α (**Soave, 1972**), hace que sea una función del factor acéntrico y de la temperatura reducida. La ecuación propuesta es :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\alpha(T)}{V(V+b)} \quad (27)$$

como : $\alpha = \alpha(T_r, \omega)$

Para encontrar la funcionalidad de α , **Soave** calculó valores de este parámetro para diferentes temperaturas con varios hidrocarburos puros, usando como condición que las fugacidades fueran las mismas para las fases líquida y vapor en la curva de saturación. Se encontró que $\sqrt{\alpha}$ fue una función lineal de $T_r^{1/2}$ con pendiente negativa; entonces $\alpha=1$ en $Tr = 1$, se tiene que:

$$\alpha^{1/2}(T_r, \omega) = 1 + m(1 - T_r^{1/2}) \quad (28)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + m(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (29)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (30)$$

Entonces los parámetros $\alpha(T)$ y b se calculan de la misma manera en que se describió anteriormente:

$$\alpha(T) = \alpha(T_c)\alpha(T_r, \omega) \quad (31)$$

$$\alpha(T_c) = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (32)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (33)$$

Sustituyendo las ecuaciones (29) y (32) en la ecuación (30) se tiene:

$$\alpha(T) = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + m \left(1 - T^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2 \quad (34)$$

o sea:

$$\alpha(T) = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left[(1 + 0.480 + 1.574\omega - 0.173\omega^2) \left(1 - T^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2 \quad (35)$$

El factor acéntrico ω definido por Pitzer (**Pitzer, Lippman, Carl y Paterson, 1995**) para componentes puros es:

$$\omega = -(\log_{10} P'_r + 1); \text{ para } T_r = 0.7 \quad (36)$$

donde:

P'_r = Presión de vapor reducida, para una temperatura reducida $T_r = 0.7$

ω = Acéntrica o no-esfericidad de la molécula; conforme aumenta el peso molecular de los hidrocarburos, ω se incrementa. Los valores para Z_c, Ω_a, Ω_b , se puede observar que son los mismos que los de la ecuación original de Redlich-Kwong (**de Redlich-Kwong, 1949**):

$$Z_c = 0.3333$$

$$\Omega_a = 0.42748$$

$$\Omega_b = 0.08664$$

La ecuación para calcular la fugacidad del líquido y del gas es:

$$\ln \phi = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(\frac{2a_i^{0.5}}{a^{0.5}} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (37)$$

REGLAS DE MEZCLADO

En las ecuaciones cúbicas de estado discutidas previamente, los parámetros **a** y **b** corresponden a componentes puros; al trabajar con mezclas de hidrocarburos es necesario hacer uso de las ecuaciones llamadas reglas de mezclado. Estas reglas desempeñan un papel importante en el estudio de las mezclas de hidrocarburos. Normalmente son aplicadas a las ecuaciones de estado de la manera siguiente:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (38)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (39)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - \delta_{ij}) \quad (40)$$

La forma en que se encuentran las constantes a_i y b_i para las diferentes ecuaciones de estado, se presentaron anteriormente; δ_{ij} es un coeficiente de interacción binario, el cual se considera igual a cero para interacciones hidrocarburo-hidrocarburo y diferente de cero para hidrocarburo-no hidrocarburo. Las variables y_i e y_j son fracciones mol del componente i y del componente j , respectivamente.

Si δ_{ij} es igual a cero, la ecuación (37) en conjunto con la (39) toman la forma siguiente:

$$a_{ij} = \left(\sum_i y_i \delta_i^s \right)^2 \quad (41)$$

El parámetro δ_{ij} es función de la composición y de la temperatura, si esta dependencia es pequeña, puede despreciarse, pero para moléculas polares la variación en el parámetro de interacción puede ser significativa.

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD PARA DATOS EXPERIMENTALES

Las mismas ecuaciones del equilibrio de fases usadas para el cálculo de la composición de las fases, pueden ser usadas en inverso para el cálculo de coeficientes de actividad, cuando la composición de fases son determinadas experimentalmente. El propósito de este procedimiento es para determinar parámetros en correlación de coeficientes de actividad similares a las utilizadas en la ecuación de Wilson. Las medidas experimentales son hechas usualmente a bajas o moderadas presiones cuando la ecuación $y_i \phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat}$

($i=1,2,\dots,n$), donde ϕ_i^{sat} es el coeficiente puro de fugacidad es función de la temperatura, presión y la composición del vapor. Resolviendo esta ecuación y tomando el logaritmo para γ_i y tomando logaritmos encontramos:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} + \ln \phi_i - \ln \phi_i^{sat} \quad (42)$$

ECUACIONES DE COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

Las ecuaciones correspondientes para el coeficiente de actividad usadas para mezcla de líquidos son:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad (43)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \quad (44)$$

Estas son las ecuaciones de Margules, las cuales son usadas generalmente,

Cuando: $x_1 = 0 \quad \ln \gamma_1^\infty = A_{12}$

Y cuando $x_2 = 0 \quad \ln \gamma_2^\infty = A_{21}$

Otra ecuación conocida se obtiene en una expresión recíproca $x_1 x_2 RT / G^E$ como una función lineal de x_1

$$\frac{x_1 x_2}{G^E / RT} = B' + C'(x_1 - x_2) \quad (45)$$

Esta también puede ser escrita como:

$$\frac{x_1 x_2}{G^E / RT} = B'(x_1 + x_2) + C'(x_1 - x_2) = (B' + C')x_1 + (B' - C')x_2 \quad (46)$$

si tenemos que:

$$B' + C' = 1/A'_{21} \quad \text{y} \quad B' - C' = 1/A'_{12} \quad (47)$$

Entonces

$$\frac{x_1 x_2}{G^E / RT} = \frac{x_1}{A'_{21}} + \frac{x_2}{A'_{12}} = \frac{A'_{12} x_1 + A'_{21}}{A'_{12} A'_{21}} \quad (48)$$

ó

$$\frac{G^E / RT}{x_1 x_2} = \frac{A'_{12} A'_{21}}{A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2} \quad (49)$$

Los coeficientes de actividad son dados como:

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2 A'_{12}}{\left[1 + \left(\frac{A'_{12}}{A'_{21}} - 1\right)x_1\right]^2} = \frac{A'_{12}}{\left(1 + \frac{A'_{12} x_1}{A'_{21} x_2}\right)^2} \quad (50)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{x_1^2 A'_{21}}{\left[1 + \left(\frac{A'_{21}}{A'_{12}} - 1\right)x_2\right]^2} = \frac{A'_{21}}{\left(1 + \frac{A'_{21}x_2}{A'_{12}x_1}\right)^2} \quad (51)$$

Estas son conocidas como las ecuaciones de Van Laar.

Cuando $x_1 = 0$, $\ln \gamma_1^\infty = A'_{12}$

y cuando $x_2 = 0$, $\ln \gamma_2^\infty = A'_{21}$

Finalmente, la ecuación de Wilson existente para sistemas binarios es la siguiente:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 G_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 G_{12}) \quad (52)$$

Y las ecuaciones para los coeficientes de actividad se hacen como:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 G_{12}) + x_2 \left[\frac{G_{12}}{x_1 + x_2 G_{12}} - \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{21}} \right] \quad (53)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 G_{21}) - x_1 \left[\frac{G_{12}}{x_1 + x_2 G_{12}} - \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{21}} \right] \quad (54)$$

Cuando $x_1 = 0$, $\ln \gamma_1^\infty = -\ln G_{12} + 1 - G_{21}$

y cuando $x_2 = 0$, $\ln \gamma_2^\infty = -\ln G_{21} + 1 - G_{12}$

Tomando en cuenta que G_{12} y G_{21} siempre serán números positivos.

Las ecuaciones de Margules, van Laar y Wilson contienen dos parámetros. Cuando uno tiene una serie de muestras experimentales, que provee una serie de

valores para la $\frac{G^E}{RT}$ - v.s. - x_x relacionada a temperatura constante, el mejor valor

de los dos parámetros en cada ecuación puede ser buscado para técnicas de ajuste de mínimos cuadrados.

Del análisis anterior, la ecuación de Wilson puede ser más satisfactoria o algunas otras ecuaciones que acepten más de dos parámetros requeridos.

En particular, si se conocen experimentalmente los valores de $\ln \gamma_1^\infty$ y $\ln \gamma_2^\infty$, entonces los dos parámetros de las ecuaciones de Margules, van Laar y Wilson, pueden ser resueltos (parámetros de interacción binaria). **(Smith y Van Ness, 1975).**