

DESARROLLO DE UN ALGORITMO PARA PREDECIR PUNTOS CRÍTICOS EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES EMPLEANDO ECUACIONES CÚBICAS DE ESTADO

Juan D. Builes ^{*†}, Luis A. Forero ^{*}, Jorge A. Velásquez ^{*}

^{*}Universidad Pontificia Bolivariana, Cir. 1 #70-01, of. 11-259, Medellín, Colombia.

Recibido 10 Febrero 2012; aceptado 15 Mayo 2012
Disponible en línea: 26 Junio de 2012

Resumen: Con este trabajo se evaluó el algoritmo de Heidemann y Khalil para el cálculo de puntos críticos líquido-vapor en sistemas multicomponentes mediante el uso de ecuaciones de estado (EoS); el algoritmo se evaluó seleccionando las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Patel-Teja. A partir de los resultados se desarrolló un algoritmo que permite calcular los límites críticos de condensación retrógrada (“Cricondenbar” y “Cricodentherm”). Todo esto se hizo empleando las herramientas Microsoft Excel 2007, Visual Basic for Applications y las ecuaciones de estado ya mencionadas para crear un software que permita cálculos de los puntos críticos. *Copyright © 2007 UPB.*

Palabras clave: Cricodentherm, Cricondenbar, Puntos Críticos, Ecuaciones de Estado Cúbicas.

Abstract: With this paper the algorithm of Heidemann and Khalil for calculations of critical points in multicomponent mixtures using cubic equations of state (EoS) was evaluated; the algorithm was validated with Peng-Robinson and Patel-Teja equations of state. With the results, and algorithm to determinate the Cricondenbar and Cricodentherm was developed. All was done by using Microsoft Excel 2007, Visual Basic for Applications and the cubic equation of state tools already mentioned to create a software for critical data calculations.

Keywords: Cricodentherm, Cricondenbar, Critical points, Cubic equations of state.

1. INTRODUCCIÓN

Las reservas de petróleo contienen una variedad de sustancias de diversa naturaleza química que incluye hidrocarburos y no hidrocarburos. Los hidrocarburos presentes van desde el metano hasta asfalto, mientras que los principales compuestos que no son hidrocarburos son nitrógeno, dióxido de carbono y compuestos a base de sulfuro. Los hidrocarburos son los compuestos de mayor abundancia en estas reservas de petróleo y poseen una química compleja, su comportamiento depende de su composición y de la temperatura y presión tanto

en el depósito de crudo como en la superficie ([Abass, 2009](#)). Para predecir este comportamiento se emplea la simulación de procesos.

Actualmente se considera que la simulación de procesos es una actividad exigente en la que se aplica el conocimiento de áreas como la termodinámica, los fenómenos de transporte, las operaciones unitarias y los métodos numéricos. En particular, la termodinámica posibilita el cálculo de las propiedades de sustancias y mezclas. Por su parte, los fenómenos de transporte y las operaciones unitarias aportan los principios y las leyes que rigen el comportamiento de los

[†] Autor al que se le dirige la correspondencia:
Tel. (+57) 4131797.
E-mail: builes92@gmail.com (Juan Diego Builes Ossa).

elementos que constituyen el proceso, y por lo tanto son fundamentales en el planteamiento de los modelos de simulación empleados en la Ingeniería Química. Finalmente, los métodos numéricos son indispensables para la solución de los modelos de simulación mencionados debido a la alta complejidad de los mismos ([Henaó Uribe, 2006](#)). Al interior de la ingeniería química y de procesos el área en la que más se utilizan los simuladores es en la industria petroquímica ([Camacho, 2003](#)).

La correcta predicción de los puntos críticos de sistemas multicomponentes es fundamental, ya que permite determinar de forma completa la envolvente de fases, la cual sirve para determinar estados de agregación de mezclas para realizar un eficiente proceso de separación por etapas de equilibrio; así mismo la importancia de la predicción de los límites críticos de condensación retrograda radica en que en estos puntos se presenta una condensación de la fase vapor que puede llegar a ser indeseable en los procesos de transporte y separación.

Los simuladores se basan en las diferentes ecuaciones de estado (EoS) para realizar el cálculo de propiedades termodinámicas, mediante los cuales se pretende modelar acertadamente el proceso; actualmente un 87% de los fluidos de interés pueden ser modelados de forma eficiente mediante una combinación de EoS ([Bolívar, 2009](#)), ([Abdollahi, y otros, 2010](#)), ([Valderrama, 2003](#)). Adicionalmente, los paquetes y tecnología de software incrementan la productividad y reducen en un 62% los costos de operación ([Bolívar, 2009](#)).

Un aspecto relevante en la simulación de un proceso es poder conocer el estado de agregación de las corrientes de flujo que intervienen en el mismo. Este estado, para sistemas en equilibrio líquido-vapor se puede determinar comparando el valor de Temperatura (T) y Presión (P) de la corriente con su punto de rocío (T^D o P^D) y su punto de burbuja (T^B o P^B). Por otro lado la determinación del estado de agregación de un sistema multicomponente es necesario para seleccionar el equipo óptimo para el trabajo, separación o transporte del mismo, algunos ejemplos para esto son: Determinar cómo extraer a la superficie el crudo o el gas que se encuentra en un yacimiento ([Georgios, y otros](#)); Otra aplicación consiste en optimizar los espacios de

almacenamiento, esto se logra determinando la presión necesaria para licuar un gas.

El cálculo de puntos críticos se ha venido desarrollando desde principios de 1950 y aún se hace, esto demuestra lo importante que es en la industria. En 1964 Robert B. Grieves y George Thodos establecen la importancia de la “Cricondenbar” y “Cricodentherm” para mezclas de hidrocarburos ([Grieves & Thodos, 1964](#)). En 1977 Peng y Robinson usaron su ecuación de estado para desarrollar un método riguroso con el cual se predecían temperaturas críticas con errores de 1.14% y presiones críticas con errores de 2.33%, el problema es que dicha ecuación solo es válida en mezcla de hidrocarburos ([Peng & Robinson, 1976](#)). En 1980 Heidemann y Khalil propusieron su famoso algoritmo en el cálculo de los puntos críticos usando la ecuación de estado SRK donde obtuvieron porcentajes de error similares aunque un poco más altos que los obtenidos por Peng y Robinson ([Heidemann & Khalil, 1980](#)). En 1995 Qiang Huang y Tian-Min Guo realizaron un trabajo sobre la predicción de puntos críticos de mezclas de gas natural por métodos rigurosos y semi empíricos obteniendo valores acordes a los obtenidos por otros investigadores, su aporte más importante fue la evaluación de la ecuación de estado de Patel-Teja modificada ([Qiang & Tian-Min, 1995](#)). Recientemente Vladimir Nichita propuso el cálculo de puntos críticos mediante un método de reducción con excelentes resultados ([Nichita, 2005](#)). En el 2008 R. Taraf et al desarrollan un algoritmo para la predicción de “Cricondenbar” y “Cricodentherm” usando ecuaciones cúbicas de estado y el método de Newton para optimización ([Taraf, et al., 2008](#)). En el 2010 Vladimir Nichita y Susana Gómez hallaron una forma eficiente y confiable para el cálculo de puntos críticos a partir de una optimización global, con lo cual redujeron tiempos de cómputo y hallaron con gran precisión los valores de puntos críticos para mezclas de hasta 27 compuestos ([Nichita & Gomez, 2010](#)).

2. METODOLOGÍA

Para el cálculo de los puntos críticos se revisó el algoritmo de Heidemann y Khalil ([Heidemann & Khalil, 1980](#)), ya que este fue el que mejor funciona según lo encontrado en la literatura,

luego se procedió al diseño y depuración del programa que permitió el cálculo de dichos puntos, el algoritmo empleado se muestra a continuación en la [Figura 1](#), como diagrama de flujo.

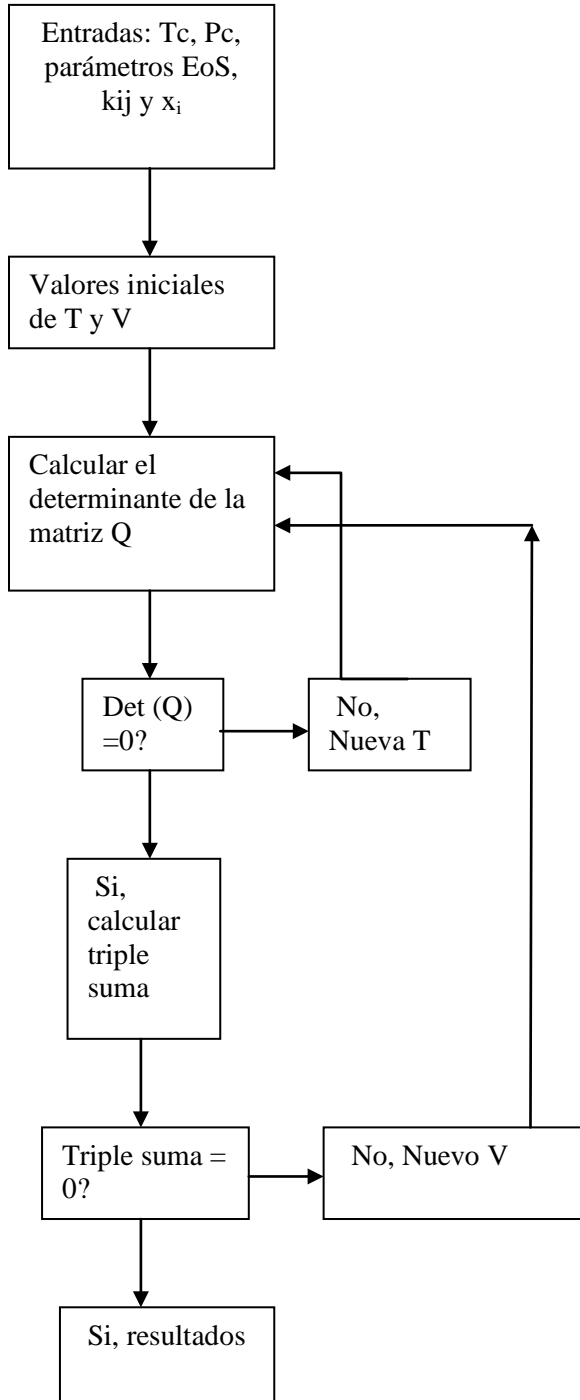


Fig 1. Diagrama de Flujo para el cálculo de los puntos críticos.

Luego de calcular el punto crítico se procede a seguir el algoritmo diseñado para el cálculo de la

cricondenbar, dicho algoritmo se muestra a continuación en la [Figura 2](#).

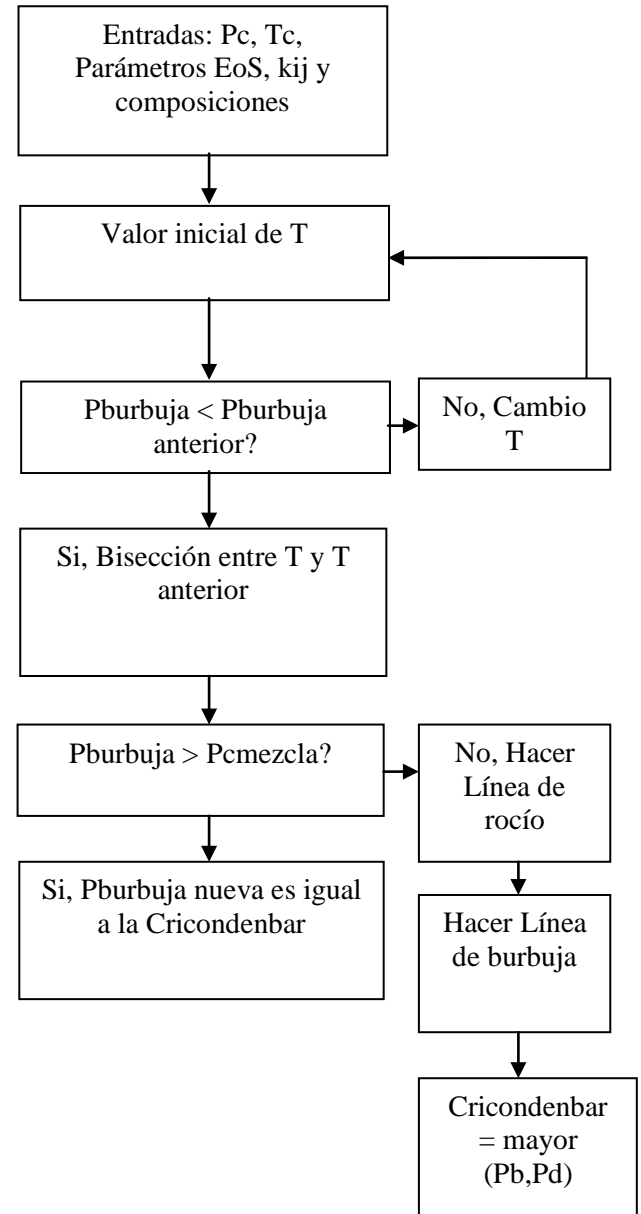


Fig 2. Diagrama de flujo para el cálculo de la Cricondenbar.

Luego de determinar la cricondenbar se procede a calcular la cricondentherm, el método empleado se muestra en la [Figura 3](#).

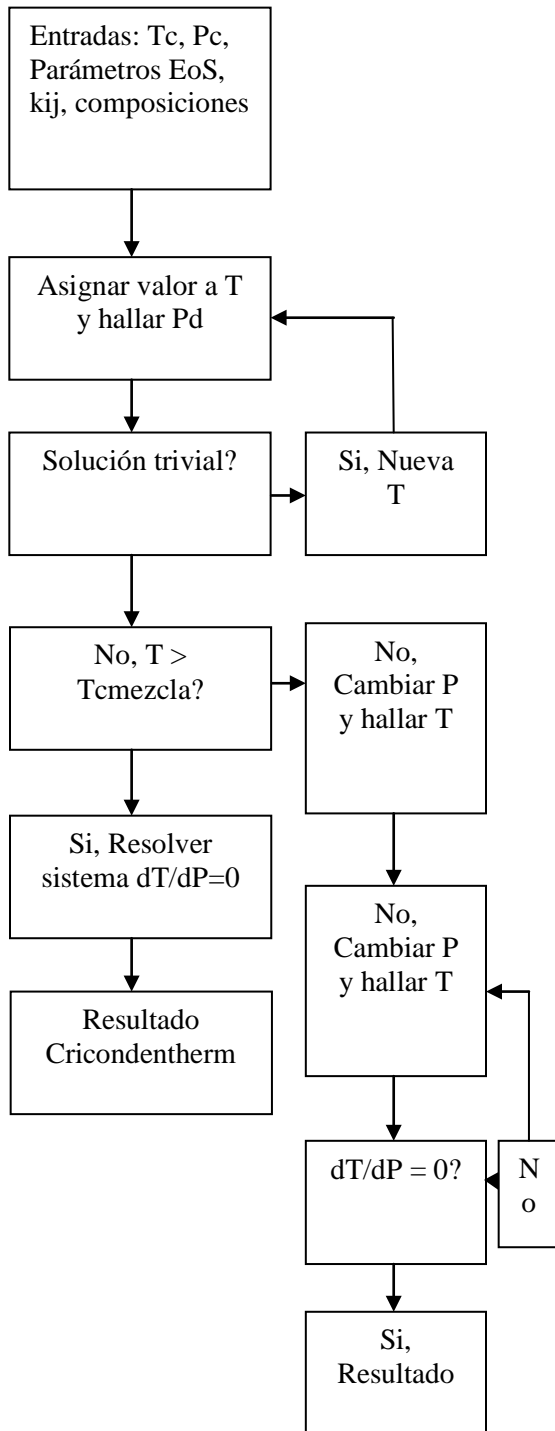


Fig 3. Diagrama de flujo para el cálculo de la cricondentherm.

Los 3 algoritmos son programados en Visual

Basic como complementos de Excel y funciones definidas por el usuario; luego de realizar todos los cálculos los resultados son exportados al libro de Excel en el siguiente orden: Temperatura crítica de la mezcla, Presión crítica de la mezcla, Volumen crítico de la mezcla, Cricondentherm y por último Cricondenbar.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los algoritmos propuestos fueron evaluados empleando las ecuaciones cúbicas de estado de Peng-Robinson y Patel-Teja, para dicho fin se resuelven inicialmente sistemas binarios y una vez se obtienen buenos resultados se procede a evaluar mezclas más complejas de 3, 4, 5 y 6 compuestos. Los sistemas evaluados aparecen a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1. Sistemas empleados y sus respectivas composiciones.

Sistemas	X1	X2	X3	X4	X5	X6
C1-C2	0.5	0.5	-	-	-	-
C1-C5	0.5	0.5	-	-	-	-
C2-C3	0.5	0.5	-	-	-	-
C2-C4	0.5	0.5	-	-	-	-
C2-C5	0.5	0.5	-	-	-	-
C2-C4-C7	0.429	0.373	0.198	-	-	-
C2-C5-C7	0.612	0.271	0.117	-	-	-
C2-C3-C5	0.3414	0.3421	0.317	-	-	-
C2-C4-C5-C7	0.6168	0.1376	0.073	0.173	-	-
C2-C3-C4-C5	0.2542	0.2547	0.255	0.2357	-	-
C1-C2-C3-C5-C6	0.6626	0.1093	0.106	0.0616	0.0608	-
C1-C2-C3-C4-C5-C6	0.1015	0.3573	0.263	0.1794	0.0657	0.033

Los coeficientes de interacción binaria empleados fueron tomados del simulador de procesos de Hysys, se utilizaron los mismos coeficientes de interacción binario para ambas ecuaciones después de encontrar que la variación en el resultado es inferior al 0.5%.

Los sistemas binarios se resolvieron y se compararon respecto a los valores obtenidos mediante la simulación en Hysys, los resultados se muestran en la Tabla 2 y en la Tabla 3. Las siglas PR y PT hacen referencia a las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Patel-Teja

respectivamente, y las siglas CCB y CCT hacen referencia a la Cricondenbar y la cricondenthem respectivamente.

Tabla 2. Resultados de la simulación para ambas ecuaciones de estado.

	% Tc PT	% Tc PR	% Pc PT	% Pc PR	% CCB PT	% CCB PR	% CCT PT	% CCT PR
C1-C2	0.01%	0.07%	0.00%	0.35%	0.01%	0.06%	0.01%	0.34%
C1-C5	0.58%	0.13%	0.35%	1.09%	0.23%	0.02%	4.88%	15.85%
C2-C3	0.04%	0.02%	0.11%	0.13%	0.00%	0.02%	0.08%	0.11%
C2-C4	0.12%	0.10%	0.64%	0.60%	0.19%	0.18%	0.44%	0.37%
C2-C5	0.10%	0.01%	0.05%	0.17%	0.05%	0.00%	0.02%	0.33%
C2-C4-C7	0.22%	0.21%	0.55%	0.29%	0.12%	0.13%	0.52%	0.27%
C2-C5-C7	0.23%	0.01%	0.72%	0.04%	0.05%	0.02%	0.67%	0.06%
C2-C3-C5	0.09%	0.02%	0.07%	0.19%	0.07%	0.02%	0.10%	0.15%
C2-C4-C5-C7	0.32%	0.01%	0.65%	0.03%	0.09%	0.00%	0.56%	0.03%
C2-C3-C4-C5	0.13%	0.01%	0.38%	0.72%	0.11%	0.01%	0.28%	0.63%
C1-C2-C3-C5-C6	0.49%	0.10%	1.33%	0.56%	0.15%	0.20%	6.55%	0.56%
C1-C2-C3-C4-C5-C6	0.06%	0.03%	0.06%	0.29%	0.07%	0.04%	0.13%	0.26%

Tabla 3. Valores de los resultados obtenidos en la simulación de Excel y Hysys.

Sistemas	Valores de los puntos Críticos							
	Excel				Hysys			
	Tc	Pc	CCT	CCB	Tc	Pc	CCT	CCB
C1-C2	265.6061	6852.093	268.9027	6863.635	265.7953	6876	269.055	6887
C1-C5	420.9549	10201.36	430.552	10762.81	420.3939	10313.61	430.624	12790
C2-C3	343.5931	4953.357	343.8689	4954.359	343.66	4959.57	343.93	4960.00
C2-C4	384.2166	5461.761	386.251	5475.456	384.60	5494.48	386.96	5496.00
C2-C5	421.6693	5914.272	426.1265	5980.214	421.71	5924.11	426.12	6000.00
C2-C4-C7	440.2565	6296	450.4282	6343.592	439.35	6314	449.85	6361
C2-C5-C7	424.9924	7090.83	438.4189	7148.532	425.05	7094	438.35	7153
C2-C3-C5	403.7571	5547.479	407.6596	5559.539	403.85	5558	407.75	5568
C2-C4-C5-C7	424.2882	7414.408	441.8421	7448.243	424.35	7412	441.85	7446
C2-C3-C4-C5	410.614	5057.212	412.4882	5069.954	410.65	5094	412.55	5102
C1-C2-C3-C5-C6	318.9685	14727.28	376.0798	14727.28	319.29	14810	376.85	14810
C1-C2-C3-C4-C5-C6	380.7448	6443.408	386.9121	6479.915	380.85	6462	387.05	6497

pues se necesita hallar presiones de rocío y burbuja en las cercanías del punto crítico, donde

De la Tabla 2 se puede observar que los cálculos son muy similares a lo obtenido por la simulación en Hysys, lo que quiere decir que tanto el algoritmo de Heidemann y Khalil para los puntos críticos, como los algoritmos propuestos para el cálculo de la Cricondenbar y la Cricondenthem funcionan correctamente.

Casi que en la totalidad de los casos la desviación no supera el 1%, solo lo hace en el valor de la cricondenbar para unos pocos casos, esto se debe principalmente a lo complejo que es la predicción de este parámetro para la envolvente de fases,

por lo general las funciones tienen dificultad en la convergencia y donde los coeficientes de interacción binaria dejan de predecir una correcta regla de mezcla como es en el caso de la regla de mezclado de Van der Waals que se utiliza.

Los sistemas multicomponentes empleados fueron tomados de un artículo de Peng y Robinson ([Peng & Robinson, 1977](#)), los resultados obtenidos también son comparados con lo que presenta el artículo, sin embargo en él solo

aparecen los valores del punto crítico, no los de la Cricondenbar y Cricondentherm; en la literatura no se encuentra facilmente datos experimentales o teóricos de estos parámetros, lo que indica la alta complejidad de cálculo o determinación experimental que conllevan estos resultados. En la tabla 3 se encuentra la comparación entre los valores obtenidos y los presentados en el artículo de donde se sacaron las mezclas multicomponentes.

Tabla 4. Comparación de resultados respecto al artículo.

	% Tc PT	% Tc PR	% Pc PT	% Pc PR
C2-C4-C7	0.42%	0.00%	0.92%	0.08%
C2-C5-C7	0.47%	0.25%	1.28%	0.51%
C2-C3-C5	0.24%	0.17%	0.18%	0.08%
C2-C4-C5-C7	0.60%	0.29%	1.18%	0.56%
C2-C3-C4-C5	0.15%	0.03%	0.49%	0.11%
C1-C2-C3-C5-C6	0.35%	0.93%	2.81%	0.89%
C1-C2-C3-C4-C5-C6	0.21%	0.18%	0.17%	0.18%

De la Tabla 3 se puede observar que la metodología desarrollada para el cálculo de los puntos críticos genera valores consecuentes a los hallados por Peng y Robinson, pues la totalidad de desviaciones para ambas ecuaciones de estado es inferior al 1%.

Se comprobó que para mezclas de hidrocarburos multicomponentes el código funciona correctamente para ambas ecuaciones de estado, por lo que se decide continuar con mezclas de sustancias polares, específicamente con alcoholes, para ello se montan 4 sistemas, 2 de ellos binarios y los otros dos ternarios, para los 4 sistemas se utilizan coeficientes de interacción binaria iguales a cero, es decir se asume que las soluciones forman una mezcla ideal. En la Tabla 4 se muestran las composiciones trabajadas para dichos sistemas.

Tabla 5. Composiciones de las Mezclas de alcoholes.

Sistemas	Mezcla #	X1	X2	X3
Metanol-Propanol	1	0.5	0.5	-
Propanol-Pentanol	2	0.5	0.5	-
Metanol-Propanol-Pentanol	3	0.4	0.4	0.2
2-Propanol-Pentanol-Heptanol	4	0.6	0.3	0.1

Debido a las dificultades que presenta la ecuación de estado de Peng-Robinson en el cálculo de propiedades termodinámicas para mezclas polares, se decide emplear únicamente la ecuación de estado de Patel-Teja para la simulación de estos sistemas, los resultados se comparan con Hysys y se muestran a continuación en la Tabla 5.

Tabla 6. Comparación de resultados de sistemas de alcoholes.

Mezcla #	% Tc PT	% Pc PT	% CCB PT	% CCT PT
1	0.12%	4.30%	0.12%	4.34%
2	0.10%	0.22%	0.10%	0.24%
3	0.29%	3.62%	0.29%	3.67%
4	0.19%	0.32%	0.07%	0.35%

La predicción de las propiedades no es tan buena como en la mezcla de hidrocarburos, sin embargo sigue siendo inferior al 5% lo cual se considera resultados validos cuando se trabaja en las cercanías al punto crítico, también se debe tener en cuenta que se asumen coeficientes de interacción binaria iguales a cero; en caso de evaluar las funciones con coeficientes de interacción binaria óptimos, la desviación existente sería mucho menor.

Los sistemas anteriores de hidrocarburos y alcoholes son los más representativos en cuanto a los resultados y por ello es que se muestran, la totalidad del trabajo realizado abarca más de 40 sistemas de ambas familias químicas mostrando resultados similares o con desviaciones inferiores a los presentados en este artículo.

Por último se observo el comportamiento de la temperatura crítica y la cricondentherm asi como el de la presión crítica y la cricondenbar respecto al factor acéntrico y se encontró lo siguiente.

Tabla 7. Serie homologa para el metano.

Metano		
Parámetro	Ecuación	r ²
Tc	-925.72ω ² +1354.4ω+139.29	0.9997
Pc	-80788ω ² +46924ω+3264.9	0.9066
CCT	-1092.6ω ² +1442.1ω+136.79	0.9996
CCB	No se observa buen comportamiento	---

Tabla 8. Serie homologa para el etano.

Etano		
Parámetro	Ecuación	r ²
Tc	-44.125ω ² +674.66ω+253.37	0.9969
Pc	-24318ω ² +19978ω+2452.5	0.9987
CCT	-11.416ω ² +675.55ω+255.32	0.9954
CCB	-25120ω ² +21610ω+2195.8	0.9963

Tabla 9. Serie homologa para el propano.

Propano		
Parámetro	Ecuación	r ²
Tc	150.52ω ² +456.77ω+309.04	0.9955
Pc	-7868.7ω ² +8719.8ω+2671.6	0.9992
CCT	-257.8ω ² +409.13ω+315.63	0.9934
CCB	41574ω ² -25625ω+8280.2	0.8099

4. CONCLUSIONES

Se logró construir el algoritmo que permite el cálculo de los puntos críticos, la Cricondenbar y la Cricodentherm, así como el código que permite obtener resultados validos para mezclas binarias y la mayoría de los sistemas multicomponentes.

El algoritmo planteado por Heidemann y Khalil funciona con la ecuación de estado de Patel-Teja, además permite obtener valores acordes a lo esperado.

Los resultados obtenidos son de gran valor, ya que permiten emplear programas fáciles de adquirir como es el caso de Excel para realizar cálculos de termodinámica, así mismo plantean una alternativa al uso de software convencionales que pueden llegar a ser más complicados de adquirir o manejar.

El cálculo de los Puntos críticos, la Cricondenbar y la Cricodentherm es una tarea demandante y compleja que aún con sistemas de simulación y programas de solución de ecuaciones requiere de mucho tiempo, sin embargo su utilidad y su relevancia en la industria de los hidrocarburos es de vital importancia, es por esto que se siguen desarrollando métodos para facilitar su predicción.

5. REFERENCIAS

Abass, Y. A., 2009. *DETERMINATION OF CRICODENTHERM, CRICODENBAR AND CRITICAL POINTS OF NATURAL GASES USING ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS*, s.l.: s.n.

Bolivar, N. A. P., 2009. *Evaluación de una ecuación de estado cuántica para determinar propiedades termodinámicas de sustancias puras y mezclas.* Medellín: UPB.

F, A.-D.y otros, 2010. Comparison of the prediction power of 23 generalized equations of state: Part 1, Saturated thermodynamic properties of 102 pure substances. *Fluid Phase Equilibria*, Volumen 288, pp. 67-82.

Georgios, M. K. & Georgios, K. F., s.f. *Thermodynamic models for industrial applications*. s.l.:Wiley.

Grievess, R. B. & Thodos, G., 1964. The cricondentherm and cricondenbar pressures of multicomponent hydrocarbon mixtures. *Society of petroleum engineers journal*, pp. 240-246.

Heidemann, R. A. & Khalil, A. M., 1980. The calculation of critical points. septiembre, 26(5), pp. 769-779.

Henaó Uribe, C. A., 2006. *Simulación y evaluación de procesos químicos*. Medellín: UPB.

Isaac, C. C., 2003. *Desarrollo de software para predicción de propiedades termodinámicas de compuestos puros, mezclas binarias y multicomponentes en fase homogénea y heterogénea haciendo uso de microsoft excel y visual basic for applications*. Puebla: s.n.

Nichita, D. V., 2005. Calculation of critical points using a reduction method. *Fluid Phase Equilibria*, Volumen 228-229, pp. 223-231.

Nichita, D. V. & Gomez, S., 2010. Efficient and reliable mixture critical points calculation by global optimization. *Fluid Phase Equilibria*, Volumen 291, pp. 125-140.

Peng, D.-Y. & Robinson, D. B., 1976. A new two-constant equation of state. *Ind.Eng.Chem.Fundam*, 15(1), pp. 59-64.

Peng, D.-Y. & Robinson, D. B., 1977. A Rigorous method for predicting the critical properties of multicomponent systems from an equation of state. *Aiche Journal*, Marzo, 23(2), pp. 137-144.

Qiang, H. & Tian-Min, G., 1995. Prediction of the critical points of natural gas mixtures by rigorous and semi-empirical methods. *Petroleum Science & Engineering*, Volumen 13, pp. 233-245.

Taraf, R., Behbahani, R. & Moshfeghian, M., 2008. Direct Prediction of cricondentherm and cricondenbar coordinates of natural gas mixtures using cubic equation of state. *Int J Thermophys*, Volumen 29, pp. 1954-1967.

Valderrama, J. O., 2003. The state of cubic equations of state. *Ind.Eng.Chem.Res*, Volumen 42, pp. 1603-1618.

SOBRE LOS AUTORES

Juan Diego Builes Ossa

Estudiante de Pregrado que realiza el artículo con el fin de cumplir los requisitos para optar al título de Ingeniero Químico. Área de interés investigativo: Simulación de Procesos y Termodinámica.

Luis Alejandro Forero Gaviria

Ingeniero Químico y estudiante de doctorado, pertenece al grupo de investigación de pulpa y papel de la UPB en el área de simulación. Principales áreas de interés investigativo: Simulación de Procesos y Termodinámica

Jorge Alberto Velásquez Jiménez

Investigador y director del grupo de Pulpa y Papel de la UPB. Doctor en Ingeniería Química. Principales áreas de interés investigativo: Simulación de Procesos y Termodinámica.