

**DETERMINACIÓN DE TEMPERATURAS Y PRESIONES DE PUNTOS DE
ROCIO Y DE BURBUJA A PARTIR DE DATOS ISOCÓRICOS**

PEDRO LUIS ACOSTA PÉREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**DETERMINACIÓN DE TEMPERATURAS Y PRESIONES DE PUNTOS DE
ROCIO Y DE BURBUJA A PARTIR DE DATOS ISOCÓRICOS**

PEDRO LUIS ACOSTA PÉREZ

Director

Ph. D. Kenneth R. Hall

Texas A&M University (TAMU)

Codirector

Ph. D. Álvaro Ramírez

Universidad Industrial de Santander (UIS)

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**Dedicado a mis abuelos Marco, Vicente, Lola y Dilia, quienes ya han partido
de este mundo**

**Dedicated to my grandparents Marco, Vicente, Lola and Dilia, who have
already left from this world**

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi sincera gratitud al Dr. Kenneth R. Hall por servirme como director y conductor de este trabajo, por confiar en mis capacidades y permitirme formar parte de su grupo de investigación. Al Dr. Gustavo A. Iglesias Silva por sus consejos, por su apoyo y por sus valiosas discusiones en todas las etapas que formaron parte de esta investigación. A mis compañeros Diego E. Cristancho e Iván D. Mantilla por toda la ayuda y sugerencias que me brindaron.

Quiero agradecer a Texas A&M University por todo su respaldo prestado, porque fue un ente espléndido que me dio un impulso vertiginoso para que cumpliera algunos de mis sueños, y para que hoy pueda ver más cerca la realización de muchos otros. También reconozco la importante labor que llevaron a cabo los profesores de la Universidad Industrial de Santander en mi formación como Ingeniero Químico, y me es menester destacar al Dr. Álvaro Ramírez García por todo su apoyo prestado.

Exalto a los miembros de la Iglesia Bautista ubicada en North Gate (College Station, TX, EEUU) por su contribución desinteresada al mejoramiento del inglés de estudiantes internacionales, en especial a Annette Thompson.

Premio con este título el esfuerzo de mis padres Lucelly Pérez y Pedro Nel Acosta, a lo largo de toda su vida; retribuyo su amor, el de mis hermanas, Lucelly y Ketty Helena, y el de mi sobrino, Sergio Andrés. Aún quedo en deuda con ellos por cuanto tiempo he estado ausente de sus brazos.

Agradezco a mis amigos Rodrigo, Gregorio, Johnny, Diana y César por el cariño que siempre me han brindado desde la época colegial. A las familias Hernández Tasco y Franco De Arco, a Néstor, Aleidys, Tania, Daison, Carlos, Gener, Fredy, Pablo, Álvaro, a mis tías Josefina y Amalia Pérez, y tantas otras personas que he pasado por alto que de alguna manera han contribuido a mi desarrollo personal.

Finalmente, expreso el mayor de todos los agradecimientos a mi rey, mi padre, mi guía, mi amigo siempre fiel: Jehová de los Ejércitos.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	4
1.1. GENERALIDADES SOBRE DIAGRAMAS DE FASES DE MEZCLAS	4
1.2. MÉTODO ISOCÓRICO	6
1.3. APARATO ISOCÓRICO	7
2. METODOLOGÍA	8
2.1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	9
2.2. TIPO DE INVESTIGACIÓN	9
2.3. CONSTRUCCIÓN DEL MODELO	9
2.4. DESARROLLO	10
2.5. INCERTIDUMBRES EN LA DETERMINACIÓN DE TEMPERATURAS Y PRESIONES	14
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	15
3.1. MEZCLA DE CO₂ Y NO₂ (X= 0.5037)	15
3.2. MEZCLA DE GAS NATURAL SINTÉTICO DE 7 COMPONENTES	18
3.3. MEZCLA DE GAS NATURAL DE 22 COMPONENTES	19
3.4. ANÁLISIS DE ERROR	20
4. CONCLUSIONES	24
5. RECOMENDACIONES	25

BIBLIOGRAFÍA

26

ANEXOS

29

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de fases PT para una mezcla.	5
Figura 2. Etapas básicas de la metodología utilizada.	8
Figura 3. Residuales de Presión.	12
Figura 4. Intervalos de confianza para la temperatura y la presión.	13
Figura 5. Diagrama de fases cualitativo para una mezcla de CO₂ + N₂ con composición de CO₂ entre 0.42 y 0.58.	17
Figura 6. Diagrama de fases para la mezcla de gas natural sintético de 7 componentes estudiada.	18
Figura 7. Diagrama de fases para la mezcla de gas natural de 22 componentes estudiada.	19
Figura 8. Porcentaje de desviación en el cálculo de las temperaturas de los puntos del envolvente de fases.	22
Figura 9. Porcentaje de desviación en el cálculo de las presiones de los puntos del envolvente de fases.	23

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Variables del Problema	10
Tabla 2. Comparación entre los puntos de rocío y de burbuja determinados y los reportados por DuarteGarza <i>et al.</i>	16

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. APARATO ISOCORICO	29
ANEXO B. COMPOSICIONES DE ALGUNAS MEZCLAS ESTUDIADAS	32

RESUMEN

Título: DETERMINACIÓN DE TEMPERATURAS Y PRESIONES DE PUNTOS DE ROCÍO Y DE BURBUJA A PARTIR DE DATOS ISOCÓRICOS*

Autor: Pedro Luis Acosta Pérez**

Palabras Claves: Incertidumbre, diagramas de fase, mezclas multicomponentes, datos isocóricos, puntos de rocío, puntos de burbuja.

DESCRIPCIÓN

Este trabajo presenta una técnica para determinar temperaturas y presiones de puntos de rocío y de burbuja para mezclas utilizando datos de mediciones isocóricas. El procedimiento utiliza medidas de Presión vs Temperatura a lo largo de una línea de moles constante (isomola) y detecta los puntos pertenecientes a la línea divisoria de fases ubicando el cambio en la pendiente de la isomola, la cual es aproximadamente isocórica.

Trazando los puntos de muchas isócoras se puede obtener la línea completa divisoria de fases (envolvente de fases) de una mezcla dada. La selección de los puntos de la región de una y dos fases es el resultado de un análisis residual tal como sugieren Zhou *et al.* (2006), pero en esta técnica se mejoró la selección al no considerar puntos que no siguen la tendencia de ajuste. Además, este procedimiento permite obtener las incertidumbres en la temperatura y presión. Se pueden determinar las temperaturas y presiones de la divisoria de fases con un porcentaje de desviación promedio de 0.45% para la temperatura y 0.04% para la presión.

La técnica fue aplicada a distintas mezclas binarias y multicomponentes de composición global constante. La mayor ventaja del método es que la composición de la muestra se conoce por análisis gravimétrico, lo cual disminuye la mayor fuente de error que se tiene en la medición de propiedades de las mezclas: conocer la composición en el equilibrio.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Kenneth R. Hall. Codirector: Álvaro Ramírez García.

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF DEW AND BUBBLE TEMPERATURES AND PRESSURES FROM ISOCHORIC DATA*

AUTHOR: PEDRO LUIS ACOSTA PÉREZ**

KEYWORDS: UNCERTAINTY, PHASE DIAGRAMS, MULTICOMPONENT MIXTURES, ISOCHORIC DATA, DEW POINTS, BUBBLE POINTS

DESCRIPTION

This work discusses a technique to determine temperatures and pressures of dew and bubble points for mixtures using data from isochoric measurements. The procedure utilizes Pressure vs Temperature measurements along a line of constant moles (isomole) and detects the points belonging to the phase boundary line by locating the change in the slope of the isomole, which is nearly isochoric.

By plotting many isochors the complete phase boundary (phase envelope) of a given mixture can be determined. The selection of the single and two phase region data points is the result from a residual analysis, as suggested by Zhou *et al.* (2006), but in this technique it was improved the selection due to the points which do not keep the fit trend were not taken into account. In addition, this procedure let us get the uncertainties in the temperature and pressure. We can determine the phase boundary temperatures and pressures with an average percentage deviation of 0.45% for the temperature and 0.04% for the pressure.

The technique was applied to different binaries and multicomponent mixtures of constant global composition. The major advantage of the method that the sample composition is known from gravimetric analysis, which diminishes the major sort of error had in measuring of mixture properties: to know the composition at equilibrium.

* Degree Project

** Faculty of Physical Chemistries Engineerings. School of Chemical Engineering. Director: Kenneth R. Hall. Co-director: Álvaro Ramírez García.

“Solamente el teórico cree su nueva teoría y solamente un experimentalista tiene dudas acerca de sus nuevos datos”.

“Only the theorician believes his new data, but only an experimentalist has doubts about his new data”.

Prausnitz

INTRODUCCIÓN

El conocimiento exacto de los diagramas de fase tiene muchas aplicaciones prácticas y teóricas. Por ejemplo, para el gas natural, del cual varía considerablemente composición y estado termodinámico en las reservas, el punto de rocío es importante considerando que el goteo de líquido puede disminuir la producción del pozo, debido a que el gas se condensa afectando adversamente la medida del flujo. Con el fin de evitar flujo heterogéneo en tales sistemas, los cuales pueden ser también compresores, se acostumbra a operar el gas en la denominada región de fase densa *i. e.* la región a presión por encima del cricondenbar donde la mezcla tiene siempre una sola fase [Melvin, 1988]; usualmente esto es alrededor de 1.3 MPa, lo que puede conducir a un compresor más grande que el necesario y algunas veces a uno que opera en la región de dos fases [Zhou *et al.*, 2006]. Los puntos de rocío de mezclas de gas natural son importantes parámetros estipulados en las especificaciones contractuales e impuestos a través de toda la cadena productiva.

La información del equilibrio de fases para el comportamiento de las mezclas es muy valiosa para el diseño tanto para procesos químicos como para la producción del petróleo. Para el primer caso, por ejemplo, es esencial conocer las propiedades termodinámicas, especialmente el número y composición de las fases en equilibrio para las operaciones llevadas a cabo. Para la producción de petróleo, el modelamiento apropiado de los procesos de la reserva requiere la descripción de los diferentes equilibrios de fases presentes en la reserva [Shyu *et al.*, 1995].

Otros usos en que es valioso considerar los envolventes de fase son el diseño de tuberías de transporte de gas y la transferencia de custodia de gases naturales. La ecuación de estado AGA-DC92 [Starling *et al.*, 1992], actual estándar en la

industria para transferencia de custodia del gas natural, tiene rangos limitados de temperatura, presión y composición y no puede predecir la línea divisoria de fases. Debido a estas limitaciones el proyecto GERG ha desarrollado una ecuación de estado alternativa [Starling *et al.*, 1992]. Mediciones exactas son importantes para verificar la fiabilidad de las predicciones de las ecuaciones de estado.

De manera experimental es posible obtener un punto de rocío o de burbuja visualmente observando la primera aparición de una gota de líquido o burbuja de gas en una celda de equilibrio líquido- vapor. Este procedimiento causa altas incertidumbres cerca al punto crítico debido a que el líquido y gas tienen propiedades idénticas. Además de esto, el procedimiento depende de la habilidad visual del experimentador. La sensibilidad y repetibilidad logradas dependen de la rata de flujo del fluido y de la velocidad de enfriamiento del aparato utilizado. Esta última debe ser tan baja como sea posible en la región en la cual es probable encontrar el punto de rocío o burbuja [Warner *et al.*, 2001].

Un método indirecto para obtener las condiciones presión-temperatura del envolvente de fases es medir la presión y temperatura a densidad constante. Biswas y Ten Seldam (1989) utilizaron este método para fluidos puros. Las isócoras del fluido para mezclas a composición global constante generalmente cambian de pendiente al atravesar la divisoria de fases y son colineales en el cricondentherm o alguna temperatura extrema [Eubank y Barrufet, 1987].

La determinación de las divisorias de fases ha sido estudiada por múltiples investigadores. Duarte – Garza *et al.* (1995) determinaron la divisoria de fases haciendo primero un ajuste de primer o segundo orden en temperatura a los datos isocóricos de la zona de una fase y luego ajustando los datos de la zona de dos fases a otra función polinómica. Con el punto de intersección de estas dos funciones determinaron el punto perteneciente a la divisoria de fases [Duarte-Garza *et al.*, 1995]. Posteriormente, Di Nicola *et al.* (1998) utilizaron el

mismo procedimiento, pero empleando polinomios cuadráticos en la región monofásica y ecuaciones de tipo Antoine para la región bifásica. Zhou *et al.* (2006) desarrollaron un procedimiento basado en los residuales obtenidos del ajuste de la función de temperatura de los datos isocóricos de una fase.

En este trabajo se utilizó el hecho del cambio de pendiente en el envolvente de fases para obtener las temperaturas y presiones de los puntos de rocío y de burbuja. Se modificó el método desarrollado por Zhou *et al.* (2006) para mejorar la selección de los puntos de la divisoria de fases y reducir el error en su determinación. Se utilizaron distintas muestras de composición global constante y se calculó la banda de error y el porcentaje de desviación promedio asociado a la temperatura y presión de los punto calculados, los cuales pertenecen al envolvente de fases.

1. MARCO TEÓRICO

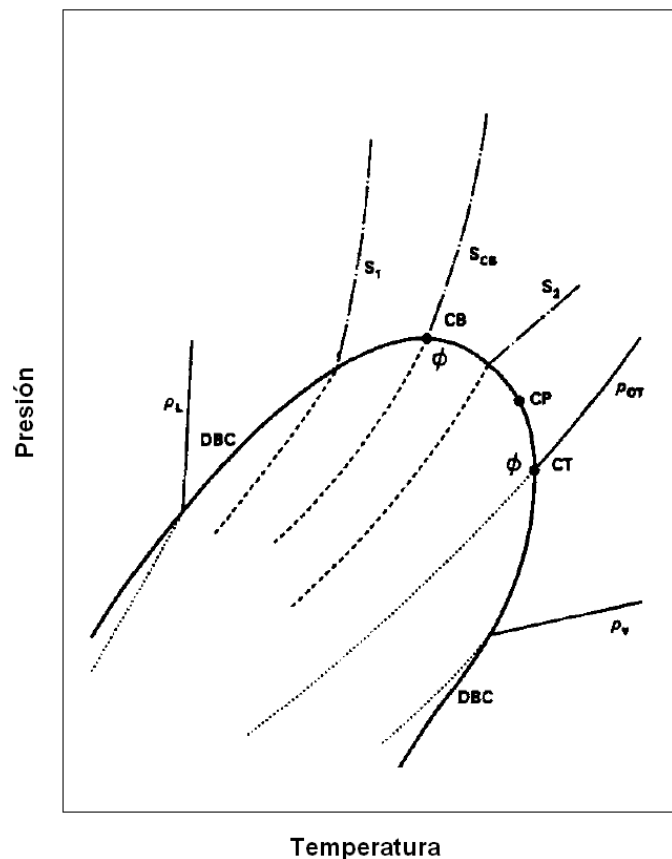
1.1. GENERALIDADES SOBRE DIAGRAMAS DE FASES DE MEZCLAS

Las fases son porciones de materia que difieren en propiedades, tales como la composición química, densidad, índice de refracción, rotación óptica, estructura cristalina y estado físico. A los sistemas que contienen una sola fase se les denomina homogéneos y a los de más de una fase se dice que son heterogéneos. Las condiciones que afectan el equilibrio tanto de los sistemas homogéneos como heterogéneos son la temperatura, presión y la composición de las fases [Wetmore, 1951].

Envolvente de fases se denomina a la línea divisoria que, en un diagrama PT (presión – temperatura) para una mezcla, separa la región monofásica de la región bifásica [Acosta-Perez *et al*, 2009], *i. e.* divide el comportamiento de fluido de la mezcla en dos regiones: homogénea y heterogénea. Tres puntos son de interés particular en este tipo de diagrama: el punto crítico, el cual es el punto final de las curvas donde se representan los puntos de rocío y de burbuja; el cricondenbar y el cricondentherm, que son los puntos de saturación con la mayor presión y temperatura en el diagrama, respectivamente [Afradique y Castier, 2007]. En la Figura 1 se indica cualitativamente un diagrama PT de equilibrio líquido-vapor para una mezcla de composición global constante. DBC (dew-bubble curve por su sigla en inglés) es la línea divisoria de fases, la cual encierra la región heterogénea. Afuera, la región homogénea se divide en dos zonas: vapor, para densidades menores que en el punto crítico CP y, líquido, para densidades mayores. Las isócoras son colineales en el cricondentherm CT o alguna temperatura extrema y las isentropas son colineales en el cricondenbar CB o alguna presión extrema [Eubank y Barrufet, 1987]. Este efecto fue probado teóricamente y experimentalmente por Rowilson *et al.* (1986) para mezclas binarias y puede ser extendida a sistemas

multicomponentes por medio del concepto de pseudobinario ¹. Además, debido a que en la prueba se utilizan solo identidades termodinámicas para la densidad y para la entropía como funciones de temperatura, presión y composición, estas se cumplen estrictamente para las mezclas reales [Eubank y Barrufet, 1987]. No obstante, la colinealidad de las isócoras en el cricondentherm había sido probada anteriormente y de manera más concisa y matemática por Griffiths en Doiron *et al.* (1976).

Figura 1. Diagrama de fases PT para una mezcla. DBC: dew-bubble curve; CB: cricondenbar; CT: cricondentherm; CP: punto crítico. Las isócoras son colineales, Φ , en el CT; las iséntropas con colineales, Φ , en el CB. ²



¹ Una mezcla pseudobinaria está formada únicamente por los dos componentes claves en las mismas proporciones relativas en las que se encuentra en la mezcla multicomponente.

² Fuente: Eubank, P.T. and Barrufet, M.A. General Conditions of Collinearity at the Phase Boundaries of Fluid Mixtures. AIChE J. 1987, Vol. 33, No 11, pag. 1883.

1.2. MÉTODO ISOCÓRICO

El método isocórico es una técnica que utiliza mediciones de temperaturas y presiones a lo largo de una línea de moles constante (isomola), la cual hace el equivalente aproximado a una isócora, y detecta los puntos de rocío y de burbuja localizando los cambios en las pendientes de la isomola [Zhou *et al.*, 2006]. Esto es: se mide la presión como una función de la temperatura a lo largo de trayectorias cuasi-isocóricas (pseudoisócoras) y se localiza el cambio en las pendientes.

Este método permite obtener $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho$ y $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_\rho$, las cuales son necesarias para calcular funciones termodinámicas [Yurttas, 1988]. En el cálculo de propiedades residuales [Hall *et al.*, 1983], las cuales se definen como la propiedad real del fluido menos la propiedad del gas ideal, las integrales más útiles son: la energía interna residual

$$\frac{U^r}{RT} = \frac{1}{T} \int_0^\rho \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial Z}{\partial \frac{1}{T}} \right)_\rho \right] \partial \rho$$

y la energía de Helmholtz residual

$$\frac{A^r}{RT} = \int_0^\rho \left(\frac{Z-1}{\rho} \right)_T \partial \rho.$$

Estas dos integrales son aplicaciones relativamente simples de la ecuación de estado y mediciones isocóricas con correcciones menores dan medidas casi

directas de $\left(\frac{\partial Z}{\partial \frac{1}{T}} \right)_\rho$ [Yurttas, 1988].

Se ha observado que las isócoras son casi lineales con la temperatura. Su curvatura está dada por:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_\rho = -\frac{\rho^2}{T} \left(\frac{\partial C_v}{\partial \rho}\right)_T$$

Por ello, la curvatura de estas líneas determina el cambio del calor específico C_v con la densidad a temperatura constante [Diller, 1971], lo que hace importante las desviaciones con respecto a la linealidad.

1.3. APARATO ISOCÓRICO

Para la medición de temperaturas y presiones de las líneas isocóricas se emplea un aparato isocórico. El aparato tiene un diseño simple y compacto compuesto esencialmente por: una celda isocórica en una cámara de vacío, una cubierta de protección isotérmica, un sistema de medida de presiones, un sistema de medición y control automático de temperaturas, un sistema colector de gases, un sistema de calentamiento y enfriamiento, y un sistema de vacío. La celda isocórica está adentro de un gran bloque de metal (aluminio) que amortigua el gradiente de temperatura dentro de la celda y lleva a esta última a un equilibrio térmico más rápido [Zhou *et al.*, 2006]. En las Figuras A1 y A2 se indica un diagrama esquemático del aparato y de la celda isocórica, respectivamente.

El aparato isocórico permite medir equilibrio de fases y propiedades PVT de mezclas de gases. Por tal razón diferentes diseños han sido utilizado ampliamente por múltiples autores: Yurtas *et al.* (1994), Duarte-Garza *et al.* (1995), Di Nicola *et al.* (1998), Zhou *et al.* (2006), entre otros. Para una mayor descripción del aparato y su funcionamiento remítase a las anteriores referencias.

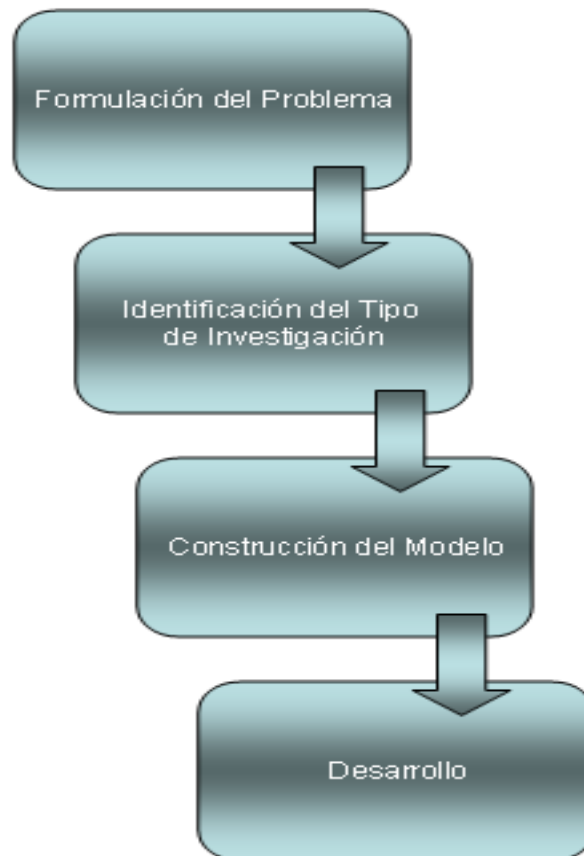
2. METODOLOGÍA

“Todo el mundo cree en la ley normal de los errores: los matemáticos, porque piensan que éste es un hecho experimental; y los experimentalistas, porque suponen que es un teorema de las matemáticas”.

Gabriel Lippmann

En esta sección se describirá la construcción de los modelos matemáticos utilizados y las herramientas estadísticas que se tuvieron presentes para abordar el problema a estudiar en este trabajo. En el siguiente esquema se representa los pasos que fueron seguidos.

Figura 2. Etapas básicas de la metodología utilizada.



2.1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

En el experimento isocórico se obtiene un conjunto de datos de la región homogénea y otro de la región heterogénea. Cuando se tiene un punto que está cerca de la línea divisoria de fases DBC, es difícil determinar a cuál de las dos regiones corresponde. Es por ello que se necesita definir un procedimiento para determinar los puntos pertenecientes a dicha línea, con el fin de identificar cuáles datos pertenecen a la zona homogénea y cuáles a la heterogénea. Además, es importante conocer la incertidumbre asociada a la determinación de esos puntos.

2.2. TIPO DE INVESTIGACIÓN

La investigación en la cual se está interesado pertenece al tipo denominado “pesquisas controladas”, puesto que el experimentador ejerce control por manipulación de las cosas y los eventos que está investigando [Hamburg, 1970]: mantiene constante la cantidad de sustancia (moles) del fluido, mientras aprecia los cambios ocurridos en la presión al variar la temperatura.

Para el desarrollo del trabajo, se han seleccionado varias mezclas de composición global fija de distinto número de componentes. Los datos tomados son el resultado de mediciones isocóricas provenientes de estudios de experimentación directos³.

2.3. CONSTRUCCIÓN DEL MODELO

Una fase importante de una investigación es la construcción del modelo matemático o conceptual que va a ser utilizado [Hamburg, 1970]. En el trabajo

³ En los estudios de experimentación directos, el investigador controla o manipula directamente los factores que afectan una variable de interés [Hamburg, 1970].

actual, para puntualizar en términos matemáticos la relación entre las variables relevantes se deben ajustar los datos experimentales a un modelo de regresión. Por lo tanto, tal como sugieren Montgomery y Runger (2007), se asume que los errores son variables aleatorias, incorrelacionadas, con media cero y varianza constante y que además están normalmente distribuidos. Puesto que es importante que estas suposiciones sean válidas, se lleva a cabo un análisis residual para verificar y determinar si términos adicionales al modelo son requeridos.

En la siguiente tabla se indican las variables asociadas al problema.

Tabla 1. Variables del Problema

Variable	Símbolo
Presión	P
Temperatura	T
Densidad	ρ
Composición	X

2.4. DESARROLLO

Al igual que en muchas otras investigaciones planeadas cuidadosamente, la solución al problema ha sido definida y redefinida muchas veces. En este trabajo, tal como se mencionó anteriormente en la Introducción, se ha modificado el método desarrollado por Zhou *et al.* (2006) para mejorar la determinación de los puntos pertenecientes a la curva de rocío-burbuja DBC y disminuir la incertidumbre asociada a los mismos. El procedimiento que se ha utilizado para obtener la temperatura y presión de dichos puntos es el siguiente:

1. Se ajustan a una función lineal ($P = f(T)$) los puntos experimentales de los cuales se tiene la certeza que corresponden a la región monofásica. Con el propósito de no omitir algún punto de dicha región, se añade punto por punto al ajuste en orden descendente de temperatura y se analizan los residuales⁴ de presión. Si un error sistemático aparece sobre estos, se utiliza una función cuadrática. Algunas veces se emplea también una función de este tipo para obtener un mejor ajuste. Los residuales de los puntos correspondientes a la zona bifásica exponen un salto discontinuo e incrementan su valor a medida que disminuye la temperatura de la isócora.

2. Una vez identificados los puntos de la zona monofásica, se excluyen los valores que no siguen la tendencia de la función de ajuste (*outliers*) y se obtiene la ecuación de la isócora para la región homogénea. Para remover dichos valores se calculan los residuales estandarizados⁵ con respecto al ajuste. Aproximadamente el 95% de ellos deben estar en el intervalo (-2,+2) de acuerdo a la suposición de que los errores están normalmente distribuidos [Montgomery and Runger, 2007]. Este criterio no fue considerado por Zhou *et al.* (2006). Se debe resaltar que los mayores errores ocurren cerca del cricondentherm debido a que es más difícil detectar el cambio en la pendiente de la isócora.

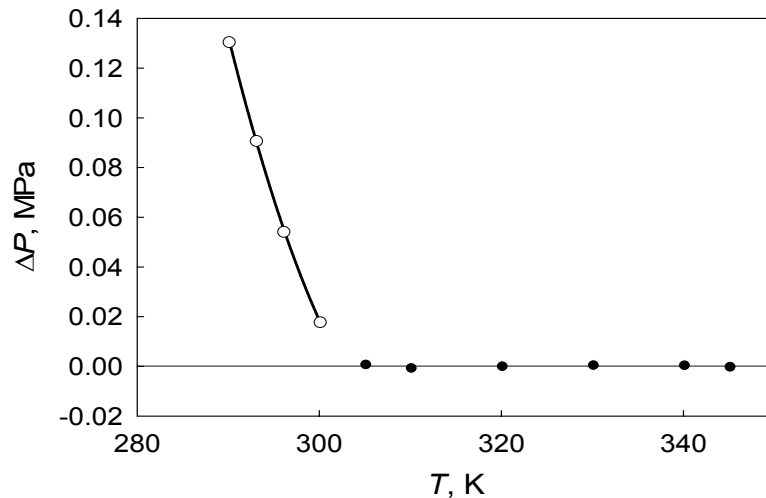
3. Se predicen los valores de la presión a cada temperatura experimental de las regiones homogénea y heterogénea, con la ecuación resultante del paso 2, y se calculan los residuales de presión. Tal como se había mencionado previamente,

⁴ Se denomina residual a la diferencia entre el valor medido y el valor predicho con un ajuste. Así, si y_i es un determinado valor medido y \hat{y}_i es el valor predicho para esta misma medida utilizando un ajuste, el residual se define como $e_i = y_i - \hat{y}_i, i = 1, 2, \dots, n$.

⁵ Un residual estandarizado d se calcula por medio de la ecuación $d = \frac{e_i}{\sqrt{\sigma^2}}, i = 1, 2, \dots, n$, donde e_i es el residual correspondiente y σ^2 es la varianza del ajuste utilizado.

los residuales aumentan cuando se atraviesa la región heterogénea como se muestra en la Figura 3.

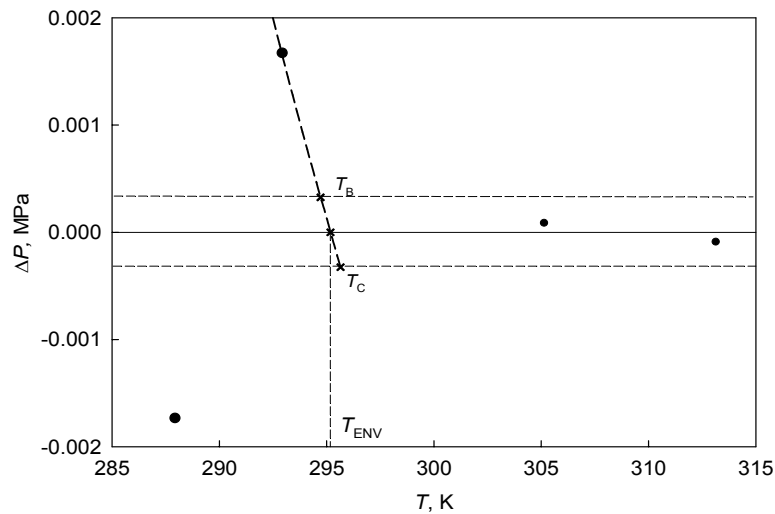
Figura 3. Residuales de Presión. Los círculos rellenos son datos de la zona monofásica y los círculos huecos son datos de la zona bifásica.



4. Se ajustan los residuales de la zona bifásica con un polinomio lineal o cuadrático. Raramente se necesita un polinomio de tercer grado. La Figura 3 muestra, además de los residuales, la línea de ajuste de estas diferencias en la zona bifásica.

5. Se determina el intercepto de la temperatura, es decir, la temperatura a la cual el residual de la presión es nulo (T_{ENV} en la Figura 4). En la técnica de Zhou *et al.* (2006), se determina la temperatura por la intercepción de las dos ecuaciones. Tal procedimiento puede conllevar a mayores errores en la determinación de la temperatura sí el polinomio no cruza la línea cero del residual.

Figura 4. Intervalos de confianza para la temperatura y la presión. Se extrapola la función de ajuste de la región monofásica y se determina sus cortes con la banda de confianza de presión (T_B y T_C) y el intercepto de la temperatura T_{ENV} . T_B y T_C son el límite superior e inferior, respectivamente, del intervalo de confianza para la temperatura. El intercepto T_{ENV} es el punto perteneciente al envolvente de fases. El punto ubicado en la parte inferior izquierda no fue tenido en cuenta en el ajuste al no seguir la tendencia de la función.



6. Por último, se estima la presión utilizando el polinomio $P= f(T)$ obtenido en el paso 2. Se considera que este punto (T_{ENV} , $P(T_{ENV})$) pertenece al envolvente de fases.

Algunas veces aparecen también valores anómalos en la región heterogénea. La Figura 4 muestra un ejemplo: se consideró como anómalo el punto ubicado en la parte inferior izquierda; esto debido a que está por fuera de la tendencia dada por la línea de regresión de los residuales de presión de la región heterogénea.

En este procedimiento no se ha considerado el coeficiente de determinación (R^2) como una condición para verificar el cambio en la pendiente. En general, un valor

grande de R^2 en el ajuste no implica una pendiente empinada. Además, este siempre se incrementa si se añade una variable al modelo, lo cual no necesariamente significa que el nuevo modelo es mejor que el anterior [Montgomery y Runger, 2007].

2.5. INCERTIDUMBRES EN LA DETERMINACIÓN DE TEMPERATURAS Y PRESIONES

Para determinar el error asociado a la técnica aquí presentada, se han calculado los intervalos de confianza⁶ de las temperaturas y presiones halladas. Utilizando la desviación estándar de la ecuación de la isócora para la región homogénea obtenida en el Paso 2, el número de datos de esta misma región, y el valor de la t de student, se encuentra el intervalo de confianza de la presión con un nivel de confianza del 95%. Así, se tiene una banda de error para la presión como muestra la Figura 4.

Posteriormente, se interceptó el polinomio de la región heterogénea con la banda de presión, obteniéndose dos valores para la temperatura: T_b y T_c . La temperatura del punto perteneciente al envolvente de fases está comprendida entre estos valores. La diferencia de los mismos corresponde al intervalo de confianza de la temperatura. Para una muestra dada, se elige el mayor intervalo de confianza para las temperaturas y presiones calculadas. Se adimensionalizaron tales confianzas dividiendo por el correspondiente valor de temperatura y presión de rocío o burbuja. El valor final del error de este procedimiento es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las confianzas adimensionales de temperatura y presión.

⁶ Para obtener mayor información de cómo calcular intervalos de confianza, remítase al libro de Montgomery y Runger (2007).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Utilizando el procedimiento anteriormente descrito fueron calculadas las temperaturas y presiones de los puntos de rocío y de burbuja para mezclas con composición global fijas y de diferente número de componentes. Por cuestiones de confidencialidad del laboratorio, no pueden ser presentados los resultados de todas las mezclas estudiadas. Sólo se presentarán a continuación los resultados para algunas de las mezclas que ya aparecen en la literatura.

3.1. MEZCLA DE CO₂ Y NO₂ (X= 0.5037)

Esta mezcla fue preparada gravimétricamente usando una balanza (Voland Corporation, Modelo HCE25) con una resolución de 2.5 mg y una capacidad total de 25 kg. El CO₂ fue suplido por líquido carbónico (pureza específica de 99.99%). El N₂ fue comprado de Matheson Gas Products (pureza específica de 99.99%). La mezcla se utilizó sin purificación adicional. [Duarte-Garza, 1988]

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para esta mezcla. Duarte-Garza *et al.* (1995) publicaron las mediciones isocóricas correspondientes y reportaron los puntos de burbuja y de rocío utilizando su método. Los datos consisten en 19 isócoras en un rango de presión de 8 - 78 MPa y un rango de temperaturas de 205 – 300 K. Fueron determinados 14 puntos correspondientes al envolvente de fases. No fue posible encontrar el punto del envolvente de fases correspondiente a la isócora 5, puesto que solamente se tenía un dato en la zona bifásica. De la misma manera, tampoco fue posible encontrar los puntos para las isócoras 16 a la 19, ya que se tienen solo dos puntos en la zona bifásica; por esto, únicamente se puede utilizar una función lineal en la zona bifásica y el error puede ser alto. Además, debe tenerse en cuenta que estas últimas cuatro isócoras

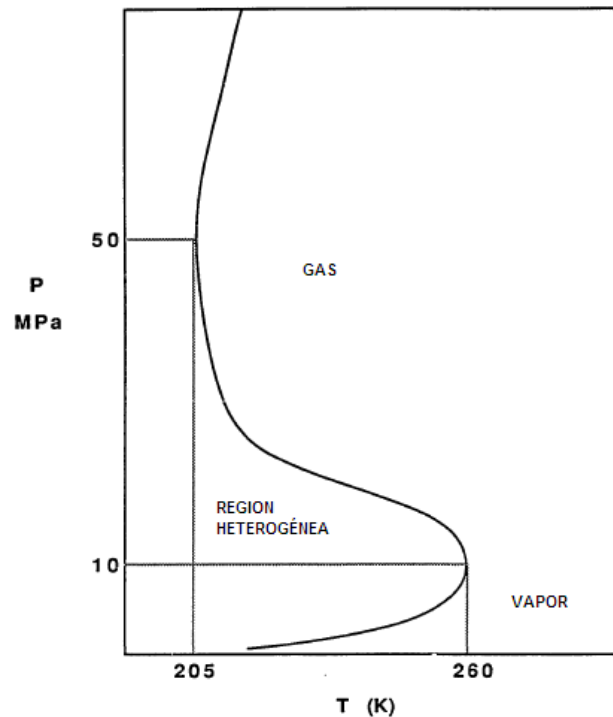
cruzan el envolvente de fases en puntos muy cercanos al cricondentherm y el aparato utilizado no es lo suficientemente preciso para determinar los puntos en esa región [Duarte-Garza, 1988]. Duarte-Garza *et al.* tampoco pudieron calcular los puntos de rocío y de burbuja correspondientes a estas isócoras.

Tabla 2. Comparación entre los puntos de rocío y de burbuja determinados y los reportados por Duarte-Garza *et al.* σ_T y σ_P son las desviaciones estándar de la temperatura y presión, respectivamente, calculadas con la técnica expuesta en este trabajo.

T , K Trabajo actual	σ_T	P , MPa Trabajo actual	σ_P		T , K [Duarte-Garza]	P , MPa [Duarte-Garza]
		CO ₂ + N ₂				
209.54	0.105	21.436	0.064		208.929	21.416
216.67	0.120	19.620	0.053		215.579	19.417
224.78	0.213	18.189	0.087		224.234	18.153
232.29	0.157	17.279	0.056		231.416	17.220
242.75	0.183	15.875	0.050		242.167	15.842
247.02	0.191	15.313	0.044		246.524	15.282
251.04	0.104	14.809	0.021		250.677	14.578
254.14	0.204	14.421	0.034		253.563	14.376
257.02	0.109	13.950	0.016		256.581	13.916
259.41	0.042	13.505	0.005		259.245	13.492
261.61	0.040	13.126	0.004		261.559	13.121
264.68	0.078	12.364	0.005		264.922	12.387
266.57	0.107	11.576	0.004		266.953	11.614
266.99	0.290	10.695	0.005		268.039	10.798

Kreglewski y Hall (1983) estimaron el comportamiento de fase de la mezcla CO_2/NO_2 para presiones de hasta 300 MPa utilizando la ecuación de estado BACK. Para fracciones molares de CO_2 en el rango de 0.42 - 0.58, la ecuación predice una isopleta abierta con equilibrio gas-gas a altas presiones. La Figura 5 ilustra este comportamiento. Para una mayor descripción remítase a la referencia de estos autores. Los resultados que se han obtenido en este trabajo comprueban este comportamiento, mas no se expone el diagrama de fases logrado para evitar duplicidad en la presentación de los resultados.

Figura 5. Diagrama de fases cualitativo para una mezcla de $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ con composición de CO_2 entre 0.42 y 0.58⁷. Fracción molar tal como la predicha por la ecuación de estado BACK.

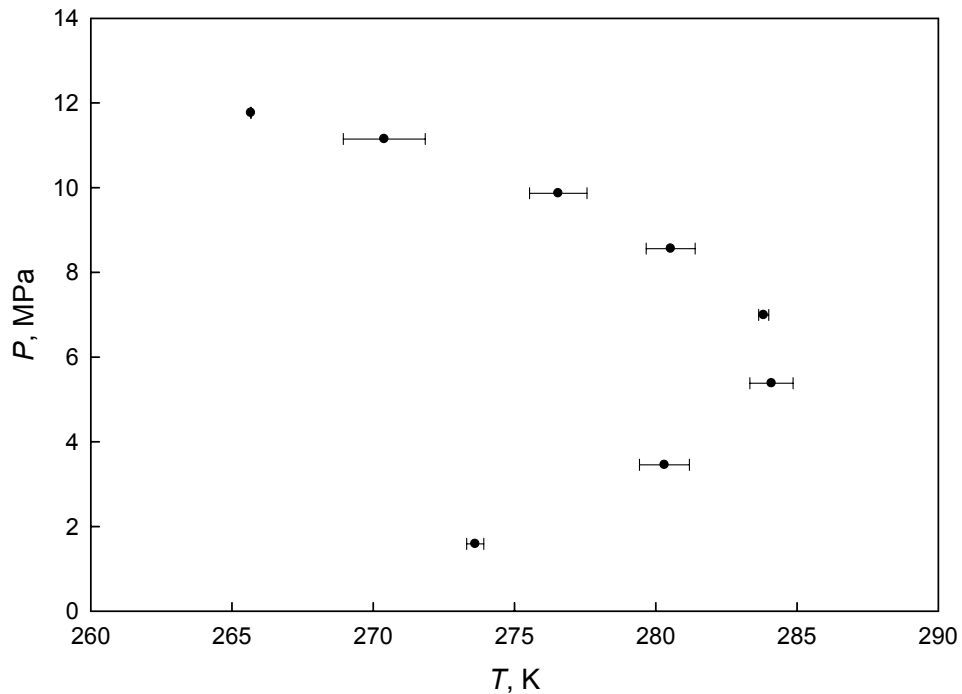


⁷ Fuente: Duarte-Garza. H. A. A high isochoric apparatus to determine accurate PVT and phase equilibria on fluids: Application to CO_2/NO_2 . Ph.D. Dissertation, Texas A&M University, College Station, TX, 1988, pag.47.

3.2. MEZCLA DE GAS NATURAL SINTÉTICO DE 7 COMPONENTES

Esta corresponde a una de las mezclas medidas en el laboratorio del Grupo de Investigación de Termodinámica del Departamento de Ingeniería Química de Texas A&M University. Es una de las mezclas estudiadas más complicadas, puesto que se está en intervalo bastante cercano al cricondentherm ($T > 0.93T_{\text{cricondentherm}}$). La precisión de las medidas de temperatura y presión es de 10 mK y 2 kPa, respectivamente. Estos pequeños errores son despreciables en la determinación de los puntos pertenecientes al envolvente de fases. El diagrama de fases obtenido se muestra en la Figura 6.

Figura 6. Diagrama de fases para la mezcla de gas natural sintético de 7 componentes estudiada.



En esta mezcla se utilizaron líneas para representar los datos de la zona monofásica. Cerca al cricondenbar fue requerido un polinomio cuadrático. Para la

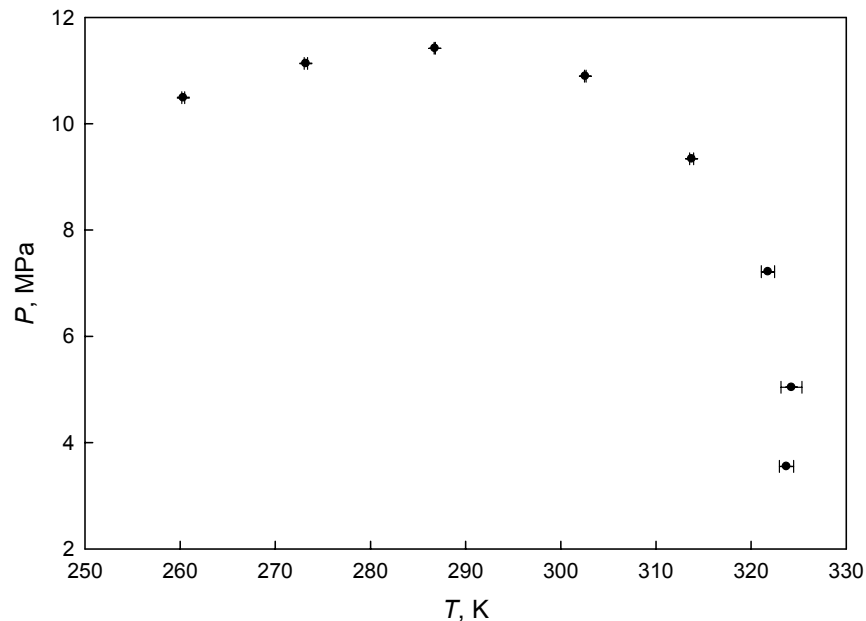
región de dos fases, la selección del grado del polinomio se hizo con un procedimiento distinto: se incrementó el grado del polinomio hasta que la diferencia entre dos temperaturas de rocío (o burbuja) calculadas estuviera dentro de la incertidumbre y no ocurriera ningún salto significativo en los valores. En este caso, se emplearon polinomios de segundo y tercer grado.

La desviación promedio en los cálculos de las temperaturas de los puntos del envolvente de fases, para esta mezcla, fue de $2\sigma = 1.3\text{K}$; para la presión, se obtuvo un porcentaje de desviación promedio de 0.027%.

3.3. MEZCLA DE GAS NATURAL DE 22 COMPONENTES

El diagrama de fases obtenido se indica en la Figura 7. Se puede apreciar que a medida que el punto está más cercano al cricondentherm, la incertidumbre en la temperatura calculada se incrementa.

Figura 7. Diagrama de fases para la mezcla de gas natural de 22 componentes estudiada.



Para esta mezcla fueron utilizadas funciones lineales y cuadráticas para ajustar los datos de las isócoras. La desviación promedio en los cálculos de las temperaturas fue de $2\sigma = 0.82$ K y el porcentaje de desviación promedio en la presión es de de 0.022%. Al remover los puntos cercanos al cricondetherm, la desviación promedio de la temperatura disminuye a $2\sigma = 0.3$ K.

3.4. ANÁLISIS DE ERROR

Los dos mayores tipos de errores en la determinación de puntos de burbuja y de rocío son: los errores en las medidas de presión y temperatura, y el error perteneciente al proceso de determinación de dicho punto de intersección entre la zona homogénea y la heterogénea. Las medidas de temperatura y presión tienen una precisión de 10 mK y 10 kPa, respectivamente. El error involucrado en la determinación de los puntos de intersección de la región de una fase con la de dos fases fue calculado tal y como se describe en la sección Metodología.

El porcentaje de desviación está dado por:

$$\%Desviación = \frac{\Delta X}{X} \cdot 100$$

Donde ΔX es el intervalo de incertidumbre en la temperatura o presión y X es la temperatura o presión en el punto de rocío o burbuja correspondiente.

Las Figuras 8 y 9 muestran el porcentaje de desviación de todas las muestras multicomponentes analizadas en este trabajo. Se puede notar que la incertidumbre en la temperatura se incrementa cerca al cricondetherm ($dT/dP=0$). Por otra parte, la incertidumbre en la presión se aumenta cerca al cricondenbar ($dP/dT=0$).

Se obtuvo un porcentaje de desviación promedio de 0.45% para la temperatura y 0.04% para la presión.

En la sección de Anexos se encuentran tabuladas las composiciones de las mezclas multicomponentes utilizadas.

Figura 8. Porcentaje de desviación en el cálculo de las temperaturas de los puntos del envolvente de fases. Mezclas de gas natural: (○) #1, 9 componentes; (△) #2, 9 componentes; (▽) #3, 9 componentes; (□) #4, 7 componentes; (●) 14 componentes; (▲) 15 componentes; (▼) 22 componentes; (◆) mezcla binaria (CH₄/C₂H₆).

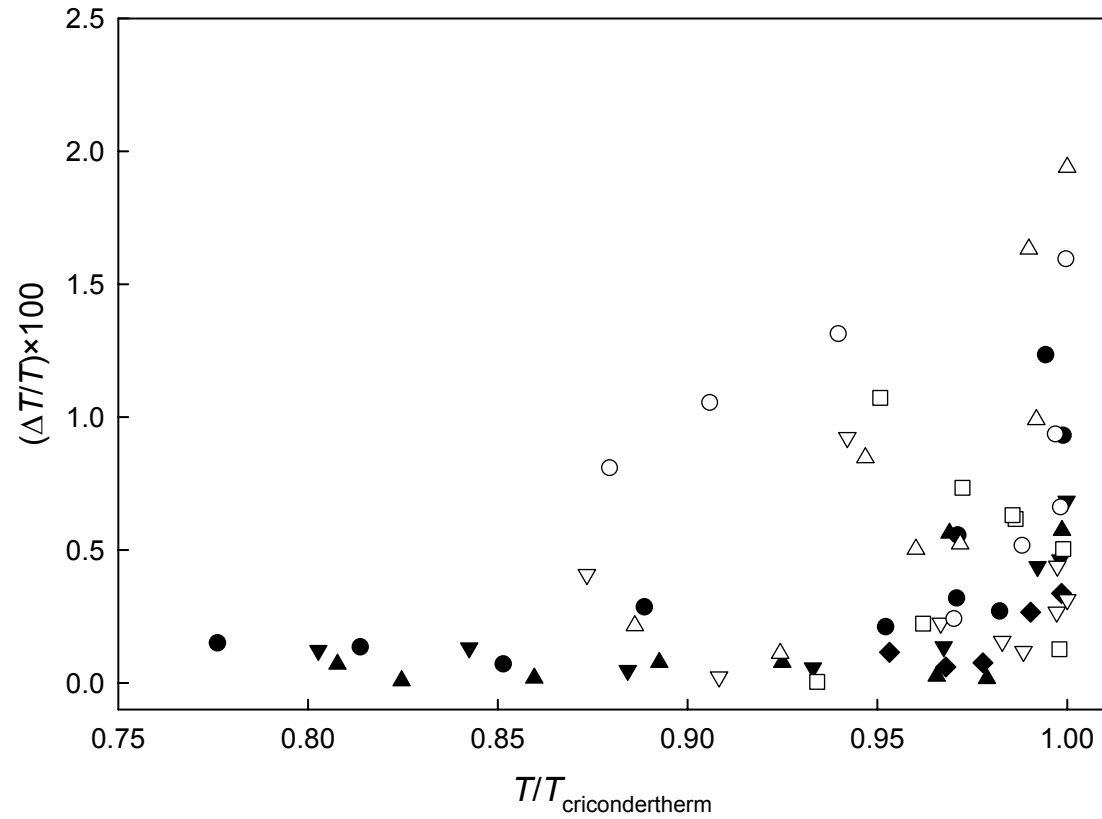
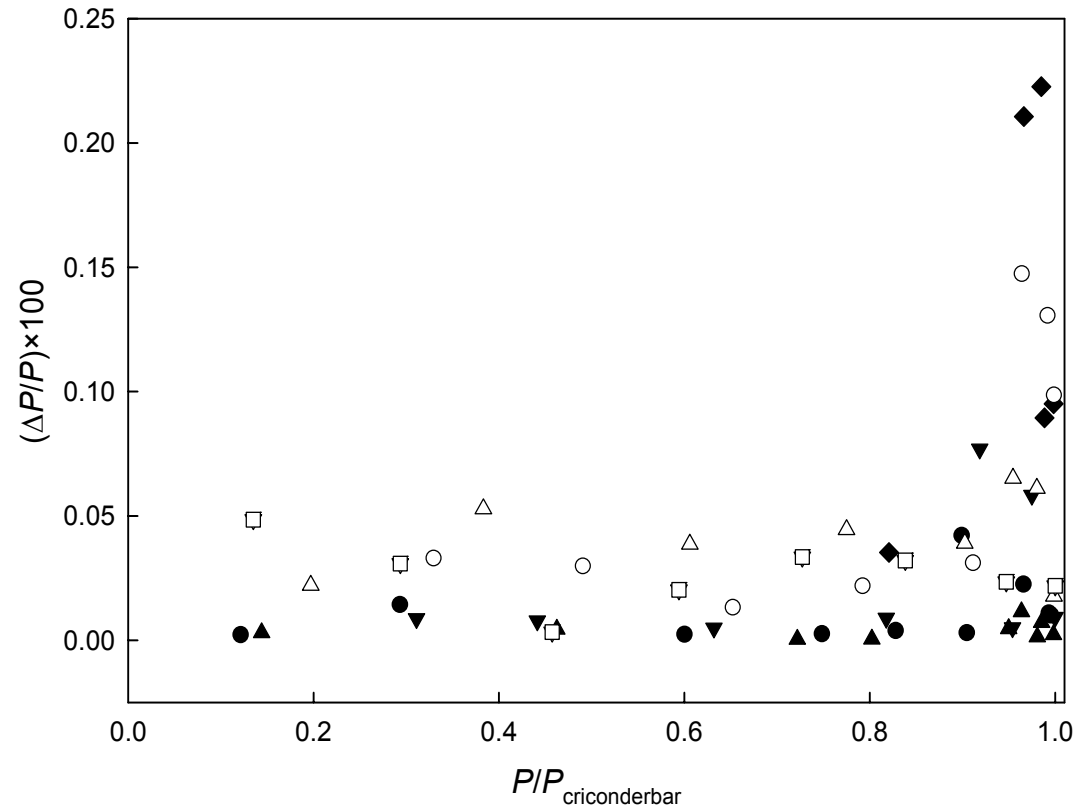


Figura 9. Porcentaje de desviación en el cálculo de las presiones de los puntos del envolvente de fases. Mezclas de gas natural: (○) #1, 9 componentes; (△) #2, 9 componentes; (▽) #3, 9 componentes; (□) #4, 7 componentes; (●) 14 componentes; (▲) 15 componentes; (▼) 22 componentes; (◆) mezcla binaria (CH₄/C₂H₆).



4. CONCLUSIONES

Se ha presentado un procedimiento para evaluar la temperatura y presión de los puntos pertenecientes a la línea divisoria de fases a partir de mediciones isocóricas. Este procedimiento, al igual que el método de Zhou *et al.*, permite seleccionar cuáles datos están en la región monofásica y cuáles están en la región bifásica, pero además da los intervalos de incertidumbre para la temperatura y presión y mejora la selección de dichos puntos, al no tener en cuenta valores que no siguen la tendencia de ajuste.

Se ha aplicado el procedimiento a mezclas de composición global constante de diferentes números de componentes, determinando las temperaturas y presiones de los puntos pertenecientes a la curva de rocío-burbuja dentro del 0.45% y 0.04%, respectivamente.

A medida que los puntos se acercan al cricondentherm, aumenta la incertidumbre en la temperatura y a medida que se acercan al cricondenbar, aumenta la incertidumbre en la presión.

Se utilizaron datos de mediciones tomadas en el laboratorio del Grupo de Investigación de Termodinámica del Departamento de Ingeniería Química de Texas A&M University, algunos de los cuales están aún por publicar.

5. RECOMENDACIONES

Al emplear la técnica aquí presentada se sugiere tener cuidado de no sobreajustar los datos. Además, se recomienda ser meticuloso cuando se deseen calcular puntos cercanos al cricondentherm o alguna temperatura extrema, puesto que, como ya se ha mencionado anteriormente, en este punto las líneas isocóricas son colineales.

Un paso siguiente para este trabajo es determinar las densidades de saturación para las mezclas estudiadas y realizar un análisis del error asociado. También, es deseable que se calculen las propiedades térmicas. Por otra parte, se sugiere calcular el envolvente de fases de al menos una de las muestras estudiadas (por ejemplo, la muestra de metano-etano) utilizando técnicas de simulación molecular, con el objetivo de validar los resultados obtenidos por el software que se utilice, con los calculados con esta técnica provenientes de mediciones experimentales.

BIBLIOGRAFÍA

Acosta-Perez, P. L., Cristancho, D. E. *et al.* Method and uncertainties to determine phase boundaries from isochoric data. *Fluid Phase Equilibria* 283 (2009). Pag 17-21.

Alfradique, M. F. and Castier, M. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 62 (2007), No. 5. Pag. 707-714.

Biswas, S. N. and Ten Seldam, C.A. Determination of the coexistence curve of sulfur hexafluoride from isochoric intercepts. *Fluid Phase Equilibria* 47 (1989). Pag. 67-75.

Box, G. E., Hunter, W. G., and Hunte, J.S. *Estadística Para Investigadores*. Barcelona: Editorial Reverté (1989). Pag. 188-191.

Di Nicola, G., Giuliani, G., *et al.* Vapor – liquid equilibrium VLE properties of R-32 + R-134a system derived from isochoric measurements. *Fluid Phase Equilibria* 153 (1998). Pag. 143-165.

Doiron, T., Behringer, R. P., Meyer, H. Equation of state of a 3He–4He mixture near its liquid–vapor critical point. *J. Low Temp. Phys.* 35 (1976). Pag 21–26.

Diller, D. E. The Specific Heats (C_v) of Dense Simple Fluids. *Cryogenics* 11, 186 (1971).

Duarte-Garza. H. A. A high isochoric apparatus to determine accurate PVT and phase equilibria on fluids: Application to CO₂/NO₂. Ph.D. Dissertation, Texas A&M University, College Station, TX, 1988.

Duarte-Garza, H. A., Holste J. C., *et al.* Isochoric pVT and Phase Equilibrium Measurements for Carbon Dioxide + Nitrogen. J. Chem. Eng. Data 40 (1995). Pag. 704-711.

Eubank, P. T. and Barrufet, M. A. General Conditions of Collinearity at the Phase Boundaries of Fluid Mixtures. AIChE J. Vol 33 (1987), No 11. Pag. 1882-1887.

Hall, K. R., Eubank, P. T. and Hoste, J. C. Residual Functions and Fugacity. Chem. Eng. Education 124 (1983).

Hamburg, M. Statistical Analysis for Decision Making. USA: Harcourt, Brace and World Inc., 1970.

Kellerman, S. J. Determination of thermodynamic properties of natural gas mixtures by direct and indirect methods. Ph.D. Dissertation, Texas A&M University, College Station, TX, 1994.

Kreglewski, A. and Hall, K. R. Phase Equilibria Calculated for the Systems $N_2 + CO_2$, $CH_4 + CO_2$, and $CH_4 + H_2S$. Fluid Phase Equilibria 15, 11 (1983).

Montgomery, D. C and Runger, G. C. Applied Statistics and Probability for Engineers, 4th ed. USA: John Wiley & Sons Inc. Hoboken, 2007.

Melvin, Natural Gas: Basic Science and Technology, IOP Publishing Limited, Bristol, in Association with British Gas plc, London, 1988.

Palatnik, L. S. and Landau, A. I. Phase Equilibria in Multicomponent Systems. USA: Holt: Rinehart and Wiston Inc., 1964.

Rowlinson, J. S., Esper, G. J. *et al.* in : Chao, K.C., Robinson Jr. R.L. (Eds.), Equations of State: Theory and Applications, ACS Symp. Ser. 300, Am. Chem. Soc., Washington, 1986. Pag. 42–59.

Starling, K. E., Savidge, J. L. Compressibility factors of Natural Gas and Other Related Hydrocarbon Gases, AGA transmission Measurement Committee Report 8, American Gas Association, 1992.

Shyu G., Hanif, N. *et al.* Equal Area Rule Methods for Ternary Systems. Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995). Pag. 4562-4570

Warner H. R., Leamer, E. E. *et al.* Hydrocarbon dew point determination of lean natural gases, in: Proceedings of the 80th Annual Meeting, Gas Processors Association, San Antonio, TX, March 2001.

Wetmore F. E. and Le Roy D. J. Principles of Phase Equilibria. USA: McGraw Hill, 1951. Pag. 1-10.

Yurttas, L. A new isochoric apparatus with applications to P-V-T and phase equilibria studies. Ph.D. Dissertation, Texas A&M University, College Station, TX, 1988.

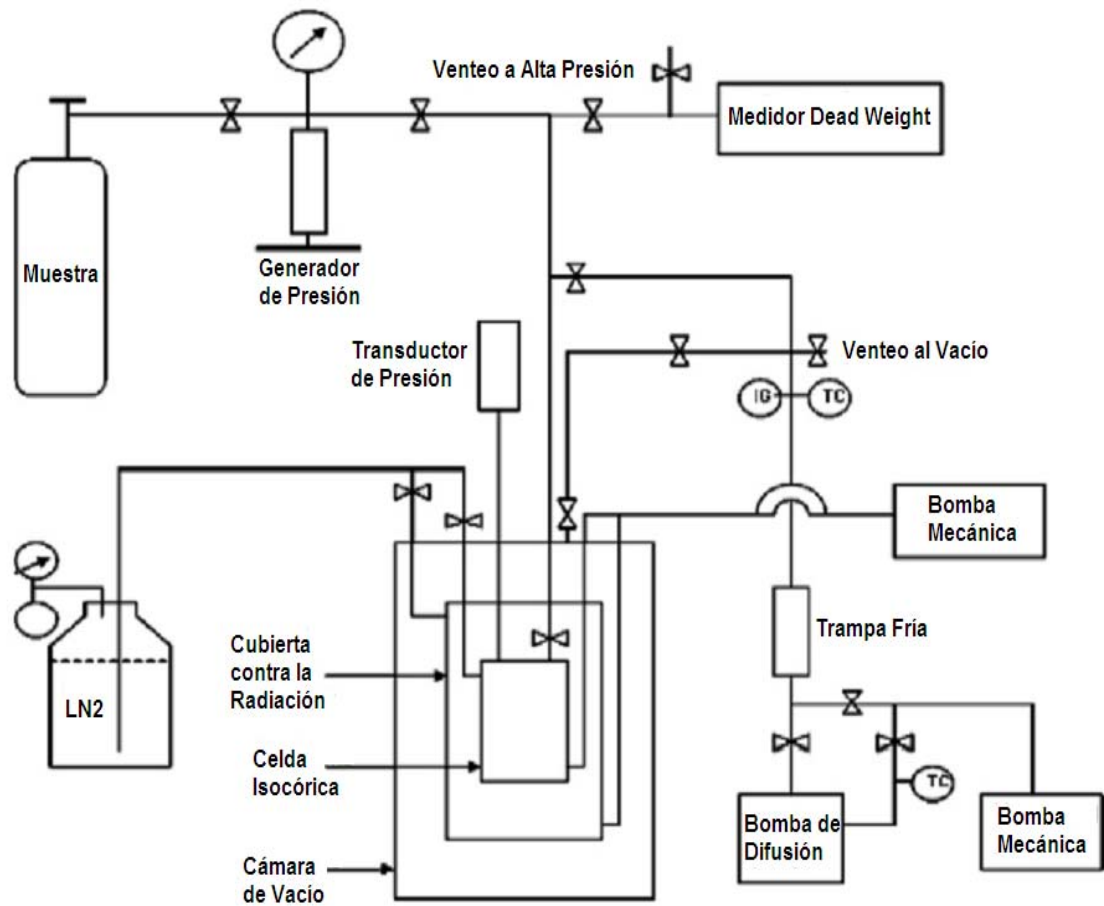
Yurttas, L., Holste, J. C. *et al.* Semiautomated Isochoric Apparatus for P-V-T and Phase Equilibrium Studies. J. Chem. Eng. Data 39 (1994). Pag. 418-423.

Zhou, J., Patil, P., *et al.* (p , V_m , T) and phase equilibrium measurements for a natural gas-like mixture using an automated isochoric apparatus. J. Chem. Thermodynamics 38 (2006). Pag. 1489-1494.

ANEXOS

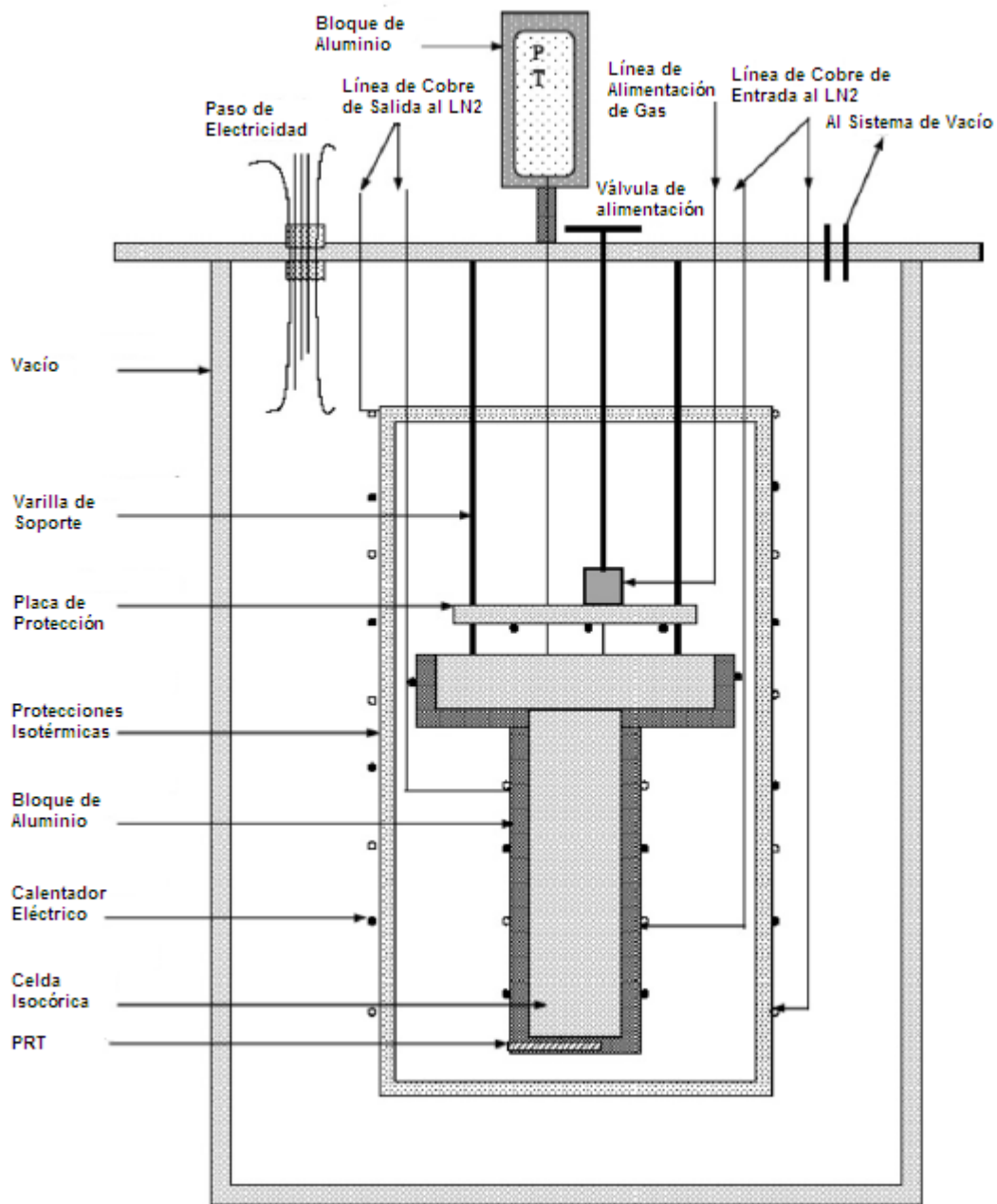
ANEXO A. APARATO ISOCÓRICO

Figura A1. Diagrama esquemático del aparato isocórico ⁸.



⁸ Fuente: Zhou, J. et al. (p, Vm, T) and phase equilibrium measurements for a natural gas-like mixture using an automated isochoric apparatus. J. Chem. Thermodynamics 38 (2006). Pag. 1490.

Figura A2. Diagrama esquemático de la celda isocórica ⁹.



⁹ Fuente: Zhou, J. et al. (p, Vm, T) and phase equilibrium measurements for a natural gas-like mixture using an automated isochoric apparatus. J. Chem. Thermodynamics 38 (2006). Pag. 1491.

Figura A3. Aparato Isocórico ¹⁰.



¹⁰ Fotos tomadas por Mert Atilhan.

ANEXO B. COMPOSICIONES DE ALGUNAS MEZCLAS ESTUDIADAS

Tabla A1. Composición de las mezclas de gas natural sintético de 9 y 7 componentes (fracción molar).

Componente	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Metano	0.89982	0.89990	0.89975	0.90001
Etano	0.03009	0.03150	0.02855	0.04565
Propano	0.01506	0.01583	0.01427	0.02243
iso-Butano	0.00752	0.00781	0.00709	0.01140
n-Butano	0.00753	0.00790	0.00722	0.01151
iso-Pentano	0.00300	0.00150	0.00450	0.00450
n-Pentano	0.00300	0.00150	0.00450	0.00450
Nitrógeno	0.01697	0.01699	0.01713	—
Dióxido de Carbono	0.01701	0.01707	0.01699	—

Tabla A2. Composición de la mezcla de 14 componentes.

Componente	Símbolo	Fracción molar
Metano	CH ₄	0.94045
Etano	C ₂ H ₆	0.01867
Propano	C ₃ H ₈	0.01802
iso-Butano	C ₄ H ₁₀	0.00356
n-Butano	C ₄ H ₁₀	0.00706
iso-Pentano	C ₅ H ₁₂	0.00201
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	0.00252
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	0.00199
n-Heptano	C ₇ H ₁₆	0.00100
n-Octano	C ₈ H ₁₈	0.00052
n-Nonane	C ₉ H ₂₀	0.00025
Metílciclopentano	C ₆ H ₁₂	0.00006
Nitrógeno	N ₂	0.00246
Dióxido de Carbono	CO ₂	0.00143

Tabla A3. Composición de la mezcla de 15 componentes.

Componente	Símbolo	Fracción molar
Metano	CH ₄	0.88023
Etano	C ₂ H ₆	0.05824
Propano	C ₃ H ₈	0.03292
iso-Butano	C ₄ H ₁₀	0.00537
n-Butano	C ₄ H ₁₀	0.00936
iso-Pentano	C ₅ H ₁₂	0.00249
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	0.00236
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	0.00089
n-Heptano	C ₇ H ₁₆	0.00189
n-Octano	C ₈ H ₁₈	0.00098
n-Nonano	C ₉ H ₂₀	0.00036
2-Metíllpentano	C ₆ H ₁₄	0.00045
3-Metíllpentano	C ₆ H ₁₄	0.00015
Nitrógeno	N ₂	0.00262
Dióxido de Carbono	CO ₂	0.00169

Tabla A4. Composición de la mezcla de 22 componentes.

Componente	Símbolo	Fracción molar
Metano	CH ₄	0.77762
Etano	C ₂ H ₆	0.10623
Propano	C ₃ H ₈	0.05993
iso-Butano	C ₄ H ₁₀	0.01731
n-Butano	C ₄ H ₁₀	0.01013
iso-Pentano	C ₅ H ₁₂	0.00460
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	0.00436
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	0.00219
n-Heptano	C ₇ H ₁₆	0.00130
n-Octano	C ₈ H ₁₈	0.00053
n-Nonano	C ₉ H ₂₀	0.00029
Metílciclopentano	C ₆ H ₁₂	0.00007
2-Metílpentano	C ₆ H ₁₄	0.00135
3-Metílpentano	C ₆ H ₁₄	0.00132
2,3 Dimetílpentano	C ₇ H ₁₆	0.00052
3- Metílhexano	C ₇ H ₁₆	0.00051
Metílciclohexano	C ₇ H ₁₄	0.00020
2,2,4 Trimetílpentano	C ₈ H ₁₈	0.00029
Tolueno	C ₇ H ₈	0.00033
Benzeno	C ₆ H ₆	0.00028
Nitrógeno	N ₂	0.00660
Dióxido de Carbono	CO ₂	0.00404